



HAL
open science

Caractérisation structurale et suivi du vieillissement par diffusion X aux petits angles d'un polymère époxyde : Contribution à l'étude des propriétés électriques

Hazar Medhioub Rekik Medhioub

► **To cite this version:**

Hazar Medhioub Rekik Medhioub. Caractérisation structurale et suivi du vieillissement par diffusion X aux petits angles d'un polymère époxyde : Contribution à l'étude des propriétés électriques. Autre [cond-mat.other]. Conservatoire national des arts et metiers - CNAM; Université de Sfax. Faculté des sciences, 2009. Français. NNT : 2009CNAM0793 . tel-00705904

HAL Id: tel-00705904

<https://theses.hal.science/tel-00705904>

Submitted on 8 Jun 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE EN COTUTELLE

Présentée par :

Hazar Medhioub Rekik

Pour obtenir

Le titre de DOCTEUR

Spécialité : physique des matériaux

De

La Faculté des Sciences de Sfax

Et

Le Conservatoire National des Arts et Métiers de Paris

*« Caractérisation structurale et suivi du vieillissement
par diffusion X aux petits angles d'un polymère époxyde-
Contribution à l'étude des propriétés électriques »*

Soutenue le 27 Avril 2009 devant la commission d'examen:

Mr. Hamadi KHEMAKHEM	Professeur (F.S.S)	President
Mr. Jan LUNING	Professeur (U.P.M.C Paris IV)	Rapporteur
Mr. Mourad AROUS	Maître de Conférences (F.S.S)	Rapporteur
Mme Najla FOURATI ENNOURI	Maître de Conférences (Cnam Paris)	Examineur
Mme Hajer TOUNSI GUERMAZI	Professeur (IPEIS)	Directeur de thèse
Mr. Chouki ZERROUKI	Maître de Conférences (Cnam Paris)	Directeur de thèse

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	P 1
------------------------------------	-----

CHAPITRE 1 : Généralités sur les polymères époxydes

1. Généralités sur les polymères.....	P 6
2. Les polymères époxydes.....	P 7
2.1 Définition	P 8
2.2 Constituants des polymères époxydes.....	P 8
2.2.1 Les Résines.....	P 8
2.2.2 Les durcisseurs.....	P 9
2.3 La réticulation.....	P 10
3. Propriétés des polymères thermodurcissables.....	P 12
3.1 Propriétés thermiques.....	P 12
3.2 Propriétés optiques.....	P 13
3.3 Propriétés mécaniques.....	P 13
3.4 Propriétés diélectriques.....	P 14
3.4.1 La permittivité relative.....	P 15
3.4.2 La résistivité.....	P 16
3.4.3 La rigidité diélectrique.....	P 16
4. Charges électriques dans les polymères.....	P 16
4.1 Charge d'espace.....	P 17
4.2 Notion de structure de bande.....	P 17
4.3 Polarisation dans les polymères.....	P 18
4.3.1 Notions générales.....	P 18
4.3.2 Les différents processus de polarisation.....	P 18
4.4 Mécanismes de transport de charges dans le volume.....	P 20
4.4.1 La conductivité.....	P 20

4.4.2	<i>La conduction électronique.....</i>	<i>P 21</i>
4.4.3	<i>La conduction ionique.....</i>	<i>P 22</i>
4.5	<i>La relaxation dipolaire (Modèle de Debye)</i>	<i>P 22</i>
5.	<i>Vieillessement des polymères.....</i>	<i>P 23</i>
5.1	<i>Le vieillissement chimique.....</i>	<i>P 24</i>
5.2	<i>Le vieillissement physique.....</i>	<i>P 24</i>

CHAPITRE 2 : *Techniques de caractérisation et identification préliminaire du polymère*

1.	<i>Introduction.....</i>	<i>P 27</i>
2.	<i>Techniques d'analyse.....</i>	<i>P 27</i>
2.1	<i>Techniques d'analyse moléculaire....</i>	<i>P 27</i>
2.1.1	<i>La résonance magnétique nucléaire RMN.....</i>	<i>P 27</i>
2.1.2	<i>La spectrométrie de masse</i>	<i>P 28</i>
2.2	<i>Les méthodes de caractérisation électrique.....</i>	<i>P 28</i>
2.2.1	<i>La spectroscopie d'impédance.....</i>	<i>P 28</i>
2.2.2	<i>La méthode des Courants de Décharges ThermoStimulés (CDTS)</i>	<i>P 34</i>
2.2.3	<i>Mesure des caractéristiques courant-tension.....</i>	<i>P 36</i>
2.3	<i>Méthodes de caractérisation structurale.....</i>	<i>P 37</i>
2.3.1	<i>La spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier</i>	<i>P 37</i>
2.3.2	<i>La réflectométrie X</i>	<i>P 38</i>
2.3.2.1	<i>Description du dispositif expérimental.</i>	<i>P 39</i>
2.3.2.2	<i>Les différents modes de mesure.....</i>	<i>P 40</i>
3.	<i>Identification des constituants du polymère.....</i>	<i>P 43</i>
3.1	<i>Caractérisation de la Résine époxyde.....</i>	<i>P 44</i>
3.1.1	<i>Spectroscopie IR.....</i>	<i>P 44</i>
3.1.2	<i>Spectrométrie RMN.....</i>	<i>P 45</i>

3.1.3	<i>Spectroscopie de masse.....</i>	<i>P 47</i>
3.2	<i>Identification du durcisseur.....</i>	<i>P 48</i>
3.3	<i>Suivi de la réaction de réticulation.....</i>	<i>P 50</i>
3.4	<i>Caractérisation du polymère par spectroscopie infrarouge.....</i>	<i>P 52</i>
4.	<i>Conclusion.....</i>	<i>P 54</i>

CHAPITRE 3 : Caractérisation du polymère époxyde par méthodes électriques et optiques

1.	<i>Introduction.....</i>	<i>P 56</i>
2.	<i>Caractérisation électrique du polymère époxyde.....</i>	<i>P 56</i>
2.1	<i>Spectroscopie d'impédance.....</i>	<i>P 56</i>
2.2	<i>Caractéristiques courant-tension.....</i>	<i>P 62</i>
2.3	<i>Mesure des Courants de Dépolarisation ThermoStimulés (CDTS).....</i>	<i>P 65</i>
3.	<i>Caractérisation "optique" par réflectométrie X.....</i>	<i>P 66</i>
3.1	<i>Fluorescence X.....</i>	<i>P 67</i>
3.2	<i>Relevés de diffusion en mode Détecteur Scan (DS)</i>	<i>P 68</i>
3.3	<i>Représentation en fonction de q_z</i>	<i>P 76</i>
3.4	<i>Relevés en mode Rocking Curve.....</i>	<i>P 81</i>
4.	<i>Conclusion... ..</i>	<i>P 84</i>

CHAPITRE 4 : Étude du vieillissement du polymère

1.	<i>Introduction.....</i>	<i>P 87</i>
2.	<i>Préparation des échantillons.....</i>	<i>P 87</i>
3.	<i>Etude du vieillissement accéléré du polymère.....</i>	<i>P 88</i>

3.1. Etude par Spectroscopie infrarouge (IR)	P 88
3.2. Etude par réflectométrie X.....	P 90
3.3. Etude par spectroscopie d'impédance.....	P 94
3.4. Etude par courant de dépolarisation thermostimulé (CDTS)	P 98
3.5 Caractéristiques courant-tension :	P 99
4. Etude du vieillissement spontané du polymère.....	P 100
5. Conclusion.....	P 102
Conclusion générale.....	P 104
Références bibliographiques.....	P 109

DÉDICACE

*Par habitude, on oublie qu'ils sont précieux
Comme des diamants dans leur écrin bleu, ils brillent de mille feux
Ils resteront à jamais serti dans mon coeur, mes parents*

A mon très cher père

A ma très chère mère

A mon époux

A ma petite fille Yasmine

A mon frère, A mes sœurs

A mon beau frère, A mes neveux

A toutes les familles Medhioub et Rekik

A mes amis (es)

A vous tous, je dédie avec joie cette thèse.

« Que DIEU nous garde unis et heureux »

*Si le passé ne s'oublie pas, c'est le présent qu'il faut vivre et l'avenir qu'il
faut construire...*

HAZAR

REMERCIEMENTS

Cette thèse de Doctorat a été entreprise en septembre 2003 dans le cadre d'un accord de co-tutelle entre le Conservatoire National des Arts et Métiers (Cnam, Paris) et la Faculté des Sciences de Sfax (FSS, Tunisie).

*Elle a été réalisée au sein de l'unité de Physique des Matériaux Isolants et Semi-Isolants à l'Institut Préparatoire des Études d'Ingénieurs de Sfax (IPEIS) sous la direction de Madame **Hajer TOUNSI-GUERMAZI** Professeur à l'IPEIS et responsable de l'unité. Son expérience et sa grande compétence ont permis l'accomplissement de ce travail. Qu'elle trouve ici les marques de ma reconnaissance et de mon respect. Je tiens à la remercier surtout pour l'aide précieuse qu'elle m'a prodiguée tout le long de mon travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Jean Jacques BONNET**, Professeur au Cnam, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire (Laboratoire de Physique). Je le remercie pour avoir accepté de diriger mes travaux de recherche, de ses précieux conseils et de son soutien dont il a fait preuve tout au long de ce travail.*

*Le suivi de ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur **Chouki ZERROUKI** Maître de Conférences au Cnam. Je tiens à le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée, et à lui exprimer une grande reconnaissance pour ses précieux conseils de tout ordre et sa grande disponibilité. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.*

*Je suis très sensible pour le grand honneur que m'a fait Monsieur **Hamadi KHEMAKHEM** en acceptant de présider le jury de cette thèse. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude.*

*Je remercie messieurs **Mourad AROUS**, Maître de Conférences à la Faculté des Science de Sfax, et **Jan LUNING**, Professeur à l'Université de Pierre et Marie Curie (Paris VI), d'avoir accepté de rapporter ce travail.*

*Je tiens à remercier Madame **Najla FOURATI ENNOURI**, Maître de Conférences au Cham, d'avoir accepté d'examiner ce travail. Je suis très sensible à ses nombreux conseils, son aide constante et pour la façon efficace avec laquelle elle a suivi ce travail. Pendant les nombreuses heures passées ensemble, j'ai beaucoup appris à son contact.*

*Je voudrai aussi exprimer ma reconnaissance à Monsieur **Hichem SMAOUI**, Maître Assistant à la Faculté des Sciences de Sfax, qui m'a aidé tout au long de cette thèse.*

Par ailleurs, je souhaite remercier l'ensemble des membres de l'unité de Physique des Matériaux Isolants et Semi Isolants et du Laboratoire de Physique du Cham côtoyés durant ces années de travail. Professeurs, techniciens et doctorants ont activement participé à rendre ces quelques années enthousiasmantes et heureuses.

Je désire adresser à mes parents, mon époux, mon frère, mes sœurs et à toute ma famille mes remerciements les plus profonds, puisqu'ils m'ont permis de mener ce travail à terme.

Introduction générale

Introduction générale

Les polymères sont aujourd'hui très largement utilisés dans le monde industriel. On les retrouve comme matériaux d'isolation dans les équipements et dispositifs électriques (générateurs, transformateurs, instruments haute tension, gaine de câblage, enrobage de composants...), comme colle dans le domaine de l'aéronautique ou encore comme peintures ou revêtements en construction. La diversité des secteurs d'activité et la forte expansion de la demande ont conduit ces dernières années à une évolution rapide de ces matériaux, avec une volonté de limiter la pollution inhérente à leur mise en œuvre.

Parmi les nombreuses familles qui constituent ce type de matériaux on trouve les résines époxydes qui font l'objet de cette étude. Ils revêtent un intérêt croissant en recherche comme en industrie pour leurs propriétés thermiques et électriques remarquables. Dans le domaine de l'isolation électrique plus particulièrement, il est connu que la présence de charges électriques piégées dans le matériau affecte les propriétés d'isolant et mène à une perte de ses performances, ce qui abrège sa durée de vie. L'étude des charges d'espace et leur origine ainsi que les mécanismes liés à leur présence dans l'isolant s'avèrent nécessaire afin de contrôler leurs effets sur le vieillissement et prévoir la durée de vie des isolants.

Plusieurs travaux ont été menés par des chercheurs de notre unité « Physique des Matériaux Isolants et Semi isolants » sur un polymère de type résine époxyde utilisé comme matériau d'isolation électrique [H.Smaoui 03] [H. Guerhazi 01]. Ils se sont intéressés à l'étude de ses propriétés physico-chimiques et leur influence sur l'état électrique. Ils ont étudié en particulier le vieillissement de ce polymère sous l'effet des contraintes thermiques et électriques. Grâce au couplage de la méthode de l'onde thermique et celle des courants thermostimulés, ils ont montré que la capacité du matériau à piéger les charges augmente en fonction de la température de chauffage.

Ce travail vient donc en complément aux études antérieures. Il a pour but de mettre en évidence l'origine de ces charges et d'expliquer leur évolution au sein de ce type de matériau en se basant entre autre sur les phénomènes de relaxation des charges.

Cette thèse s'articule autour de deux axes principaux : la caractérisation physico-chimique, électrique et structurale du polymère époxyde, et l'étude de l'effet du vieillissement thermique sur ces mêmes propriétés. Elle est subdivisée en quatre chapitres :

Le **premier chapitre** est consacré à la présentation de l'état de connaissance sur les polymères thermodurcissables en général, et quelques aspects fondamentaux concernant leurs propriétés structurales, optiques, électriques et mécaniques. Viendront ensuite quelques généralités sur les principaux phénomènes électriques : les processus qui régissent l'apparition et l'évolution des charges d'espace ainsi que les phénomènes de polarisation et de relaxation dans les diélectriques. Quelques notions sur les vieillissements accélérés et spontanés des polymères, viendront clore ce chapitre.

Le **deuxième chapitre** sera subdivisé en deux parties. En préambule, la première partie sera consacrée à la description et au rappel des principes des techniques expérimentales qui seront utilisées pour la caractérisation électrique et structurale. Dans la deuxième partie, nous présentons quelques résultats (spectrométries IR, RMN, masse) relatifs à l'identification chimique des constituants de base du polymère époxyde.

Le **troisième chapitre** porte sur la caractérisation du polymère par méthodes électriques et optiques. Dans un premier temps, nous présentons et discutons les résultats expérimentaux obtenus à la suite d'une caractérisation électrique du polymère époxyde en utilisant les méthodes de la spectroscopie d'impédance, de mesure des caractéristiques courant-tension et des Courants de Décharges ThermoStimulés (CDTS). Dans un deuxième temps nous exposons et interprétons les différents résultats de la caractérisation structurale du polymère époxyde par réflectométrie X. Toutes ces mesures seront menées avec le principal souci de comprendre l'origine des différents phénomènes électriques (conduction, relaxation...) qui peuvent apparaître sous des contraintes extérieures (polarisation, chauffage...). Un autre challenge sera de corrélérer les variations des propriétés électriques et structurales, sous un même effet.

Le quatrième et dernier **chapitre**, porte sur l'étude du vieillissement accéléré (vieillissement thermique) et spontané (évolution lente dans le temps) du polymère époxyde. Il s'agira de suivre l'évolution des propriétés électriques, structurales et physico-chimiques du polymère, et essayer de comprendre l'origine des variations qui ont lieu. La première partie est consacrée à l'étude de l'effet du recuit sur le polymère époxyde en utilisant différentes méthodes d'analyse : la spectroscopie InfraRouge (IR), la réflectométrie X, la spectroscopie d'impédance et la méthode des Courants de Décharges ThermoStimulés (CDTS). Parmi toutes ces techniques, seule la réflectométrie X est non destructive ; elle sera donc utilisée pour le suivi du vieillissement spontané du polymère. Cette étude constituera la deuxième partie de ce chapitre.

Enfin, une **conclusion générale** viendra parachever ce travail où nous soulignerons les points essentiels dégagés par notre étude.

Chapitre 1

*Généralités sur les polymères
époxydes*

1. Généralités sur les polymères

Un polymère est une macromolécule formée par l'enchaînement d'unités structurales répétitives appelées motifs ou encore unités de base. Celles-ci dérivent d'un ou de plusieurs monomères, des molécules composées principalement de carbone et d'hydrogène. Les polymères peuvent être classés en deux grandes familles : les copolymères qui possèdent généralement deux types de monomères, et les homopolymères qui n'en contiennent qu'un seul. Selon le nombre moyen des unités de base, appelé degré de polymérisation, on parle de hauts polymères (cas d'un degré de polymérisation élevé) ou d'oligomères (degré de polymérisation faible).

Bien que les polymères existent à l'état naturel depuis des millions d'années (bois, laine, glucose...), leur synthèse ne s'est développée que depuis la deuxième guerre mondiale. A ce jour, seule une vingtaine de polymères de base, parmi plus de vingt milles commercialisés sont utilisés. Actuellement, la création de nouveaux polymères se poursuit, mais il s'agit essentiellement de produits complexes. En fonction de leur réaction à la chaleur, les polymères peuvent être classés en deux types :

- les thermoplastiques qui se déforment sous l'effet de la chaleur,
- les thermodurcissables qui durcissent sous le même effet.

Cette différence de comportement est due en grande partie à leurs structures moléculaires. Les thermoplastiques sont constitués de longues chaînes polymères enchevêtrées, qui peuvent se réorganiser de manière plus ou moins importante en réponse à un apport calorifique. Les thermodurcissables forment une matrice covalente qui leur confère une plus grande rigidité ; ce qui les rend plus résistants à des températures relativement élevées (jusqu'à destruction des liaisons covalentes). Quelques exemples de polymères thermoplastiques et thermodurcissables sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau.1 : Exemples de polymères thermoplastiques et thermodurcissables

Polymères		
Thermoplastiques		Thermodurcissables
Amorphes	Semi-cristallins	
Polycarbonate, Polystyrène, Polyméthacrylate de méthyle, Acrylonitrile/Butadiène/Styrène	Polyéthylène, Polypropylène, Nylon, Polyoxyméthylène (polyacetal), Poly(étheréthercétone), Polytétrafluoroéthylène	Epoxy, Polyester insaturé, vinylester, phénoliques, Polyuréthanes

Dans la suite nous nous intéresserons uniquement aux polymères thermodurcissables et plus particulièrement aux époxydes, objet de ce travail.

2. Les polymères époxydes

Les polymères thermodurcissables sont généralement obtenus à partir d'une réaction chimique entre un prépolymère, un polymère non réticulé en suspension dans un solvant, et un durcisseur qui assure le pontage du prépolymère. Cette transformation chimique, appelée réticulation, peut aussi être initiée par un apport énergétique sous forme de chaleur ou de radiations. Elle assure le passage irréversible d'un état liquide ou pâteux à un état solide permanent où les nouvelles liaisons formées sont covalentes. Les polymères ainsi formés sont des composés macromoléculaires tridimensionnels et amorphes dont les plus répandus sont les époxydes. L'essor qu'a connu l'utilisation de ces derniers est principalement dû à leurs propriétés isolantes. Avec une résistivité supérieure à $10^9 \Omega$ et des propriétés électriques qui dépendent des adjuvants (et dans une moindre mesure des impuretés), les époxydes sont largement utilisées en industries électriques et électrotechniques pour des applications telles que gaines des câbles ou enrobage des composants. Ils sont également utilisés en tant que colles, dans la construction aéronautique (pièces de voilure et pales d'hélicoptère...) et spatiale (boucliers thermiques des fusées, pièces de satellites et panneaux solaires...).

2.1. Définition

Les polymères époxydes sont des polymères thermodurcissables, résultant d'une réaction de polyaddition entre une résine époxydique et un durcisseur de type anhydride d'acide ou amine. Sur la figure.1.1 sont représentés de façon schématique, les différents stades qui conduisent à la formation de ce type de polymère.

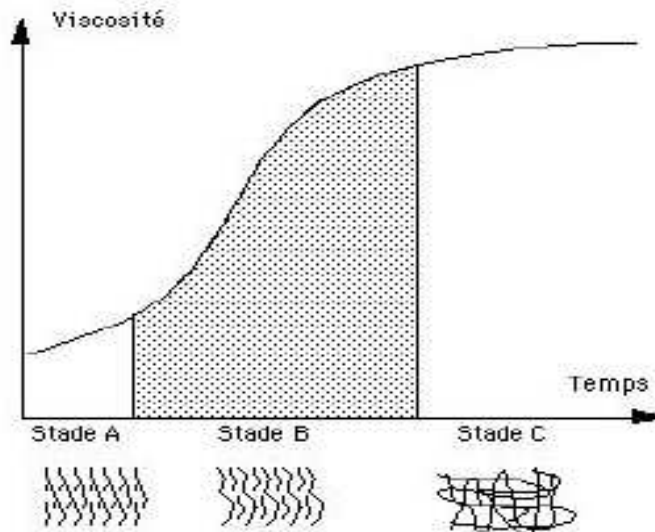


Figure.1.1 : Evolution de la viscosité en fonction du temps montrant les différents stades conduisant à la formation de polymère époxyde

- Stade "A", la résine de base et le durcisseur ne sont pas mélangés (ou n'ont pas encore réagi), ils présentent une faible viscosité, une faible masse moléculaire moyenne (monomères dans la résine) et une solubilité totale.
- Stade "B", le système (résine + durcisseur) a subi un démarrage de polymérisation.
- Stade "C", le polymère est réticulé. Il se caractérise par une insolubilité et une infusibilité totales.

2.2. Constituants des polymères époxydes

2.2.1. Les Résines

Les résines époxydes, appelées aussi prépolymères, sont des produits dont les molécules constituant possèdent plusieurs fonctions époxydes. Selon le nombre de ces

fonctions 2, 3 ou 4, la résine est bi, tri ou tétra fonctionnelle. Il existe plusieurs types de résines époxydes :

- Les résines novolaques. Elles sont obtenues par réaction du formaldéhyde sur le phénol ou en solution acide pour obtenir les époxydes formol phénol novolaques ou (époxydes formol crésol novolaques). Ces résines ont une bonne stabilité à haute température, mais elles sont fragiles.
- Les résines à base d'amines aromatiques. Il s'agit principalement du TetraGlycidyl MethylDiAniline (TGMDA). Ces résines ont d'excellentes propriétés thermiques.
- Les résines à base de para-aminophénol. La plus connue est une résine trifonctionnelle appelée le TriGlycidyléther du Para-AminoPhénol (TGPAP). Elles sont utilisées pour la fabrication des préimprégnés et des adhésifs.

Les résines époxydes sont les matrices par excellence des composites hautes performances. Leurs propriétés dépendent principalement de leur structure (Figure.1.2) [C. Barrère 97]. En effet, la résistance thermique est assurée par les noyaux aromatiques, le pouvoir adhésif est apporté par les fonctions hydroxyles, la résistance à la corrosion et la rigidité sont engendrées par les noyaux de bisphénol A ($C_{15}H_{16}O_2$), tandis que la tenue à l'hydrolyse est due aux ponts éthers.

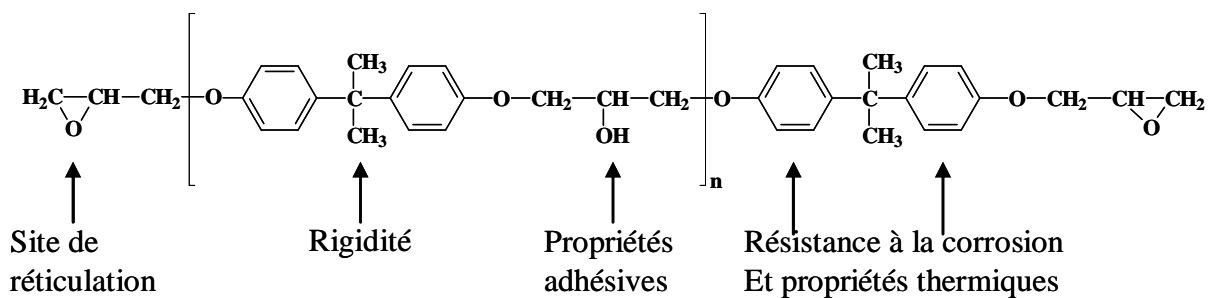


Figure 1.2 : Formule développée du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA).

Relation entre structure et propriétés

2.2.2. Les durcisseurs

Un durcisseur, ou agent de réticulation, est un produit qui par réaction chimique avec la résine forme un réseau tridimensionnel. Le durcissement se fait soit par

homopolymérisation (action d'amorceurs) soit par copolymérisation (avec des agents réticulant de différents types). Les durcisseurs les plus courants sont les amorceurs amines qui peuvent être aliphatiques, cyclo-aliphatiques ou aromatiques.

Le choix d'un durcisseur est un compromis entre plusieurs caractéristiques :

- viscosité du mélange réactif ;
- durée de vie en pot du mélange ;
- réactivité du système lors de la mise en œuvre ;
- propriétés finales : température de transition vitreuse (T_g), module d'Young (E), etc...

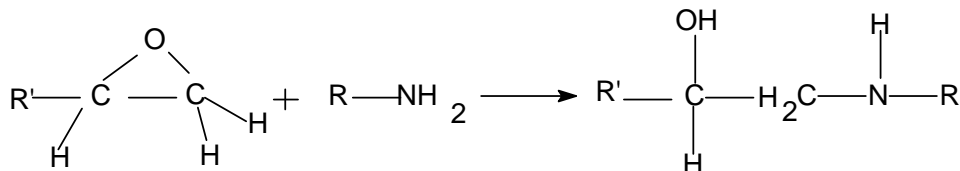
2.3. La réticulation

La réticulation est une réaction chimique entre le prépolymère et le durcisseur, par laquelle se constitue la macromolécule tridimensionnelle.

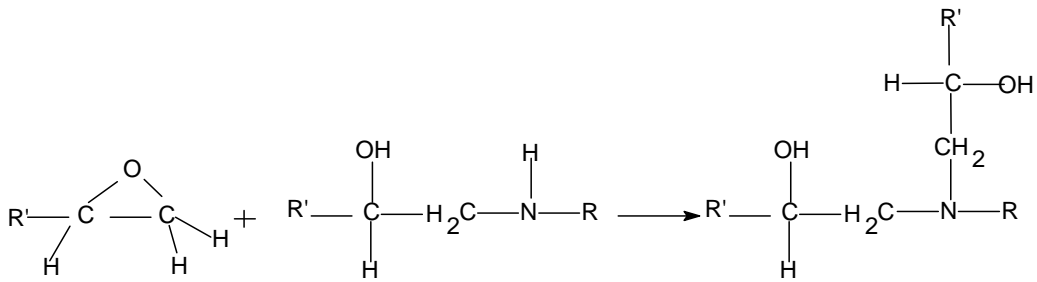
Dans ce paragraphe nous nous intéresserons, à titre d'exemple, aux mécanismes de réaction entre les fonctions oxiranes des prépolymères époxydes et les fonctions amines des durcisseurs. Ces mécanismes dépendent principalement du nombre de groupements amines présents.

En présence d'une amine primaire la réticulation se fait en trois étapes [J. Mijjoviè 95] [P. Zinck 99] [M. Aufray 05] :

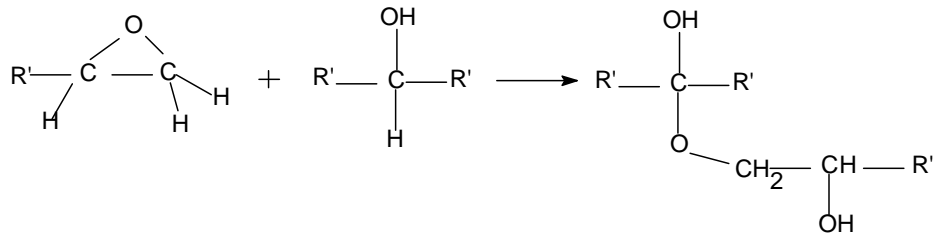
- ✓ La première correspond à la réaction d'addition entre une amine primaire et un groupement oxirane. Cette réaction est favorisée par les groupements hydroxyles.



- ✓ La seconde étape correspond à la réaction entre l'amine secondaire ainsi formée et un autre groupement oxirane. Cette réaction est non catalytique et s'apparente à une réaction du second ordre.

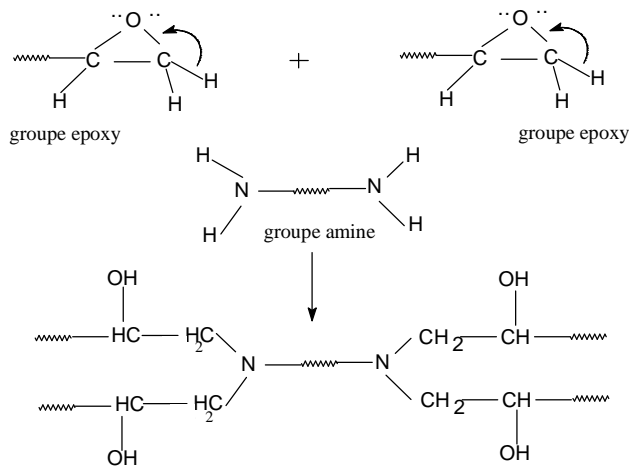


- ✓ La troisième étape correspond à la réaction d'éthérification entre un groupement oxirane et un groupement hydroxyle (initialement présent dans le prépolymère époxyde ou géré au cours des réactions 1 et 2). Cette réaction est favorisée par la présence de l'amine tertiaire.



Ces réactions dépendent principalement des conditions expérimentales. En outre, la troisième réaction est souvent négligeable à cause de l'absence de catalyseur mais elle reste favorisée en présence d'un excès de fonctions époxyde et lorsque tous les hydrogènes mobiles des groupes amines sont consommés.

En présence d'un durcisseur diamine, la réaction de réticulation se fait selon le mécanisme suivant :



3. Propriétés des polymères thermodurcissables

3.1. Propriétés thermiques

L'analyse thermique des polymères fait appel à toute une série de techniques de caractérisation des matériaux, fondées sur l'étude de la variation d'une propriété physique en fonction de la température. Il s'agit donc essentiellement d'approches macroscopiques du comportement des matériaux, qui font intervenir des considérations de thermodynamique associées aux changements d'états (phénomènes de transition) et aux phénomènes de relaxations qui peuvent les accompagner. Dans le cas spécifique des polymères, l'analyse de la réponse thermique permet de mettre en évidence et de donner une interprétation microscopique de phénomènes tels que la transition vitreuse, la fusion/cristallisation, le vieillissement physique et chimique, la ségrégation de phases ... selon le système considéré.

Le phénomène de transition vitreuse est le principal changement d'état intervenant dans les polymères thermodurcissables. Il correspond au passage d'un état liquide surfondu à un état vitreux lors du refroidissement dans la région de la température de transition vitreuse T_g . Bien que ce phénomène ne corresponde pas à une transition de phase au sens thermodynamique du terme, il se manifeste par une variation importante des propriétés dimensionnelles, mécaniques, thermiques...

Pour des mesures rigoureuses, il est nécessaire de préciser, non seulement la méthode utilisée pour déterminer T_g , mais également la vitesse de balayage en température et, plus généralement, l'histoire thermomécanique de l'échantillon. Par exemple, T_g est sensible à l'orientation mécanique subie par l'échantillon, ainsi qu'à la vitesse de refroidissement lors du passage à T_g , préalablement à la mesure. Si cette vitesse augmente, la structure est figée avec une densité moindre et un volume libre supérieur, de sorte que la température de transition vitreuse mesurée au cours de la remontée en température augmente.

Dans le tableau 2 nous donnons quelques valeurs de T_g pour des polymères thermodurcissables.

Tableau.2 : Quelques valeurs de T_g pour des polymères thermodurcissables

Polymères amorphes	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	Référence
Polyester	45	[R. Mafi 05]
Résine époxy novolaque (Tactix 742)	46	[T. Devanne 03]
Epoxyde	110	[H. Smaoui 03] [H. Guermazi 01]
Polylimides	280	[B. Laguitton 95]

3.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques d'un polymère découlent souvent de l'agencement des molécules qui le composent et de leurs interactions. Les polymères thermodurcissables sont amorphes mais leurs molécules peuvent parfois être orientées, naturellement ou sous l'effet d'une contrainte, selon une direction privilégiée. Des mesures optiques et spectroscopiques, réalisées sur un large domaine spectral, peuvent alors être effectuées afin de caractériser ces zones « d'ordre local ».

3.3. Propriétés mécaniques

Les matières thermorigides, dont la cohésion est assurée par des liaisons covalentes, ont des propriétés mécaniques qui sont peu affectées par la température : elles ne fondent pas, ne possèdent pas d'état caoutchoutique ; elles sont insolubles dans les solvants ; leurs coefficients de dilatation linéique sont plus faibles que ceux des matières thermoplastiques, et peuvent être encore abaissés par l'adjonction de charges minérales.

Quelques propriétés mécaniques des polymères époxydes sont présentées dans le tableau 3 [P. Bardonnnet], [X. Buch 00].

Tableau.3 : Propriétés mécaniques des polymères époxydes

Caractéristiques	Valeur moyenne
Contrainte à la rupture en traction	70 à 80 N/mm ² ou MPa
Allongement à la rupture en traction	1 à 1.5 %
Contrainte à la rupture en compression	140 à 150 N/mm ² ou MPa
Contrainte à la rupture en flexion	110 à 130 N/mm ² ou MPa
Allongement maximal à la rupture en flexion	1.2 à 1.7 %
Module d'Young	2 à 5 GPa
Coefficient de Poisson	≈ 0.35

3.4. Propriétés diélectriques

Les polymères thermodurcissables sont des matériaux isolants polarisables. La polarisation est la résultante des mécanismes de répartition des charges sous l'influence d'un champ électrique. Il existe différents types de polarisation suivant le caractère polaire ou apolaire du matériau et suivant la fréquence de sollicitation du champ électrique appliqué. La polarisation totale peut habituellement être décomposée en trois parties : électronique, ionique et orientationnelle (ou dipolaire).

La contribution électronique provient du "déplacement" des électrons dans un atome par rapport au noyau, c'est à dire la déformation du nuage électronique autour du noyau. La contribution ionique provient du déplacement d'un ion chargé par rapport aux autres ions. La polarisation dipolaire provient des molécules ayant un moment électrique dipolaire permanent qui peut changer d'orientation dans un champ électrique appliqué. A ces trois mécanismes de polarisation intrinsèques s'ajoute un quatrième dans le cas des diélectriques réels, il s'agit de la polarisation interfaciale, ou polarisation de Maxwell-Wagner-Sillars, qui est due aux impuretés et aux défauts du réseau cristallin qui introduisent des discontinuités de la polarisation. Ce type de polarisation intervient quand le matériau possède plusieurs phases de permittivités et conductivités différentes. Le matériau va ainsi voir apparaître des charges électriques à ses interfaces quand il est soumis à un champ électrique.

Dans un champ électrique alternatif, la répartition des charges ne pourra pas suivre le champ de manière instantanée. Il s'en suit une relaxation diélectrique qui induit une perte d'énergie.

A partir de la permittivité relative complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' + j\varepsilon''$, on définit l'angle de perte δ , tel que :

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.1)$$

$\operatorname{tg}\delta$ est un coefficient qui renseigne sur la perte d'énergie et qui dépend étroitement des conditions physiques d'utilisation du matériau isolant. Ainsi, sous une tension élevée, peuvent apparaître des décharges partielles (c'est-à-dire des ruptures diélectriques locales n'affectant que faiblement l'isolation) qui se traduisent par une augmentation des pertes. A titre d'exemple les valeurs expérimentales de $\operatorname{tg}\delta$ sont de l'ordre de 2.10^6 (à 1 MHz) pour des époxydes.

Les propriétés diélectriques essentielles sont définies par la donnée de grandeurs physiques telles que la permittivité relative, la résistivité et la rigidité diélectrique.

3.4.1. La permittivité relative

La permittivité relative ε_r , aussi appelée constante diélectrique relative, est une grandeur sans dimension qui caractérise la décroissance de l'intensité du champs électrique après l'introduction d'un diélectrique dans ce champ. Elle peut traduire « l'aptitude » d'un matériau à stocker de l'énergie électrique. Des considérations simples de physique des diélectriques montrent qu'en aucun cas ε_r ne peut être inférieur à l'unité.

Pour la plupart des polymères, la permittivité relative varie entre 2 et 5. A titre de comparaison, pour le verre elle prend des valeurs de l'ordre de 6, et pour certaines céramiques utilisées dans les condensateurs, elle peut approcher 3000.

3.4.2. La résistivité

L'aptitude d'une substance à conduire l'électricité se mesure par la résistivité ou par son inverse, la conductivité. La résistivité est liée, d'une part, au nombre des porteurs de charge et, d'autre part, à l'aisance avec laquelle ils peuvent répondre aux sollicitations d'un champ électrique (elle varie dans le cas des polymères époxydes entre 10^{13} et 10^{14} $\Omega.m$). Des deux composantes de la résistivité, transversale et superficielle, dépendent les propriétés antistatiques du matériau. En effet, si ces deux composantes présentent des valeurs trop élevées, les charges qui se déposent en surface s'écoulent très difficilement, induisant ainsi une charge électrique locale importante. Il s'en suit un champ électrique induit suffisamment intense pour provoquer la rupture diélectrique du milieu extérieur.

3.4.3. La rigidité diélectrique

La dernière des trois propriétés les plus importantes des isolants est la rigidité diélectrique. Elle est liée à la tension de claquage d'un diélectrique placé entre deux électrodes (de l'ordre de 20 kV/mm pour des époxydes). Là encore, deux cas sont à considérer : la rigidité transversale et la rigidité longitudinale. Pour les liquides et les gaz, seule la rigidité transversale a une signification.

En ce qui concerne les solides, un des mécanismes de claquage les plus courants est lié à l'échauffement local du matériau sous l'effet de ses pertes diélectriques. L'agitation moléculaire qui en résulte abaisse la résistivité provoquant ainsi une augmentation du courant, ce qui accroît la température, et le processus s'accélère jusqu'à constituer un pont conducteur entre les électrodes. Contrairement au cas des gaz ou des liquides, ce mécanisme est irréversible dans les solides, car il entraîne leur altération.

4. Charges électriques dans les polymères

On rencontre dans un isolant plusieurs types de charges électriques qu'on peut classer en deux catégories: les charges réelles et les dipôles. Ces charges peuvent être des charges électriques piégées dans le matériau, des dipôles permanents ou induits et des chaînes macromoléculaires polaires qui induisent et piègent des charges images. μ

4.1. Charges d'espace

L'ensemble des charges positives et négatives (ions, électrons, trous) présentes au sein d'un isolant sont appelées charge d'espace. Celles-ci se répartissent dans « l'espace » isolant, en surface et en volume, suivant des lois dépendant du matériau, de la tension appliquée et d'autres facteurs extérieurs (temps, température, nature de l'électrode...). On distingue deux catégories de charges, intrinsèques, existant dans le matériau, et extrinsèques, provenant de l'extérieur.

- **Les charges intrinsèques** sont de différentes natures; elles peuvent être des ions de constitution du matériau, des ions d'impuretés non liés, des ions produits directement par l'application d'un champ électrique ou encore des électrons ou des trous excités.
- **Les charges extrinsèques** sont des électrons ou des trous injectés à partir des électrodes, ou des ions qui diffusent des électrodes vers l'isolant.

4.2. Notion de structure de bande

Les isolants solides possèdent une bande interdite (gap) très large, qui limite la conduction électronique (figure.1.3). Cependant il existe dans la bande interdite, des niveaux d'énergies localisées correspondant à des pièges électroniques plus ou moins profonds, qui peuvent favoriser, sous fort champ électrique, des mécanismes d'injection, de conduction, de polarisation...

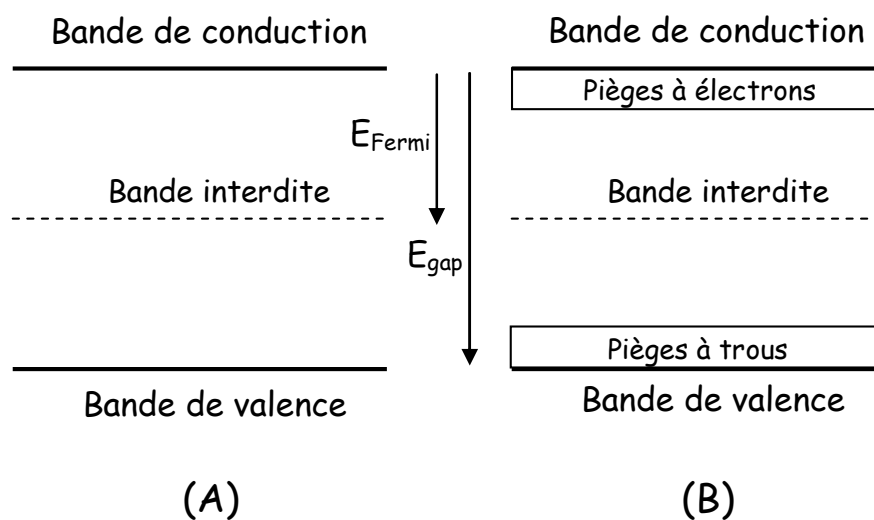


Figure 1.3 : Structure en bandes d'énergie d'un isolant parfait (A) et d'un isolant dont la bande interdite présente des états énergétiques localisés (B)

4.3. Polarisation dans les polymères

4.3.1. Notions générales

On désigne par polarisation électrique, la réorganisation des charges électriques de façon à s'opposer à l'action d'un champ électrique appliqué. La propriété essentielle des matériaux diélectriques est de se polariser lorsqu'un champ électrique leur est appliqué.

En effet, en introduisant un diélectrique entre les armatures d'un condensateur plan relié à une source de tension, on peut observer à l'aide d'un galvanomètre intercalé, la circulation d'un courant de courte durée. Sous l'action du champ électrique, des charges apparaissent dans l'isolant et compensent en partie l'action des charges que portent les armatures. Pour que la tension entre les armatures reste inchangée, la source doit fournir des charges complémentaires égales aux charges produites dans le diélectrique. Cela explique la circulation d'un courant, qui traduit l'existence et l'apparition de charges de polarisation.

En pratique, la polarisation diélectrique s'exprime par une grandeur fondamentale, la permittivité relative ϵ_r , aussi appelée constante diélectrique. Cette grandeur sans dimensions peut traduire « l'aptitude » d'un matériau à stocker de l'énergie électrique : la capacité d'un condensateur est multipliée par ϵ_r lorsque celui-ci contient ce matériau diélectrique entre ses armatures.

La polarisation P est le moment dipolaire par unité de volume ; elle est reliée à la permittivité du matériau et au champ électrique E par la relation :

$$P = \chi \epsilon E = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E \quad (1.2)$$

où χ est la susceptibilité diélectrique du matériau et ϵ_0 la permittivité du vide

4.3.2. Les différents processus de polarisation

➤ **Polarisation électronique**, liée à l'apparition de moments dipolaires induit par la déformation du nuage électronique sous l'action du champ électrique. Ce type de polarisation s'établit en un temps très court et on peut l'observer jusqu'à des fréquences de l'ordre de 10^{15} Hz.

➤ **Polarisation atomique ou ionique**, liée aux déplacements des ions et molécules (à liaison polarisée) sous l'action du champ électrique. Dans le cas où deux atomes différents sont liés par une liaison covalente, les électrons qui les lient vont être légèrement déplacés du côté de l'atome le plus électronégatif. On a donc création d'un moment dipolaire induit. Lorsqu'on applique au dipôle induit un champ électrique, les atomes se déplacent les uns par rapport aux autres, donnant naissance à une polarisation atomique. Les atomes étant beaucoup plus lourds que les électrons, la polarisation atomique cesse pour des fréquences plus faibles que la polarisation électronique. La valeur limite d'excitation atomique est d'environ 10^{12} Hz.

➤ **Polarisation d'orientation dipolaire**, dite de Debye qui n'existe que dans les milieux polaires, liée à l'orientation dans le sens du champ électrique des dipôles permanents. La polarisation d'orientation confère aux polymères des valeurs de permittivité relative assez élevées. Même après la suppression du champ électrique cette polarisation persiste. La dépolarisation par désorientation dipolaire entraîne aussi une forte variation de la permittivité diélectrique en fonction de la température puisque la capacité d'orientation est liée à la viscosité. La polarisation d'orientation se manifeste à des fréquences voisines de 10^5 Hz. La polarisation de Debye présente une influence importante sur le caractère diélectrique des polymères.

➤ On peut ajouter à ces trois mécanismes intrinsèques un quatrième qui apparaît dans les diélectriques réels : **la polarisation interfaciale**. Elle est due aux impuretés et aux défauts du réseau cristallin, qui introduisent des discontinuités de la polarisation. Ce type de polarisation intervient dans les polymères qui présentent plusieurs phases, de permittivités et de conductivités différentes. Dans un tel matériau hétérogène, sous l'action d'un champ électrique, apparaissent des charges électriques aux interfaces. Ce type de polarisation est encore appelé effet Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). Elle se manifeste pour des basses fréquences allant de 10^{-1} à 10^3 Hz.

➤ **Polarisation par charge d'espace** cette notion est liée au concept de dipôle macroscopique. Toute accumulation de charges dans un diélectrique donne donc naissance à une polarisation équivalente. Quand un champ extérieur est appliqué au diélectrique, les porteurs libres migrent vers les électrodes en donnant naissance à une polarisation moyenne.

4.4. Mécanismes de transport de charges dans le volume

Les charges injectées peuvent migrer dans le volume de l'isolant à travers la bande de conduction, via des processus de capture et d'excitation sur les niveaux localisés de la bande interdite, ou par « saut » entre ces niveaux localisés. Les charges intrinsèques au matériau participent également à la conduction.

Nous décrirons dans la suite les mécanismes de conduction ayant, généralement, lieu dans les polymères isolants.

4.4.1. La conductivité

La conductivité électrique σ est un paramètre important pour toutes les applications électriques, surtout sous tension continue. Sous faibles champs électriques E , la conduction des isolants présente généralement un caractère ohmique, et obéit à la loi $J = \sigma E$, où σ représente la conductivité électrique du matériau et J la densité de courant.

Dans les polymères, la conductivité σ peut s'exprimer sous la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\Phi}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

Les valeurs de σ_0 et Φ sont déterminées expérimentalement et sont constantes sur un domaine de température donné. L'identification du type de porteurs est très difficile, par contre il est possible de séparer la conduction ionique de la conduction électronique en soumettant le matériau à une pression hydrostatique élevée. En effet, une telle pression rapproche les atomes et/ou les chaînes polymériques favorisant le recouvrement des orbitales moléculaires et augmente par conséquent la conductivité électronique.

Le domaine des conductivités des polymères s'étend de $10^{-21} (\Omega.cm)^{-1}$ pour les très bons isolants à environ $10^4 (\Omega.cm)^{-1}$ pour certains plastiques conducteurs. Dans le tableau présenté ci après, on donne les valeurs des conductivités électriques de quelques polymères [G. Rabilloud. 97].

Tableau.5 : Conductivité de quelques polymères

Polymère	σ ($\Omega.cm$) ⁻¹
Epoxy	$3 \cdot 10^{-13}$
Polyamide, Oxyde d'Aluminium	10^{-13}
Polyéthylène (bon isolant)	10^{-16}
Al ₂ O ₃ pure (très bon isolant)	10^{-18}

Deux types de conduction sont possibles dans les polymères : électronique et ionique.

4.4.2. La conduction électronique

L'expression générale de la densité du courant, tient compte de trois composantes : la diffusion, la conduction et le déplacement de charges [D.K. Das-Gupta 97]:

$$J = J_{cond} + J_{diff} + J_{dépla} = \sigma E - eD_n \frac{dn}{dx} + \frac{dD}{dt} \tag{1.4}$$

où σ est la conductivité électrique, E est le champ électrique appliqué, e est la charge élémentaire, D_n est le coefficient de diffusion et D le vecteur déplacement électrique ou induction électrique. n correspond à la densité des porteurs de charges dans le matériau.

Pour un état stationnaire, et si la densité des porteurs dans le matériau considéré reste constante, la densité de courant est donnée par:

$$J = \sigma E \tag{1.5}$$

Cette équation reste valable pour des champs inférieurs à 10^6 V/m. Après le « transitoire », on observe une conduction de type ohmique due aux porteurs intrinsèques, caractérisée par une conductivité constante :

$$\sigma = n_0 \mu e \tag{1.6}$$

avec n_0 la densité de porteurs intrinsèques et μ leur mobilité.

4.4.3. La conduction ionique

Les ions possèdent un volume propre important, qui ne leur permet de se déplacer que si l'arrangement des molécules et des fragments de chaînes du voisinage prend une configuration favorable. Cette notion est liée, dans le cas des polymères, à la notion de volume libre.

Dans les polymères solides le passage du courant électrique est souvent attribué au déplacement des charges par l'intermédiaire d'ions provenant principalement d'impuretés introduites dans le matériau lors des opérations de fabrication [R.Coelho 93].

4.5. La relaxation dipolaire (Modèle de Debye)

Le modèle de Debye constitue la base des modèles utilisés actuellement. Il assimile la relaxation dipolaire à un système mécanique du premier ordre où les forces s'opposant à la réorientation des dipôles sont purement visqueuses, c'est à dire qu'il n'y a pas de force élastique de rappel.

L'équation qui gouverne la variation de la polarisation dipolaire d'un matériau homogène s'écrit [P. Ropa 97] [P. Nottinger 00]:

$$\frac{dP_{or}}{dt} = \frac{1}{\tau} [P_s - P_i - P_{or}(t)] \quad (1.7)$$

où la constante de temps τ est le temps de relaxation diélectrique correspondant à la réorientation des dipôles.

P_s valeur statique de la polarisation

P_i polarisation électronique, atomique et ionique (instantanées)

Si on applique au matériau un champ sinusoïdal $E(t) = E_0 \exp(j\omega t)$, les dipôles se mettent à osciller et on peut écrire :

$$P_{or}(t) = |P_{or}| \exp(j\omega t) \quad \text{donc} \quad \frac{dP_{or}}{dt} = j\omega P_{or} \quad (1.8)$$

En remplaçant P_{or} et sa dérivée dans (1.7), on obtient :

$$P_{or}(\omega) = \frac{P_s - P_i}{1 + j\omega\tau} \quad (1.9)$$

La polarisation totale est :

$$P(\omega) = P_{or} + P_i = P_i + \frac{P_s - P_i}{1 + j\omega\tau} \quad (1.10)$$

En exprimant le lien entre la polarisation P et la permittivité, nous pouvons déduire donc une loi de variation de la permittivité en fonction de la fréquence appelée loi de Debye. Ce paramètre, accessible à partir des mesures de spectroscopie d'impédance, permet d'étudier les phénomènes de relaxation qui se produisent dans le matériau. Il permet également d'obtenir des informations sur les mécanismes de transfert de charges ou de réorientation de dipôles moléculaires qui peuvent y avoir lieu, selon le domaine fréquentiel considéré :

- Les mesures aux basses fréquences où dominent les mécanismes de transfert de charges ou de polarisation aux interfaces et la conductivité du matériau en courant continu.
- Les mesures aux hautes fréquences où dominent les mécanismes de transfert de charges intrinsèques au matériau et les réorientations d'espèces polaires présentes dans le matériau.

5. Vieillessement des polymères

Le vieillissement pose des problèmes de plus en plus importants dans l'utilisation grandissante des polymères. Il se traduit au niveau des matériaux par des modifications de structure et par des coupures de chaînes macromoléculaires. On distingue deux types de vieillissement : le vieillissement chimique qui est irréversible et le vieillissement physique réversible.

5.1. Le vieillissement chimique

Au cours de leur utilisation, les polymères sont en contact avec des gaz ou des liquides avec lesquels ils sont susceptibles de réagir. L'utilisation abondante des polymères

dans l'emballage, le transport de fluides divers, la protection contre la corrosion, le génie chimique, etc.. ; crée une variété infinie de cas dont il est pratiquement impossible d'avoir une vue exhaustive. On peut cependant remarquer que pour la grande majorité, le vieillissement chimique découle :

✓ de l'hydrolyse en présence ou non de bases, d'acides ou de sels susceptibles d'avoir un rôle catalytique ;

✓ des oxydations : (thermo-oxydation, photo-oxydation (UV)) qui induisent une évolution irréversible du matériau inhérente au pontage entre chaînes ou à la rupture de liaisons ;

✓ de l'ozonolyse : l'ozone réagit avec les matériaux organiques, en particulier insaturés, selon des mécanismes relativement complexes faisant probablement intervenir certaines étapes ioniques et d'autres radicalaires, ces dernières (oxydation en chaîne) devenant importantes à température supérieure à l'ambiante. Le résultat est une perte des propriétés à la rupture pouvant aller jusqu'à une fissuration sous le seul effet des contraintes internes.

5.2. Le vieillissement physique

Par opposition au vieillissement chimique, le vieillissement physique (ou relaxation structurale) est un phénomène réversible qui concerne la phase amorphe des polymères. Il se manifeste par une densification et une augmentation de la rigidité (fragilisation) du polymère lorsqu'il est maintenu à des températures de l'ordre de $(T_g - 60) ^\circ\text{C}$ à T_g . Nous distinguerons essentiellement deux mécanismes importants de vieillissement physique :

a) Les processus de relaxation structurale (au sens large) : la cause de ces processus est l'instabilité propre du matériau, le vieillissement pouvant être décrit comme une évolution vers l'équilibre. Ces phénomènes n'impliquent pas nécessairement une interaction avec l'environnement ; leur cinétique ne dépend que des paramètres thermodynamiques et mécaniques (température, contraintes, ...) ; le matériau n'est pas le siège de transferts de masse, seule la configuration spatiale des macromolécules est modifiée. On peut distinguer trois cas :

- les relaxations d'orientation (les matériaux tendent spontanément à se « désorienter ») ;
- la relaxation structurale dans les polymères amorphes à l'état vitreux ;
- les post-cristallisations (pour les polymères semi-cristallins incomplètement cristallisés au départ).

b) Les processus d'absorption-désorption : lorsque l'environnement contient une espèce miscible au polymère, ce dernier l'absorbe jusqu'à ce que l'équilibre des potentiels chimiques soit atteint. S'il s'agit d'une espèce peu soluble, ce qui est généralement le cas des gaz permanents (O_2 , N_2), les conséquences sont négligeables. Par contre, lorsqu'il s'agit d'une espèce relativement soluble (solvants, y compris l'eau), les effets sur le comportement mécanique peuvent être importants.

Si les phénomènes de vieillissement, qu'ils soient physiques ou chimiques, sont préoccupants, c'est parce qu'ils peuvent entraîner la variation de propriétés d'utilisation au-delà d'un seuil acceptable. Il faut alors avoir recours aux expériences de vieillissement accéléré pour pouvoir « prédire » le comportement du polymère à long terme. Bien entendu se poseront alors les problèmes de la représentativité des conditions de vieillissement accéléré, de la pertinence et de la validité de ce genre d'expérience. Quoiqu'il en soit, des modifications subtiles de la structure des polymères peuvent suffire à les fragiliser. La fragilisation est donc le sujet de préoccupation majeur pour les spécialistes du vieillissement des polymères.

Chapitre 2

*Techniques de caractérisation et
identification préliminaire du
polymère*

1. Introduction

Le matériau utilisé dans ce travail a déjà fait l'objet de plusieurs études au sein de notre équipe à l'unité « Physique des Matériaux Isolants et Semi isolants » [H. Guermazi 01] [H. Smaoui 03]. Dans la continuité et préalablement à la mise en œuvre et à la caractérisation électrique et structurale du polymère, diverses analyses ont été réalisées sur les deux produits de base afin d'identifier leurs structures. Ce chapitre sera divisé en deux parties : la première est consacrée à la présentation des différentes méthodes et techniques d'analyse et de caractérisation que nous avons utilisées ; la seconde est dédiée à l'identification chimique des constituants de base du polymère, avec la présentation de quelques résultats les plus significatifs.

1. Techniques d'analyse

2.1. Techniques d'analyse moléculaire

La plupart des méthodes physiques d'analyse de molécules organiques exploitent l'interaction des radiations électromagnétiques avec la matière. Selon l'énergie des rayonnements mis en jeu, les effets sur les molécules, donc les renseignements extraits, diffèrent. La résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie Infra-rouge et la spectroscopie de masse sont parmi les techniques les plus souvent utilisées en complémentarité pour l'identification des composés et la détermination de leurs structures moléculaires.

2.1.1. La résonance magnétique nucléaire RMN

La résonance magnétique nucléaire exploite l'absorption d'un rayonnement électromagnétique radio-fréquence (fréquence de l'ordre de quelques centaines de MHz) par la matière. Son principe repose sur l'étude de la réponse des noyaux (dont le spin est

non nul) soumis à l'action d'un champ électromagnétique. Les noyaux atomiques dotés d'un nombre impair de protons, de neutrons ou des deux, auront un spin nucléaire intrinsèque.

Dans la matière, le moment magnétique total (résultant de la somme des moments magnétiques de l'ensemble des noyaux) est nul. Sous l'action d'un champ magnétique B, les spins s'orientent parallèlement ou anti-parallèlement au champ appliqué et effectuent un mouvement de précession autour de la direction du champ d'induction avec une fréquence caractéristique de la nature du noyau et proportionnelle au champ.

La RMN en milieu liquide est une technique utilisée pour l'analyse des structures de nombreuses molécules chimiques. Elle sert principalement à la détermination structurale des composés organiques. Les principaux noyaux étudiés sont: le proton ^1H , le carbone ^{13}C , le phosphore ^{31}P et l'azote ^{15}N .

2.1.2. La spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique de détection extrêmement sensible qui permet de déterminer les masses moléculaires. Un composé organique introduit dans le spectromètre de masse est ionisé par bombardement électronique. L'ion ainsi obtenu, appelé ion moléculaire, permet la détermination de la masse molaire du composé. Il peut y avoir des ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion moléculaire, formant ainsi des ions fragments caractéristiques puisque cette dissociation éventuelle ne se fait pas au hasard mais selon des mécanismes bien déterminés.

Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur. L'ensemble de ces ions fragments constitue le spectre de masse dont la lecture permet l'identification de la structure moléculaire.

2.2. Les méthodes de caractérisation électrique

2.2.1. La spectroscopie d'impédance

La plupart des propriétés macroscopiques d'un système se déterminent à partir de sa réponse à une excitation extérieure, variable dans l'espace et dans le temps. Dans le cas où cette excitation est faible, la réponse est généralement linéaire donc lui est

proportionnelle. C'est ce coefficient de proportionnalité qui définit et caractérise le système :

- Admittance : réponse / excitation
- Impédance : excitation / réponse

La spectroscopie d'impédance est basée sur la mesure de l'impédance complexe des matériaux en faisant varier la fréquence de quelques Hz à quelques MHz.

Soit U la tension excitatrice d'expression : $U(t) = U_m \exp j\omega t$. La réponse à cette excitation est un courant électrique $I(t)$ qui circule dans l'échantillon avec un certain retard de phase δ par rapport à U . Ce courant peut être exprimé par : $I(t) = I_m \exp j(\omega t + \delta)$.

Le rapport entre $U(t)$ et $I(t)$ définit l'impédance complexe Z^* :

$$Z^* = \frac{U}{I} = \frac{U_m \exp j\omega t}{I_m \exp j(\omega t + \delta)} = Z'(\omega) - jZ''(\omega) \quad (2.1)$$

A partir de la détermination de l'impédance complexe Z^* , caractéristique de l'échantillon, il est possible de déduire sa permittivité complexe ε^* . En effet, ces deux paramètres sont reliés par la relation suivante :

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{jC_0\omega\varepsilon^*(\omega)} \quad (2.2)$$

où C_0 est la capacité à vide : $C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{e}$, S et e sont respectivement la section et l'épaisseur de l'échantillon et ε_0 la permittivité diélectrique du vide.

En introduisant les expressions de $Z^*(\omega)$ et $\varepsilon^*(\omega)$ ($Z^*(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega)$ et $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)$) dans l'équation précédente, on trouve :

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{Z''}{\omega C_0 (Z'^2 + Z''^2)} \quad \text{et} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{Z'}{\omega C_0 (Z'^2 + Z''^2)} \quad (2.3)$$

Afin de rendre compte du comportement diélectrique des matériaux, plusieurs modèles ont été proposés sur la base des théories de Maxwell [J.C. Maxwell 81], Wagner [K.W. Wagner 14], Debye [P. Debye 29], Cole & Cole [K.S. Cole 41] et Fricke [H. Fricke 32]. Ces différents auteurs ont mis en place au cours de la première moitié du 20^{ème} siècle des approches encore utilisées à ce jour. Le modèle de Debye, qui assimile la relaxation dipolaire à un système mécanique du premier ordre, est à la base des modèles utilisés actuellement. La variation de la permittivité d'un matériau entre une valeur maximale ϵ_s mesurée en statique et une valeur minimale ϵ_∞ idéalement observée à une fréquence infinie est décrite par l'équation:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.4)$$

où τ caractérise la constante de temps du phénomène de relaxation considéré. Cette équation peut être séparée en parties réelle et imaginaire, on obtient :

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{et} \quad \epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.5)$$

Les variations de ces deux composantes en fonction de la pulsation (ou la fréquence) sont portées sur la figure.2.1.

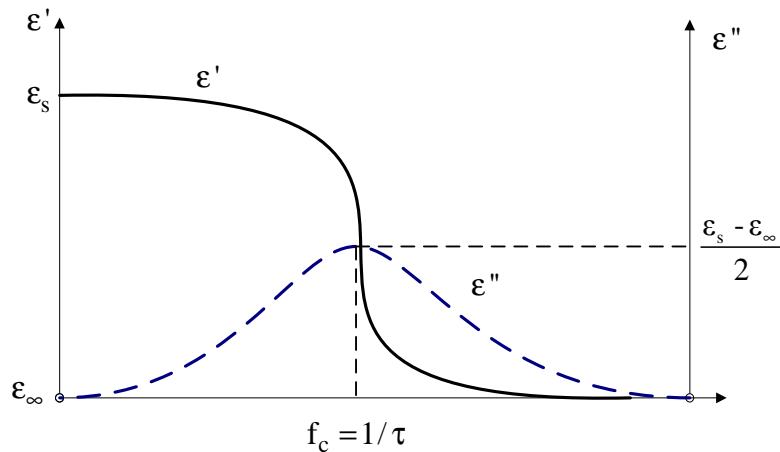


Figure.2.1 : Variation de ϵ' et ϵ'' en fonction de la pulsation (Loi de Debye)

Une autre représentation très utilisée est celle de Cole et Cole (ou diagramme d'Argand), qui consiste à représenter ϵ'' en fonction de ϵ' . Dans le cas d'une relaxation

unique de type Debye, la courbe obtenue est un demi cercle (figure.2.2) centré sur l'axe ϵ' de rayon $\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$ et de centre $\left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}, 0\right)$, dont l'équation caractéristique est :

$$\left(\epsilon' - \frac{(\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{2}\right)^2 + \epsilon''^2 = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^2}{4} \quad (2.6)$$

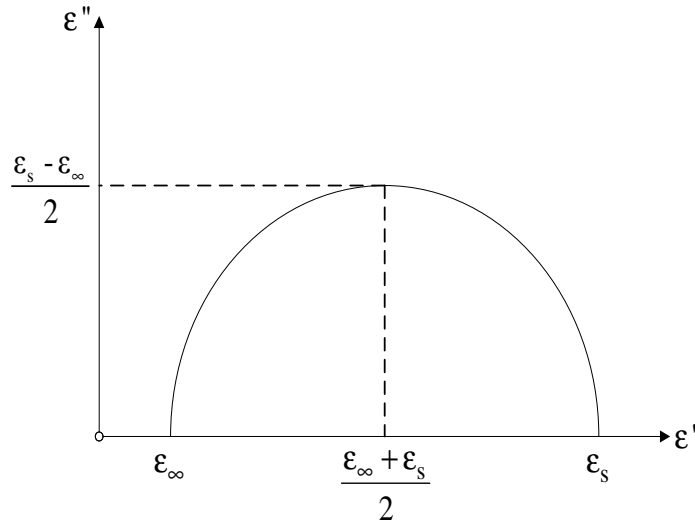


Figure.2.2 : Diagramme d'Argand

Mais généralement le comportement diélectrique des matériaux est assez complexe avec l'existence notamment de plusieurs relaxations. Dans ce cas, la variation de ϵ' en fonction de la fréquence diffère un peu de la représentation de la figure.2.1, puisqu'elle peut présenter différents paliers (figure.2.3), associés aux différents phénomènes de relaxation.

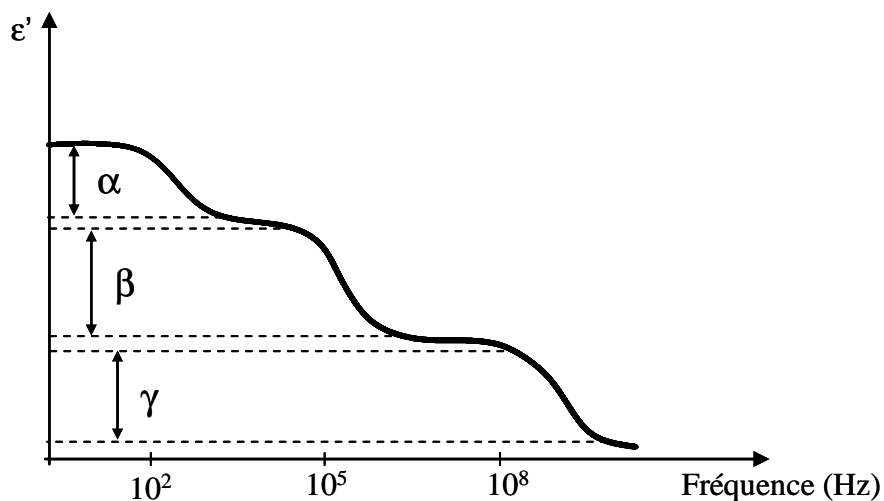


Figure.2.3 : Allure typique de la variation de la partie réelle de la permittivité ϵ' en fonction de la fréquence

Lorsque le processus de conduction ionique devient non négligeable, le diagramme de Cole et Cole s'écarte de l'allure typique (circulaire) avec une dégénérescence se traduisant par une variation linéaire de ϵ'' en fonction de ϵ' aux basses fréquences (figure.2.4). Il faut alors tenir compte, en plus des pertes dipolaires, des pertes par conduction en rajoutant le terme $\frac{\sigma_s}{j\omega\epsilon_0}$ (σ_s étant la conductivité statique du matériau) au deuxième terme de l'équation (2.4) [P. Notinguer 00] [S. Kumagai 00] [G.D. Sharma 01]. La formule de Debye devient ainsi :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - j \frac{\sigma_s}{\omega\epsilon_0} \quad (2.7)$$

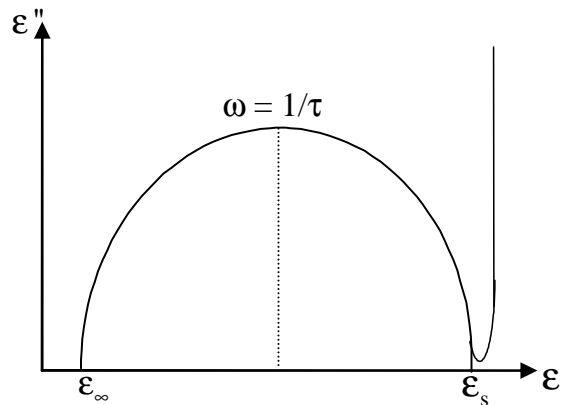


Figure.2.4 : Effet de la conduction ionique sur le diagramme d'Argand

Une corrélation pouvant exister entre les mouvements des dipôles, les interactions dipôles-dipôles ne sont alors pas négligeables. Afin de rendre compte de l'écart des mesures à la loi de Debye, Cole et Cole ont proposé une expression plus générale de la permittivité de la forme :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (2.8)$$

où α est un paramètre compris entre 0 et 1 qui représente la distribution des temps de relaxation et caractérise l'écart par rapport à la loi de Debye.

Pour approcher d'avantage les résultats empiriques, Davidson et Cole ont proposé de remplacer le dénominateur de la permittivité complexe par $(1 + j\omega\tau)^\alpha$:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)^\alpha} \quad (2.9)$$

L'allure typique des diagrammes obtenus est présentée sur la figure.2.5.

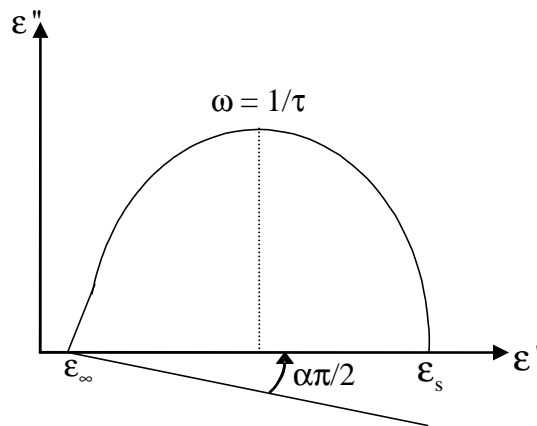


Figure.2.5 : Diagramme d'Argand : loi de Davidson-Cole

Pour accéder aux phénomènes de relaxation par polarisation ou relaxation interfaciale, il est indispensable de considérer le module électrique complexe $M^*(\omega)$, qui est défini comme étant l'inverse de la permittivité électrique complexe. Ce concept a été introduit par NG. McCrum [NG. McCrum 67] et PB.Macedo [PB. Macedo 72] et il est décrit par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} M^*(\omega) &= \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = \frac{1}{\varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)} \\ &= \frac{\varepsilon'(\omega)}{(\varepsilon'(\omega))^2 + (\varepsilon''(\omega))^2} + j \frac{\varepsilon''(\omega)}{(\varepsilon'(\omega))^2 + (\varepsilon''(\omega))^2} \end{aligned} \quad (2.10)$$

La représentation des variations des parties réelle et imaginaire du module électrique, permet de s'affranchir des phénomènes de conduction, pour faire mieux apparaître les relaxations de polarisation interfaciale et les distinguer du phénomène d'injection.

Dans ce travail, nous avons réalisé les mesures d'impédances à température ambiante à l'aide d'un pont d'impédance HP 4192A, en faisant varier la fréquence entre 10 Hz et 10 MHz pour une tension appliquée de 50 mV.

2.2.2. La méthode des Courants de Décharges ThermoStimulés (CDTS)

Cette méthode est basée sur la dépolarisation de l'échantillon par activation thermique. L'échantillon chargé, est court-circuité à travers un pico-ampèremètre. L'échantillon est chauffé linéairement dans le temps avec une vitesse constante. A l'instant $t = 0$ s on commence simultanément le chauffage et la mesure de courant.

Le courant mesuré est dû à la relaxation des charges piégées et/ou à la désorientation des dipôles sous l'effet de la température. Bucci et al [C. Bucci 64] proposent l'expression suivante pour le courant :

$$J(T) = A \exp \left[-\frac{E_a}{kT} - \frac{b}{v\tau_0} \int_0^T \exp \left(-\frac{E_a}{kT'} \right) dT' \right] \quad (2.11)$$

E_a est l'énergie d'activation, k est la constante de Boltzmann, b est une constante, v est la vitesse de chauffage (degrés/min) et τ_0 est le temps de relaxation à T_0 .

A est un facteur pré-exponentiel constant qui a pour expression :

- $A = \frac{N m}{\tau_0}$, dans le cas où le courant est dû à une désorientation dipolaire ($b = 1$).

N est la densité volumique de dipôles, $m = q \delta$ est le moment dipolaire, et δ est la profondeur de pénétration des charges dans l'isolant depuis sa surface.

- $A = \frac{\mu e^2 \delta^2 n_{t_0}^2 \tau}{2 \varepsilon D \tau_0}$, dans le cas où le courant est dû au dépiégeage de charges ($b = 2$).

Avec :

- μ : masse volumique de l'isolant,
- e : la charge élémentaire,
- D : épaisseur de l'échantillon,
- ε : permittivité électrique du matériau,
- n_{t_0} : valeur initiale du nombre de pièges occupés par unité de volume,
- τ : durée de vie d'un électron libre.

La méthode du CDTS donne des informations sur les processus de relaxation qui

apparaissent dans les polymères. Elle permet de déterminer l'énergie d'activation et les niveaux énergétiques des pièges [C. Bucci 64]. Les spectres de CDTs présentent généralement plusieurs pics ou bandes indiquant les différents processus qui peuvent avoir lieu dans l'échantillon [O. Köysal 06]. Deux processus sont alors fréquemment rencontrés ; celui dû à la désorientation des dipôles permanents et celui dû à la libération des charges piégées qui peuvent être des charges intrinsèques ou injectées au niveau des électrodes lors de l'application d'un champ extérieur. Les pics de courant dus à la relaxation dipolaire apparaissent généralement à des températures plus basses que ceux dus au dépiégeage des charges.

Pour les mesures CDTs, des électrodes (en laque d'argent) de diamètre 3 cm sont déposées sur les deux faces de l'échantillon. Celui-ci est préalablement conditionné par une polarisation sous une haute tension V_p à la température de polarisation T_p pendant un temps t_p . Puis il est refroidi jusqu'à la température ambiante T_0 , toujours sous V_p , avant d'être mis en court-circuit. Les mesures sont ensuite réalisées en chauffant l'échantillon progressivement jusqu'à une température $T > T_p$, pour activer thermiquement les charges présentes dans le polymère et faire apparaître les courants CDTs (figure.2.6).

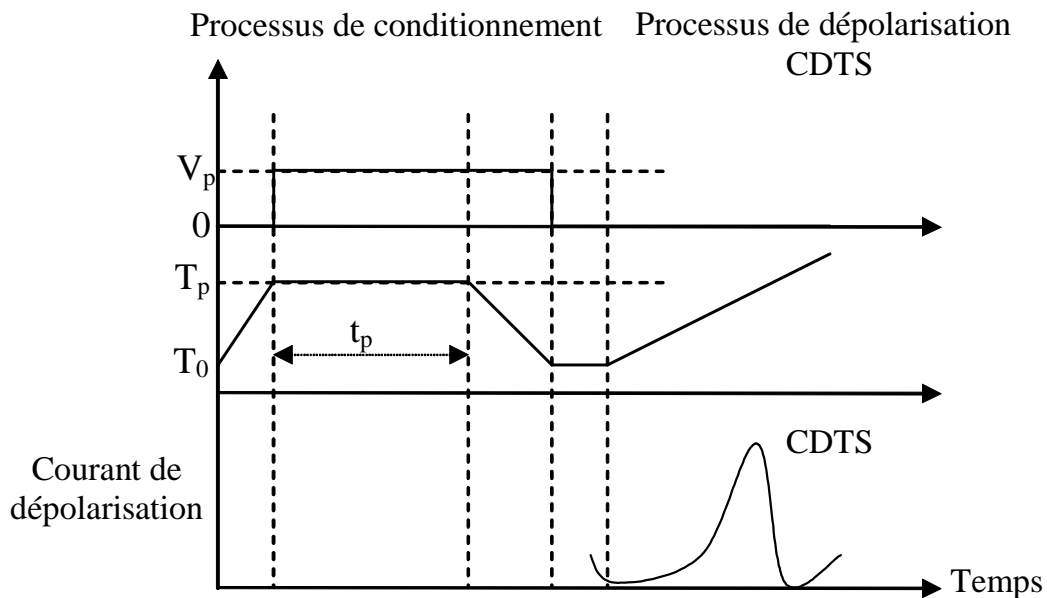


Figure.2.6 : Différentes étapes d'une expérience de CDTs

La technique des CDTs permet donc d'observer par activation thermique tous les phénomènes de relaxation des charges et/ou des dipôles (permanents ou induits). Cependant, il est impossible par cette méthode de distinguer les effets de polarisation des effets de charges réelles.

La CDTs ne fournit donc pas de renseignements sur la répartition spatiale des charges mais une estimation de la quantité globale des charges réelles car certaines recombinaisons locales ne donnent pas lieu à des courants décelables. Par contre les effets de la température sur la désorientation dipolaire sont vus dans leur totalité. Cette technique s'avère donc particulièrement sensible à la polarisation.

2.2.3. Mesure des caractéristiques courant-tension

La mesure de la caractéristique courant-tension $I(V)$ d'un polymère peut contribuer à l'identification du mécanisme de conduction prépondérant aux différents niveaux du champ électrique appliqué [J. Matallana 01]. Cette caractéristique est obtenue en mesurant le courant permanent qui s'établit après application d'une tension.

Afin de minimiser les effets de bords, un montage avec électrodes et anneau de garde est utilisé. Le montage qui a servi lors de ces mesures est schématisé sur la figure suivante (figure.2.7).

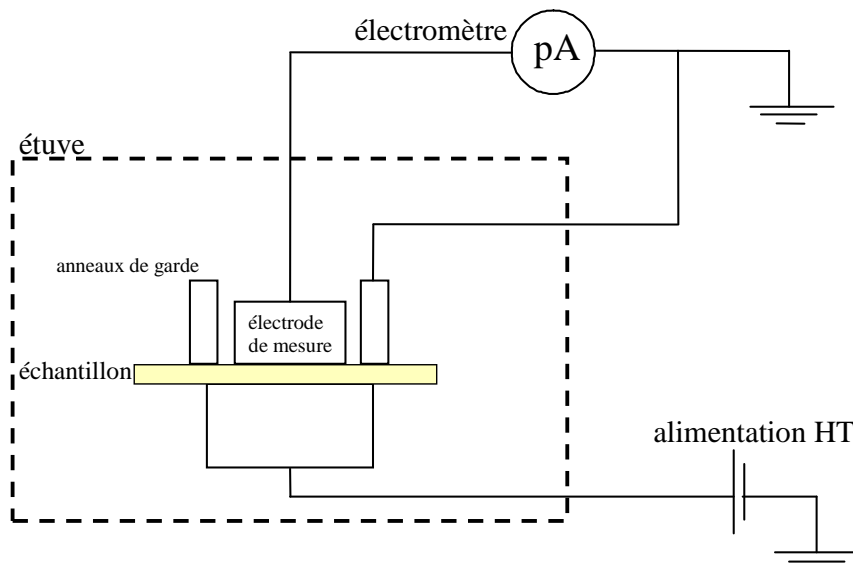


Figure.2.7 : Montage expérimental de mesure de la caractéristique courant-tension

La mesure du courant de conduction n'est pas instantanée. Elle est effectuée sur une durée suffisamment grande pour que le régime stationnaire soit atteint. Dans notre cas, la tension continue V est appliquée à l'électrode inférieure et les mesures de courant s'effectuent alors entre l'électrode supérieure et la masse à l'aide d'un électromètre Keithley 610 B (gamme de mesure jusqu'à 10^{-13} A). La même procédure de mesure est appliquée pour différentes tensions, jusqu'à obtenir la caractéristique courant-tension.

2.3. Méthodes de caractérisation structurale

2.3.1. La spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule ayant un moment dipolaire permanent ou induit. C'est la création d'états excités vibrationnels dans la molécule (sous l'effet d'un rayonnement absorbé) qui est la cause de l'émission infra rouge, caractéristique de la nature des liaisons atomiques. Son intérêt réside dans le fait que chaque spectre constitue une signature caractéristique des fonctions chimiques présentes dans les échantillons analysés. Le domaine spectral correspondant aux énergies de vibration des molécules se situant entre 2,5 et 25 μm (nombre d'onde compris entre 4000 et 400 cm^{-1}), l'absorption d'un rayonnement IR dans cette gamme de longueur d'onde affecte les niveaux énergétiques inter-atomiques. Il s'en suit l'apparition de différentes bandes d'absorption, chacune d'elles associée à un mode de vibration donné. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques, permettant d'identifier les fonctions présentes au sein de ce matériau.

Quand, pour des raisons diverses (échantillons de forte absorbance, trop épais...), il est difficile d'effectuer des mesures par transmission, on a recourt aux mesures par réflexion et principalement celles basées sur la réflexion totale atténuée (ATR, Attenuated Total Reflectance). Cette technique se révèle particulièrement intéressante lorsqu'on veut caractériser la surface de l'échantillon. Son principe repose sur la mesure de la perte d'intensité d'un faisceau IR qui a subi plusieurs réflexions totales à l'interface entre l'échantillon à analyser et un cristal d'indice de réfraction élevé (figure.2.8).

A chaque réflexion le faisceau, qui pénètre sur une faible profondeur de l'échantillon via une onde évanescente, est réfléchi sans perte d'intensité; sauf pour des longueurs d'onde spécifiques, où ces réflexions sont fortement atténuées. Ces longueurs d'onde sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Il est également possible de quantifier la concentration du groupe chimique responsable de cette absorption via une mesure précise de l'absorbance après étalonnage.

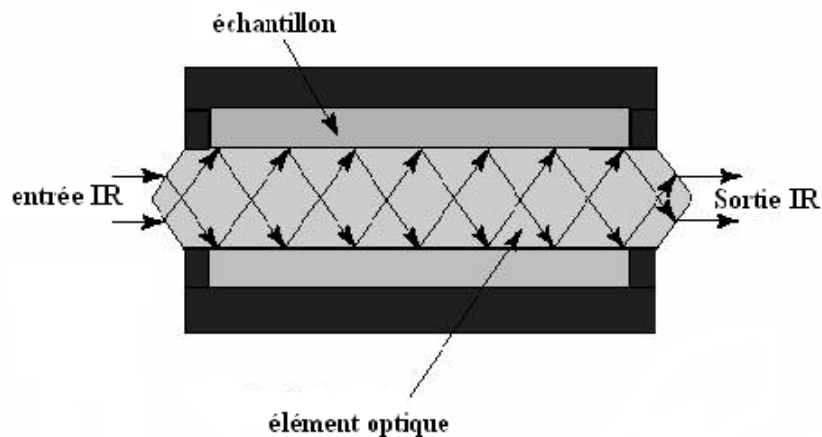


Figure.2.8 : Schéma de Principe de la réflexion totale atténuée

2.3.2. La réflectométrie X

La réflectométrie X est une technique de caractérisation non destructive qui permet dans le cas de systèmes multicouches par exemple de déterminer les différentes épaisseurs (comprises entre 5 et 500 nm), avec une précision de 0,1 à 1 %, de même que la rugosité interfaciale. Elle peut également servir à différencier les états amorphes et cristallins pour des échantillons pouvant présenter les deux états. Plus généralement, la réflectométrie X permet une caractérisation superficielle et en profondeur des échantillons : détermination de la rugosité d'une surface [E. Tollens 08] ainsi que son état d'oxydation (via la détermination précise des angles critiques) [C. Zerrouki 04]. Dans notre cas, cette technique sera utilisée pour caractériser les parties superficielles comme enterrées des échantillons polymères réalisés, à partir des relevés de la répartition angulaire de l'intensité diffusée.

2.3.2.1. Description du dispositif expérimental

Le réflectomètre X utilisé dans ce travail, dont une vue d'ensemble est présentée sur la figure.2.9, a été conçu et réalisé au Laboratoire de Physique du Conservatoire National des Arts et Métiers à Paris (LP-Cnam) [C. Zerrouki 03]. Il est constitué de deux platines goniométriques concentriques supportant deux bras mécaniques. Sur l'un est fixée la source et sur l'autre un détecteur. Les deux platines du goniomètre peuvent être mises en mouvements indépendamment l'une de l'autre. Le porte échantillon a cinq degrés de libertés : trois translations, selon les trois directions de l'espace, une rotation autour de l'axe vertical et un "berceau" goniométrique permettant une inclinaison de l'échantillon perpendiculairement au plan d'incidence (jusqu'à 5°). Une électronique de commande gère l'ensemble des mouvements des différentes platines.

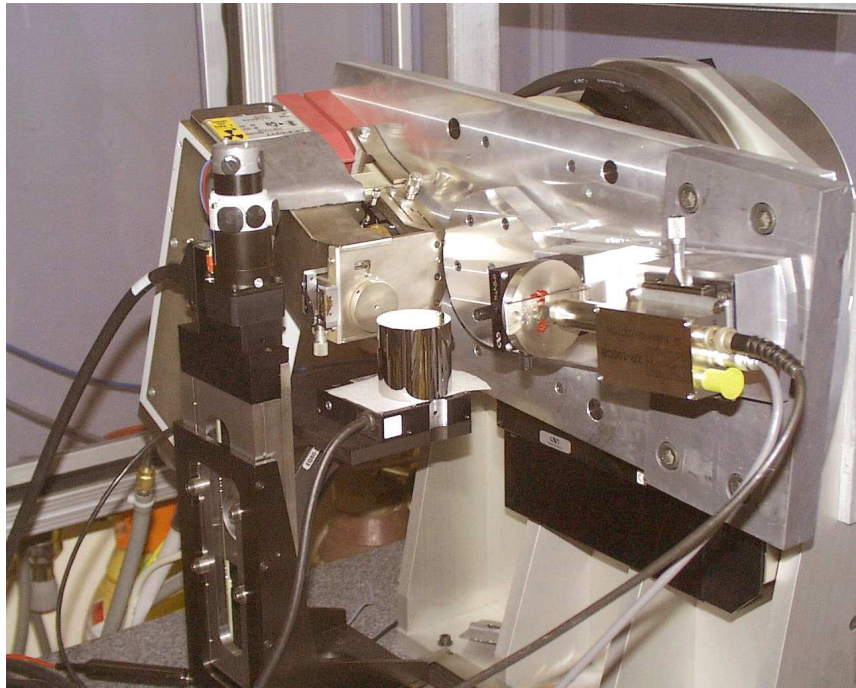


Figure.2.9 : Vue d'ensemble du réflectomètre X du LP-Cnam

Le rayonnement utilisé est issu d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre associé à un monochromateur (cristal de silicium). Initialement, ce rayonnement est constitué de trois raies principales $k_{\alpha 1}$, $k_{\alpha 2}$ et k_{β} qui se superposent à un rayonnement continu (rayonnement de freinage). Après réflexion sur le monochromateur, seules les deux premières raies séparées spatialement sont présentes. Un filtrage spatial au moyen d'une

lame permet alors, en supprimant la composante $k_{\alpha 2}$, d'obtenir un faisceau incident monochromatique (composé de la seule raie $k_{\alpha 1}$) d'une longueur d'onde de 0,154 nm.

2.3.2.2. Les différents modes de mesure

La possibilité d'un mouvement découplé pour les deux platines goniométriques du réflectomètre X, permet de réaliser différentes configurations expérimentales lors de la caractérisation des échantillons. Trois modes d'explorations sont couramment utilisés en complémentarité : le mode rocking-curve, la réflexion spéculaire et le mode détecteur scan. Expérimentalement, la différence entre ces modes réside dans les valeurs prises au cours de l'analyse par les angles d'incidence θ et d'observation (ou de diffusion) α . (figure.2.10).

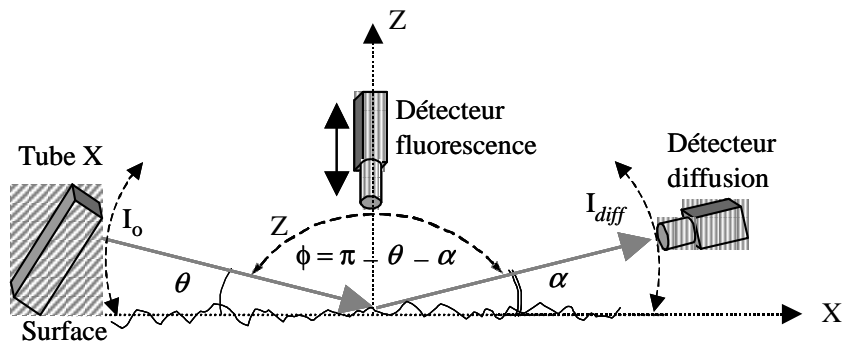


Figure.2.10 : Schéma de principe du réflectomètre X et notations angulaires (θ angle d'incidence et α angle d'observation ou de diffusion)

La différence entre les trois modes d'analyse se traduit, d'un point de vue théorique, par des explorations de domaines distincts dans l'espace réciproque, c'est à dire par les valeurs prises par le vecteur transfert de quantité de mouvement \vec{q} (appelé également vecteur diffusion). Ce dernier est défini comme étant la différence entre le vecteur d'onde diffusé \vec{k}_d et le vecteur d'onde incident \vec{k}_i (figure.2.11.a). Le vecteur \vec{q} est généralement décomposé suivant deux axes orthogonaux de manière à définir deux composantes :

$$q_{//} = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos(\alpha) - \cos(\theta)) = q_x, \text{ suivant une direction parallèle à la surface analysée, la}$$

projection du vecteur de transfert sur l'axe (ox).

$$q_{\perp} = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin(\alpha) + \sin(\theta)) = q_z, \text{ suivant une direction perpendiculaire, la projection du}$$

vecteur de transfert sur l'axe (oz).

Les mesures seront ainsi représentées puis interprétées suivant l'une ou l'autre composante. Afin d'illustrer la variation de ces deux composantes, nous avons considéré quelques exemples d'explorations usuelles, pour lesquelles nous avons représenté q_{\perp} en fonction de $q_{//}$ tout au long des explorations (figure.2.11.b).

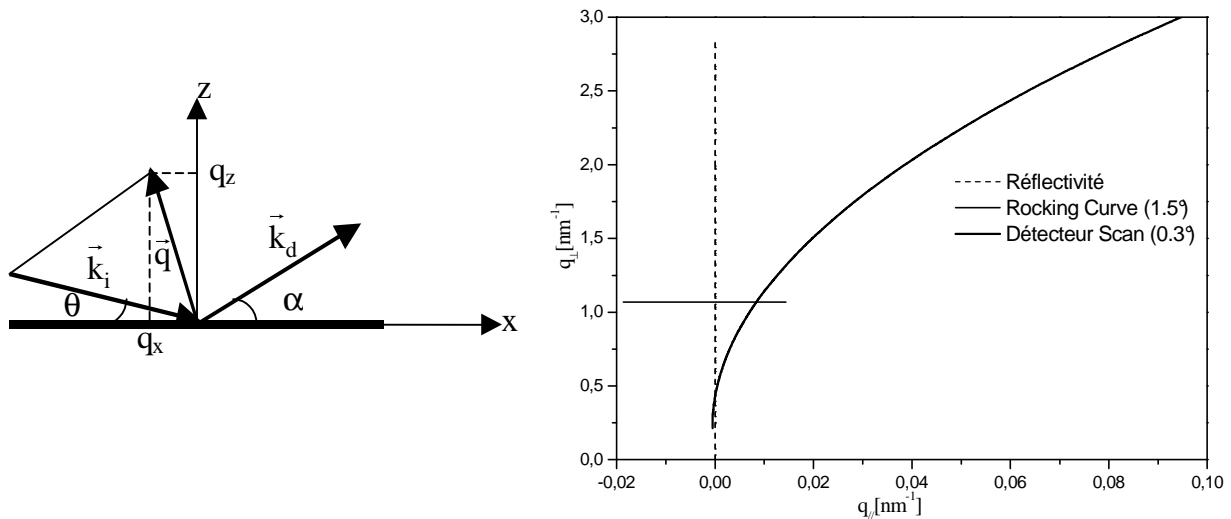


Figure 2.11 : a) Représentation du vecteur transfert de quantité de mouvement \vec{q} et de ses deux composantes q_{\perp} et $q_{//}$. b) Exemples de variation de q_{\perp} en fonction de $q_{//}$, pour les trois types d'explorations (réflectivité, détecteur scan et rocking-curve)

Une description des trois modes d'analyse est résumée dans ce qui suit :

- **Mode détecteur scan :** dans ce cas, la source est maintenue fixe sous une incidence rasante θ donnée, pendant que l'intensité diffusée est relevée en fonction de l'angle α d'observation. A titre d'exemple, un relevé correspondant à ce mode d'analyse, réalisé pour une surface métallique, est donné sur la figure.2.12.a. On y

observe le pic spéculaire (pour $\alpha = \theta$), et un pic de diffusion particulière (dit pic de Yoneda) à l'angle critique θ_c du matériau [M. Brunel 96][Y. Yoneda 63].

- **Mode Rocking curve** : il est caractérisé par un angle entre la source et le détecteur maintenu constant au cours du mouvement. Une allure typique pour ce mode est illustrée par l'exemple de la figure.2.12.b. Outre le pic spéculaire, cette figure se caractérise par la présence de deux pics de diffusion, à l'angle critique et à une position symétrique par rapport au spéculaire.

- **Mode Réflectivité** : dans ce cas, les angles d'incidence est de diffusion restent égaux tout au long de l'exploration. L'allure typique pour ce type de mesures est représentée par la figure.2.13. Pour les incidences très rasantes ($\theta < \theta_c$), le rayonnement incident ne pénètre pratiquement pas ; il est donc totalement réfléchi. Pour les incidences plus élevées ($\theta > \theta_c$), le rayonnement incident pénètre d'avantage la matière conduisant à une plus forte absorption, d'où la baisse de l'intensité réfléchi.

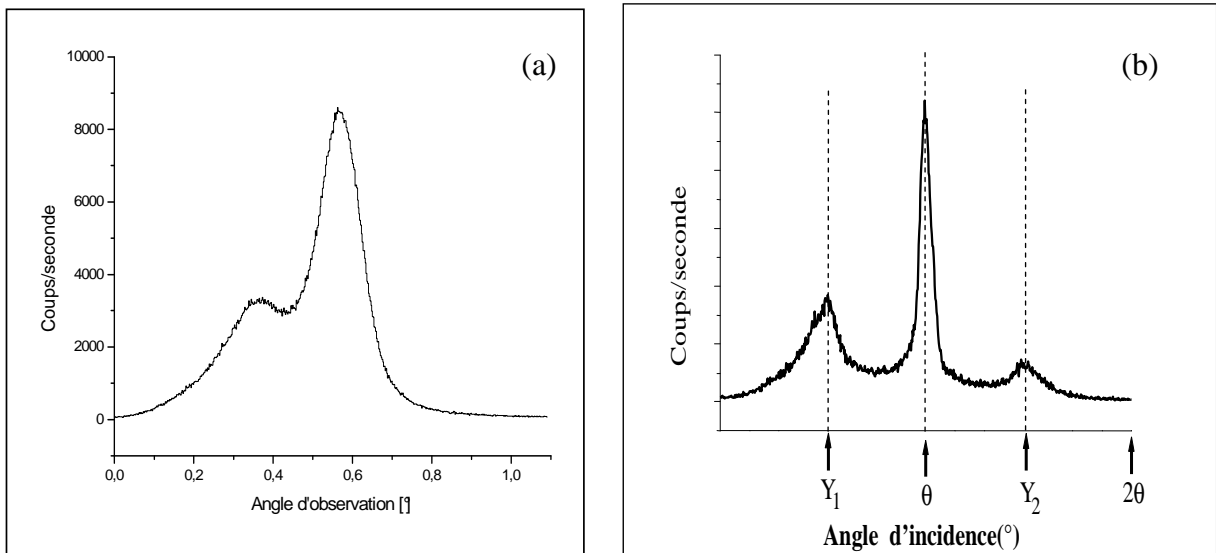


Figure.2.12 : Exemple de relever de l'intensité diffusée par une surface métallique.

a) mode Détecteur Scan à $\theta = 0.55^\circ$ avec $\theta_c = 0.36^\circ$;

b) mode Rocking Curve ($Y_1 = \theta_c$, $Y_2 = 2\theta - Y_1$)

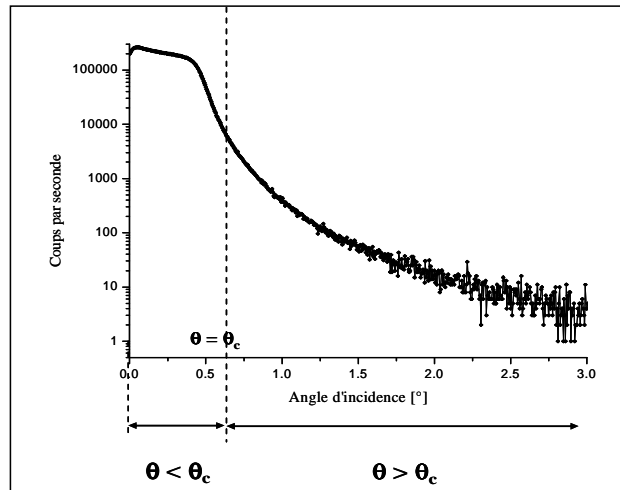


Figure.2.13 : Exemple de relevé en mode réflexion spéculaire

2. Identification des constituants du polymère

Le matériau objet de cette étude est un polymère obtenu à partir du mélange de deux produits liquides commerciaux, une résine époxyde et un durcisseur, dans les conditions normales de pression et de température.

Afin de s'assurer de l'homogénéité du mélange, un agitateur magnétique est utilisé pendant les cinq premières minutes. Ensuite, le produit obtenu est coulé dans un moule dont la disposition est choisie, horizontale ou verticale, en fonction des expériences envisagées (figure.2.14). Après solidification complète du mélange (au bout de 5 jours), nous obtenons des d'échantillons de forme parallélépipédique, dont les dimensions varient selon qu'ils soient destinés aux études optiques ou aux analyses électriques. Avant l'étude des échantillons polymères (solides) obtenus, il nous a paru utile de mener une caractérisation des deux constituants de base (résine et durcisseur).

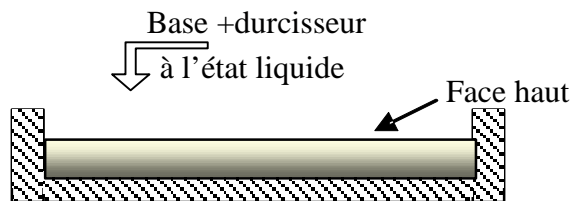


Figure.2.14 : Mode de préparation des échantillons

3.1 Caractérisation de la Résine époxyde

2.1.1. Spectroscopie IR

Tous les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet 510, dans la région spectrale située entre 4000 et 400 cm^{-1} , en mode réflexion totale atténuée (ATR). Tous les enregistrements sont obtenus en moyennant les résultats de 50 spectres.

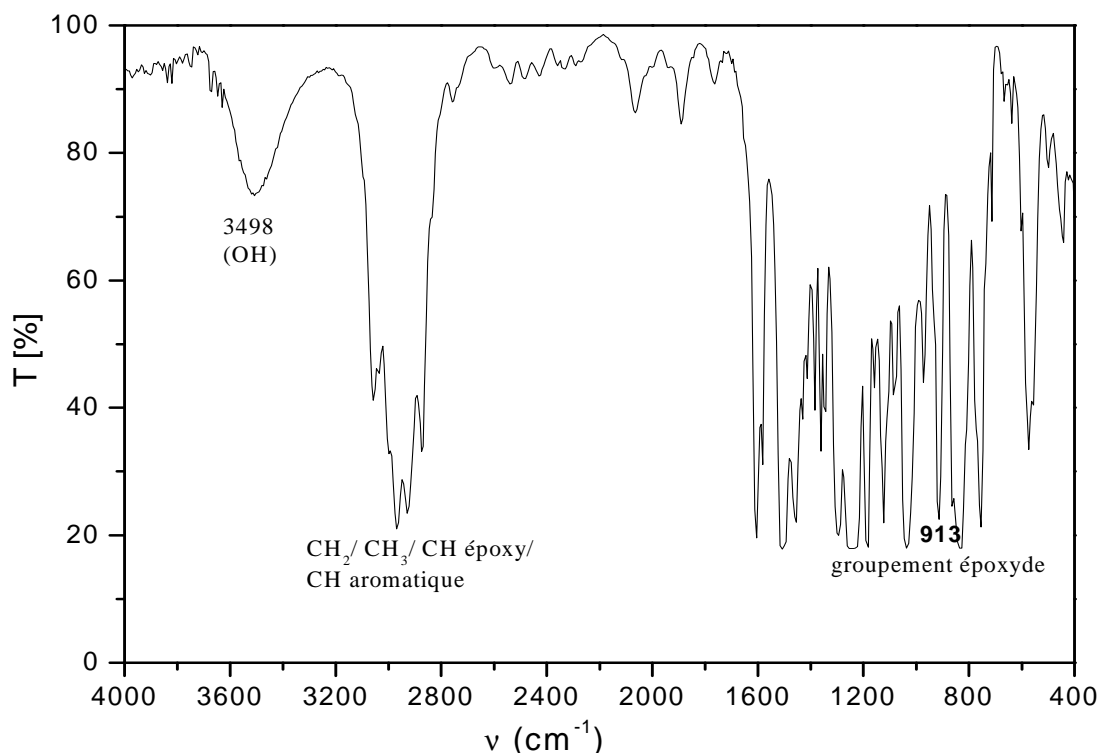


Figure.2.15 : Spectre IR de la résine époxyde

Le spectre IR de la figure.2.15 révèle l'existence :

- d'une bande large à 3498 cm^{-1} , correspondant à la vibration d'élongation du groupement OH,
- de plusieurs bandes vers 3000 cm^{-1} , attribuées aux groupements CH₂, CH₃, CH époxyde et CH aromatique,
- de deux bandes à 1600 et 1400 cm^{-1} , correspondant aux vibrations de la liaison C=C aromatique,
- et d'une bande d'absorption à 913 cm^{-1} correspondant au cycle oxirane [Y. Deng 94].

Ce spectre a donc révélé la présence de groupements époxydes, hydroxyles et phényles au sein du polymère.

2.1.2. Spectrométrie RMN

Nous avons effectué ensuite une étude par spectroscopie RMN du proton et du carbone afin d'avoir plus de renseignements sur la structure de la résine époxyde. Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Bruker DPX avec une fréquence de 400 MHz pour le proton et 100 MHz pour le carbone. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, en prenant le tétraméthylsilane comme référence interne et les constantes de couplages sont mesurées en Hertz. Le solvant utilisé est le chloroforme (CDCl₃).

Le spectre RMN du proton présente plusieurs signaux qui sont rassemblés dans le tableau 1. L'étude de la corrélation proton-proton (COSY), qui s'intéresse aux couplages scalaires ²J, ³J entre noyaux de même nature a permis l'interprétation du spectre du proton.

(dd = doublet dédoublé, s = singulet, t = triplet, m = multiplet)

Tableau.1 : Données RMN ¹H de la résine époxyde

Attribution	δ (ppm)	multiplicité	intensité
CH ₃	1,63	s	6
CH ₂	2,73	dd	2
CH ₂	2,88	t	2
CH	3,32	m	2
CH ₂	3,94	dd	2
CH ₂	4,17	dd	2
CH arom	6,81	d	4
CH arom	7,13	d	4

Nous avons fait ensuite appel à la spectroscopie RMN du carbone 13 ainsi que la RMN bidimensionnelle de corrélation hétéronucléaire (HMQC) (*Heteronuclear Multiple Quantum Coherence*) qui permet de lever les ambiguïtés pour l'attribution des signaux des carbones

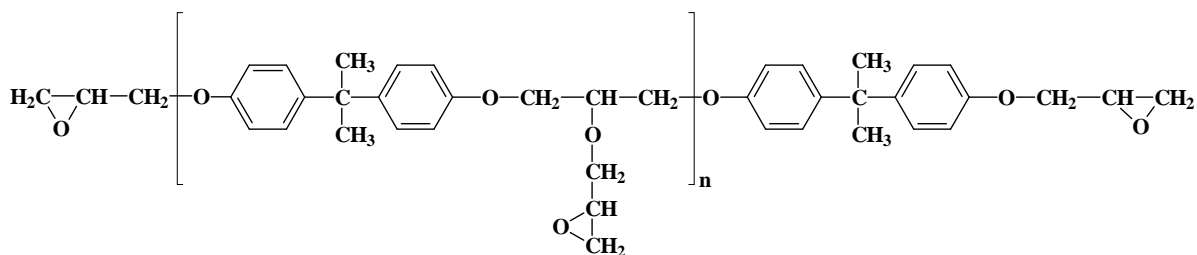
et de mettre en évidence les corrélations entre déplacements chimiques des protons et des carbones portant ces protons. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau.2 : Données RMN ¹³C de la résine époxyde

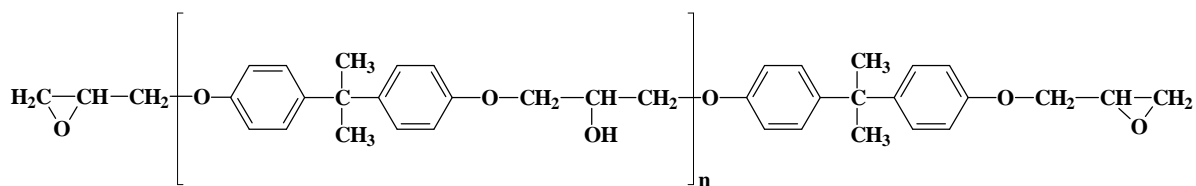
Attribution	δ (ppm)
<u>C</u> H ₃	31,0
<u>C</u> -O	41,7
<u>C</u> H ₂	44,8
<u>C</u> H	50,2
<u>C</u> H ₂	68,7
<u>C</u> H arom	114,0
<u>C</u> H arom	127,8
<u>C</u> arom	143,6
<u>C</u> -O arom	156,3

Toutes ces analyses ont conduit à proposer trois structures qui ont des poids moléculaires (PM) différents :

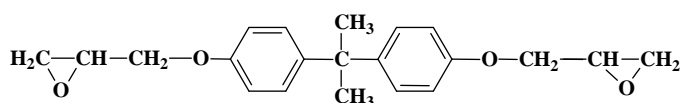
Structure numéro 1 : [C₄₂H₄₈O₈ PM = 680,84 g.mol⁻¹]



Structure numéro 2 : [C₃₉H₄₄O₇ PM = 624,77 g.mol⁻¹]



Structure numéro 3 : [C₂₁H₂₄O₄ PM = 340,42 g.mol⁻¹]



2.1.3. Spectroscopie de masse

Le recours à la spectroscopie de masse comme technique d'analyse complémentaire s'est avéré nécessaire pour pouvoir lever l'indétermination sur la formule de la résine. Nous représentons sur la figure.2.16 le spectre de masse de la résine époxyde.

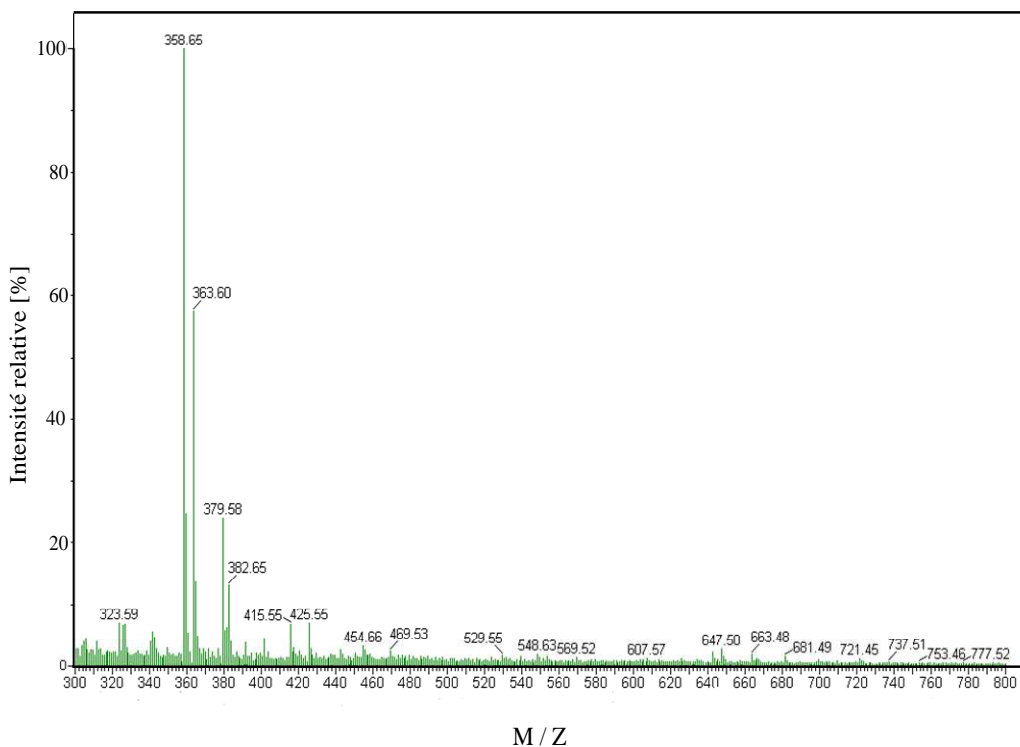


Figure.2.16 : Spectre de masse de la résine

Le bombardement électronique a produit un ion moléculaire de masse $m = 358$ g. Le poids moléculaire de la résine est obtenu en retranchant de m le poids d'un ion NH_4^+ , soit 18 g. le poids moléculaire (PM) est donc égal à 340 g.

Le recoupement des résultats de l'IR, de la RMN et de la spectroscopie de masse nous a permis d'identifier la résine; il s'agit de 2,2-bis(4 - glycidyloxyphényl) propane ($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$) correspondant au composé n°3.

3.2 Identification du durcisseur

Les mêmes techniques d'analyse, que celles utilisées pour identifier la résine, ont été employées pour caractériser le durcisseur. La figure.2.17 représente le spectre infrarouge (moyenne de 50 spectres) du durcisseur, enregistré en mode ATR dans la région spectrale située entre 4000 et 400 cm^{-1} .

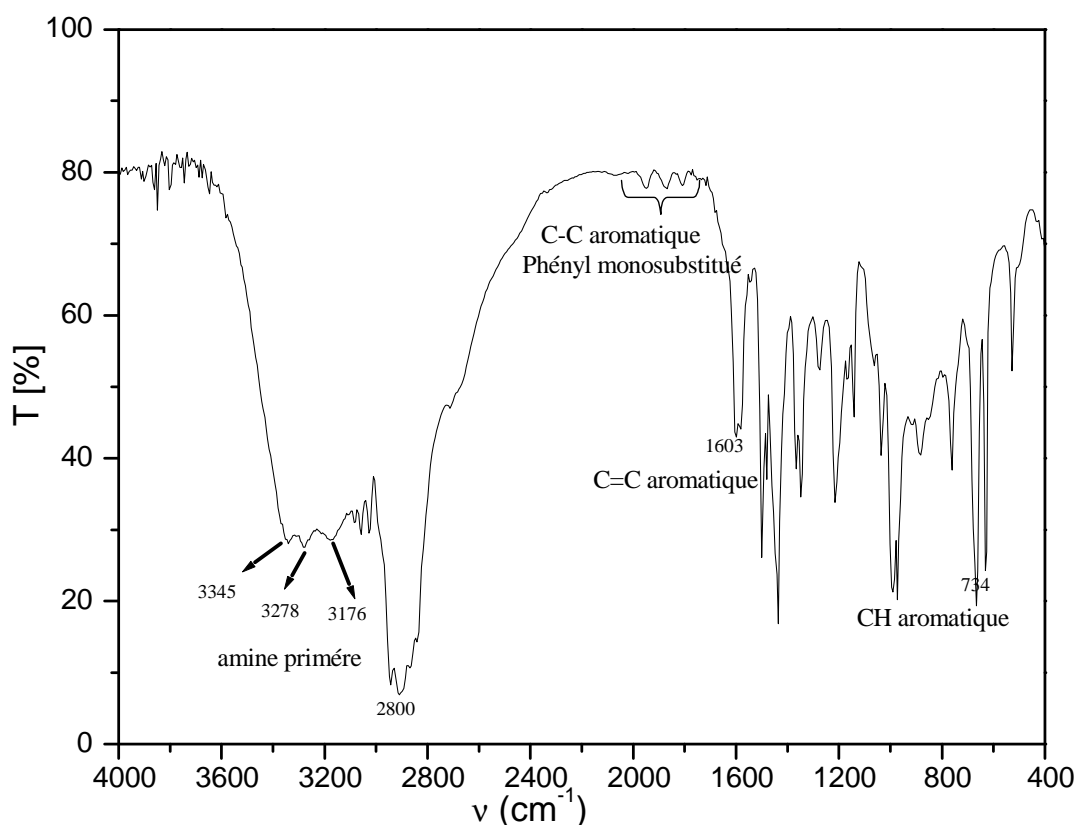


Figure.2.17 : Spectre IR du durcisseur

Ce spectre révèle l'existence :

- d'une bande large composée d'un triplet à 3345, 3278 et 3176 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation $\nu(\text{NH})$ des amines primaires,
- de bandes à 1603 et 1510 cm^{-1} correspondant aux vibrations symétriques et antisymétriques du cycle aromatique para substitué,
- d'une bande vers 825 cm^{-1} caractérisant la vibration de déformation de la liaison $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$.

Le durcisseur contient donc des groupements aromatiques au sein d'amines primaires.

Nous avons effectué ensuite une étude RMN du proton et une spectroscopie de masse. Les spectres obtenus sont représentés dans les figures.2.18 et 2.19.

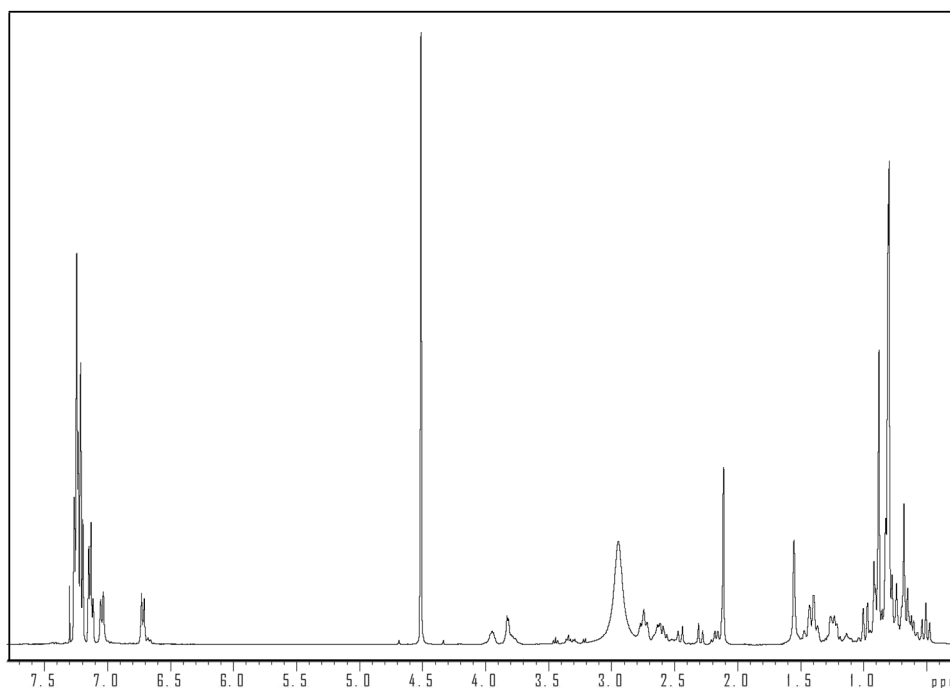


Figure.2.18 : Spectre RMN ^1H du durcisseur enregistré à 400 MHz dans le CDCl_3

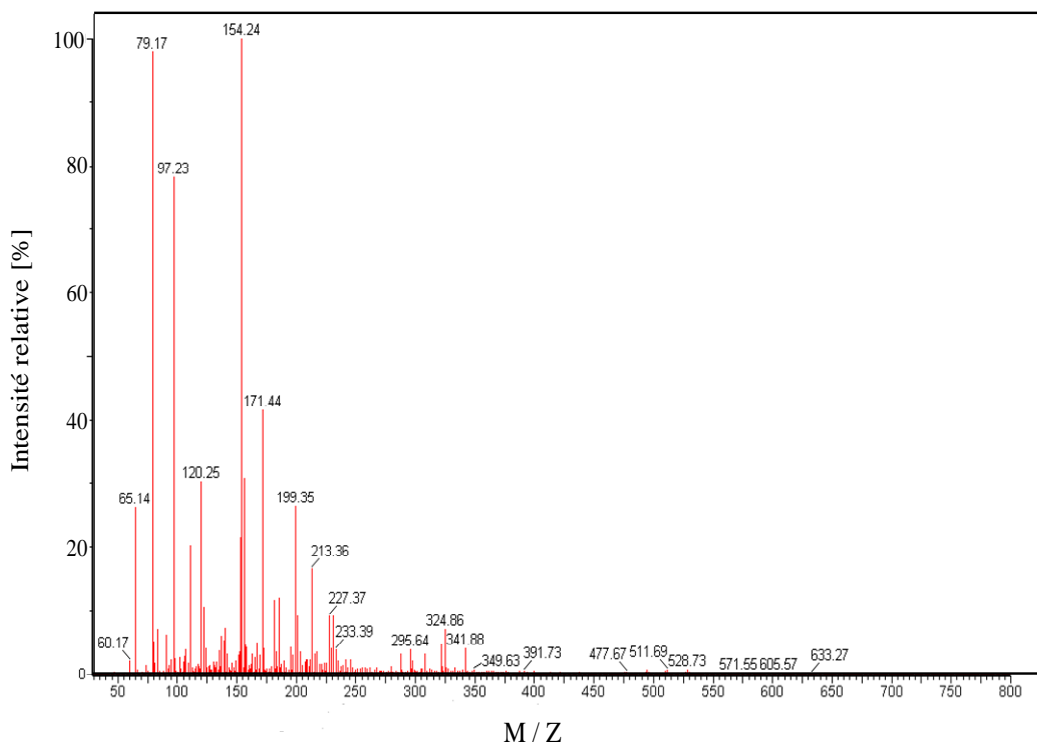


Figure.2.19 : Spectre de masse du durcisseur

Pour des raisons de protection, les fabricants ont généralement recourt à des aditifs dont le seul but est d'éviter l'identification précise, donc la copie, de leurs matériaux. Ceci rend les spectres (aussi bien IR que RMN) complexes et difficilement interprétables. Néanmoins, nous avons pu conclure qu'il s'agit d'une diamine et confirmer la présence de groupements aromatiques.

3.3 Suivi de la réaction de réticulation

Pour obtenir les conditions stochiométriques du mélange, et ainsi avoir un degré de réticulation optimal, nous avons mélangé les matériaux de base dans un rapport massique durcisseur/résine égal 0,7. Nous avons fait le choix de suivre la réaction de réticulation époxyde/amine par spectroscopie IR. Cette technique permet de suivre globalement l'avancement de la réaction en temps réel en détectant l'apparition ou la disparition des groupements fonctionnels du mélange liquide initial jusqu'au début de la solidification. Les spectres IR, enregistrés entre $t = 0$ h et $t = 22$ h, sont présentés sur la figure.2.20.

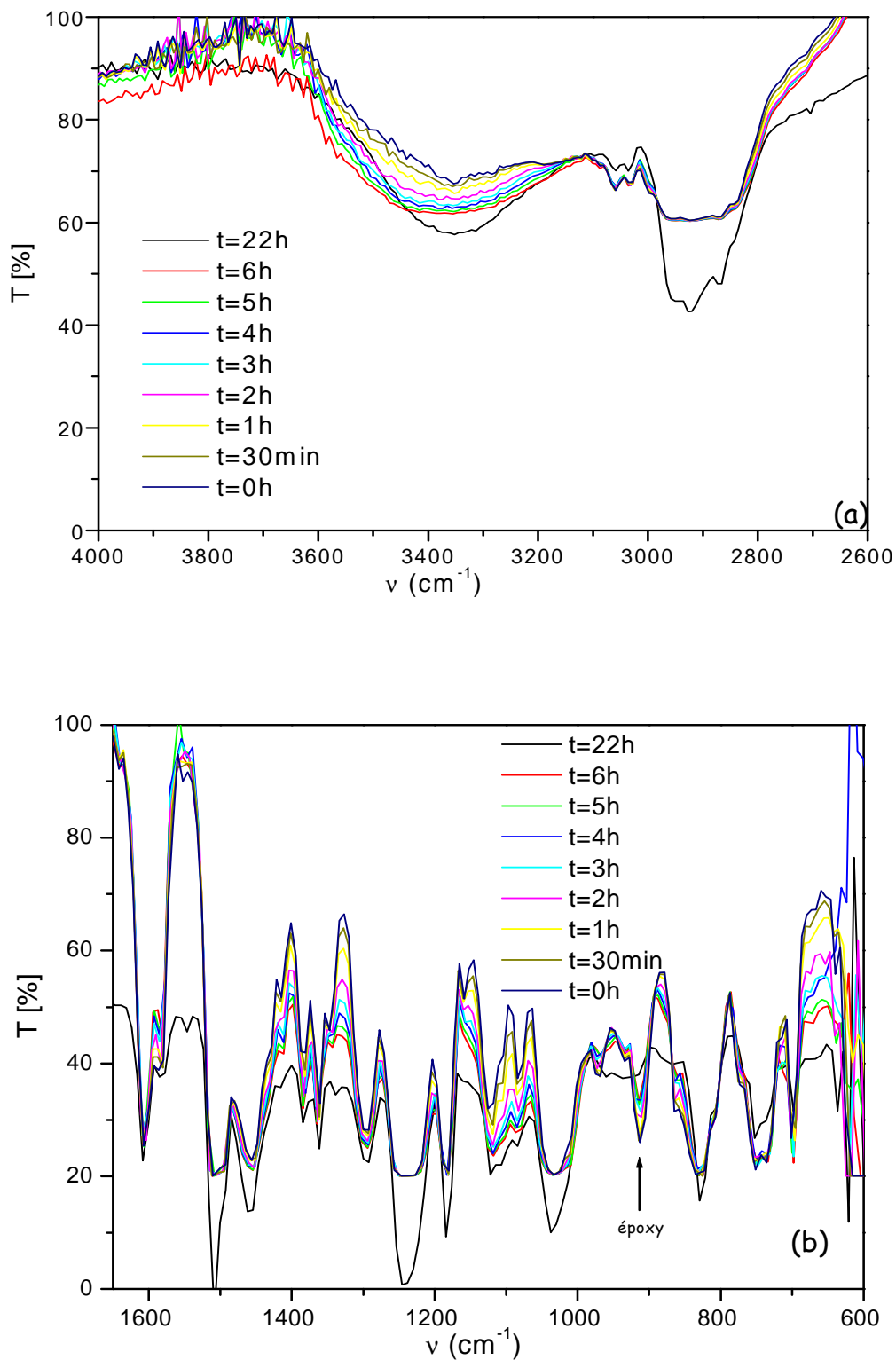


Figure.2.20 : Suivi en FTIR de la réaction de réticulation du polymère entre t = 0 h et t= 22 h. (a) Région spectrale entre 4000 et 2600 cm⁻¹, (b) Région spectrale entre 1650 et 600 cm⁻¹

Sur les spectres de la figure.2.20, nous observons une augmentation des intensités des différentes bandes, ainsi qu'une disparition progressive des groupements époxydes et amines primaires, ce qui confirme que la réticulation a eu lieu.

La réalisation d'échantillons polymères nécessite donc un temps minimum (une vingtaine d'heures) pour que la réticulation puisse avoir lieu. Cependant, nous avons opté pour une durée plus élevée pour nous assurer d'une solidification complète du produit et obtenir des échantillons suffisamment rigides pour être utilisés lors des différentes études optiques et électriques.

3.4 Caractérisation du polymère par spectroscopie infrarouge

Sur la figure.2.21 est représenté le spectre IR du polymère solide.

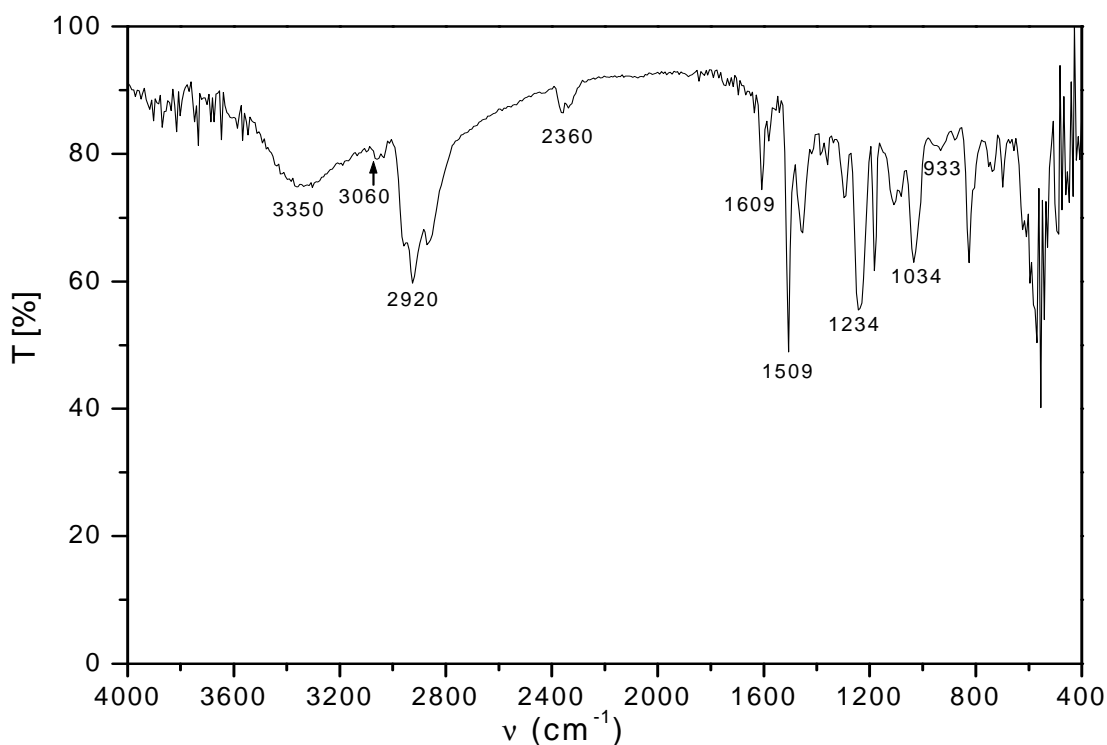


Figure.2.21 : Spectre IR du polymère

Ce spectre révèle l'existence :

- d'une large bande autour de 3350 cm⁻¹ correspondant à la vibration d'élongation ν(OH),
- de bandes à 3060, 3052, attribuées respectivement aux vibrations d'élongation ν(C-H) du cycle époxyde et à la liaison CH aromatique,

- des vibrations symétriques et antisymétriques du cycle aromatique para substitué (entre 1609 et 1509 cm^{-1}),
- 1243 cm^{-1} caractéristique de la liaison C-N aliphatique tertiaire,
- d'un doublet à 2360 cm^{-1} attribué à la liaison C-O du CO_2 de l'air.

Les attributions des autres bandes du spectre IR sont regroupées dans le tableau 3.

Tableau.3 : Attribution des différentes bandes d'absorptions

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attributions	intensité
2960	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ de CH_3 (triplet)	forte
2920	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ de CH_2	forte
2870	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ de CH_2	moyenne
1460	$\delta(\text{C-H})$ de CH_3	moyenne
1356	ν (C-H) alcool secondaire aliphatique	faible
1296	$\nu(\text{C-H})$ de CH_2 du méthylène de $(-\text{CH}_2\text{R})$	faible
1234	δ (C-H) aromatique / $\nu_{\text{as}}(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C})$ et $\nu_{\text{a}}(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C})$ des éthers aromatique	forte
1183	$\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}-\text{C}_{\text{ar}})$	intense
1108	$\nu(\text{C}-\text{O})$ d'un alcool secondaire	faible
1034	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}-\text{C})$ des éthers aromatique / $\delta(\text{C-H})$ aromatique	moyenne
933	ν_{s} (cycle époxyde)	épaulement
825 et 737	γ (C-H) aromatique hors du plan caractéristique de la substitution para	épaulement

3. Conclusion

Nous avons présenté dans la première partie de ce chapitre les différentes techniques de caractérisation physique et physicochimique qui nous ont servi dans ce travail (méthode des courants de décharges thermostimulées, spectroscopie d'impédance, réflectométrie X, spectroscopies IR, de masse et RMN). Ensuite, dans la deuxième partie, l'identification du polymère et de ses constituants a été menée en utilisant en complémentarité les méthodes spectroscopiques d'analyse (masse, IR et RMN). Cette caractérisation de la structure chimique est une étape primordiale car elle permet une meilleure interprétation et compréhension des différents phénomènes qui se produisent dans les échantillons étudiés, et notamment leurs origines, en réponse à une sollicitation électrique ou optique.

Dans le chapitre suivant, une caractérisation électrique du polymère sera menée pour, entre autres, mettre en évidence les différents phénomènes de relaxation des charges piégées dans le matériau, et dont l'importance pourrait compromettre son caractère isolant. Cette investigation sera couplée à une caractérisation "optique" par réflectométrie X. Une connaissance de la (des) structure(s) locale(s) du polymère permettrait de corrélérer les propriétés microstructurales et électriques, en fonction des conditions de fabrication des échantillons.

Chapitre 3 :

*Caractérisation du polymère époxyde
par méthodes électriques et optique*

1. Introduction

Les polymères époxydes forment une classe très importante de matériaux isolants, grâce à leurs excellentes propriétés thermiques et électriques. C'est pour ces raisons qu'ils sont de plus en plus utilisés dans l'industrie en tant qu'adhésif, pour le revêtement des sols, pour l'isolation électrique ou pour la réalisation d'optiques X.

Le polymère époxyde que nous avons étudié a fait l'objet de plusieurs investigations, consacrées à l'étude de ses propriétés électriques, notamment à partir de la Méthode de l'Onde Thermique (MOT) qui permet de quantifier et localiser les charges d'espace dans les isolants [H. Smaoui 00] [H. Germazi 01] [H. Smaoui 03]. Ces travaux ont montré que ce polymère contenait des charges en volume, dès la phase de fabrication et en absence de toute contrainte extérieure. Ils ont également montré que la répartition spatiale des charges d'espace, dépendait principalement du gradient de contraintes mécaniques internes produites lors de la fabrication. La connaissance de la structure de ce type de matériau peut alors contribuer à une meilleure compréhension du comportement électrique, qui est dicté principalement par la quantité de charges, leurs nature et origine ainsi que leur répartition au sein de l'échantillon.

A cet effet, nous avons mené une étude électrique de ce polymère, basée sur la spectroscopie d'impédance et la méthode des courants de dépolarisation thermostimulés (CDTS). A ces deux méthodes, s'est ajoutée la méthode de mesure des caractéristiques courant-tension $I(V)$, qui contribue à une meilleure interprétation des résultats. La caractérisation structurale par réflectométrie X viendra compléter cette étude, en relevant la réponse "optique" (diffusion et réflexion) et en la corrélant au mode de fabrication et donc aux contraintes mécaniques internes : contraintes symétriques (moule vertical) et asymétriques (cas d'un moule horizontal avec une face libre).

2. Caractérisation électrique du polymère époxyde

2.1 Spectroscopie d'impédance

Les polymères époxydes peuvent être utilisés sous tension alternative, il est donc d'un intérêt non négligeable d'étudier leur comportement sous champ alternatif, grâce notamment à la spectroscopie d'impédance.

Lorsqu'un système est soumis à une tension alternative, sa réponse aux différentes fréquences est équivalente à celle d'un circuit composé d'un nombre fini ou infini de résistances, capacités ou inductances ; ce circuit est appelé circuit équivalent.

Afin de déterminer le circuit équivalent du polymère étudié, nous avons réalisé un échantillon plan (à faces parallèles) sur lequel ont été déposées sous vide deux électrodes en or (de 3 mm de diamètre chacune), formant ainsi un condensateur plan.

Nous avons ensuite relevé l'impédance complexe, caractéristique de l'échantillon réalisé. Les résultats obtenus, sont présentés sous forme de diagramme de Cole-Cole sur la figure.3.1.

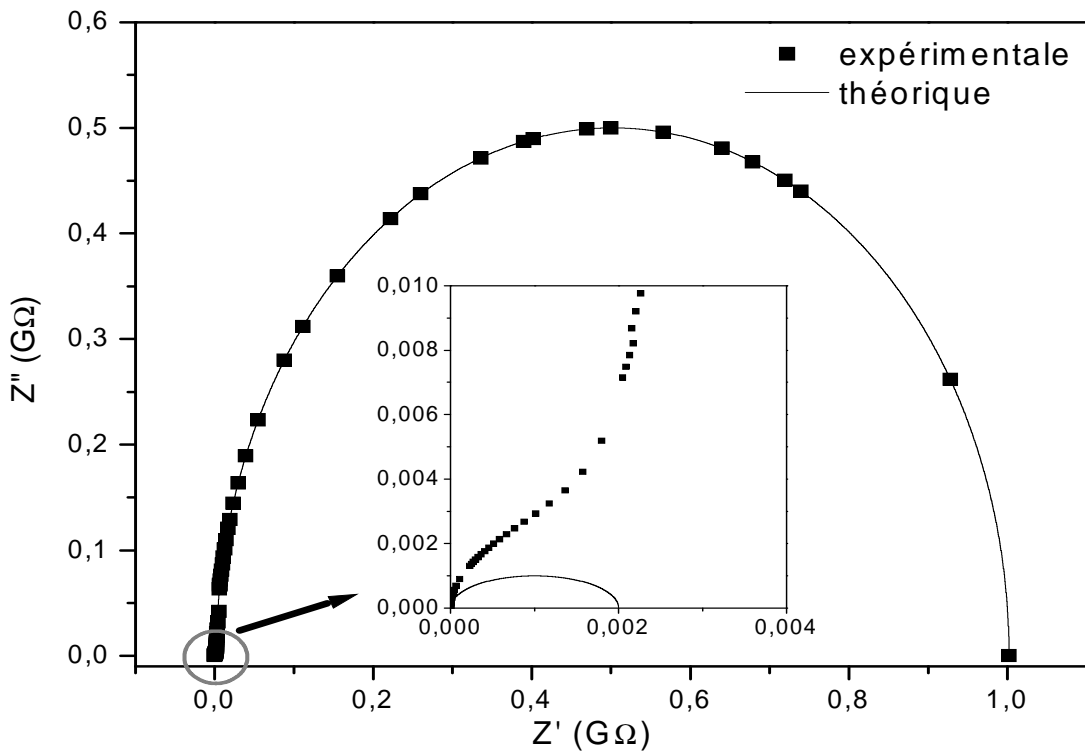


Figure.3.1 : Diagramme d'impédance de Cole-Cole du polymère vierge

Cette figure montre l'existence de deux "demi cercles", une allure révélatrice de la présence de plusieurs phénomènes de relaxation. A l'instar de nombreux auteurs [G. Williams 98], [F. Marai 03] [A. Rihani 04] [A. Rouis 06], nous avons modélisé le circuit équivalent du système par deux sous circuits RC parallèle (figure 3.2) :

Le premier représente le comportement en volume du matériau et le second tient compte des phénomènes prenant naissance aux interfaces.

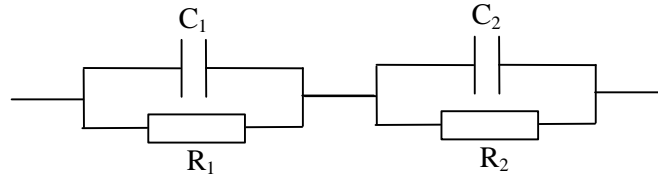


Figure.3.2 : Schéma électrique équivalent du polymère vierge

La représentation dans le plan complexe de l'impédance est alors définie par le vecteur $Z^*(\omega)$ tel que :

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega) = \left[\frac{R_1}{1 + (\omega/\omega_1)^2} + \frac{R_2}{1 + (\omega/\omega_2)^2} \right] - j \left[\frac{R_1 \omega/\omega_1}{1 + (\omega/\omega_1)^2} + \frac{R_2 \omega/\omega_2}{1 + (\omega/\omega_2)^2} \right] \quad (3.1)$$

où $\omega = 2\pi f$ est la pulsation du champ exciteur et $\omega_i = \frac{1}{R_i C_i}$ ($i=1,2$)

Les valeurs de R_1 et R_2 peuvent être déduites directement à partir du diagramme de Cole-Cole (figure.3.1). En effet le premier "demi-cercle" de rayon $R_1/2$ est centré sur $(R_1/2, 0)$ et le deuxième de rayon $R_2/2$ est centré sur $(R_1 + R_2/2, 0)$. Les valeurs de R_1 et R_2 obtenues à partir des paramètres de modélisation sont respectivement $2.10^6 \Omega$ et $10^9 \Omega$.

Le relevé de la partie réelle Z' en fonction de la fréquence (figure.3.3) met en évidence la présence d'une résistance de contact R_0 . Celle-ci est déduite à partir de la partie hautes fréquences de ce relevé : $R_0 = \lim_{\omega \rightarrow +\infty} Z'(\omega)$. La valeur trouvée, $R_0 = 150 \Omega$, est très faible comparée à R_1 et R_2 , ce qui explique la difficulté de pouvoir l'estimer à partir des modélisations précédentes (au regard des incertitudes associées aux deux résistances R_1 et R_2).

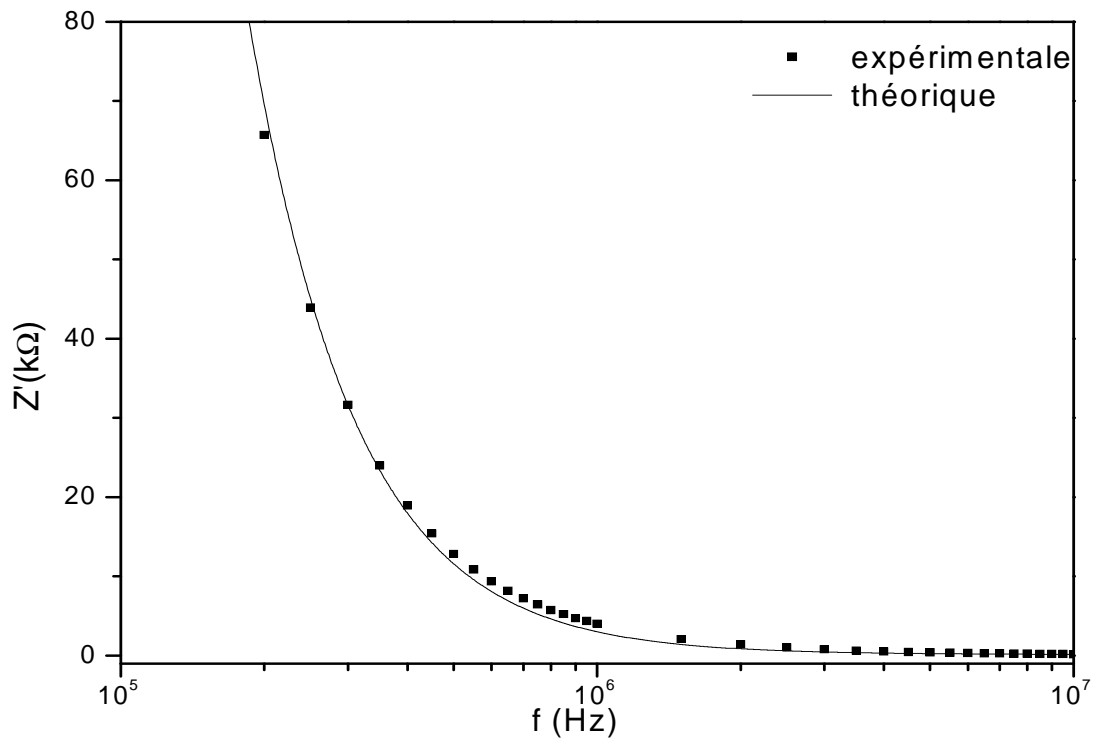


Figure.3.3 : Variation de la partie réelle de l'impédance du système en fonction de la fréquence entre 10^5 et 10^7 Hz

Afin d'étudier les différents phénomènes de relaxation du polymère vierge, nous avons déterminé les variations des parties réelle $\varepsilon'(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ de la permittivité électrique complexe (cf. équations (2.2) et (2.3), chapitre 2). La courbe $\varepsilon' = g(f)$, appelée courbe de dispersion, traduit la capacité du matériau à se polariser sous l'action d'un champ électrique externe, tandis que la courbe $\varepsilon'' = g(f)$, appelée courbe d'absorption, caractérise les pertes générées par les phénomènes de relaxation.

Sur la figure.3.4 nous présentons les variations des parties réelle et imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour un échantillon vierge.

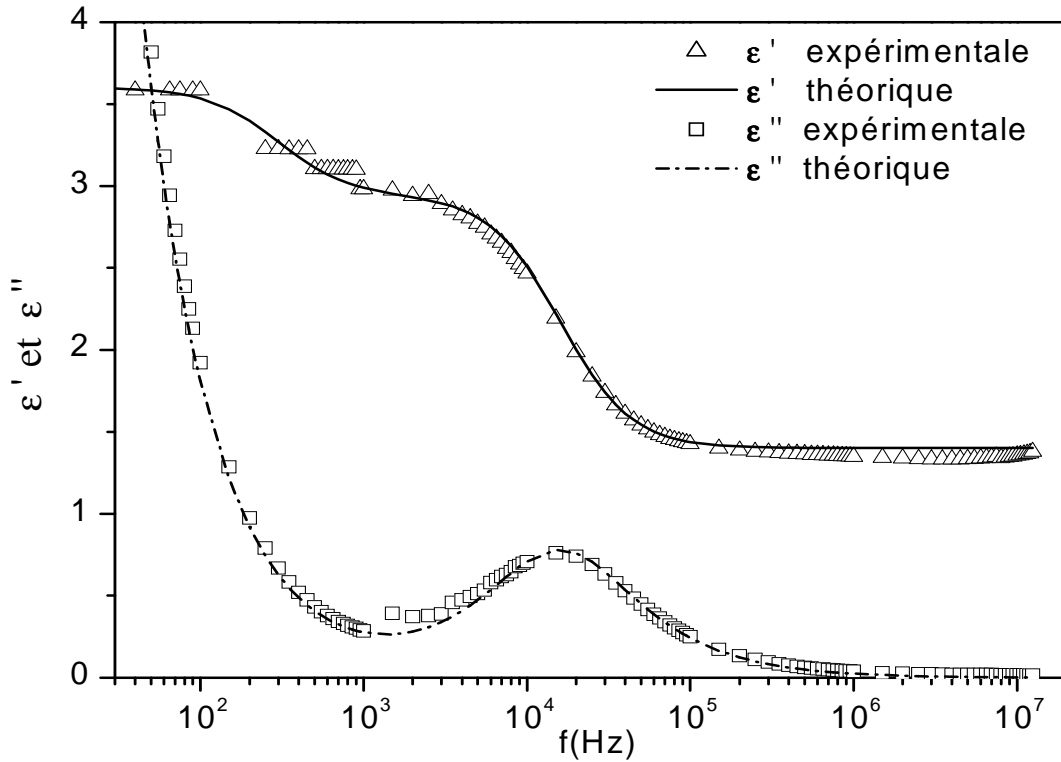


Figure.3.4 : Variations des parties réelle et imaginaire de la permittivité électrique en fonction de la fréquence pour l'échantillon vierge

Le relevé de $\epsilon' = g(f)$ (figure.3.4) met en évidence deux types de relaxation dont la première (à des fréquences inférieures à 1 kHz) est moins prononcée que la seconde ($f > 1$ kHz). Autour de la deuxième relaxation la courbe présente trois domaines différents :

- Une partie sensiblement constante aux basses fréquences, dans cette partie ϵ' est égale à la permittivité statique ϵ_s .
- Une zone de transition avec un point d'inflexion autour de la fréquence 16 kHz, correspondant à la relaxation des dipôles dans le matériau.
- Une zone constante aux hautes fréquences dont la valeur correspond à la valeur limite de la constante diélectrique ϵ_∞ .

Au point d'inflexion de la courbe de dispersion (16 kHz), la courbe d'absorption passe par un maximum à la fréquence de relaxation dipolaire. Cette courbe (figure.3.4) présente pour les faibles fréquences une partie décroissante due au phénomène de conduction dans

le matériau pouvant masquer les processus de relaxations des charges d'espace aux interfaces.

Afin de mettre en évidence ce type de relaxation, il est préférable de discuter non pas les variations de la permittivité, mais celles du module électrique (cf. équation (2.10), chapitre 2). En effet, celui-ci permet d'identifier les processus de relaxation, masqués dans la représentation $\varepsilon'' = g(f)$, par un phénomène de conduction qui prédomine aux basses fréquences.

Dans la figure.3.5 nous avons porté les parties imaginaires du module électrique $M'' = g(f)$ et de la permittivité $\varepsilon'' = g(f)$, dans la gamme de fréquences entre 5 Hz et 1 kHz.

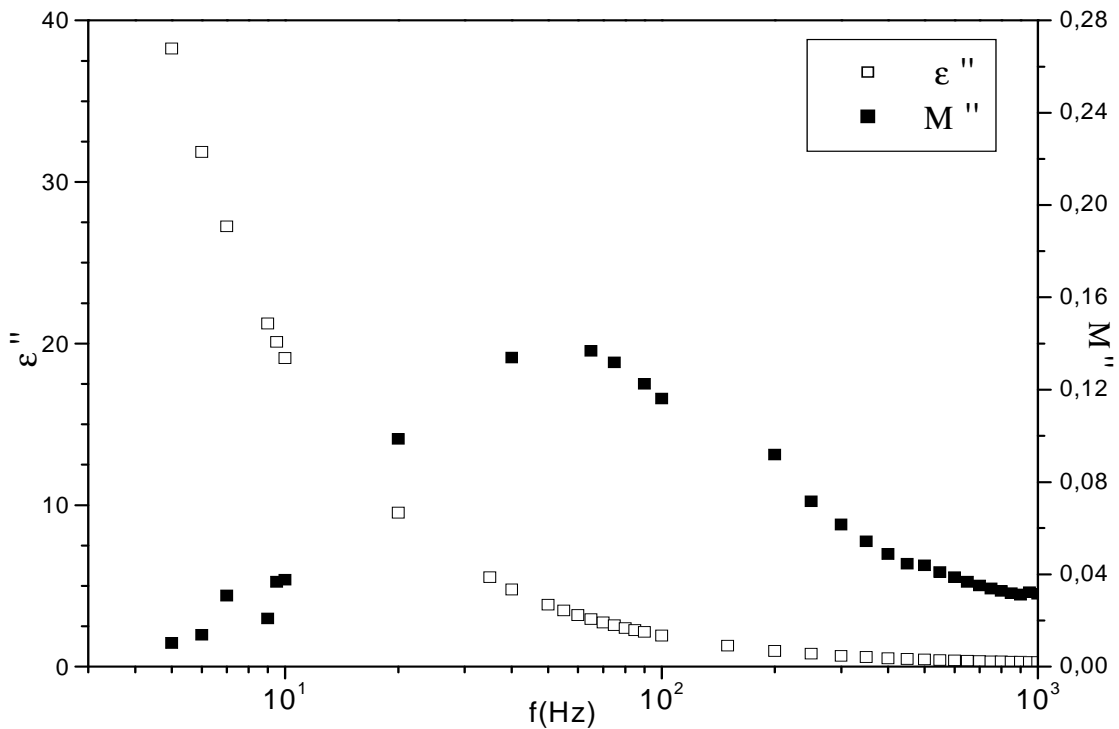


Figure.3.5 : Variations des parties imaginaires de la permittivité et du module électrique en fonction de la fréquence pour l'échantillon vierge

Sur cette figure nous remarquons l'apparition d'un pic clairement résolu autour de 55 Hz qui correspond à la relaxation des charges d'espace présentes aux interfaces. La représentation du module électrique, sous forme de diagramme Cole-Cole (figure.3.6), confirme les précédents résultats, à savoir l'existence de deux types de relaxation.

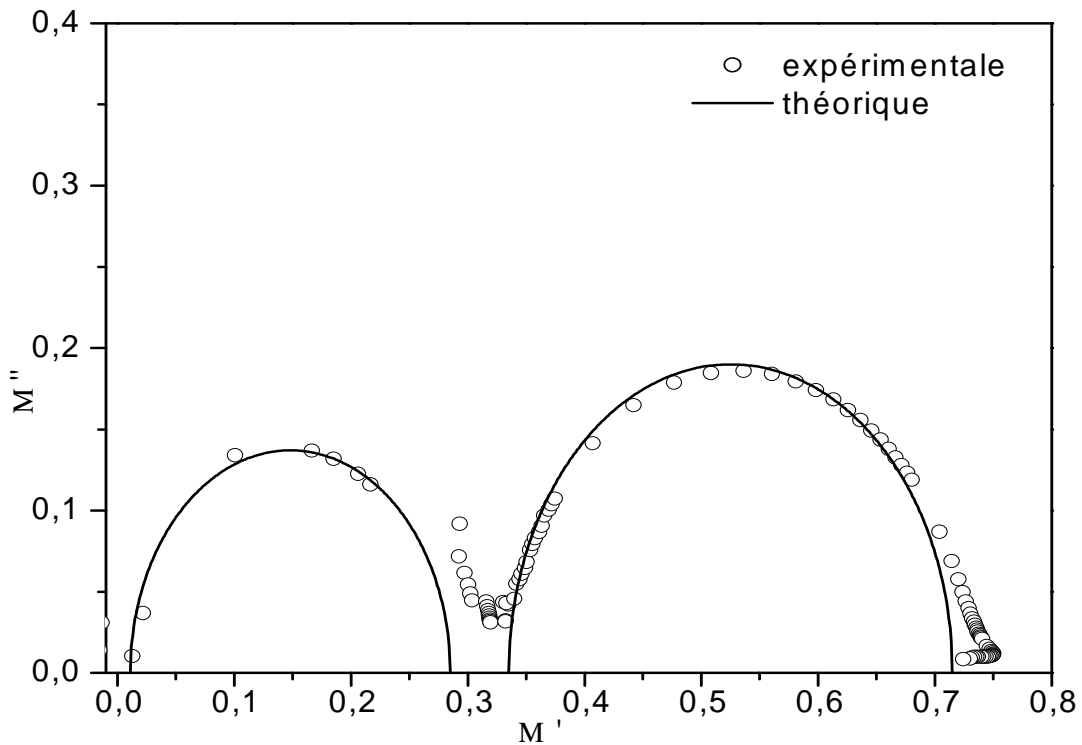


Figure.3.6 : Diagramme Cole-Cole pour l'échantillon vierge

En effet, la variation de la partie imaginaire M'' en fonction de la partie réelle M' (figure.3.6) montre que la réponse diélectrique du polymère peut être modélisée par deux parties circulaires centrées sur l'axe des abscisses, suivant la loi de Debye. Cette allure en deux "cercles" est interprétée par la présence des deux types de relaxations : dipolaires et interfaciales.

On remarque également à travers cette représentation (figure.3.6) une faible divergence aux hautes fréquences, qui est due aux interactions entre les différents dipôles [L.C. Costa 02].

A partir des mesures impédancemétriques et en considérant différents paramètres (permittivité et modules électriques) et différentes représentations, nous avons pu mettre en évidence l'existence de trois phénomènes : la relaxation dipolaire, la relaxation interfaciale et la conduction électrique.

2.2 Caractéristiques courant-tension

Les mesures des caractéristiques courant-tension dans la zone de conduction ohmique, ont pour but de déterminer la valeur de la conductivité électrique du polymère.

Dans cette zone, la courbe caractéristique a un comportement linéaire, car on injecte moins de charges d'espace au sein de l'isolant [K. Dilip 97].

Les caractéristiques courant-tension sont obtenues à partir des mesures réalisées sur un échantillon vierge de dimension $(5 * 5) \text{ cm}^2$ et d'épaisseur 1.7 mm. Sur les deux faces de cet échantillon des électrodes de 3 cm de diamètre, entourées d'un anneau de garde espacé de 0,5 cm, ont été préalablement réalisées (l'ensemble est réalisé en utilisant de la laque d'argent).

Nous représentons, à titre d'exemple sur la figure.3.7, le courant de conduction en fonction du temps pour une tension $V=100 \text{ V}$.

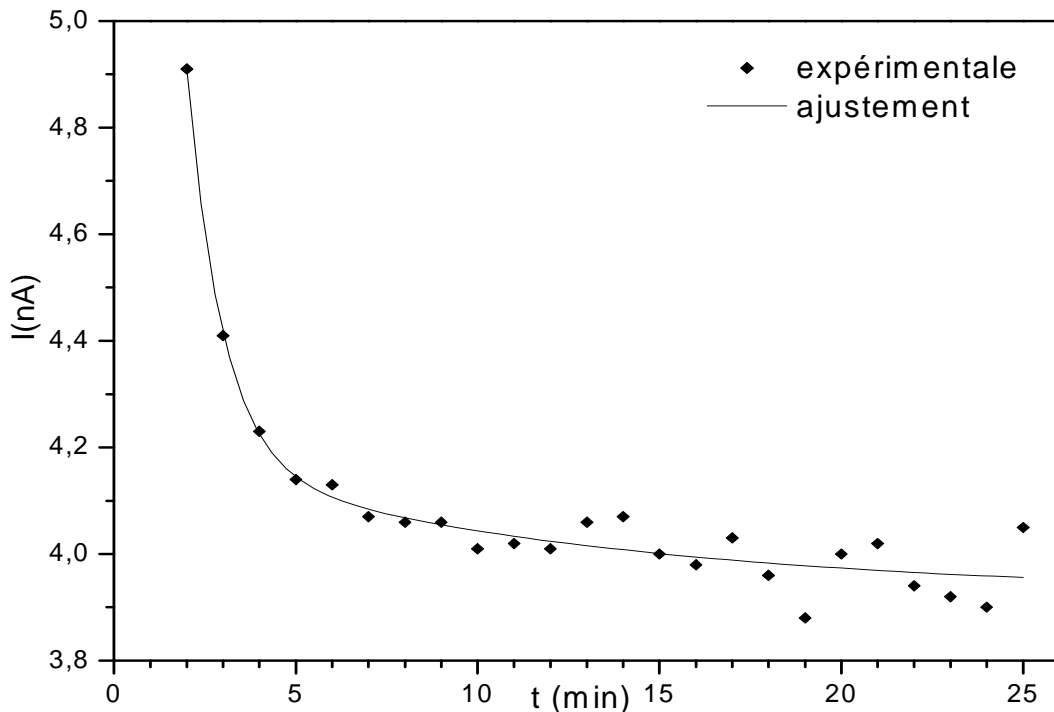


Figure.3.7 : Courant de conduction mesuré pour $V=100 \text{ V}$ dans le polymère époxyde

D'après cette courbe on constate que le régime permanent, caractérisé par un courant moyen sensiblement constant (ici $I \approx 3,98 \text{ nA}$), n'est atteint qu'après 20 mn environ. Des mesures similaires ont été ainsi effectuées pour différentes valeurs de la tension appliquée : 50 V puis de 100 V à 1000 V par pas de 100 V.

La caractéristique courant-tension $I(V)$ ou $J(E)$ obtenue est représentée sur la figure.3.8.

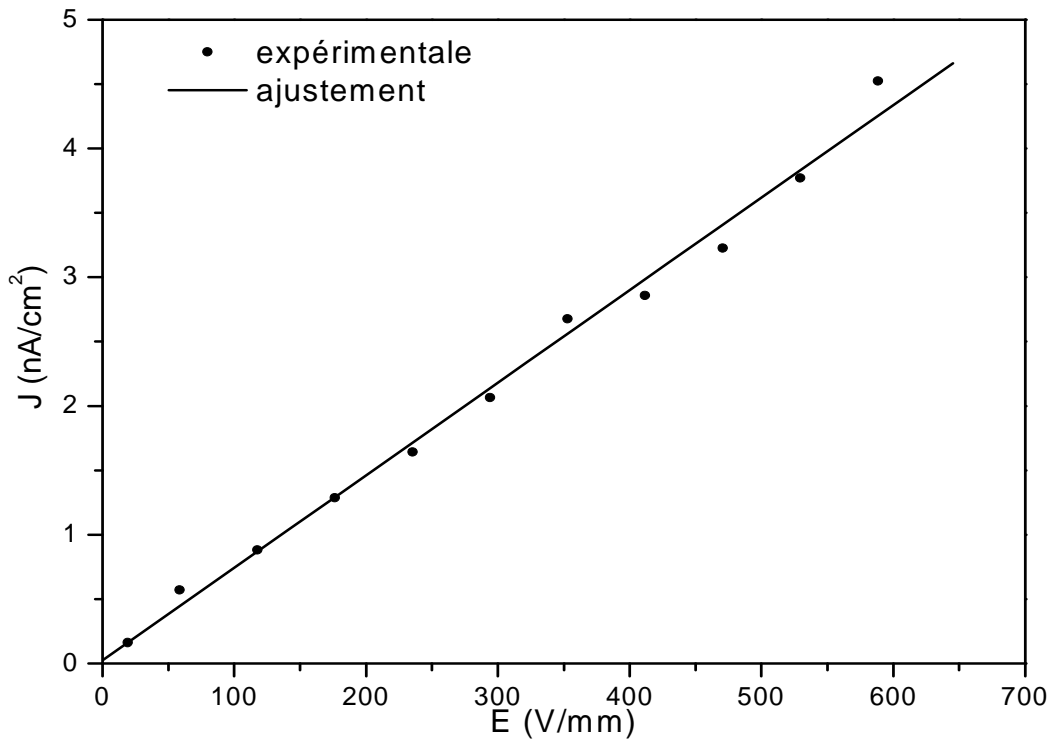


Figure.3.8 : La caractéristique courant-tension du polymère

Cette courbe présente un comportement caractéristique du régime de conduction ohmique pour lequel la densité du courant est donnée par $J = \sigma E$, où σ est la conductivité électrique du polymère et E est le champ appliqué. Ainsi la valeur de la conductivité électrique déduite à partir de la pente de cette droite est : $7,20 \cdot 10^{-13} (\Omega \text{cm})^{-1}$. Cette valeur est relativement élevée par rapport à celles trouvées dans la littérature [G. rabilloud 97] [H. Stöcker 99] ou fournies par les fournisseurs de ce type de polymères (de $3 \cdot 10^{-14}$ à $10^{-15} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$). Une origine probable pourrait être la présence de charges piégées dues, entre autres, à des impuretés. Une autre serait l'existence de structures localement ordonnées (même si cela reste peu probable du fait que le polymère considéré est amorphe). Par analogie avec les nombreuses études menées sur le silicium cristallin et amorphe, qui ont montré que la mobilité électronique (et par conséquent la conductivité) était supérieure dans le cas cristallin, on peut supposer que cela soit également le cas pour les polymères.

La première hypothèse peut être vérifiée :

- de façon indirecte, en détectant les phénomènes de relaxation des charges piégées, par des mesures de courants de dépolarisation thermostimulés ;
- de façon directe, en vérifiant la présence d'impuretés dans le polymère, par fluorescence X.

La deuxième hypothèse pourrait être confirmée ou infirmée par des mesures en réflectométrie X.

2.3 Mesure des Courants de Dépolarisation ThermoStimulés (CDTS)

Dans ce travail, les mesures CDTs ont été toutes réalisées avec une vitesse de chauffage de $1\text{ }^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$. Avant les mesures CDTs, les échantillons ont été conditionnés sous un champ de 2 kV/mm pendant 3 h à $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

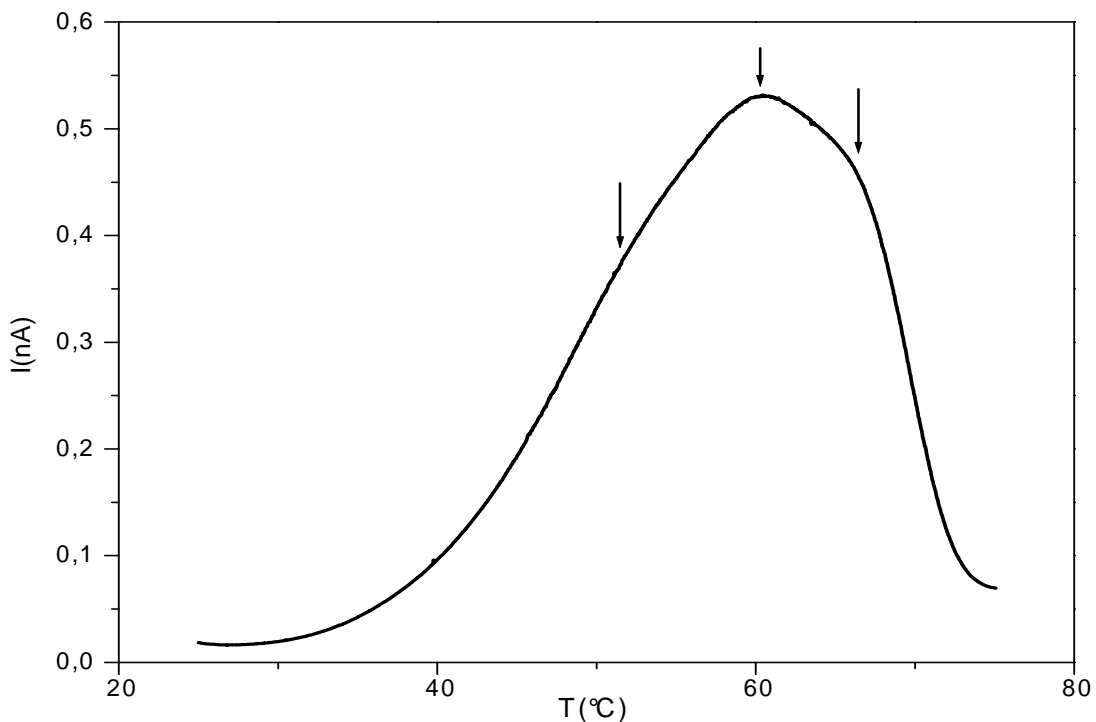


Figure.3.9 : Spectre de CDTs d'un échantillon vierge

Le spectre de CDTs de l'échantillon vierge (figure.3.9) montre la présence d'un pic large correspondant à la superposition de plusieurs processus de relaxation. Trois pics sont identifiés sur le relevé : deux correspondent à la relaxation dipolaire autour de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ et de

60 °C, ce dernier étant attribué à la relaxation de type α , et un troisième (autour de 65 °C) correspond à la relaxation des charges piégées aux interfaces. Ces charges sont soit des charges accumulées dans le matériau aux interfaces, soit injectées à partir des électrodes pendant le conditionnement électrique de l'échantillon.

L'allure du spectre montre une distribution continue très large de temps de relaxation, difficile à séparer, qui s'étale sur un intervalle de température d'environ 30°C.

L'existence des charges aux interfaces détectée par spectroscopie d'impédance et confirmée par les mesures CDTs, peut expliquer en partie la valeur de la conductivité électrique relativement élevée, déduite à partir de la caractéristique I (V).

3. Caractérisation "optique" par réflectométrie X

Les méthodes optiques de caractérisation basées sur la diffusion des ondes électromagnétiques, et plus particulièrement dans le domaine du visible, sont couramment utilisées pour leur caractère non destructif. Cependant, leur limitation majeure réside dans le domaine restreint des fréquences spatiales accessibles, fixé principalement par la longueur de l'onde utilisée (critère de Rayleigh). Travailler avec des longueurs d'ondes très petites, celles du domaine des rayonnements X par exemple, ouvre la voie vers une caractérisation de défauts superficiels ou enterrés (rugosité, porosité, dislocations, impuretés...) de dimensions atomiques, de périodicités locales ou généralisées... A cette caractérisation "structurale" s'ajoute une analyse chimique par fluorescence X, utilisée dans son mode classique comme dans le mode à réflexion totale. Il s'agit d'une technique d'analyse élémentaire non-destructive d'un échantillon, qui permet de déterminer les espèces chimiques présentes à partir de leurs raies d'émission X caractéristiques.

Nous commencerons dans cette partie par présenter un spectre de fluorescence typique des échantillons polymères étudiés, avant de nous consacrer aux mesures de diffusion et à leur interprétation.

Nous analyserons principalement les mesures relatives au mode détecteur scan qui offre la possibilité de sonder à souhait les parties superficielles des échantillons comme les parties enterrées (grâce à la dépendance de la profondeur de pénétration des rayons X à l'angle d'incidence choisi). Ce mode de mesure permet également d'explorer un large domaine de l'espace des quantités de mouvement \bar{q} (grande étendue des valeurs des deux

composantes q_{\perp} et q_{\parallel} : (voir figure.2.11.b ; chapitre 2). Quelques résultats de diffusion en mode Rocking Curve viendront clore cette étude.

3.6 Fluorescence X

L'ensemble des échantillons qui ont été caractérisés par réflectométrie X l'ont également été par fluorescence X. Tous ont donné une réponse identique à celles portées sur la figure.3.10.

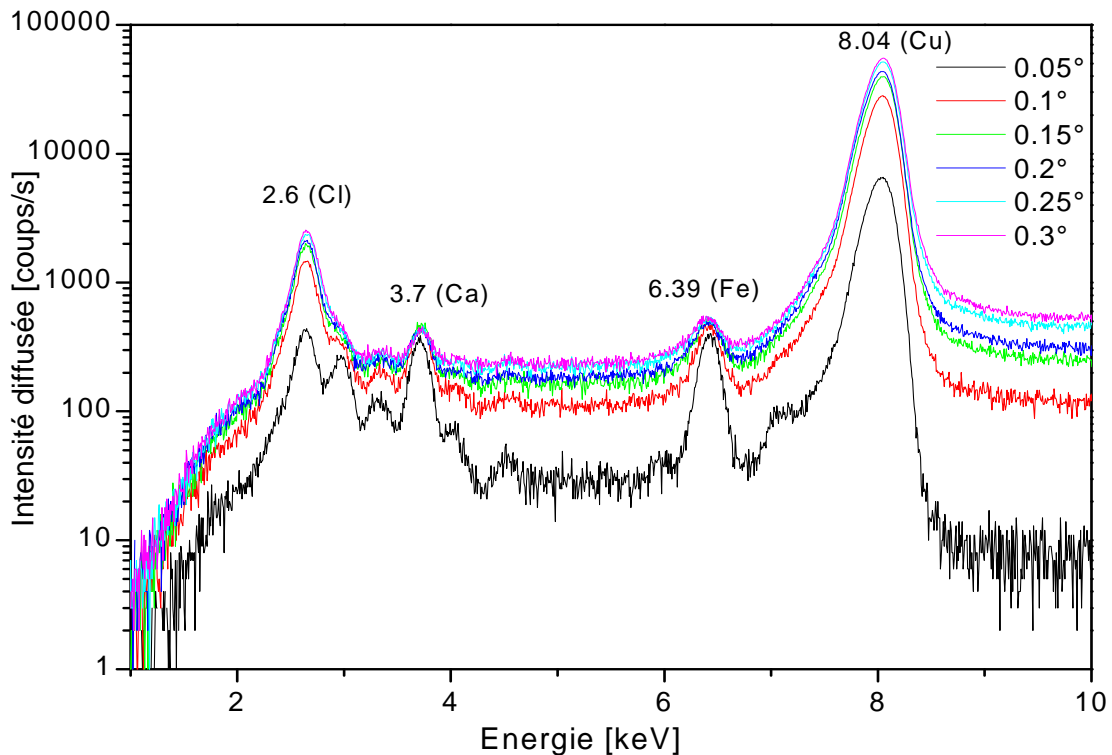


Figure.3.10 : Spectre de fluorescence X typique d'un échantillon de polymère époxyde

Sur cette figure ont été superposés les spectres de fluorescence réalisés à différentes incidences, afin de varier la profondeur de la zone analysée. Pour l'incidence la plus rasante ($0,05^{\circ}$), on remarque l'existence des raies caractéristiques du chlore (Cl) et du calcium (Ca), avec des intensités comparables. Pour des incidences plus élevées (jusqu'à $0,3^{\circ}$), on retrouve toujours les même raies caractéristiques (ClK_{α} et CaK_{α}), mais cette fois-ci avec un rapport d'intensités $ClK_{\alpha} / CaK_{\alpha}$ de l'ordre de cinq. Cette différence entre les intensités (à $0,05^{\circ}$ et $0,3^{\circ}$) est révélatrice d'une contamination superficielle par du

Calcium, probablement lors de la réalisation des échantillons. Pour le Cl, il provient de l'épichlorhydrine, élément de base rentrant dans la fabrication du monomère époxy, qui n'aurait pas été complètement éliminé. Ces deux impuretés présentes en surface pour l'une et en volume pour l'autre, favorisent la création d'états d'énergie dans la bande interdite. Ils contribuent ainsi aussi bien aux charges localisées aux interfaces qu'aux charges piégées à différentes énergies d'activation.

3.7 Relevés de diffusion en mode Détecteur Scan (DS)

Cette partie est consacrée à la caractérisation d'un échantillon (noté H) préparé horizontalement de dimensions $(4 \times 4) \text{ cm}^2$ et d'épaisseur 2 mm. De par son mode de fabrication, on peut supposer que les deux faces de cet échantillon (face inférieure en contact avec le moule et face supérieure libre) présentent des structures différentes pour ce qui est des couches superficielles. Il convient donc d'analyser les deux faces et de comparer les résultats obtenus. Les premières mesures en mode DS ont été réalisées pour quatre incidences rasantes ($0,05^\circ$; $0,1^\circ$; $0,2^\circ$ et $0,3^\circ$). Ce choix permet de considérer les deux cas : incidences inférieures à l'angle critique (θ_c) pour une analyse superficielle et incidences supérieures à l'angle critique pour une analyse subsurface. Les premières mesures réalisées sur la face supérieure (site noté H_s) et la face inférieure (site noté H_i) sont présentées sur la figure.3.11.

Pour les deux sites analysés, on remarque l'absence de la composante spéculaire à $\theta = \theta_c$ et du "pic" de diffusion (pic de Yoneda, observable pour des incidences supérieures à l'angle critique). Une autre similitude concerne l'intensité diffusée dans la direction $\theta = 0^\circ$, qui est assez élevée, contrairement à ce qui est observé sur des métaux ou d'autres matériaux polymères tel que le PMMA. En revanche, une différence entre les deux sites se manifeste au niveau de l'allure des relevés de diffusion avec quelques ondulations, présentes uniquement pour le site H_s . A ce stade, l'étendue angulaire des mesures restreinte ne permet pas de conclure quant à l'origine de la différence observée. La diffusion élevée autour de $\theta = 0^\circ$ et la relative "transparence" de ce polymère pour le rayonnement X suggèrent d'effectuer, en plus des mesures en réflexion, des relevés en transmission diffuse. Ceci permettra d'étendre la gamme angulaire des mesures tout en mettant en complémentarité réflexion et transmission diffuses.

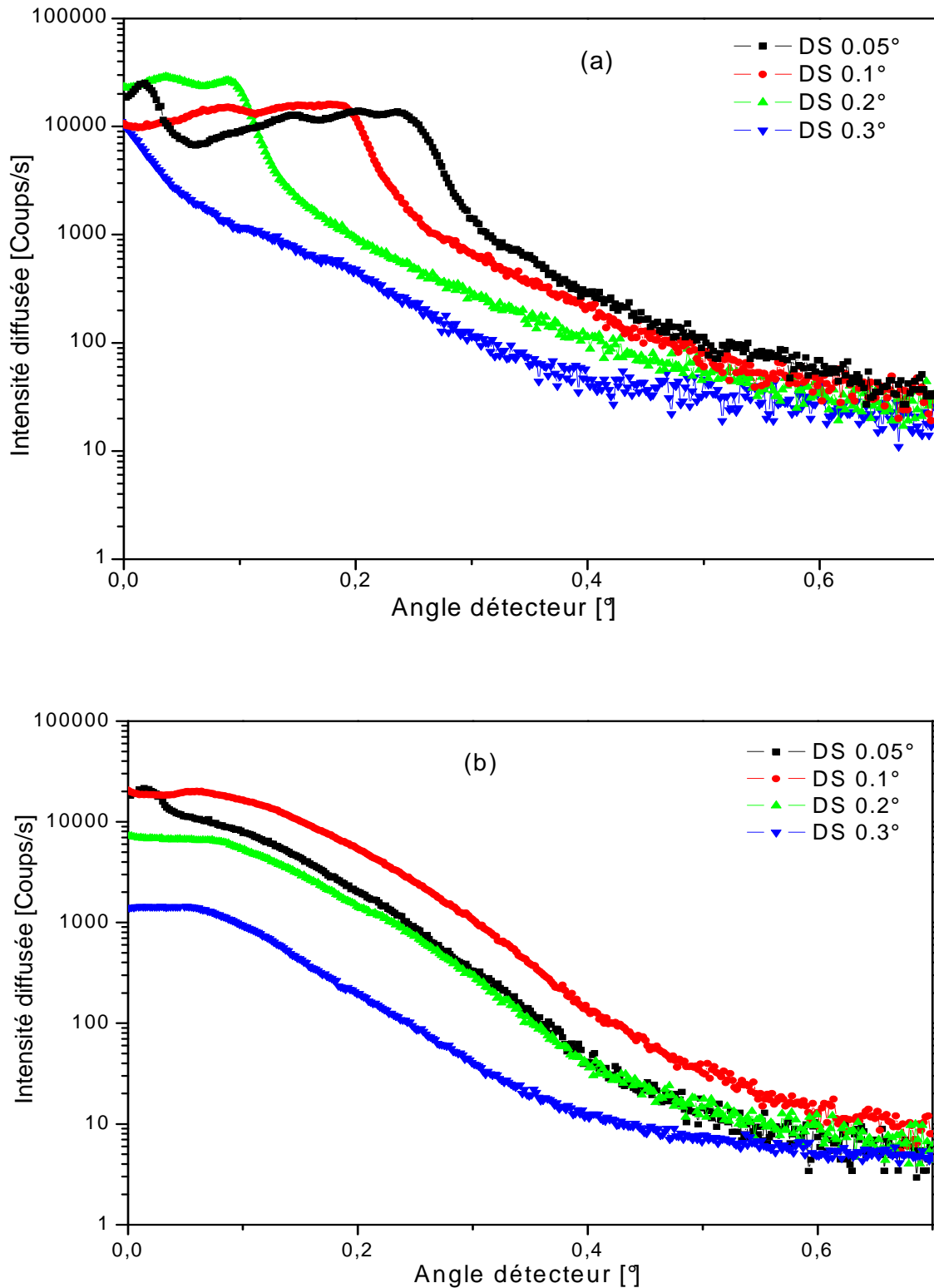


Figure 3.11 : Intensité diffusée en mode Détecteur Scan pour différents angles d'incidence. a) face supérieure (H_s) ; b) face inférieure (H_i)

Nous avons ainsi relevé le rayonnement diffusé à différentes valeurs de l'angle θ variant entre $-0,4^\circ$ et $+0,7^\circ$ pour plusieurs incidence allant de $-0,3^\circ \leq \theta \leq 0,3^\circ$ (figure.3.12).

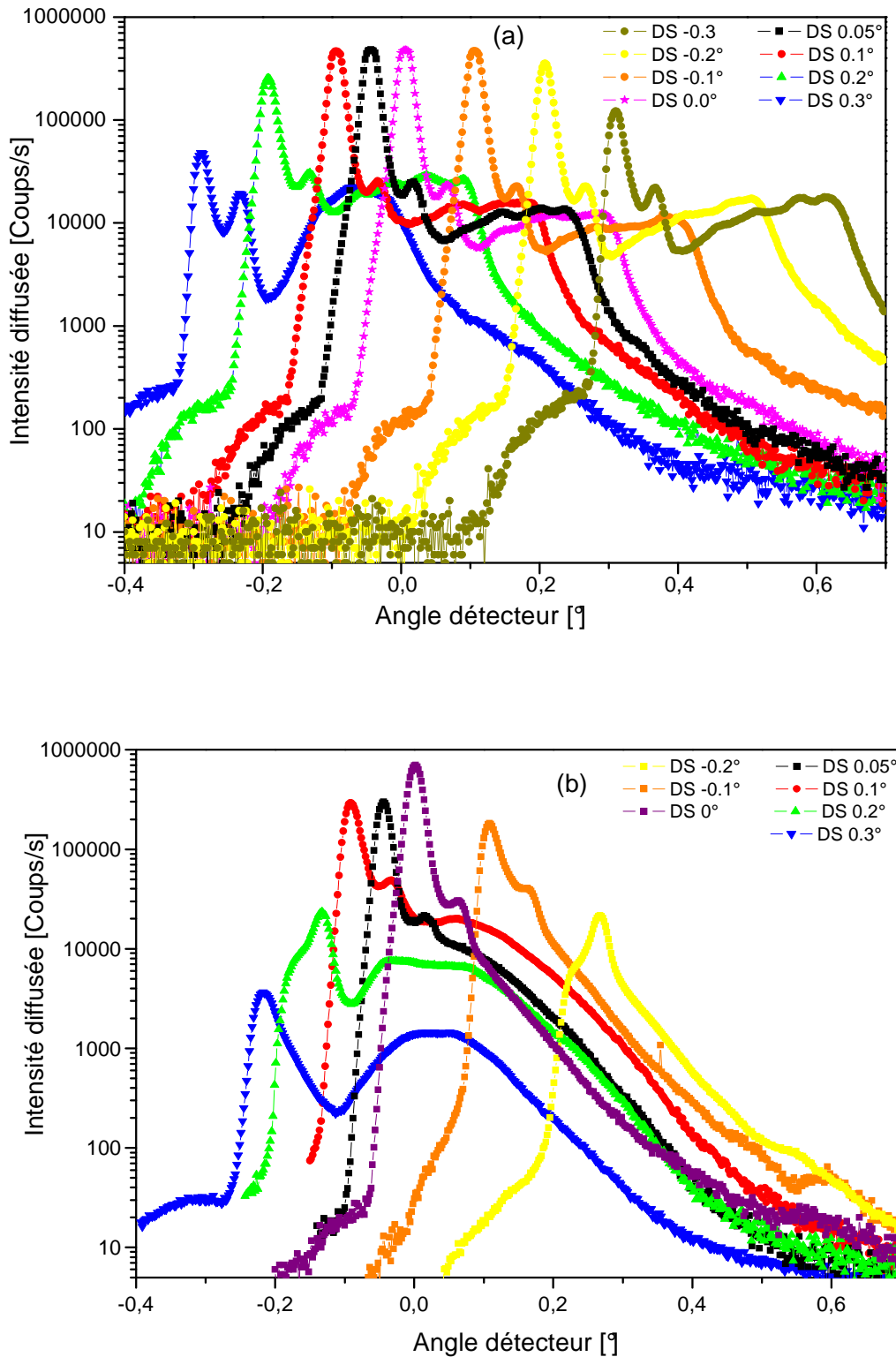


Figure 3.12 : Intensité diffusée en mode DS entre $-0,4^\circ$ et $+0,7^\circ$ pour différentes incidences. a) face supérieure (H_s) ; b) face inférieure (H_i)

La différence entre les deux faces de l'échantillon, déjà observée sur les premiers relevés, est bien confirmée par ces nouvelles mesures. Pour le site (H_s) notamment, on remarque que les ondulations sont présentes sur l'ensemble des relevés. Celles-ci sont probablement dues à la présence au sein de l'échantillon, d'une structure particulière (voire plusieurs) présentant un ordre local. Avant de caractériser cette structure, il convient de s'assurer que ce résultat est reproductible dans des conditions opératoires identiques.

Dans cet objectif, nous avons réalisé cinq échantillons aussi semblables que possible, car provenant d'une même bande de polymère coulée horizontalement (figure.3.13). Les cinq échantillons numérotés de 1 à 5, sont découpés directement sur cette bande (de 30 cm de longueur, 4 cm de largeur et 2 mm d'épaisseur) avant d'être analysés. Une deuxième bande, réalisée en même temps, a été gardée telle quelle pour servir en cas de besoin.

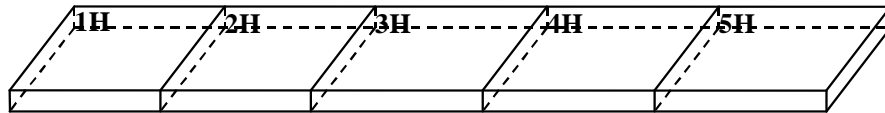


Figure.3.13 : Localisation des cinq échantillons sur la bande coulée horizontalement

De la même façon que pour le précédent échantillon, nous avons relevé le rayonnement diffusé dans la zone angulaire $-0,3^\circ < \alpha < +0,7^\circ$, pour différentes incidences (de $0,05^\circ$ à $0,3^\circ$ par pas de $0,05^\circ$) et ce pour les deux faces de chacun des cinq échantillons. Les relevés obtenus pour les faces supérieures sont présentés sur la figure.3.14.

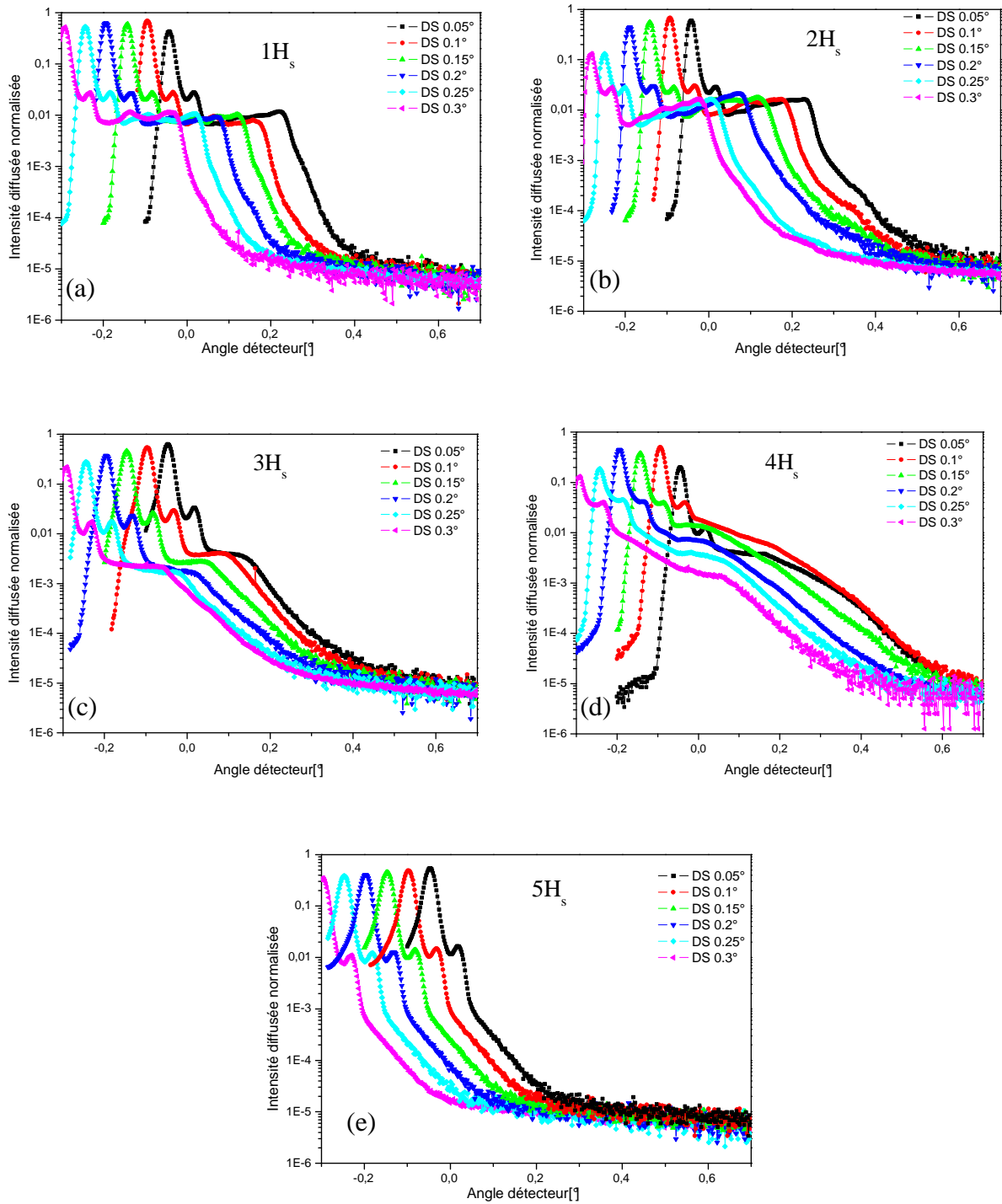


Figure 3.14: Relevés en mode DS et à différentes incidences, de la diffusion des cinq échantillons : (a) 1H_s ; (b) 2H_s ; (c) 3H_s ; (d) 4H_s ; (e) 5H_s

Les relevés ainsi obtenus, qui combinent réflexion et transmission diffuses, confirment l'allure atypique déjà observée (ondulations et absence de pics spéculaire et de Yoneda). Mais le plus remarquable est la variation progressive de l'allure du spectre de diffusion en fonction de la position sur la bande (en partant de l'échantillon 1 vers

l'échantillon 5). Les ondulations présentes sur les échantillons 1 et 2 deviennent moins résolues en donnant naissance à un palier (échantillon 3) qui change de pente (échantillon 4) avant de disparaître (échantillon 5).

Cette progression dans l'allure des relevés de diffusion, selon l'emplacement du site analysé, semble privilégier le caractère "non aléatoire" du phénomène observé. En fait, nous pensons que l'absence d'ondulations à partir de l'échantillon 3, ne signifie pas la disparition des structures à l'origine de cette diffusion orientée, mais plutôt une variation progressive de leur orientation par rapport à la surface de l'échantillon. La diffusion étant relevée uniquement dans le plan d'incidence, on peut comprendre que toute structure ordonnée qui serait inclinée par rapport à celui-ci, diffuserait particulièrement en dehors du plan. Ceci aurait pu être confirmé par une analyse hors plan, mais la configuration du réflectomètre ne le permettait pas au moment des mesures. Actuellement, le porte d'échantillon vient d'être équipé d'un berceau goniométrique, ce qui permettra d'effectuer des relevés de diffusion dans des plans spécifiques, déterminés en fonction des expériences envisagées. Néanmoins, une observation de la deuxième bande polymère (bande témoin) a montré une légère torsion de celle-ci, de façon spontanée sous l'effet de contraintes internes plus ou moins importantes. Ce qui va dans le sens de chaînes plus ou moins longues dont l'orientation n'est pas conservée sur la longueur de l'échantillon.

Les analyses des faces inférieures ont donné des résultats comparables à ce qui a été observé sur la face inférieure du premier échantillon (Figure.3.12.b) : absence de diffusion orientée.

En dépit du caractère systématique des résultats obtenus (avec des structures observables uniquement sur les faces supérieures), il n'est pas possible de conclure quant à un éventuel effet de l'interface polymère-milieu extérieur (parois des moules utilisés pour les faces inférieures et air pour les faces supérieures). Bien évidemment, la différence majeure entre les deux faces d'un échantillon réside dans la contrainte qui leur est imposée pendant l'étape de fabrication, mais un gradient de matière pourrait également avoir lieu. Pour discriminer ces deux causes, nous avons réalisé de nouveaux échantillons dans les mêmes conditions que les précédents, exception faite du moule choisi vertical.

Parmi les échantillons réalisés (de forme parallélépipédique $(40 \times 40 \times 2)$ mm³), nous avons choisi un (noté V) pour mener la même étude de caractérisation que précédemment.

En plus d'analyser les deux faces, nous avons opté pour un choix de sites pouvant mettre en évidence un éventuel effet gravimétrique (figure.3.15). Ces sites seront notés $V_{//}$ ou V_{\perp} selon que la direction du faisceau X incident soit parallèle ou perpendiculaire à la droite reliant les parties supérieure et inférieure de l'échantillon. Pour la direction perpendiculaire, trois sites choisis à différentes hauteurs (notés $V_{\perp 1}$, $V_{\perp 2}$ et $V_{\perp 3}$) seront analysés.

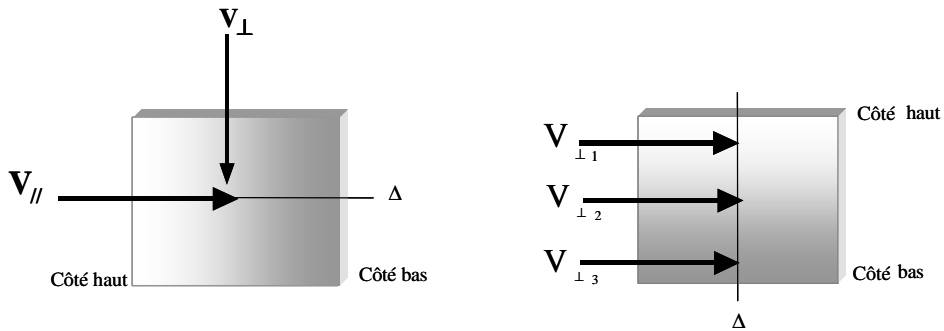


Figure.3.15 : Localisation des sites d'analyse dans le cas d'un échantillon vertical

Les relevés du rayonnement diffusé dans la zone angulaire $-0,3^{\circ} < \alpha < +0,7^{\circ}$ pour différentes incidences (de $0,05^{\circ}$ à $0,3^{\circ}$), sont portés sur la figure.3.16. Pour le site noté $V_{//}$, (figure.3.16.a), on remarque également l'existence de diffusions orientées et ce pour les différentes incidences. Cette observation peut aussi être faite au niveau des relevés correspondant aux sites $V_{\perp 1}$, $V_{\perp 2}$ et $V_{\perp 3}$ (figures.3.16 (b), (c) et (d) respectivement). En revanche, et contrairement au site $V_{//}$, on remarque pour ces trois derniers sites une diminution de l'intensité diffusée lorsque l'angle d'incidence augmente (incidences supérieures à l'angle critique). Cette diminution n'est pas identique pour les trois sites ; elle est plus importante pour le site $V_{\perp 3}$ que pour le site $V_{\perp 1}$.

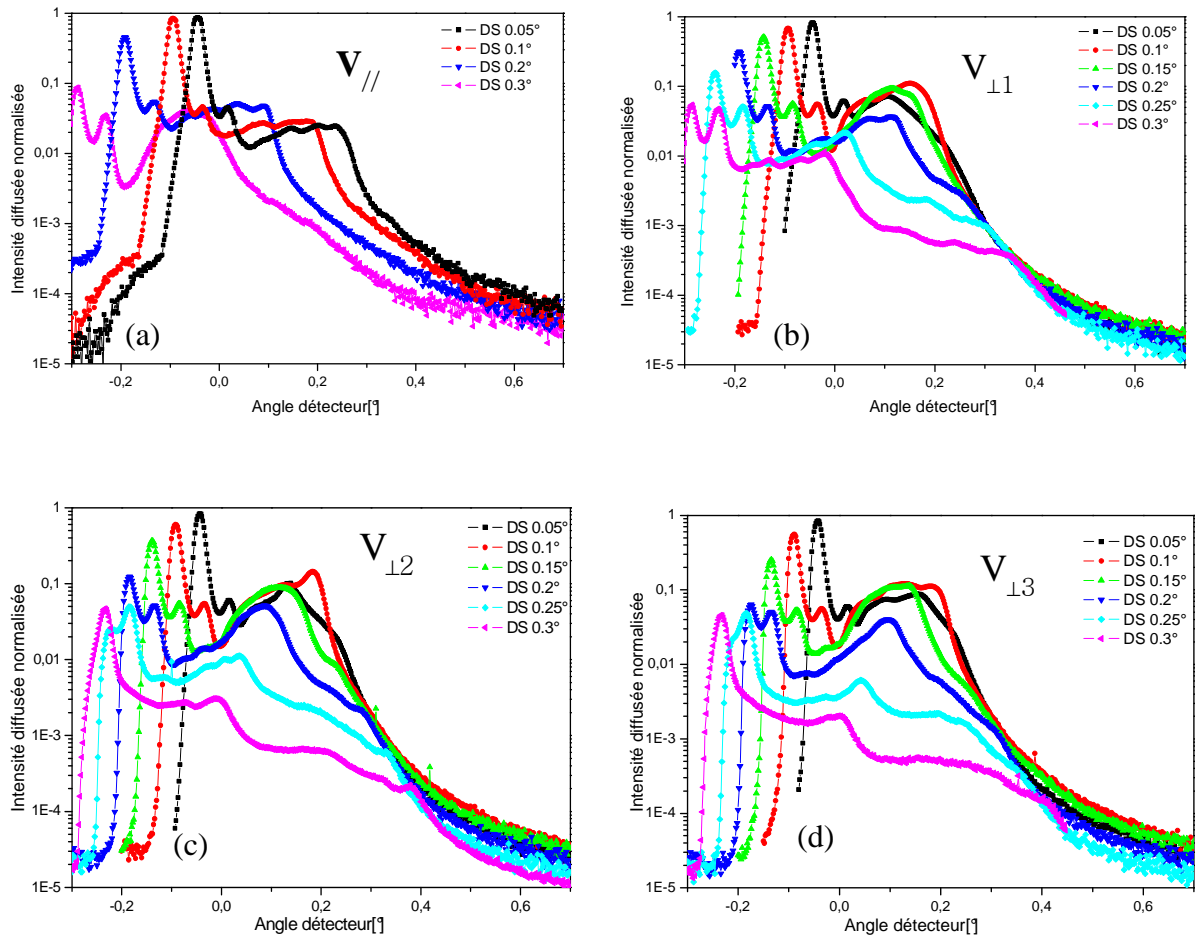


Figure. 3.16 : Relevés de diffusion en mode DS à différentes incidences pour $0,3^\circ < \alpha < 0,7^\circ$; (a) site $V_{//}$; (b) site $V_{\perp 1}$; (c) site $V_{\perp 2}$; (d) site $V_{\perp 3}$

Même si on remarque une relative différence entre les résultats selon l'emplacement du site analysé, on ne peut à travers ce cas uniquement, l'attribuer au seul effet gravimétrique. Là aussi, on peut envisager que l'orientation des structures présentes dans le polymère, ne soit pas conservée sur une distance importante. Par analogie avec des matériaux polycristallins qui sont constitués de grains d'orientations différentes, séparés par des interfaces appelées joints de grains, nous dirons que le polymère étudié présente quelques zones ordonnées (avec différentes orientations) séparées de zones amorphes. Comme ce sont ces dernières qui sont les plus importantes dans ce genre de polymères époxydes, cela s'est traduit par un important fond diffus sur lequel se sont superposées une ou plusieurs figures de diffraction.

Pour caractériser la ou les structures présentes dans les différents échantillons indépendamment de leur mode de fabrication, une représentation de l'ensemble des

résultats dans l'espace réciproque permet une meilleure identification. Une telle représentation en fonction des composantes du vecteur transfert de la quantité de mouvement \bar{q} , donne accès séparément aux informations relatives aux couches superficielles (représentation en fonction de la composante q_x) et celles en profondeur (représentation en fonction de la composante q_z).

3.8 Représentation en fonction de q_z

Pour cette représentation, nous avons considéré les seuls échantillons qui ont montré une diffusion orientée (ondulations ou pics se superposant à un fond diffus) : sites $1H_s$, $2H_s$, $V_{//}$ et $V_{\perp 1}$. Les relevés de diffusion relatifs à ces quatre sites sont ainsi représentés en fonction de la composante q_z (figure.3.17).

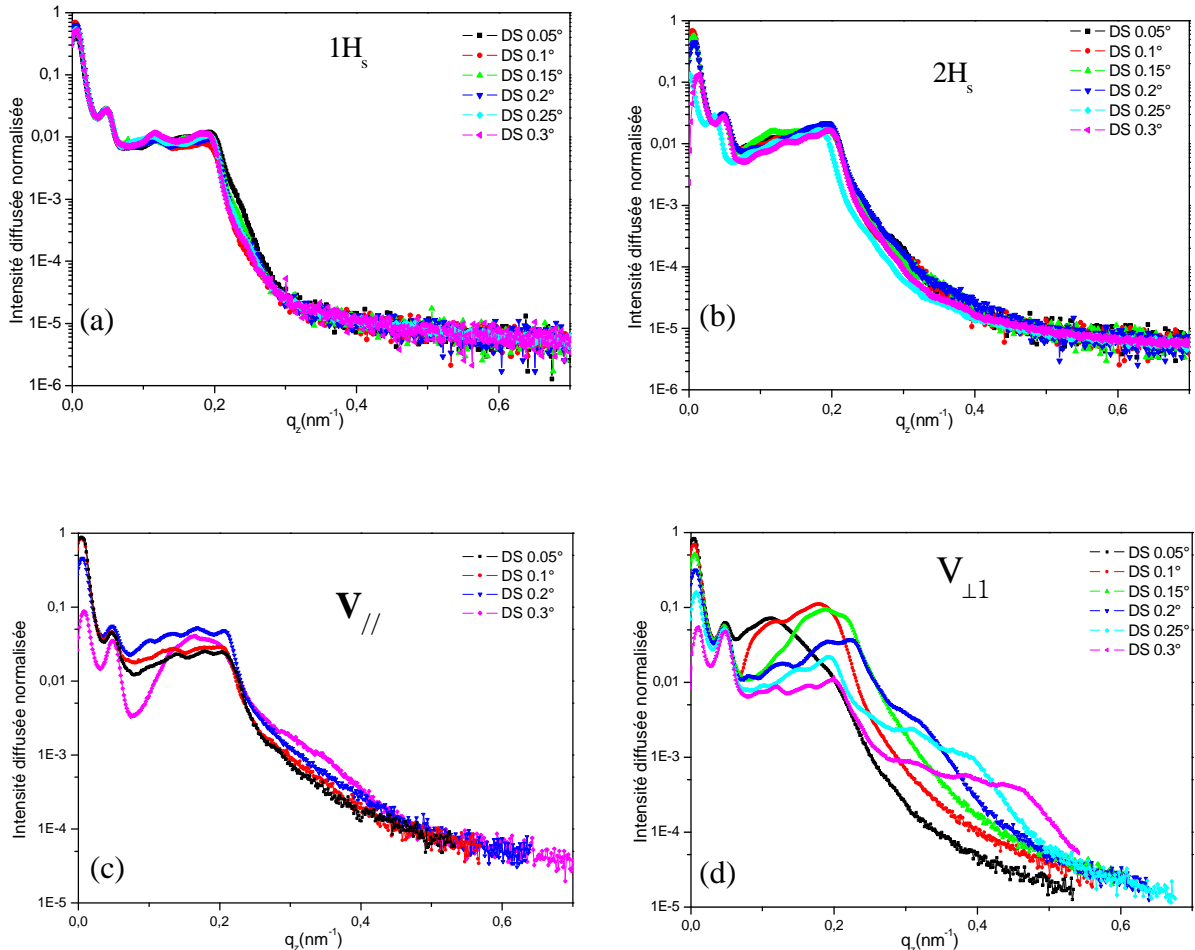


Figure.3.17 : Relevé de diffusion de quatre sites en fonction de q_z pour différentes incidences

Le premier constat concerne la superposition parfaite des différents relevés indépendamment de l'angle d'incidence, notamment pour les échantillons 1H_s et 2H_s. Cette superposition est beaucoup moins prononcée pour l'échantillon V_{⊥1}. Cela traduit une relative homogénéité des échantillons 1H_s et 2H_s dans la mesure où la variation de l'aire de la zone analysée et de la profondeur sondée (en fonction de l'angle d'incidence) n'entraîne pas de changements sur les relevés de diffusion. Globalement, on remarque que l'ensemble des « pics » observés pour les sites 1H_s, 2H_s et V_∥ se situent dans une partie du spectre comprises entre 0,05 et 0,2 nm⁻¹. Ce qui montre qu'il s'agit d'une même structure au sein des trois échantillons (strates de différentes natures et différentes épaisseurs, plans réticulaires, motifs moléculaires avec un espacement quasi régulier...). Pour caractériser cette ou ces structures nous considérerons les différents pics comme résultant soit de la diffraction par des plans d'une même famille, soit d'une diffraction par des plans appartenant à des familles de natures différentes. Dans les deux cas, nous pouvons déterminer la périodicité d de ces structures, en utilisant la relation (3.1) :

$$d(\sin(\alpha) + \sin(\theta)) = n\lambda \quad (3.1)$$

λ étant la longueur d'onde incidente et n l'ordre de diffraction.

Pour le calcul des valeurs de d , on peut se référer directement à la représentation classique, c'est-à-dire l'intensité diffusée en fonction de l'angle d'incidence, comme à la représentation dans l'espace réciproque en fonction de la composante q_z . A titre d'exemple, nous considérons le cas d'un relevé en mode DS à 0,2° pour un site V_{⊥12} pris entre les sites V_{⊥11} et V_{⊥12} (figure.3.18).

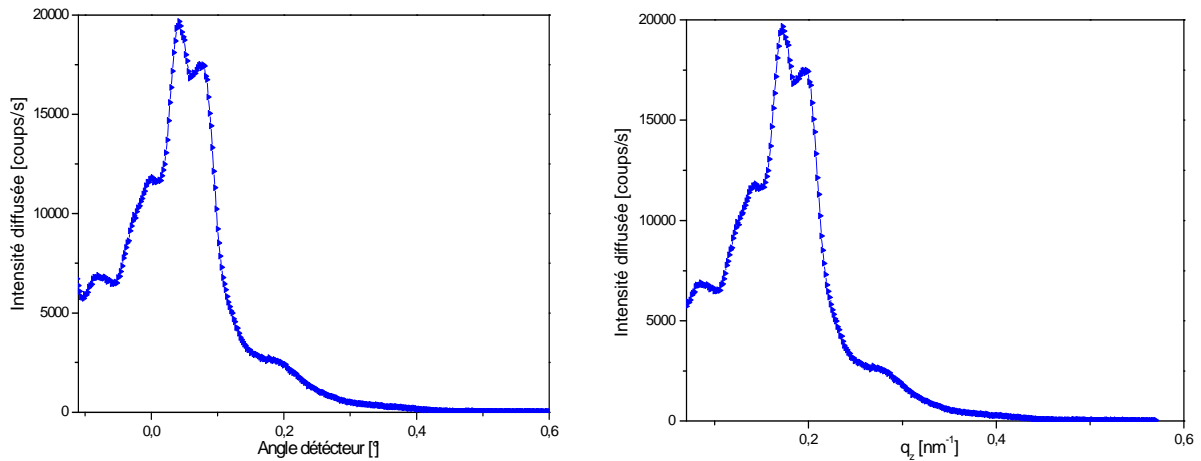


Figure.3.18 : Relevé de l'intensité diffusée pour le site $V_{\perp 12}$ à l'incidence $0,2^\circ$; (à gauche) en fonction de l'angle de diffusion et (à droite) dans l'espace réciproque.

En assignant l'ordre 1 à chacun des quatre pics principaux (premiers), nous avons déterminé la périodicité d des structures à l'origine de la diffusion orientée. Les valeurs trouvées (tableau 1) varient entre 32 nm et 74 nm. Si on s'intéresse au troisième pic (le plus intense) à $\alpha = 0,042^\circ$, on trouve que la périodicité correspondante est deux fois plus faible que celle associée au premier pic. Ce qui signifie qu'à cette position angulaire, peuvent se superposer les ordres de diffraction 1 et 2 des structures de périodicité 36,4 nm et 73,5 nm respectivement, expliquant par la même l'intensité diffusée relativement élevée.

Tableau.1 : Calcul des différentes périodicités d pour le site d'analyse $V_{\perp 12}$ à l'incidence $0,2^\circ$

Position des pics : α [°]	Ordres	d [nm]
$-0,080 \pm 0,006$	1	$73,5 \pm 3,7$
$-0,006 \pm 0,010$	1	$45,5 \pm 2,4$
$0,042 \pm 0,004$	1	$36,4 \pm 0,6$
$0,071 \pm 0,004$	1	$32,0 \pm 0,5$

En plus des quatre pics relativement bien résolus, d'autres, plus larges et se détachant légèrement du fond diffus, sont présents sur le relevé de diffusion (mieux observables en échelle logarithmique). Ceux-ci correspondent probablement aux ordres de diffraction supérieurs des différentes structures périodiques présentes dans l'échantillon.

Au lieu d'effectuer un calcul direct en relevant les positions angulaires de ces pics secondaires pour confirmer les valeurs de périodicités d déjà trouvées, nous avons opté pour un calcul indirect : partir des quatre périodicités identifiées et déterminer pour chacune d'elles les positions angulaires des ordres supérieurs de diffraction. Les valeurs trouvées sont groupées dans le tableau 2 et indiquées au niveau du relevé de diffusion, représenté en échelle logarithmique (figure.3.19).

Tableau.2 : Calcul des positions angulaires des pics de diffraction d'ordres supérieurs pour les périodicités d présentées dans le tableau 1.

Périodicité des structures [nm]	Ordres	Position angulaire des pics [°]
(73,5 ± 3,7) ; (45,5 ± 2,4)	3 ; 2	(0,160 ± 0,016) ; (0,188 ± 0,012)
(73,5 ± 3,7) ; (45,5 ± 2,4) ; (32,0 ± 0,5)	5 ; 3 ; 2	(0,400 ± 0,027) ; (0,382 ± 0,019) ; (0,351 ± 0,075)
(73,5 ± 3,7) ; (45,5 ± 2,4) ; (36,4 ± 0,6)	6 ; 4 ; 3	(0,520 ± 0,033) ; (0,576 ± 0,025) ; (0,527 ± 0,012)

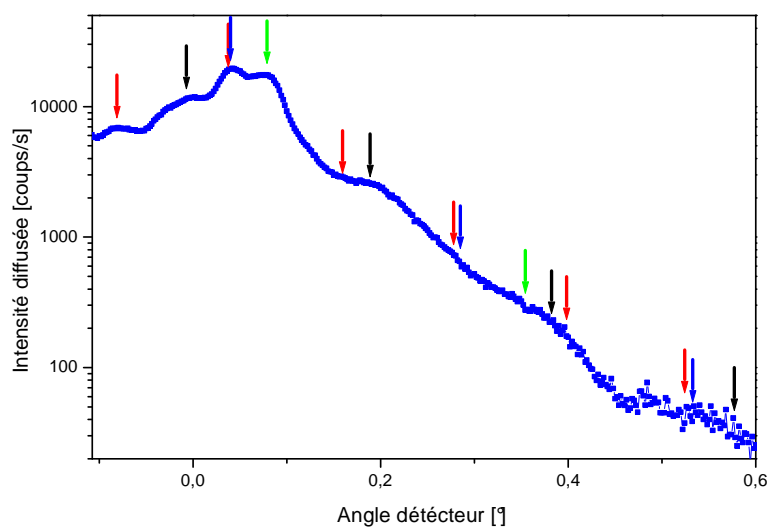


Figure.3.19 : Intensité diffusée par le site V_{112} , dans la région angulaire $-0,1^\circ < \alpha < +0,7^\circ$, pour une incidence de $0,2^\circ$ (avec une indication des différents pics de diffusion)

Aux incertitudes près et compte tenu de la nature des échantillons étudiés, les valeurs calculées sont trouvées en bon accord avec les relevés expérimentaux, confirmant ainsi les quatre périodicités estimées à partir des relevés de diffusion.

En procédant de la même façon pour les autres sites, nous avons déterminé les périodicités apparentes. Toutes les valeurs trouvées sont comprises entre 33 nm et 75 nm. La plus faible périodicité (33 nm avec un écart-type expérimental de 1 nm) était retrouvée systématiquement sur l'ensemble des sites analysés et pour les différentes incidences, soit pour une quinzaine de mesures.

S'agissant d'un polymère amorphe, et en absence de contraintes externes, il est peu probable que ces différentes structures périodiques soient parallèles à la surface externe de l'échantillon. L'absence d'une composante spéculaire clairement identifiée sur les différents détecteurs scans, suggère même que ces structures soient inclinées par rapport à la surface. En fait, l'ordre observé tout comme l'orientation des différentes structures ne peuvent être conservés que sur une distance relativement courte. Sur la figure.3.20, nous avons présenté une vue schématique de ces zones périodiques, qui sont probablement des plans moléculaires contenant les groupements phényles, imbriquées dans une matrice amorphe. Cette hypothèse sur le non parallélisme entre les structures périodiques et la surface des échantillons, pourra être vérifiée par des mesures complémentaires.

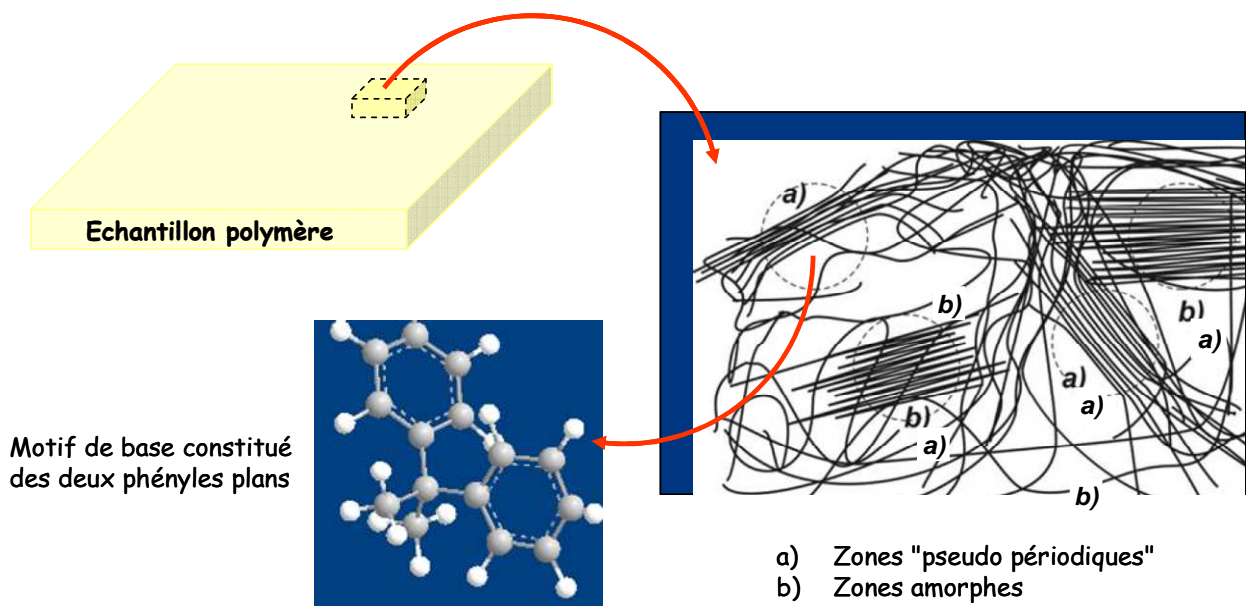


Figure.3.20 : Vue schématique d'un échantillon avec des zones de pseudo-cristallinité et des zones amorphes

3.9 Relevés en mode Rocking Curve

Comme cela a été signalé dans le chapitre 2, l'intérêt de la réflectométrie X, réside dans le fait qu'elle offre la possibilité de sonder la matière de plusieurs façons, grâce aux différents modes d'analyse possibles et complémentaires. Dans le cas de nos échantillons, peu réfléchissants, cette utilisation est restreinte notamment pour ce qui est de la réflectivité. Nous avons néanmoins relevé quelques indicatrices de diffusion en mode Rocking Curve (RC), pour sonder quelques valeurs de q_x à un q_z donné. Là aussi, un compromis devait être trouvé entre un relevé suffisamment étendu pour atteindre des valeurs élevées de q_z et une diffusion suffisante pour être exploitable. Ces conditions nous ont amené à choisir un RC de $0,7^\circ$, auquel nous avons rajouter $0,2^\circ$ en début et en fin d'exploration soit : $-0,2^\circ \leq \theta \leq 0,9^\circ$. Le relevé obtenu est présenté sur la figure.3.21.

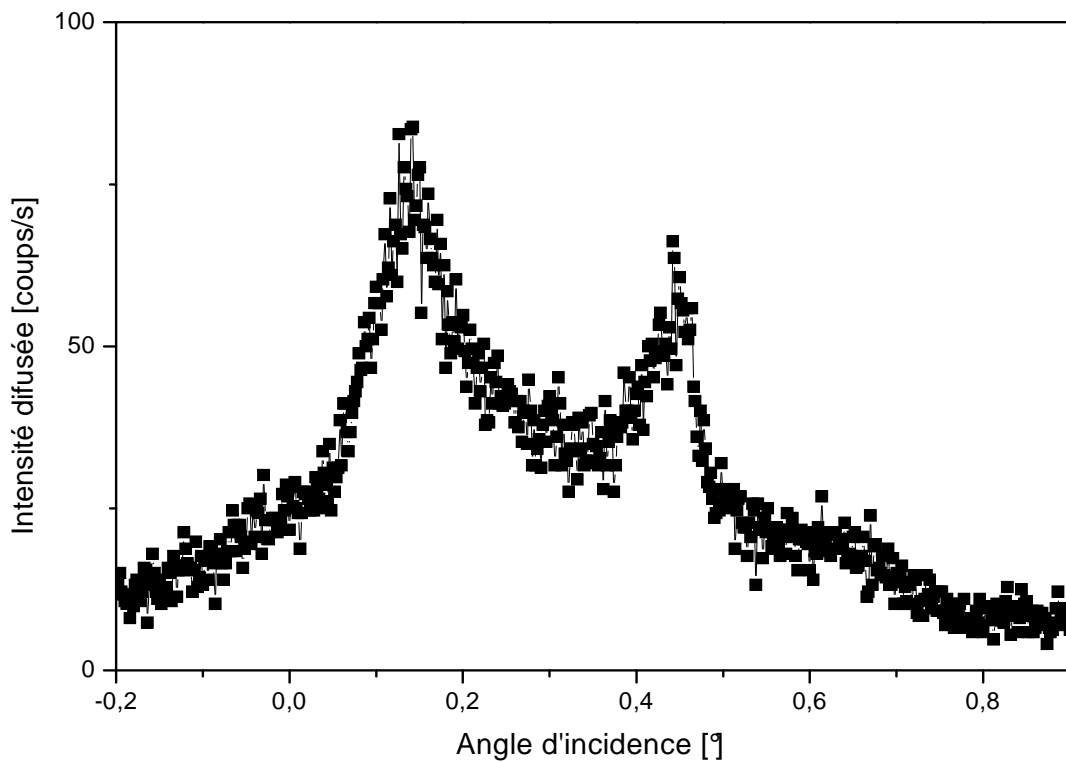


Figure.3.21 : Relevé de diffusion en mode RC (RC $0,7^\circ$)

Le premier constat est relatif à l'allure qui, en dépit du caractère relativement bruité des mesures, laisse apparaître une composante spéculaire est deux ailes de Yoneda (dont la première est d'avantage visible). Si le premier pic de Yoneda apparait à $\theta^\circ \approx 0,16^\circ$, comme

attendu (vu les incertitudes des mesures), le pic central (spéculaire) sort décalé à la position angulaire $0,45^\circ$ au lieu de la position $0,35^\circ$ prévue. Ce résultat peut être dû justement à une inclinaison des structures réfléchissantes, de l'ordre de $0,1^\circ$ par rapport à la surface de l'échantillon. Un moyen facile de vérification serait d'effectuer le même relevé (RC à $0,7^\circ$) mais pour une direction opposée à la première (en effectuant une rotation de l'échantillon autour de sa normale d'un angle π). Nous identifions la première direction d'analyse par le symbole : "1→2", et la direction « antiparallèle » par la symbole "2→1" (figure.3.22).

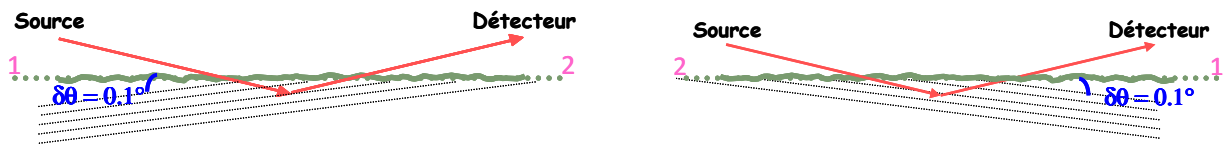


Figure.3.22 : Représentation schématique des structures inclinées et des deux directions d'analyse

A cause des rôles symétriques du détecteur et de la source pendant les mesures, nous avons représenté, figure.3.23, les deux relevés obtenus, en fonction des angles d'incidence pour la direction d'analyse "1→2" et en fonction des angles détecteur pour l'autre ("2→1"). La superposition des positions angulaires de la composante spéculaire (à $\theta = 0,45^\circ$ pour une direction et $\theta = 0,25^\circ$ pour l'autre), confirme l'hypothèse de structures réfléchissantes inclinées de l'ordre de $0,1^\circ$ par rapport à la surface de l'échantillon. Une mesure supplémentaire en mode RC à $0,8^\circ$ a également été effectuée pour les deux directions opposées choisies précédemment. Le relevé porté sur la figure.3.24 vient confirmer les premiers constats, avec une composante spéculaire apparaissant à $0,5^\circ$ pour une direction et $0,3^\circ$ pour l'autre, au lieu de $0,4^\circ$.

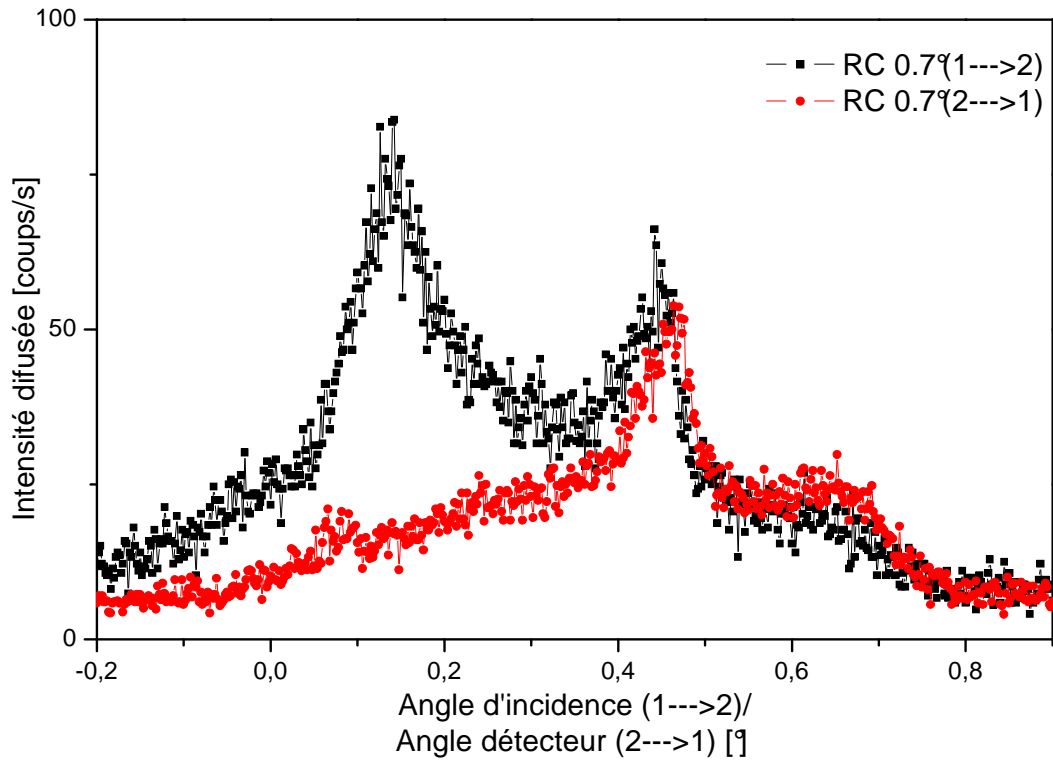


Figure.3.23 : Relevé de diffusion en mode RC (RC 0,7°) pour deux directions opposées

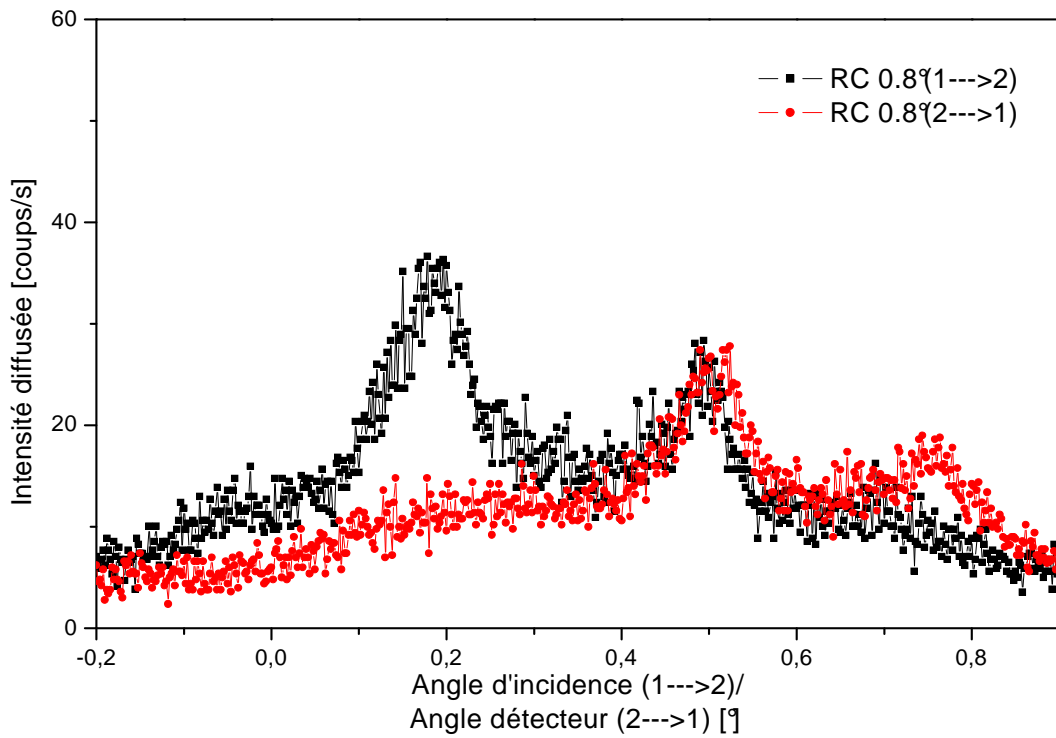


Figure.3.24 : Relevé de diffusion en mode RC (RC 0,8°) pour deux directions opposées

4. Conclusion

Dans cette partie du travail, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation, afin d'identifier les processus et phénomènes physiques qui affectent les propriétés du polymère époxyde.

La spectroscopie d'impédance a été utilisée comme principal moyen d'investigation des propriétés électriques. Le comportement du matériau a ainsi été modélisé par une association d'éléments capacitifs et résistifs, pour traduire l'aptitude du polymère étudié à stocker et dissiper de l'énergie. Notre intérêt s'est porté plus particulièrement sur les processus physiques qui sont à l'origine de cette représentation symbolique. Il s'agit notamment des processus de relaxation, qui ont été mis en évidence, à partir des variations de la permittivité et du module électrique en fonction de la fréquence. Ces relaxations, qui renseignent sur les interactions dipolaires et sur l'existence de charges en volume comme aux interfaces, ont également été mises en évidence à partir des mesures du courant de dépolarisation thermo-stimulé (CDTS).

L'analyse structurale par réflectométrie X a permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs structures ordonnées (avec des valeurs de périodicités comprises entre 33 nm et 75 nm), au sein d'une matrice amorphe. Cette hétérogénéité structurale favorise le piégeage et l'accumulation de charges d'espaces aux interfaces, expliquant ainsi les phénomènes de relaxations interfaciales observés sur les spectres CDTs et au niveau du module électrique. En complémentarité à ces investigations, des mesures par fluorescence X ont été effectuées. Les spectres obtenus ont révélé la présence du calcium, principalement en surface des échantillons, et du chlore. Ces deux "impuretés" vont favoriser l'existence d'états d'énergie plus ou moins profonds dans la bande interdite, qui viennent s'ajouter aux états localisés près des bandes de conduction et de valence dans ce type de polymère amorphe. L'existence de ces nombreux états explique les différents phénomènes de relaxation observés à différentes fréquences (spectroscopie d'impédance) et à différentes températures (mesures CDTs).

Les relevés de la caractéristique courant-tension ont permis d'estimer la conductivité du matériau. La valeur relativement élevée par rapport aux valeurs typiques pour ce genre de polymères, pourrait s'expliquer par :

- la présence d'impuretés susceptibles, tel un dopage, de fournir des porteurs de

charge supplémentaires. Mais cela doit être nuancé car si les mécanismes de conduction dans les polymères isolants demeurent toujours incertains, il est couramment admis que la conduction ionique prédomine la conduction électronique ;

- le fait que dans les parties ordonnées du polymère, les porteurs de charges se déplacent avec une mobilité plus grande que dans les zones amorphes. La mobilité moyenne, et par conséquent la conductivité, est donc plus élevée que pour un échantillon complètement amorphe.

En mettant à profit la complémentarité de plusieurs techniques, nous avons mis en évidence la présence de différentes charges d'espaces. Celles-ci peuvent entraîner une polarisation locale, conduisant dans certaines conditions d'utilisation à une augmentation drastique du champ électrique (donc de l'énergie stockée autour des impuretés) qui peut aller jusqu'au claquage. Comme conséquence naturelle à cette étude, nous avons donc entrepris d'étudier le vieillissement du polymère par voie thermique, pour suivre l'évolution de ses propriétés structurales et électriques.

Chapitre 4 :

◆—————◆
Étude du vieillissement du polymère
◆—————◆

1. Introduction

Le vieillissement est une évolution lente des propriétés d'un matériau, à partir d'un état de référence, résultant de sa propre instabilité ou de la variation de son environnement. Cette évolution peut concerner la structure chimique des macromolécules, la composition du matériau (adsorption ou désorption de petites molécules telle que l'eau), ou son état physique (fraction de volume libre, contraintes internes).

Plusieurs travaux effectués au sein de notre équipe [H. Germazi 01] [H. Smaoui 03] [H. Smaoui 03.a], se sont intéressés à l'étude des effets du vieillissement thermique sur les propriétés électriques des polymères époxydes. Ils ont montré qu'une post cuisson entraînait le changement des propriétés physicochimiques du polymère, et la stabilisation des charges d'espace dans des niveaux d'énergie profonds.

D'autres études ont montré que le vieillissement thermique provoquait une fragilisation des propriétés mécaniques du matériau, pouvant aller jusqu'à la rupture. Citons, par exemple, Pogany qui a suivi l'évolution de la température de transition vitreuse T_g et du module caoutchoutique de résines époxydes par pendule de torsion, ou encore Tsotsis qui a suivi l'évolution des propriétés en compression de composites à base époxyde [T.K Tsotsis 95] [G.A Pogany 69].

Deux types de vieillissement seront étudiés dans ce chapitre : accéléré (vieillissement thermique) et spontané (évolution lente dans le temps). Dans les deux cas, il s'agira de déterminer les mécanismes de dégradation, et de suivre l'évolution des propriétés structurales et physico-chimiques.

2. Préparation des échantillons

L'utilisation de diverses techniques de mesure, pour suivre le vieillissement thermique du polymère époxyde, nous a amené à préparer des échantillons de différentes dimensions ; il s'agit de plaques $(30 \times 40 \times 2) \text{ mm}^3$ pour les mesures en reflectométrie X, $(10 \times 10 \times 0,7) \text{ mm}^3$ pour les mesures de spectroscopie d'impédance et $(50 \times 50 \times 2) \text{ mm}^3$ pour les analyses par CDTs.

Ces échantillons ont été ensuite étuvés à différentes températures ($T = 55^\circ\text{C}$, 90°C , 105°C , 120°C , 155°C et 170°C) pendant 3h à pression atmosphérique, puis refroidis lentement dans la même enceinte.

3. Étude du vieillissement accéléré du polymère

3.5. Étude par Spectroscopie infrarouge (IR)

Sur la figure.4.1 nous avons superposé les spectres IR des différents échantillons. Les attributions des bandes IR sont regroupées dans le tableau 1 du chapitre 3.

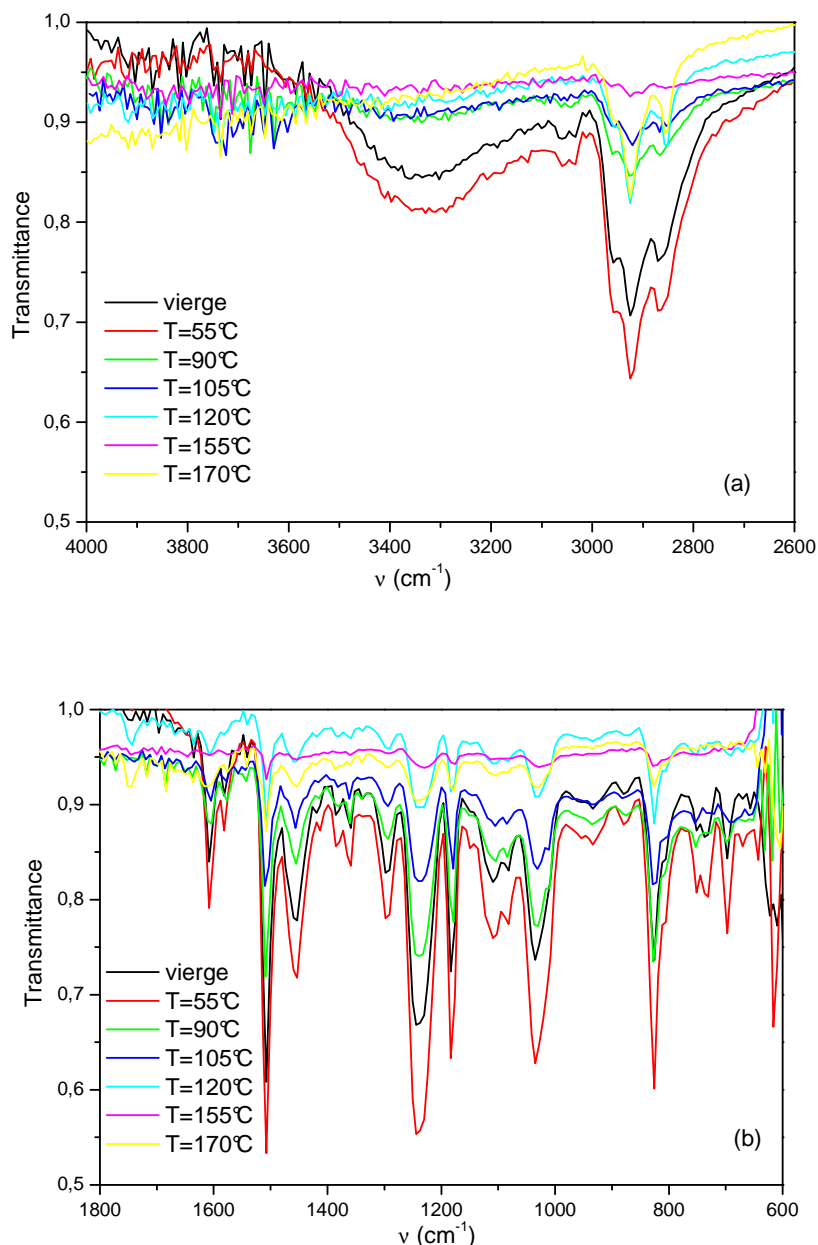


Figure.4.1 : Spectres normalisés d'IR des échantillons recuits : (a) région spectral entre 4000 et 2600 cm^{-1} et (b) région spectrale entre 1800 à 600 cm^{-1}

A une température de recuit de 55°C, le spectre IR montre une augmentation des intensités des différentes bandes. Au-delà de cette température, le phénomène inverse se produit : une diminution de l'intensité des bandes est observée.

Rappelons que, dans notre cas, la réaction de polymérisation se fait à température ambiante ; le matériau est donc partiellement réticulé. Une post cuisson à 55°C achèverait ainsi la réaction de réticulation, ce qui se traduit par une augmentation des intensités des bandes IR caractéristiques du polymère [J. Miovic 81] [H. Medhioub 08].

La disparition de la bande $\nu(\text{OH})$ à 3350 cm^{-1} à partir de 90°C (Figure.4.1) associée à la perte de masse (tableau.1) peut s'expliquer par le départ des molécules d'eau qui se sont adsorbées à la surface du polymère lors de sa préparation.

Tableau.1 : Pourcentage de perte de masse en fonction de la température de cuisson

T(°C)	Perte de poids [%]
55	0,16
90	1,09
105	1,16
120	4,31
155	7,21
170	11,06

En augmentant ensuite la température de recuit, on favorise les scissions de chaînes, qui interviennent aléatoirement le long du réseau, et la dépolymérisation, c'est à dire la reformation des unités structurales initiales [V. Krevelen 90]. Il s'en suit une baisse des intensités, voire une complète disparition des bandes IR à $T = 155^\circ\text{C}$.

A 170°C, le polymère, initialement transparent, change de couleur et devient brunâtre. Notons aussi l'apparition d'une faible bande d'absorption vers 1753 cm^{-1} indiquant la formation du groupement carbonyle ($\text{C} = \text{O}$). A 170°C, nous avons donc favorisé la diffusion de l'oxygène de l'air au sein du polymère, ce qui a conduit à la formation d'une couche oxydée en surface. Le polymère a ainsi subi une thermo-oxydation.

Portés à température élevée, les différents échantillons ont donc subi des modifications structurales irréversibles du réseau macromoléculaire. Le recuit a donc provoqué un vieillissement chimique irréversible, par opposition au vieillissement physique, majoritairement réversible.

Dans la suite de cette étude, et compte tenu de la dégradation du polymère lorsqu'il est porté à température élevée (supérieure ou égale à 155°C), on ne présentera que les résultats relatifs aux températures de recuit comprises entre 55°C et 120°C.

3.6. Étude par réflectométrie X

Les échantillons qui ont été réalisés spécifiquement pour cette étude, ont tous été caractérisés avant et après recuit. Nous avons privilégié une étude comparative sur la base des relevés de Détecteur Scan, pour essayer de décorréliser les effets de surface et de volume. Pour cela, nous avons choisit deux incidences, 0,1° et 0,3°, qui encadrent l'angle critique du matériau.

Les relevés obtenus pour quatre échantillons ayant subit des recuits à des températures de 55°C, 90°C, 105°C et 120°C sont assemblés sur les figures.4.2 et 4.3 pour les DS 0,1° et DS 0,3° respectivement.

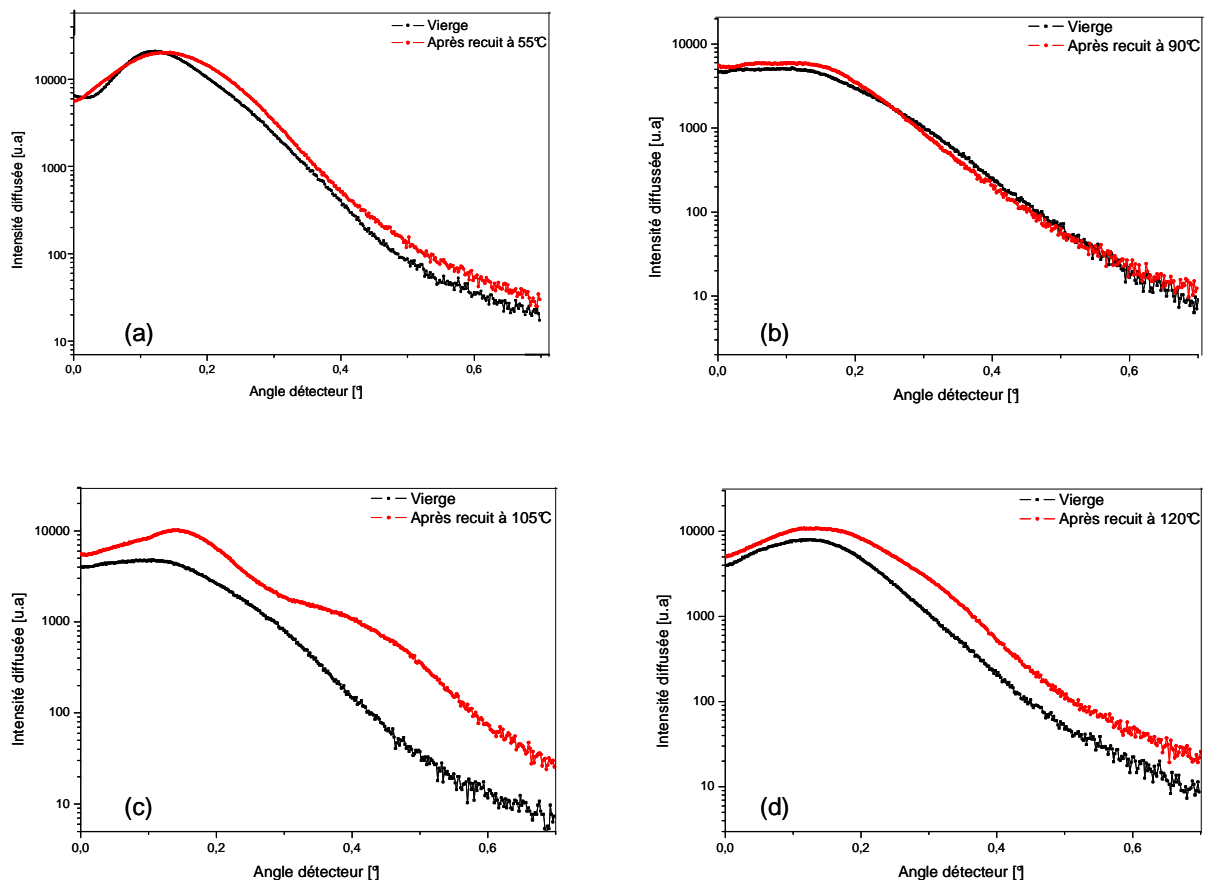


Figure.4.2 : Relevés de DS 0,1° avant et après recuit à différentes températures : (a) 55°C ; (b) 90°C (c) 105°C ; (d) 120°C

Au niveau des couches superficielles (DS 0,1°), le recuit à des températures inférieures ou égales à 90°C ne semble produire aucun effet notable, comme en témoigne la superposition des relevés de diffusion avant et après recuit. En revanche, des changements se produisent pour les températures supérieures. Pour une température de 105°C, on observe une augmentation de la diffusion d'un rapport variant de 2,5 à 10 selon la région angulaire considérée, Bien que évidente, cette augmentation est moins importante à 120°C avec un rapport 2,5 au maximum.

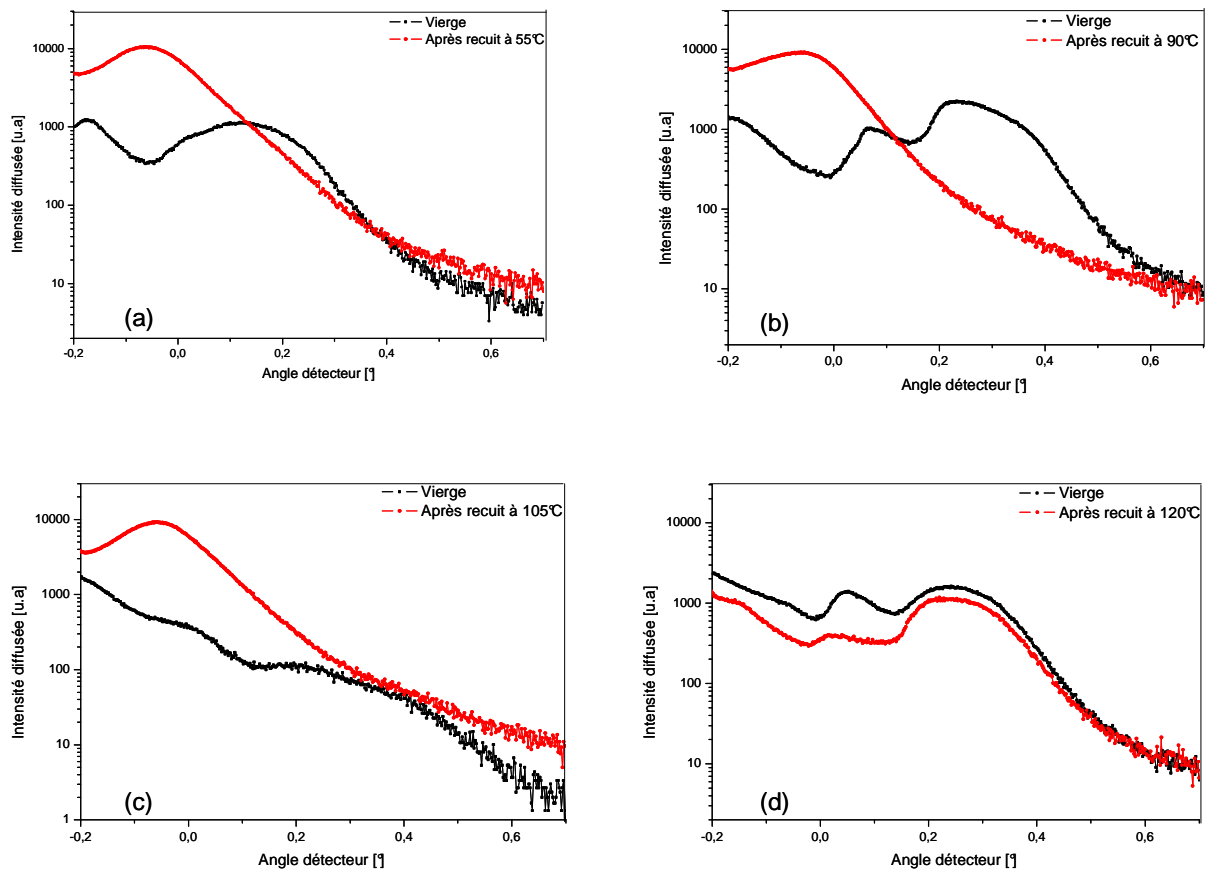


Figure.4.3 : Relevés de DS 0,3° avant et après recuit à différentes températures : (a) 55°C ; (b) 90°C (c) 105°C ; (d) 120°C

Pour des couches moins superficielles (DS 0,3°), les changements sont notables dès 55°C. Pour les trois premières températures de recuit (55°C, 90°C et 105°C), les changements sont relativement similaires avec l'atténuation des quelques ondulations présentes sur les relevés de diffusion des échantillons vierges, et l'augmentation de l'intensité diffusée dans la zone angulaire [-0,2° ; +0,2°]. Cette augmentation de l'intensité

diffusée sous l'effet de la température est probablement due à une densification du réseau tridimensionnel au sein du matériau, avec des réactions de réticulation complètement achevées, Les unités structurales de bases (initiales) laissent ainsi place à de longues chaînes polymérisées et entièrement réticulées.

Les changements se produisant à la suite du recuit à 120°C, ne concernent que l'intensité diffusée, qui montre plutôt une diminution, mais pas les ondulations qui sont toujours présentes. Cette différence entre les effets produits à cette température et ceux résultant des autres recuits est à rapprocher de la différence de perte de masse (tableau 1), dont le pourcentage varie de 2% à 4% pour les trois premières températures et atteint 21% pour la température de 120°C. Ce comportement singulier à cette température peut être révélateur d'un changement plus important, et probablement irréversible, sur les échantillons. On pense qu'à 120°C, l'énergie thermique fournie est suffisamment importante pour amorcer une dégradation de l'échantillon, dont les premiers effets sont une dépolymérisation par scission de chaînes, conduisant ainsi à reformer les unités structurales initiales. Ce qui explique que les relevés de diffusion avant et après recuit à 120°C soient relativement similaires (figure.4.3.d).

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons procédé à une nouvelle série de mesures, cette fois-ci sur un même échantillon qui a subi des recuits successifs (à différentes températures). Les indicatrices de diffusion ont été relevées pour l'échantillon vierge puis à la suite de chaque recuit. Les résultats obtenus pour deux détecteur scan, DS 0,1° et DS 0,3°, sont regroupés sur les figures.4.4 et 4.5 respectivement.

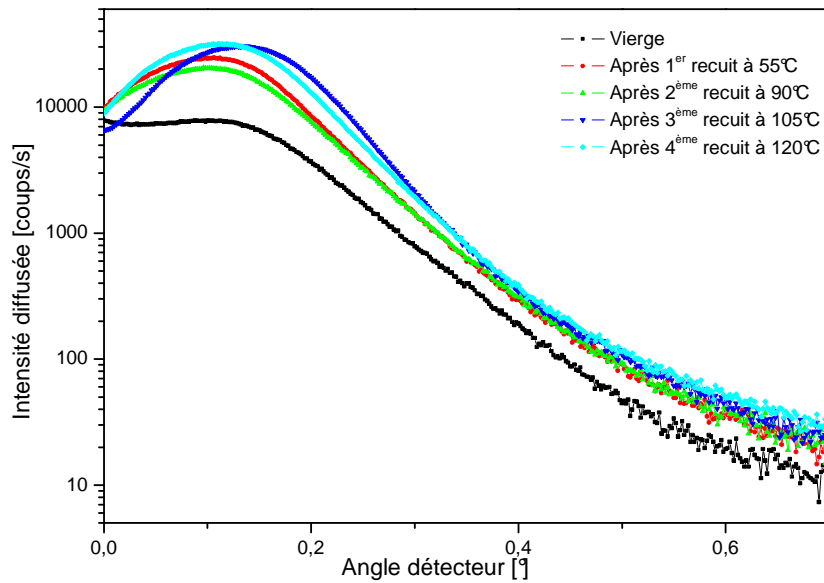


Figure.4.4 : Relevés de DS 0,1° avant et après différents recuits à des températures de 55°C, 90°C, 105°C puis 120°C

Comme pour les échantillons précédents, il y a une augmentation de l'intensité diffusée par les couches superficielles (DS 0,1°) sous l'effet du recuit. La différence entre les différents relevés (aux quatre températures de recuit utilisées) n'est pas suffisamment significative pour pouvoir séparer les effets.

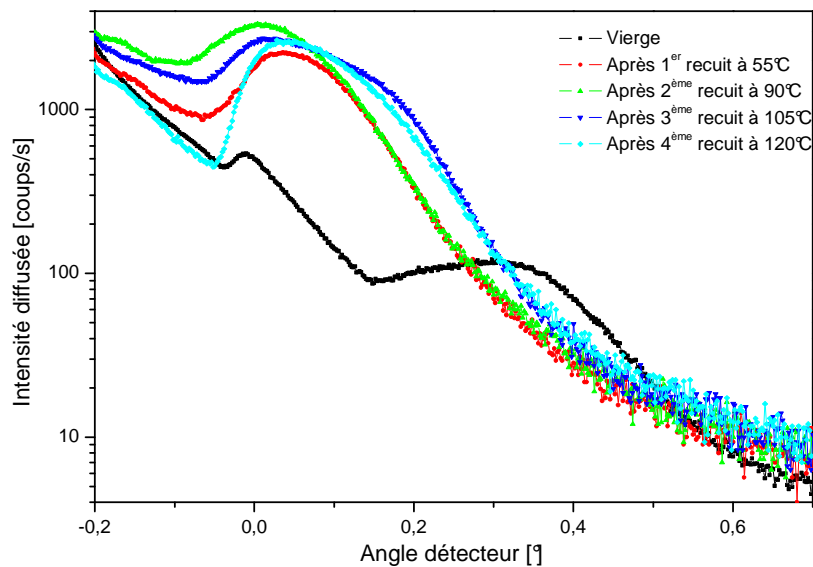


Figure.4.5 : Relevés de DS 0,3° avant et après différents recuits à des températures de 55°C, 90°C, 105°C puis 120°C

En considérant des couches plus profondes (DS 0,3°), on remarque que les effets des recuits sont plus significatifs qu'en surface. Pour les relevés de diffusion avant et après recuit à 55°C, 90°C et 105°C, on remarque une augmentation progressive de l'intensité diffusée.

Notons toutefois que dans la zone angulaire comprise entre -0,2° et +0,05°, la diffusion à 105°C est plus faible qu'à 90°C. Cette baisse de la diffusion, dans ce domaine angulaire restreint, se poursuit à 120°C jusqu'à atteindre un niveau comparable à celui relatif à l'échantillon vierge (zone entre -0,2° et -0,05°). Ce comportement semble confirmer l'hypothèse d'une scission des chaînes sous l'effet de la température, et un retour vers un état comparable à l'état initial (échantillon vierge). Le fait que ce "retour" semble s'amorcer à une température plus basse (105°C au lieu de 120°C pour les précédents échantillons) est certainement dû à un effet cumulatif de l'apport énergétique des recuits successifs.

3.7. Étude par spectroscopie d'impédance

D'après les différents résultats obtenus, le système étudié étant très réactif avec la température, il est donc important de connaître la variation de ses paramètres diélectriques.

Sur la figure.4.6 nous avons représenté les courbes de dispersion $\varepsilon' = g(f)$ et d'absorption $\varepsilon'' = g(f)$ de l'échantillon vierge et après les différents recuits.

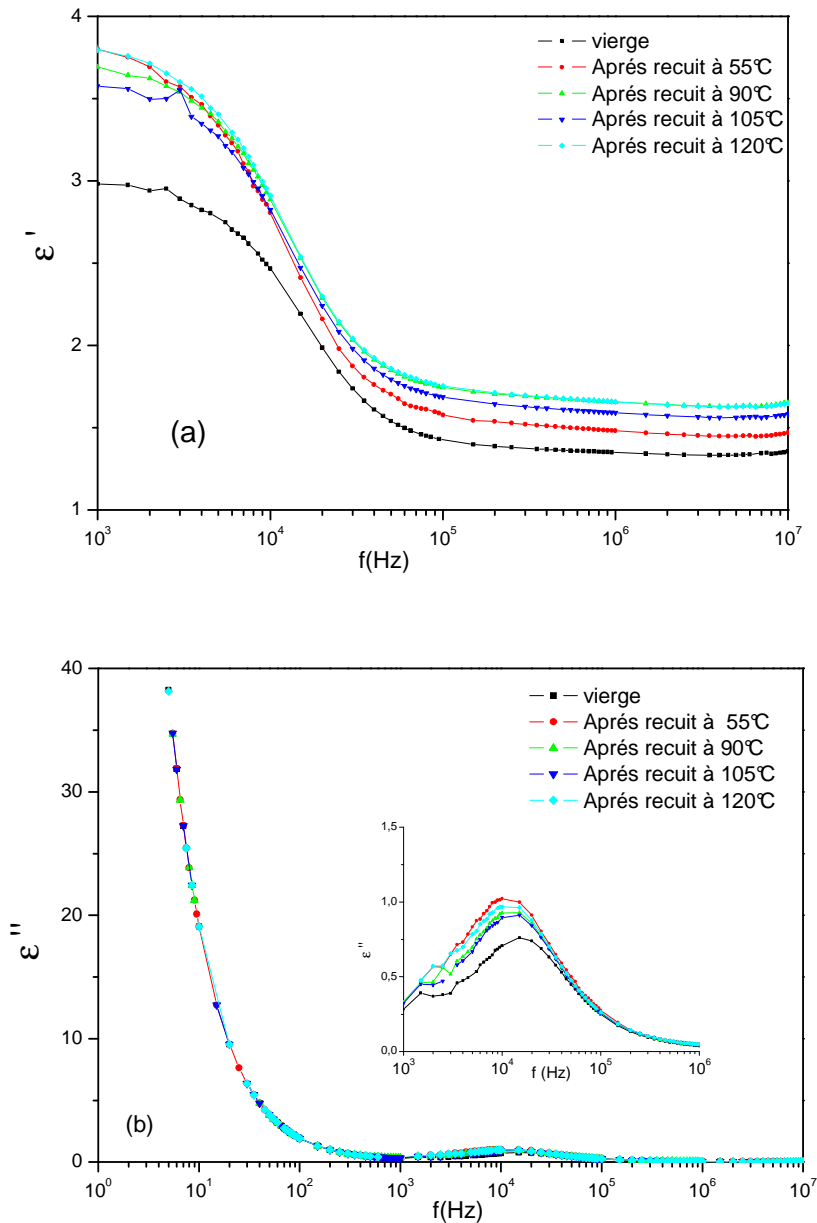


Figure.4.6 : Variations de ϵ' (a) et ϵ'' (b) en fonction de la fréquence à différentes températures de recuit

Aux faibles fréquences, les représentations de $\epsilon'' = g(f)$, renseignent sur le phénomène de conduction dans le matériau. Néanmoins, l'allure typique, avec une décroissance rapide, ne permet pas discriminer un éventuel effet du recuit. Celui-ci, s'il existe, pourra être mis en évidence plus facilement à partir du relevé des caractéristiques courant-tension. Pour les fréquences autour de 10 kHz, nous observons une augmentation suivie d'une stabilisation des valeurs de ϵ'' . Le recuit provoque donc un accroissement des pertes diélectriques et de la quantité de charges piégées.

Nous remarquons également une diminution de la fréquence de relaxation dipolaire, sa valeur passe de $f_0 = 16$ kHz, pour l'échantillon vierge, à $f_0 = 13,5$ kHz pour les échantillons recuits. Ces variations des valeurs de f_0 indiquent que le vieillissement thermique provoque une augmentation des interactions entre les dipôles et par conséquent une réduction de leurs mobilités.

En effet, les relevées de diffusion X ont montré une disparition partielle de l'ordre local après recuit, expliquée par une réticulation du polymère. Cette réticulation donne lieu à un réseau tridimensionnel dans lequel les dipôles sont moins mobiles.

Dans le but d'étudier l'évolution des relaxations des charges et particulièrement celles présentes aux interfaces, qui se manifestent aux basses fréquences, nous avons eu recours à la représentation du diagramme de cole cole relative au module électrique (figure.4.7).

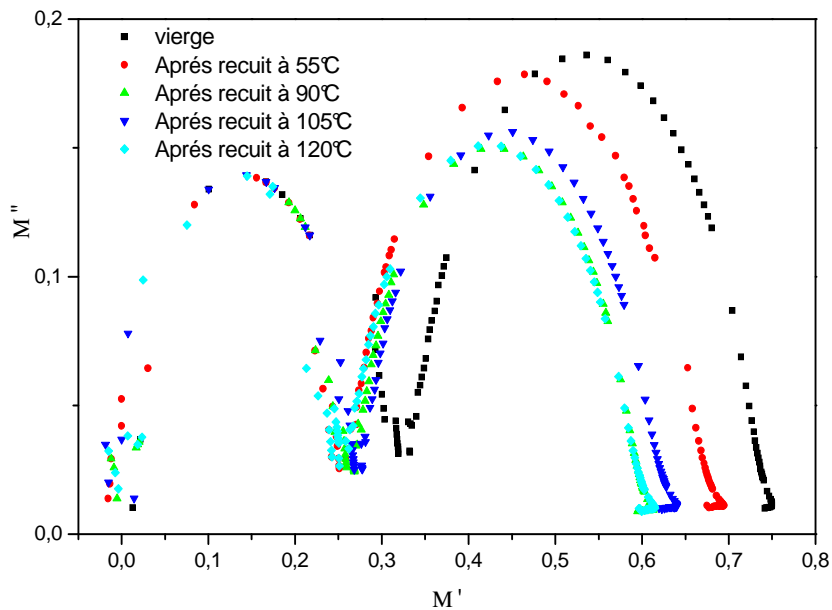


Figure.4.7 : Diagramme Cole-Cole pour les différents échantillons

Sur cette figure, nous remarquons que la relaxation des charges d'espace aux interfaces (pour les faibles fréquences) n'est pas affectée par le recuit. Ce résultat trouve son explication dans les mesures par réflectométrie X. En effet, l'exploration au niveau des couches superficielles (DS 0.1°) montre que le recuit ne produit pas d'effet notable.

Nous constatons également que la faible divergence aux hautes fréquences, due aux interactions entre les différents dipôles, persiste pour les différentes températures de recuit.

Pour ce qui est de l'allure des graphes de Cole-Cole (figure.4.7), ils suivent le modèle théorique de Debye. Les paramètres de l'ajustement théorique ainsi que ceux relevés directement à partir des mesures expérimentales sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau.2 : Les paramètres expérimentaux et ceux de l'ajustement théoriques par le modèle de Debye

Echantillons	Valeurs expérimentales			Valeurs de l'ajustement Théoriques		
	ϵ_s	ϵ_∞	f_0 (kHz)	ϵ_s	ϵ_∞	f_0 (kHz)
vierge	3,00 ± 0,04	1,37 ± 0,02	15,0 ± 0,3	2,94	1,36	16,0
Après recuit à 55°C	3,78 ± 0,02	1,50 ± 0,04	12,2 ± 0,3	3,60	1,55	13,5
Après recuit à 90°C	3,70 ± 0,04	1,68 ± 0,04	12,3 ± 0,3	3,75	1,70	13,5
Après recuit à 105°C	3,56 ± 0,04	1,62 ± 0,03	12,3 ± 0,3	3,58	1,60	13,5
Après recuit à 120°C	3,77 ± 0,02	1,68 ± 0,04	12,3 ± 0,3	3,7	1,7	13,5

Le paramètre ϵ_∞ intervient dans l'expression du déplacement électrique aux hautes fréquences où les phénomènes mis en jeu sont liés à la polarisation "quasi instantanée", donc aux déplacements des nuages électroniques sous l'effet d'un champ électrique. Une densification des réseaux, sous l'effet des différents recuits (comme cela a été souligné suite aux mesures par réflectométrie X), pourrait expliquer cette faible dispersion de la permittivité à "fréquence infinie". En effet, un rapprochement spatial des différentes molécules, donc des nuages électroniques, réduit les possibilités de déplacement de ces derniers, ne serait-ce qu'à cause des forces d'interaction.

Le paramètre ϵ_s , obtenu aux basses fréquences, est lié à la polarisation statique et donc à la polarisation par charge d'espace. L'augmentation de sa valeur peut être attribuée à l'augmentation de la quantité des charges piégées dans le matériau sous l'effet de la

température. En effet, et comme cela a déjà été montré dans les relevés d'IR, les différents recuits favorisent la coupure des chaînes et leur réarrangement ainsi que la création de radicaux libres.

3.8. Étude par courant de dépolarisation thermostimulés (CDTS)

Rappelons tout d'abord que la CDTS est une technique d'analyse thermique sensible au changement d'orientation et à la relaxation des dipôles présents dans le matériau. Elle nous permet donc de faire une caractérisation « fine » des polymères ayant subi un vieillissement thermique.

Sur la figure.4.8, nous avons porté les spectres de CDTS des échantillons vierge et recuits.

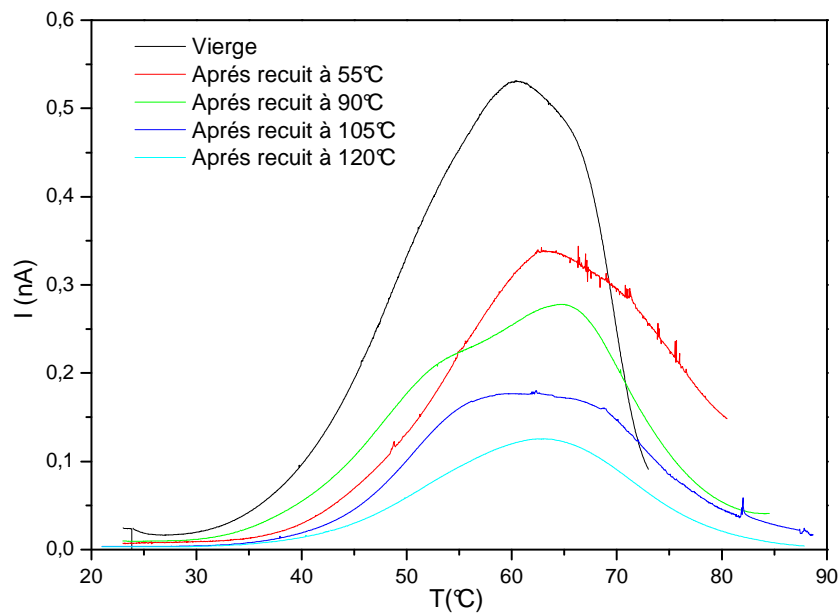


Figure.4.8 : Spectre de CDTS des échantillons recuits

Cette figure montre une augmentation de la valeur de la température de transition vitreuse quand l'échantillon est recuit à 55°C. Ce résultat vient confirmer celui de l'IR puisque la réaction de réticulation est achevée à cette température.

A partir de ces relevés, nous avons déterminé l'aire des pics CDTS et représenté leur variation en fonction de la température de recuit sur la figure 4.9.

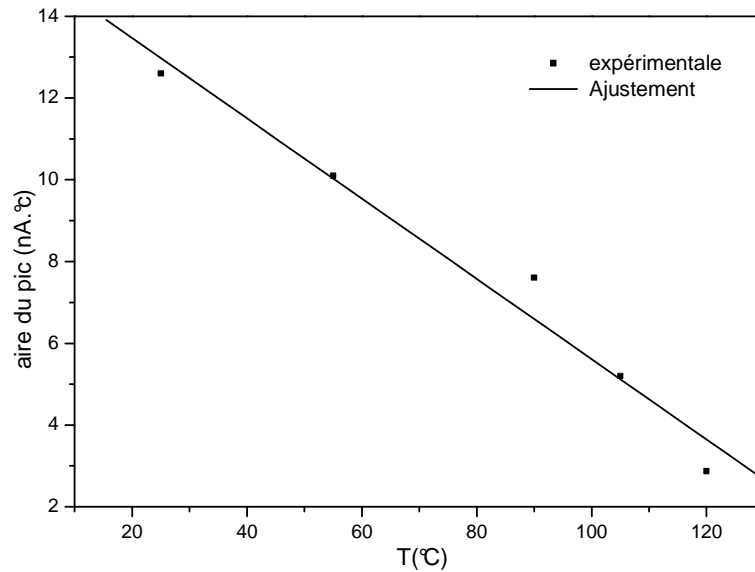


Figure.4.9: Variation de l'aire du pic CDTs en fonction de la température

La figure 4.9 montre une diminution progressive des aires des pics, en fonction de la température de recuit, qui est attribuée à la réduction de la quantité des charges piégées ayant relaxé par activation thermique au cours des mesures. Le recuit mène ainsi à une stabilisation des charges dans des niveaux d'énergie plus profonds [H. Medhioub 08].

3.9. Caractéristiques courant-tension :

L'évolution des charges d'espace dans le polymère affecte nécessairement le phénomène de conduction. Les variations de la conductivité électrique du polymère sont déduites à partir des mesures I(V) dans la zone du régime ohmique.

Sur la figure.4.10 nous avons porté les caractéristiques courant-tension des différents échantillons recuits.

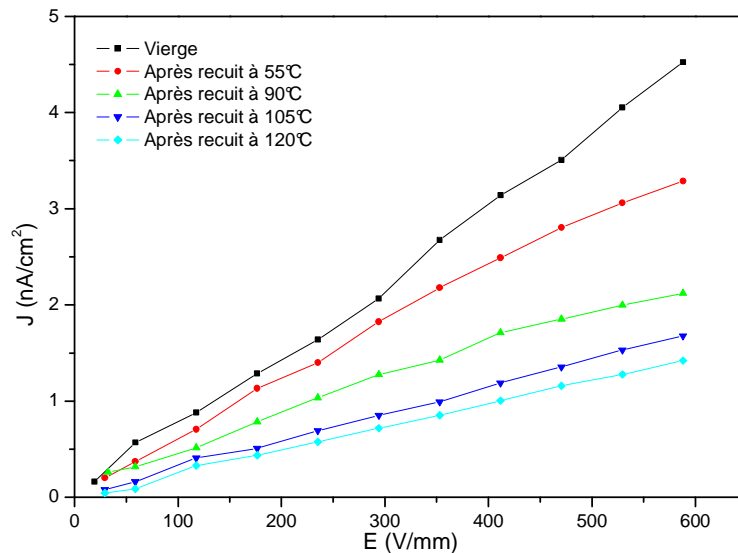


Figure.4.10: La caractéristique courant-tension des échantillons chauffés

Nous remarquons sur cette figure une diminution de la pente des courbes $J(E)$ dans les échantillons recuits, signe d'une diminution de la conductivité du polymère liée à la stabilisation des charges. Ceci pourrait également être relié aux changements structuraux qui se sont produits au sein du polymère (disparition progressive des « structures ordonnées »).

4. Étude du vieillissement spontané du polymère

Si on recourt couramment au vieillissement accéléré des polymères, c'est dans le but de tester la fiabilité et la sécurité de leur utilisation et pour prédire leur durée de vie. Bien évidemment ce procédé (qu'il soit thermique ou sous irradiation) reste le meilleur moyen pour accéder aux changements de propriétés d'un matériau dans un temps raisonnable. Idéalement, un suivi à long terme du vieillissement naturel (ou spontané) doit être associé aux études de vieillissements accélérés. Dans le cas de ce travail de thèse, nous avons envisagé et programmé d'étudier les variations qui peuvent se produire au sein d'un échantillon, au cours du temps. Seul la réflectométrie X, moyen de caractérisation non destructif, a été utilisée. L'avantage majeur de cette étude est d'accéder aux changements de propriétés "structurales", dues uniquement aux mécanismes réactionnels de réarrangement, voire de dégradation, qui ne soient pas induits par un apport énergétique excessif comme dans le cas d'un vieillissement accéléré.

Comme précédemment, nous avons opté pour des mesures en mode Détecteur Scan en utilisant deux incidences, inférieure et supérieure à l'angle critique respectivement.

Pour un même échantillon, nous avons relevé la diffusion pour deux incidences $0,05^\circ$ et $0,2^\circ$, à plusieurs mois d'intervalle (7 mois puis 15 mois après les premières mesures).

Les relevés correspondant au DS $0,05^\circ$ sont regroupés sur la figure.4.11. On remarque une légère diminution de l'intensité diffusée avec le temps, contrairement à ce qui a été observé lors des études du vieillissement thermique. En revanche, et à l'instar de ce qui avait été obtenu avant, une disparition des ondulations est constatée.

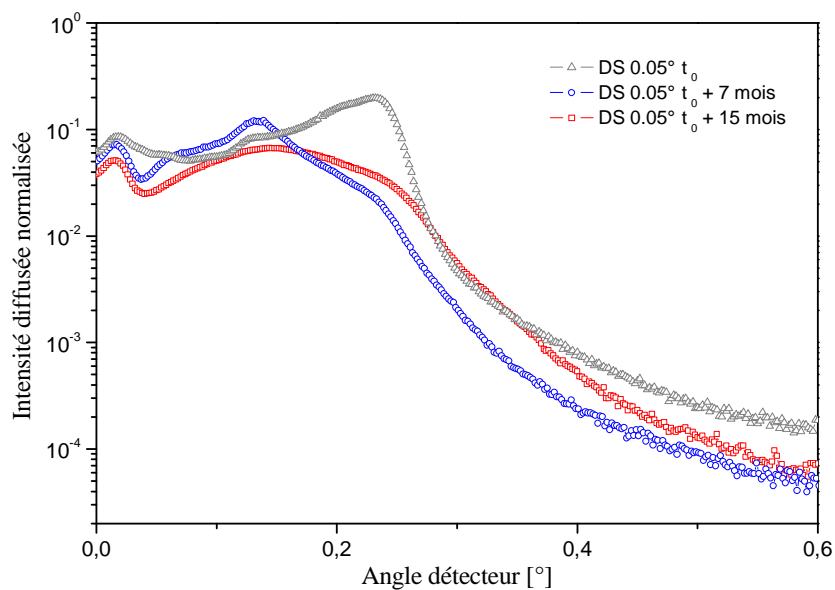


Figure.4.11 : Relevés de DS $0,05^\circ$ à plusieurs mois d'intervalle

Les relevés correspondant au DS $0,2^\circ$ et regroupés sur la figure 4.12, montrent une importante baisse de l'intensité diffusée dans le temps, ainsi qu'une disparition des ondulations. Là aussi, le seul résultat commun aux précédentes études (vieillessement accéléré) est l'atténuation ou la disparition des ondulations.

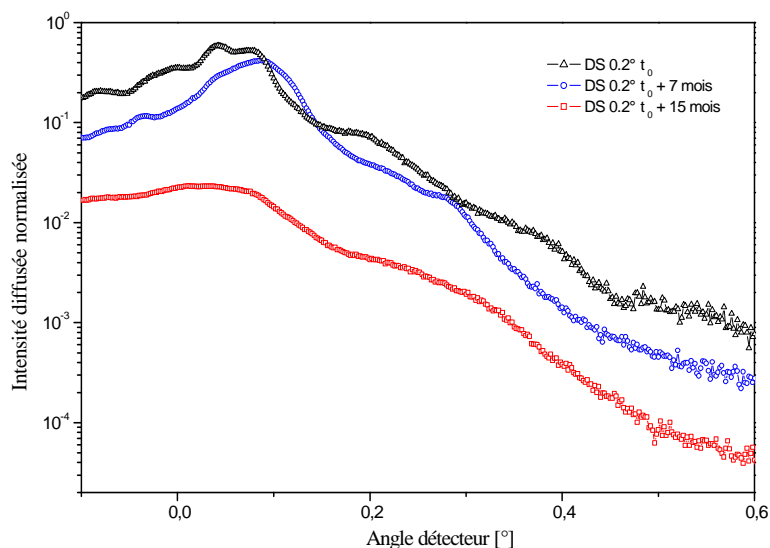


Figure.4.12 : Relevés de DS 0,2° à plusieurs mois d'intervalle

Avec des constats identiques (disparition des ondulations) et d'autres opposés (sens de variation de l'intensité diffusée), ces études de vieillissement spontané montrent que ces échantillons sont en perpétuel changement. Des contraintes internes non relaxées et une réticulation incomplète, sont probablement à l'origine d'un réarrangement lent.

Signalons finalement qu'une cinétique de polymérisation différente, selon qu'on soit en surface ou en volume, expliquerait le fait que les variations des intensités diffusées soient plus importantes à "l'intérieur" du polymère. En effet, lors de la polymérisation ce sont les couches les plus superficielles, à l'interface air/échantillon, qui se "figent" en premier. La réaction se poursuit ensuite plus lentement au sein du matériau, où la structure est moins "figée" dans un milieu encore réactionnel.

5. Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés au suivi du vieillissement naturel et accéléré ainsi qu'aux modifications qui s'en suivent tant sur le plan structural qu'électrique. Dans un premier temps, nous avons montré qu'une post cuisson à 55°C favorise la poursuite de la réaction de polymérisation. Ce changement apparait aussi bien au niveau des mesures IR avec une augmentation des intensités des bandes, qu'au niveau des relevés de CDT5 qui présentent une valeur de la température de transition vitreuse plus élevée que pour l'échantillon vierge. A des températures supérieures, le recuit achève tout d'abord la

polymérisation, conduisant à une densification du réseau moléculaire, avant de favoriser (d'initier) des réactions de scissions de chaînes, qui conduisent à l'augmentation de la quantité de charges piégées et du nombre d'interactions entre les dipôles. Nous avons également montré (mesures CDT5) que les charges créées lors des différents recuits sont piégées dans des niveaux de plus en plus profonds ; il s'en suit une diminution de la de quantité de charges qui relaxent par activation thermique.

Au delà de 155°C, le polymère a subi des modifications structurales irréversibles du réseau macromoléculaire, menant à la dégradation du matériau.

Nous avons également suivi, par réflectométrie X (en mode Détecteur Scan), les variations qui se produisent au sein du polymère, au cours du temps (vieillissement spontané) et sous l'effet des différents recuits (vieillissement accéléré). Dans ce dernier cas, nous avons trouvé que les changements dans le volume se produisent dès 55°C, et sont plus importants qu'en surface. L'effet des différents recuits s'est globalement manifesté par l'atténuation des quelques ondulations observées sur les relevés de diffusion des échantillons vierges. Dans le cas du vieillissement spontané aussi, les relevés obtenus ont montré une disparition progressive des ondulations, et une cinétique de polymérisation différente selon qu'on soit à la surface ou dans le matériau.

Le seul point de désaccord entre les résultats des deux types de vieillissement concerne la variation de l'intensité diffusée. En effet, et sous l'effet du recuit, la diffusion montre d'abord une augmentation (à cause de la densification du réseau) avant d'enregistrer une baisse (à cause des scissions des chaînes polymères). Pour le vieillissement spontané, la tendance était à la baisse au cours du temps, mettant en évidence un perpétuel changement au sein du polymère.

Ces résultats montrent également, que les études de vieillissement accéléré en dépit d'une utilité indéniable, ne peuvent se substituer entièrement aux études et au suivi du vieillissement spontané.

◆————◆

Conclusion générale

◆————◆

Conclusion générale

Parmi la grande variété de polymères, les époxydes constituent une famille importante qui allie des propriétés thermiques et électriques remarquables. Ceci explique leur utilisation répandue dans divers domaines, et notamment dans les industries électriques ou aéronautiques. Cette utilisation industrielle accrue s'accompagne nécessairement d'une recherche appliquée de plus en plus prolifère.

Le polymère époxyde étudié dans cette thèse est préparé à température ambiante, à partir du mélange d'une résine époxyde et d'un durcisseur. Des études antérieures, suscitées par une utilisation de plus en plus répandue dans le domaine de l'isolation électrique, ont montré la présence de charges d'espace en volume, et de là, la nécessité de poursuivre des investigations afin de mieux cerner l'origine des charges.

L'objectif de ce travail a été focalisé sur la compréhension des origines probables de ces charges d'espace, à travers l'étude des propriétés électriques et structurales, et de leurs évolutions corrélées, suite à l'application de contraintes extérieures.

Une étude préliminaire par des méthodes spectroscopiques d'analyse (masse, IR et RMN) a été menée pour identifier les fonctions principales du polymère et de ses constituants (résine et durcisseur). Cette étape clé constitue un préambule vers une meilleure compréhension de l'origine des différents phénomènes qui se produisent dans les échantillons réalisés. Elle permet également de proposer des interprétations fondées quant à leurs réponses à une sollicitation extérieure (thermique, électrique ou optique). Nous avons ainsi pu dans un premier temps identifier les fonctions principales du durcisseur (diamine), puis discriminer entre trois produits très proches pour proposer une structure chimique de la résine (2,2-bis(4 - glycidyloxyphenyl) propane). Nous avons ensuite utilisé plusieurs techniques et méthodes (spectroscopie d'impédance, courant de dépolarisation thermo-stimulés, caractéristiques courant-tension, réflectométrie et fluorescence X) pour la caractérisation électrique et optique du polymère.

Une première analyse des mesures de spectroscopie d'impédance nous a amenés à proposer un modèle du comportement électrique du matériau, basé sur l'association d'éléments capacitifs et résistifs, traduisant l'aptitude du polymère à stocker et dissiper

de l'énergie. Il s'agit surtout d'une modélisation phénoménologique qui vise à faciliter la compréhension de ce genre d'études. C'est pourquoi nous n'avons pas accordé d'avantage d'importance aux valeurs trouvées pour les différents éléments qui constituent le circuit équivalent. En revanche, notre intérêt s'est focalisé sur les phénomènes physiques à l'origine de la représentation symbolique proposée, parmi lesquels les processus de relaxation. Ces dernières font état des interactions dipolaires et renseignent sur l'existence de charges aux interfaces ou en volume. Une représentation de la variation fréquentielle de la permittivité et du module électrique a permis d'identifier deux processus de relaxation à 55 Hz et 1,6 kHz.

Les mesures du courant de dépolarisation thermo-stimulé (CDTS) ont confirmé l'existence de plusieurs processus de relaxation dipolaire et de charges piégées.

Une première corrélation entre les mesures optiques et électriques a été possible à partir des mesures de fluorescence X. Celles-ci ont montré la présence de deux "impuretés", du calcium principalement en surface et du chlore, qui créent des états d'énergie dans la bande interdite. La présence de ces états plus ou moins profonds (en plus de ceux localisés aux frontières de la bande interdite dans le cas des polymères amorphes) explique l'origine des différents phénomènes de relaxation observés à travers les mesures électriques.

Les mesures de la caractéristique courant-tension ont permis d'estimer la conductivité du matériau, qui a été trouvée relativement élevée ($7,20 \cdot 10^{-13} (\Omega \text{cm})^{-1}$) en comparaison aux valeurs typiques trouvées dans la littérature pour ce type de polymères. Là aussi, cette singularité, pouvait s'expliquer au regard des résultats précédents, et notamment la présence d'impuretés, susceptibles de fournir des porteurs de charge supplémentaires. Mais nous pensons que cette voie ne peut pas à elle seule expliquer cette augmentation de conductivité. En effet, la contribution des impuretés à une éventuelle conduction est très limitée en raison du caractère amorphe de ce genre de polymère et de l'existence de deux types (du chlore et du calcium assimilables à un donneur et un accepteur respectivement), ce qui s'apparente à du dopage compensé (qui fournit moins de porteurs libres).

Un autre élément d'explication trouve son origine dans les résultats de l'analyse structurale par réflectométrie X. Celle-ci a permis de mettre en évidence l'existence de

plusieurs structures ordonnées (avec des périodicités comprises entre 33 nm et 75 nm) au sein d'une matrice amorphe. Dans ces parties ordonnées, les porteurs de charges se déplacent avec une mobilité plus grande que dans les zones amorphes. La mobilité moyenne est donc plus élevée, et par conséquent la conductivité aussi (par rapport à un échantillon complètement amorphe). Aussi, cette hétérogénéité structurale favoriserait le piégeage et l'accumulation de charges d'espaces aux interfaces, expliquant ainsi l'origine des phénomènes de relaxations interfaciales observés sur les spectres CDTs et au niveau des relevés du module électrique.

Nous avons également étudié les effets du vieillissement thermique sur les propriétés électriques et structurales du polymère. Le caractère non destructif de la réflectométrie X nous a permis de comparer les résultats obtenus, à ceux se produisant naturellement au cours du temps.

Plusieurs recuits ont donc été appliqués avec des températures allant de 55°C jusqu'à une valeur limite de 120°C (des températures supérieures ont été testées, mais elles ont conduit à la dégradation des échantillons).

Les échantillons étant réalisés à température ambiante, il s'en suit qu'un premier recuit à 55°C a contribué à la poursuite d'une polymérisation inachevée. Ce constat apparaît aussi bien sur les spectres IR qu'au niveau des relevés de CDTs (comparativement à l'échantillon vierge). Un apport énergétique supérieur provoque une densification du réseau moléculaire, avant d'initier des réactions de scissions de chaînes. Ce qui a pour conséquence d'augmenter le nombre d'interactions dipolaires et de charges piégées.

Nous avons également montré que le recuit conduisait à une désorption des molécules d'eau et à un piégeage des charges dans des niveaux de plus en plus profonds. Ceci c'est respectivement traduit par une diminution de la conductivité et de la quantité de charges qui relaxent par activation thermique (tel qu'il apparaît à travers les mesures CDTs).

Pour les variations d'ordre structural, nous avons montré que le comportement superficiel et en volume des échantillons n'était pas identique. Les changements les plus importants se produisent en volume aussi bien pour le vieillissement accéléré que pour le vieillissement naturel. Dans ce dernier cas, nous avons constaté la disparition progressive des ondulations observées sur les relevés de diffusion. Le vieillissement accéléré a également conduit aux mêmes changements et ce dès 55°C. Quelques différences

subsistent néanmoins entre les résultats des deux types de vieillissement, notamment en ce qui concerne la variation de l'intensité diffusée. Si la tendance naturelle était à la baisse au cours du temps, signe d'un changement lent et continu au sein du polymère, l'effet du recuit a d'abord provoqué une augmentation de la diffusion (à cause de la densification du réseau) avant de conduire à une baisse (à cause des scissions des chaînes polymères). Ces résultats montrent que malgré une utilité indéniable, les études de vieillissement accéléré ne peuvent se substituer entièrement aux études et au suivi du vieillissement spontané.

La difficulté majeure inhérente à ce genre d'investigation, reste liée aux phénomènes mis en jeu qui sont par nature microscopiques, et dont l'effet accessible aux mesures est macroscopique. Or la nature amorphe des polymères avec notamment l'existence de nombreux pièges profonds, fait apparaître plusieurs phénomènes autres que la conduction électronique (telle que la conduction ionique), qui se superposent aux phénomènes usuels (comme la conduction électronique) et qui sont difficiles à discriminer.

Ce travail constitue une approche innovante qui a permis de corréliser les phénomènes et propriétés diélectriques associés aux charges dans les isolants, aux propriétés structurales décrites par la réponse à un rayonnement électromagnétique. Ceci a été rendu possible grâce à l'utilisation combinée de plusieurs techniques de caractérisation, l'ensemble étant dépendant du mode de polymérisation et de l'organisation interne des molécules au sein du polymère époxyde.

Références bibliographiques

- [Aufray.M 05]** Maëlen Aufray «Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants » Thèse Matériaux polymères et composites (Lyon) (2005).
- [Bardonnnet.P]** Pierre Bardonnnet « Résines époxydes (EP) Composants et propriétés »Technique de l'ingénieur A 3 465.
- [Brunel.M 96]** M. Brunel « Rayon X rasants et surfaces» Journal de physique IV Colloque 4, supplément au Journal de physique III, volume 6, C4, pp 321-340 (1996).
- [Buch.X 00]** Xavier Buch « Dégradation thermique et fluage d'un adhésive structural époxyde» thèse Sciences et Génie des Matériaux (2000).
- [Bucci.C 64]** C. Bucci and R. Fieshi, Phys. rev. Lett. 12, pp 16-19(1964).
- [Barrère.C 97]** C. Barrère et F. Dal Maso, « Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés »,Revue de l'Institut Français du pétrole,Vol 52, N° 3, Mai-Juin (1997).
- [Bellenger.V 89]** V. Bellenger, W. Dhaoui and J. Verdu*and J. Galy, Y. G. Won and J. P. Pascault « Glass transition temperature predictions for non-stoichiometric epoxide-amine networks »POLYMER, Vol 30, pp 2013-2018 (1989).
- [Cole.K.S 41]** K.S. Cole, R.H. Cole « Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics» J. Chem. Phys, Vol. 9, 341-351 (1941).
- [Coelho.R 93]** R.Coelho, B. Aladenize « Les diélectriques » Editions Hermès, Paris (1993).
- [Costa.L.C 02]** L.C. Costa, F. Henry, M.A. Valente, S.K. Mendiratta, A.S. Sombra «Electrical and dielectrical properties of the percolating system polystyrene/polypyrrole particles » European Polymer Journal, Vol.38, pp 1495–1499 (2002).
- [Das-Gupta.D.K 97]** D. K.Das-Gupta « Conduction Mechanisms and High-field Effects in Synthetic Insulating Polymers » IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation Vol.4 No.2, pp 149-156 (1997).
- [Dubois.J.C]** Jean Claude Dubois « Propriétés diélectriques des polymères»Technique de l'ingénieur E 1 850.
- [Dilip.K 97]** Dilip K.Das-Gupta « Conduction Mechanisms and High-field Effects in Synthetic Insulating Polymers » IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.4 No.2, pp 149-156 (1997).

- [Debye.P 29]** P. Debye «Polar Molecules» Chemical Catalogue Company, Edition New York New York, P.94, (1929).
- [Deng. Y 94]** Y. Deng, C. Martin Gorge « Analysis of the Cure-dependent Dielectric Relaxation Behavior of an Epoxy Resin » Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol.32, pp 2115-2125 (1994).
- [Devanne.T 03]** Thomas Devanne « Vieillissement radiochimique d'un réseau époxyde » Thèse mécanique et matériaux (Paris) (2003).
- [Fricke.H 32]** H. Fricke «The theory of electrolytic polarization» Phil. Mag., pp. 310-318, (1932).
- [Guermazi.H 01]** H. Germazi, H. Smaoui, S. Agnel, Y. Mlik et A. Toureille, F. Schue « Influence of heat treatment on the space charge within an epoxy resin polymer material » Polym. Int.50, pp 743-747 (2001).
- [Kumagai.S 00]** Kumagai. S and Yoshimura. N, « Impact of thermal aging and water absorption on the surface electrical and chemical of cycloaliphatic epoxy resin » IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 7 No. 3, pp 424-431(2000).
- [Köysal.O 06]** O. Köysal, M. Okutan, M. Durmus, F. Yakuphanoglu, S.E. San, V. Ahsen; « Diffraction efficiency and dielectric relaxation proprieties of nickel phthalocyanine doped nematic liquid crystal », Synthetic Metals, Vol.156, pp 58–64 (2006).
- [Marai.F 03]** F. Marai, S. Romdhanea, L. Hassinea, M. Majdoub, H. Bouchriha « Static and dynamic electrical investigations on AVB polymer light-emitting diode» Synthetic Metals, Vol.132, pp 117–122 (2003).
- [Macedo. PB 72]** PB. Macedo, CT.Moynihan, R. Bose, « The role of ionic diffusion in polarization in vitreous ionic conductors » Phys. Chem. Glasses vol.13, p 171 (1972).
- [Mafi.R 05]** R. Mafi, S.M. Mirabedini , M.M. Attar , S. Moradian, «Cure characterization of epoxy and polyester clear powder coatings using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) » Progress in Organic Coatings 54; p 164–169 (2005).
- [Matallana.J 01]** Jérôme Matallana « Etude des propriétés de transport et de charge d'espace d'un nouveau matériau a base de polyethylene pour l'isolation des câbles haute tension a courant continu » Thèse électronique, optronique et systèmes (Montpellier II) (2001).

- [Maxwell.J.C 81]** J. C. Maxwell, «A treatise on electricity and magnetism », 2^{ème} édition, Edition Oxford : Clarendon Press (1881).
- [McCrum.NG 67]** McCrum NG, Read. BE., Williams.G « Anelastic and dielectric effects in polymeric solids » London: Wiley, (1967).
- [Medhioub.H 07]** H. Medhioub, C. Zerrouki , N. Fourati , H. Smaoui , H. Guermazi , et J.J. Bonnet, « Towards a structural characterization of an epoxy based polymer using small-angles X-rays scattering», *Journal of Applied Physics* 101, , 043509, pp 1-6 (2007).
- [Medhioub.H 08]** H. Medhioub , H. Smaoui , N. Fourati, C. Zerrouki, H. Guermazi, J.J. Bonnet, « Heat treatment effects on dielectric and physico-chemical properties of an epoxy polymer», *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69,pp 2476– 2480 (2008).
- [Miovic.J 81]** J.Miovic et L. Tsay, «Correlations between dynamic mechanical proprieties and nodular of cured epoxy resin» *Polymer*, Vol.22, Juillet (1981).
- [Mijioviè.J 95]** Jovan Mijioviè, Sasa Andjeliè, C.F. Winnie Yee « A Sudy of Reaction Kinetics by Near-Infrered Spectroscopy. Comparaisnb with Dielectrics Spectroscopy of Model and Multifunction Epoxy/Amine Systems » *Macromolecules*, vol.28, No.8, pp 2797-2806 (1995).
- [Notinguer.P 00]** Petru Notinguer « Etude des charges d'espace et des pertes dans l'isolant des câbles de transport d'énergie électrique en vue de l'accroissement du rendement » *Thèse électronique, optronique et systèmes (Montpellier II)* (2000).
- [Ong.C.K 98]** C.K. Ong, H. Gong, C. Le Gressus « Variation of the permittivity of charged dielectric» *App.Phys.lett.* vol.72 No.3 pp. 317-319 (1998).
- [Patterson.J.C 75]** J. C. Patterson-Jones « The mechanism of the thermal degradation of aromatic amine cured glycidyl ether type epoxy resins », *Appl. Polym. Sci.* , Vol. **19**, 1539-1547 (1975).
- [Rabilloud.G 97]** G. rabilloud «High-Performane Polymers» Paris (1997).
- [Rihani.A 04]** A. Rihani, N. Boutabba, L. Hassine1, S. Romdhane, H. Bouchriha «Conduction and transport in the ITO/AVB/AL light emitting diode» *Synthetic Metals*, Vol.145, pp 129–134 (2004).
- [Rouis.A 06]** A. Rouis, C. Dridi, R. Ben Chaabane, J. Davenas, S. Aeiyaçh, H. Ben Ouada, I. Dumazet-Bonnamour, H. Halouani «Optical and electrical study of chromogenic calix[4]arene derivatives» *Materials Science and Engineering C* Vol.26, pp 240-246 (2006).

- [Pogany.G.A 69]** G. A. Pogany «Heat resistance of epoxy resins » Brit. Polym. J , Vol.1,177-179 (1969).
- [Ropa.P 97]** Patrick Ropa « Contribution à l'amélioration des techniques de caractérisation diélectrique de films minces » Thèse électronique, optronique et systèmes (Montpellier II) (1997).
- [Sharma.G.D 01]** G.D. Sharma, Dhiraj Saxena, M.S.Roy «Electrical and impedance spectral characterisation of ITO/DAG/In device» Synthetic Metals, Vol.123, pp 189–196 (2001).
- [Smaoui.H 03]** Hichem Smaoui, « Caractérisation physico-chimique et étude des charges d'espace dans un polymère de type époxyde » Thèse de physique FSS (Tunisie) (2003).
- [Smaoui.H 03.a]** H. Smaoui, H. Germazi, S. Agnel, Y. Mlik et A. Toureille, F. Schue « Structural changes in epoxy resin polymer after heating and their influence on space charges » Polym. Int.52, pp 1287-1293 (2003).
- [Smaoui.H 05]** H. Smaoui, H. Medhioub, H. Guerhazi, Y. Mlik, N. Fourati, C. Zerrouki et J. J. Bonnet « Effet du vieillissement thermique sur les propriétés électrique d'une résine époxyde» Actes du 18^{ème} Colloque International Optique Hertzienne et Diélectrique, Hammamet, pp 77-80 (2005).
- [Stöcker.H 99]** H. Stöcker, F. Jundt, G. Guillaume, Toute la physique, Edition Dunod, Paris, (1999).
- [Tsotsis.T.K 95]** T. K. Tsotsis « Thermo-oxydative aging of composite materials», J. Comp. Mat., 1995, 29 (3), 410-422 (1995).
- [Tollens.E 08]** Elise Tollens-Carvalho « Diffusion des rayonnements X pour la caractérisation de la rugosité superficielle : validation, analyse expérimentale et application à l'étude de matériaux utilisés pour la Métrologie des Masses » thèse du Conservatoire National des Arts et Métiers (Paris) (2008).
- [Wagner.K.W 14]** Wagner K.W. « Explanation of the dielectric fatigue phenomenon on the basis of Maxwell's concept », Arkiv für Electrotechnik - Edition Shering H. Berlin : Springer-Verlag, (1914).
- [Williams.G 98]** Graham Williams and Dale K. Thomas «Phenomenological and molecular theories of dielectric and electric relaxation of Matériaux » Swansea SA2 8PP.UK Application note dielectrics 3 novocontrol (1998).
- [Yoneda.Y 63]** Y.Yoneda « Anormalous surface reflection of X rays », Physical review, Vol. 131, n°5, pp 2010-2013 (1963).

- [Yang.G 07]** Guo Yang, Shao-Yun Fu, Jiao-Ping Yang « Preparation and mechanical properties of modified epoxy resins with flexible diamines » Polymer, Vol.48, pp 302-310 (2007).
- [C.Zerrouki 03]** C.Zerrouki, M.Chasevant, N.Fourati, M.Bonnefoy et J.J. Bonnet « Nouveau Réflectomètre X adapté aux étalon de masse » Proceedings 11^{ème} congrès International de métrologie, Toulon (2003).
- [C. Zerrouki 04]** C.Zerrouki, M. Chasevant, N. Fourati, E.Tollens et J.J.Bonnet « Réflexion et fluorescence X : une complémentarité au profit de la caractérisation des surfaces », J.Phys IV, Vol 118, pp 149-155 (2004).
- [Zinck.P 99]** Philippe Zinck « De la caractérisation micromécanique du vieillissement hydrothermique des interphases polyépoxyde – fibre de verre au comportement du composite unidirectionnel relations entre les échelles micro et macro » thèse Matériaux polymères et composite (Lyon) (1999).

Résumé

Ce travail constitue une approche innovante mettant en complémentarité diverses techniques de caractérisation physicochimique, électrique et structurale. Menées sur un polymère époxyde, ces études ont pour principal objectif la compréhension des phénomènes et propriétés diélectriques associés aux charges d'espace, ainsi que le suivi de leur évolution dans le temps ou suite à l'application de contraintes extérieures. Les mesures de spectroscopie d'impédance et de courant de dépoliarisation thermo-stimulé (CDTS), ont mis en évidence des processus de relaxations dipolaires et interfaciales. L'origine de ces phénomènes a pu être expliquée à partir des analyses physico-chimiques et structurales. Tout d'abord à l'aide des mesures de fluorescence X qui ont révélé la présence de deux types d'impuretés, pouvant créer des états énergétiques plus ou moins profonds dans la bande interdite. Ensuite, par des mesures en réflectométrie X qui ont mis en évidence plusieurs structures ordonnées au sein d'une matrice amorphe. Cette hétérogénéité structurale explique les mécanismes de piégeage et d'accumulation des charges d'espaces aux interfaces. De même, l'ordre local favorisant la mobilité des charges, ces résultats donnent une première réponse quant à la valeur relativement élevée de la conductivité électrique du polymère, telle qu'elle a pu être déterminée à partir des mesures des caractéristiques courant-tension.

Des études de vieillissement accéléré ont également été menées. Les différents recuits appliqués ont contribué à la création de charges qui sont piégées dans des niveaux énergétiques de plus en plus profonds. Cela s'est traduit par une diminution de la quantité de charges qui relaxent par activation thermique ainsi que par une diminution de la conductivité électrique des échantillons.

Ces changements de propriétés électriques ont été corrélés aux changements structuraux qui se sont produits au sein du polymère, et dont la principale manifestation est la disparition progressive des structures ordonnées. Cette disparition de l'ordre local a aussi été observée en l'absence de contraintes thermiques (vieillissement naturel), où il a été montré que le comportement superficiel et en volume des échantillons n'était pas identique.

Mots clé : polymère époxyde ; propriétés diélectriques; caractérisation structurale; relaxations, ordre local, vieillissement.

Abstract

This work constitutes an innovative approach in epoxy based polymer characterization, where complementary physico-chemical, electric and structural techniques are used. The main objective of these studies is to understand both dielectric phenomena and properties associated to the space charges, as well as to follow-up their evolution in time or after the application of external constraints.

Impedance spectroscopy and thermo-stimulated depolarization current (TSDC), measurements have highlighted dipolar and interfacial relaxations processes. Origin of these phenomena has been explained from physico-chemical and structural analyses.

First, X-ray fluorescence measurements revealed the presence of two types of impurities, which are able to create deep energetic levels in the forbidden energy band. Then, X ray reflectometry measurements highlighted several periodic structures within an amorphous matrix. This structural heterogeneity explains the mechanisms of trapping and accumulation of space charges at the interfaces and gives a first reply as for the relatively high value of the polymer electric conductivity, calculated from current-voltage measurements.

Accelerated ageing studies have been also carried out. They have shown that annealing creates charges which are trapped in increasingly deep energetic levels. Consequently, both the quantity of released charges and annealed samples conductivities have decreased.

These electric properties changes have been correlated with the structural changes occurring within the polymer, and whose principal manifestation is the progressive disappearance of the ordered structures. This disappearance of the local periodicity has also been observed in the absence of thermal constraints (natural ageing), where it was shown that samples surface's behavior is different from the bulk.

Key words : epoxy polymer; dielectric properties; structural characterization; relaxations, local periodicity, aging.