HAL
open science

Analyse du vieillissement d'un adhésif silicone en environnement spatial : influence sur le comportement électrique

Aurélien Roggero

▶ **To cite this version:**

Aurélien Roggero. Analyse du vieillissement d'un adhésif silicone en environnement spatial : influence sur le comportement électrique. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2015. Français. NNT : 2015TOU30267 . tel-01390888

HAL Id: tel-01390888

https://theses.hal.science/tel-01390888v1

Submitted on 2 Nov 2016

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.

Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Aurélien Roggero

le 24 novembre 2015

Titre :

ANALYSE DU VIEILLISSEMENT D'UN ADHÉSIF SILICONE
EN ENVIRONNEMENT SPATIAL :
INFLUENCE SUR LE COMPORTEMENT ÉLECTRIQUE

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Sciences et génie des matériaux - CO034

Unité de recherche :

Physique des Polymères CIRIMAT/Département Environnement Spatial ONERA

Directeur/trice(s) de Thèse :

Dr. Eric Dantras
Dr. Thierry Paulmier

Jury :

Pr. Isabelle Royaud (Rapporteur)
Pr. Serge Agnel (Rapporteur)
Pr. Juan Martinez-Vega (Examinateur)
Pr. François Henn (Examinateur)
Dr. Eric Dantras (Directeur de thèse)
Dr. Thierry Paulmier (Co-directeur de thèse)
Dr. Claire Tonon (Invitée)
M. Denis Payan (Invité)

If half of what I'm saying…

Berlin Chair du groupe **You Am I**

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été financée par le CNES (*Centre National d'Études Spatiales*) et Airbus Defence and Space, et s'est déroulée au sein de l'équipe Physique des Polymères du CIRIMAT (*Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux*) et du Département Environnement Spatial de l'ONERA (*Office National d'Études et de Recherches Aréospatiales*).

J'aimerais remercier chaleureusement et exprimer ma profonde reconnaissance aux Pr. Juan Martinez-Vega (LAPLACE, Toulouse), pour avoir présidé mon jury de soutenance de thèse, Pr. Isabelle Royaud (Institut Jean Lamour, Nancy) et Pr. Serge Agnel (Institut d'Électronique et des Systèmes, Montpellier), pour avoir rapporté mon manuscrit, et Pr. François Henn (Laboratoire Charles Coulomb, Montpellier), pour avoir l'avoir examiné. Grâce à eux, cette soutenance restera pour moi un moment de discussion scientifique mémorable.

Ma profonde gratitude va à Éric Dantras, qui a été un guide au cours de ces trois années. Merci pour les nombreuses discussions – parfois animées – que nous avons eues, dont je ne suis jamais sorti bredouille, et qui ont fini par incarner ma vision de la recherche scientifique.

Je remercie également très vivement Thierry Paulmier, pour avoir partagé avec moi, au travers de son encadrement, son approche des problématiques techniques spatiales, me permettant ainsi d'élargir mes horizons scientifiques. Son soutien constant et son humanité m'ont permis de franchir les périodes difficiles de ces trois années de thèse.

Merci à mes encadrants industriels, pour avoir connecté mon travail avec des problématiques actuelles à fort enjeu économique : Claire Tonon (Airbus Defence and Space) pour son implication constante et sa relecture rigoureuse du manuscrit, Sabine Dagras (Airbus Defence and Space) et Denis Payan (CNES). Je remercie également Virginie Rejsek-Riba pour m'avoir initié aux techniques d'analyse chimique, Simon Lewandowski (ONERA) qui a pris sa relève, et Nicolas Balcon pour avoir suivi un temps ma thèse pour le compte du CNES.

Pendant ces trois années, ma présence s'est répartie équitablement entre mes deux laboratoires d'accueil. Malgré cette intermittence, j'ai été extrêmement bien reçu de part et d'autre : je remercie ainsi l'ensemble des personnels de ces deux équipes pour leur bienveillance et leur sympathie. J'adresse un merci particulier à Bernard Dirassen, Jean-Pierre Chardon et Antoine Lonjon pour leur aide précieuse, à Simon et Nicolas pour m'avoir pris sous leurs ailes à mon arrivée ainsi qu'à mon camarade Luis.

Je remercie mes amis Fred (rock 'n' roll), Victor, Chloé, Pierre, Julien, Valentin, pour les moments partagés ces dernières années, et plus encore Marie pour sa présence.

Enfin, je remercie de tout cœur mes parents, pour leur soutien inconditionnel, mon frère, mes grands-parents et ma tante.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction générale **1**

I. Étude bibliographique **5**

I.1. Satellites artificiels géostationnaires 5

I.1.1. Conditions environnementales en orbite géostationnaire 6

I.1.1.i. Influence du Soleil sur le champ magnétique terrestre 6

I.1.1.ii. Particules chargées piégées dans la magnétosphère 7

I.1.1.iii. Rayonnement électromagnétique et température des matériaux de surface des satellites géostationnaires 8

I.1.2. Effets de l'environnement spatial sur les satellites artificiels 9

I.1.2.i. Implication de l'environnement spatial dans les défaillances des satellites artificiels 9

I.1.2.ii. Phénomènes immédiats induits par l'environnement spatial 9

I.2. Élastomères silicones 12

I.2.1. Structure chimique et propriétés 12

I.2.1.i. Structure chimique 12

I.2.1.ii. Propriétés caractéristiques 13

I.2.2. Mise en œuvre des élastomères silicones RTV 13

I.2.3. Formulation des élastomères silicones 14

I.3. Transport de charges électriques dans un diélectrique désordonné 14

I.3.1. Localisation des états électroniques 14

I.3.1.i. Matière cristalline et théorie des bandes 14

I.3.1.ii. Théorie des bandes et matière désordonnée 15

I.3.1.iii. Nature des états localisés associés au désordre 16

I.3.2. Conduction électronique dans les solides désordonnés 17

I.3.2.i. *Hopping* électronique 18

I.3.2.ii. *Multiple trapping and realease* (MTR) 19

I.3.2.iii. Détermination du mécanisme de transport prédominant 20

I.3.3. Conduction ionique 22

I.3.3.i. Mécanisme de transport ionique 22

I.3.3.ii. Identification d'une contribution ionique à la conductivité électrique d'un solide désordonné 23

I.3.4. Conduction en régime alternatif 24

I.3.4.i. Loi universelle de relaxation des solides désordonnés 24

I.3.4.ii. Interprétation microscopique de la loi universelle 26
I.4. Vieillissement chimique des matériaux silicones exposés à des radiations ionisantes 29
I.4.1. Interactions fondamentales électron-matière 29
I.4.1.i. Interactions avec un noyau atomique 29
I.4.1.ii. Interactions avec le nuage électronique d'un atome 30
I.4.2. Pénétration d'un flux d'électrons dans un matériau 31
I.4.2.i. Pénétration des électrons dans la matière 31
I.4.2.ii. Pouvoir d'arrêt massique 32
I.4.2.iii. Dose ionisante 33
I.4.3. Vieillissement chimique des silicones exposés à des radiations ionisantes 34
I.4.3.i. Principaux processus élémentaires de dégradation sous radiations ionisantes ... 34
I.4.3.ii. Vieillissement chimique des silicones sous flux de particules ionisantes 36
II. Matériaux et méthodes 41
II.1. Adhésif silicone étudié 41
II.2. Techniques d'analyse 42
II.2.1. Analyse calorimétrique diatherme passive 42
II.2.1.i. Principe de la mesure 42
II.2.1.ii. Dispositif expérimental 43
II.2.2. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée 43
II.2.2.i. Principe de la mesure 43
II.2.2.ii. Dispositif expérimental 43
II.2.3. Spectroscopie en résonance magnétique nucléaire du solide 43
II.2.3.i. Principe de la mesure 43
II.2.3.ii. Dispositif expérimental 45
II.2.4. Analyse mécanique dynamique 45
II.2.4.i. Principe de la mesure 45
II.2.4.ii. Dispositif expérimental 46
II.2.5. Test de gonflement dans le toluène 46
II.2.5.i. Mise en œuvre du gonflement dans le toluène 46
II.2.5.ii. Calcul de la masse moléculaire entre nœuds de réticulation Mc 46
II.2.5.iii. Calcul du degré de réticulation 47
II.2.6. Spectroscopie diélectrique dynamique 47
II.2.6.i. Réponse d'un matériau diélectrique à l'application d'un champ électrique alternatif 47
II.2.6.ii. Principe de la mesure 49
II.2.6.iii. Dispositif expérimental 50

II.2.6.iv. Outils d'analyse des phénomènes de relaxation 51
II.2.7. Relaxation de potentiel électrique de surface 53
II.2.7.i. Principe de la mesure 53
II.2.7.ii. Dispositif expérimental 53
II.2.7.iii. Outils d'analyse des courbes de relaxation de $\boldsymbol{V(t)}$ 54
II.2.8. Analyse des courants de dépolarisation thermo-stimulés 56
II.2.8.ii. Technique des polarisations fractionnées 57
II.3. Enceinte d'irradiation électronique pour la simulation du vieillissement 57
III. Caractérisation structurale et électrique du matériau à l'état initial 59
III.1. Caractérisation de la structure physico-chimique du matériau à l'état initial 59
III.1.1. Séparation et identification des particules de renfort 59
III.1.1.i. Dissolution de la base et filtration des particules 59
III.1.1.ii. Détermination de la morphologie des particules 59
III.1.1.iii. Analyses chimiques des particules 60
III.1.2. Fabrication de matériaux à taux de charges contrôlé 62
III.1.2.i. Élaboration d'une base filtrée 63
III.1.2.ii. Polymérisation de la base filtrée avec le durcisseur nominal 63
III.1.3. Caractérisation de la structure physico-chimique du matériau nominal et de sa matrice 66
III.1.3.i. Caractérisation de la structure chimique du matériau nominal et de sa matrice isolée 66
III.1.3.ii. Caractérisation de la structure physique du matériau nominal et de sa matrice isolée 69
III.2. Analyse du comportement électrique du matériau nominal et de sa matrice isolée à l'état initial 71
III.2.1. Mise en évidence des modes de relaxation diélectrique des matériaux nominal et filtré 72
III.2.1.i. Spectroscopie diélectrique dynamique 72
III.2.1.ii. Analyse des courants de dépolarisation thermo-stimulés 74
III.2.1.iii. Relaxation du potentiel de surface thermo-stimulée 76
III.2.2. Origine de la remontée de potentiel après le passage de la transition vitreuse en relaxation de potentiel thermo-stimulée 80
III.2.2.i. Modélisation de l'échantillon en condensateur plan 80
III.2.2.ii. Influence de la dilatation thermique 81
III.2.2.iii. Mobilité moléculaire et influence sur la polarisabilité 82
III.2.3. Caractérisation du comportement thermique de la conductivité électrique du matériau 84

III.2.3.i. Spectroscopie diélectrique dynamique 84
III.2.3.ii. Relaxation de potentiel isotherme 87
III.2.3.iii. Contribution de la conductivité de surface 89
III.3. Discussion 91
III.3.1. Nature de l'interaction matrice/particules 91
III.3.1.i. Module mécanique sur le plateau caoutchoutique 91
III.3.1.ii. Tests de gonflement 91
III.3.2. Influence des particules sur la conductivité aux basses fréquences du matériau nominal 93
III.3.2.i. Identification du mécanisme de transport de charges prédominant dans la matrice polysiloxane 93
III.3.2.ii. Influence des particules sur la conductivité électrique du matériau nominal . 95
III.3.2.iii. Polarisation de Maxwell-Wagner-Sillars et techniques thermo-stimulées 97
IV. Caractérisation et corrélation des évolutions de la structure physico-chimique et du comportement électrique du matériau sous irradiation ionisante 103
IV.1. Mise en évidence des mécanismes de dégradation du matériau sous irradiation ionisante 103
IV.1.1. Simulation expérimentale du vieillissement 103
IV.1.1.i. Estimation de la dose ionisante électronique en orbite géostationnaire 103
IV.1.1.ii. Simulation expérimentale du vieillissement du matériau 105
IV.1.2. Analyse physique de l'évolution de la structure du matériau au cours de l'irradiation 106
IV.1.2.i. Évolution du module de cisaillement conservatif sur le plateau caoutchoutique 107
IV.1.2.ii. Évolution de la température de transition vitreuse 108
IV.1.2.iii. Tests de gonflement dans la solution de toluène et d'ammoniaque 109
IV.1.3. Analyse chimique de l'évolution de la structure du matériau au cours de l'irradiation 110
IV.1.3.i. Spectroscopie infrarouge : environnement moléculaire du matériau 110
IV.1.3.ii. RMN du solide : évolution de l'environnement atomique des atomes de silicium 111
IV.2. Évolution du comportement électrique du matériau et de sa matrice sous irradiation ionisante et corrélation avec les évolutions structurales 113
IV.2.1. Évolution du mode de relaxation dipolaire α 113
IV.2.1.i. Élargissement du mode α 113
IV.2.1.ii. Ajustements de Vogel-Fulcher-Tammann 114
IV.2.2. Évolution du comportement thermique de la conductivité électrique sous irradiation ionisante 116

IV.2.2.i. Spectroscopie diélectrique dynamique 116
IV.2.2.ii. Relaxation du potentiel électrostatique de surface 121
IV.3. Discussion 125
IV.3.1. Formation de nœuds covalents entre les particules de silice et la matrice polysiloxane 125
IV.3.2. Augmentation du coefficient de dilatation thermique du volume libre avec la dose ionisante 126
IV.3.3. Influence de la réticulation sur le transport de charges 128
IV.3.3.i. Dépendance de la résistivité électrique du matériau nominal et de sa matrice à la densité de réticulation 128
IV.3.3.ii. Effet de la température de polymérisation de l'échantillon sur la conductivité électrique du matériau 131
IV.3.3.iii. Criticité du vieillissement du matériau pour ses applications spatiales 132
Conclusion générale 135
Références bibliographiques 139
Annexes 151
A.1. Influence des électrons rétrodiffusés depuis le substrat sur le niveau de dose ionisante ... 151
A.2. Calcul de la dose ionisante en fonction de la profondeur dans l'échantillon 153
A.3. Tableau des niveaux de dose expérimentale 154
A.4. Influence de la force de compression axiale sur la valeur du module de cisaillement conservatif G' 155
A.5. Spectres infrarouges en mode ATR du matériau nominal vieilli 156
Résumé 157

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les matériaux silicones sont couramment employés dans l'industrie spatiale, notamment au niveau des panneaux solaires sur satellites commerciaux de télécommunication, en orbite géostationnaire. Ces matériaux sont principalement utilisés en tant qu'adhésif pour réaliser les assemblages des cellules photovoltaïques (et des verres de protection) sur les panneaux solaires, fixer des câbles électriques ou encore isoler des connecteurs électriques.

L'orbite géostationnaire se caractérise principalement par une pression de l'ordre de $10^{-9}\ mbar$, un rayonnement électromagnétique solaire qui induit notamment de fortes variations de température et l'existence de forts flux de particules chargées – protons et électrons – piégées dans le champ magnétique terrestre. Les électrons de faible énergie ($E \lesssim 10\ keV$), au faible pouvoir de pénétration, ont les flux les plus élevés. Ils sont ainsi à l'origine d'accumulations de charges négatives sur les matériaux isolants à la surface des satellites. Des différences de potentiel électrique de plusieurs kilovolts peuvent s'établir, ce qui favorise le déclenchement de décharges électrostatiques vers l'espace, vers d'autres éléments du satellite sous la forme d'arcs électriques, et potentiellement par claquage d'une couche diélectrique fine.

Il est avéré que ces décharges électrostatiques sont la cause de pertes partielles à totales de mission, principalement via la détérioration irrémédiable des panneaux solaires. En effet, dans cette zone, un arc électrique peut être entretenu par la puissance électrique disponible localement. Les matériaux silicones, au cœur des assemblages collés de ces panneaux, ont donc un rôle déterminant dans le déclenchement de décharges électrostatiques. Le cyclage thermique provoqué par l'alternance des expositions jour/nuit du satellite induit des variations périodiques de la conductivité électrique des isolants de surface. Elles contribuent, avec les phénomènes de photoémission, d'émission secondaire et de conductivité induite sous irradiation, à évacuer les charges accumulées.

Cependant, les particules chargées, ainsi que les rayonnements énergétiques en provenance de l'espace, sont également responsables du vieillissement des matériaux de surface des satellites. Provoquée par l'ionisation des atomes constitutifs de la matière, la scission de liaisons chimiques engendre des évolutions irréversibles de la structure du matériau à l'échelle microscopique et de ses propriétés physiques macroscopiques. La fonction d'adhésion des silicones peut être mise en péril, et leurs propriétés électriques peuvent évoluer considérablement. La balance entre accumulation et évacuation des charges électriques à la surface des satellites peut alors être bouleversée. Une compréhension des mécanismes de vieillissement de ces matériaux est donc nécessaire pour anticiper le risque de décharges électrostatiques au cours de la durée de vie du satellite.

Les travaux publiés traitant du comportement électrique des matériaux silicones sont très peu nombreux. Dans les années 2000, trois études ont paru sur l'analyse des propriétés électriques d'élastomères silicones commerciaux vierges et renforcés par l'incorporation de particules (silice, hydroxyde d'aluminium). Recourant à la spectroscopie diélectrique dynamique de manière exclusive, elles ont mis en évidence les modes de relaxation dipolaires caractéristiques de la matrice polysiloxane de ces matériaux. Par ailleurs, des phénomènes de polarisation aux interfaces avec les particules de renfort ont été observés sur les mêmes gammes de températures et de fréquences que les processus de conductivité au sens du transport de charges électriques, complexifiant leur analyse. Des hypothèses ont néanmoins été formulées à propos de l'influence des particules sur les propriétés électriques de ces silicones chargés, sans pour autant aboutir à un consensus.

La principale limite commune à ces études est l'utilisation d'une unique technique expérimentale isotherme. Si l'apport des techniques thermo-stimulées au domaine de la caractérisation électrique des polymères est avéré depuis les années 1970, elles n'ont pas encore été employées pour la caractérisation des mécanismes de transport de charges dans les silicones. De plus, les conditions expérimentales des matériaux étudiés en spectroscopie diélectrique, *i.e.* à pression atmosphérique et sous tension alternative de quelques volts, sont très différentes des conditions subies en environnement spatial, *i.e.* un vide de l'ordre de $10^{-11}\ mbar$, et des potentiels électriques statiques de plusieurs kilovolts.

À partir de la Seconde Guerre mondiale, le développement des matériaux polymères s'est accompagné de l'étude systématique de leur dégradation sous radiations ionisantes. Les silicones n'ont pas échappé à ce traitement, et des dizaines d'études faisant appel à la spectroscopie infrarouge, des tests de gonflement, des mesures d'élongation à la rupture et au suivi de la masse moléculaire ont été publiées. L'émergence, dans les années 1980, de techniques d'analyse chimique plus fines – la spectroscopie en RMN du solide, en particulier – a revitalisé cette thématique. Dès les années 2000, plusieurs études recourant à ces techniques ont permis de vérifier expérimentalement certaines hypothèses formulées dans les années 1960, et de découvrir d'autres mécanismes de dégradation de ces matériaux. Néanmoins, si les interactions entre une matrice silicone et des particules de renfort ont été largement étudiées, l'influence de ces charges sur les mécanismes de dégradation est beaucoup moins renseignée. De plus, l'évolution des propriétés électriques des silicones sous irradiation ionisante n'a pas été étudiée.

En définitive, si les modes de relaxation dipolaire des matériaux silicones sont bien connus, les études portant sur la caractérisation de leur conductivité électrique se limitent généralement à la détermination d'énergies d'activation. L'identification des possibles mécanismes de transport de charges dans ces matériaux est rendue trop complexe par leur structure fortement désordonnée, et les seules lois acceptées sont encore majoritairement empiriques, à l'image de la loi universelle de Jonscher. Concernant le vieillissement de ces matériaux sous irradiations ionisantes, les évolutions de la structure chimique ont été caractérisées dans le cas du PDMS et d'élastomères commerciaux renforcés par incorporation de particules de différentes natures. Cependant, l'influence de la présence de ces particules sur les mécanismes du vieillissement n'a pas été étudiée en détail. Enfin, l'évolution de la conductivité électrique de ces matériaux au cours de l'irradiation n'a fait l'objet d'aucune étude publiée.

C'est dans ce contexte que cette étude s'inscrit. Elle consiste à déterminer les évolutions – à l'échelle microscopique – de la structure physico-chimique d'un adhésif silicone soumis à des irradiations ionisantes, et à les corréler aux évolutions de ses propriétés électriques macroscopiques.

Ce manuscrit s'ouvre sur une revue de la littérature relative à l'environnement spatial géostationnaire, aux élastomères silicones (structure, propriétés), au transport de charges dans les diélectriques désordonnés, et au vieillissement chimique des silicones exposés à des radiations ionisantes. (Chapitre I)

L'adhésif silicone commercial étudié ainsi que les techniques expérimentales employées dans cette étude sont ensuite présentés. (Chapitre II)

La démarche de cette étude a consisté dans un premier temps à définir un état initial du matériau étudié, du point de vue de sa structure physico-chimique et de ses propriétés électriques. Dans cette optique, les éléments constitutifs du matériau ont été séparés et identifiés, afin de déterminer la nature et la forme des particules de renforts, puis d'élaborer des échantillons au taux de charges contrôlé. Des analyses chimiques (tests de gonflement, spectroscopie infrarouge et RMN du solide) et physiques (calorimétriques et mécaniques) ont été menées sur ces échantillons afin de caractériser la nature des liaisons chimiques au sein de la matrice et des interactions matrice/particules. Afin de caractériser les propriétés électriques – modes de relaxation dipolaire et transport de charges –, trois techniques expérimentales ont été employées et corrélées : spectroscopie diélectrique dynamique, relaxation de potentiel de surface et analyse des courants de dépolarisation thermo-stimulés. Une attention particulière a été portée sur l'influence des particules de renfort sur ces propriétés électriques. (Chapitre III)

La suite de la démarche a consisté à exposer le matériau étudié à des radiations ionisantes, puis à déterminer les évolutions de sa structure et de ses propriétés électriques, en se référant à l'état initial défini dans le chapitre III. Afin de simuler des expositions de plusieurs années dans l'espace, une enceinte d'irradiation permettant une accélération du vieillissement a été utilisée. Les techniques expérimentales employées pour la définition de l'état initial du matériau ont été de nouveau mises en œuvre afin de quantifier les évolutions de la structure physico-chimique du matériau et de ses propriétés électriques. Des mécanismes de dégradation sous irradiation ont été proposés pour expliquer l'évolution de la structure chimique. Ils ont été corrélés aux évolutions des propriétés électriques, dans le but d'établir des relations structure/propriétés électriques. (Chapitre IV)

I. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Satellites artificiels géostationnaires

En 2015 et depuis le début de l'Histoire du spatial[1], plus de 7200 satellites artificiels ont été mis en orbite autour de la Terre [1]. La moitié de ces satellites, schématisés en Figure I.1, sont encore en orbite et manifestent l'importance de la Guerre Froide dans le développement de la conquête spatiale. En effet, 40% d'entre eux appartiennent au *Commonwealth of Independant States* (ex-Union Soviétique), 30% aux États-Unis d'Amérique, 7% à l'Union Européenne, 4% à la Chine et 4% au Japon [2].

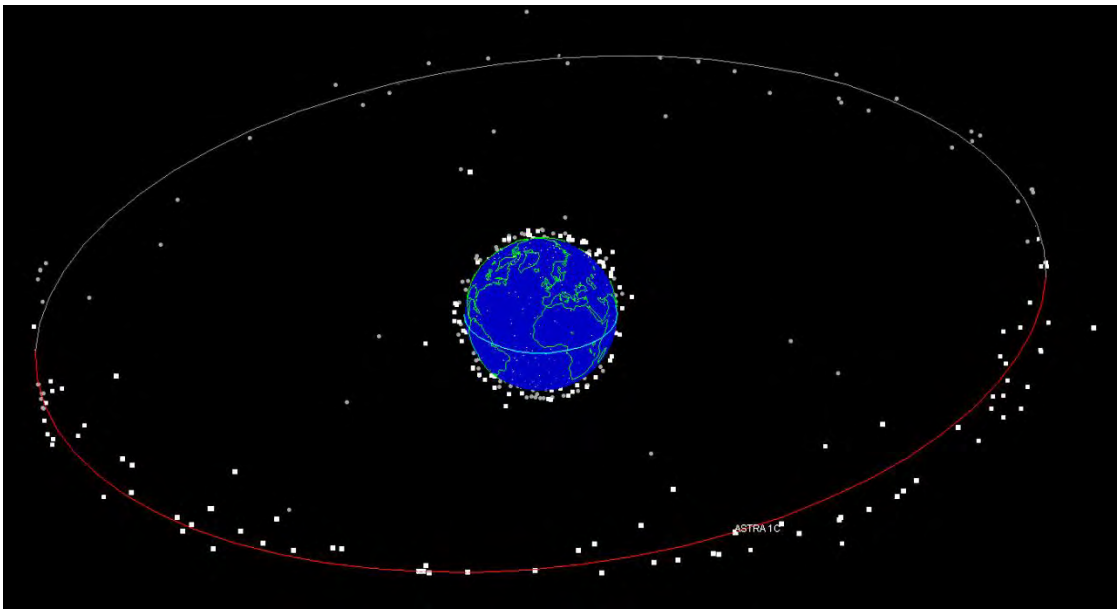

Figure I.1 – Schéma des positions de tous les satellites artificiels en orbite autour de la Terre. L'orbite GEO est matérialisée par un trait fin. Issu de l'application J-Track 3D de la NASA. (en ligne : http://science.nasa.gov/realtime/jtrack/3d/JTrack3D.html, consulté le 13/04/2015)

En fonction de sa mission, un satellite artificiel adoptera un type d'orbite parmi les quatre suivantes [3] :

- Les orbites basses (*Low-Earth Orbits*, LEO), d'altitude comprise entre 80 et 2000 km, occupées par les satellites de télédétection civils et militaires, utilisés en météorologie et en imagerie terrestre ;
- Les orbites moyennes (*Middle-Earth Orbits*, MEO), d'altitude comprise entre 2000 et 35786 km, occupées par les dispositifs de navigation géolocalisée (GPS, Galileo) ;
- L'orbite géostationnaire (*Geostationary Orbit*, GEO), à 35786 km d'altitude, largement occupée par les satellites de télécommunication qui apparaissent fixes pour un observateur situé sur Terre[2] ;

[1] L'Union Soviétique lança en 1957 Sputnik 1, le premier satellite artificiel en orbite autour de la Terre.

[2] L'orbite géostationnaire est un cas particulier d'orbite géosynchrone dans le plan équatorial. Un satellite géostationnaire tournant dans le même sens que la Terre effectue une révolution complète en exactement un jour.

- Les orbites hautes (*High-Earth Orbits*, HEO), au-delà de l'orbite GEO, peu peuplées.

On appelle satellite géostationnaire un satellite placé sur l'orbite du même nom ; ce sont ceux-là qui nous intéressent dans ce manuscrit. Chaque orbite se distingue par un environnement spatial différent, résultant de l'interaction du champ magnétique terrestre avec les flux de particules extérieures.

I.1.1. Conditions environnementales en orbite géostationnaire

I.1.1.i. Influence du Soleil sur le champ magnétique terrestre

I.1.1.i.a Activité solaire

Le milieu interstellaire de la Terre est constitué d'atomes neutres (hydrogène principalement), de rayons cosmiques[3] et d'un flux de plasma – un gaz d'atomes ionisés – en provenance du Soleil : le vent solaire. Ce plasma composé en moyenne de 5 électrons ($10\ keV - 1\ MeV$) et de 5 protons ($10\ keV - 10\ MeV$) par cm^3 est émis en permanence par le Soleil à des vitesses de quelques centaines de $km.s^{-1}$; il met ainsi quatre jours à atteindre la Terre [4].

I.1.1.i.b Champ magnétique terrestre

Les mouvements convectifs au sein du noyau de nickel et de fer en fusion de la Terre génèrent des courants électriques qui induisent à leur tour un champ magnétique assimilable à celui d'un dipôle magnétique. A ce champ s'ajoute une aimantation résiduelle de la croûte terrestre [5].

I.1.1.i.c Magnétosphère

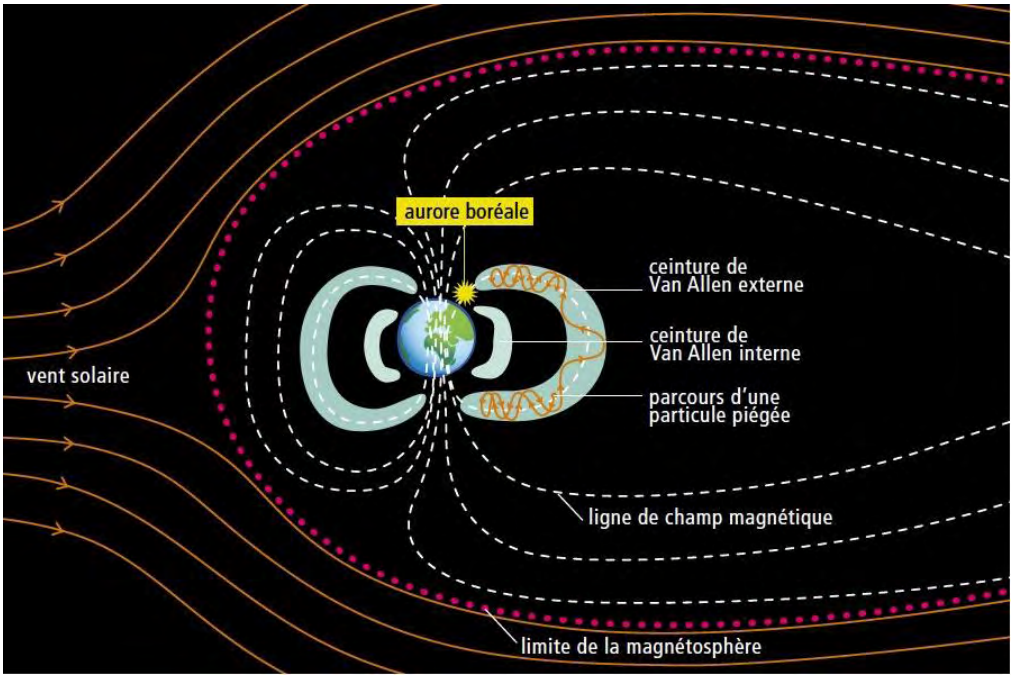

Figure I.2 – Schéma de la magnétosphère terrestre faisant apparaître les ceintures de radiations. © RC2C

[3] Un rayon cosmique est un noyau atomique très fortement accéléré, au-delà de $10^9\ eV$, résultant de réactions nucléaires au seins d'étoiles, ou des premiers instants de l'Univers.

Le vent solaire ultrasonique crée une onde de choc lorsqu'il interagit avec le champ géomagnétique. Les lignes de ce champ sont déformées et le vent solaire est dévié autour d'une cavité en forme de goutte d'eau appelée magnétosphère, dont la limite est la magnétopause (voir Figure I.2). Dans cette zone, les particules chargées sont gouvernées par l'action du champ magnétique terrestre. Du côté de la magnétosphère exposé au Soleil, les lignes du champ magnétique sont compressées et la magnétopause est située à environ dix rayons terrestres de la surface du globe. Côté nuit, la queue de la magnétosphère s'étend au-delà de la Lune (60 rayons terrestres) [6].

La forme de la magnétosphère évolue constamment au gré de l'activité solaire, qui peut subir des accélérations brusques sous la forme d'éruptions solaires et/ou d'éjections de masse coronale. Ces perturbations intenses entraînent des déformations brusques de la magnétosphère, générant des sous-orages magnétosphériques (localisés) évoluant, une à deux fois par mois, en orage géomagnétique d'ampleur planétaire [6].

I.1.1.ii. Particules chargées piégées dans la magnétosphère

Au cours des sous-orages magnétosphériques, des particules sont injectées dans la magnétosphère terrestre et y restent piégées, formant deux ceintures de radiations mises en évidence par Van Allen en 1958 [7] (voir Figure I.2).

I.1.1.ii.a Ceintures de radiations

La première ceinture de radiations, dite interne, s'étend de 1 à 2 rayons terrestres de distance de la surface du globe. La ceinture de radiations externe est beaucoup plus impactée par les variations d'activité solaire, mais les flux de particules les plus intenses sont en moyenne situés à une distance de 4 rayons terrestres [8]. Les populations de particules chargées – électrons et protons – dans ces deux ceintures ont beaucoup en commun, comme le montre le Tableau I.1, avec des flux omnidirectionnels[4] intégrés de l'ordre de $10^8\ particules.cm^{-2}.s^{-1}$ sur tout le spectre énergétique mesurable. Les deux principales différences sont la présence de protons de haute énergie dans la ceinture externe, et celle d'électrons de haute énergie dans la ceinture externe.

Tableau I.1 – Flux omnidirectionnels intégrés moyens d'électrons et de protons dans les ceintures de radiations. Données issues de [8].

	ÉLECTRONS		**PROTONS**	
	Énergie	Flux ($cm^2.s^{-1}$)	Énergie	Flux ($cm^2.s^{-1}$)
CEINTURE INTERNE	E>100 keV E>1 MeV E>2 MeV	$>10^8$ $>10^6$ $>10^5$	>100 keV >1 MeV >10 MeV >100 MeV >300 MeV	$>10^8$ $>10^7$ $>10^5$ $>10^4$ $>10^3$
CEINTURE EXTERNE	E>100 keV E>1 MeV E>5 MeV	$>10^8$ $>10^7$ $>10^5$	>100 keV >1 MeV >10 MeV >100 MeV	$>10^8$ $>10^7$ $>10^5$ $<10^2$

[4] Omnidirectionnel signifie dans tout l'angle solide : les détecteurs sphériques embarqués sur les engins spatiaux mesurent des flux omnidirectionnels.

À partir de données expérimentales obtenues en vol, des modèles empiriques ont été développés afin de déterminer précisément l'intensité des flux de particules en fonction de l'altitude, et de l'activité solaire. Les plus célèbres sont les modèles AE8 [9] et AP8 [10], développés par le *National Space Science Data Center* de la NASA, mais amenés à être remplacés par leur neuvième version[5]. Le modèle IGE [11] permet d'estimer les flux électroniques (entre $1\ keV$ et $5.2\ MeV$) au niveau de l'orbite géostationnaire.

I.1.1.ii.b Populations de particules au niveau de l'orbite géostationnaire

L'orbite géostationnaire, à environ 6 rayons terrestres d'altitude, est située dans la ceinture de radiations externe. Les flux électroniques intégrés issus du modèle IGE sont représentés en Figure I.3, avec les flux de protons obtenus grâce au modèle AP8, dont la limite énergétique basse est $100\ keV$.

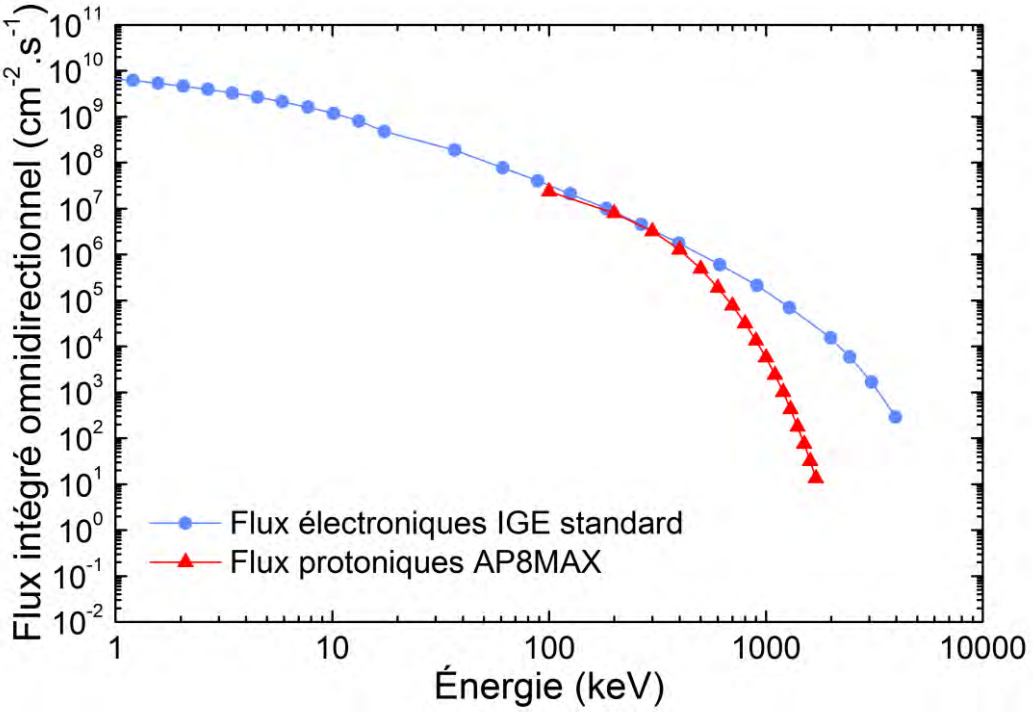

Figure I.3 – Flux omnidirectionnels intégrés d'électrons (modèle IGE standard) et de protons (modèle AP8MAX) en orbite géostationnaire.

I.1.1.iii. Rayonnement électromagnétique et température des matériaux de surface des satellites géostationnaires

L'activité solaire produit – en plus du vent solaire – une émission de lumière dans le domaine du visible (74% de l'irradiance), de l'infrarouge (19%) et de l'ultraviolet (7%) [12] ; 99% de son énergie est en effet transportée par des photons de longueur d'onde comprise entre 200 et $4000\ nm$. Le domaine énergétique des ultraviolets $[200\ ;400\ nm]$ est le principal responsable des dégradations des matériaux de surfaces dues au rayonnement électromagnétique [13].

[5] Les modèles AE9 et AP9 ont été développés par la NASA à partir des données recueillies au cours de la mission *Radiation Belt Storm Probes*, lancée en 2012 pour observer l'effet des orages magnétosphériques sur les populations des ceintures de radiations.

Dans l'espace intersidéral, la pression est comprise entre 10^{-17} et $10^{-6}\,mbar$; elle est d'environ $10^{-11}\,mbar$ sur l'orbite géostationnaire. Les échanges thermiques d'un corps dans l'espace ne peuvent alors se produire que par rayonnement, principalement dans le domaine infrarouge.

L'absorptivité $\alpha(\lambda, T)$ d'un matériau est la proportion du rayonnement solaire absorbée par ce matériau – à une longueur d'onde et une température données. Son émissivité $\varepsilon(\lambda, T)$ est l'énergie qu'il rayonne – à une longueur d'onde et une température données – rapportée à l'énergie rayonnée par un corps noir dans les mêmes conditions. La température d'un corps homogène isolé dans l'espace dépend (loi de Stefan-Boltzmann[6]) du rapport α/ε intégré sur le spectre solaire, et de sa position par rapport au Soleil. Cependant, un satellite artificiel est composé de plusieurs types de matériaux, et un contrôle de la température interne est exercé en permanence : des échanges thermiques par conduction ont lieu, rendant quasi impossible l'estimation de la température des différents matériaux de surface. La NASA indique dans une note adressée au grand public [14] que la température à la surface de la Station Spatiale Internationale (orbite basse) varie entre -129 et $+120\,°C$.

I.1.2. Effets de l'environnement spatial sur les satellites artificiels

Une défaillance est généralement définie comme un incident pouvant mener à une dégradation temporaire ou permanente de la mission [15] : une partie des objectifs de la mission doit être abandonnée. Dans le cas où la mission principale ne peut plus être accomplie, on parle de perte de mission. Les défaillances ayant lieu lors du lancement des satellites dépassent le cadre du sujet de ce manuscrit, de même que les défaillances causées par les vibrations au cours du décollage.

I.1.2.i. Implication de l'environnement spatial dans les défaillances des satellites artificiels

Une étude [16] menée en 2009 sur 129 satellites lancés entre 1980 et 2005 met en évidence des tendances nettes associées aux 156 défaillances qu'ils ont subies en orbite. Il apparaît que 65% de ces défaillances ont entraîné une dégradation de mission, et en particulier 40% une perte de mission. Parmi toutes ces défaillances, 45% sont d'origine électrique. Les panneaux solaires sont les composants du satellite de loin les plus impliqués dans les défaillances (20% du total, 50% des défaillances du système électrique de puissance).

L'environnement spatial est tenu pour responsable de 17% des défaillances, au travers d'événements météorologiques (orages géomagnétiques par exemple). Ce pourcentage est probablement sous-estimé puisque le vieillissement des matériaux n'est pas pris en compte dans l'analyse des défaillances, focalisée sur la recherche des causes immédiates d'un problème isolé.

I.1.2.ii. Phénomènes immédiats induits par l'environnement spatial

Les particules chargées auxquelles sont exposés les satellites en orbite géostationnaire induisent trois phénomènes à la source de défaillances électriques [17]–[19] : les effets singuliers, la charge de surface et la charge interne (voir Figure I.4).

[6] La loi de Stefan-Boltzmann permet de calculer la température d'un corps en fonction du rapport α/ε et de l'irradiance solaire. Lorsque $\frac{\alpha}{\varepsilon} \ll 1$, sa température est faible, et inversement lorsque $\frac{\alpha}{\varepsilon} \gg 1$. Si $\frac{\alpha}{\varepsilon} \approx 1$, sa température d'équilibre est de l'ordre de $20\,°C$.

I.1.2.ii.a Les effets singuliers

Un *single event upset* (SEU) se produit lorsqu'une particule est suffisamment énergétique pour traverser la paroi du satellite et pénétrer dans un composant électronique. La libération d'énergie au cours de son freinage dans le circuit entraîne un dysfonctionnement ponctuel du composant, tel que l'inversion de la valeur d'un bit. La miniaturisation des puces électroniques entraîne une sensibilité plus importante aux SEU [17]. Un *single event burnout* (SEB) est un effet singulier entraînant une dégradation irréversible du composant électronique [8].

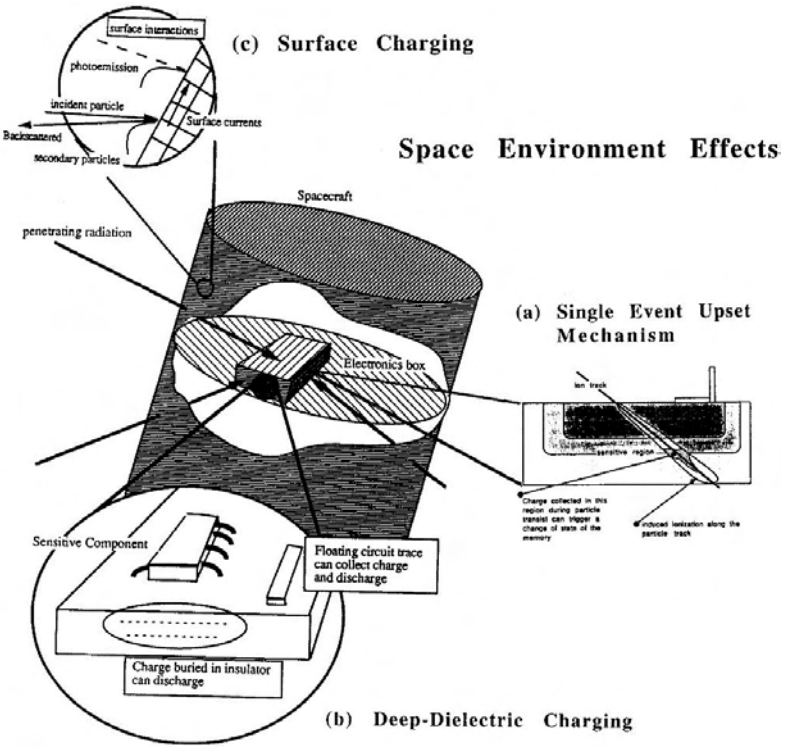

Figure I.4 – Schéma des trois phénomènes directs produits par l'environnement spatial pouvant être néfastes à un satellite en orbite. Reproduction à partir de [17].

I.1.2.ii.b Charge de surface

La charge de surface résulte de l'accumulation de particules chargées de faible énergie – principalement les électrons de quelques dizaines de keV [20] – sur les matériaux isolants en surface du satellite. La charge de surface est contrebalancée par l'émission secondaire[7] et l'émission photoélectrique[8] du côté jour du satellite. De par la disparité des matériaux isolants de surface, des différences de potentiel de plusieurs kV s'établissent entre différentes parties du satellite. Des décharges électrostatiques disruptives (sous la forme d'arcs électriques) peuvent alors se déclencher, entraînant dans le pire des cas le claquage d'une couche diélectrique. Les panneaux solaires sont particulièrement victimes de ces décharges, qui, une fois déclenchées, sont entretenues par la puissance générées par le réseau de cellules photovoltaïques. Cette vulnérabilité est amplifiée par l'augmentation des tensions de fonctionnement, passées de 28 à 135 volts dans les années 2000 [21].

[7] Les électrons incidents éjectent des électrons secondaires d'énergie inférieure. Dans une gamme particulière d'énergies des électrons incidents, le rendement d'émission secondaire peut être supérieur à 1 : le matériau émet alors plus d'électrons qu'il n'en collecte et se charge positivement.

[8] Le rayonnement UV en provenance du Soleil éjecte des électrons du matériau.

La résistivité élevée des matériaux diélectriques de surface est directement en cause dans les décharges électrostatiques. Par analogie avec le condensateur plan, la constante de temps de décharge d'un diélectrique chargé en surface vaut $\tau = RC = \rho\varepsilon_r$ où ρ est la résistivité du matériau et ε_r sa permittivité diélectrique relative. Lorsque la charge accumulée à la surface est piégée sur de longues durées (ρ et τ élevées), le risque de déclenchement d'une décharge électrostatique est élevé. On estime que la situation devient critique pour les applications spatiales lorsque la constante de temps est supérieure à $24\ h$, soit une résistivité supérieure à $10^{16}\ \Omega.m$ [22].

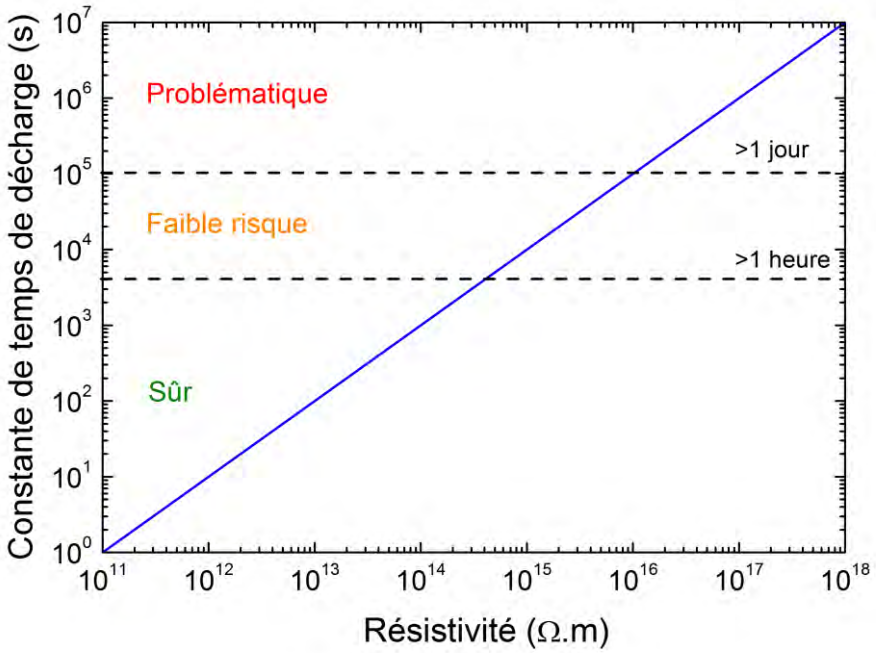

Figure I.5 – Ordres de grandeur de la constante de temps de décharge d'un diélectrique chargé en surface en fonction de sa résistivité, et estimation du risque de décharge électrostatique. À partir de [22].

I.1.2.ii.c Charge interne

La charge interne est causée par les particules possédant une énergie suffisante pour pénétrer au-delà des couches diélectriques de surface et s'implanter dans les composants internes du satellite tels que les câbles électriques ou les circuits électroniques. De plus, en parcourant la matière, une particule énergétique génère des porteurs de charge mus par le champ électrique local induit par la présence de la particule, ce qui engendre des courants électriques à l'intérieur des matériaux.

I.2. Élastomères silicones

Un élastomère – contraction de « élastique » et « polymère » – est un matériau qui, lors de l'application d'une contrainte relativement faible, se déforme de manière réversible et importante (jusqu'à plus de 400% dans certains cas) [23]. Ce sont le plus souvent des réseaux tridimensionnels faiblement réticulés. Les polysiloxanes réticulés sont des élastomères organosiliciés. Leur dénomination d'origine industrielle, « silicone », est majoritairement employée dans la littérature sur les polysiloxanes, quelle que soit leur forme (linéaires, élastomères ou fortement réticulés). Dans le marché mondial des élastomères, estimé à 28 millions de tonnes en 2012, les élastomères silicones pèsent pour 1.4 %. Ils sont utilisés principalement dans les secteurs du bâtiment, des transports (dont secteur aéronautique et spatial), de l'électronique (encapsulation) et du médical [24].

I.2.1. Structure chimique et propriétés

En 1899 étaient publiés les premiers travaux de Frederick S. Kipping sur les composés organiques de silicium ; il fut le premier à utiliser la dénomination « silicone » en 1901 [25]. Dans les années 1940, Rochow et Müller contribuent indépendamment à la mise au point d'un protocole de synthèse de polysiloxanes en trois étapes, toujours utilisé au XXIe siècle : synthèse directe de chlorosilanes, hydrolyse de ces silanes et polymérisation des oligomères obtenus [26].

I.2.1.i. Structure chimique

Un silicone – de formule générale $(-OSiR_2-)_n$, schématisée en Figure I.6 – est composé de siloxanes polymérisés, c'est-à-dire des hydrures saturés de silicium et d'oxygène en alternance [27].

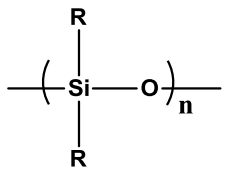

Figure I.6 – Formule générale d'un silicone.

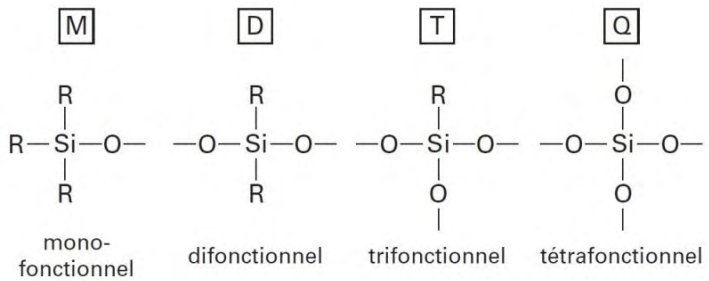

Figure I.7 – Nomenclature des motifs monomères des siloxanes. Reproduction à partir de [28].

Au sein d'un siloxane, les motifs monomères peuvent avoir une (motif T), deux (motif D), trois (motif M) ou quatre (motif Q) fonctions réactives, schématisées en Figure I.7. Le squelette de la chaîne principale d'un silicone est bâti avec des motifs difonctionnels, et terminé par des motifs monofonctionnels. La présence de motifs tri- ou tétrafonctionnels est associée à des ramifications latérales induisant la formation du réseau tridimensionnel de l'élastomère. Le squelette inorganique de la chaîne principale est doté de groupements latéraux organiques qui possèdent une nomenclature normalisée (ISO 1629), visible dans le Tableau I.2.

Tableau I.2 – Sigles normalisés des silicones. À partir de [28].

SIGLE NORMALISÉ	GROUPEMENTS LATÉRAUX CORRESPONDANTS
MQ	Uniquement méthyles (ex : PolyDiMéthylSiloxane)
PMQ	Méthyles et phényles
VMQ	Méthyles et vinyles
PVMQ	Méthyles, phényles et vinyles
FMQ	Méthyles et fluorés
FVMQ	Méthyles, vinyles et fluorés

Le PolyDiMéthylSiloxane (PDMS), de type MQ, est le silicone le plus simple et le plus répandu : il représente 80% de la production de ces polymères [29].

I.2.1.ii. Propriétés caractéristiques

À l'échelle atomique, l'énergie de la liaison $Si - O$ (à 53 % ionique) est de 8.3 eV. En comparaison, la liaison $C - C$ classique des composés organiques a une énergie de 6.3 eV [30]. Les silicones s'oxydent en silice (SiO_x) solide, contrairement aux polymères organiques dont les produits d'oxydation sont gazeux (CO_2 par exemple). Ces deux particularités leur confèrent une grande stabilité thermique à haute température. Leur température de dégradation est généralement d'environ $+250\ °C$ sous air et peut atteindre $+350\ °C$ sous atmosphère inerte [31].

Dans le même temps, les liaisons $Si - O$ (1.63 Å) et $Si - C$ (1.90 Å) sont longues (1.53 Å pour la liaison $C - C$), et l'angle de la liaison $Si - O - Si$ (143 °) est élevé (109 ° pour la liaison $C - C - C$). Les chaînes du PDMS sont ainsi plus flexibles que celles des squelettes carbonés. De surcroît, la forte polarité de la liaison $Si - O$ du squelette confère des degrés de liberté rotationnels et vibrationnels aux groupements latéraux [32]. De ce fait, le volume libre dans ces matériaux est grand, et la température de transition vitreuse T_g est basse : elle se situe aux alentours de $-120\ °C$ [33]. En particulier, les élastomères silicones conservent un comportement caoutchoutique tant que la température est supérieure à T_g. Ils demeurent ainsi à l'état caoutchoutique et stables thermiquement sur la gamme de températures $[-120; +250]\ °C$.

I.2.2. Mise en œuvre des élastomères silicones RTV

Les élastomères silicones RTV (vulcanisation à température ambiante, *Room Temperature Vulcanization*) sont produits par la réticulation de chaînes polysiloxanes fonctionnalisées, *i.e.* la formation de nœuds covalents entre ces chaînes. Il existe deux mécanismes de réticulation à température ambiante [33], [34] :

- la polycondensation : par un procédé mono-composant (réaction à l'humidité de l'air) ou bi-composant, nécessitant tous deux la fonctionnalisation hydroxyle ($-OH$) des chaînes linéaires ;

- la polyaddition : procédé bi-composant faisant réagir par hydrosilylation une base contenant les polysiloxanes linéaires (fonctionnalisés $Si - H$) et un catalyseur métallique (platine ou rhodium) avec un durcisseur contenant des oligomères de polysiloxanes (fonctionnalisés $-CH = CH_2$).

La polycondensation présente l'inconvénient majeur de libérer des sous-produits de réaction (alcool ou acide acétique), entraînant une diminution l'ordre de 1% du volume du matériau au cours de la réticulation. La polyaddition, ne formant aucun sous-produit de réaction, est exemptée de cette problématique.

I.2.3. Formulation des élastomères silicones

Des particules inorganiques – quasi systématiquement de la silice – sont généralement incorporées aux élastomères silicones en tant que renforts mécaniques (augmentation du module mécanique et de l'élongation à la rupture, atténuation de la dilatation thermique) [35, p. 455]. Ces particules peuvent également modeler certaines propriétés physiques du matériau, telles que la conductivité électrique ou la résistance aux solvants et au feu [36].

L'effet composite conféré par les renforts de silice est dû à la formation de liaisons hydrogènes entre les silanols ($Si - OH$) à la surface des particules et les atomes d'oxygène du squelette de la chaîne principale de la matrice [37, p. 174]. Ainsi, en traitant la surface des renforts de manière à supprimer les silanols, des auteurs ont montré une diminution d'un facteur 8 du module mécanique conservatif d'un PDMS par rapport aux particules non traitées [38].

I.3. Transport de charges électriques dans un diélectrique désordonné

I.3.1. Localisation des états électroniques

La mécanique quantique, et notamment le principe d'exclusion de Pauli, implique qu'un électron en périphérie d'un noyau atomique isolé ne peut occuper que certains niveaux d'énergie discrets appelés orbitales atomiques.

I.3.1.i. Matière cristalline et théorie des bandes

Dans la matière solide, les interactions entre les atomes voisins entraînent des recouvrements d'orbitales atomiques qui multiplient les niveaux accessibles à un électron. Dans un cristal, ces recouvrements orbitaux observent une périodicité dans les trois dimensions de l'espace qui permet de déterminer les niveaux d'énergie accessibles à un électron[9]. La périodicité du réseau cristallin implique la délocalisation des électrons : définir leur position à un instant t n'a plus de sens. En 1931, Wilson [39], à partir des travaux de Bloch, érige les fondations de la théorie des bandes. Reposant sur la périodicité spatiale du cristal parfait, elle représente les recouvrements d'orbitales par des bandes accessibles aux électrons[10], séparées par des bandes interdites dits *gaps* (où aucun niveau d'énergie accessible n'existe).

[9] Le théorème de Bloch, qui donne les fonctions d'onde (ondes de Bloch) associées à un potentiel périodique, permet de déterminer les états propres d'énergie d'un électron dans un cristal parfait.

[10] La notion de bande correspond à un continuum d'états accessibles. Ce continuum n'existe mathématiquement que dans le cas d'un cristal infini.

La dernière bande d'un métal n'est pas complètement occupée, permettant aux électrons périphériques – alors dits libres – de se mouvoir sans apport d'énergie. Un isolant présente une dernière bande complètement occupée (bande de valence), séparée de la suivante (bande de conduction) par une bande interdite très large (5.5 eV pour le diamant), rédhibitoire à tout transfert d'électron entre les deux bandes dans des conditions environnementales normales. Un semi-conducteur est défini comme un isolant possédant une faible bande interdite (1.1 eV pour le silicium). Une sollicitation thermique ou lumineuse raisonnable permet l'excitation d'électrons vers la bande de conduction, où il observe un comportement libre de type métallique (on parle d'états délocalisés ou étendus). L'industrie de la microélectronique a prospéré sur la possibilité de contrôler la conductivité électrique d'un semi-conducteur dopé en appliquant une tension électrique à sa grille. C'est le principe de base du transistor, composant principal des puces électroniques.

I.3.1.ii. Théorie des bandes et matière désordonnée

Dans la matière désordonnée, un polymère par exemple, il n'existe pas de périodicité spatiale des atomes. Dès lors, il est fondamentalement erroné d'appliquer la théorie des bandes à ces matériaux : les états électroniques sont localisés. Un électron localisé – il appartient au voisinage d'un atome dont la position est déterminée – n'est plus décrit par une fonction d'onde plane mais par une fonction d'onde exponentiellement décroissante à partir du point de localisation.

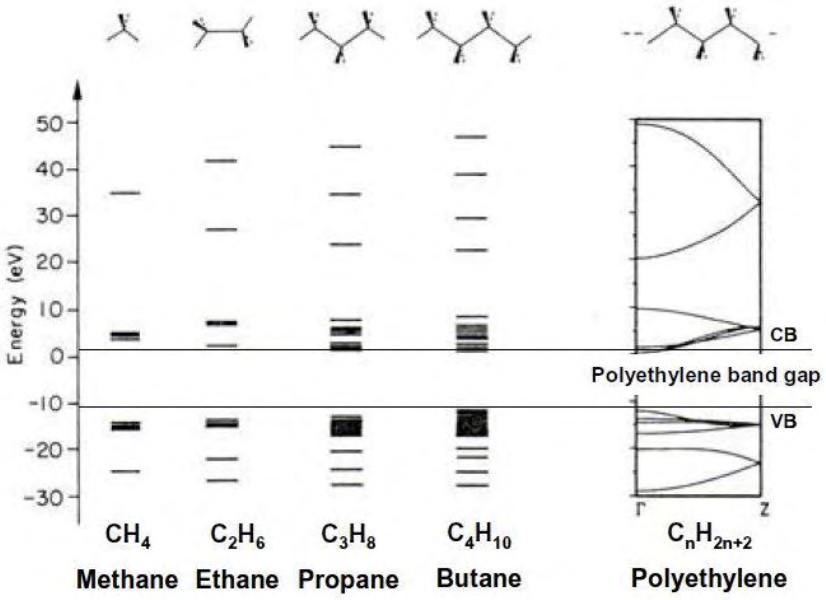

Figure I.8 – Construction théorique du diagramme de bandes d'une chaîne infinie de polyéthylène par recouvrement des orbitales moléculaires d'alcanes. Reproduction de [40].

En partant des structures des orbitales moléculaires d'alcanes simples (C_nH_{2n+2}), calculées grâce à la théorie quantique, Hoffmann a construit par extrapolation la structure de bandes d'une molécule de polyéthylène infinie (voir Figure I.8), qui présente une périodicité spatiale 1D [41]. Teyssedre et Laurent [40] notent que la largeur de bande interdite de 8.8 eV ainsi obtenue mène à une conductivité électrique de l'ordre de $10^{-45}\ S.m^{-1}$, tandis que la conductivité expérimentale est de l'ordre de $10^{-18}\ S.m^{-1}$ [33]. Ainsi, dans le cas des polymères, en plus d'être théoriquement inapplicable, la théorie des bandes n'est pas validée par l'expérience.

Pourtant, la persistance de la notion de « semi-conducteur organique » atteste des forts liens de parenté avec les semi-conducteurs cristallins. De fait, les avancées scientifiques dans ces deux domaines ont eu lieu simultanément, en provenance de communautés perméables.

I.3.1.iii. Nature des états localisés associés au désordre

Le désordre structural d'un solide amorphe entraîne l'existence d'un continuum de niveaux d'énergie dans la « bande interdite » théorique, qui n'est de fait plus interdite. Mott [43] a adapté le formalisme de la théorie des bandes à la matière désordonnée[11], en le basant non plus sur les niveaux d'énergie accessibles (bandes de conduction et valence) mais sur la mobilité des porteurs de charge, qui chute drastiquement sur les niveaux d'énergie dans la « bande interdite ». Il a défini le concept de *gap* de mobilité (*mobility gap*) séparant des bandes d'états associés à une mobilité élevée des porteurs (états quasi délocalisés) avec un effet de seuil de mobilité (*mobility edge*).

La Figure I.9 schématise un continuum arbitraire d'états localisés dans la bande interdite théorique. En observant l'allure de la mobilité, on conçoit mieux la notion de *gap* de mobilité. Ces états localisés furent appelés « pièges » pour la première fois en 1947, par Fröhlich [44].

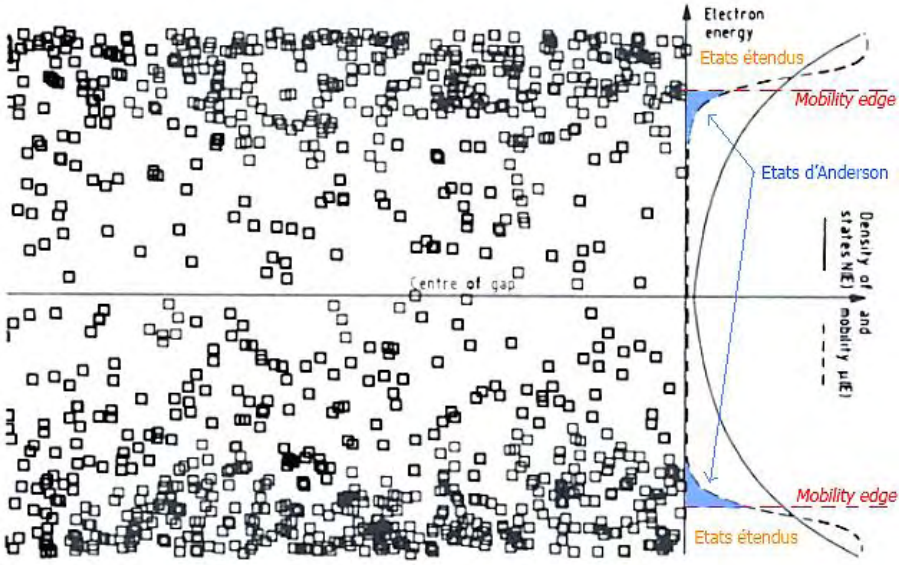

Figure I.9 – Densité d'états accessibles et mobilité des porteurs dans un solide désordonné. La densité d'états est continue dans la « bande interdite », et la mobilité a un effet de seuil (aux mobility edges). Adapté de [45].

I.3.1.iii.a Pièges chimiques

Le désordre dit chimique est associé aux atomes étrangers au squelette de la macromolécule, *i.e.* les groupements latéraux, les produits de réaction, la contamination, ou les additifs [40]. Ils permirent de raisonner par analogie avec les pièges volontairement produits par le dopage d'un semi-conducteur cristallin, le concept de bande d'impuretés descendant de celui de niveau d'impuretés[12].

[11] Mott, Anderson et van Vleck ont reçu conjointement le prix Nobel de Physique en 1977 pour leurs travaux sur la localisation électronique dans la matière désordonnée.

[12] Le dopage par des atomes donneurs et accepteurs d'électrons se traduit par la formation de niveaux de pièges discrets dans la bande interdite d'un semi-conducteur cristallin, à proximité des bandes de conduction et de valence.

Dans un solide désordonné, ces pièges dits profonds forment des continuums d'états accessibles dans la bande interdite théorique [46], plusieurs eV en-deçà des seuils de mobilité (voir Figure I.10). Les durées de piégeage des porteurs dans ces états peu denses sont supposées si élevées qu'ils sont souvent négligés dans les mécanismes de conduction au profit des pièges physiques.

I.3.1.iii.a Pièges physiques

Le désordre dit physique est associé aux multiples conformations des séquences de chaînes du polymère, liées par des interactions de type Van der Waals ou hydrogène. Il génère une forte densité (de l'ordre de $10^{22}\ cm^{-3}$) de niveaux d'énergie situés de 10^{-2} à $1\ eV$ sous les seuils de mobilité, de sorte qu'ils forment une queue d'états denses dans la bande interdite théorique (voir Figure I.9 et Figure I.10) [40]. Ces pièges peu profonds (*shallow traps*) sont souvent nommés états d'Anderson, en hommage à sa théorie de la localisation électronique dans la matière désordonnée [47]. Il est estimé que les électrons résident dans ces états de $10^{-13}\ s$ pour les états les plus superficiels ($10^{-2}\ eV$) à $500\ s$ pour les plus profonds ($1\ eV$) [48]. En comparaison des pièges profonds, leur plus forte densité et leur plus grande proximité énergétique des seuils de mobilité en font les acteurs privilégiés du transport de charges dans les solides désordonnés.

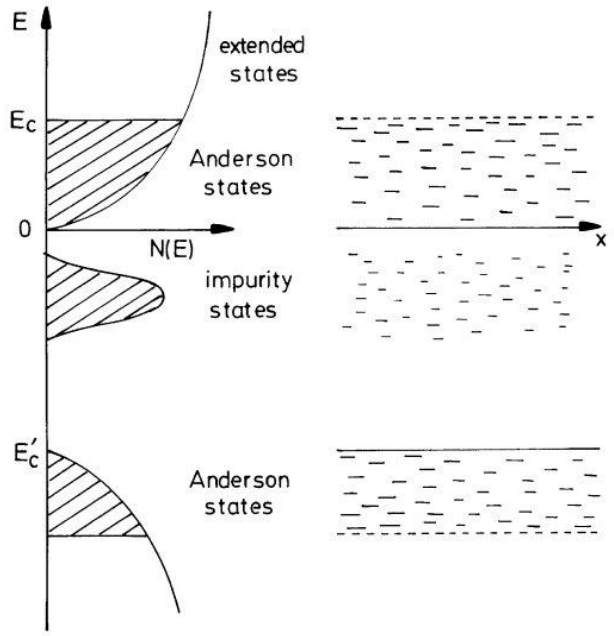

Figure I.10 – Schéma de la densité d'états électroniques localisés dans la bande interdite théorique, dissociant pour des raisons de clarté les pièges physiques (d'Anderson) des pièges chimiques. Reproduction de [49].

I.3.2. Conduction électronique dans les solides désordonnés

La largeur de la bande interdite théorique des polymères est si importante que la conductivité électrique mesurée, bien supérieure, ne peut s'expliquer par l'excitation thermique de porteurs de la « bande de valence » à la « bande de conduction ». En d'autres termes, le transport d'un électron implique nécessairement qu'il réside à un instant donné de son parcours dans des états localisés. Dès lors, deux mécanismes de conduction sont possibles, selon que l'on considère un transport de piège en piège (*hopping*), ou par promotion des pièges vers les états délocalisés (transport de bandes).

I.3.2.i. *Hopping* électronique

I.3.2.i.a Principe du *hopping*

Le transport de charges s'effectue par saut quantique assisté thermiquement entre les états localisés dans le *gap* de mobilité (voir Figure I.12). Les trois paramètres-clés de ce processus, schématisés en Figure I.11, sont la distance R et l'écart énergétique W séparant deux pièges, ainsi que la longueur de localisation α d'un porteur piégé [50].

La probabilité de *hopping* d'un électron vers un autre piège est le produit d'un facteur associé à l'excitation thermique (équation (I.1)), permettant le franchissement de la barrière W, et d'un facteur associé à l'effet tunnel (équation (I.2)), qui décroît exponentiellement lorsque la distance entre les pièges augmente et la longueur de localisation de l'électron diminue [51].

$$P_{thermique} \propto e^{-\frac{W}{k_B T}} \tag{I.1}$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T la température.

$$P_{tunneling} \propto e^{-\frac{2R}{\alpha}} \tag{I.2}$$

À partir de ces probabilités, principalement issues des réflexions d'Anderson sur la localisation électronique, Mott développa le modèle du *variable range hopping* [52].

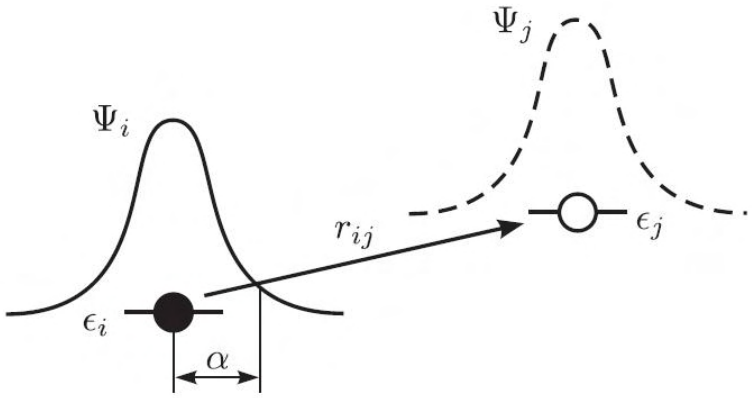

Figure I.11 – Hopping entre deux états localisés séparés spatialement par la distance R et énergétiquement par $W = \epsilon_j - \epsilon_i$. La longueur de localisation α des fonctions d'onde Ψ de l'électron détermine le recouvrement des orbitales atomiques et influe sur la probabilité de tunneling entre les deux états. Reproduit de [50].

I.3.2.i.b *Variable range hopping* de Mott

Le concept de *variable range* émerge de la compétition entre un saut énergétiquement favorable (minimisant W) et un saut vers un piège proche (minimisant R et maximisant le recouvrement des fonctions d'onde) : la nature des sauts dominants varie alors nécessairement avec la température [53, p. 278]. Ainsi, lorsque la température décroît, la probabilité $P_{thermique}$ décroît, et, en conséquence, celle d'un saut vers un état plus éloigné croît.

La conductivité électrique, dans le cadre du *variable range hopping*, observe la dépendance à la température suivante :

$$\sigma_{VRH}(T) = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}} \tag{I.3}$$

où σ_0 est le facteur pré-exponentiel[13] et T_0 une constante dépendant de la longueur de localisation α et de la densité volumique d'états accessibles à proximité du niveau de Fermi $n(E_F)$[14] :

$$T_0 \approx \frac{1}{\alpha^3 k_B n(E_F)} \tag{I.4}$$

I.3.2.i.c Phénomène de percolation électronique

Le transport par *hopping* est généralement associé au concept de percolation [54], [55], dont l'application à la conductivité électrique a été pour la première fois faite par Efros et Shklovskii [56]. Ambegaokar *et al.* [57] ont théorisé ce problème en se basant sur un réseau de pièges électroniques séparés les uns des autres par des résistors de conductance G_{ij}. Les valeurs de ces conductances s'étendent sur plusieurs ordres grandeurs, et sont d'autant plus élevées que les sites i et j sont proches dans l'espace et énergétiquement.

La conductance critique de percolation G_c est la valeur maximale de conductance telle qu'il existe un chemin de conductances $G_{ij} > G_c$ qui traverse tout le système. Les résistors $G_{ij} \ll G_c$ peuvent être vus comme court-circuités ; ils ne contribuent pas au transport qui se produit via le réseau percolant. Pour la même raison, bien que les résistors $G_{ij} \gg G_c$ soient de bien meilleurs conducteurs, leur contribution à la conductivité est négligeable puisque le transport est limité par le réseau percolant.

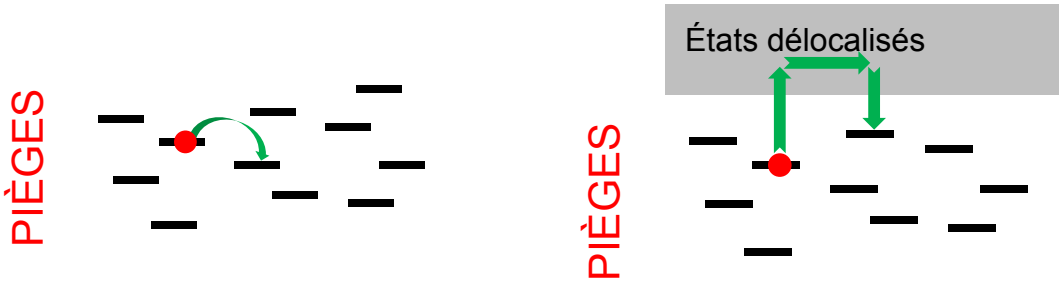

Figure I.12 – Schémas des mécanismes de hopping (gauche) et de multiple-trapping-and-release (droite).

I.3.2.ii. *Multiple trapping and realease* (MTR)

Par opposition au *hopping*, le mécanisme de transport peut être considéré comme analogue au transport via les états délocalisés de la bande de conduction du semi-conducteur cristallin. Les électrons participant à la conduction sont alternativement piégés dans les états d'Anderson en queue de bande de conduction (voir Figure I.12), et temporairement libérés vers les états délocalisés (la durée de vie dans les états délocalisés est de l'ordre de 10^{-14} s [58]) : leur mobilité est fortement limitée.

[13] Une appellation simple qui symbolise la complexité de son interprétation physique.
[14] Le niveau de Fermi est l'énergie du plus élevé état occupé à $T = 0\ K$.

Ce processus est généralement nommé *multiple-trapping-and-release* (MTR), [40], [49], [59]–[61], *trap-limited* ou *trap-controlled mobility* [45], [62], [63].

La conductivité électrique obéit, dans ce cadre, à une loi d'Arrhenius [64] :

$$\sigma_{MTR}(T) = \sigma_a \, e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \tag{I.5}$$

où E_a est l'énergie d'activation du transport de charges, et σ_a le préfacteur exponentiel.

L'énergie d'activation correspond, pour certains auteurs, à l'écart énergétique entre le seuil de mobilité E_c et le niveau moyen des pièges E_t, de sorte que $E_a = E_c - E_t$ [49].

L'application d'un champ électrique intense – généralement au-delà de $10^7 \, V.m^{-1}$ – aux bornes d'un matériau amorphe diminue la barrière de potentiel E_0 du piège localisé, facilitant la libération des porteurs piégés vers les états délocalisés : c'est l'effet de Poole-Frenkel [65]. Habituellement affilié au mécanisme de MTR [59], il ajoute une contribution dépendant du champ électrique à la conductivité [66] :

$$\sigma_{MTR+PF}(T,E) = \sigma_a \, e^{-\frac{E_a}{kT}} e^{-\frac{E_0 - \beta E^{1/2}}{2k_B T}} \text{ avec } \beta = \left(\frac{e^3}{\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{I.6}$$

où E_0 est la barrière de potentiel du piège considéré et β une constante faisant intervenir la permittivité relative ε_r du matériau et la charge e du porteur.

I.3.2.iii. Détermination du mécanisme de transport prédominant

Ces deux conceptions du transport de charges n'ont cessé, depuis les travaux de Mott, de diviser la communauté scientifique. D'un côté, le *hopping* est souvent postulé de manière automatique lorsqu'il s'agit de caractériser la conductivité de matériaux organiques amorphes [67]–[69], se référant *in fine* aux travaux de Mott. De l'autre, les spécialistes des semi-conducteurs cristallins ont du mal à concevoir que deux matériaux possédant la même stœchiométrie doivent être le siège de deux mécanismes de transport de charge de nature différente, simplement du fait de leur caractère amorphe [59].

Tableau I.3 – Densité d'états accessibles et mobilité des porteurs dans les états délocalisés et localisés (pièges) associées au hopping, au MTR et au transport de bandes pur. À partir de [59].

MODÈLE	**ÉTATS DÉLOCALISÉS**		**PIÈGES**	
	Densité d'états	Mobilité	Densité d'états	Mobilité
Hopping	0	-	N_T	μ_T
***Multiple-Trapping-and-Release* (MTR)**	N_C	μ_N	N_T	0
Conduction de bande	N_C	μ_N	0	-

Le Tableau I.3 met en évidence les différences fondamentales entre *hopping*, MTR et transport de bandes en termes de densité d'états accessibles et de mobilité des porteurs. Le *hopping* ne se produit qu'au travers des états localisés, *i.e.* l'inexistence d'états délocalisés est postulée. Le transport de bandes au sens cristallin, à l'inverse, a lieu uniquement via les états délocalisés de la bande de conduction : l'inexistence d'états localisés est postulée. Dans le cadre du MTR, le transport a lieu via les états délocalisés mais est contraint par la présence d'états localisés dans lesquels les porteurs ont une mobilité négligeable (d'où la notion de piégeage).

Lors de la remise de son prix Nobel de Physique en 1977, Mott résuma en une phrase la probable coexistence de ces deux mécanismes de nature différente au sein d'un matériau désordonné [70] :

> *« What one expects is that at low temperatures charge transport is by "hopping" from one localized state to another, a process involving interactions with phonons and with only a small activation energy, while at high temperatures current is carried by electrons excited to the mobility edge, the mobility behaving as* $\mu_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$*. »*

Blaise propose que *hopping* et MTR aient tous deux lieu dans un même matériau, l'un étant prédominant en fonction du degré de désordre et de la température [49]. La mobilité effective d'un porteur est vue comme la somme des mobilités associées aux deux mécanismes, μ^*_{hop} pour le *hopping* et μ^*_{ext} pour le MTR via les états étendus :

$$\mu^* = \mu^*_{hop} + \mu^*_{ext} \tag{I.7}$$

La Figure I.13 (gauche) montre l'évolution de la mobilité effective d'un porteur avec le désordre N_c/N [15]. Dans les matériaux faiblement désordonnés, l'accès aux états délocalisés est favorisé par un seuil de mobilité bas et un faible piégeage des porteurs (MTR). Dans les matériaux fortement désordonnés, le piégeage limite drastiquement la durée de vie des porteurs dans les états localisés, et le *hopping* domine. Ces tendances divergentes induisent l'existence d'un désordre induisant un minimum de la mobilité. Le désordre et la valeur minimale de la mobilité dépendent de la longueur de localisation de la fonction d'onde du porteur sur le site localisé, c'est-à-dire de la nature des pièges.

Si une augmentation de la température favorise les deux mécanismes de transport, comme le montre la Figure I.13 (droite), le MTR y est plus sensible que le *hopping*. Le transport via les états délocalisés est ainsi favorisé à haute température, rejoignant les propos de Mott précités. En se reportant aux probabilités des équations (I.1) et (I.2), il vient que le *hopping* est prédominant devant le MTR lorsque :

$$E_c - E_t > \frac{2RkT}{\alpha} + W \tag{I.8}$$

En d'autres termes, la proximité spatiale (R faible) et énergétique (W faible) des pièges, associée à une faible longueur de localisation (α faible) et l'éloignement du seuil de mobilité ($E_c - E_t$ grand) sont favorables au *hopping* et, inversement, défavorables au MTR.

[15] N_c est définie comme la densité volumique d'états localisés. Rapportée à la densité atomique N, elle quantifie le désordre du matériau.

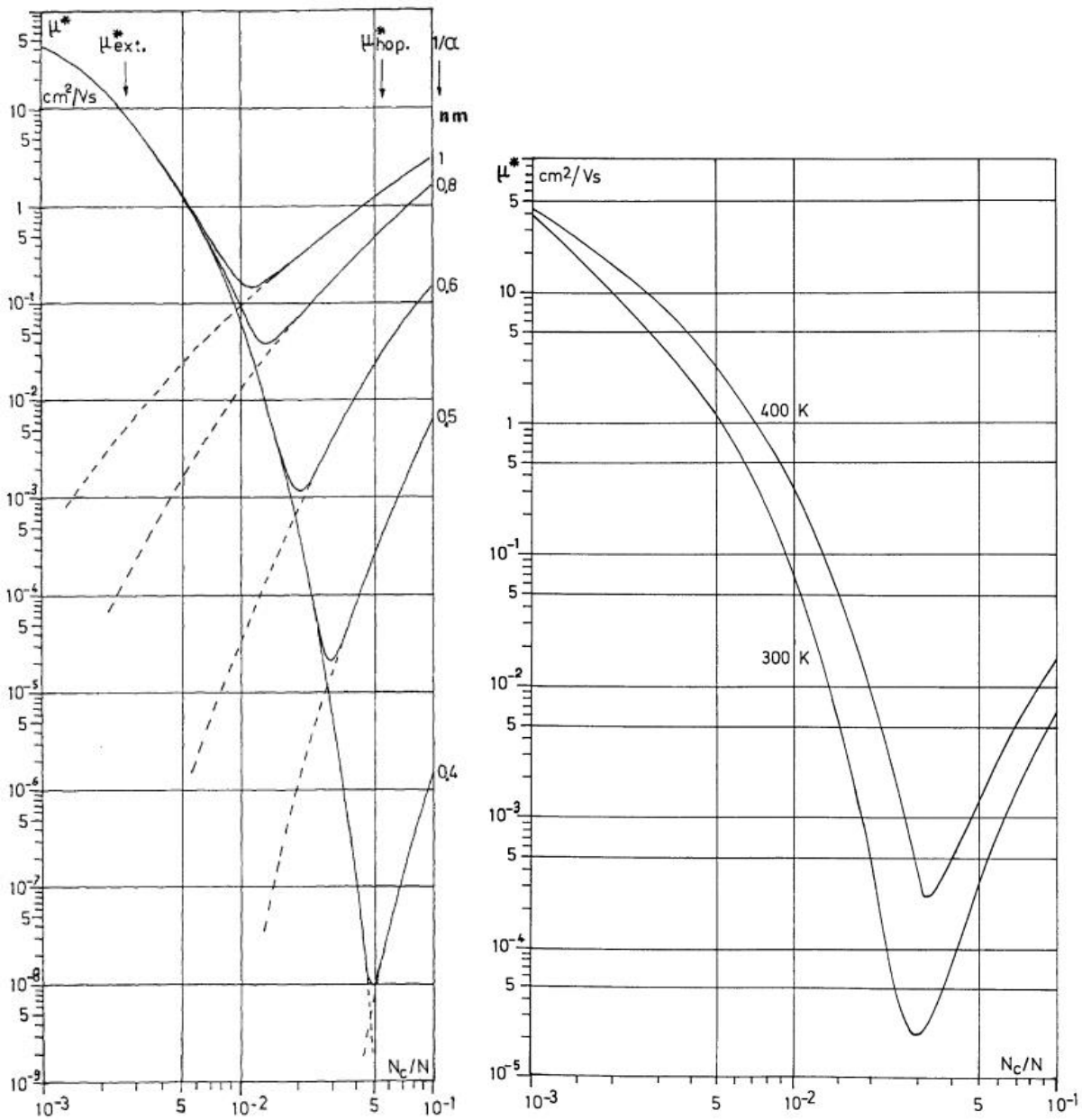

Figure I.13 – Variation de la mobilité dans les états délocalisés μ^*_{ext} et de la mobilité de hopping μ^*_{hop} avec le désordre, pour différentes longueurs de localisation $\frac{1}{\alpha}$ de l'électron (gauche) et à deux températures différentes (droite). Reproduction de [49].

I.3.3. Conduction ionique

I.3.3.i. Mécanisme de transport ionique

La conduction ionique est un transport de masse chargée : ions ou protons. Elle est dite intrinsèque lorsque les porteurs de charge ioniques sont formés dans le matériau par dissociation de molécules (les chaînes d'un polymère par exemple). La charge est alors transférée de manière électronique ou protonique via des réseaux de ponts hydrogène. La conduction est dite extrinsèque lorsque des ions étrangers au matériau (impuretés) percolent à travers la structure [71].

L'existence de sites libres par le biais desquels les ions se déplacent est une condition nécessaire à ce type de transport [72]. Dans les solides désordonnés, il est difficile de déterminer leur nature – à l'instar des pièges électroniques. Le déplacement d'un ion vers un site libre implique la rupture de sa liaison chimique initiale et la formation d'une nouvelle liaison sur le nouveau site, ce qui justifie l'activation du transport ionique par la température [72]

De par leur taille très supérieure à celle des électrons, le déplacement des ions n'est plus gouverné par la mécanique quantique. Le *hopping* « classique », *i.e.* sans la composante de probabilité d'effet tunnel du *hopping* électronique, est généralement accepté come mécanisme principal dans les conducteurs ioniques cristallins et amorphes [73], [74]. Tout comme pour le *hopping* électronique, le processus de percolation ionique est avancé pour expliquer l'établissement de courants électriques sur des distances grandes devant l'ordre à courte portée des matériaux amorphes. Expérimentalement, la conductivité des solides ioniques ordonnés obéit généralement à une loi d'Arrhenius :

$$\sigma_{ion} \propto e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \tag{I.9}$$

L'énergie d'activation E_a du transport ionique peut être associée à la hauteur de la barrière de potentiel dans le cadre du *hopping*, ou à l'énergie de dissociation des liaisons [72].

Dans les électrolytes polymères amorphes, la conductivité dépend de la mobilité moléculaire du polymère [50, p. 388]. Si elle obéit à une loi d'Arrhenius en dessous de la T_g du polymère, elle a une dépendance de type Vogel-Fulcher-Tammann au-dessus [75], [76]. Ce comportement ne semble pas limité aux électrolytes polymères puisqu'il a été observé au voisinage de la T_g dans une résine époxy, et attribué à un transport ionique [77].

I.3.3.ii. Identification d'une contribution ionique à la conductivité électrique d'un solide désordonné

La mise en évidence irréfutable de la conduction ionique est la détection de produits issus de l'électrolyse au cours du transport, dégazés lorsque les ions arrivent à la surface du matériau. Généralement, les volumes de ces gaz sont infimes et ne peuvent être détectés [65, p. 114].

Une élévation de la pression atmosphérique, diminuant les degrés de liberté des molécules, limite le transport ionique [63]. Le transport électronique devrait au contraire être favorisé, par l'augmentation du recouvrement des orbitales atomiques et la diminution des distances entre pièges. Pour la même raison, la transition vitreuse affecte la conductivité ionique. Dans les cas du polystyrène et du polyméthacrylate de méthyle, Miyamoto et Shibayama [78] ont expliqué la variation abrupte d'énergie d'activation de σ_{ion} au passage de la T_g grâce à des considérations sur le volume libre.

En adaptant le modèle de *hopping* de Mott au transport ionique, Bloor et Blythe [42, p. 255] ont développé une expression de la dépendance de la densité de courant mesurée à l'intensité du champ électrique appliqué (voir équation (I.10)). L'observation de cette dépendance traduirait un transport ionique [79].

$$j \propto \sinh(\frac{eaE}{2k_B T}) \tag{I.10}$$

où e est la charge de l'électron, a la distance de saut ionique apparente, E l'intensité du champ électrique, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

I.3.4. Conduction en régime alternatif

I.3.4.i. Loi universelle de relaxation des solides désordonnés

Les matériaux désordonnés observent un comportement électrique caractéristique dans le domaine fréquentiel. Jonscher collecta dans la littérature les spectres de la conductivité électrique d'un grand nombre de ces matériaux, principalement des « verres semi-conducteurs » (voir Figure I.14).

Dans la grande majorité des cas, il observa un plateau aux basses fréquences suivi, au-delà d'une fréquence angulaire critique ω_c, d'une augmentation en loi de puissance de la conductivité, déjà mise en évidence par Pollak et Geballe [80] avec un cristal unique de silicium à basse température. La similarité de ces spectres lui inspira une loi empirique qu'il nomma « *universal relaxation law* » [81].

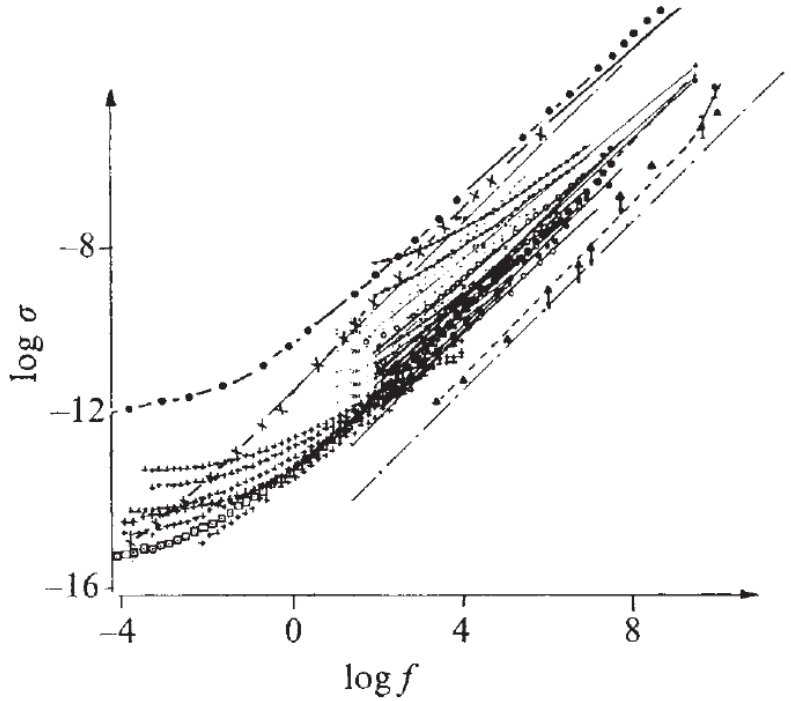

Figure I.14 – Collection de spectres expérimentaux de conductivité de matériaux désordonnés. Reproduction de [81].

I.3.4.i.a Formulations de la loi universelle de Jonscher

Selon cette loi phénoménologique, la conductivité électrique d'un solide désordonné est la somme d'une éventuelle composante continue σ_{DC}, indépendante de la fréquence, et d'une composante obéissant à une loi de puissance de la pulsation angulaire ω (équation (I.11)).

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^n, 0 < n < 1 \tag{I.11}$$

où A est une constate.

L'universalité de la loi phénoménologique de Jonscher réside dans la loi de puissance $\propto \omega^n$. Elle se manifeste de manière similaire dans les solides désordonnés sujets au *hopping* électronique et ionique [82], rendant difficile l'identification de processus électriques propres au matériau étudié. Du point de vue de la permittivité diélectrique complexe, cette relation se traduit également par une loi de puissance sur $\varepsilon''(\omega)$:

$$\varepsilon^*(\omega) = -i\frac{\sigma^*(\omega)}{\omega\varepsilon_0} \tag{I.12}$$

$$\varepsilon^*(\omega) = (\frac{\sigma''(\omega)}{\omega\varepsilon_0}) - i(\frac{\sigma'(\omega)}{\omega\varepsilon_0}) \tag{I.13}$$

$$\sigma'(\omega) \propto \omega^n \Rightarrow \varepsilon''(\omega) \propto \omega^{n-1} \tag{I.14}$$

L'autre particularité de la loi universelle est que la loi de puissance se manifeste à la fois sur la partie réelle et la partie imaginaire de $\sigma^*(\omega)$ (ou $\varepsilon^*(\omega)$). En appliquant la transformation de Kramers-Kronig à la susceptibilité électrique $\chi^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty$, où ε_∞ est la limite haute fréquence de la partie réelle de $\varepsilon^*(\omega)$, Jonscher a établi le « critère énergétique » suivant, dans le but de s'affranchir de l'empirisme de sa loi [83], [84] :

$$\frac{\chi''(\omega)}{\chi'(\omega)} = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)-\varepsilon_\infty} = \cot\left(\frac{n\pi}{2}\right), 0 < n < 1 \tag{I.15}$$

Cette relation implique que le rapport de l'énergie macroscopique dissipée W_d (proportionnelle à ε'') sur l'énergie stockée dans le système W_s (proportionnelle à ε') est indépendant de la fréquence.

I.3.4.i.b Loi de puissance fractionnelle

Dans la plupart de ses publications, Jonscher s'oppose à l'idée de l'existence d'un plateau DC à basse fréquence. Selon lui, de la même manière qu'aux hautes fréquences, la conductivité obéit à une loi de puissance avec un indice p proche de 0 aux basses fréquences. Il appelle ce comportement *low frequency dispersion* (LFD) [85] et développe la notion de *fractional power law response* [86], traduisant la réponse électrique fréquentielle d'un matériau désordonné en une succession de lois de puissance de la fréquence (voir équations (I.16) et (I.17)).

$$\sigma'(\omega) \propto \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^p \; et \; \varepsilon''(\omega) \propto \omega^{p-1}, \;\; \omega \ll \omega_c, p \to 0 \tag{I.16}$$

$$\sigma'(\omega) \propto \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^n \; et \; \varepsilon''(\omega) \propto \omega^{n-1}, \;\; \omega \gg \omega_c \tag{I.17}$$

Ainsi, comme le montre la Figure I.15, les spectres de $\sigma'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$ sont constitués d'une succession – en fonction du domaine fréquentiel – de lois de puissance.

Aux basses fréquences se manifeste le comportement LFD ou « quasi-DC » de Jonscher, déviant légèrement du cas général du plateau indépendant de la fréquence. Pour Dyre et Schrøder, en revanche, les matériaux déviant d'une manière ou d'une autre du comportement universel (LFD de Jonscher, par exemple) sont des exceptions ayant concentré l'attention de la communauté scientifique. À ce propos, en 2000, Kremer confiait à Dyre que « nous voyons toujours plus ou moins la même chose », lors des mesures de conductivité AC sur des solides désordonnés[87].

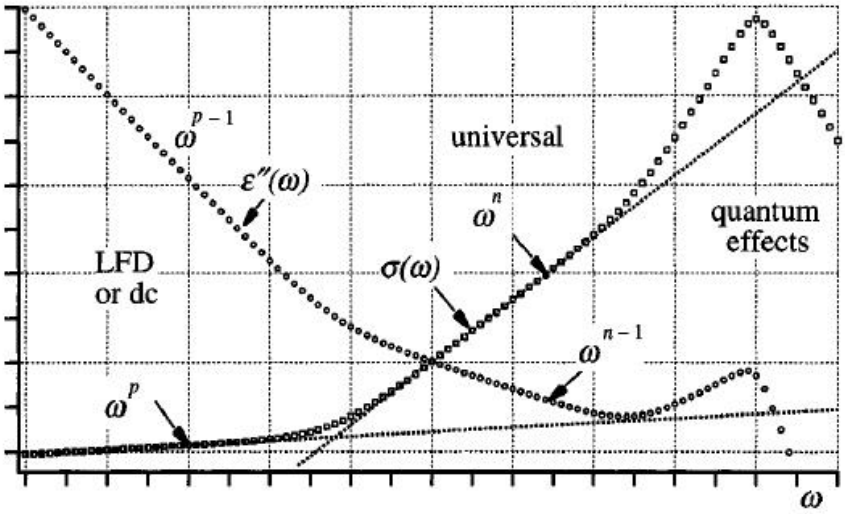

Figure I.15 – Représentation des spectres de conductivité $\sigma'(\omega)$ et de pertes diélectriques $\varepsilon''(\omega)$ d'un solide désordonné, faisant apparaître le comportement en loi de puissance fractionnelle. Selon Jonscher [69].

I.3.4.i.c Relation entre conductivité AC et DC

Lorsqu'elle est mesurable, la transition du régime DC au régime AC s'accompagne théoriquement d'un pic de pertes diélectriques large dont le maximum est à la fréquence ω_m [88]. Ce pic est mis en évidence sur la partie imaginaire du module électrique ou sur la partie imaginaire de la permittivité diélectrique complexe dont la composante associée à σ_{DC} a été soustraite. Cette fréquence est généralement différente de ω_c, marquant la transition entre les deux régimes sur les spectres de conductivité.

Expérimentalement, ω_m et σ_{DC} ont les mêmes dépendances à la température (Arrhenius généralement) ; il y a donc proportionnalité entre ces deux grandeurs. La relation phénoménologique de Barton-Nakajima-Namikawa (BNN) [89]–[91] décrit cette proportionnalité :

$$\sigma_{DC} = p\varepsilon_0 \Delta\varepsilon' \omega_m \tag{I.18}$$

où $\Delta\varepsilon' = \varepsilon'(0) - \varepsilon'(\infty)$ avec $\varepsilon'(0)$ et $\varepsilon'(\infty)$ la partie réelle de la permittivité diélectrique à basse et à haute fréquence[16], et $p \approx 1$ une constante.

Cette relation, lorsqu'elle est vérifiée, indique que le même mécanisme de transport est à l'œuvre aux basses et aux hautes fréquences [88]. Dans le cas du comportement LFD, aucun pic de pertes diélectriques n'est observé au voisinage de la transition quasi-DC/AC [92]. La fréquence de coupure empirique ω_c constitue alors la démarcation entre les deux régimes.

I.3.4.ii. Interprétation microscopique de la loi universelle

I.3.4.ii.a Modèle d'Almond

Almond, West et Grant, en étudiant la conduction ionique dans des céramiques, ont proposé une modification à la loi empirique universelle de Jonscher [93] (équation (I.19)).

[16] Quelle que soit son origine, tout pic de pertes diélectriques s'accompagne d'une variation de permittivité $\Delta\varepsilon'$.

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC}[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_m}\right)^n],\ 0 < n < 1 \tag{I.19}$$

où ω_m est la fréquence du maximum du pic de pertes diélectriques associé au *hopping* ionique. D'après les auteurs, ω_m est la fréquence de saut ionique, activée par la température (« thermally activated ion hopping rate ») avec une énergie d'activation E_a [93] :

$$\omega_m = \omega_e\, e^{-\frac{E_a}{kT}} \tag{I.20}$$

Dans ce cadre, le coefficient A de l'équation (I.11) est lié à σ_{DC} et activé par la température [94] :

$$A = \frac{\sigma_{DC}}{\omega_m^n} \text{ avec } \lim_{T\to\infty} \frac{\sigma_{DC}}{A} = \omega_e^n \tag{I.21}$$

où ω_e est la fréquence effective de tentative de saut.

I.3.4.ii.b Approximation d'interaction de paires

Pollak et Geballe [80] puis Austin et Mott [95] ont tenté d'expliquer le comportement électrique universel en se basant sur un mécanisme de *hopping* des porteurs entre deux centres séparés énergétiquement par W et spatialement par R, sans interaction avec les autres centres ; c'est la *pair approximation*. À basse fréquence, un réseau percolant continu met en jeu les sauts de porteurs les plus favorables, se traduisant par l'établissement d'une conduction de courant continu. Au-delà de ω_m, l'augmentation de la fréquence du champ électrique d'une part sollicite des sauts de plus en plus courts [96] et d'autre part ne donne pas suffisamment de temps à la polarisation générée localement par le porteur (*i.e.* son environnement électrique) pour suivre son mouvement : la probabilité de repiégeage sur le site initial croît [97]. Si le champ électrique local ne peut plus suivre le champ électrique appliqué, les pertes diélectriques deviennent négligeables ($\varepsilon'' \to 0$) et il y a une relation de proportionnalité $\sigma'(\omega) \propto \omega$, *i.e.* l'exposant $n \to 1$ [80].

Les calculs d'Austin et Mott aboutissent à la dépendance suivante de l'exposant n de la loi universelle à la fréquence :

$$n = 1 + \frac{4}{\ln(\omega\tau_{phonon})} \tag{I.22}$$

avec τ_{phonon} un temps caractéristique des phonons (de l'ordre de $10^{-12}\ s$).

I.3.4.ii.c Modèle de Dyre

L'approximation des paires ne prend pas en compte les interactions entre les sites localisés. Or, le saut d'un porteur d'un site à un autre engendre un remodelage de son voisinage électrostatique, de sorte que les barrières de potentiel W évoluent au cours du temps. Pour rendre compte de ces phénomènes, Scher et Lax [98], [99] ont développé la *continuous time random approximation (CTRW)*. Grâce à leur travaux, Dyre a développé le *random free-energy barrier model* [88] (équation (I.23)).

En constatant que σ_{DC} obéit le plus souvent à une loi d'Arrhenius, il postule d'une part une conduction électrique par *hopping* (quelle que soit la nature du porteur) et d'autre part l'existence d'une distribution de barrières d'énergies à franchir. Dans ce cadre, l'énergie d'activation associée à σ_{DC} est la plus élevée de la distribution du matériau.

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_{DC}[\frac{i\omega\tau}{\ln(1+i\omega\tau)}] \tag{I.23}$$

où τ^{-1} est la fréquence de tentative de saut de la barrière déterminant le transport DC.

Les parties réelle et imaginaire de la conductivité complexe ont alors les expressions suivantes [100] :

$$\sigma'(\omega) = \frac{\sigma_{DC}\omega\tau \arctan(\omega\tau)}{\frac{1}{4}\ln^2(1+\omega^2\tau^2) + \arctan^2(\omega\tau)} \tag{I.24}$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{\sigma_{DC}\omega\tau \ln(1+\omega^2\tau^2)}{\frac{1}{2}\ln^2(1+\omega^2\tau^2) + 2\arctan^2(\omega\tau)} \tag{I.25}$$

L'allure de $\sigma'(\omega)$ obtenue avec ce modèle est semblable à celle des formulations de Jonscher ou d'Almond. L'exposant n de la loi de puissance universelle s'exprime en fonction de τ comme suit :

$$n = 1 - \frac{2}{\ln(\omega\tau)} \tag{I.26}$$

L'exposant n est ici une fonction légèrement croissante de la fréquence et tend vers 1 aux très hautes fréquences, ce qui est plus en accord avec les observations expérimentales que l'approximation d'interaction de paires qui prédit une fonction décroissante de la fréquence. Selon Giuntini *et al.* [101], n est associé au *ratio* du déplacement des porteurs de charge assisté par la température sur l'énergie de piégeage.

I.3.4.ii.a Approche des clusters de Dissado-Hill

Pour Dissado et Hill [102], la matière condensée peut être vue comme une matrice de zones limitées dans l'espace – appelées *clusters* – présentant un ordre structurel partiel d'entités électriques : des dipôles ou des charges électriques piégées. En l'absence de phénomènes de relaxation dipolaire, considérons que les *clusters* sont définis par un ensemble de porteurs de charge dont les longueurs de localisation se recouvrent partiellement. L'application d'un champ électrique entraîne le mouvement coopératif de ces porteurs : les degrés de liberté d'un porteur de charge sont conditionnés par ses voisins. À haute fréquence les mouvements restent localisés (intra-*clusters*) : la période d'oscillation est trop faible pour que les porteurs s'étendent au-delà du cluster. En revanche, en deçà de la fréquence de coupure ω_c, une coopération inter-*clusters* peut s'installer, engendrant l'établissement d'un déplacement de charges à relativement longue portée, sur plusieurs *clusters*.

En appliquant leur modèle au transport LFD, les auteurs ont abouti par le calcul au comportement en lois de puissance de la fréquence décrit par Jonscher. Les exposants de ces lois de puissance sont associés au désordre au sein des *clusters* et à leur distribution en taille, et la fréquence de coupure ω_c à la distance de recouvrement des clusters [92].

I.4. Vieillissement chimique des matériaux silicones exposés à des radiations ionisantes

On nomme vieillissement chimique l'évolution irréversible au cours du temps de la structure chimique d'un matériau dans son environnement d'utilisation (température, atmosphère, radiations ionisantes). Le vieillissement physique quant à lui concerne l'évolution réversible de la structure physique des polymères dans le voisinage de la température de transition vitreuse. Dans cette partie sont présentées les interactions électron-matière, qui peuvent être généralisées aux protons. Le rayonnement électromagnétique ionisant (UV en particulier) contribue également au vieillissement chimique des matériaux de surface, via des processus d'ionisation similaires à ceux impliquant des particules énergétiques. Cependant, n'étant pas au cœur de cette étude, ces interactions ne sont pas présentées dans la suite.

I.4.1. Interactions fondamentales électron-matière

Un électron[17] d'énergie initiale E_0 subit, lors de son passage dans un milieu, une succession de chocs avec les atomes constitutifs de la matière.

I.4.1.i. Interactions avec un noyau atomique

I.4.1.i.a Diffusion élastique

Lorsqu'un électron incident interagit avec le champ Coulombien d'un noyau atomique, il subit généralement une diffusion élastique qui se traduit par une déviation de sa trajectoire initiale.

Au cours de ce processus, il perd une quantité d'énergie E négligeable, d'autant plus faible que le noyau avec lequel il interagit est lourd et que l'angle de déviation est faible, exprimée en équation (I.27) [103].

$$E = E_{max} \sin^2(\frac{\theta}{2}) \text{ où } E_{max} = \frac{E_0\,(1.02+\frac{E_0}{10^6})}{465.7\,A} \tag{I.27}$$

où A est la masse atomique du noyau.

Du fait du sin^2, l'énergie perdue au cours de la collision est négligeable aux faibles angles de déviation. Pour des angles de déviation suffisamment importants ($E = E_{max}$ pour $\theta = 180$ °), c'est le rapport $\frac{E_0}{A}$ qui détermine le transfert d'énergie. Lorsqu'une collision avec un angle obtus se produit suffisamment proche de la surface de l'échantillon, l'électron incident est susceptible d'en ressortir : c'est un électron rétrodiffusé.

La perte d'énergie E de l'électron incident, généralement très inférieure au 1 %, est compensée par transfert d'énergie cinétique au noyau, ou par l'émission d'un photon.

I.4.1.i.b Rayonnement continu de freinage ou Bremsstrahlung

Lorsque l'énergie cinétique de l'électron incident perdue au cours d'une interaction élastique avec un noyau atomique est libérée sous forme d'un photon, son énergie est $h\nu = E_0 - E$. Pour des énergies initiales de plusieurs centaines de keV, ce rayonnement se trouve dans le domaine des

[17] Les mêmes interactions ont lieu avec des protons ou des noyaux incidents, dans des proportions différentes du fait de leurs masses supérieures de plusieurs ordres de grandeur.

rayons X ; il est peu réabsorbé par la matière et peut être mesuré. Il est appelé rayonnement continu de freinage, ou *Bremsstrahlung*. Puisqu'il existe une distribution continue d'énergies post-collision de l'électron, le spectre du *Bremsstrahlung* est continu [104] : il est à l'origine du fond continu des sources de rayons X. Le rendement du *Bremsstrahlung* est de l'ordre de 1 % pour des électrons incidents de 100 keV [105, p. 33], mais peut atteindre 20 % pour des électrons de plusieurs MeV [106].

I.4.1.ii. Interactions avec le nuage électronique d'un atome

Lorsqu'un électron incident interagit avec un électron du nuage atomique d'un atome, il subit une interaction inélastique entraînant une perte d'énergie non négligeable, par opposition aux interactions élastiques. Lors de telles interactions, l'électron du nuage atomique peut être :

- promu vers une orbitale atomique supérieure par absorption du quantum d'énergie nécessaire à la transition, entraînant l'excitation de l'atome,
- éjecté du nuage atomique, entraînant l'ionisation de l'atome.

I.4.1.ii.a Électrons secondaires

Tout électron éjecté d'un atome par un électron primaire est, par définition, un électron secondaire. Pour autant, il est d'usage en microscopie électronique, de n'appeler électrons secondaires que ceux éjectés des couches électroniques périphériques, *i.e.* ceux dont l'énergie est inférieure à 50 eV. Au-delà, les microscopistes parlent d'électrons rétrodiffusés, ce indépendamment de leur trajectoire [107, p. 4].

Cette technique d'imagerie consiste, dans son mode de fonctionnement le plus courant, à collecter les électrons secondaires émis à la surface d'un échantillon au cours d'un bombardement par un faisceau d'électrons primaires, donnant ainsi une information sur la topographie de la surface de l'échantillon[18] [108, pp. 43–45].

Un atome ionisé ou excité est instable. Sa configuration électronique est immédiatement réorganisée afin de minimiser son énergie. En particulier, dans le cas où un électron de cœur (couche électronique K) a été éjecté, un électron des couches supérieures (L ou M) prend immédiatement sa place. Ce processus, gouverné par les lois de la mécanique quantique – seules certaines transitions sont possibles – entraîne une libération d'énergie pouvant prendre la forme :

- d'un photon X : l'énergie de ce photon correspond à l'énergie de la transition électronique effectuée ; elle est caractéristique de l'atome et permet son identification en analyse X dispersive en énergie (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDX) [108, pp. 12–16] [105, p. 35].
- d'un nouvel électron émis : l'énergie libérée lors du réagencement de la configuration électronique est transférée à un autre électron de la couche périphérique, qui est alors éjecté. Ces électrons, dits électrons Auger, possèdent les mêmes énergies caractéristiques que les photons X : entre 100 eV et quelques keV. Ils permettent également l'identification des atomes en spectroscopie Auger, qui est limitée aux premières couches atomiques de l'échantillon [107, pp. 4–5].

[18] Davantage d'électrons secondaires s'échappent des pics tandis que ceux émis depuis des creux sont recollectés par l'échantillon.

I.4.1.ii.b Résonance plasmon

L'électron incident peut également interagir avec l'ensemble du nuage électronique d'un atome. Lors de son passage, le nuage est déformé par répulsion Coulombienne, formant une zone d'absence d'électrons, au potentiel positif relativement au nuage. Si l'électron incident est suffisamment rapide, la réponse du nuage est oscillatoire, et une alternance de zones chargées négativement et positivement se forme dans le sillage de l'électron. Les zones d'absence d'électrons attirent l'électron incident qui leur a donné naissance, induisant des pertes d'énergie cinétique. Ce processus peut être vu comme la création, à chaque interaction, d'une pseudo-particule appelée plasmon [109].

I.4.2. Pénétration d'un flux d'électrons dans un matériau

I.4.2.i. Pénétration des électrons dans la matière

Lorsqu'un flux d'électrons incidents pénètre dans un matériau, tous les phénomènes élémentaires présentés dans la partie I.4.1 ont lieu simultanément. Chaque électron subit aléatoirement une succession d'interactions qui entraîne *in fine* la perte totale de son énergie cinétique initiale. Des méthodes de Monte-Carlo, appliquées entre autres au modèle de Bethe [110], permettent de simuler les interactions d'un grand nombre d'électrons incidents avec un matériau et d'obtenir en particulier leur perte d'énergie en fonction de la distance parcourue, et la distribution de leurs profondeurs de pénétration.

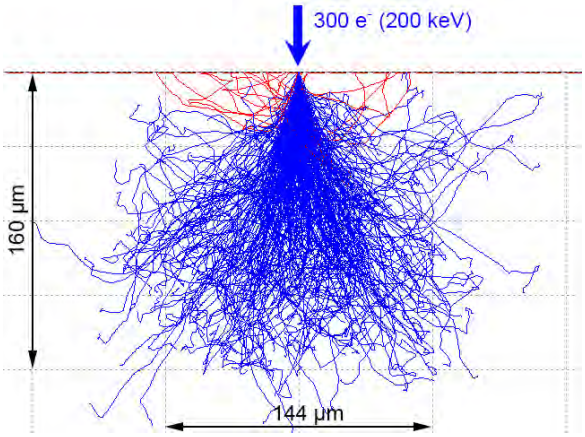

Figure I.16 – Simulation sous le logiciel Casino de la pénétration de 300 électrons d'énergie initiale 200 keV focalisés sur un substrat d'aluminium. Les électrons rétrodiffusés, réémis à la surface de l'échantillon, apparaissent en rouge.

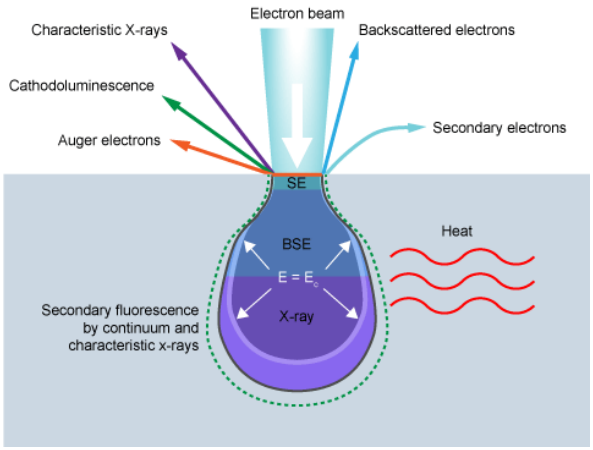

Figure I.17 – Poire d'interaction des électrons avec les différents signaux observables par les techniques de microcaractérisation. Reproduction de Australian Microscopy and Miroanalysis Research Facility (license creative commons).

La Figure I.16 a été obtenue grâce au logiciel libre Casino, développé à l'université de Sherbrooke [111][112]. Elle fait apparaître les trajectoires de 300 électrons de 200 keV, pénétrant sous la forme d'un faisceau dans un substrat d'aluminium. La forme de cet ensemble de trajectoires a engendré la notion de « poire d'interaction », schématisée en Figure I.17. Cette représentation attribue à des régions du volume d'interaction des phénomènes typiquement observables au microscope électronique. Par exemple, les électrons Auger sont représentés à l'extrême surface car leur faible énergie implique que seuls ceux générés quelques Å sous la surface sont réémis, et donc détectables. Pour autant, des électrons Auger sont générés tout au long du parcours de l'électron primaire.

I.4.2.ii. Pouvoir d'arrêt massique

Le freinage des électrons primaires dans la matière dépend principalement de leur énergie cinétique avant l'interaction et de la masse des noyaux. Plus leur numéro atomique est élevé, plus leur nuage électronique est important, et plus la section efficace d'interaction augmente. Il en va de même pour la densité du matériau, qui n'influe pas sur le type d'interaction mais sur leur nombre via le libre parcours moyen entre deux interactions. La perte d'énergie $\frac{dE}{dx}$ d'un électron primaire s'exprime comme la somme des pertes par interactions élastiques, inélastiques et associées au *Bremsstrahlung* [113, p. 24] :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{total} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{élastique} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{inélastique} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{Bremsstrahlung} \tag{I.28}$$

La somme $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{inélastique} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{Bremsstrahlung}$, généralement exprimée en $MeV.cm^2.g^{-1}$, regroupe les pertes d'énergie ionisantes sous l'appellation « pouvoir d'arrêt ». Normalisé à la masse volumique du matériau, le pouvoir d'arrêt massique $\frac{1}{\rho}\left(\frac{dE}{dx}\right)_{ionisant}$ dépend principalement de l'énergie cinétique de l'électron primaire et du numéro atomique du matériau.

Le pouvoir d'arrêt ionisant est supérieur d'environ quatre décades au pouvoir d'arrêt non ionisant, et le pouvoir d'arrêt associé au *Bremsstrahlung* devient significatif pour des électrons incidents de plusieurs MeV.

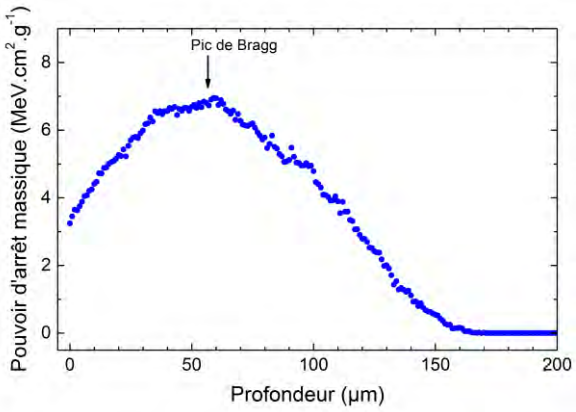

Figure I.18 – Simulation sous le logiciel Casino (5000 électrons) du pouvoir d'arrêt massique de l'aluminium ($\rho = 2.7\ g.cm^{-3}$) pour des électrons incidents d'énergie cinétique initiale 200 keV.

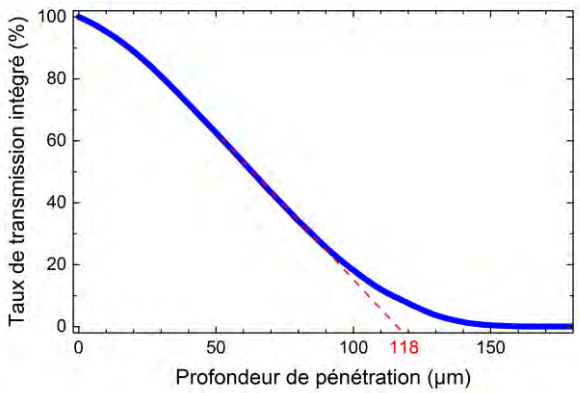

Figure I.19 – Simulation sous Casino du taux de transmission intégré en fonction de la profondeur d'arrêt. La portée pratique est représentée en trait pointillé.

En Figure I.18 est représenté le pouvoir d'arrêt massique de l'aluminium ($\rho = 2700\ kg.m^{-3}$) sur un électron incident de 200 keV, obtenu à partir d'une simulation Casino de 5000 électrons. Aux alentours de 60 µm de profondeur, le pouvoir d'arrêt massique atteint un maximum, appelé pic de Bragg, correspondant également au maximum de la densité d'ionisation. Au-delà de 170 µm, le pouvoir d'arrêt massique est nul : un électron accéléré à 200 keV ne peut pénétrer plus profondément dans l'aluminium. L'aire sous la courbe en Figure I.18 correspond à l'énergie totale perdue par un électron incident (normalisée à la densité de l'aluminium).

Elle vaut ici $188\ keV$; soit $12\ keV$ de moins que l'énergie cinétique initiale de l'électron. Cette différence s'explique par la probabilité de rétrodiffusion par interaction élastique avec un noyau : un électron rétrodiffusé vers l'extérieur du matériau n'y dépose plus d'énergie.

La projection sur une ligne droite perpendiculaire à la surface de l'échantillon du chemin chaotique qu'il a parcouru est appelée portée (*range*). Il correspond à la profondeur limite dans le matériau au-delà de laquelle la probabilité d'y trouver l'électron primaire est nulle. La portée pratique est un intermédiaire entre la profondeur d'implantation moyenne (max du pic de Bragg) et la portée maximale qui est atteinte seulement par un nombre restreint d'électrons primaires (voir Figure I.19).

I.4.2.iii. Dose ionisante

La dose ionisante absorbée D, exprimée en Gray[19] ($1\ Gy = 1\ J.kg^{-1}$) est la quantité d'énergie absorbée par un matériau traversé par un flux de particules ionisantes, par unité de masse. Elle s'exprime comme le produit du pouvoir d'arrêt massique ionisant par la fluence Φ des particules, *i.e.* le nombre de particules incidentes par unité de surface [114, p. 56] :

$$D = \Phi\ \frac{1}{\rho}\left(\frac{dE}{dx}\right)_{ionisant} \tag{I.29}$$

où ρ est la densité du matériau.

À titre d'exemple, la fluence annuelle approximative des électrons d'énergie supérieure à $200\ keV$ est d'environ $3\ 10^{14}\ cm^{-2}$ en orbite géostationnaire (voir Figure I.3). En Figure I.20 est représenté le profil de dose dans l'aluminium, pour une fluence de $3\ 10^{14}\ cm^{-2}$ électrons de $200\ keV$.

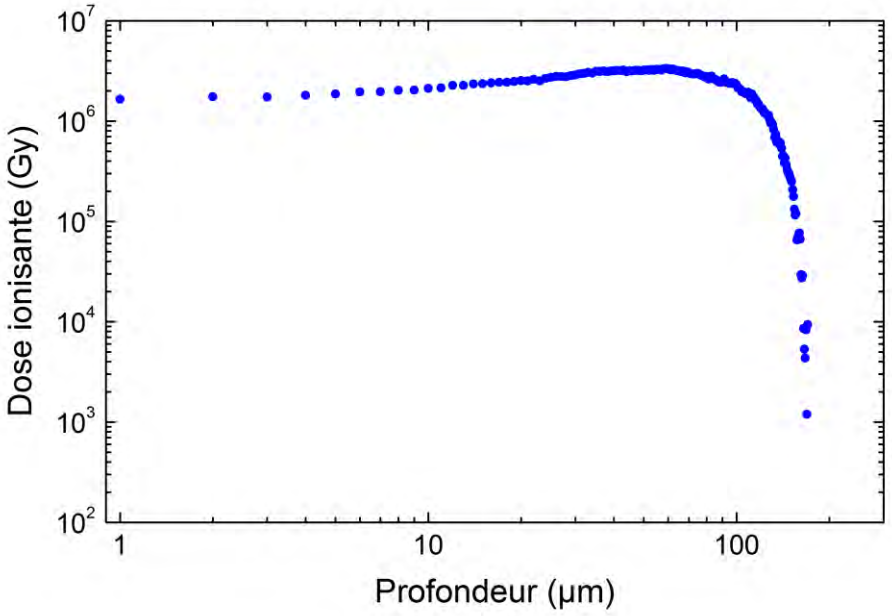

Figure I.20 – Profil de dose (échelle log-log) d'une fluence de $3\ 10^{14}\ cm^{-2}$ *électrons de* $200\ keV$ *dans l'aluminium.*

[19] Le rad ($1\ rad = 10^{-2}\ Gy$), unité CGS de la dose, peut encore être rencontré dans la littérature.

Les profils de dose sont généralement représentés en échelle logarithmique. Cette représentation écrase visuellement le pic de Bragg et peut suggérer que la dose soit relativement constante jusqu'à une certaine profondeur à partir de laquelle elle chute prodigieusement. La comparaison des Figure I.18 et Figure I.20, qui ont la même allure à une constante multiplicative près, met en évidence la déformation du profil de dose par l'application d'une échelle log-log.

I.4.3. Vieillissement chimique des silicones exposés à des radiations ionisantes

I.4.3.i. Principaux processus élémentaires de dégradation sous radiations ionisantes

La perte d'énergie des électrons incidents durant leur parcours dans la matière peut être observée macroscopiquement par la dégradation de certains matériaux.

I.4.3.i.a Échauffement localisé

La majorité des pertes d'énergies d'un électron incident est dissipée sous forme de chaleur dans le matériau [115, p. 459]. L'élévation de température ΔT de l'échantillon dépend de l'énergie cinétique initiale des électrons E_0 (keV), du courant i (μA) proportionnel au flux d'électrons, du diamètre d (μm) du faisceau d'électron et de la conductivité thermique λ $(W.cm^{-1}.K^{-1})$ du matériau, en suivant la relation empirique suivante [108, p. 19] :

$$\Delta T \approx 4.8 \frac{E_0 i}{\lambda d} \tag{I.30}$$

L'échauffement localisé peut entraîner des changements d'état physique (fusion par exemple) et dégrader (rupture de liaisons) certains polymères.

I.4.3.i.b Déplacement atomique

L'énergie de déplacement E_d est l'énergie cinétique qu'un électron incident doit transmettre à un noyau (interaction élastique) pour l'éjecter de son environnement atomique et moléculaire, *i.e.* rompre ses liaisons chimiques et physiques et l'éloigner suffisamment pour qu'il ne revienne pas à sa position initiale [116]. L'énergie de déplacement a été calculée pour beaucoup de matériaux cristallins usuels – référencés en Tableau I.4 – mais le désordre caractéristique des matériaux organiques rend cette tâche compliquée. On considère qu'elle est de l'ordre de 5 à 15 eV [117], [118, p. 154].

Tableau I.4 – Énergies de déplacement E_d (eV) et énergie minimale de l'électron pour provoquer le knock-on E_0^{k-o} (keV).

MATÉRIAU	E_d (eV)	E_0^{k-o} (keV)
Graphite [119]	30	140
Diamant [119]	80	330
Aluminium [119]	17	180
Cuivre [119]	20	420
Or [119]	34	1320
Organiques [117]	5-15	<100

Lorsque E_t, l'énergie transmise par l'électron incident au noyau, est inférieure à E_d, le noyau entre en oscillation ; il y a formation d'un phonon, et dissipation de chaleur. Lorsque $E_t \approx E_d$, le noyau est libéré puis recapturé par son environnement atomique initial. Enfin, si $E_t > E_d$, le noyau est éjecté – il devient alors un radical libre – et peut parcourir librement plusieurs distances interatomiques avant d'entrer en contact avec un nouveau noyau : on parle d'effet de *knock-on* (collision frontale). Une cascade de collisions peut être déclenchée si le noyau éjecté transfère à son tour une énergie supérieure à E_d à un autre noyau [118, p. 154].

Fixer $E_{max} = E_d$ dans l'équation (I.27) donne une estimation de l'énergie cinétique de l'électron requise pour déclencher le *knock-on* d'un atome. Comme le montre le Tableau I.4, si ce seuil est de plusieurs centaines de keV pour les matériaux inorganiques, il est inférieur à $100\ keV$ pour les matériaux organiques.

I.4.3.i.c Radiolyse

La radiolyse est la dissociation d'une molécule par la rupture d'une liaison chimique, conséquente à l'ionisation d'un de ses atomes (interaction inélastique). Les énergies des liaisons chimiques sont de l'ordre de quelques eV [120] et les énergies d'ionisation des électrons de valence sont de l'ordre de quelques dizaines d'eV [121]. L'énergie cinétique d'un électron incident accéléré à plusieurs keVest donc amplement suffisante pour rompre n'importe quelle liaison.

Les matériaux conducteurs contiennent, par définition, de très fortes densités de porteurs de charge libres. Ainsi, lorsqu'un atome d'un métal est ionisé, l'électron éjecté est très rapidement remplacé par un électron libre ($< 10^{-15}\ s$). L'atome ionisé, vibrant à une période d'environ $10^{-13}\ s$, n'a pas le temps de se déplacer [122]. Ainsi, en dépit du processus d'ionisation qu'ils subissent sous irradiation, les conducteurs sont principalement dégradés par l'effet de *knock-on*. En revanche, les matériaux inorganiques semi-conducteurs et isolants subissent à la fois le déplacement atomique et, du fait de leur faible densité d'électrons libres, la radiolyse. Enfin, la plupart des spécialistes s'accordent sur le fait que les matériaux organiques sont principalement dégradés via des mécanismes de radiolyse, et considèrent l'effet de *knock-on* négligeable sur ces matériaux [117], [123, p. 182], [124].

La perte d'énergie subie par un électron primaire à chaque interaction inélastique dans la matière est de l'ordre de l'énergie d'ionisation. Ainsi, un électron primaire produit le long de son parcours une multitude d'électrons secondaires, qui, plus nombreux, sont parfois considérés comme les principaux acteurs de la dégradation chimique du matériau [125]. Par exemple, il est estimé que 80 % des dommages radiatifs dans le poly(methylmethacrylate) sont causés par les électrons secondaires [126].

<u>Radiolyse des polymères</u> :

A l'occasion d'une interaction inélastique, un électron incident peut ioniser ou exciter un atome. Il peut également être capturé si son énergie cinétique est faible, ce qui constitue également une ionisation [127]. Dans le cas des polymères, ces trois processus principaux, schématisés dans le Tableau I.5, aboutissent à une dissociation moléculaire en radicaux[20] par scission du squelette de la chaîne principale ou d'une liaison avec un groupement latéral [128].

[20] Un radical est un atome dont un (ou plusieurs) électron(s) de la couche externe n'est (ne sont) pas apparié(s).

Tableau I.5 – Formules simplifiées des trois principales interactions inélastiques et les dissociations consécutives en radicaux. À partir de [127].

Ionisation	$AB \rightarrow AB^{+} + e^{-}$ $AB^{+} \rightarrow AB^{\cdot} + {}^{\cdot}B^{+}$
Excitation	$AB \rightarrow AB^{*}$ $AB^{*} \rightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot}$
Capture de l'électron primaire	$AB + e^{-} \rightarrow AB^{-}$ $AB^{-} \rightarrow A^{\cdot} + {}^{\cdot}B^{-}$

À l'échelle macroscopique, les radicaux ainsi formés, en réagissant avec la matière, peuvent entraîner de nouvelles scissions de chaînes, la réticulation du matériau, le greffage de différents polymères, le dégazage d'espèce volatiles, … *i.e.* une multitude de réarrangements structuraux [127, p. 15]. Les polymères sont le siège d'une compétition entre des processus de scission et de réticulation des chaînes. Généralement, un de ces deux mécanismes prédomine à l'échelle macroscopique. Il existe ainsi une classification binaire des polymères selon qu'ils se dégradent[21] ou qu'ils réticulent avec la dose ionisante [129].

Les rendements appelés $G(X)$ et $G(S)$ permettent de quantifier la scission et la réticulation des matériaux sous irradiation ionisante. $G(X)$ et $G(S)$ sont respectivement le nombre de nœuds de réticulation et le nombre de liaisons rompues pour $100\ eV$ d'énergie transférée des radiations incidentes à la matière [128].

I.4.3.ii. Vieillissement chimique des silicones sous flux de particules ionisantes

Depuis les années 1950, les polysiloxanes – et notamment l'incontournable polydimethylsiloxane (PDMS) – ont, comme la plupart des polymères, été irradiés sous toutes les radiations ionisantes connues afin d'étudier leur vieillissement : rayonnement UV court ($\lambda < 280\ nm$) [130], [131], rayonnement gamma [132]–[134], électrons [135], [136] et protons [137], [138].

I.4.3.ii.a Processus de réticulation prédominant

Ces matériaux, qu'ils soient sous forme d'huile[22], de gel, ou d'élastomères, réticulent lorsqu'ils sont exposés à des radiations ionisantes, indépendamment de la nature de ces radiations. La dose ionisante (et sa répartition dans le volume) est le principal facteur du vieillissement [139]. Par exemple, les protons étant des particules peu pénétrantes du fait de leur grande taille, ils déposent leur énergie à la surface du matériau irradié. Pour autant, en ce qui concerne les processus physico-chimiques à l'œuvre, aucune différence n'a été notée par rapport aux autres radiations ionisantes.

Au cours de l'irradiation du PDMS, du dihydrogène (H_2), du méthane (CH_4) et de l'éthane (C_2H_6) sont dégazés. Le polymethylphenylsiloxane (PMPS) dégaze également du benzène [140, pp. 473–481]. Charlesby [141] proposa alors que les liaisons $C - H$ au sein des groupements latéraux et les liaisons $Si - C$ avec ces groupements soient rompues au cours de l'irradiation, conduisant à la formation des radicaux $\equiv Si^{\bullet}$,$-CH_2{}^{\bullet}$ et $-CH_3{}^{\bullet}$ (voir Figure I.21).

[21] Le terme de dégradation est généralement associé à un processus de scission prédominant [123, p. 159].
[22] On parle d'huile dans le cas de PDMS linéaire constitué de chaînes de faible masse moléculaire.

En recourant à la spectroscopie infrarouge sur des huiles de PDMS exposées à de fortes doses électroniques ($\sim 10^5\ Gy$), Miller [142] mit en évidence expérimentalement les nœuds de réticulation $Si - CH_2 - Si$ et $Si - CH_2 - CH_2 - Si$, anticipés par Charlesby, ainsi que $Si - Si$, schématisés en Figure I.21. Il montra également la formation de liaisons $Si - H$.

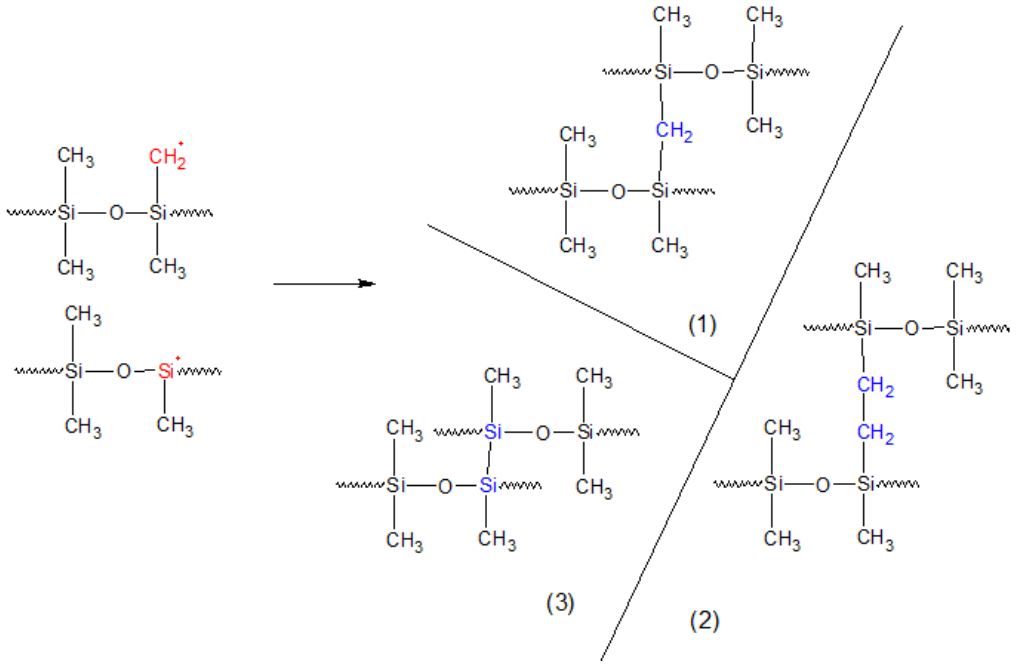

Figure I.21 – Réactions de réticulation décrites par Charlesby (1 et 2) [141] et Miller (3) [142], impliquant les radicaux $\equiv Si^{\bullet}$ et $-CH_2{}^{\bullet}$.

Jusqu'aux travaux de Hill *et al.* [143]–[145], dans les années 2000, il était supposé que les scissions sous irradiation dans les polysiloxanes concernaient uniquement les liaisons des groupements latéraux : $Si - C$ et $C - H$ notamment [139, p. 54]. Ces auteurs, grâce notamment à la spectroscopie en résonance magnétique nucléaire du solide (^{29}Si et ^{13}C), ont pour la première fois mis en évidence la scission de la liaison $Si - O$ du squelette de la chaîne principale. En outre, ces auteurs ont montré que le motif de réticulation en T (SiO_3) résultant de la dissociation de la chaîne principale – schématisé en Figure I.22 – est le mécanisme de réticulation sous irradiation prédominant dans le PDMS : le rendement de ce nœud $G(T) = 1.7$ est très supérieur à celui des autres ($G(Si - CH_2 - Si) = 0.3$ par exemple) [145]. Jochem [146] a également abouti à des conclusions similaires en exposant des élastomères silicones commerciaux à des électrons de haute énergie.

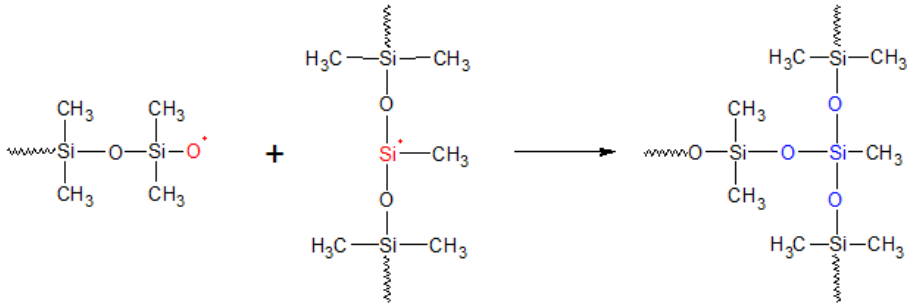

Figure I.22 – Schéma de la formation d'un motif T suite à la scission d'une chaîne principale et d'une liaison avec un groupement latéral.

En plus de rendre impossible sa cristallisation [147], l'ajout de groupements latéraux phényles ($C_6H_5 - R$) à la chaîne principale du PDMS diminue sa sensibilité aux radiations ionisantes. Leur structure cyclique leur permet de compenser l'éjection d'un électron secondaire au cours de l'irradiation, la dissipation de l'énergie se produisant par la résonance de la structure [134]. Cet effet protecteur peut s'étendre en fonction de la quantité de groupements phényles jusqu'à 6 monomères par groupement [148]. Il se traduit par une diminution considérable du rendement de réticulation, elle aussi dépendante de la densité de phényles : Chapiro a observé une diminution d'un facteur 3 [140, p. 480].

I.4.3.ii.b Évolution des propriétés mécaniques avec la réticulation

La réticulation des silicones entraîne une rigidification de leur structure chimique qui se traduit par :

- une augmentation du module mécanique conservatif : de l'ordre d'un facteur 2 à une dose de $2.5\ 10^5\ Gy$ pour les élastomères silicones bruts [149] et renforcés avec des particules de silice [150] ;
- une diminution de l'élongation à la rupture : de l'ordre d'un facteur 3 à une dose de $2\ 10^5\ Gy$ pour les élastomères silicones bruts [149] et renforcés avec des particules de silice [135], [150]
- une augmentation de la dureté : de l'ordre de $20\ \%$ à $2\ 10^5\ Gy$ [149], [151].

Grâce à des tests de gonflement dans le toluène, Delides [152] a observé une augmentation linéaire de la densité de réticulation d'un PDMS jusqu'à la dose de $1.6\ 10^6\ Gy$ (irradiation γ), puis sublinéaire au-delà. Cette limite de linéarité a également été observée sur le module mécanique conservatif (mesuré en analyse mécanique dynamique) d'un PDMS renforcé avec des particules de silice [132].

I.4.3.ii.c Effet des particules de renfort

Stevenson *et al.* [153] ont étudié l'influence de la présence de renforts de silice sur le vieillissement chimique du PDMS exposé à des électrons de haute énergie, sous vide. Grâce à des essais de traction, ils ont mis en évidence une forte influence de ces renforts sur l'augmentation de la densité de réticulation apparente avec la dose ionisante (voir Figure I.23). D'après ces auteurs, l'irradiation induit la formation de nœuds covalents aux interfaces matrice/particules, ce même lorsque la silice n'est pas initialement fonctionnalisée dans ce but.

Des observations similaires ont été faites par d'autres auteurs sur le même type de matériau, attribuées à un processus de réticulation [154] ou à la formation de ponts hydrogène favorisée par la réticulation de la matrice autour des particules de silice [155].

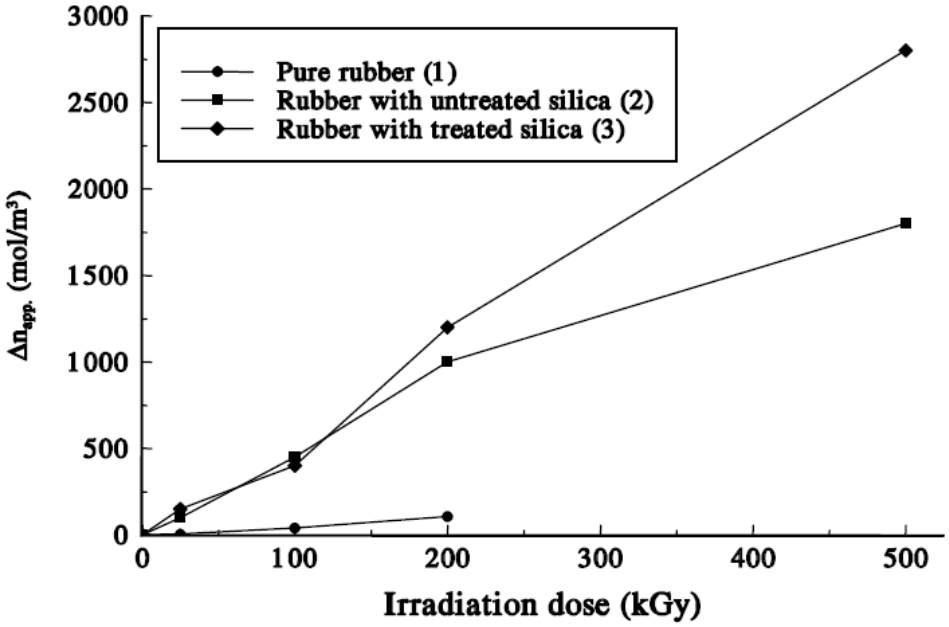

Figure I.23 – Variation de la densité de réticulation apparente avec la dose ionisante pour : (1) un élastomère de PDMS pur, (2) un élastomère de PDMS avec 30 $\%_{vol}$ *de silice non fonctionnalisée et (3) un élastomère de PDMS avec* 30 $\%_{vol}$ *de silice fonctionnalisée. Reproduction de [153].*

I.4.3.ii.d Influence de l'oxygène

Généralement, les irradiations sous air entraînent une réticulation moins importante que sous vide [156]. Elle induisent même parfois une tendance à la dégradation dans des polymères qui réticulent habituellement en absence d'oxygène : c'est par exemple le cas du polypropylène et du polychlorure de vinyle [157].

Miller [156] suggéra que l'oxygène forme des peroxydes ($SiCOOH$) en se combinant avec les radicaux $\equiv Si^{\bullet}$ et $-CH_2^{\bullet}$ produits lors de la dissociation des liaisons du PDMS. Ces produits d'oxydation, en consommant les radicaux libres impliqués dans les différents mécanismes de réticulation, semblent limiter le processus de réticulation des silicones.

Chien *et al.* ont observé une diminution initiale de la densité de réticulation lors de l'irradiation sous air d'un élastomère de PDMS renforcé en silice [158]. Les auteurs considèrent l'oxygène comme un élément favorisant la disruption des liaisons hydrogène entre la matrice et les particules de silice, alors qu'ils retrouvent sous vide la même rigidification que Stevenson *et al.* [153], qu'ils associent à une densification des liaisons hydrogènes.

II. MATÉRIAUX ET MÉTHODES

II.1. Adhésif silicone étudié

Le matériau au centre de ces travaux est un élastomère polysiloxane commercial (Wacker Chemie) bi-composant utilisé comme adhésif dans des applications spatiales telles que le collage des cellules photovoltaïques sur les panneaux solaires des satellites, la fixation de câbles électriques en face arrière ou le remplissage de connecteurs. Sa mise en œuvre est effectuée par le mélange manuel au ratio massique de 9 :1 d'une base visqueuse (partie A, rouge) avec un durcisseur plus fluide (partie B, translucide). La base a probablement été teinte en rouge afin de détecter une éventuelle dissémination sur le satellite lors de son utilisation. On peut déduire de cette coloration la présence de particules dans la base. Ni la nature de ces particules ni la composition chimique de la macromolécule ne sont renseignées par le formulateur.

La réticulation s'effectue via une réaction – schématisée en Figure II.1 – de polyaddition par hydrosilylation de liaisons $Si - H$ le long de la chaîne principale du durcisseur avec des fonctions vinyles pendantes ($-CH = CH_2$) sur la chaîne principale de la base. Un catalyseur platine (complexe de Karstedt) présent dans la base forme d'abord deux liaisons avec le groupe $Si - H$, puis une liaison avec l'atome de carbone terminal de la fonction vinyle. L'atome d'hydrogène du groupe $Si - H$ est alors transféré vers la double liaison de la fonction vinyle et un nœud covalent $-CH_2 - CH_2 -$ est formé [33], [34].

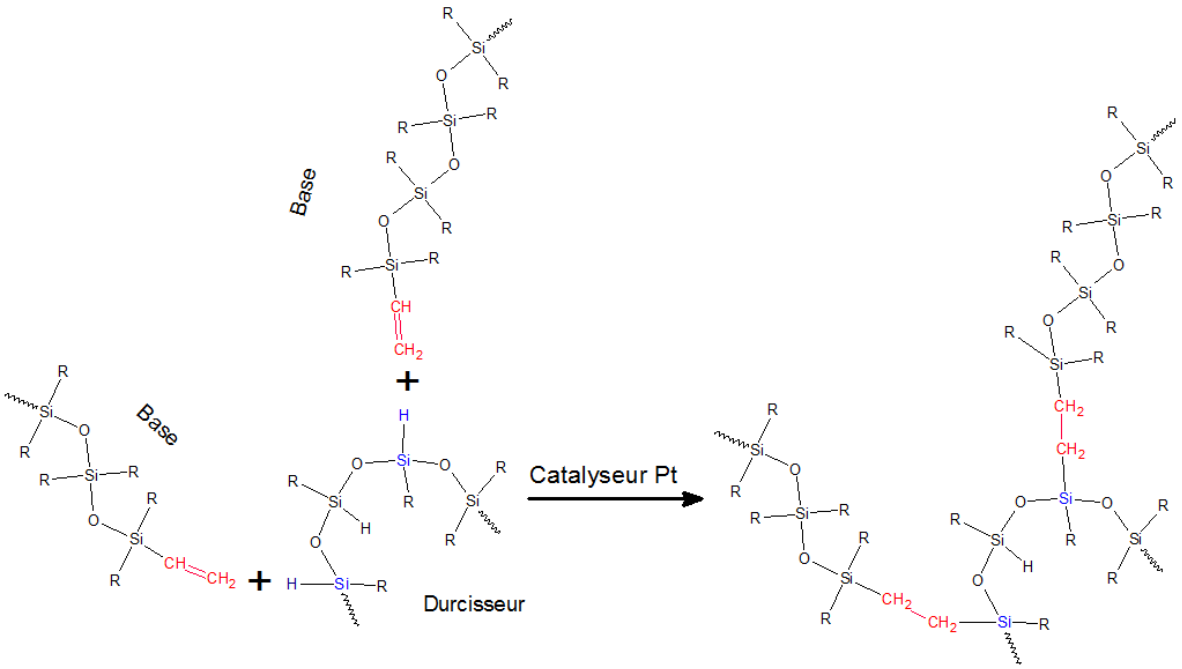

Figure II.1 – Schéma de la réaction de réticulation des deux composants par polyaddition.

Cette réaction débute à température ambiante dès le mélange et les propriétés garanties par le formulateur dans la fiche technique sont obtenues au bout de 7 jours. L'absence de recuit est une des raisons principales de l'utilisation de ces colles silicones « RTV » dans les applications spatiales.

Le mélange est dégazé sous une cloche à vide et coulé dans des moules. Ces moules sont constitués de substrats d'aluminium[23] de $5\ x\ 5\ cm^2$ recouverts sur leurs bords de plusieurs couches de ruban adhésif en aluminium. Une fois fortement aplaties, elles permettent de contrôler par paliers de $\sim 50\ \mu m$ l'épaisseur de l'échantillon fini. Elles sont par ailleurs un guide pour niveler et lisser la surface du mélange à l'aide d'une règle. Pour des échantillons de $150\ \mu m$ d'épaisseur, l'incertitude sur l'épaisseur finale est d'environ $10\ \mu m$.

Enfin, les échantillons sont placés à l'étuve à $100\ °C$ pendant 6 heures. Ce recuit n'est pas nécessaire puisque le matériau réticule à température ambiante. Il a néanmoins été adopté pour maximiser la reproductibilité de la mise en œuvre, quelles que soient les conditions atmosphériques du laboratoire, qui varient au cours de l'année. Lors de la mise en œuvre sur les satellites géostationnaires, l'adhésif réticule à température ambiante contrôlée (en salle blanche). Au bout de sept jours, l'assemblage collé est considéré stable, *i.e.* la réaction de réticulation de la colle terminée.

D'après le formulateur, les échantillons obtenus à l'issue du recuit ont une densité de 1.42 (à $23\ °C$) et sont utilisables de -110 à $+250\ °C$.

II.2. Techniques d'analyse

II.2.1. Analyse calorimétrique diatherme passive

Les transitions physiques de la matière (transition vitreuse, fusion, cristallisation, …) se manifestent sous la forme de relaxations enthalpiques, c'est-à-dire de variations du flux de chaleur mesuré en analyse calorimétrique diatherme (ACD).

II.2.1.i. Principe de la mesure

Cette technique consiste à déterminer le flux de chaleur (en $W.g^{-1}$) entre un échantillon et une référence placés dans un four sous atmosphère inerte. À l'aide de deux thermocouples, la différence de température ΔT entre l'échantillon et la référence est mesurée en continu au cours d'une rampe en température. Le flux de chaleur $\frac{dQ}{dt}$ est déterminé grâce à la relation suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D} \tag{II.1}$$

où R_D (en $K.W^{-1}$) est la résistance thermique du support des coupelles (un disque de constantan[24]), et $\frac{dQ}{dt}$ le flux de chaleur (en W).

Dans le cas d'échantillons polymères, plusieurs balayages en température sont effectués afin de s'affranchir de l'histoire thermique de l'échantillon, *i.e.* d'annuler son vieillissement thermique par exemple. Dans ce manuscrit, les températures de transition vitreuse T_g ont été mesurées à mi-hauteur du saut de capacité calorifique ΔC_p associé.

[23] Des substrats en polytétrafluoroéthylène ont d'abord été utilisés mais leur rugosité de surface importante entraînait la formation de nervures dans les films de silicone réticulés. De surcroît, l'adhésion physique avec les substrats métalliques (moins rugueux) améliore le transfert thermique et donc la régulation en température lors des vieillissements et en relaxation de potentiel électrique de surface.

[24] Alliage de cuivre et de nickel, dont les propriétés physiques et notamment la conductivité thermique, varient très peu avec la température.

II.2.1.ii. Dispositif expérimental

Les mesures ont été réalisées avec un calorimètre M-DSC 2920 commercialisé par TA Instruments. Durant l'expérience, le four est parcouru par un flux d'hélium. Les thermogrammes ont été obtenus à la vitesse de $20\,°C.min^{-1}$ sur des gammes de températures comprises entre -150 et $+100\,°C$. Avant chaque expérience, le calibrage du calorimètre a été vérifié à partir d'étalons de cyclohexane (transition cristal/cristal à $-87.06\,°C$ et fusion à $6.54\,°C$), de mercure (fusion à $-38.83\,°C$) et d'indium (fusion à $156.6\,°C$).

II.2.2. Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée

II.2.2.i. Principe de la mesure

L'environnement moléculaire contraint stériquement les liaisons atomiques, et influence leurs modes de vibration (déformation par élongation ou torsion). Les fréquences de résonance de ces modes sont généralement situées dans le domaine de l'infrarouge (longueur d'onde comprise entre $700\,nm$ et $1\,mm$) [159]. La spectroscopie infrarouge consiste à exciter les liaisons atomiques en les soumettant à un rayonnement infrarouge et à recueillir le signal transmis ou réfléchi. L'atténuation fréquentielle de ce signal renseigne sur les modes de vibration atomique et permet d'identifier, grâce à des spectres de référence, des environnements moléculaires de liaisons atomiques et ainsi d'identifier ces liaisons.

En réflexion totale atténuée (*Attenuated Total Reflectance*, ATR), le rayonnement infrarouge forme un angle d'incidence supérieur à l'angle critique de réflexion totale (qui dépend des indices de réfraction du cristal et de l'échantillon) avec la surface de l'échantillon. Il subit alors de multiples réflexions à l'interface entre l'échantillon (profondeur de pénétration de quelques μm) et un cristal transparent aux infrarouges, avant d'être recollecté.

II.2.2.ii. Dispositif expérimental

Les spectres présentés dans ce manuscrit ont été obtenus avec un spectrophotomètre Equinox 55 commercialisé par Bruker, équipé d'un module ATR à cristal diamant. Une transformée de Fourier (FTIR) convertit l'interférogramme mesuré dans le domaine temporel en un spectre de réflexion en fonction du nombre d'onde $1/\lambda$. La gamme de nombres d'onde de l'appareil s'étend de 400 à $4000\,cm^{-1}$ ($\lambda = 2.5..25\,\mu m$), avec une résolution de $4\,cm^{-1}$. Chaque spectre est une moyenne de 32 spectres individuels consécutifs.

II.2.3. Spectroscopie en résonance magnétique nucléaire du solide

II.2.3.i. Principe de la mesure

L'échantillon est inséré sous forme de copeaux millimétriques (masse totale d'environ $100\,mg$) dans un rotor placé dans un champ magnétique statique intense ($B_0 \sim 10\,T$). Le rotor est entraîné en rotation mécaniquement à une fréquence de l'ordre de $30\,kHz$ et forme un angle de $54.74\,°$, appelé « angle magique », avec la direction de B_0. Plongés dans un champ magnétique intense, les spins des noyaux des atomes constitutifs de l'échantillon entrent en récession à la fréquence de Larmor ν_0 qui dépend de l'intensité de B_0 et du rapport gyromagnétique γ du noyau :

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \qquad \text{(II.2)}$$

Une impulsion radiofréquence de quelques ms est ensuite appliquée à l'échantillon, avec un angle généralement de 90° avec la direction de B_0 (excitation $\frac{\pi}{2}$). La fréquence de cette onde est la fréquence de Larmor ν_0 associée au spin de l'élément chimique à détecter. L'impulsion électromagnétique induit l'orientation des spins dans sa direction, suivie de leur relaxation. Le mouvement de précession des spins induit l'existence de champs magnétiques locaux différents de B_0, ce qui induit de très faibles décalages – de l'ordre du Hz – des fréquences de résonance des spins en fonction de leur environnement atomique.

La molécule de tétraméthylsilane ($SiMe_4$) est généralement utilisée comme référence en RMN du silicium (^{29}Si), du carbone (^{13}C) ou du proton (^{1}H). La fréquence de résonance du proton de cette molécule placée dans un champ magnétique de $9.395\ T$ est de $400\ MHz$: un pic unique apparaît au cours de la relaxation, proche de $400\ MHz$. Les spectromètres en RMN sont calibrés de sorte que ce pic apparaisse précisément à $400\ MHz$, fréquence de référence par définition. Les variations de fréquence de résonance associées à d'autres molécules sont alors exprimées en ppm de cette référence, sous le terme de déplacement chimique [160, Ch. 2], δ_{ppm}, exprimé en équation (II.3) et illustré en Figure II.2.

$$\delta_{ppm} = 10^6 \frac{\upsilon - \upsilon_{TMS}}{\upsilon_{TMS}} \tag{II.3}$$

où υ et υ_{TMS} sont respectivement la fréquence considérée et la fréquence du pic du tétraméthylsilane ($400\ MHz$).

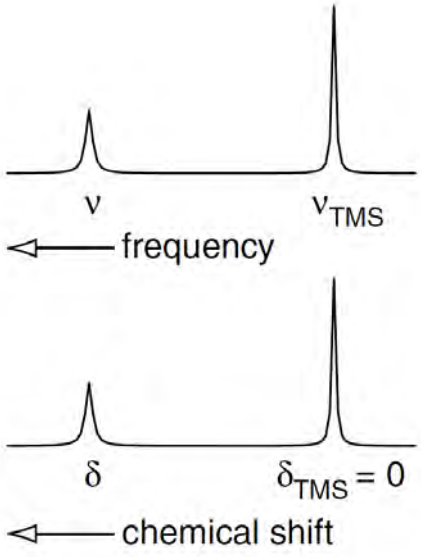

Figure II.2 – Illustration de la notion de déplacement chimique δ à partir d'un pic RMN se manifestant à une fréquence υ et du pic du TMS se manifestant à υ_{TMS}. Reproduction de [160, Ch. 2].

La rotation mécanique de l'échantillon au cours de cette excitation, inutile dans le cas d'un liquide, permet de moyenner l'interaction dipolaire magnétique. Cette technique est appelée MAS (*Magic Angle Spinning*) RMN. Le spectre en *Single Pulse-MAS* (SP-MAS) d'un matériau composé de silicium fait apparaître une succession de pics caractéristiques des environnements atomiques de cet atome. On peut ainsi identifier les principales liaisons chimiques impliquant un atome de silicium.

Une variante de la *Single Pulse-MAS* appelée *Cross Polarization-MAS* (CP-MAS) consiste à exciter les spins des protons ^{1}H qui vont ensuite transmettre leur aimantation aux spins des noyaux de silicium ^{29}Si. Ainsi, l'obtention d'un signal lors d'une mesure en CPMAS nécessite la présence de noyaux d'hydrogène au voisinage des noyaux de silicium ; certains environnements chimiques, tels que les diverses formes de silice, démunis d'hydrogène, ne sont donc pas sondés par cette technique. La rigidité de la structure locale favorise ce type de mesure : une trop grande flexibilité moléculaire locale entrave le transfert d'aimantation des noyaux d'hydrogène aux noyaux de silicium [161].

II.2.3.ii. Dispositif expérimental

Les spectres en RMN du solide de cette étude ont été réalisés au Laboratoire de Chimie de Coordination[25] sur un spectromètre Bruker Advance 400 équipé d'une sonde de 4 mm opérant à 79.34 MHz. L'échantillon, sous forme de copeaux, est placé dans un rotor en dioxyde de zirconium (rotation à l'angle magique à la fréquence de $12\ kHz$). Les temps de relaxation des moments magnétiques des spins nucléaires suite aux impulsions électromagnétiques ont été fixés à $200\ s$. Ce long temps de relaxation a été choisi, suite à une étude préalable, car il permet la comparaison quantitative des intensités relatives des pics des spectres.

II.2.4. Analyse mécanique dynamique

Les transitions physiques d'un matériau se manifestent sur ses propriétés mécaniques, et notamment son module mécanique. Ce dernier évolue généralement au cours du vieillissement chimique du matériau, et permet d'identifier les tendances macroscopiques du vieillissement (scission ou réticulation dans les polymères). L'analyse mécanique dynamique (AMD) permet sa mesure.

II.2.4.i. Principe de la mesure

La déformation en torsion sinusoïdale $\gamma^*(\omega) = \gamma_0 e^{i\omega t}$ d'un matériau implique l'établissement d'une contrainte $\sigma^*(\omega, T) = \sigma_0 e^{i\omega t} e^{i\delta}$ de même pulsation ω que la déformation, avec un déphasage δ dû aux phénomènes dissipatifs du matériau qui varient avec la température et la fréquence.

À l'instar de la permittivité diélectrique complexe, le module de cisaillement est une grandeur complexe définie comme suit :

$$G^*(\omega, T) = \frac{\sigma^*(\omega, T)}{\gamma^*(\omega, T)} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = G'(\omega, T) + iG''(\omega, T) \qquad \text{(II.4)}$$

avec $G'(\omega, T) = \frac{\sigma_0(\omega,T)}{\gamma_0} \cos(\delta(\omega, T))$ le module conservatif (partie réelle de G^*) et $G''(\omega, T) = \frac{\sigma_0(\omega,T)}{\gamma_0} \sin(\delta(\omega, T))$ le module dissipatif (partie imaginaire de G^*). De l'équation (II.4) découle la définition du facteur de pertes $\tan(\delta)$:

$$\tan(\delta) = \frac{G''(\omega, T)}{G'(\omega, T)} \qquad \text{(II.5)}$$

[25] Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse cedex 4. Contact : Y. Coppel.

Notons que si $\delta = 0$, alors $G'' = 0$: le matériau est totalement élastique. À l'inverse, si $\delta = \frac{\pi}{2}$, alors $G' = 0$: le matériau est totalement visqueux. [162]

II.2.4.ii. Dispositif expérimental

L'analyseur utilisé est un rhéomètre à déformation imposée ARES G2 commercialisé par TA Instruments, utilisé en configuration plateaux parallèles. Des essais en torsion rectangulaire ont été menés mais le matériau étudié est trop souple pour fournir du signal dans son état caoutchoutique.

L'épaisseur des échantillons est d'environ 400 μm et le diamètre des plateaux circulaires en aluminium de 8 mm. Ce diamètre a été choisi car il limite les phénomènes de glissement à l'interface avec l'échantillon. Dans la même optique, les plateaux ont été manuellement rainurés avec une lame afin d'augmenter l'adhésion avec l'échantillon. Enfin, une force de compression axiale variant entre 0.1 et 9 N (de 10 à 900 gf) a été maintenue au cours des mesures.

Les mesures ont été effectuées dans le domaine de linéarité du couple mesuré vis-à-vis de la déformation imposée, avec une pulsation $\omega = 1\ rad.s^{-1}$ et une déformation $\gamma = 1\ \%$. Les thermogrammes ont été réalisés à une vitesse de rampe en température de 3 $°C.min^{-1}$ et les mesures de G' sur le plateau caoutchoutique à la température de 30 $°C$.

II.2.5. Test de gonflement dans le toluène

Un test de gonflement dans un solvant permet d'estimer la masse molaire entre nœuds de réticulation M_c ($g.mol^{-1}$) dans un élastomère.

II.2.5.i. Mise en œuvre du gonflement dans le toluène

L'échantillon (m_0~100 mg) est initialement pesé puis immergé dans un excès de toluène, un solvant du PDMS. La pénétration du toluène augmente le volume du réseau 3D polysiloxane qui constitue la matrice polymère du matériau : l'échantillon « gonfle ». À intervalles réguliers, l'échantillon est retiré du bain de toluène, rapidement séché à l'aide de papier absorbant, puis pesé. Au bout de quelques heures, la masse de l'échantillon se stabilise à la valeur $m_{gonflé}$. Il est ensuite mis à sécher sous hotte, à l'atmosphère ambiante, pendant 2 jours. Lorsque tout le solvant s'est vaporisé, la masse de l'échantillon se stabilise à la valeur m_{sec}.

II.2.5.ii. Calcul de la masse moléculaire entre nœuds de réticulation M_c

Ces deux masses ($m_{gonflé}$ et m_{sec}) permettent de calculer ν_2, la fraction volumique de polymère dans le réseau gonflé, définie comme suit :

$$\nu_2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{V_{sec}}{V_{gonflé}} \tag{II.6}$$

$$\nu_2 = \frac{m_{gonflé}/d_{pol}}{\frac{m_{solvant}}{d_{solvant}} + \frac{m_{gonflé}}{d_{pol}}} = \frac{m_{gonflé}/d_{pol}}{\frac{m_{gonflé} - m_{sec}}{d_{solvant}} + \frac{m_{gonflé}}{d_{pol}}} \tag{II.7}$$

où $d_{solvant}$ et d_{pol} sont les masses volumiques du toluène et du polymère étudié.

Une partie de la matrice polysiloxane s'est dissoute dans le toluène au cours du test de gonflement ; cette perte de masse s'exprime comme suit :

$$\frac{m_0 - m_{sec}}{m_0} \tag{II.8}$$

Le calcul de ν_2 permet de remonter à la valeur de M_c par l'intermédiaire de l'équation de Flory-Rehner [163] :

$$M_c = -\frac{d_{pol} V_1 (\nu_2^{\frac{1}{3}} - \frac{\nu_2}{2})}{\ln(1-\nu_2) + \nu_2 + \mu\, \nu_2^2} \tag{II.9}$$

où V_1 est le volume molaire du solvant ($106.3\, cm^3.mol^{-1}$ [164]), et μ le coefficient d'interaction PDMS/toluène (0.791 [164]).

II.2.5.iii. Calcul du degré de réticulation

Le degré de réticulation ρ_r est inversement proportionnel à M_c. La définition retenue dans ces travaux est le rapport de $M_{monomère}$, la masse molaire du monomère, à M_c [158] :

$$\rho_r = \frac{M_{monomère}}{M_c} \tag{II.10}$$

La composition exacte de la matrice du matériau étant tenue secrète par le formulateur, la masse molaire du monomère du PDMS, $72\, g.mol^{-1}$, est utilisée pour estimer la valeur de ρ_r.

II.2.6. Spectroscopie diélectrique dynamique

La spectroscopie diélectrique dynamique (SDD) est une des techniques les plus utilisées pour caractériser les modes de relaxation dipolaire et le transport de charges dans les matériaux diélectriques [97].

II.2.6.i. Réponse d'un matériau diélectrique à l'application d'un champ électrique alternatif

Lorsqu'un matériau diélectrique est soumis à un champ électrique $\boldsymbol{E}^*$, il développe une induction électrique $\boldsymbol{D}^* \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon_0 \boldsymbol{E}^* + \boldsymbol{P}^* = \varepsilon_0 \varepsilon^* \boldsymbol{E}^*$ de même pulsation que $\boldsymbol{E}^*$ avec un retard de phase δ. La polarisation macroscopique $\boldsymbol{P}^*$ du matériau est la somme de l'orientation préférentielle de moments dipolaires permanents ou induits suivant le champ électrique local [97]. Ces contributions microscopiques peuvent être d'origine électronique (temps caractéristique $10^{-15} s$), ionique (10^{-12} à $10^{-11}\, s$), dipolaire (10^{-9} à $10^{-5}\, s$), mais elles peuvent également, à plus grande échelle, être dues à des charges électriques piégées aux interfaces des hétérogénéités du matériau (Maxwell-Wagner-Sillars, $> 10^3\, s$) ou au niveau des électrodes permettant l'application de la tension ($> 10^3\, s$).

La permittivité diélectrique complexe du matériau $\varepsilon^*(\omega, T)$ permet de rendre mathématiquement compte du déphasage δ entre $\boldsymbol{D}^*$ et $\boldsymbol{E}^*$:

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \varepsilon_r(T) e^{-i\delta} \stackrel{\text{def}}{=} \varepsilon'(\omega, T) - i\varepsilon''(\omega, T) \tag{II.11}$$

où ε_r est la permittivité diélectrique relative statique, soit $\varepsilon_r = \varepsilon'(f = 0)$.

En considérant l'application d'un champ électrique $\boldsymbol{E}$ sinusoïdal :

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E_0}\cos(\omega t) \tag{II.12}$$

Alors l'induction s'écrit sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{D} = \varepsilon_0\varepsilon_r\boldsymbol{E_0}\cos(\omega t - \delta) = \varepsilon_0\varepsilon'\boldsymbol{E_0}\cos(\omega t) + \varepsilon_0\varepsilon''\boldsymbol{E_0}\cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \tag{II.13}$$

car $\varepsilon' = \varepsilon_r\cos(\delta)$ et $\varepsilon'' = \varepsilon_r\sin(\delta)$.

La partie réelle de $\varepsilon^*(\omega, T)$ intervient dans la composante de l'induction électrique en phase avec le champ électrique appliqué ; elle est associée aux phénomènes diélectriques capacitifs, *i.e.* n'entraînant pas de perte d'énergie. À l'opposée, la partie imaginaire de $\varepsilon^*(\omega, T)$ intervient dans la composante de l'induction en quadrature de phase avec le champ électrique appliqué ; elle est associée aux phénomènes dissipatifs. Le calcul de l'énergie dissipée permet de s'en rendre compte.

La densité de courant totale $\boldsymbol{J_{tot}}$ est la somme du courant associé aux charges libres (conductivité σ_{DC}) et du courant dit de déplacement, associé au mouvement des charges liées provoqué par l'application du champ électrique :

$$\begin{aligned}\boldsymbol{J_{tot}} &= \boldsymbol{J_{libre}} + \boldsymbol{J_{dép}} = \sigma_{DC}\boldsymbol{E} + \frac{d\boldsymbol{D}}{dt} \\ &= \sigma_{DC}\boldsymbol{E} - \varepsilon_0\varepsilon'\boldsymbol{E_O}\omega\sin(\omega t) + \varepsilon_0\varepsilon''\boldsymbol{E_O}\omega\cos(\omega t)\end{aligned} \tag{II.14}$$

$$\boldsymbol{J_{tot}} = -\varepsilon_0\varepsilon'\omega\boldsymbol{E_O}\sin(\omega t) + (\sigma_{DC} + \varepsilon_0\varepsilon''\omega)\boldsymbol{E} \tag{II.15}$$

Par définition, la puissance dissipée lors de ces déplacements de charges électrique est le produit de la densité de courant totale par le champ électrique appliqué :

$$P \stackrel{\text{def}}{=} \boldsymbol{J_{tot}}.\boldsymbol{E} = -\varepsilon_0\varepsilon'\omega\boldsymbol{E_O^2}\cos(\omega t)\sin(\omega t) + (\sigma_{DC} + \varepsilon_0\varepsilon''\omega)\boldsymbol{E_O^2}\cos^2(\omega t) \tag{II.16}$$

La moyenne temporelle de cette puissance dissipée s'exprime comme suit :

$$< P >= -\varepsilon_0\varepsilon'\omega\boldsymbol{E_O^2} < \frac{\sin(2\omega t)}{2} > +(\sigma_{DC} + \varepsilon_0\varepsilon''\omega)\boldsymbol{E_O^2} < \cos^2(\omega t) > \tag{II.17}$$

$$< P >= 0 + \frac{(\sigma_{DC} + \varepsilon_0\varepsilon''\omega)\boldsymbol{E_O^2}}{2} = \sigma\boldsymbol{E_O^2} \tag{II.18}$$

Ainsi, dans un matériau diélectrique, les pertes d'énergie d'origine diélectrique sont associées au σ_{DC} et à $\varepsilon''(\omega)$. Par analogie avec le conducteur, on peut définir une « conductivité électrique » σ qui rend compte à la fois du transport de charges libres, via σ_{DC}, et des mouvements localisés de charges liées telles que des dipôles, via $\varepsilon''(\omega)$. La distinction entre ces deux types de réponses, lorsqu'elle est possible, permet d'identifier les mécanismes électriques à l'œuvre dans le matériau analysé. Dans les faits, ils sont souvent superposés.

La définition du facteur de perte $\tan(\delta)$ découle logiquement de l'équation (II.11) :

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{II.19}$$

II.2.6.ii. Principe de la mesure

Un échantillon sous forme de film d'épaisseur ~100 µm est placé entre deux électrodes métalliques circulaires. Une tension sinusoïdale $U^*(\omega, T) = e^{i\omega t}$ est appliquée de manière isotherme aux bornes ces deux électrodes, induisant un courant $I^*(\omega, T)$ de même fréquence mais en décalage de phase φ avec la tension appliquée.

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(CU)}{dt} \tag{II.20}$$

Du fait de la dérivée dans l'équation (II.20), il y a un écart de $\frac{\pi}{2}$ entre le déphasage de I^* vis-à-vis de U^* (φ) et celui de D^* vis-à-vis de E^* (δ) :

$$\varphi = \frac{\pi}{2} - \delta \tag{II.21}$$

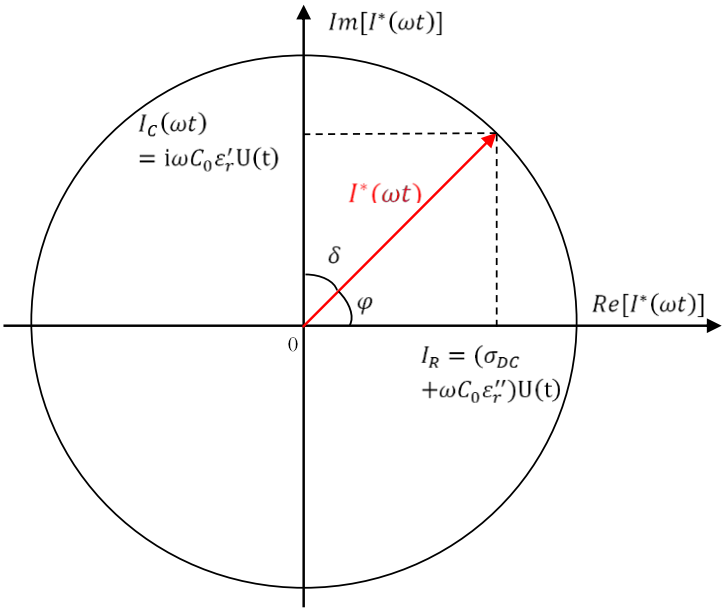

Figure II.3 – Diagramme d'Argand du courant $I^*(\omega t)$.

Comme le montre le diagramme d'Argand du courant en Figure II.3, la composante du courant en phase avec la tension appliquée est associée aux phénomènes dissipatifs via ε''. Inversement, la composante du courant déphasée de $\varphi = \frac{\pi}{2}$ par rapport à la tension appliquée est associée aux phénomènes conservatifs via ε' (stockage d'énergie réversible).

Le courant I^* dépend de la fréquence de U^* ainsi que de la température qui impacte les propriétés électriques du matériau, notamment $\varepsilon^*(\omega, T)$. L'impédance complexe de l'échantillon $Z^*(\omega, T)$ est obtenue expérimentalement par la mesure simultanée de I^* et U^*:

$$Z^*(\omega, T) = \frac{U^*(\omega, T)}{I^*(\omega, T)} \tag{II.22}$$

L'impédance complexe permet de remonter à la permittivité diélectrique complexe du matériau, grandeur intrinsèque du matériau :

$$Z^*(\omega,T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{i\omega C^*(\omega,T)} = \frac{1}{i\omega C_0 \varepsilon^*(\omega,T)}$$
$$\Leftrightarrow \varepsilon^*(\omega,T) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega,T)} \tag{II.23}$$

En effet, la capacité complexe $C^*(\omega,T)$ de l'échantillon formant un condensateur plan s'exprime grâce à $\varepsilon^*(\omega,T)$:

$$C^*(\omega,T) = C_0 \varepsilon^*(\omega,T) \tag{II.24}$$

où $C_0 = \frac{\varepsilon_0 S_{électrode}}{l}$ est la capacité du condensateur dans le vide qui dépend de l'aire des électrodes $S_{électrode}$, de la distance qui les sépare l et est proportionnelle à ε_0 la permittivité diélectrique du vide.

La conductivité électrique complexe σ^* est mathématiquement liée à la permittivité diélectrique complexe ε^*. En effet, en omettant l'existence d'une composante σ_{DC} associée au transport de charges libres :

$$Z^*(\omega,T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\rho^*(\omega,T) S_{électrode}}{l} \tag{II.25}$$

$$\Leftrightarrow \sigma^*(\omega,T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\rho^*(\omega,T)} = \frac{1}{Z^*(\omega,T)} \frac{l}{S_{électrode}} \tag{II.26}$$

$$\sigma^*(\omega,T) = \frac{i\omega C_0 \varepsilon^*(\omega,T) l}{S_{électrode}} = i\omega\varepsilon_0 \frac{S_{électrode}}{l} \varepsilon^*(\omega,T) \frac{l}{S_{électrode}} \tag{II.27}$$

Puis, en additionnant la composante σ_{DC} :

$$\sigma^*(\omega,T) = \sigma_{DC} + i\omega\varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega,T) \tag{II.28}$$

La notion de conductivité électrique complexe rend compte non seulement de la « conductivité » au sens commun de transport de charges libres, mais également de tous les phénomènes dipolaires associés à la permittivité diélectrique complexe. Ainsi, les pics associés aux relaxations dipolaires d'un matériau apparaissent dans la composante réelle $\sigma'(\omega,T)$ de la conductivité complexe.

Enfin, le module diélectrique $M^*(\omega,T)$ est défini comme l'inverse de la permittivité diélectrique complexe :

$$M^*(\omega,T) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega,T)} = M'(\omega,T) + iM''(\omega,T) \tag{II.29}$$

II.2.6.iii. Dispositif expérimental

Un spectromètre *BDS 4000* commercialisé par la société Novocontrol génère des tensions sinusoïdales dans la gamme de fréquences $[10^{-2}; 10^6 Hz]$, et dans la gamme de tensions $[0; 3V]$. L'analyseur d'impédance *Alpha-A* du même fabricant permet, par la mesure du courant et de son déphasage par rapport à la tension appliquée, de déterminer l'impédance complexe et donc la permittivité diélectrique complexe de l'échantillon. Un dispositif de régulation thermique par flux d'azote gazeux permet de maintenir des isothermes entre $-155\ °C$ et $+150\ °C$.

Dans cette gamme de températures et de fréquences, seules les polarisations d'orientation dipolaire, les polarisations de type Maxwell-Wagner-Sillars, les polarisations aux électrodes, ainsi que le transport de charges libres peuvent être observées.

Les échantillons doivent dans le même temps être suffisamment volumineux, eu égard au rapport signal/bruit, et être suffisamment fins pour permettre l'établissement d'un champ électrique capable de polariser la matière à cœur. Au cours de cette thèse, le diamètre des échantillons de SDD a été fixé à 30 mm et leur épaisseur a été comprise entre 150 et 350 μm.

II.2.6.iv. Outils d'analyse des phénomènes de relaxation

II.2.6.iv.a Extraction des temps caractéristiques des phénomènes dipolaires

Dans le cas d'un matériau idéal avec un seul type de dipôles non coopératifs, le phénomène d'orientation de ces dipôles se manifesterait par un mode de relaxation de type Debye, c'est-à-dire un pic de pertes diélectriques associé à un saut de permittivité, centrés sur le temps de relaxation caractéristique des dipôles. Les modes de relaxation dipolaires des polymères n'obéissent pas au modèle de Debye car ils présentent une distribution de dipôles qui peuvent dans certains cas avoir des mouvements coopératifs. On recourt alors à l'équation paramétrique d'Havriliak-Negami [165] (équation (II.30)) qui permet un ajustement empirique de ces modes de relaxation (voir Figure II.4).

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau_{H-N})^{\alpha_{H-N}})^{\beta_{H-N}}} \tag{II.30}$$

où ε_∞ et ε_s sont respectivement les limites haute et basse fréquence de la permittivité relative réelle, ω la pulsation, τ_{H-N} le temps caractéristique moyen de la distribution de dipôles et α_{H-N} et β_{H-N} des paramètres ajustables modulant respectivement la largeur et la symétrie de la distribution de dipôles. Lorsque $\alpha_{H-N} = \beta_{H-N} = 1$, l'équation (II.30) correspond au modèle de Debye.

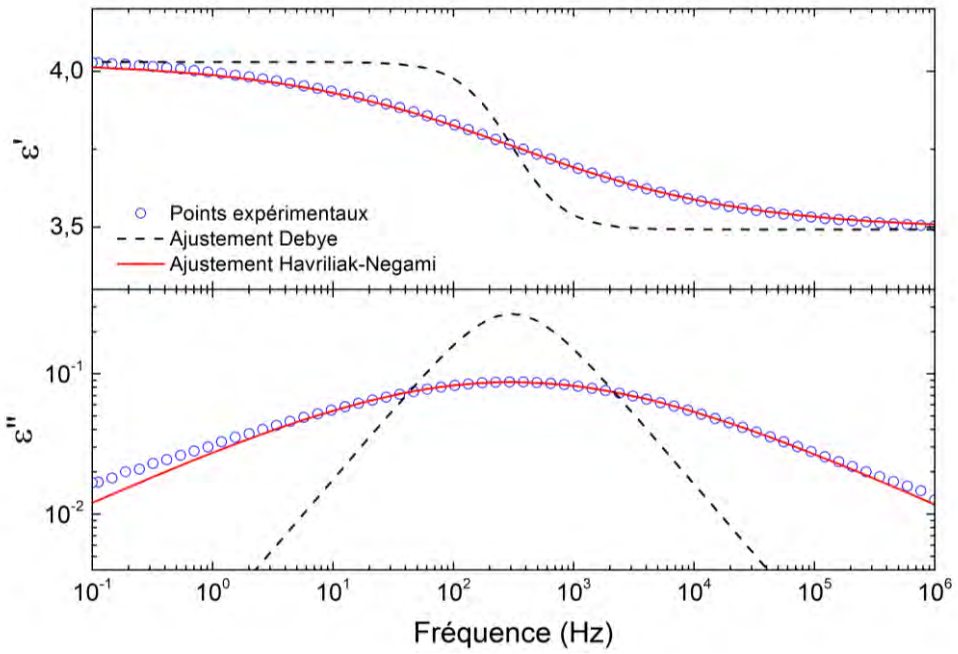

Figure II.4 – Points expérimentaux de ε' et ε'' en fonction de la fréquence, à l'isotherme $T = -108\,°C$ (mode de relaxation dipolaire α), sur l'adhésif silicone étudié dans ce manuscrit. Les traits pointillés et plein représentent les ajustements mathématiques de Debye et d'Havriliak-Negami.

Le module diélectrique peut être ajusté, approximativement, par l'équation d'Havriliak-Negami en contrepartie d'une inversion du ratio des fréquences $\frac{\omega}{\omega_{H-N}} = \omega\, \tau_{H-N}$ [166] :

$$M^* = M_\infty + \frac{\Delta \mathrm{M}}{(1 + (-i(\omega\tau_{H-N})^{-1})^{\alpha_{H-N}})^{\beta_{H-N}}} \tag{II.31}$$

II.2.6.iv.b Dépendance en température des temps de relaxation

La dépendance en température des temps de relaxation associés aux modes de relaxation dipolaires dépend de l'état physique du polymère : vitreux ou caoutchoutique.

<u>Dépendance Arrhenius : activation thermique</u>

La théorie des barrières consiste à représenter l'environnement des dipôles par une enthalpie libre d'activation variable ΔG dont les minima correspondent à des sites accessibles. La dépendance en température des temps de relaxation dipolaire s'exprime par l'équation suivante :

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{\Delta G}{k_B T}} \tag{II.32}$$

où τ_0 est le facteur pré-exponentiel et k_B la constante de Boltzmann. Le saut d'enthalpie libre ΔG s'exprime en fonction de l'enthalpie d'activation ΔH (en kJ) et de l'entropie d'activation ΔS (en $kJ.K^{-1}$) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{II.33}$$

Les temps de relaxation dipolaire obéissent alors à une loi d'Arrhenius :

$$\tau(T) = \tau_0^A e^{\frac{\Delta H}{k_B T}} \tag{II.34}$$

avec [167] :

$$\tau_0^A = \frac{h}{k_B T} e^{-\frac{\Delta S}{R}} \tag{II.35}$$

où h est la constante de Planck et k_B la constante de Boltzmann.

<u>Dépendance Vogel-Fulcher-Tammann : activation par le volume libre</u>

La notion de volume libre permet la description des modes de relaxation dipolaires au voisinage et au-dessus de T_g [168], [169]. En dessous de T_∞, le volume libre dans le matériau est nul et la mobilité moléculaire est figée. Au-dessus de T_∞, le volume libre subit une dilatation thermique linéaire de coefficient α_f. Les réarrangements conformationnels s'effectuent alors sans apport d'énergie et les temps de relaxation dipolaire obéissent à la loi de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) [170]–[172] :

$$\tau(T) = \tau_0^{VFT} e^{\frac{1}{\alpha_f (T - T_\infty)}} \tag{II.36}$$

avec τ_0^{VFT} le facteur pré-exponentiel.

II.2.7. Relaxation de potentiel électrique de surface

Pour mesurer la conductivité électrique des matériaux isolants, des ampèremètres très précis sont nécessaires : les courants qui se développent suite à l'application d'une différence de potentiel sont très faibles. De ce constat est née, à la fin des années 1960, l'idée de mesurer non plus le courant, mais le potentiel électrostatique de surface suite à un dépôt de charges électriques sur un film isolant par contact avec un métal chargé [173], puis par décharge couronne [174][175] et enfin à l'aide d'un canon à électrons [176][177].

II.2.7.i. Principe de la mesure

La technique de relaxation de potentiel isotherme (RPI) consiste à charger électriquement la surface d'un film de matériau isolant au potentiel V_0 puis à observer sa relaxation temporelle isotherme $V(t)$. Les champs électriques typiques mis en œuvres sont de l'ordre du $kV.mm^{-1}$.

Destinée à estimer, entre autres, la conductivité électrique d'échantillons isolants, cette technique sans contact est complémentaire de la SDD en ce qu'elle est intrinsèquement statique : le champ électrique appliqué n'a pas de pulsation. De plus, il n'y a pas de circuit extérieur, de sorte que toute charge implantée qui n'est plus présente à la surface de l'échantillon a été transportée dans le matériau.

Afin de pallier à la lenteur excessive des mesures en RPI, la relaxation de potentiel de surface thermo-stimulée (RPTS) a été développée mais on en trouve très peu de trace dans la littérature [178][179]. Elle se différencie de la RPI par l'application d'une rampe de température au cours de la relaxation. Les expériences de RPTS rapportées dans ce manuscrit ont consisté à charger l'échantillon à $-150\ °C$ puis à enregistrer la relaxation $V(T)$ au cours d'une rampe de température positive.

II.2.7.ii. Dispositif expérimental

L'enceinte expérimentale MARCEL, installée au Département Environnement Spatial de l'Onera Toulouse, était précédemment utilisée pour effectuer des mesures de relaxation de potentiel à température ambiante. Au cours de la thèse, elle a été transformée par l'ajout d'un dispositif de régulation de la température du porte-échantillon par une circulation d'azote liquide et un élément chauffant coaxial. Il s'agit d'une enceinte sous vide secondaire[26] équipée d'un canon à électrons.

Dans un premier temps, la surface de l'échantillon – un film de quelques $100\ \mu m$ d'épaisseur – est irradiée par un faisceau d'électrons $10\ keV$ (canon EG10 de la société STAIB). Grâce à une feuille de diffusion en aluminium de $0.8\ \mu m$ d'épaisseur placée à la sortie du canon à électrons, la charge est uniformément déposée à la surface de l'échantillon[27]. Le temps d'irradiation et le flux d'électrons en sortie du canon, mesuré grâce à des cages de Faraday placées sur le porte-échantillon, permettent de contrôler la charge déposée sur l'échantillon et donc le potentiel de surface initial V_0 à l'issue du processus de charge.

[26] $P < 10^{-6}\ mbar$ grâce à une pompe turbomoléculaire associée à une pompe primaire sèche.

[27] Les électrons de $10\ keV$ sont injectés quelques μm sous la surface du film.

Dans un second temps, l'échantillon est déplacé sous une sonde de potentiel sans contact[28] (dispositif sonde et voltmètre $\pm 20\ kV$ 341B de la société TREK) afin de mesurer V_0 et d'enregistrer la relaxation isotherme de $V(t)$ (voir Figure II.5).

La température T_{Pt100} du porte-échantillon est mesurée précisément à l'aide de deux thermomètres à résistance platine (Pt100). L'écart avec la température $T_{éch}$ d'un film du matériau étudié a été quantifié au cours d'une rampe en température grâce à un thermomètre Pt100 collé à la surface du film. La relation empirique suivante lie les deux températures :

$$T_{éch}(°C) \approx 0.977\ T_{Pt100} + 1.08 \tag{II.37}$$

La vitesse de rampe en température utilisée en RPTS est d'environ $+4.2\ °C.min^{-1}$.

II.2.7.iii. Outils d'analyse des courbes de relaxation de $V(t)$

Le but est d'estimer la valeur de la conductivité électrique $\sigma(T)$ à partir de la mesure de $V(t)$. La première approche consiste à développer la loi d'Ohm par analogie avec un circuit RC idéal, composé d'un condensateur de permittivité réelle relative ε', d'épaisseur l et d'aire S se déchargeant dans un résistor de résistivité ρ :

$$V(t) = R\ i(t) = \frac{\rho l}{S}\ i(t) \tag{II.38}$$

L'intensité électrique est définie comme suit :

$$i(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = C.\frac{dV(t)}{dt} = \varepsilon_0 \varepsilon' \frac{S}{l}\frac{dV(t)}{dt} \tag{II.39}$$

D'où on peut en déduire la conductivité électrique σ :

$$\sigma(t) = \frac{1}{\rho(t)} = \varepsilon_0 \varepsilon' \frac{\frac{dV(t)}{dt}}{V(t)} \tag{II.40}$$

En considérant l'équation (II.40), $\sigma(t)$ est proportionnelle au rapport de $V(t)$ à sa dérivée temporelle. Dans le cas où $V(t)$ n'est pas parfaitement décrit par une exponentielle simple, la conductivité est une fonction dépendante du temps, ce qui nécessite une justification physique complexe.

L'intégration par rapport au temps de l'équation (II.40) fait apparaître la décroissance exponentielle de $V(t)$, de constante de temps τ :

$$V(t) = V_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{II.41}$$

où $\tau = RC = \rho\varepsilon'$, avec ρ la résistivité du matériau et ε' sa permittivité réelle relative.

[28] Sonde de Kelvin vibrante : une languette métallique est placée perpendiculairement à la surface de l'échantillon, à une distance d'environ 3 mm. Un hacheur mécanique oscillant à plusieurs kHz expose la languette aux lignes de champ électrique de manière alternative, ce qui génère un courant sinusoïdal par effet induit. Un voltmètre flottant à haute tension est asservi pour annuler ce courant. Cette condition est satisfaite lorsque le potentiel de la languette et celui de l'échantillon sont égaux [208].

En ajustant la relaxation $V(t)$ par une exponentielle décroissante, il est possible de calculer une valeur de σ intrinsèque, indépendante du temps :

$$\sigma(T) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon'(T)}{\tau(T)} \tag{II.42}$$

où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide et $\varepsilon'(T) = \varepsilon_r(T)$ la partie réelle de la permittivité diélectrique complexe du matériau.

Dans le cas de matériaux isolants réels, l'analogie avec le circuit RC peut être maintenue mais la décharge n'est dans certains cas plus une exponentielle simple (voir Figure II.5). L'ajustement par une exponentielle étirée, dite fonction de Kohlrausch-Williams-Watts [180] lorsqu'elle est appliquée aux relaxations diélectriques ou mécaniques de matériaux désordonnés, peut permettre d'extraire une constante de temps expérimentale τ_{KWW} :

$$V(t) = V_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^{\beta}}, 0 < \beta \leq 1 \tag{II.43}$$

Une autre alternative consiste à ajuster $V(t)$ par une somme de deux exponentielles décroissantes (équation (II.44)) traduisant la décroissance aux temps longs et aux temps courts. Tout aussi phénoménologique que l'exponentielle étirée, cet ajustement requiert la justification physique supplémentaire de l'existence de deux constantes de temps.

$$V(t) = V_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + V_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \tag{II.44}$$

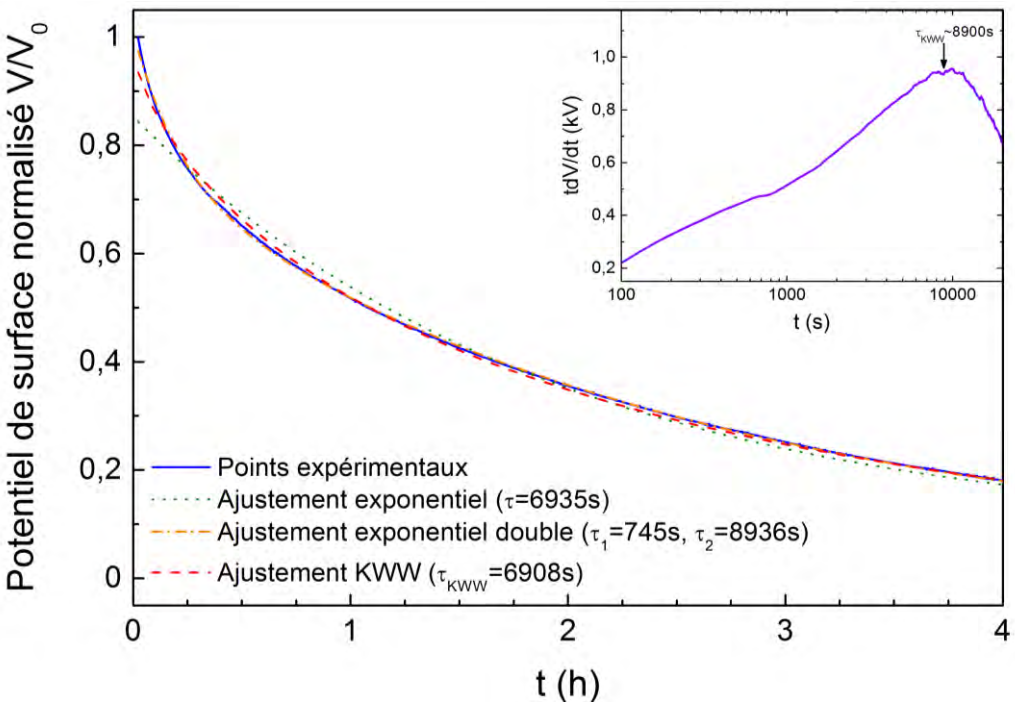

Figure II.5 – Décroissance expérimentale isotherme ($T = -39\ °C$) d'un film de silicone initialement chargé à $-3.7\ kV$. Ajustements mathématiques en traits pointillés et représentation $\frac{tdV}{dt}$ vs $log(t)$ en encart.

Enfin, dans la continuité de Watson [181], la représentation $\frac{tdV(t)}{dt} = f(\log(t))$ [182] permet de transformer mathématiquement (*i.e.* sans hypothèse préalable sur les mécanismes physiques) une courbe à l'allure exponentielle en un pic dont le maximum correspond à une constante de temps expérimentale $\tau_{tdV/dt}$ (voir encart de la Figure II.5). L'aire de ce pic est proportionnelle à la chute de potentiel au cours de la relaxation. La mise en œuvre de cette représentation nécessite un lissage considérable des données suite à l'étape de différentiation aboutissant à dV/dt.

II.2.8. Analyse des courants de dépolarisation thermo-stimulés

Initialement mise au point pour l'étude de systèmes inorganiques cristallins [183], l'analyse des courants de dépolarisation thermo-stimulés (CTS) a été par la suite appliquée à l'étude du comportement électrique des polymères [184], [185].

II.2.8.i. Principe de la mesure et dispositif expérimental

L'application d'un champ électrique (de l'ordre du $kV.mm^{-1}$) à une température de polarisation T_p supérieure aux modes de relaxation dipolaire que l'on souhaite observer entraîne la polarisation des dipôles, dont le temps de relaxation est suffisamment court à T_p. Une trempe permet de figer cet état de polarisation hors équilibre, puis le champ électrique est court-circuité. Une rampe de température linéaire vers une température supérieure à T_p permet le retour à l'équilibre par activation thermique de la mobilité dipolaire se manifestant par des pics de courant de dépolarisation (de l'ordre du pA).

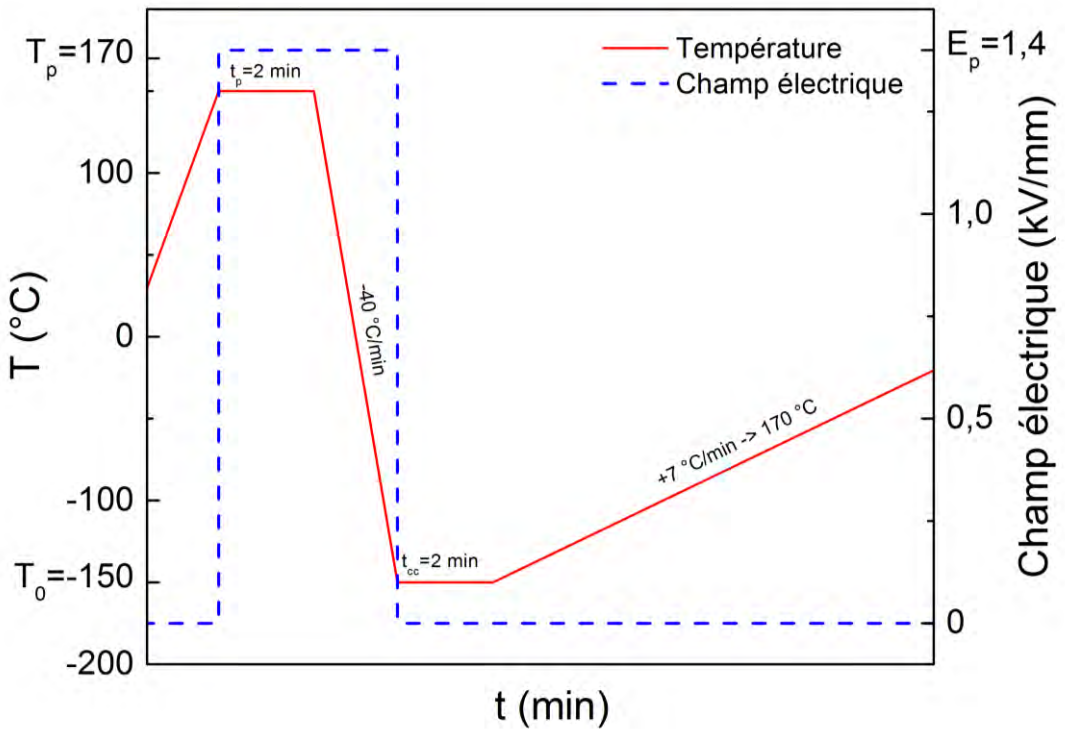

Figure II.6 – Protocole expérimental pour l'obtention d'un thermogramme de dépolarisation complexe.

L'absence de champ électrique extérieur au cours de la dépolarisation permet de s'affranchir dans la majorité des cas des phénomènes de transport de charges libres qui pourraient être initialement piégées dans le matériau ou générées thermiquement. Néanmoins, un phénomène d'injection de charges peut avoir lieu à proximité des électrodes. Lors de la remontée en température, ces charges électriques sont mues vers les électrodes par des champs électriques locaux ou leur propre diffusion [186].

Les mesures en CTS des travaux des prochains chapitres ont été menées sur un TSC II commercialisé par la société Setaram. Les conditions expérimentales apparaissent en Figure II.6.

II.2.8.ii. Technique des polarisations fractionnées

La technique des polarisations fractionnées [187] consiste à déconvoluer expérimentalement un pic du thermogramme complexe en une somme de thermogrammes élémentaires. L'hypothèse sous-jacente de cette méthode est que la somme des thermogrammes élémentaires constitue la réponse globale des entités dipolaires.

Le protocole consiste à enregistrer le courant de dépolarisation sur une fenêtre étroite de température comprise dans le pic étudié. La tension de polarisation est appliquée à T_p pendant deux minutes, T_p étant choisie dans la gamme de températures du pic complexe étudié. L'échantillon est ensuite court-circuité à $T_d = T_p - 5\ °C$ pendant deux minutes. A ce stade, les entités dipolaires ayant le même temps de relaxation élémentaire sont orientées. Une trempe est appliquée jusqu'à T_0 – suivie d'une stabilisation de deux minutes – afin de figer cette orientation dipolaire. Enfin, le courant de dépolarisation est enregistré pendant qu'une rampe de température de $+7\ °C.min^{-1}$ est appliquée à l'échantillon. Cette procédure est répétée en incrémentant T_p de $5\ °C$ jusqu'à ce que l'ensemble des pics élémentaires du pic complexe soient obtenus.

Chaque pic élémentaire est traité comme un processus de type Debye à temps de relaxation τ unique. Ces temps de relaxation permettent de compléter dans les basses fréquences ($[10^{-4}; 10^{-3} Hz]$) le diagramme d'Arrhenius obtenu en SDD.

II.3. Enceinte d'irradiation électronique pour la simulation du vieillissement

Les simulations expérimentales de vieillissement des matériaux présentées dans ce manuscrit ont été menées dans l'enceinte d'irradiation électronique SIRENE (Simulation d'Irradiation Énergétique en Électrons), installée au Département Environnement Spatial de l'Onera Toulouse et financée par le CNES. Cet équipement a été conçu pour étudier les mécanismes de transport de charges dans les matériaux diélectriques sous faisceau d'électrons (notamment pour l'étude de la conductivité induite sous irradiation).

Par ailleurs, l'association d'un canon à électrons $20\ keV$ et d'un accélérateur d'électrons de type Van de Graaff $400\ kV$ permet, à l'aide d'un jeu de feuilles de diffusion en aluminium, d'obtenir un spectre électronique simulant les flux géostationnaires dans la gamme $[0, 400\ keV]$, au cours d'orages électromagnétiques $Kp > 5$ [29] (voir Figure II.7).

[29] L'indice Kp, sur une échelle de 0 à 9, quantifie l'intensité d'un orage géomagnétique. A $Kp = 9$, des aurores boréales peuvent être observées aux latitudes de la France [231].

Ainsi, cette enceinte permet également de simuler le vieillissement des matériaux en orbite géostationnaire, ou simplement de les irradier sous flux mononénergétique d'électrons de 400 keV. L'ajustement des courants des deux sources électroniques permet d'accélérer le vieillissement des échantillons jusqu'à des facteurs de l'ordre de 4000.

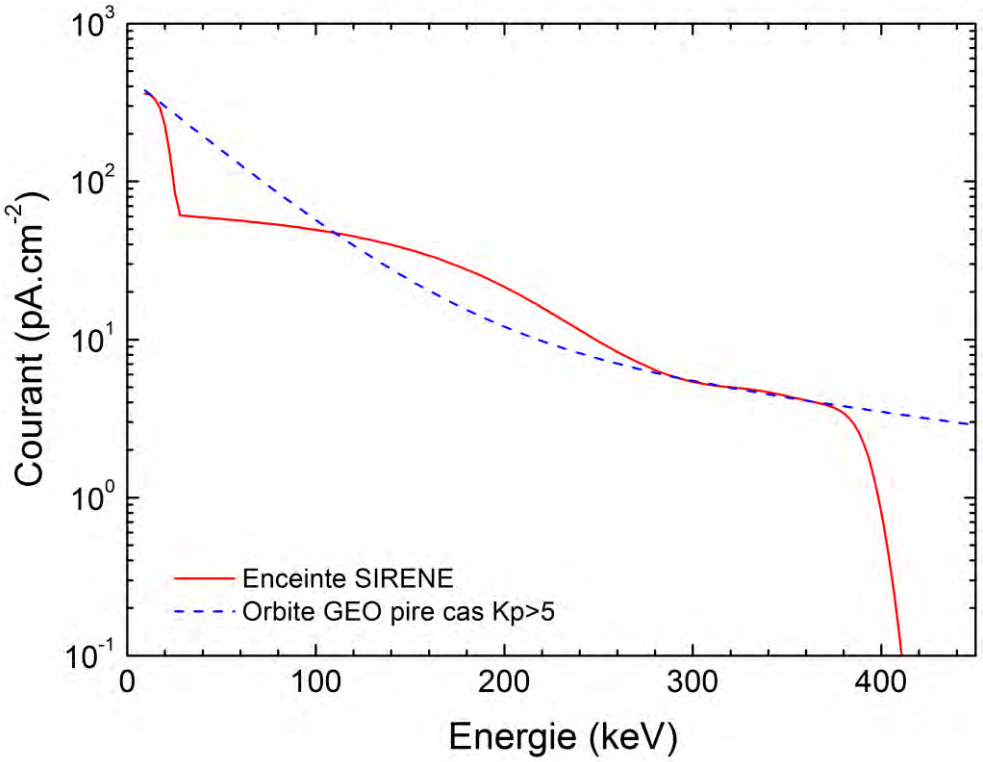

Figure II.7 – Spectres énergétiques intégrés des courants électroniques dans l'enceinte SIRENE en configuration géostationnaire, et des courants électroniques lors d'un orage géomagnétique d'indice $Kp > 5$.

Le vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} $mbar$ régnant dans l'enceinte est obtenu grâce à une pompe turbomoléculaire. L'influence du champ magnétique terrestre sur la trajectoire des faisceaux d'électrons est compensée verticalement et horizontalement par deux paires de bobines. Les films de silicone, sur leur substrat, sont positionnés sur un porte-échantillon en cuivre thermo-régulé à l'aide d'un flux d'azote liquide et d'un élément chauffant interne, permettant d'asservir la température de l'échantillon dans la gamme $[-180, +250°C]$.

Le canon à électrons 20 keV peut être utilisé, conjointement à une sonde de potentiel sans contact, pour effectuer des mesures de relaxation de potentiel de surface (RPI et RPTS) *in situ*. Par comparaison avec des mesures *ex situ*, elles permettent d'évaluer l'influence de phénomènes engendrés par la remise à l'air : dégazage, guérison, oxydation, etc.

III. CARACTÉRISATION STRUCTURALE ET ÉLECTRIQUE DU MATÉRIAU À L'ÉTAT INITIAL

L'analyse du vieillissement du matériau étudié dans ses applications spatiales nécessite la définition préalable d'un état initial de référence ; c'est l'objectif de ce chapitre. Tout d'abord, sa structure physico-chimique a été caractérisée, et en particulier les interactions des additifs avec la matrice polysiloxane. Dans un second temps, ses propriétés électriques du matériau ont été analysées : ses modes de relaxation dipolaire ont été mis en évidence et un mécanisme de transport de charges a été proposé. De nouveau, l'influence des additifs sur ces propriétés a été étudiée.

III.1. Caractérisation de la structure physico-chimique du matériau à l'état initial

Le matériau étudié est un élastomère silicone mis en œuvre par le mélange et la réticulation de deux composants : une base rouge, de forte viscosité, et un durcisseur translucide. En l'absence de charges incorporées, les élastomères silicones RTV sont transparents [188, p. 559]. La couleur rouge vif de la base du matériau témoigne donc de l'incorporation de charges dans la matrice, ce qui est classique : ces matériaux sont systématiquement formulés en fonction de leurs domaines d'application avant d'être commercialisés [35].

III.1.1. Séparation et identification des particules de renfort

Dans le but de déterminer la nature des particules incorporées à la base du matériau, un protocole de séparation a été mis en œuvre.

III.1.1.i. Dissolution de la base et filtration des particules

La base du matériau nominal a été dissoute dans un excès de cyclohexane, puis centrifugée, menant à une solution trouble et à la formation d'un dépôt rouge sur la paroi du tube de centrifugation. Le dépôt rouge, après quelques minutes sous hotte, se présentait sous la forme d'une poudre sèche, *i.e.* majoritairement sans polymère. Ce résidu de séparation est constitué des particules extraites de la base du matériau.

III.1.1.ii. Détermination de la morphologie des particules

Les particules de renfort ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB) afin de caractériser leur morphologie et leur dispersion en taille. Les images MEB en modes électrons secondaires et électrons rétrodiffusés sont représentées en Figure III.1 et Figure III.2.

Le cliché en électrons secondaires met en évidence des particules de tailles très hétérogènes, comprises dans la gamme approximative $[0.2; 20\ \mu m]$. Leur morphologie, pour les plus grosses, est du type « éclats de verre », *i.e.* irrégulière et anguleuse.

Le cliché en électrons rétrodiffusés permet de distinguer la présence de deux types de particules différents. Le plus fort grossissement de la Figure III.2 montre en effet des agrégats de petites particules sphériques, de dimension inférieure au μm, apparaissant plus brillants que les autres particules, plus nombreuses. Cette plus forte luminosité traduit la collecte par le détecteur d'une quantité plus importante d'électrons rétrodiffusés. Or le rendement d'émission de ces électrons croît avec la masse du noyau avec lequel les électrons incidents interagissent de manière élastique. Ces petites particules sont donc constituées d'atomes plus lourds que les particules majoritaires (Figure III.2).

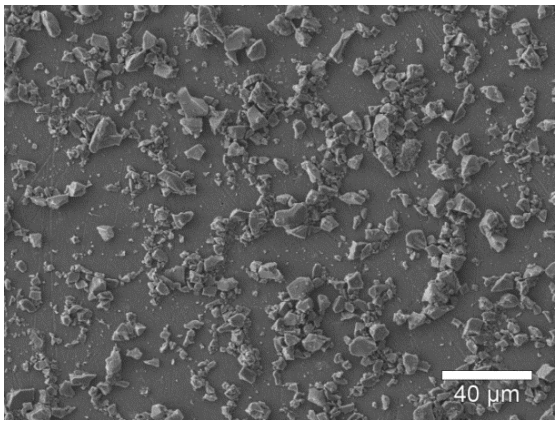

Figure III.1 – Image MEB des particules en mode électrons secondaires ($E_0 = 10\ keV$).

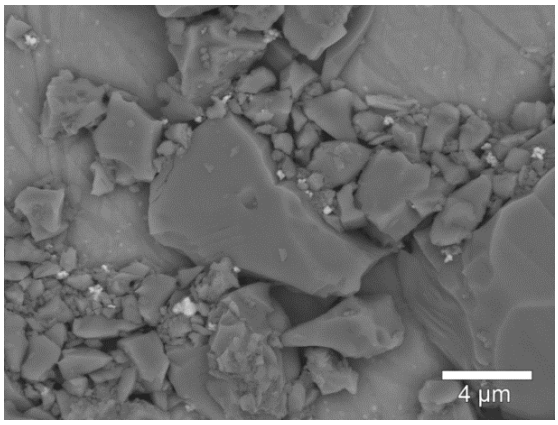

Figure III.2 – Image MEB des particules en mode électrons rétrodiffusés ($E_0 = 10\ keV$) montrant la présence de 2 types de particules. Les plus volumineuses et nombreuses sont composées d'éléments plus légers que les petits agrégats qui apparaissent plus brillants.

III.1.1.iii. Analyses chimiques des particules

Le MEB utilisé pour l'imagerie était équipé d'un module de spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X (EDX), utilisé pour identifier les atomes constitutifs de l'échantillon. Les particules ont également été caractérisées en spectroscopie infrarouge et en spectroscopie en RMN du solide.

III.1.1.iii.a Spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X

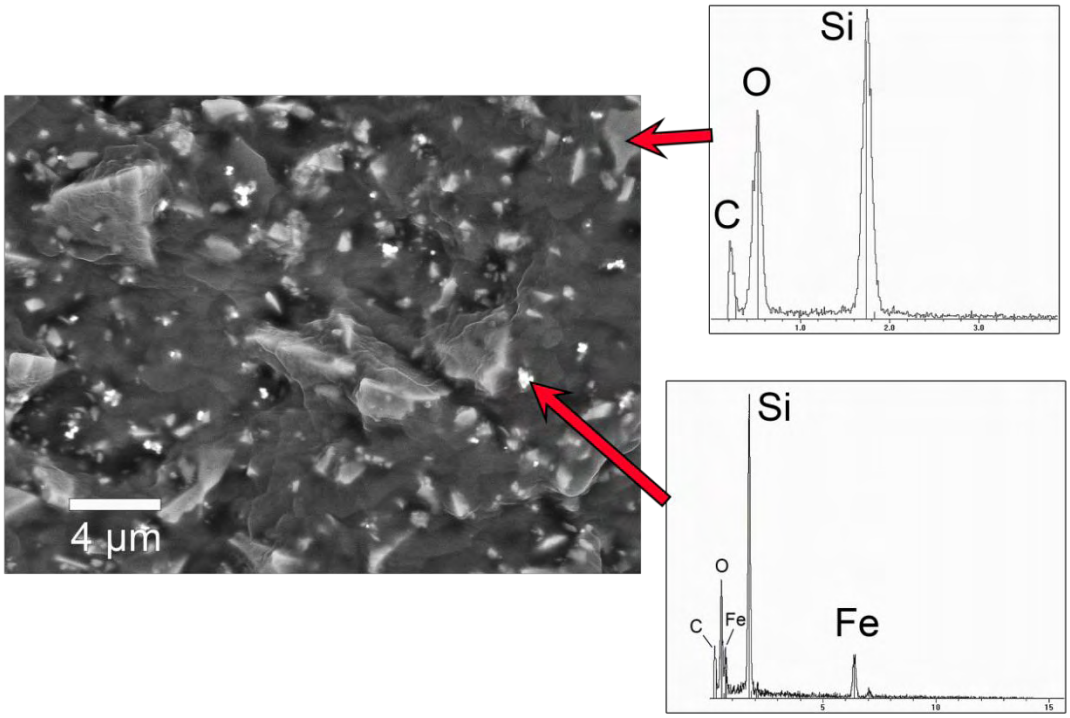

Figure III.3 – Image MEB en mode électrons rétrodiffusés de la tranche d'un échantillon de matériau nominal cryofracturés (gauche) et spectres EDX des deux types de particules (droite).

Un échantillon cryofracturé pour obtenir un faciès de rupture net et non contaminé a été observé au MEB sur la tranche. Les deux types de particules ont été analysées en EDX ; ces spectres sont représentés en Figure III.3. Les particules majoritaires, de plus faible masse atomique, sont composées d'atomes de carbone, d'oxygène et de silicium. Étant données ces informations chimiques, leur morphologie irrégulière typique, et l'incorporation quasi-systématique de renforts de silice dans les élastomères silicones [35, p. 455], ces particules sont très probablement une forme de silice (SiO_2).

Le spectre EDX des particules de numéro atomique plus élevé met en évidence la présence de fer. Du fait de la résolution spatiale limitée de cette technique (la zone analysée est de l'ordre du μm [108, p. 1]), le spectre obtenu contient également des informations en provenance de l'environnement des particules, *i.e.* la matrice polysiloxane composée de silicium, d'oxygène et de carbone (groupements latéraux)[30]. La couleur rouge de la base du matériau suggère que ces particules soient de l'oxyde de fer (III) (Fe_2O_3).

III.1.1.iii.b Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR) des particules de renfort est représenté en Figure III.4, accompagné d'un spectre de référence du quartz α (la forme la plus répandue de la silice) obtenu avec la même technique [189]. Le décrochement à $1163\ cm^{-1}$ et le doublet à 775 et $792\ cm^{-1}$, sont la signature du quartz α et ne se retrouvent pas sur le spectre des autres formes de silice [190], [191]. Ces bandes de vibration, clairement visibles sur le spectre des particules, suggèrent que les particules majoritaires soient principalement composées de quartz α.

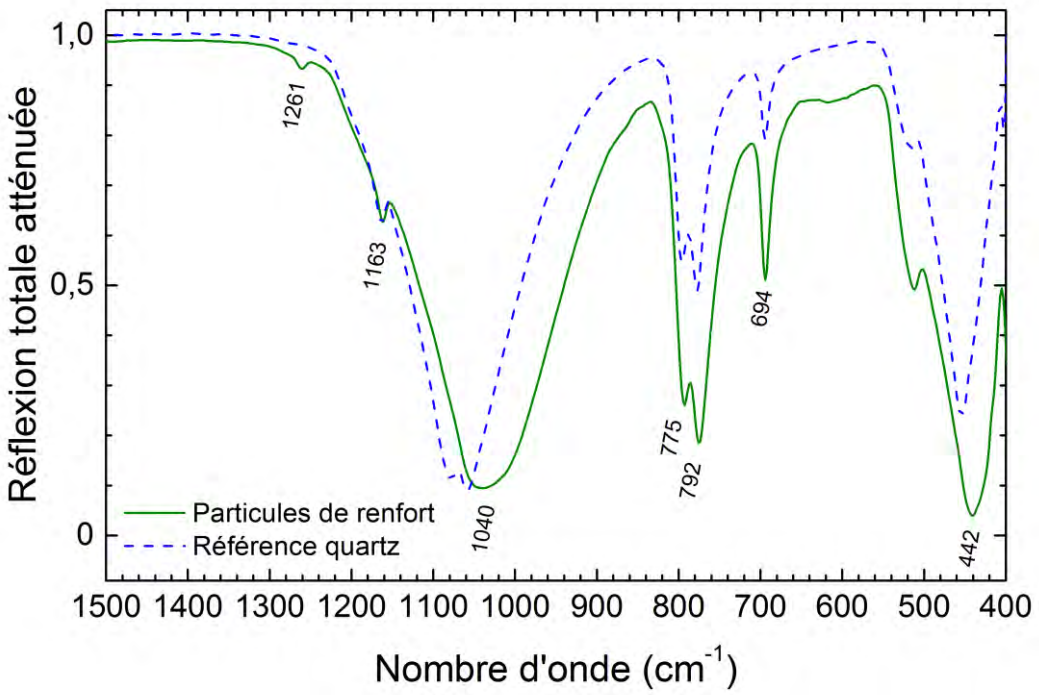

Figure III.4 – Spectre infrarouge (ATR) des particules de renfort issues du processus de séparation et spectre de référence du quartz α [189].

[30] Ce qui explique également, avec le processus de contamination sous faisceau d'électrons, la présence de carbone sur le spectre des particules de silice.

Néanmoins, les deux spectres présentent des écarts significatifs de la valeur de la réflectance, et la bande de vibration à $1040\ cm^{-1}$ est plus large que celle du quartz. Les différences inhomogènes d'amplitude et la largeur de la bande à $1040\ cm^{-1}$ peuvent s'expliquent en partie par la présence des particules d'oxyde de fer qui, par convolution, modifierait l'amplitude du signal préférentiellement au voisinage de $750\ cm^{-1}$. D'autre part, le spectre est probablement localement modifié par la présence de polymère adsorbé à la surface des particules, qui expliquerait la présence de bandes de vibration mineures caractéristiques des polysiloxanes, à $1261\ cm^{-1}$ notamment [191].

III.1.1.iii.c Spectroscopie en RMN du solide du ^{29}Si

Les particules de renfort ont été caractérisées en spectroscopie en résonance magnétique (RMN) du solide du ^{29}Si (mode SP-MAS) ; leur spectre est visible en Figure III.5. Il fait apparaître un pic principal à $-107\ ppm$ et un pic mineur à $-22\ ppm$. Le pic à $-107\ ppm$ est caractéristique des motifs moléculaires dits Q [192], présents dans toutes les formes de silice, et parfois comme nœuds de réticulation SiO_4 – dits renforts MQ [193] – dans les polysiloxanes.

Le pic à $-22\ ppm$ est caractéristique de la liaison $O - Si - O$ du squelette polysiloxane : il s'agit probablement, comme en ATR, de la manifestation de séquences macromoléculaires adsorbées sur les particules. Ce spectre est cohérent avec l'hypothèse de particules majoritaires en quartz α mais ne peut apporter d'information sur d'autres éléments chimiques tels que le fer.

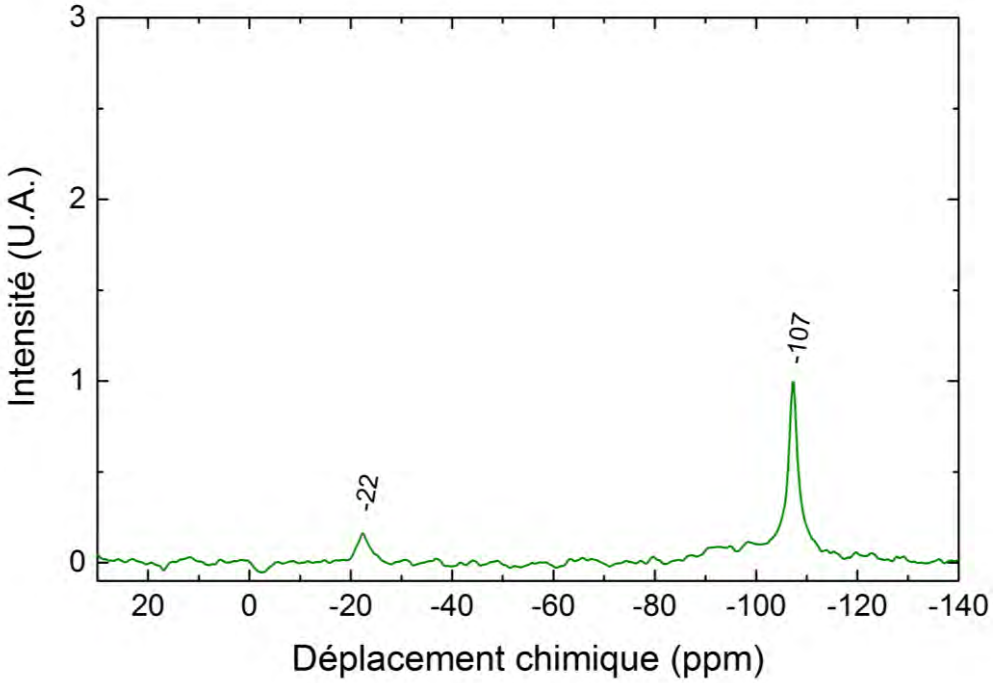

Figure III.5 – Spectre en RMN du 29Si (mode SP-MAS) des particules de renfort.

III.1.2. Fabrication de matériaux à taux de charges contrôlé

Présentée en III.1.1.i, la centrifugation de la solution de base dissoute dans un excès de cyclohexane a permis de séparer les particules de renfort et de les identifier. Un matériau, appelé « filtré » dans la suite de ce manuscrit, a été élaboré afin d'étudier la structure physico-chimique et les propriétés électriques de la matrice polysiloxane isolée, et donc de déterminer l'influence de la présence des particules dans le matériau « nominal », non modifié.

III.1.2.i. Élaboration d'une base filtrée

À l'issue de la centrifugation, la solution de récupération a été filtrée à trois reprises à l'aide d'un Buchner, d'abord équipé de filtres en polyamide 6-6 avec des pores de $450\,nm$, puis de $200\,nm$ de diamètre, menant à une solution claire et transparente. À l'aide d'un évaporateur rotatif, le cyclohexane a été vaporisé et extrait du filtrat. Finalement, le mélange a été dégazé dans une cloche sous vide primaire afin d'extraire au maximum le solvant restant. La masse visqueuse translucide obtenue sera nommée « base filtrée », par opposition à la « base nominale », intacte, dans la suite.

La quantité de base filtrée obtenue par ce procédé correspond à environ $35 \pm 5\ \%_m$ de la base nominale utilisée au début du protocole, en considérant les pertes inhérentes aux différentes étapes. Ainsi, la base nominale est chargée à $65 \pm 5\ \%_m$ en particules. Pour un mélange base/durcisseur au ratio massique de $9:1$, le taux de charges (ou particules) du matériau réticulé final est d'environ $0.65 * 0.9 \approx 59\ \%_m$.

Considérons les densités indicatives de 0.97 pour le PDMS linéaire [194, p. 417], 1.41 pour le matériau nominal final réticulé (donnée du formulateur), 2.65 pour les particules de silice et 5.23 pour celles d'oxyde de fer. Alors, $65\ \%_m$ correspond à un taux de charges volumique approximatif de $41\ \%_{vol}$.

III.1.2.ii. Polymérisation de la base filtrée avec le durcisseur nominal

Afin de produire des élastomères avec un taux de particules contrôlé, la base filtrée a été mélangée au durcisseur nominal. Le ratio massique base nominale/durcisseur indiqué par le formulateur est de $9:1$. Si la base nominale contient effectivement $35\ \%_m$ de polymère, ce ratio devient, dans le cas de l'utilisation de base filtrée :

$$9 * 0.35:1 \equiv 3.15:1 \equiv 9:2.86 \qquad \text{(III.1)}$$

Néanmoins, l'incertitude expérimentale sur la proportion massique de particules dans la base nominale, ainsi que la méconnaissance de la nature des interactions particules/matrice induisent une incertitude sur le calcul simple du ratio de mélange en équation (III.1). Une étude de la cinétique de réticulation du matériau nominal a été menée en analyse calorimétrique diatherme (ACD) pour établir une référence qui a ensuite permis de valider le ratio de mélange de base filtrée/durcisseur nominal.

III.1.2.ii.a Cinétique de réticulation du matériau nominal

A $t = 0$, la base nominale et le durcisseur ont été mélangés manuellement à température ambiante : dès lors, la réaction de réticulation a commencé. Des échantillons de ce mélange ($\sim 10\ mg$) ont été encapsulés dans des coupelles d'ACD en aluminium. À intervalles de temps réguliers ($\sim 10\ min$), un échantillon a été introduit dans le four et a subi une rampe de température de 20 à $120\ °C$, à $+20\ °C/min$. Ces thermogrammes sont représentés en Figure III.6.

Au début de la réaction ($t = 9\,min$), un pic exothermique de réticulation est observé à $82.8\,°C$. L'aire de ce pic correspond à l'enthalpie de réticulation initiale[31] ΔH_0. Sur les thermogrammes suivants, ce pic se décale vers les basses températures et son aire diminue. Ce décalage traduit la progression de la réticulation des échantillons à température ambiante, la proportion de polymère non réticulé diminuant avec le temps. Sur le thermogramme après $4h30$ de réticulation, il n'y a plus de trace du pic (voir Figure III.6) : la réaction est terminée.

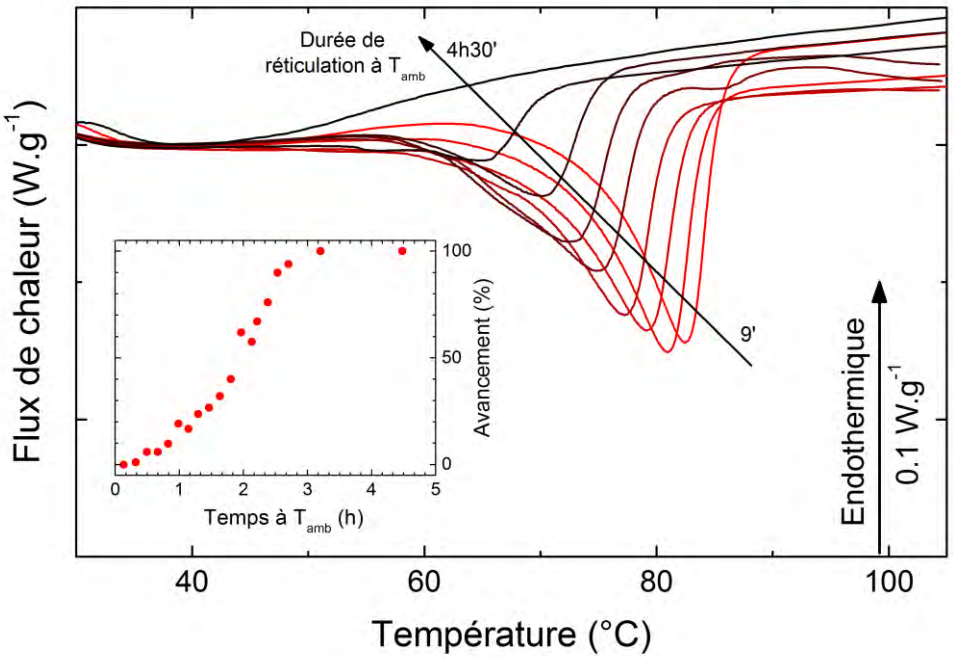

Figure III.6 – Évolution du pic exothermique de réticulation du matériau nominal avec la durée de réaction à température ambiante. Avancement de la réaction de réticulation en encart.

Pour chaque thermogramme, l'avancement $\alpha(t)$ de la réaction de réticulation, représenté dans l'encart de la Figure III.6, correspond à l'écart relatif de l'enthalpie de réticulation à l'instant t, ΔH_t, par rapport à ΔH_0 :

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H_0 - \Delta H_t}{\Delta H_0} \qquad \text{(III.2)}$$

Au bout d'environ $3h10$ de réaction, l'avancement vaut 1 et la réaction est terminée.

III.1.2.ii.b Réticulation de la base filtrée avec le durcisseur nominal : choix du ratio de mélange

Afin de confirmer expérimentalement qu'un massique ratio base filtrée/durcisseur de $9{:}\,2.85$ entraîne la formation d'un réseau tridimensionnel comparable à celui du matériau nominal, des mélanges avec des proportions différentes ont été réalisés.

[31] Compte tenu du mélange, du dépôt dans la coupelle et de la durée de rampe, 9 minutes sont nécessaires pour réaliser le premier point. Lors de l'application d'une seconde rampe identique, aucun pic n'est observé, donc l'aire du pic peut être associée à une enthalpie de réticulation, au facteur multiplicatif de la rampe en température près.

Au bout de 9 minutes, ils ont été soumis en ACD à des rampes de température de 20 à $120\ °C$, à $+20\ °C/min$. Les thermogrammes normalisés à la masse des échantillons sont représentés en Figure III.7, avec le thermogramme du matériau nominal.

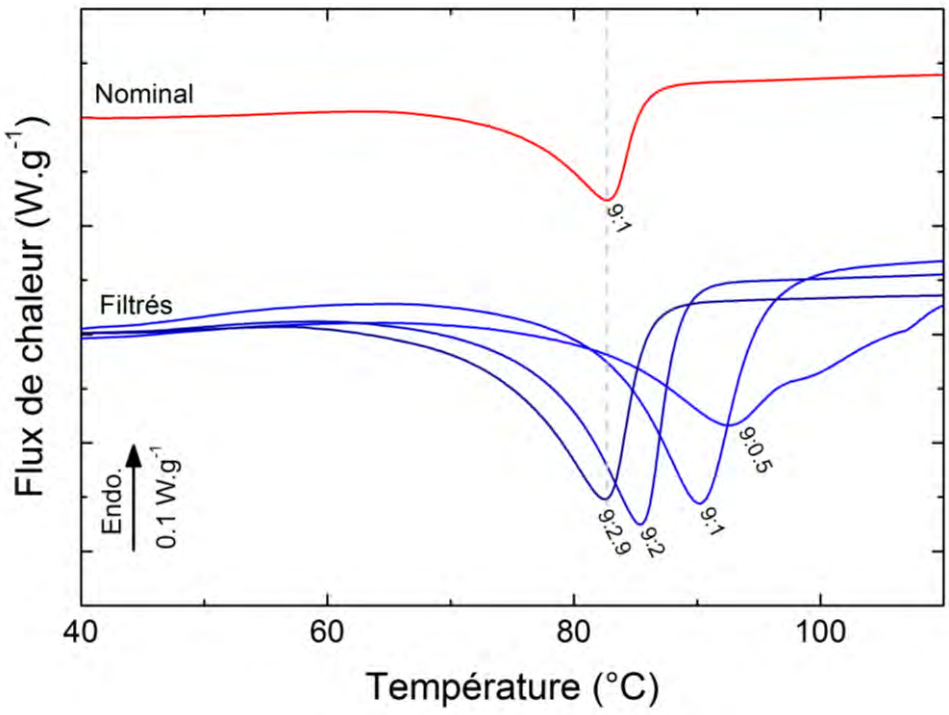

Figure III.7 – Pic de réticulation initial ($t = 9\ min$) en ACD de différents mélanges de base filtrée avec du durcisseur nominal.

Une proportion de durcisseur plus importante dans le mélange entraîne un décalage du pic de réticulation vers les basses températures. Le pic de réticulation du mélange base filtrée/durcisseur au ratio de $9{:}\,2.9 \equiv 3.15{:}\,1$ (calculé en équation (III.1)) présente un maximum à $82.6\ °C$, ce qui correspond au maximum du pic de réticulation du matériau nominal. Cette adéquation confirme que la base nominale du matériau contient effectivement $35\ \%_m$ de polymère. En considérant que la réaction de réticulation ne fait intervenir que les polysiloxanes de la base et ceux du durcisseur, le rapport des enthalpies de réticulation $\Delta H_0^{nominal} / \Delta H_0^{filtré}$ devrait être de l'ordre de 0.42. En effet, dans l'échantillon nominal, la proportion massique de polymère est de $0.9 * 0.35 = 0.315$ et celle de durcisseur est de 0.1, soit un total réactif supposé de 0.415. En comparaison, cette proportion est d'environ 1 dans l'échantillon filtré.

La mesure des aires des pics donne un rapport de 0.49, soit un écart de 16 % avec le rapport calculé. En considérant la concordance des températures des maxima des pics, ce faible écart ne remet pas en cause le ratio de $9{:}\,2.9$ pour la fabrication d'élastomères filtrés. Il peut s'expliquer par l'incertitude dans la détermination des enthalpies de réticulation, ou par une éventuelle contribution des particules au processus de réticulation qui entraînerait un excès de chaleur – non pris en compte dans le calcul lors de la formation de nœuds covalents avec les particules.

III.1.2.ii.c Élaboration d'élastomères au taux de charges contrôlé

Le raisonnement précédent peut être appliqué pour l'élaboration d'élastomères avec des taux massiques de particules intermédiaires.

Par exemple, le mélange en proportions massiques égales de base nominale et de base filtrée produit une base au taux de charges de $0.5 * 65\ \%_m \approx 33\ \%_m$, soit une proportion massique de polymère de 0.67. L'ajout de durcisseur dans les proportions de $0.67 * 9 : 1 \equiv 6.0 : 1$ permet une réticulation similaire à celle du matériau nominal. Le matériau final contient alors 6/7 de base chargée à $33\ \%_m$; son taux de charges est donc $0.33 * \frac{6}{7} \approx 28\ \%_m$.

III.1.3. Caractérisation de la structure physico-chimique du matériau nominal et de sa matrice

Des échantillons « filtrés », sans particules de renfort, ont été réalisés afin d'étudier séparément le matériau chargé et sa matrice. La structure physico-chimique de ces deux matériaux a été caractérisée en RMN du solide, en spectroscopie infrarouge, en analyse calorimétrique et en analyse mécanique dynamique.

III.1.3.i. Caractérisation de la structure chimique du matériau nominal et de sa matrice isolée

III.1.3.i.a Spectroscopie infrarouge : environnement moléculaire du matériau

L'environnement moléculaire au sein du matériau a été sondé à l'aide de la spectroscopie infrarouge ATR. Les spectres des matériaux nominal et filtré sont rapportés en Figure III.8, ainsi que celui des particules de renfort isolées.

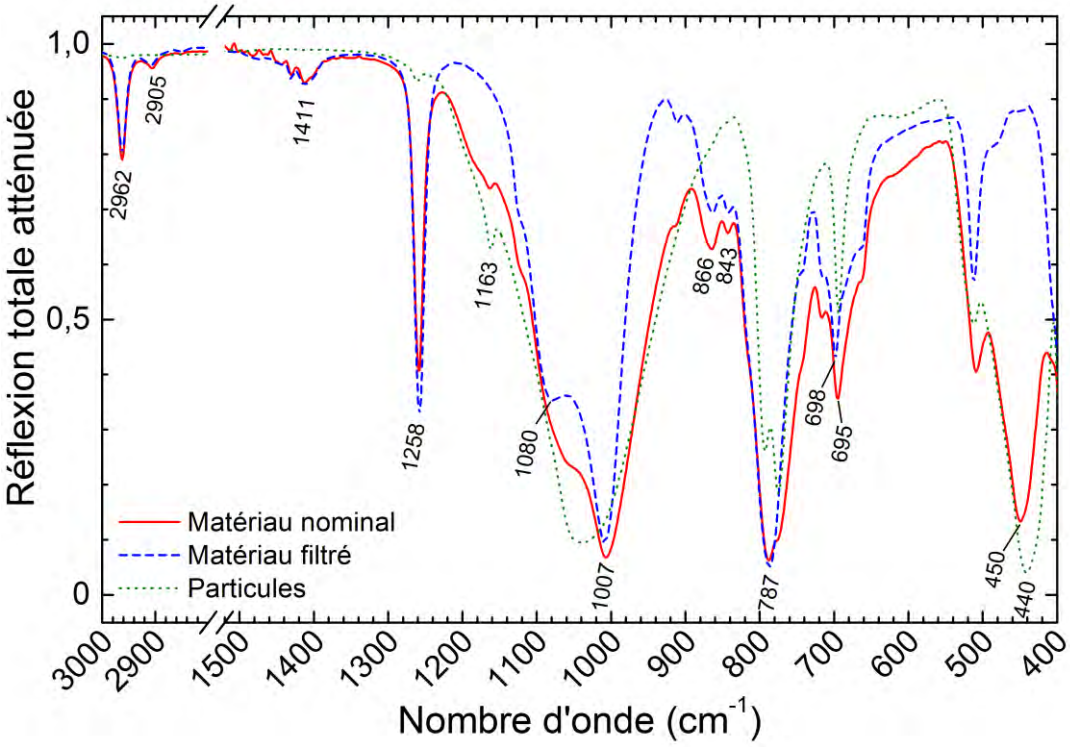

Figure III.8 – Spectres ATR du matériau nominal, du matériau filtré, et des particules de renfort.

Dans le Tableau III.1 sont reportées la majorité des bandes de vibration observées sur les spectres en Figure III.8, ainsi que les liaisons associées, à partir des références [191], [195]–[198]. Grâce aux trois spectres, il est possible de déterminer l'origine de la plupart de ces bandes : matrice et/ou particules.

Les bandes les plus intenses, à 1258, 1080, 1007 et $787\ cm^{-1}$, sont caractéristiques du polydiméthylsiloxane (PDMS). Les principales bandes de vibration des particules sont dans les mêmes gammes de nombre d'onde, mais plus étendues. Le spectre du matériau nominal étant une convolution complexe des spectres de la matrice et des particules, ses bandes de vibration principales sont également étirées, traduisant l'hétérogénéité moléculaire du matériau.

Sur le spectre du matériau filtré, la bande de vibration à $698\ cm^{-1}$ met en évidence la présence de groupements latéraux phényles le long de la chaîne principale. Cette bande apparaît à $695\ cm^{-1}$ sur le spectre du matériau nominal du fait de la superposition d'une bande de vibration des particules. La bande à $512\ cm^{-1}$ est très peu documentée car aux limites des équipements de spectroscopie infrarouge – les spectres dans la littérature sont généralement tronqués en dessous de $600\ cm^{-1}$. Une étude comparative avec les spectres d'autres élastomères silicones commerciaux a permis de l'attribuer aux groupements latéraux phényles, ce qui semble aller dans le sens de la littérature [199, p. 333], [200, p. 243].

Tableau III.1 – Corrélations des bandes de vibration ATR aux entités moléculaires des matériaux nominal et filtré. À partir de [191], [195]–[198].

Nombre d'onde (cm^{-1})	**Motif excité et phénomène vibratoire associé (s : symétrique ; as : antisymétrique)**	**Matériaux concernés**
$2962, 2905$	$-CH_3$ (étirements as et s)	Nominal, filtré
1411	$-CH_3$ (bascule as)	Nominal, filtré
1258	Motif D : $OSi(CH_3)_2$ (étirement s)	Nominal, filtré
1163	SiO_2 (quartz)	Nominal, particules
$1080, 1007$	$Si-O-Si$ (étirements)	Nominal, filtré
866	Motif D : $OSi(CH_3)_2$ (étirement s)	Nominal, filtré
843	Motif M : $OSi(CH_3)_3$ (étirement s)	Nominal, filtré
787 $780, 800$	$Si-CH_3$ (bascule as) SiO_2 (quartz)	Nominal, filtré Particules
698	$Si-C_6H_5$ (phényle)	Filtré, nominal
695	SiO_2 (quartz)	Nominal, particules
512	C_6H_5 (phényle)	Nominal, filtré Particules
$440-450$	SiO_2 (quartz)	Nominal, particules

III.1.3.i.b RMN du solide : environnement atomique des atomes de silicium

Afin de sonder les liaisons chimiques des atomes de silicium dans le matériau, la spectroscopie en RMN du solide du ^{29}Si a été utilisée en mode SP-MAS avec une durée de relaxation de $200\ s$. Les spectres des matériaux nominal et filtré sont représentés en Figure III.9. Les pics observés et les liaisons chimiques associées sont répertoriés dans le Tableau III.2.

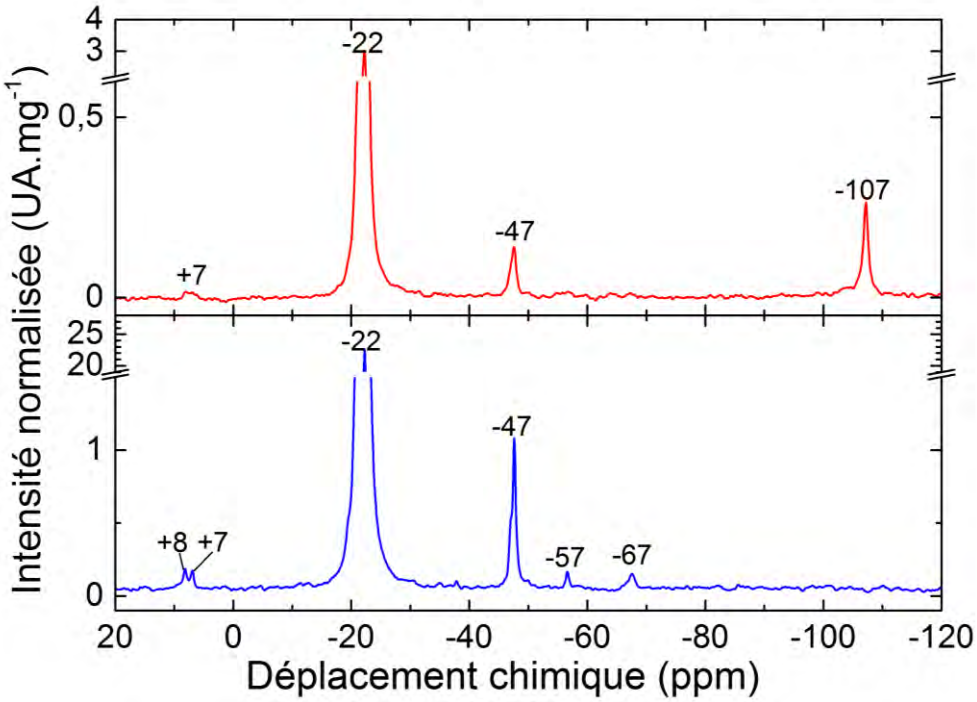

Figure III.9 – Spectres en RMN du 29Si (mode SP-MAS) des matériaux nominal (haut) et filtré (bas).

Tableau III.2 – Pics observés en RMN du solide du 29Si et liaisons chimiques associées.

Déplacement chimique (ppm)	**Liaison chimique sondée**	**Schéma**
$+7, +8$	Motifs terminaux de la macromolécule [201] [145]	
-22	Motif $Si-O$ difonctionnel (D) du squelette de la macromolécule [201] [145]	
-47	Liaison avec deux groupements latéraux phényles [201]	
-57	Motif D avec un groupement latéral silanol ($Si-OH$) [202]	
-67	Motif $Si-O$ trifonctionnel (T) [145]	
-107	Motif $Si-O$ tétrafonctionnel (Q) caractéristique de la silice [192]	

Les deux matériaux ont en commun les pics associés à la matrice polysiloxane. Il s'agit des liaisons du squelette du réseau tridimensionnel ($-22\ ppm$), de ses motifs terminaux (-7 et $-8\ ppm$), et des groupements latéraux phényles ($-47\ ppm$). Le matériau nominal présente également un pic associé aux particules de silice à $-107\ ppm$ (voir le spectre des particules en Figure III.5). Son absence sur le spectre du matériau filtré montre que la quantité de silice résiduelle à l'issue du procédé de filtrage est négligeable.

Le matériau filtré étant constitué uniquement du réseau polysiloxane, le rapport signal/bruit en RMN est plus élevé qu'avec le matériau nominal, qui n'en contient que $41\ \%_m$. Par conséquent, deux pics probablement noyés dans le bruit sur le spectre du matériau nominal deviennent visibles, bien que d'intensité très faible relativement au pic associé au squelette de la macromolécule. Le premier, aux environs de $-57\ ppm$, est probablement associé à la présence de groupements latéraux silanol ($Si-OH$) [202]. L'autre, à $-67\ ppm$, traduit la présence de nœuds de réticulation $Si-O_3$ (motifs T).

III.1.3.ii. Caractérisation de la structure physique du matériau nominal et de sa matrice isolée

III.1.3.ii.a Mise en évidence des relaxations enthalpiques

Afin d'observer les transitions physiques du matériau, l'ACD a été utilisée pour mettre en évidence ses relaxations enthalpiques. Les échantillons ($m \approx 10\ mg$), dans des coupelles en aluminium scellées, ont été trempés à la température de $-150\ °C$, puis soumis à une rampe de température de $+20\ °C.min^{-1}$ jusqu'à la température ambiante. Les thermogrammes obtenus pour les matériaux nominal et filtré, ainsi qu'un matériau au taux de charges intermédiaire ($28\ \%_m$), sont rapportés en Figure III.10.

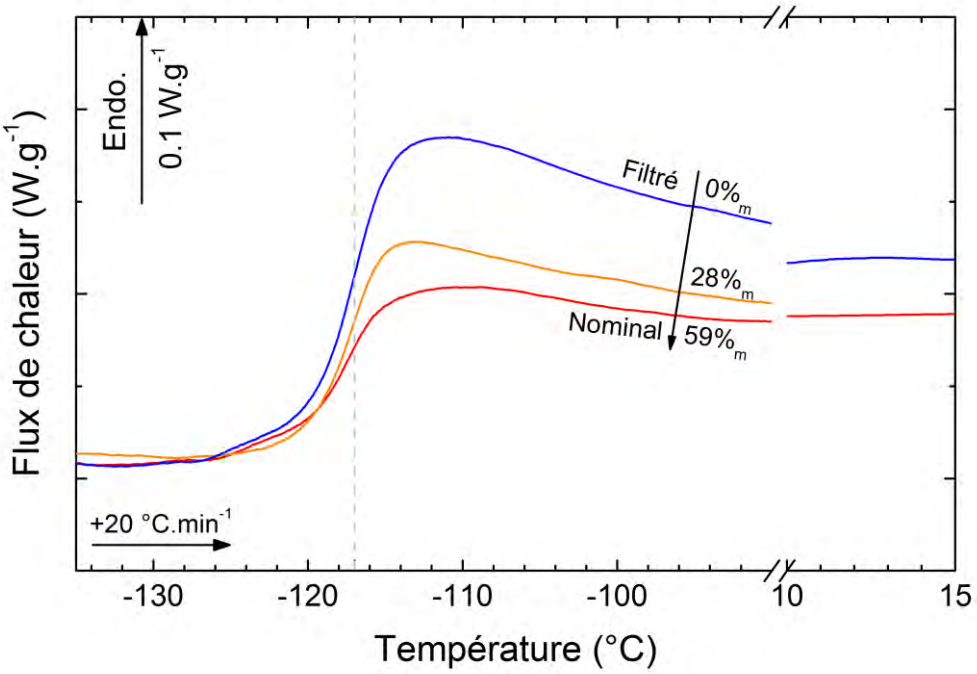

Figure III.10 – Thermogrammes en ACD de trois matériaux : nominal (taux de charges ~59 $\%_m$), filtré (taux de charges ~0 $\%_m$) et au taux de charges intermédiaire (~28 $\%_m$).

Une unique relaxation enthalpique est observée sur les thermogrammes en ACD de ces matériaux sur la gamme $[-150; +20\ °C]$, indépendamment du taux de charges. Elle se manifeste sous la forme d'un saut athermique de capacité calorifique résultant de la variation brutale de la mobilité moléculaire du matériau : il s'agit de la transition vitreuse[32]. La température de transition vitreuse T_g du matériau nominal est mesurée à $(-117.0 \pm 0.5)\ °C$. La variation de l'amplitude du saut de capacité calorifique en fonction du taux de charges du matériau s'explique par la variation de la proportion de polymère sondée $(1 - taux\ de\ charge)$ dans l'échantillon.

Quelle que soit leur quantité, les particules incorporées au matériau ont une influence négligeable sur la valeur de T_g ($\Delta T_g < 1\ °C$), ce qui suggère que les interactions particules/matrice sont de type physique. En effet, si des nœuds covalents existaient, la contrainte sur la mobilité des séquences de chaînes se traduirait par une augmentation de la T_g avec le taux de charge du matériau. La nature de cette interaction sera discutée à la lumière de tests de gonflement dans le toluène dans la partie III.3.1 (p : 91) de ce manuscrit.

Enfin, la présence des groupements latéraux phényles semble être le facteur limitant principal de la cristallisation puisque le matériau filtré – dont le rapport signal/bruit lors des transitions physiques est augmenté par l'absence de particules – ne montre aucune amorce de pic de cristallisation ou de fusion. Les groupements phényles induisent une augmentation sublinéaire de la T_g^{ACD} de la matrice [203] : pour une $T_g \approx -117\ °C$, le pourcentage massique de phénylméthylsiloxane peut être estimé à environ $10\ \%_m$ (cet auteur a déterminé une T_g d'environ $-122\ °C$ dans le PDMS pur).

III.1.3.ii.b Mise en évidence des relaxations mécaniques

L'analyse mécanique dynamique (AMD) a été employée en configuration plateaux parallèles (cisaillement), avec une déformation constante de 1 % à une pulsation angulaire de $1\ rad.s^{-1}$. Une rampe en température de $+30$ à $-135\ °C$ a été appliquée à la vitesse de $-3\ °C.min^{-1}$. Tout au long de l'acquisition, une force de compression axiale conséquente de $100\ gf \approx 0.98\ N$ a été maintenue afin d'assurer un contact homogène entre l'échantillon – un film de $400\ \mu m$ d'épaisseur – et les plateaux, et d'éviter ainsi tout phénomène de glissement lors de la rigidification du matériau au passage de la transition vitreuse.

Les thermogrammes des composantes réelle (module conservatif G') et imaginaire (module dissipatif G'') du module de cisaillement complexe des matériaux nominal et filtré sont représentés en Figure III.11. A l'instar des thermogrammes en ACD, une transition mécanique unique se manifeste à T_α^{AMD} sous la forme d'un saut sur G' et d'un pic de pertes sur G'' : c'est la manifestation mécanique de la transition vitreuse. Au passage de T_α^{AMD}, le matériau précédemment dans un état caoutchoutique caractéristique des élastomères devient vitreux, *i.e.* rigide et cassant. Cette transition a lieu à $-117\ °C$ avec le matériau nominal, et à $-119\ °C$ avec le matériau filtré. Cet écart de $2\ °C$ suggère que la présence des particules de renfort contraint le réseau de la matrice. Cette contrainte peut être de nature chimique – par des liaisons matrice/particules – ou due à l'encombrement stérique provoqué par la présence des particules.

[32] Rigoureusement, la T_g est mesurée lors d'une descente en température. Néanmoins, seule une remontée en température a permis, lors de cette étude, l'observation précise de la transition vitreuse en ACD.

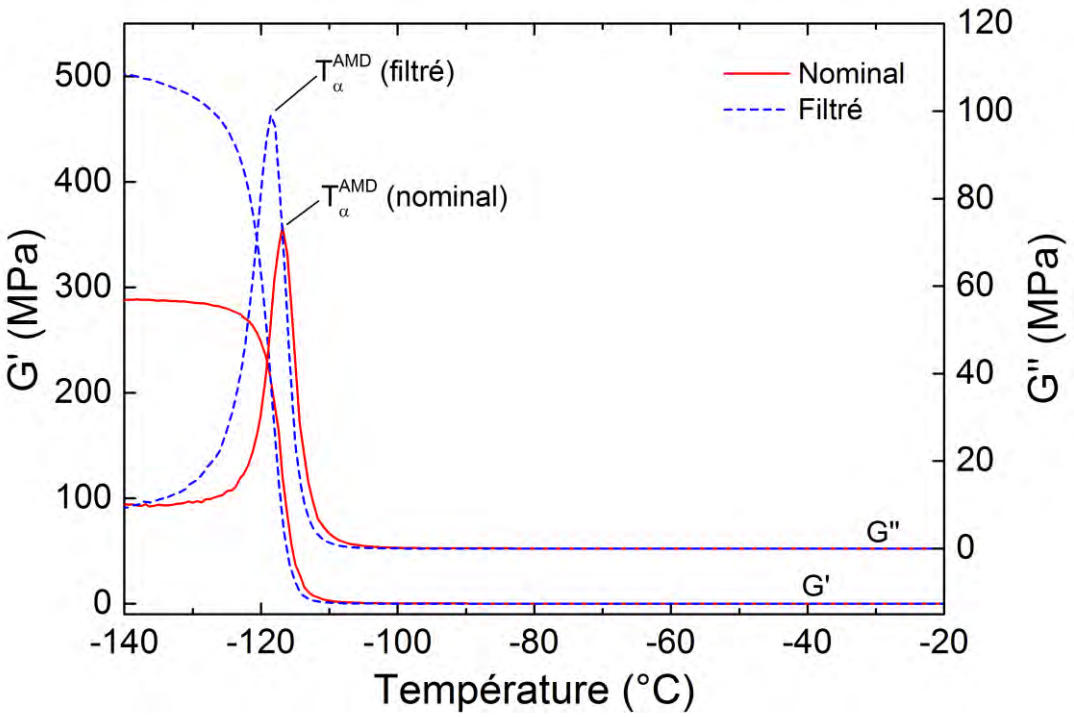

Figure III.11 – Thermogrammes en AMD des matériaux nominal et filtré.

Les valeurs absolues de G' sur le plateau vitreux sont éloignées de la réalité puisque tous les polymères ont un module vitreux de l'ordre du GPa. Cet écart conséquent montre les limites de la configuration plateaux parallèles pour l'étude mécanique de matériaux trop rigides. En revanche, sur le plateau caoutchoutique, les éprouvettes de silicone sont trop souples pour la configuration en torsion rectangulaire[33] couramment utilisée pour l'étude mécanique des polymères plus rigides.

L'absence d'autre transition mécanique sur la Figure III.11 indique que le matériau n'est sujet ni à la cristallisation froide ni à la fusion. En effet, ces transitions ont été mises en évidence aux environs de -80 et $-40\ °C$ dans un PDMS linéaire renforcé avec de la silice pyrogénée [204]. Deux contributions expliquent ces absences. D'une part, la réticulation de l'élastomère étudié restreint sa cristallisation en limitant les possibles conformations du réseau. D'autre part, les groupements latéraux phényles le long du squelette du réseau, mis en évidence en ATR et en RMN, sont connus pour inhiber complètement la cristallisation du PMPS (PolyMethylPhenylSiloxane) [147].

III.2. Analyse du comportement électrique du matériau nominal et de sa matrice isolée à l'état initial

Le comportement du matériau nominal et de sa matrice polysiloxane isolée (le matériau filtré) a été caractérisé à l'aide de quatre techniques expérimentales complémentaires : la spectroscopie diélectrique dynamique (SDD), l'analyse des courants thermo-stimulés (CTS), la relaxation de potentiel de surface isotherme (RPI) et thermo-stimulée (RPTS).

[33] Des éprouvettes de plusieurs mm d'épaisseur ont été réalisées spécialement pour cette configuration d'étude.

III.2.1. Mise en évidence des modes de relaxation diélectrique des matériaux nominal et filtré

III.2.1.i. Spectroscopie diélectrique dynamique

Les mesures isothermes d'impédance complexe en SDD mènent à la permittivité diélectrique complexe $\varepsilon^*(f,T)$ du matériau. Lors de l'orientation de dipôles (charges liées) et lors du transport électrique (charges libres), des pertes diélectriques sont observées par l'intermédiaire de la partie imaginaire ε'' de la permittivité complexe.

III.2.1.i.a Surface de relaxation diélectrique du matériau nominal

La carte des relaxations diélectriques du matériau nominal, représentée en Figure III.12, fait apparaître un mode de relaxation dipolaire au voisinage de la T_g du matériau : il s'agit de la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Le gain de mobilité moléculaire caractéristique de la transition vitreuse se traduit par l'orientation préférentielle des dipôles du squelette du réseau de la matrice le long des lignes du champ électrique sinusoïdal appliqué. Suffisamment en dessous de T_g, la mobilité des dipôles est trop faible et leur orientation est impossible durant la période d'oscillation du champ électrique : les pertes diélectriques sont donc minimes. A l'inverse, suffisamment au-dessus de T_g, les dipôles peuvent suivre les variations du champ électrique sans retard de phase et les pertes associées sont négligeables.

Le mode α est suivi à plus haute température et aux basses fréquences d'un front de conductivité. Un deuxième mode de relaxation, nommé MWS sur la Figure III.12, est discernable bien qu'il soit en partie occulté par le front de conductivité ; il sera traité dans la partie III.2.3 (p : 84) consacrée à l'étude du transport de charges.

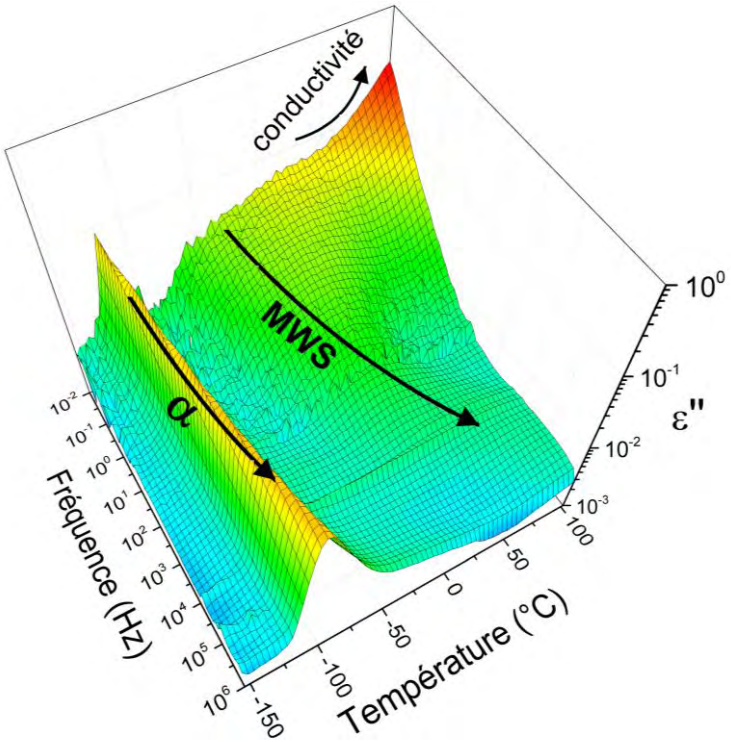

Figure III.12 – Surface de relaxation diélectrique $\varepsilon''(f,T)$ du matériau nominal, obtenue en SDD.

III.2.1.i.b Analyse du mode α

L'équation paramétrique d'Havriliak-Negami a été utilisée pour ajuster le mode α des matériaux nominal et filtré. Pour chaque isotherme de ce mode, la fréquence associée au maximum du pic $\varepsilon''(f)$ correspond au temps de relaxation moyen τ_{H-N} de la distribution des dipôles du squelette du réseau. Les τ_{H-N} du mode α sont représentés sur le diagramme d'Arrhenius en Figure III.13. Ils obéissent à une loi de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), dont les paramètres sont reportés dans le Tableau III.3.

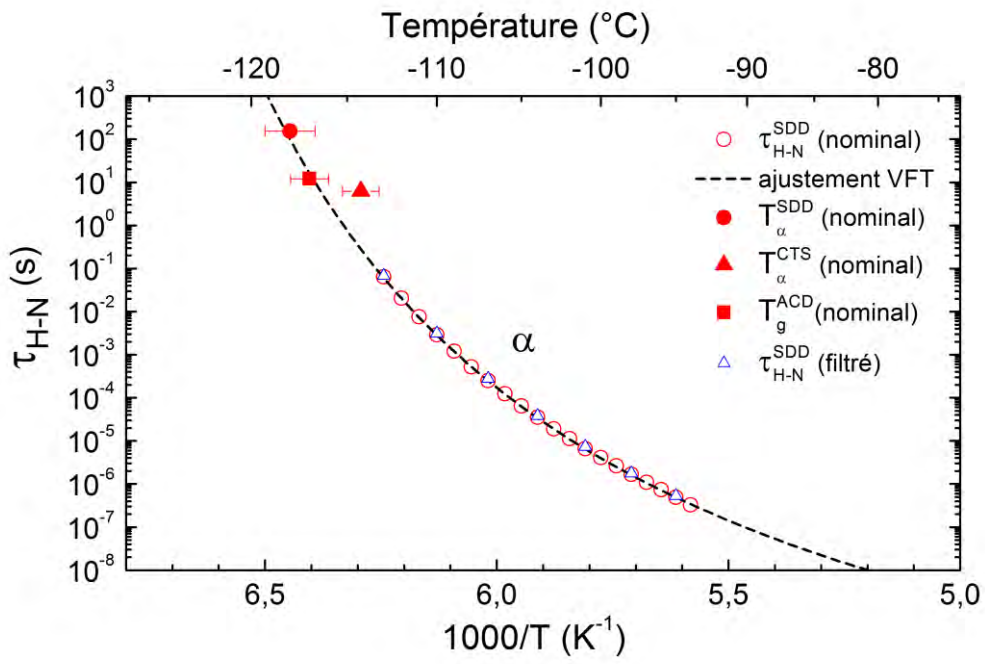

Figure III.13 – Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation dipolaire moyens (d'Havriliak-Negami) associés au mode α des matériaux nominal et filtré, en SDD.

Sur la Figure III.13 apparaît également la T_g^{ACD} du matériau, mesurée en ACD. La fréquence équivalente de cette mesure peut être approximée grâce à une loi empirique faisant intervenir la vitesse de rampe en température v [205] :

$$f_{éq}^{ACD} \approx \frac{v}{2\pi a \delta T} \tag{III.3}$$

où a est une constante proche de 1 et δT l'étendue en température de la transition vitreuse (de l'ordre de 4 K sur le thermogramme en Figure III.10), qui est associée à la coopération intermoléculaire au passage de la transition vitreuse.

Pour une vitesse de rampe de $+20\ °C.min^{-1}$, $f_{éq}^{ACD}$ vaut 1.3 10^{-2} Hz. Le temps de relaxation associé est donc $\tau_{éq}^{ACD} = 1/(2\pi f_{éq}^{ACD}) \approx 12\ s$. Cette fréquence équivalente est cohérente avec l'analyse du mode α en SDD puisque T_g^{ACD} (■) coïncide avec l'extrapolation de l'ajustement VFT sur la Figure III.13.

La température de transition vitreuse équivalente en SDD, T_α^{SDD}, est également représentée (●) en Figure III.13. Par définition [206, p. 268], elle est calculée pour $\tau = 100\ s$ à partir des paramètres d'ajustement de la loi de VFT (Tableau III.3). La valeur obtenue est $(-117.5 \pm 1.3)\ °C$. T_α^{SDD} et T_g^{ACD} sont donc, aux incertitudes près, du même ordre de grandeur.

Les temps de relaxation obtenus par l'ajustement d'Havriliak-Negami dans le cas du matériau filtré apparaissent sur la Figure III.13 (par souci de clarté, seul un point sur trois est représenté) : ils se superposent à ceux du matériau nominal. De même, les paramètres d'ajustement VFT associés, reportés dans le Tableau III.3, sont comparables à ceux obtenus dans le cas du matériau nominal. Ainsi, la SDD confirme du point de vue dipolaire l'influence négligeable de l'incorporation de $59\ \%_m$ de particules sur la mobilité moléculaire de la macromolécule.

Tableau III.3 – Paramètres de l'ajustement VFT du mode α des matériaux nominal et filtré.

	Nominal	Filtré
$\tau_0\ (\times 10^{-13}\ s)$	1.2 ± 0.5	1.1 ± 0.2
$\alpha_f\ (\times 10^{-3}\ K^{-1})$	$1.59 \pm\ 0.03$	$1.56 \pm\ 0.02$
$T_\infty\ (K)$	136.8 ± 0.3	136.5 ± 0.2
$T_\infty\ (°C)$	-136.3 ± 0.3	-136.6 ± 0.2

III.2.1.ii. Analyse des courants de dépolarisation thermo-stimulés

Le pic à haute température, intitulé MWS sur la carte 3D en Figure III.12, est trop masqué par le front de conductivité pour être convenablement ajusté par l'équation d'Havriliak-Negami[34]. Afin de le caractériser, des analyses en CTS ont été menées sur les matériaux nominal et filtré. Cette technique expérimentale consiste à figer un état de polarisation à basse température et à mesurer les courants de dépolarisation au cours d'une remontée en température. Ainsi, elle met en évidence les modes de relaxation dipolaire tout en étant généralement moins sensible aux phénomènes de transport de charges.

III.2.1.ii.a Thermogrammes complexes

En Figure III.14 sont reportés les thermogrammes complexes obtenus en CTS sur des films d'environ $300\ \mu m$ d'épaisseur de matériau nominal et filtré. Un champ électrique d'environ $1.6\ MV.m^{-1}$ a été appliqué pendant $2\ min$ à $170\ °C$. Afin de figer l'état de polarisation de l'échantillon, une trempe à $-150\ °C$ a ensuite été exécutée. Enfin, les électrodes ont été court-circuitées et les courants de dépolarisation mesurés au cours d'une rampe en température de $+7\ °C.min^{-1}$ jusqu'à $170\ °C$.

Les deux thermogrammes font chacun apparaître deux pics. Les maxima du premier surviennent respectivement à $T_\alpha^{nominal} \approx -115\ °C$ et $T_\alpha^{filtré} \approx -117\ °C$; ceux du second à $T_\rho^{nominal} \approx 116\ °C$ et $T_\rho^{filtré} \approx 11\ °C$.

[34] Nguyen [232], en recourant au dispositif de SDD utilisé ici couplé à un second équipement fonctionnant à plus basse fréquence, a pu ajuster les spectres de permittivité par la somme d'une fonction d'Havriliak-Negami (MWS) et d'un terme de conductivité DC. Dans nos travaux, la fréquence de $10^{-2}\ Hz$ en SDD n'est pas assez basse pour permettre l'emploi de cette méthode.

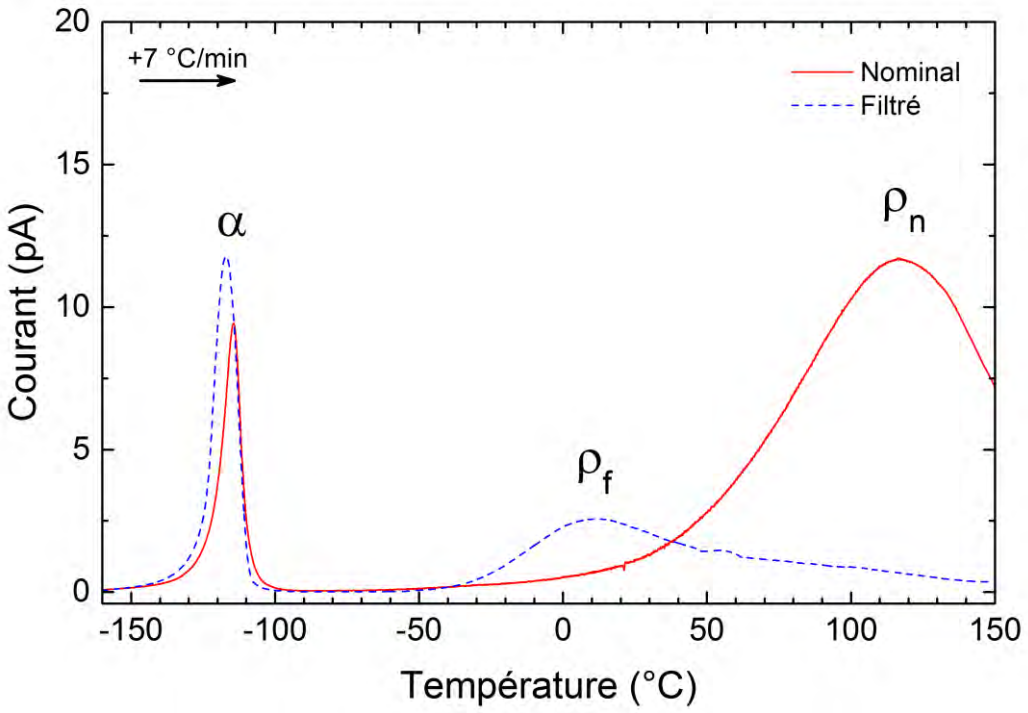

Figure III.14 – Thermogrammes complexes des courants de dépolarisation des matériaux nominal et filtré en CTS.

III.2.1.ii.b Mode α du matériau nominal

Le pic α est la manifestation diélectrique de la transition vitreuse par désorientation thermo-stimulée des dipôles du squelette du réseau, initialement figés par une trempe à $T_g - 30\ °C$ dans un état de polarisation non nulle. La température au maximum du pic, T_α^{CTS}, est supérieure à $T_g^{ACD} \approx -117\ °C$ d'environ $3\ °C$.

La fréquence équivalente – issue de l'équivalence temps-température [206, p. 271] – associée à T_α^{CTS} peut être calculée à partir de la vitesse de rampe en température ($v = 7\ °C.min^{-1}$) et des paramètres de l'ajustement VFT des mesures en SDD (voir Tableau III.3) :

$$f_{éq}^{CTS} \approx \frac{v}{2\pi\alpha_f (T_\alpha^{CTS} - T_\infty)^2} \tag{III.4}$$

Cette fréquence équivalente est de l'ordre de $3\ 10^{-2}\ Hz$, correspondant à un temps de relaxation de $1/(2\pi f_{éq}^{CTS}) \approx 6\ s$. Le point correspondant à T_α^{CTS} apparaît sur le diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation en SDD (Figure III.13). Il s'écarte de l'ajustement VFT d'environ $2\ °C$, ce qui, en tenant compte des incertitudes, est acceptable. Cette déviation peut s'expliquer par une légère dérive de l'étalonnage de l'équipement de CTS.

Les thermogrammes représentés en Figure III.15 sont issus d'expériences de CTS avec des champs appliqués d'intensité comprise entre 0.2 et $1.6\ MV.m^{-1}$. Comme le montre l'encart de la Figure III.15, l'intensité maximale du pic α est proportionnelle à la tension de polarisation initiale, ce qui atteste de l'origine dipolaire de ce mode, puisque la polarisation est proportionnelle au champ électrique appliqué ($\boldsymbol{P} = \varepsilon_0 \chi \boldsymbol{E}$, avec χ la susceptibilité électrique du matériau).

A l'inverse, les modes associés à la libération de charges injectées dans le matériau ont une dépendance non linéaire au champ électrique appliqué [207, p. 542], généralement quadratique [186, p. 121].

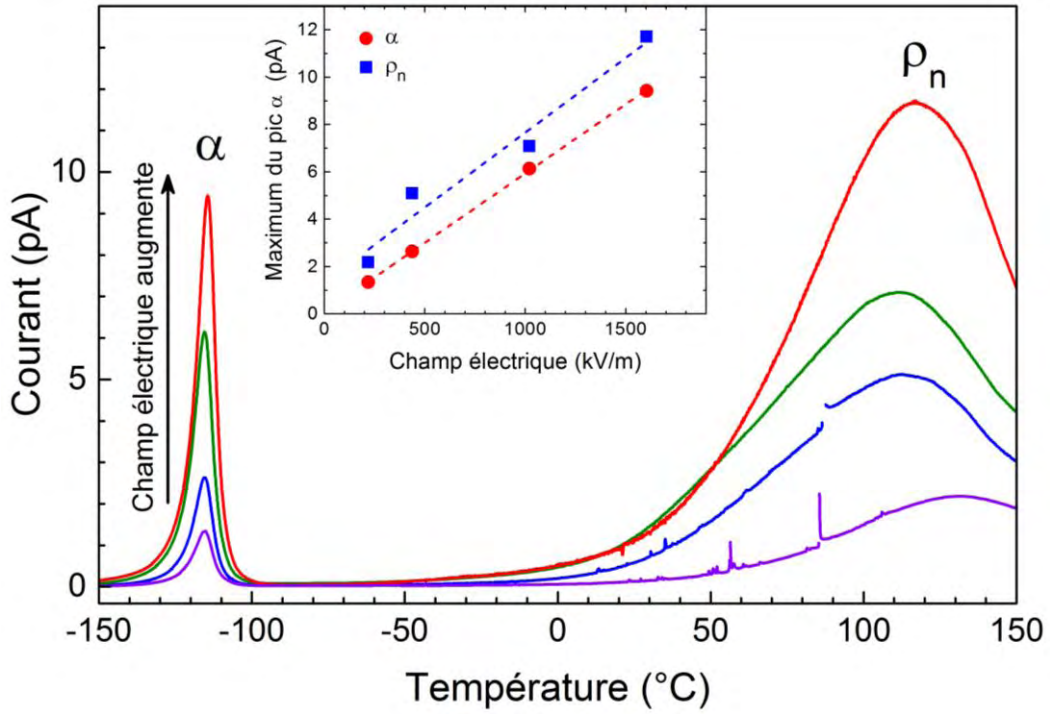

Figure III.15 – Caractérisation du mode α du matériau nominal en fonction du champ électrique appliqué lors de la polarisation à $150\ °C$.

III.2.1.ii.c Mode ρ du matériau nominal

La dépendance au champ appliqué du maximum du pic ρ, représentée en encart de la Figure III.15, est moins évidente que dans le cas du pic α. On pourrait par exemple être tenté de ne pas considérer le point associé au thermogramme à $437\ kV.m^{-1}$ si ce dernier n'était pas parfaitement cohérent dans le cas du pic α. Quant aux autres points, ils semblent présenter une dépendance légèrement non linéaire. Il est donc impossible de conclure sur les entités à l'origine du pic ρ du matériau nominal. De plus, son intensité semble sensible à l'histoire électrique de l'échantillon, notamment dans le cas où les expériences de CTS se suivent sans interruption, ne permettant pas aux entités électriques de retrouver l'équilibre.

III.2.1.iii. Relaxation du potentiel de surface thermo-stimulée

La relaxation de potentiel thermo-stimulée (RPTS) a été utilisée en complément de la CTS. À la différence de cette dernière qui met en évidence les processus de dépolarisation, la RPTS est sensible aux phénomènes de polarisation et de transport de charges.

Le champ électrique de polarisation est généré par le bombardement à basse température d'une quantité finie d'électrons de faible énergie ($10\ keV$). D'une part, les phénomènes de polarisation aux électrodes sont limités, les électrons étant injectés quelques micromètres sous la surface de l'échantillon. D'autre part, l'influence de la sonde de potentiel est minime puisqu'elle fonctionne en se plaçant au même potentiel que la surface de l'échantillon.

III.2.1.iii.a Thermogrammes complexes

En Figure III.16 sont représentés deux thermogrammes complexes obtenus en RPTS sur un film de silicone nominal et sur un film de silicone filtré. La durée de la charge initiale à $-150\ °C$ a été contrôlée de sorte que le potentiel initial V_0 atteigne environ $-4\ kV$. L'échantillon a ensuite été soumis à une rampe de $+4.2\ °C.min^{-1}$ jusqu'à $50\ °C$.

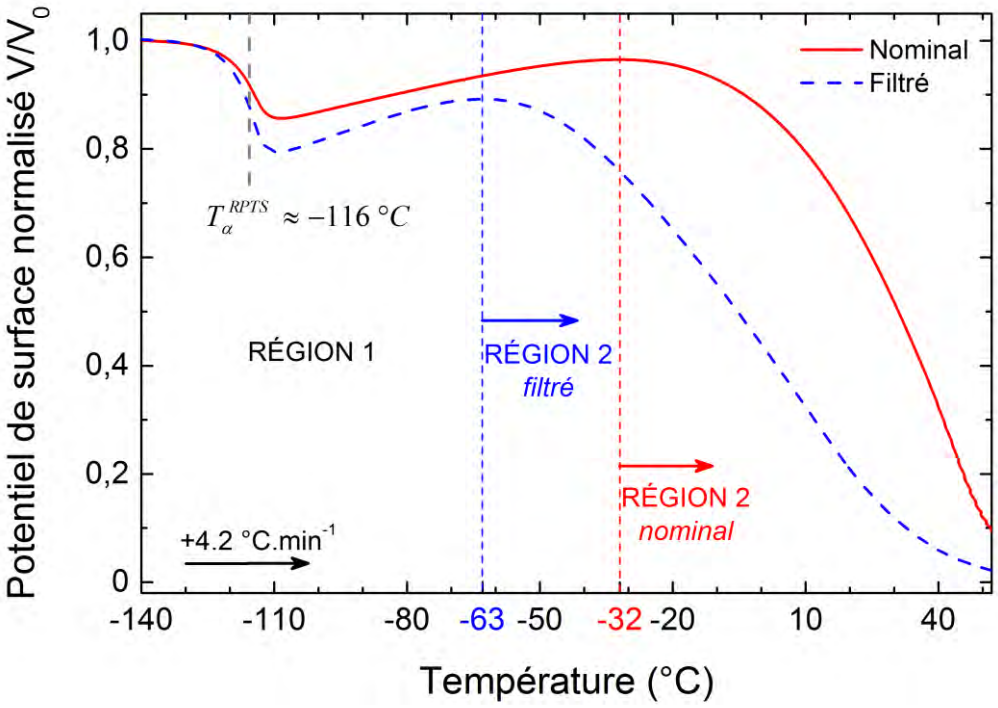

Figure III.16 – Thermogrammes complexes en RPTS des matériaux nominal et filtré.

Les thermogrammes en Figure III.16 peuvent être dissociés en deux régions principales, de part et d'autre de $-32\ °C$ dans le cas du matériau nominal ($-63\ °C$ dans le cas du matériau filtré). Dans la première région, le potentiel de surface normalisé $V(T)/V_0$ des deux échantillons présente d'abord une chute brutale au voisinage de $T_\alpha^{RPTS} = -116\ °C$. Sa valeur remonte ensuite linéairement jusqu'à un point d'inflexion induisant un changement du sens de variation de la courbe, qui marque une séparation arbitraire avec la deuxième région. Le potentiel amorce alors une diminution continue jusqu'à la décharge quasi complète de l'échantillon à $50\ °C$.

III.2.1.iii.b Région 1 – marche de potentiel à basse température

La chute du potentiel normalisé à $-116\ °C$ est la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Au passage de la transition vitreuse du matériau, les dipôles du squelette du réseau – initialement orientés aléatoirement puis figés à $-150\ °C < T_\infty$ – acquièrent une mobilité suffisante pour s'orienter préférentiellement le long des lignes du champ électrique $\boldsymbol{E}$ généré par l'accumulation d'électrons à la surface de l'échantillon. Si cette orientation est de quelques degrés seulement par dipôle, il en résulte l'établissement d'une polarisation macroscopique $\boldsymbol{P}$ significative, colinéaire à $\boldsymbol{E}$ et de même sens. $\boldsymbol{P}$ est à l'origine d'un champ électrique dépolarisant $\boldsymbol{E_d}$, de sens opposé à $\boldsymbol{E}$. Ainsi, ce processus d'orientation dipolaire induit une diminution de l'intensité du champ $\boldsymbol{E}$ et par conséquent du potentiel de surface, puisque $\boldsymbol{E} = -\boldsymbol{grad}(V)$.

Macroscopiquement, la face inférieure de l'échantillon étant mise à la masse via le porte-échantillon, on a $V = E/l$, avec l l'épaisseur de l'échantillon. La chute de potentiel est plus importante avec le matériau filtré, qui est constitué de 100 % de matrice polymère quand le matériau nominal n'en contient que 41 $\%_m$. La densité de dipôles est ainsi plus élevée dans le matériau filtré, ce qui entraîne l'établissement d'une polarisation et d'un champ dépolarisant plus intenses, et donc une chute plus importante du potentiel de surface.

Tant que subsiste le champ $\boldsymbol{E}$, c'est-à-dire tant que les électrons à la surface de l'échantillon ne sont pas dissipés, l'orientation dipolaire au passage de la T_α^{RPTS} est irréversible. Trois rampes de température successives ont été effectuées sur l'échantillon nominal autour de T_α^{RPTS}, après une étape de charge initiale unique ($V_0 \sim -5\ kV$) à $-150\ °C$ (voir Figure III.17) :

- $-150 \rightarrow -70\ °C$ (1)
- $-70 \rightarrow -150\ °C$ (2)
- $-150 \rightarrow +50\ °C$ (3)

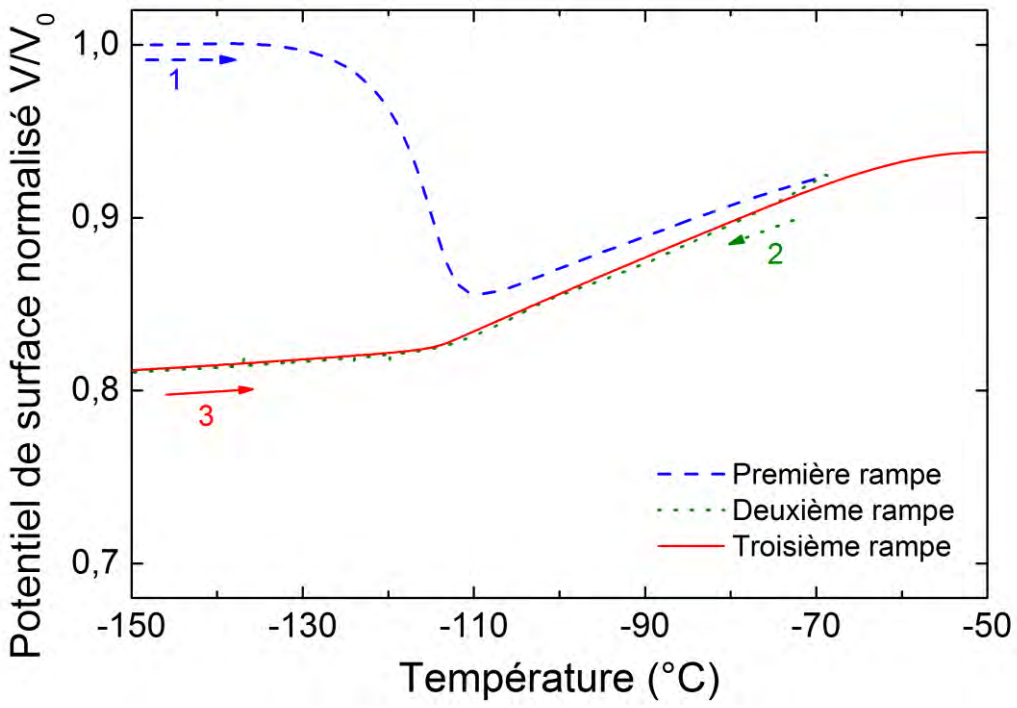

Figure III.17 – Rampes successives en RPTS au voisinage de T_g^{ACD} sur le matériau nominal.

Au cours de la rampe (1), la chute de potentiel à la transition vitreuse se produit à l'identique de la Figure III.16. En revanche, elle n'est plus observée lors des rampes (2) et (3), ce qui conforte l'hypothèse d'un phénomène d'orientation dipolaire : dès lors que les dipôles sont orientés (rampe (1)), leur orientation est maintenue par le champ $\boldsymbol{E}$ statique et intense.

Afin de déterminer l'influence d'un champ électrique plus intense sur l'orientation dipolaire, plusieurs expériences de RPTS ont été menées sur le même échantillon, en faisant varier l'amplitude du potentiel de surface initial V_0 entre $-315\ V$ et $-5\ kV$. Chacune de ces rampes, représentées en Figure III.18, a été menée jusqu'à la complète décharge de l'échantillon pour assurer une désorientation totale des dipôles au commencement de la suivante.

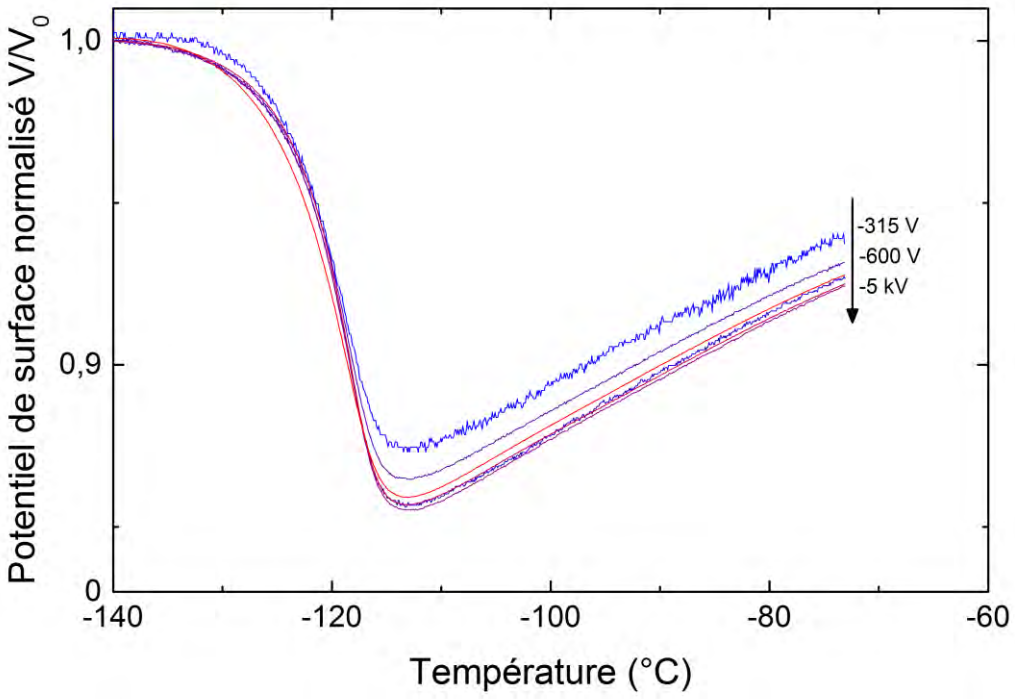

Figure III.18 – Influence de l'amplitude du potentiel de surface initial V_0 sur l'orientation dipolaire à la transition vitreuse du matériau nominal en RPTS.

Un phénomène de saturation de l'amplitude de la chute de potentiel (de 15 %) au passage de T_α^{RPTS} se produit pour les potentiels initiaux supérieurs à 1 kV en valeur absolue, soit un champ électrique de 6 10^6 $V.m^{-1}$. Ainsi, dans les conditions usuelles dans lesquelles la RPTS a été pratiquée, l'orientation dipolaire observable[35] est maximale dès le premier passage de la transition vitreuse.

Les rampes (2) et (3) de la Figure III.17 mettent en évidence une augmentation linéaire du potentiel de surface avec la température, de part et d'autre de T_α^{RPTS}. Cette augmentation n'est pas intuitive étant donné qu'aucune charge supplémentaire n'est apportée à la surface de l'échantillon au cours de l'expérience. Elle sera discutée en détail dans la partie III.2.2 (p : 80) de ce manuscrit. Enfin, les rampes (2) et (3) se superposent, traduisant des pertes diélectriques négligeables à l'échelle de l'heure dans cette gamme de températures. L'écart entre la rampe (1) et les rampes (2) et (3) au-delà de la marche de potentiel est significatif, d'autant qu'il n'est pas observé dans le cas de l'échantillon filtré. Il sera également discuté, dans la partie III.3.2.iii.b (p : 98).

III.2.1.iii.c Région 2 – écoulement des électrons activé par la température

Dans la région 2, le potentiel de surface des deux échantillons décroît de manière continue jusqu'à la décharge quasi complète de l'échantillon. Un processus de dissipation par transport des électrons de la surface vers le porte-échantillon relié à la masse électrique a donc nécessairement lieu.

[35] Il paraît impossible de déterminer si la contribution de l'orientation dipolaire à la chute de $V(T)/V_0$ concerne l'ensemble des dipôles de l'échantillon ou seulement une partie, plus proche de la face chargée.

La principale différence de comportement en RPTS entre les deux matériaux est la position du point d'inflexion du potentiel de surface : la présence des particules induit son décalage vers les hautes températures. En revanche, la décroissance qui le suit a une cinétique plus rapide que dans le cas du matériau filtré. Cette différence de comportement entre les deux matériaux s'explique par un phénomène de polarisation aux interfaces matrice/particules – le pic de pertes noyé dans le front de conductivité sur la surface de relaxation diélectrique nommé MWS sur la Figure III.12 – qui sera au cœur de la partie III.2.3.

III.2.2. Origine de la remontée de potentiel après le passage de la transition vitreuse en relaxation de potentiel thermo-stimulée

Sur le thermogramme complexe du matériau nominal en RPTS (Figure III.16), une augmentation linéaire du potentiel normalisé a été observée à la suite de la marche de potentiel causée par l'orientation dipolaire à la transition vitreuse. Les cyclages thermiques autour de T_g (Figure III.17) ont permis de s'affranchir de ce phénomène et ont mis en évidence une augmentation linéaire de $V(T)/V_0$ de part et d'autre de T_g, avec des pentes différentes. Ce comportement reproductible est contrintuitif puisqu'aucune charge électrique supplémentaire n'a été apportée à la surface de l'échantillon au cours de l'expérience : l'augmentation du potentiel ne peut donc pas s'expliquer par une augmentation de la charge surfacique.

III.2.2.i. Modélisation de l'échantillon en condensateur plan

En considérant l'échantillon comme un condensateur plan, sa capacité $C(T)$ s'exprime en fonction de la partie réelle de la permittivité diélectrique $\varepsilon'(T)$ du matériau, de l'aire $S(T)$ et de l'épaisseur $l(T)$ de l'échantillon comme suit :

$$C(T) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon'(T) S(T)}{l(T)} \tag{III.5}$$

Dans la configuration d'étude en RPTS (une face à la masse), la différence de potentiel entre les deux faces $\Delta V(T)$ est égale au potentiel de surface $V(T)$ et vaut :

$$V(T) = \frac{Q(T)}{C(T)} = \frac{Q(T) l(T)}{\varepsilon_0 \varepsilon'(T) S(T)} \tag{III.6}$$

où $Q(T)$ est la quantité de charges accumulée sur la face supérieure.

En passant par le logarithme népérien et en la différentiant, l'équation (III.6) devient :

$$\frac{dV(T)}{V(T)} = \frac{d\left(\frac{Q(T)}{S(T)}\right)}{\frac{Q(T)}{S(T)}} - \frac{d\varepsilon'(T)}{\varepsilon'(T)} + \frac{dl(T)}{l(T)} \tag{III.7}$$

Ainsi, la variation relative du potentiel de surface dépend au premier ordre des variations de la densité surfacique de charges $\rho_s = Q/S$, de la permittivité relative du matériau et de l'épaisseur de l'échantillon.

Dans le référentiel de l'échantillon, on considère que la charge totale Q est uniformément répartie sur l'échantillon grâce à une feuille de diffusion[36], et qu'elle est constante au cours de l'expérience (en négligeant les phénomènes de conduction électrique). C'est son aire S qui évolue, par la dilatation thermique latérale de l'échantillon. A l'inverse, une sonde de potentiel sans contact est influencée par une zone $S_{sondée}$ constante (de l'ordre de $20\ mm^2$ [208]) sur laquelle une quantité de charges $Q_{sondée}$ est présente et évolue au cours de l'expérience par la dilatation thermique latérale de l'échantillon. On a alors $Q/S = Q_{sondée}/S_{sondée} = \rho_s$, la densité surfacique de charges. L'utilisation de cette grandeur permet de s'affranchir de l'étude séparée des variations de la charge sondée et de l'aire de l'échantillon avec la température.

Dans la partie III.2.1.iii.b (p : 77), la Figure III.18 mettait en évidence un effet de saturation de l'orientation dipolaire α pour des champs électriques d'intensité supérieure à $6\ 10^6\ V.m^{-1}$. Cette condition de saturation est maintenue pendant la remontée de potentiel discutée ici ($\forall T, |V(T)| > 4\ kV$) : l'orientation des dipôles α est maximale (à une température donnée) sur la durée de l'expérience. La contribution de la densité de charges surfaciques peut alors être négligée dans l'équation (III.7), qui, dérivée par rapport à la température, devient :

$$\frac{\frac{dV(T)}{V(T)}}{dT} = -\frac{\frac{d\varepsilon'(T)}{\varepsilon'(T)}}{dT} + \frac{\frac{dl(T)}{l(T)}}{dT} = -\frac{\frac{d\varepsilon'(T)}{\varepsilon'(T)}}{dT} + \alpha_l \qquad \text{(III.8)}$$

où α_l est le coefficient de dilatation thermique linéaire du matériau.

III.2.2.ii. Influence de la dilatation thermique

Comme le montrent les thermogrammes de dilatométrie[37] en Figure III.19, le coefficient de dilatation thermique linéaire prend deux valeurs différentes selon que la température est inférieure ou supérieure à $-105\ °C$: c'est une manifestation mécanique de la transition vitreuse du matériau. Elle survient avec $+12\ °C$ d'écart par rapport à T_g^{ACD} du fait de l'emploi d'échantillon plus massifs (plusieurs grammes), entraînant une inertie thermique importante lors de la mesure de dilatométrie.

De surcroît, en RPTS, l'augmentation de la entraîne une diminution de la densité $N(T)$ de dipôles observés par la sonde de potentiel température – par la dilatation thermique dans les trois dimensions de l'espace. Le matériau étudié étant amorphe, il est isotrope et son coefficient de dilatation thermique volumique est donc égal à $3\alpha_l$, de sorte que :

$$\frac{\frac{dN(T)}{N(T)}}{dT} = -3\alpha_l \qquad \text{(III.9)}$$

[36] Cette hypothèse a été confirmée expérimentalement par des balayages en RPI.

[37] Mesures réalisées par J. Loubens avec un analyseur thermomécanique commercialisé par la société TA Instruments.

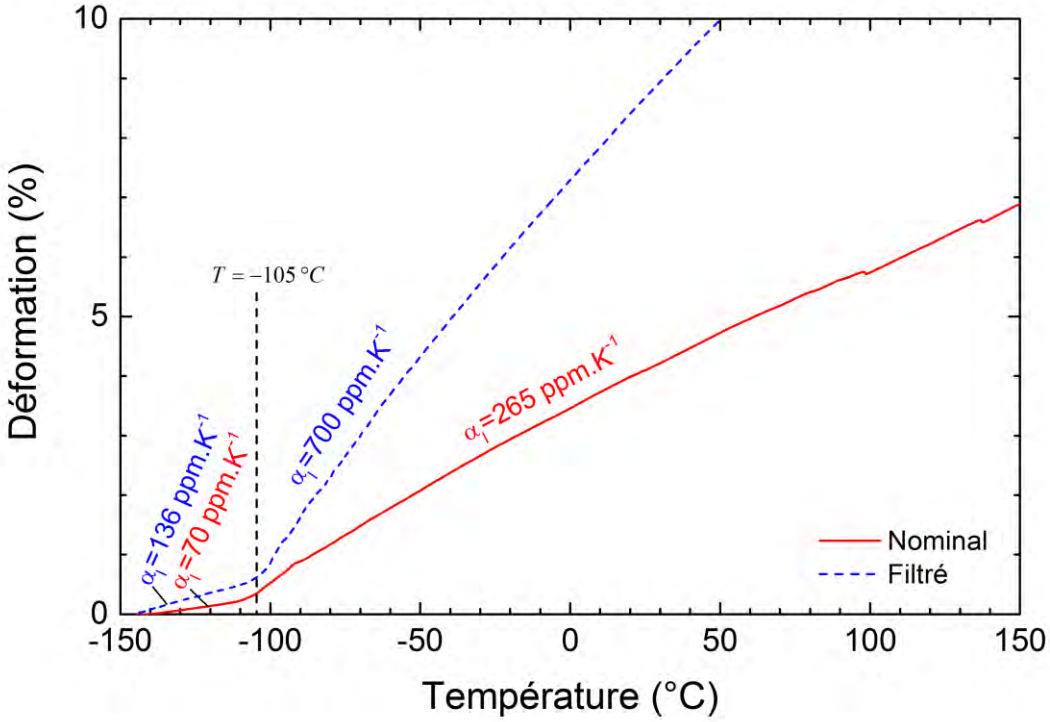

Figure III.19 – Thermogrammes de dilatométrie des matériaux nominal et filtré.

Tableau III.4 – Pentes de la remontée de potentiel consécutive au passage de la transition vitreuse du matériau nominal en RPTS, et coefficients de dilatation thermique linéaire associés.

	$d(V/V_0)/dT$ $(10^{-6}\ K^{-1})$	α_l $(10^{-6}\ K^{-1})$
$T < T_g$	425	70
$T > T_g$	2510	265

III.2.2.iii. Mobilité moléculaire et influence sur la polarisabilité

Si l'on considère, en première approximation, que le champ électrique local est égal au champ $\boldsymbol{E}$ appliqué en RPTS[38], alors :

$$\varepsilon'(T) - 1 = \alpha(T)\, N(T) \tag{III.10}$$

et donc, en passant au logarithme népérien et en différentiant :

$$\frac{d\varepsilon'(T)}{\varepsilon'(T) - 1} = \frac{d\alpha(T)}{\alpha(T)} + \frac{dN(T)}{N(T)} \tag{III.11}$$

Cette approximation permet de séparer l'influence de la densité $N(T)$ de dipôles sondés (variable expérimentale en RPTS) de la variation de la polarisabilité $\alpha(T)$ des dipôles par l'action de l'agitation moléculaire (intrinsèque au matériau).

[38] Cette approximation peut être justifiée dans une certaine mesure par l'intensité élevée du champ électrique appliqué, et par le phénomène de saturation de l'orientation dipolaire, décrit dans la partie III.2.1.iii.b.

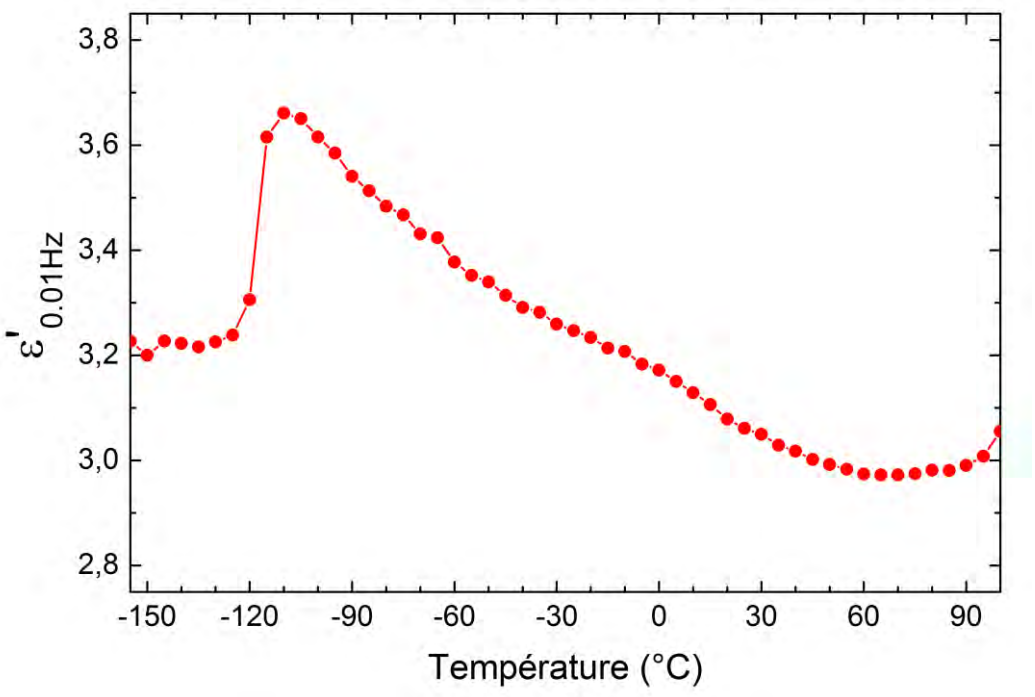

Figure III.20 – Thermogramme de la permittivité relative du matériau nominal obtenu en SDD à 10^{-2} *Hz.*

Les mesures en SDD (10^{-2} Hz) de $\varepsilon'(T)$ du matériau nominal sont reportées en Figure III.20. Contrairement à la RPTS, l'échantillon est contraint entre deux électrodes métalliques. Par conséquent, la densité de dipôles sondés $N(T)$ reste constante quelle que soit la température ; les valeurs de permittivité dépendent alors principalement de la polarisabilité des dipôles :

$$\frac{d\varepsilon'_{SDD}(T)}{\varepsilon'_{SDD}(T)-1} \approx \frac{d\alpha(T)}{\alpha(T)} \tag{III.12}$$

III.2.2.iii.a Lorsque $T < T_{\alpha}^{RPTS}$

En dessous de T_{α}^{RPTS}, la polarisabilité moléculaire varie très peu car la mobilité moléculaire est très faible. Ainsi, sur la Figure III.20, la variation de la polarisabilité α est négligeable sur la gamme de températures $[-155; -120\ °C]$. Seule la dilatation thermique, qui contrôle $N(T)$, a une incidence significative sur le potentiel électrostatique de surface en RPTS. Dans ce cas, l'équation (III.8) devient :

$$\frac{\frac{dV(T)}{V(T)}}{dT} \approx -\frac{\frac{dN(T)}{N(T)}}{dT} + \alpha_l \approx 4\alpha_l \approx 280\ 10^{-6}\ K^{-1} \tag{III.13}$$

Suite à ce raisonnement, la pente obtenue est du même ordre de grandeur que la pente mesurée en RPTS, de $425\ 10^{-6}\ K^{-1}$.

III.2.2.iii.b Lorsque $T > T_{\alpha}^{RPTS}$

Au-dessus de T_{α}^{RPTS}, la polarisabilité moléculaire diminue avec la température du fait de l'agitation moléculaire. D'après la Figure III.20, cette diminution relative semble linéaire, de pente $-1240\ 10^{-6}\ K^{-1}$. Par ailleurs, la contribution la dilatation thermique à la variation de $V(T)$ est toujours de $4\alpha_l$ (voir l'équation (III.13)).

Dans ce cas, l'équation (III.8) devient :

$$\frac{\frac{dV(T)}{V(T)}}{dT} = -\frac{\frac{d\alpha(T)}{\alpha(T)}}{dT} + 4\alpha_l \approx 2300\ 10^{-6}\ K^{-1} \qquad \text{(III.14)}$$

De nouveau, la pente calculée est proche de la pente mesurée en RPTS ($2500\ 10^{-6}\ K^{-1}$). Ainsi, malgré les hypothèses simplificatrices des calculs précédents, la dilatation thermique et l'agitation moléculaire semblent être les principaux mécanismes expliquant les augmentations de $V(T)/V_0$ observées en Figure III.16 et en Figure III.17 (affranchies de l'orientation dipolaire). Cette démarche a également été menée avec le matériau filtré ; les résultats obtenus sont tout aussi cohérents avec les pentes mesurées en RPTS.

III.2.3. Caractérisation du comportement thermique de la conductivité électrique du matériau

Du fait de l'influence mutuelle de la température et du temps, et de la relaxation MWS, la RPTS ne permet pas de caractériser la conductivité associée au transport de charges. Malgré des durées expérimentales bien plus élevées, les techniques isothermes ne sont pas impactées par l'effet de rampe en température.

III.2.3.i. Spectroscopie diélectrique dynamique

L'équation (II.28) lie la conductivité électrique complexe σ^* à la permittivité diélectrique complexe ε^*. La SDD permet donc d'étudier la réponse fréquentielle isotherme de $\sigma'(f)$, la partie réelle de la conductivité électrique complexe des matériaux étudiés.

III.2.3.i.a Spectres de conductivité isothermes

En Figure III.21 sont représentés trois spectres isothermes de $\sigma'(f)$ issus de mesures en SDD sur trois échantillons – un nominal, un filtré et un au taux de particules de 28 $\%_m$.

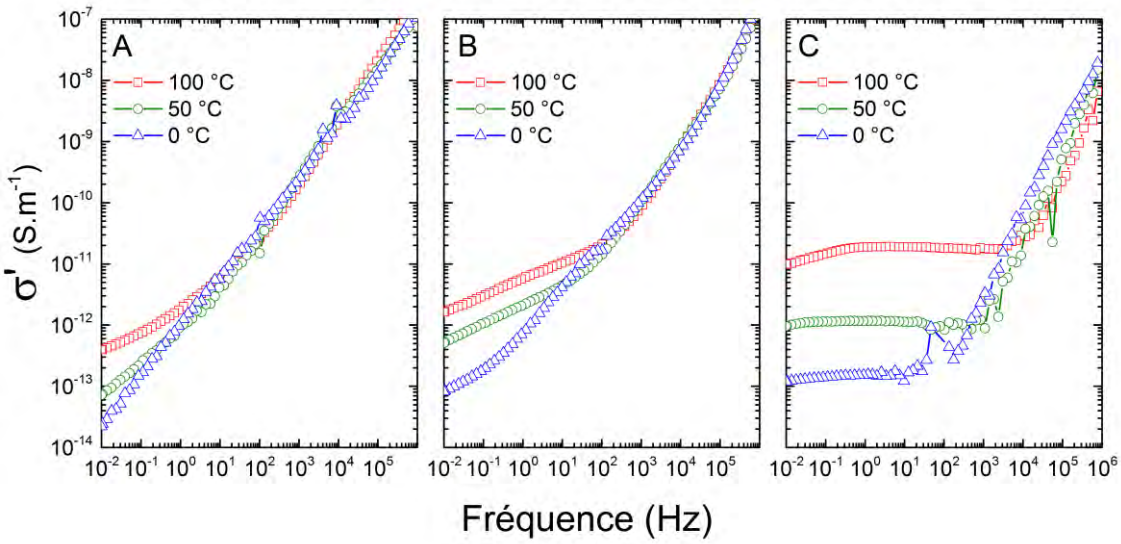

Figure III.21 – Trois spectres de conductivité isothermes (0, +50 et +100 °C) obtenus en SDD pour : (A) un échantillon nominal, (B) un échantillon au taux de particules de ~28 $\%_m$, et (C) un échantillon filtré.

La loi universelle établie par Jonscher (voir partie I.3.4.i.a, p : 24) est observée sur tous ces spectres, sous la forme d'une droite de pente unitaire (exposant $n \approx 1$) à suffisamment haute fréquence. Dans le cas de l'échantillon filtré (voir Figure III.21(C)), des plateaux indépendants de la fréquence (dits DC) sont observés à basse fréquence. Leur étendue fréquentielle ainsi que la valeur de conductivité associée croissent avec la température. Ces plateaux sont la manifestation d'un transport de charges purement dissipatif, *i.e.* sans stockage d'énergie, théoriquement sans impact sur $\varepsilon'(f)$. Les spectres de $\varepsilon'(f)$ et $\varepsilon''(f)$ à $+100\ °C$ sont représentés pour les trois matériaux en Figure III.22.

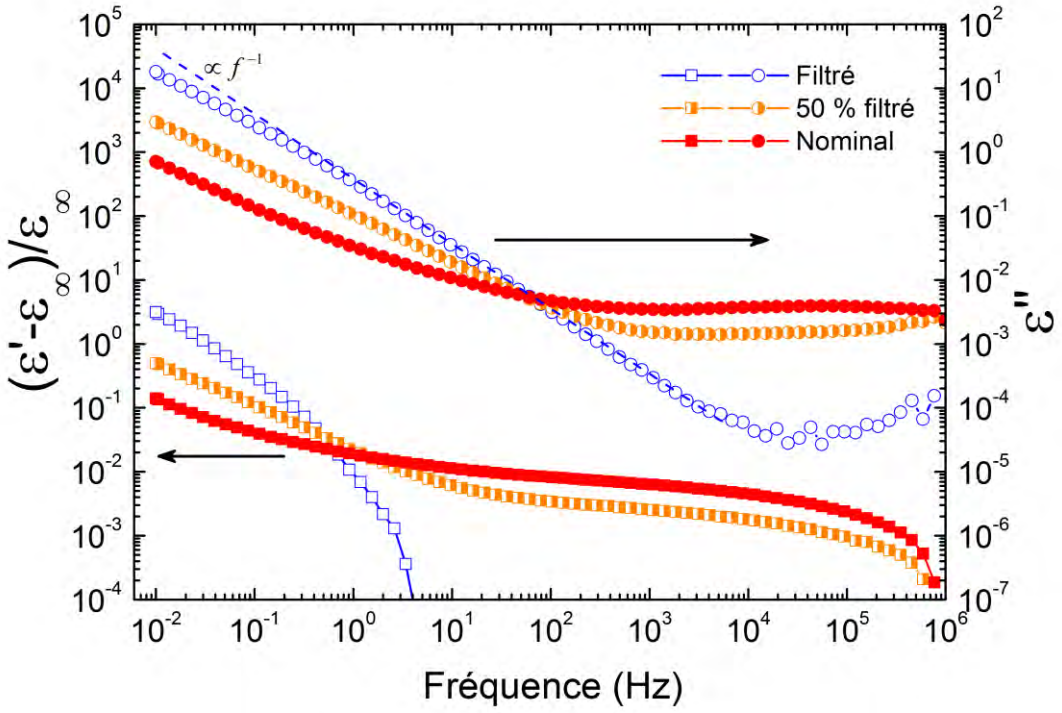

Figure III.22 – Spectres $\varepsilon'(f)$ et $\varepsilon''(f)$ des matériaux nominal et filtré à $T = +100\ °C$. Le nombre de décades sur chaque échelle est le même afin de pouvoir comparer les pentes des lois de puissance.

Dans le cas du matériau filtré, sur la gamme de fréquences $[10^0; 10^4\ Hz]$, on observe conformément à la théorie que :

- l'évolution de ε' par rapport à sa valeur à haute fréquence $\varepsilon_\infty \approx \varepsilon'(10^{-6}\ Hz)$ est négligeable car inférieure à 1 %,
- $\varepsilon''(f) \propto f^{-1}$ (droite matérialisée en pointillés sur la Figure III.22).

Cependant, sur la gamme $[10^{-2}; 10^0\ Hz]$, $\varepsilon'(f)$ subit une augmentation d'un facteur 4 : $\varepsilon'(10^6\ Hz) \approx 2.2$ tandis que $\varepsilon'(10^{-2}\ Hz) \approx 9.2$. En parallèle, sur la même gamme de fréquences, $\varepsilon''(f)$ dévie de la droite de pente -1. Ce comportement est dû à un phénomène de polarisation aux électrodes (ou polarisation interfaciale), qui se manifeste d'autant plus que le matériau est bon conducteur [97, p. 91]. Des charges électriques accumulées aux interfaces électrodes/échantillon forment une polarisation macroscopique de l'échantillon.

La mise en évidence de ce phénomène de polarisation aux électrodes [97, p. 84] est donnée par l'analyse de la partie imaginaire de $\sigma^*(f)$, dont les spectres isothermes sont représentés en Figure III.23. En effet, on observe une augmentation de $\sigma''(f)$ aux basses fréquences à $+100\,°C$ dans le cas du matériau filtré (voir l'encart en Figure III.23 (C)). Les spectres de $\sigma''(f)$ des échantillons comportant des particules ne présentant pas ce comportement, la polarisation interfaciale peut être négligée pour ces matériaux.

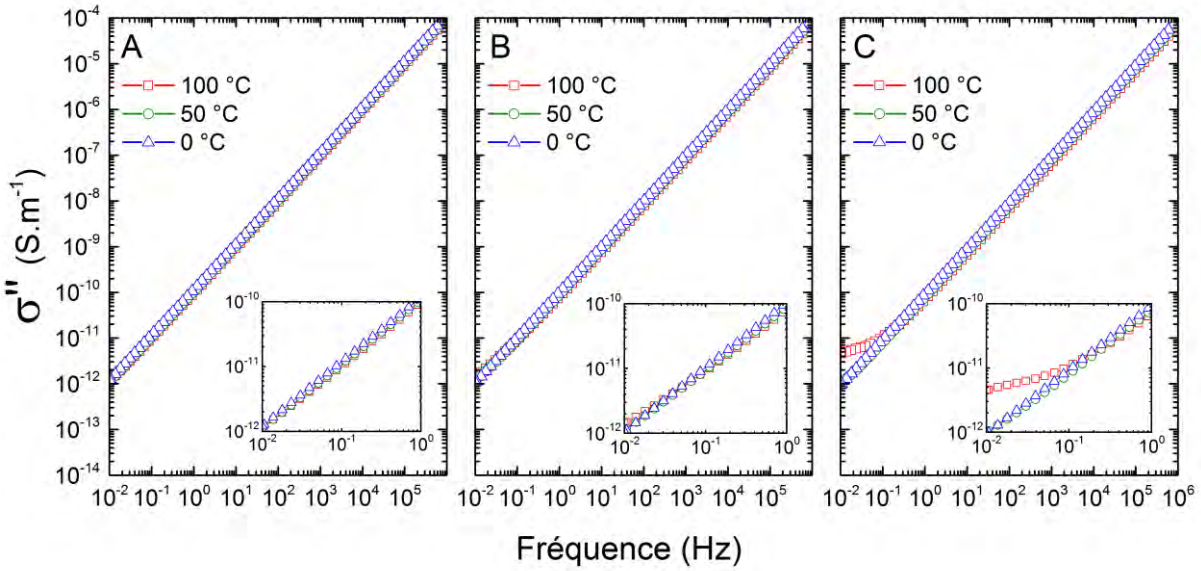

Figure III.23 – Composante imaginaire de $\sigma^*(f)$ pour les trois isothermes des trois échantillons présentées en Figure III.21.

Contrairement à ceux du matériau filtré, les spectres isothermes de $\sigma'(f)$ des échantillons nominal et renforcé en particules à hauteur de $\sim 28\,\%_m$ ne présentent pas de plateau DC à basse fréquence (voir Figure III.21 (A) et (B)). Les particules incorporées à ces matériaux induisent à la fois une diminution de la valeur de $\sigma'(10^{-2}\,Hz)$ et une dépendance fréquentielle, traduisant l'existence d'une composante conservative de la conductivité. L'influence des particules sur $\sigma'(f)$ sera discutée dans la partie III.3.2.ii (p : 95) de ce manuscrit. Dans le formalisme de la permittivité diélectrique, en Figure III.22, les spectres des échantillons renforcés semblent observer des lois de puissance fractionnelles (voir partie I.3.4.i.b, p : 25). De plus, $\varepsilon'(f) - \varepsilon_\infty$ et $\varepsilon''(f)$ ont les mêmes pentes, vérifiant ainsi le critère énergétique de Jonscher (voir équation (I.15)), et donc l'application de la loi universelle sur toute la gamme de fréquences.

III.2.3.i.b Diagramme d'Arrhenius $\sigma_{DC}(1000/T)$

La conductivité mesurée sur les plateaux aux basses fréquences du matériau filtré correspond à la valeur de $\sigma_{DC}(T)$. Afin de mettre en évidence la dépendance de la conductivité électrique à la température, elle a été reportée sur un diagramme d'Arrhenius présenté en Figure III.24. La conductivité DC du matériau filtré obéit à une loi d'Arrhenius sur la gamme de températures $[-70; +100\,°C]$. En deçà de $-60\,°C$, le plateau DC n'est plus observé sur la gamme de fréquences $[10^{-2}; 10^{6}\,Hz]$, tandis que $+100\,°C$ est l'isotherme la plus élevée de l'ensemble des mesures. L'énergie d'activation de cette loi vaut $E_a = (0.39 \pm 0.01)\,eV$, et son préfacteur exponentiel $\sigma_\infty = (1.1 \pm 0.4)10^{-6}\,S.m^{-1}$.

Dès lors que des particules sont incorporées au matériau, aucun plateau DC n'est observé. Il est donc impossible d'estimer des valeurs de $\sigma_{DC}(T)$ dans ces matériaux à partir des mesures de SDD.

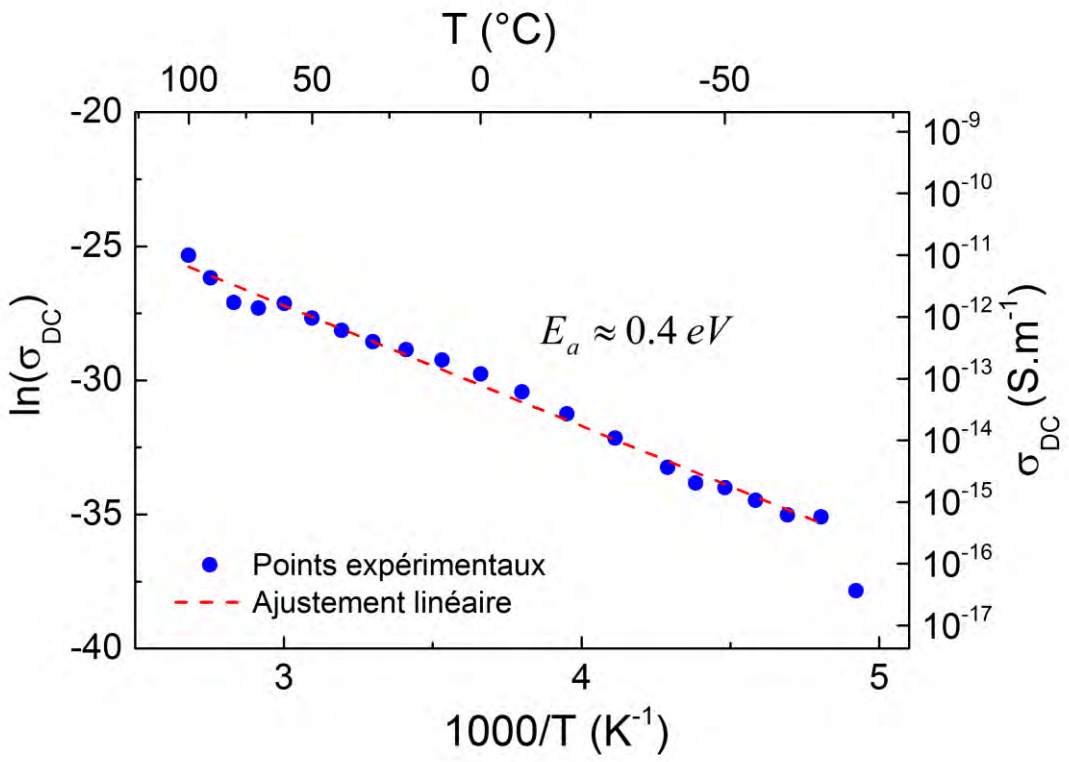

Figure III.24 – Diagramme d'Arrhenius de σ_{DC} du matériau filtré à partir des mesures en SDD.

III.2.3.ii. Relaxation de potentiel isotherme

Afin de pallier à l'impossibilité de mesurer σ_{DC} du matériau nominal en SDD, la relaxation de potentiel isotherme (RPI) a été utilisée, car il s'agit d'une technique à champ électrique statique. Le matériau filtré a également été analysé en RPI dans le but de comparer les résultats obtenus avec les deux techniques.

III.2.3.ii.a Détermination de $\sigma_{DC}(T)$ en relaxation de potentiel isotherme

Les courbes de relaxation du potentiel de surface normalisé $V(t)/V_0$ des matériaux nominal et filtré apparaissent respectivement en Figure III.25 et en Figure III.27. La représentation tdV/dt a été choisie[39] pour l'extraction des constantes de temps de relaxation $\tau_{RPI}(T)$; ces transformations sont représentées en Figure III.26 et en Figure III.28.

Dans le cas du matériau nominal, les pics $td(V/V_0)/dt$ sont semblables pour toutes les isothermes étudiées. Leur amplitude est de l'ordre de $1/e \approx 0.37$, indiquant une décroissance quasi exponentielle.

[39] L'ajustement par une exponentielle étirée (KWW) a des performances beaucoup plus dépendantes du matériau et des conditions expérimentales (et notamment du potentiel initial). D'autre part, l'ajustement par une exponentielle double produit systématiquement deux constantes de temps, dont les origines physiques sont difficiles à justifier, particulièrement dans le cas du matériau filtré.

À l'opposée, l'allure et l'amplitude des pics $td(V/V_0)/dt$ du matériau filtré évoluent avec la température. En revanche, leur aire, par définition proportionnelle à la valeur absolue de la chute de potentiel $|V(t \to \infty) - V_0|$ [182], est conservée.

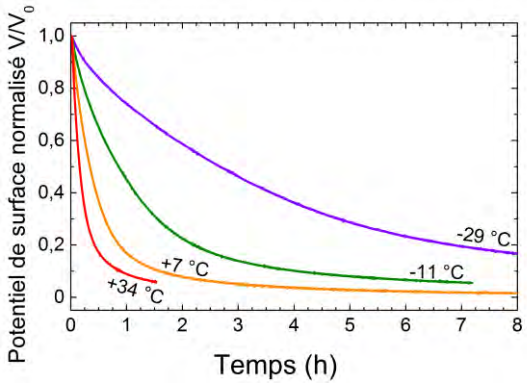

Figure III.25 – Courbes de relaxation isothermes de $V(t)/V_0$ du matériau nominal en RPI.

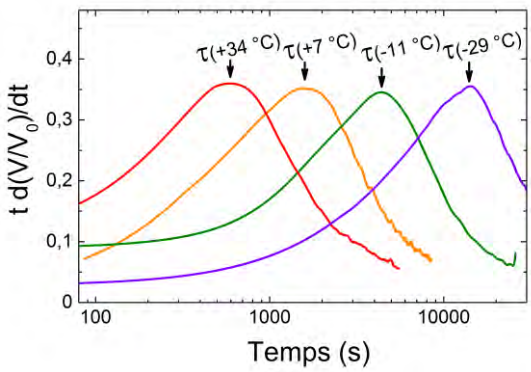

Figure III.26 – Transformations tdV/dt des relaxations isothermes en Figure III.25.

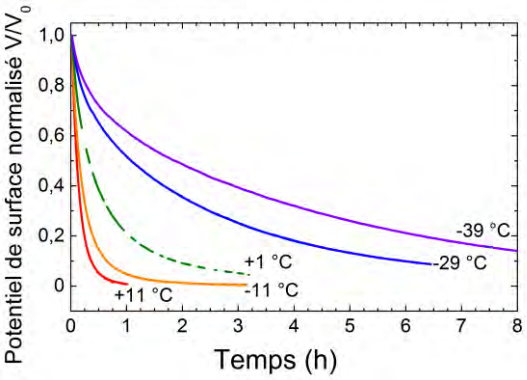

Figure III.27 – Courbes de relaxation isothermes de $V(t)/V_0$ du matériau filtré en RPI.

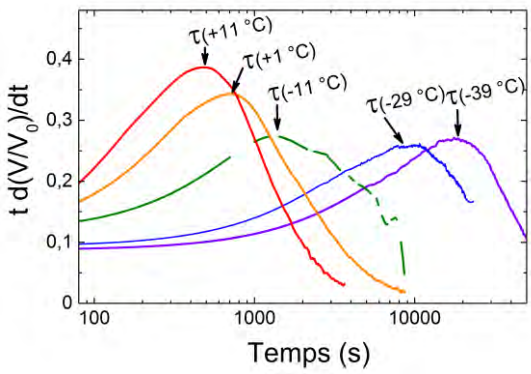

Figure III.28 – Transformations tdV/dt des relaxations isothermes en Figure III.27.

III.2.3.ii.b Diagramme d'Arrhenius de σ_{DC} en relaxation de potentiel isotherme

Afin de calculer $\sigma_{DC}(T)$, les constantes de temps $\tau_{RPI}(T)$ ont été associées aux valeurs de $\varepsilon'(T)$, mesurées en SDD à 10^{-2} Hz, grâce à l'équation (III.15).

$$\sigma_{DC}(T) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon'(T)}{\tau_{RPI}(T)} \tag{III.15}$$

En Figure III.29 sont reportées les valeurs de $\sigma_{DC}\left(\frac{1000}{T}\right)$ du matériau filtré mesurées en RPI et en SDD, ainsi que celles du matériau nominal, mesurées en RPI uniquement.

Dans le cas du matériau filtré, les deux techniques déterminent des énergies d'activation de σ_{DC} d'environ 0.4 eV (voir Tableau III.5). Les facteurs pré-exponentiels sont également du même ordre de grandeur. L'incertitude sur ce dernier paramètre, plus importante en RPI, est imputable à la gamme de températures restreinte. En effet, la cinétique de relaxation de $V(t)$ est trop lente aux basses températures (la décharge dure plus de 24 heures, dépassant l'autonomie du réservoir d'azote liquide) et trop rapide aux hautes températures (la décharge dure quelques minutes et une partie significative de l'information est perdue pendant le positionnement de la sonde de potentiel).

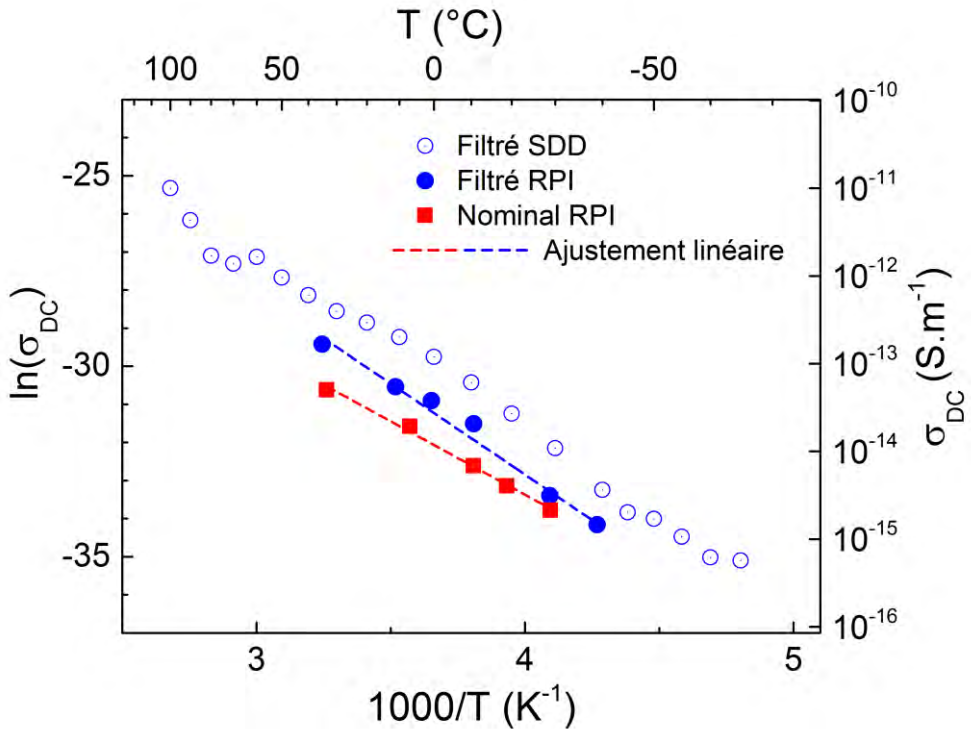

Figure III.29 – Diagramme d'Arrhenius de $\sigma_{DC}(1000/T)$ des matériaux nominal (RPI) et filtré (RPI et SDD).

Tableau III.5 – Paramètres des lois d'Arrhenius de σ_{DC} de la Figure III.29.

	Filtré en SDD	**Filtré en RPI**	**Nominal en RPI**
$\boldsymbol{E_a}$ $(\boldsymbol{eV})$	0.39 ± 0.01	0.41 ± 0.03	0.33 ± 0.02
$\boldsymbol{\sigma_\infty}$ $(\boldsymbol{S.m^{-1}})$	$(1.1 \pm 0.4)10^{-6}$	$(1.1 \pm 1.1)10^{-6}$	$(1.5 \pm 0.9)10^{-8}$

Étant données les conditions expérimentales très différentes de ces deux techniques, leur corrélation est satisfaisante[40]. En effet, la SDD est pratiquée à pression atmosphérique avec des tensions alternatives de l'ordre du volt, tandis que la RPI est pratiquée sous vide secondaire avec des tensions statiques de plusieurs kilovolts.

Dans le cas du matériau nominal, $\sigma_{DC}(T)$ obéit également à une loi d'Arrhenius d'énergie d'activation $E_a \approx 0.33\ eV$, et de facteur pré-exponentiel $\sigma_\infty \approx 1.5\ 10^{-8}\ S.m^{-1}$. Les écarts avec le matériau filtré seront discutés dans la partie III.3.2.ii.b (p : 97) de ce manuscrit.

III.2.3.iii. Contribution de la conductivité de surface

Les conductivités mesurées en SDD et en RPI peuvent être associées à des mécanismes volumiques et/ou surfaciques, le courant s'établissant alors sur les bords de l'échantillon. Sous vide, il est généralement admis que la conduction de surface est très atténuée par rapport à sa valeur en présence d'une atmosphère susceptible d'interférer avec les premières couches atomiques du matériau [209].

[40] A notre connaissance, une telle corrélation entre SDD et RPI n'a jamais été mise en évidence.

Un film ($e \approx 150\ \mu m$) de matériau nominal d'aire $75 \times 75\ mm^2$ a été réalisé. Un diaphragme de $1.5\ mm$ de diamètre a été placé entre l'échantillon et le canon à électrons, de sorte que les électrons soient déposés dans un cercle de $30\ mm$ de diamètre, au centre de l'échantillon[41]. Au début de l'expérience, l'échantillon, porté à $-150\ °C$ a été chargé jusqu'à obtenir $V_0 \approx -4\ kV$ au centre de l'échantillon : un balayage isotherme de la sonde le long de la largeur de l'échantillon, passant par son centre (position : $37.5\ mm$), est représenté en bas de la Figure III.30. La température de l'échantillon a ensuite été augmentée et stabilisée, par pas de $5\ °C$, et un balayage a été effectué à chaque nouvelle isotherme (Figure III.30).

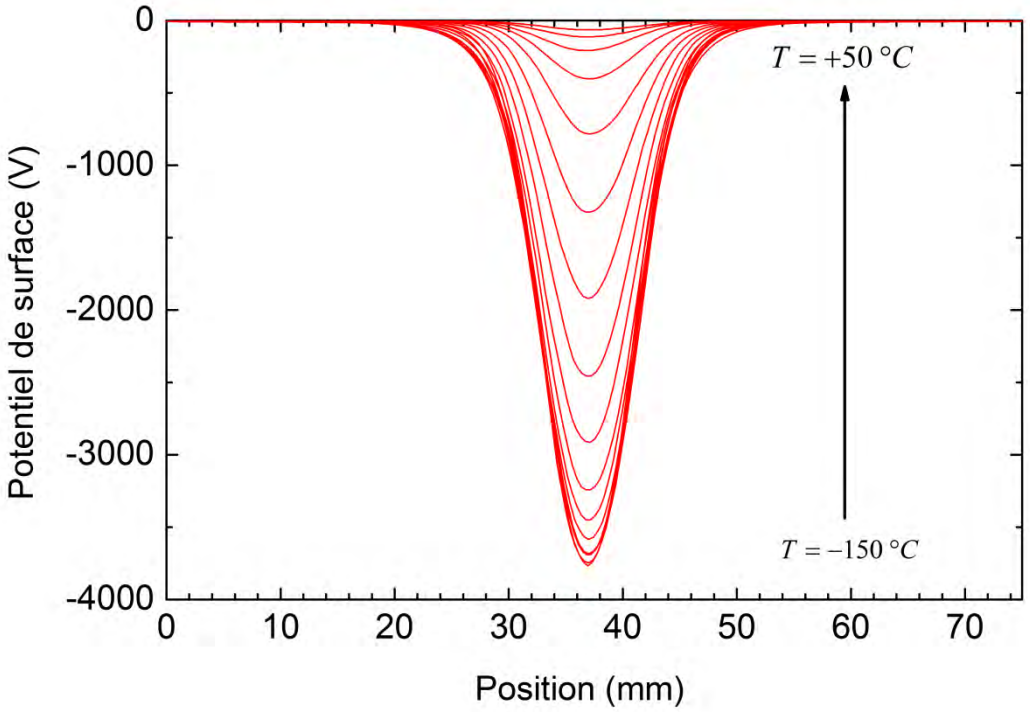

Figure III.30 – Balayages isothermes successifs en RPI sur un échantillon nominal de grande dimension chargé en son centre à l'aide d'un diaphragme.

A l'instar d'une expérience de RPTS, le potentiel de surface de l'échantillon décroît au fil des augmentations de la température, traduisant la dissipation de la charge de surface. Cependant, le profil du potentiel n'évolue pas entre le balayage initial et le dernier balayage, associé à la décharge quasi complète de l'échantillon. En présence d'un phénomène de conduction surfacique significatif, les électrons se seraient distribués latéralement sur la surface de l'échantillon. On peut donc conclure que la conductivité de surface est négligeable sous vide et sous champ électrique intense.

Les conductivités mesurées en SDD sur l'échantillon filtré sont supérieures de moins d'un ordre de grandeur à celles obtenues en RPI. La différence d'atmosphère au cours de la mesure, respectivement sous air et sous vide, pourrait expliquer en partie cet écart.

[41] L'aire de la zone irradiée est donc petite devant celle de l'échantillon.

III.3. Discussion

III.3.1. Nature de l'interaction matrice/particules

L'analyse calorimétrique diatherme a montré (Figure III.10) que l'incorporation de particules de quartz α et d'oxyde de fer dans la matrice polysiloxane avait une incidence négligeable sur la T_g du matériau réticulé final. Il en est de même pour les paramètres d'ajustement VFT du mode α en spectroscopie diélectrique dynamique (Figure III.15). En revanche, l'analyse mécanique dynamique a montré une différence de T_α^{AMD} de 2 $°C$ entre les matériaux nominal et filtré (Figure III.11).

III.3.1.i. Module mécanique sur le plateau caoutchoutique

Les particules jouent un rôle de renfort mécanique. En effet, le module mécanique conservatif sur le plateau caoutchoutique (mesuré en AMD à $T = +30\ °C$, avec une force axiale de compression de $650\ gf \approx 6.4\ N$) du matériau nominal est environ quatre fois supérieur à celui du matériau filtré (voir Figure III.31). Seules des liaisons matrice/particules peuvent expliquer cette différence. Puisque ces liaisons ont une influence négligeable sur les manifestations enthalpique et diélectrique de la transition vitreuse, elles ne sont probablement pas majoritairement de type covalent. Étant données les affinités de composition chimique entre la silice et la matrice polysiloxane, la liaison hydrogène pourrait expliquer le renforcement mécanique observé en AMD.

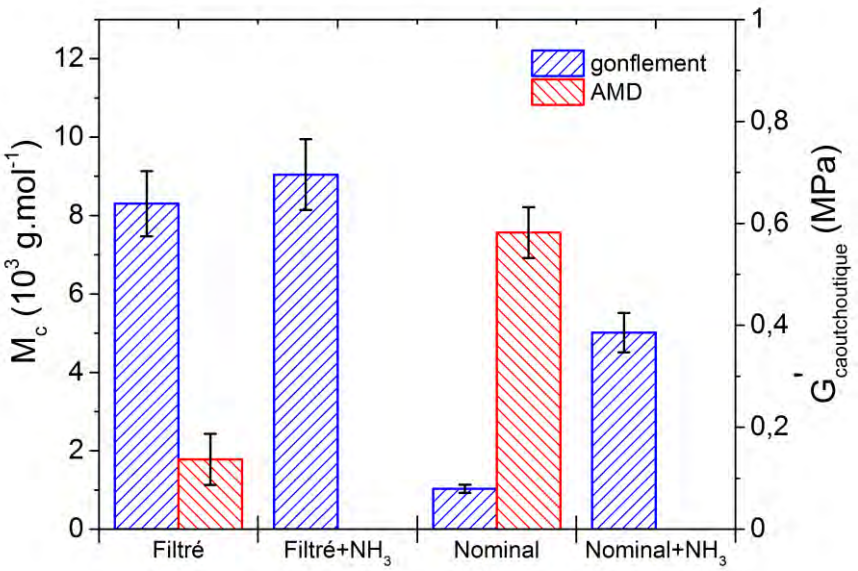

Figure III.31 – Valeurs de M_c obtenues par les tests de gonflement et G' obtenues en AMD (à 30 $°C$) pour les matériaux filtré et nominal.

III.3.1.ii. Tests de gonflement

Des tests de gonflement ont été mis en œuvre afin de caractériser l'influence de la liaison hydrogène sur la densité de réticulation apparente du matériau nominal.

III.3.1.ii.a Gonflement dans le toluène

Tout d'abord, des tests de gonflement standards dans le toluène ont été réalisés sur deux échantillons : un nominal et un filtré.

Dans le cas du matériau nominal, les masses initiale et gonflée ont été corrigées en considérant que seule la matrice polysiloxane est sujette au gonflement (soit 41 $\%_m$ de l'échantillon, voir la partie III.1.2.i, p : 63) : la masse des particules a été calculée et soustraite aux masses mesurées. En s'affranchissant ainsi de la masse des particules, la densité du matériau filtré – soit 0.986 – a été employée dans la formule de Flory-Rehner, pour les deux matériaux.

Les masses molaires M_c entre nœuds de réticulation obtenues sont représentées sur la Figure III.31, dans les catégories « filtré » et « nominal ». Celle du matériau filtré est environ cinq fois supérieure à celle du matériau nominal, ce qui est cohérent avec les observations en AMD. En effet, l'équation (III.16) lie M_c au module conservatif G' d'un élastomère à l'état caoutchoutique [210, p. 72] :

$$G' \approx \frac{\rho RT}{M_c} \tag{III.16}$$

avec ρ la masse volumique du matériau, R la constante des gaz parfaits et T la température.

Ainsi, si $M_c(filtré)/M_c(nominal) \approx 5$ alors $G'(nominal)/G'(filtré) \approx 5$. Avec les modules mesurés en AMD, ce rapport est proche de 4, ce qui constitue un accord qualitatif entre les deux techniques qui sollicitent le matériau de manière radicalement différente. Par ailleurs, une incertitude supplémentaire est introduite par les calculs de M_c du matériau nominal, et plus particulièrement l'approximation consistant à soustraire la masse des particules aux masses mesurées, et à considérer ensuite un matériau de la même densité que le matériau filtré.

III.3.1.ii.b Gonflement dans un mélange toluène/ammoniaque

Polmanteer et Lentz [211] ont développé un protocole de test de gonflement visant à séparer de manière réversible les éventuels ponts hydrogène liant les particules de silice et la matrice d'élastomères silicones[42]. Ce protocole, depuis réutilisé par plusieurs équipes [158], [212], consiste à ajouter au solvant initial (toluène) une solution d'ammoniaque concentrée. Les molécules d'ammoniac NH_3 s'immiscent aux interfaces, jouant un rôle de plastifiant. Le reste de la démarche expérimentale et analytique est inchangée : mesure de la masse des échantillons gonflés et calcul de M_c. Ce protocole a été mis en pratique sur des échantillons nominaux et filtrés ; les résultats apparaissent en Figure III.31 dans les catégories « $nominal + NH_3$ » et « $filtré + NH_3$ ». L'incidence de l'ajout d'ammoniaque sur le module mécanique des échantillons ne peut pas être aisément observée en AMD en configuration plateaux parallèles.

Dans le cas du matériau filtré, la présence de molécules d'ammoniac dans le bain de gonflement a une influence limitée sur la valeur de M_c (les intervalles d'incertitude se recouvrent). En revanche, dans le cas du matériau nominal, le protocole modifié mène à une M_c cinq fois supérieure à celle obtenue dans le toluène uniquement ; elle s'approche ainsi significativement de celle du matériau filtré. Les molécules d'ammoniac ont dissocié une grande quantité de liaisons H dans l'échantillon nominal, menant à un gonflement plus important. Lorsque ces liaisons physiques ne sont plus à l'œuvre dans le matériau nominal, son comportement en gonflement tend vers celui de la matrice isolée, *i.e.* le matériau filtré.

[42] Les silanols ($Si - OH$) résiduels sur le réseau de la matrice forment des liaisons hydrogène avec les O des particules de silice. Inversement, d'éventuels $Si - OH$ de fonctionnalisation des particules de silice peuvent se lier avec les O du squelette du réseau de la matrice.

On peut donc raisonnablement conclure qu'une majorité des liaisons entre les particules de silice et la matrice polysiloxane sont des ponts hydrogène. Ainsi, l'effet composite produit par l'incorporation de particules dans le matériau nominal, qui se caractérise par une augmentation du module mécanique, serait principalement assuré par des liaisons de type physique. Néanmoins, à l'issue du processus de gonflement dans l'ammoniaque, $M_c^{nominal}$ reste sensiblement inférieure à $M_c^{filtré}$. Deux hypothèses peuvent expliquer la persistance de cet écart : l'existence d'une faible quantité de nœuds de réticulation matrice/particules dans le matériau nominal d'une part[43], et/ou une disruption non complète des ponts hydrogène suite à l'ajout d'ammoniaque d'autre part. La légère augmentation de T_α^{AMD} induite par la présence des particules pourrait alors être due à ces nœuds de réticulation, qui ne sont visibles ni en ACD, ni en SDD, mais qui contraignent la mobilité du réseau.

III.3.2. Influence des particules sur la conductivité aux basses fréquences du matériau nominal

Les comportements électriques du matériau nominal et de sa matrice isolée ont été caractérisés en spectroscopie diélectrique dynamique, en relaxation de potentiel isotherme et thermo-stimulée, et à l'aide des courants de dépolarisation. Les différences de comportement entre les deux matériaux sont imputables à la présence dans le matériau nominal de particules de silice et d'oxyde de fer. Cette partie présente des raisonnements à la croisée des différentes techniques, en vue d'expliquer l'influence de ces hétérogénéités sur les propriétés électriques du matériau nominal.

III.3.2.i. Identification du mécanisme de transport de charges prédominant dans la matrice polysiloxane

Le mécanisme de transport de charges à l'œuvre dans le matériau filtré, *i.e.* dans la matrice du matériau nominal, obéit à une loi d'Arrhenius ; son énergie d'activation est de l'ordre de $0.4\ eV$. Dans la littérature, ce type d'activation par la température est associé à plusieurs mécanismes de transport. Il est typique du *hopping* ionique dans les diélectriques inorganiques, mais est également associé au transport électronique, avec deux modèles reposant sur des mécanismes fondamentalement différents :

- le *Multiple-Trapping-and-Release* (MTR), qui suppose un transport par excitation vers les états de forte mobilité, considérés comme délocalisés ;
- le *hopping* entre plus proches voisins (*Nearest-Neighbour Hopping*, NNH) [68, p. 354], dont la composante associée à la probabilité de saut vers des états éloignés est négligeable.

III.3.2.i.a Transport électronique ou ionique ?

Il est impossible, à partir des résultats obtenus au cours de cette étude (et de manière générale dans la matière désordonnée [87]), de déterminer avec certitude la nature des porteurs de charge prédominants : pour simplifier, ions ou électrons. De surcroît, elle peut varier selon la gamme de températures étudiée. Cependant, quelques pistes émergent des résultats expérimentaux et semblent converger vers un transport de nature électronique.

[43] D'après Polmanteer [203], les interactions entre particules de silice et matrice PDMS sont majoritairement de type physique, avec quelques nœuds covalents dans le cas d'une polymérisation à haute température. On peut considérer que c'est le cas avec le matériau étudié ici.

En premier lieu, la conductivité DC du matériau filtré obéit à une loi d'Arrhenius sur une large gamme de températures au-dessus de sa transition vitreuse. Lorsque la conduction est ionique, elle implique un transport de masse chargée, requérant une mobilité moléculaire significative. Peu d'études sont disponibles concernant le comportement sur une large gamme de températures de la conductivité électrique de polymères amorphes au transport supposé ionique [213]–[215]. Dans le cas d'électrolytes polymères à conduction ionique[44], ou encore dans certaines résines époxy [77], elles mettent généralement en évidence une dépendance de type VFT plutôt qu'Arrhenius [75], systématiquement observée dans les conducteurs ioniques inorganiques.

En second lieu, l'énergie d'activation de la loi d'Arrhenius de σ_{DC} est d'environ $0.4\ eV$. Dans le cas des polymères à conductivité ionique avérée, elle est supérieure à l'eV suffisamment au-dessus de T_g[45], tandis qu'elle est généralement inférieure à l'eV dans le cas du transport électronique [216, p. 355]. Par exemple, elle est de l'ordre de $3.5\ eV$ dans le polychlorure de vinyle (PVC) [215], de $1.15\ eV$ dans le polyamide 6,6 [214], ou de $2.8\ eV$ dans le polyéthylène téréphtalate amorphe (PET) [215]. Dans le cas de l'élastomère silicone étudié, indépendamment de l'incorporation de particules dans la matrice polysiloxane, l'énergie d'activation suggère donc un transport électronique plutôt que ionique.

Enfin, pour deux échantillons similaires de matériau filtré, on a mesuré en SDD des conductivités supérieures à celles obtenues en RPI (voir Figure III.29), tandis que les énergies d'activation étaient les mêmes. La SDD est pratiquée à la pression ambiante d'environ $1\ atm \approx 10^3\ hPa$, tandis que la RPI est mise en œuvre dans une enceinte à la pression de $10^{-6}\ hPa$, ce qui représente un écart significatif de 9 ordres de grandeur. Saito *et al.* ont mis en évidence une diminution, avec l'application d'une force de compression, de $\sigma_{DC}^{ionique}$ du PVC et du PET, entre autres polymères à conduction ionique [215]. Ainsi, l'observation de conductivités plus importantes en SDD qu'en RPI s'oppose à l'hypothèse d'un transport ionique dans la matrice polysiloxane amorphe.

III.3.2.i.b Identification du mécanisme de transport électronique

En émettant l'hypothèse d'un transport d'électrons, deux mécanismes peuvent être à l'origine de l'activation thermique de la conductivité selon une loi d'Arrhenius : le *Multiple-Trapping-and-Release* (MTR) et le *Nearest-Neighbour Hopping* (NNH). Le premier postule un transport via des états délocalisés – dans un polymère, ces états ne peuvent éventuellement exister que le long du squelette de la chaîne principale – tandis que le second modélise le transport par des sauts (non quantiques, contrairement au *Variable-Range Hopping* de Mott) de proche en proche entre états localisés dans le *gap* de mobilité.

Dans le cas du MTR, l'énergie d'activation de la conductivité correspond à l'écart énergétique moyen $E_c - E_t$ entre le seuil de mobilité et les niveaux de pièges électroniques dans le *gap* de mobilité. Dans le cas du NNH, elle correspond à la barrière énergétique maximale d'une large distribution de barrières formant un chemin percolant dans le matériau [87]. Ces barrières élevées agissent comme des goulots d'étranglement par lesquels les porteurs doivent ponctuellement passer pour traverser l'échantillon.

[44] Il s'agit de composites à matrice polymère amorphe avec inclusion de sels métalliques assurant une source d'ions.

[45] Suffisamment au-dessus de T_g, un comportement VFT peut s'apparenter à et être ajusté convenablement par une loi d'Arrhenius.

Ainsi, les interprétations physiques respectives données à l'énergie d'activation de la conductivité DC ne sont pas fondamentalement différentes : il s'agit de l'énergie que le porteur de charge doit acquérir – par la température en l'occurrence – pour être libéré de l'emprise d'un état localisé.

Le désordre très important caractéristique des polymères met en doute l'existence même d'états délocalisés (qui par définition émergent de l'ordre de la matière à grande échelle), et oriente vers les modèles de *hopping*. Seuls ces derniers peuvent rendre compte du comportement universel de $\sigma'(\omega)$ observé en SDD [88], en particulier du fait que le même mécanisme soit à l'œuvre dans les régimes DC et AC[46] et du fait que l'universalité concerne autant les porteurs électroniques qu'ioniques – le transport de bandes étant inconcevable pour ces derniers.

On peut donc considérer que le mécanisme de transport de charges dans la matrice polysiloxane du matériau est le *Nearest-Neighbour Hopping* électronique. Dans le contexte de la théorie de la percolation [57], [217], les porteurs de charges se déplacent le long des chemins percolants (*i.e.* traversant la totalité du volume de l'échantillon) les plus favorables du point de vue énergétique. L'énergie d'activation de $0.4\ eV$ caractérise alors la plus haute barrière existant le long du plus favorable chemin percolant à travers l'échantillon [88].

III.3.2.ii. Influence des particules sur la conductivité électrique du matériau nominal

III.3.2.ii.a Disparition des plateaux DC sur $\sigma'(\omega)$

L'incorporation de particules dans la matrice polysiloxane s'accompagne de la disparition progressive des plateaux DC observés sur $\sigma'(f)$ en SDD sur le matériau filtré. Ils sont remplacés par des lois de puissance de la fréquence d'exposant de plus en plus élevés (voir Figure III.21).

Parallèlement, la Figure III.22 fait également apparaître, aux basses fréquences, de nouvelles lois de puissance sur $\varepsilon''(f)$ et sur $\varepsilon'(f)$. L'exposant de ces lois dépend de l'échantillon, mais est le même pour les deux composantes de la permittivité complexe, ce qui rappelle la *low frequency dispersion (LFD)* conceptualisée par Jonscher [85]. Ce comportement traduirait une dispersion aux basses fréquences des fonctions diélectriques par des processus de stockage de charges électriques fortement distribués en fréquences (et donc en temps de relaxation).

Dans le cas étudié ici, c'est la présence des particules – aux propriétés électriques différentes de celles de la matrice polysiloxane – qui induit cette dispersion. L'imagerie en microscopie électronique (Figure III.1) montre que ces particules ont des tailles très hétérogènes, ce qui pourrait expliquer la forte dispersion observée sur les fonctions diélectriques.

L'accumulation de porteurs de charges autour de ces hétérogénéités induit d'une part la diminution de la conductivité électrique par piégeage des porteurs, et d'autre part la formation d'une large distribution de macrodipôles, expliquant la dépendance fréquentielle de σ' aux basses fréquences, sans l'observation de modes de relaxation sur les composantes de $\varepsilon^*(f)$. En d'autres termes, une polarisation de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) s'établit autour des particules. Cependant, la distribution très étendue des temps de relaxations qui y sont associés fait qu'elle ne se

[46] La conductivité DC et la fréquence de coupure DC/AC ont la même activation par la température (critère de BNN, voir partie I.3.4.i.c, p : 26), ce qui implique théoriquement que le même mécanisme de transport de charges soit à l'œuvre dans les deux régimes.

manifeste pas sur $\varepsilon^*(f)$ avec les propriétés classiques d'un mode de relaxation, à savoir un pic de pertes sur $\varepsilon''(f)$ et un saut de permittivité sur $\varepsilon'(f)$.

Le mode de relaxation de MWS peut être deviné sur les thermogrammes à fréquence constante des pertes diélectriques $\varepsilon''(T)$ de l'échantillon nominal, en Figure III.32 (3). Il est à la fois large et superposé à la contribution de la conductivité DC aux pertes diélectriques, qui est visible dans le cas du matériau filtré en Figure III.32 (1) – le phénomène de polarisation aux électrodes s'y manifeste également aux plus hautes températures par une augmentation abrupte des pertes diélectriques. Logiquement, le mode MWS est moins important dans le cas de l'échantillon au taux de charges intermédiaire, tandis que les pertes associées au transport de charges sont plus élevées.

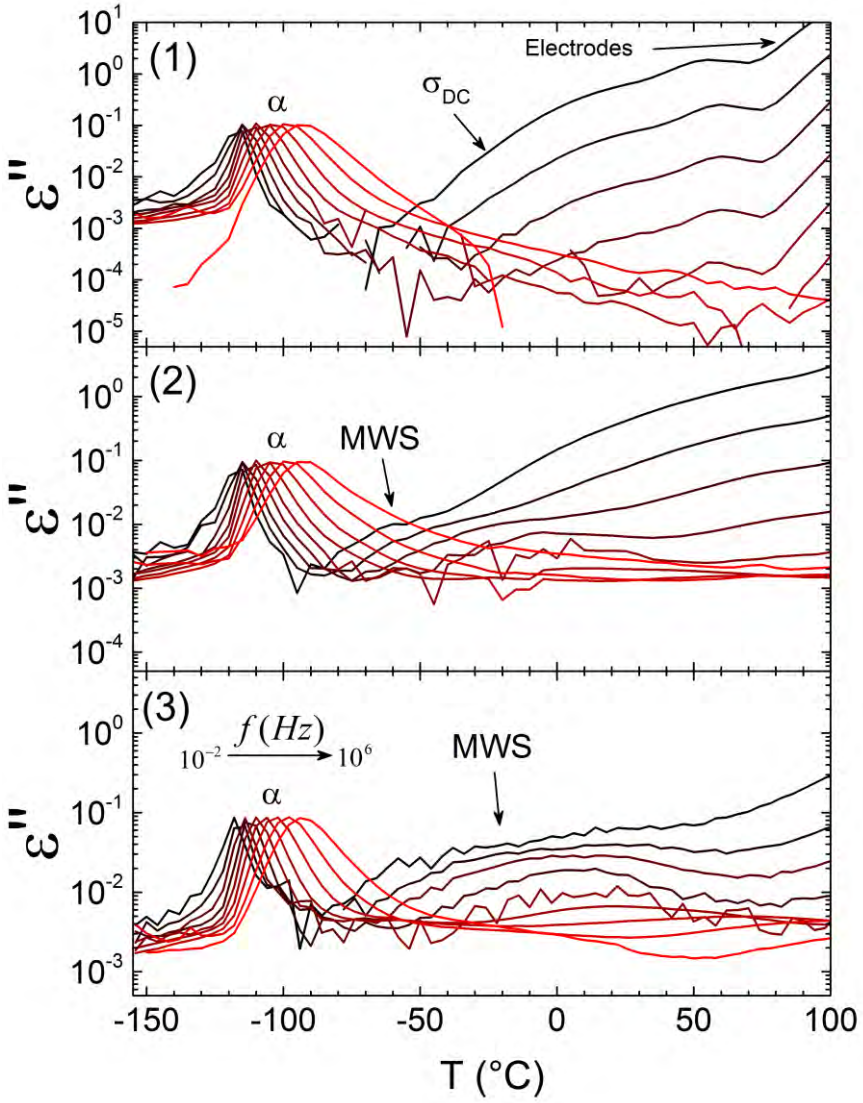

Figure III.32 – Thermogrammes isofréquences de $\varepsilon''(T)$ en SDD entre 10^{-2} et 10^{6} Hz à raison d'une courbe par décade pour les échantillons : (1) filtré, (2) au taux de charges de $\sim$28 $\%_m$ et (3) nominal.

Dans le cas du matériau nominal, il a été impossible de séparer le mode MWS de la conductivité et donc de l'ajuster convenablement à l'aide de l'équation d'Havriliak-Negami. De même, les tentatives de transformation de Kramers-Kronig, consistant à recalculer $\varepsilon''(f)$ à partir de $\varepsilon'(f)$ afin d'atténuer la manifestation de la conductivité DC, ont été infructueuses.

III.3.2.ii.b Influence sur l'énergie d'activation de σ_{DC}

La RPI (Figure III.29) a mis en évidence des dépendances de type Arrhenius des conductivités DC des matériaux nominal et filtré, avec des différences significatives :

- l'énergie d'activation de σ_{DC} du matériau nominal ($E_a^{nominal} \approx 0.33\ eV$), est environ 20 % inférieure à celle du matériau filtré ($E_a^{filtré} \approx 0.41\ eV$) ;
- deux ordres de grandeur séparent le facteur pré-exponentiel du matériau nominal ($\sigma_\infty^{nominal} \approx 1.5\ 10^{-8}\ S.m^{-1}$) de celui du matériau filtré ($\sigma_\infty^{filtré} \approx 1.1\ 10^{-6}\ S.m^{-1}$).

Par conséquent, la présence des particules réduit l'énergie d'activation et les valeurs des conductivités mesurées en RPI sur la gamme de températures expérimentales ($[-50, +30\ °C]$). Notons cependant qu'à $30\ °C$, seul un facteur 2 sépare les conductivités des deux matériaux.

Concernant la diminution de l'énergie d'activation de la conductivité DC avec l'incorporation de particules dans la matrice polysiloxane, deux hypothèses peuvent être avancées. Dans la première, l'ajout de particules induit une hétérogénéisation des sites électroniques localisés. Ces particules, fortement distribuées en tailles, pourraient induire l'existence de chemins percolants dont la plus haute barrière constitutive soit moins élevée que dans la matrice isolée. La seconde hypothèse part du principe que, comme dans le domaine fréquentiel (en SDD), l'établissement de la polarisation de MWS est indissociable du processus de transport de charges dans le domaine temporel (en RPI). Dans ce cas, la décroissance du potentiel observée en RPI serait la superposition temporelle de ces deux phénomènes et l'énergie d'activation mesurée une moyenne de leurs énergies d'activation. Cela impliquerait que l'énergie d'activation E_a^{MWS} associée à la polarisation MWS soit inférieure à l'énergie d'activation $E_a^{transport}$ du transport de charges. En considérant que $E_a^{transport}(nominal) = E_a^{transport}(filtré)$, alors $E_a^{MWS}(nominal)$ serait environ égale à $0.23\ eV$.

La diminution de σ_∞, et plus généralement des valeurs de $\sigma_{DC}(T)$, sur la gamme de températures de la RPI est également due à la présence des particules. Les porteurs de charge accumulés autours des particules, à l'origine de la polarisation de MWS, ne participent pas au transport ou bien sont retardés dans leur périple vers la masse électrique (mobilité plus faible) ; la conductivité électrique diminue donc [50, p. 55].

III.3.2.iii. Polarisation de Maxwell-Wagner-Sillars et techniques thermo-stimulées

En relaxation de potentiel thermo-stimulée (RPTS, voir Figure III.16), deux régions ont été définies, séparées par un point d'inflexion. La première inclut la manifestation diélectrique de la transition vitreuse et une remontée du potentiel de surface (discutée en III.2.2, p : 80). Des rampes successives dans cette région ont mis en évidence que la dissipation des charges de surface par transport était négligeable (Figure III.17). La seconde région est caractérisée par une diminution continue de $V(t)/V_0$ jusqu'à la décharge quasi-complète de l'échantillon. La conduction de surface ayant été expérimentalement estimée négligeable (Figure III.30), cette région traduit donc l'établissement d'un régime de dissipation volumique des charges. Dans le cas du matériau filtré, il s'agit uniquement de transport de charges, tandis que dans le cas du matériau nominal, la relaxation observée est une convolution des relaxations associées au transport et à l'établissement de la polarisation de MWS, mise en évidence précédemment en SDD.

III.3.2.iii.a Manifestation de la polarisation de MWS en relaxation de potentiel thermo-stimulée

En RPTS, les rampes successives au voisinage de la transition vitreuse ont confirmé le caractère dipolaire de la chute de potentiel observée à basse température sur le thermogramme complexe. Dans le cas du matériau filtré (voir Figure III.33), une fois la transition vitreuse franchie, et l'orientation dipolaire associée établie, toutes les rampes se superposent, ce qui indique qu'aucun autre phénomène n'entraîne de pertes diélectriques significatives. En revanche, dans le cas du matériau nominal, la première rampe ne se superpose pas avec les suivantes. La formation d'une large distribution de macrodipôles mise en évidence en SDD (Figure III.32 (3)) en est la cause. Une fois formés et orientés, ils sont la source d'un faible champ électrique dépolarisant. Ce champ dépolarisant peut expliquer la diminution progressive du potentiel de surface, au fur et à mesure de l'orientation des macrodipôles. Cette orientation a lieu sur une très large gamme de températures (au-delà du point d'inflexion vers la région 2) ; le processus de polarisation de MWS ne se manifeste donc pas sous la forme d'une chute de potentiel abrupte comme l'orientation des dipôles α.

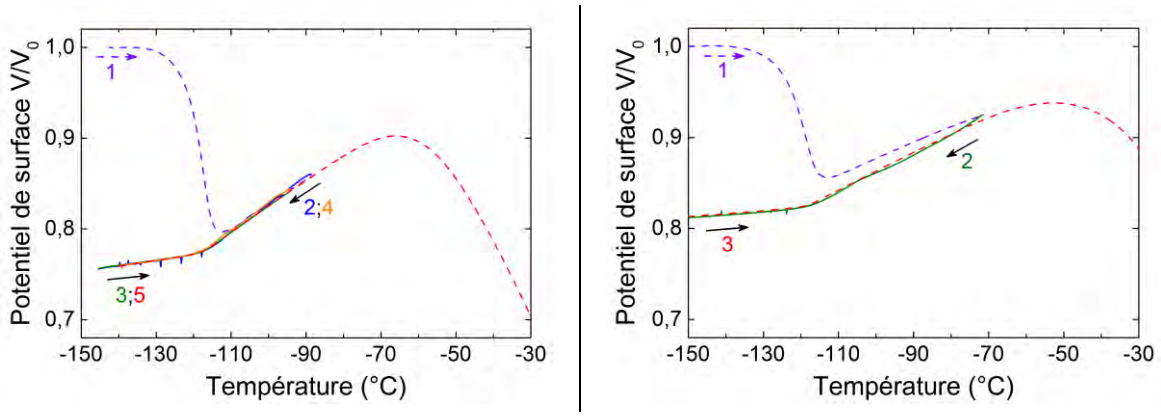

Figure III.33 – Rampes successives en RPTS au voisinage de la transition vitreuse du matériau filtré (gauche) et du matériau nominal (droite).

III.3.2.iii.b Corrélation des techniques thermo-stimulées et isothermes

La Figure III.34 réunit les thermogrammes du courant de dépolarisation en CTS ($f_{éq}^{CTS} \approx 3\ 10^{-2}\ Hz$), du potentiel de surface en RPTS ($f_{éq}^{RPTS} \approx 10^{-2}\ Hz$) et des pertes diélectriques ε'' en SDD (à $f = 10^{-2}\ Hz$) du matériau filtré. Les manifestations diélectriques de la transition vitreuse sont observées à la même température. Ce phénomène diélectrique isolé à basse température, utilisé comme référence, met en exergue la corrélation des trois techniques.

A $-63\ °C$, la courbe de relaxation de potentiel en RPTS subit une dernière inflexion, qui mène à terme à la décharge totale. Ce changement de sens de variation de $V(T)/V_0$ est amorcé au voisinage de $-70\ °C$ (repérée en pointillés sur la Figure III.34). Parallèlement, à cette même température, le courant de dépolarisation mesuré en CTS, affiché en échelle logarithmique[47], commence à augmenter. Il en est de même pour les pertes diélectriques isothermes, mesurées en SDD. L'augmentation de $\varepsilon''(T)$ est liée aux plateaux DC observés dans la partie III.2.3.i.a (p : 84) sur les

[47] L'échelle logarithmique amplifie les changements de comportement mais tasse leur amplitude relative. Ainsi, sur le même thermogramme CTS en échelle linaire (Figure III.14), il est clair que le pic ρ est d'intensité bien plus faible que le pic α, tandis qu'ils sont du même ordre de grandeur dans le cas du matériau nominal.

spectres de $\sigma'(f)$, sans manifestation conservative sur $\varepsilon'(f)$[48]. Aussi peut-on en déduire que le changement des comportements observés aux alentours de $-70\ °C$ en RPTS, CTS et SDD sont tous trois la manifestation du mécanisme de *hopping* électronique entre plus proches voisins.

En RPTS, le transport se traduit par un écoulement des électrons déposés à la surface de l'échantillon vers la masse électrique (le porte-échantillon) et via le volume (la conduction de surface a été jugée négligeable dans la partie III.2.3.iii, p : 89).

En CTS, il s'agit de porteurs de charges injectés lors de la polarisation à haute température, piégés dans le matériau lors de la trempe. Au cours de la remontée en température, ils sont libérés et certains sont collectés aux électrodes. Ce phénomène est un ordre de grandeur moins intense que la polarisation α, ce qui peut traduire une faible densité de pièges électroniques stables. D'autre part, la large distribution du pic ρ souligne l'hétérogénéité considérable des sites localisés dans la matrice polysiloxane, à l'image de la densité d'états accessibles quasi continue caractéristique de la matière désordonnée (voir Figure I.9, p : 16), ce qui conforte la thèse du *hopping*.

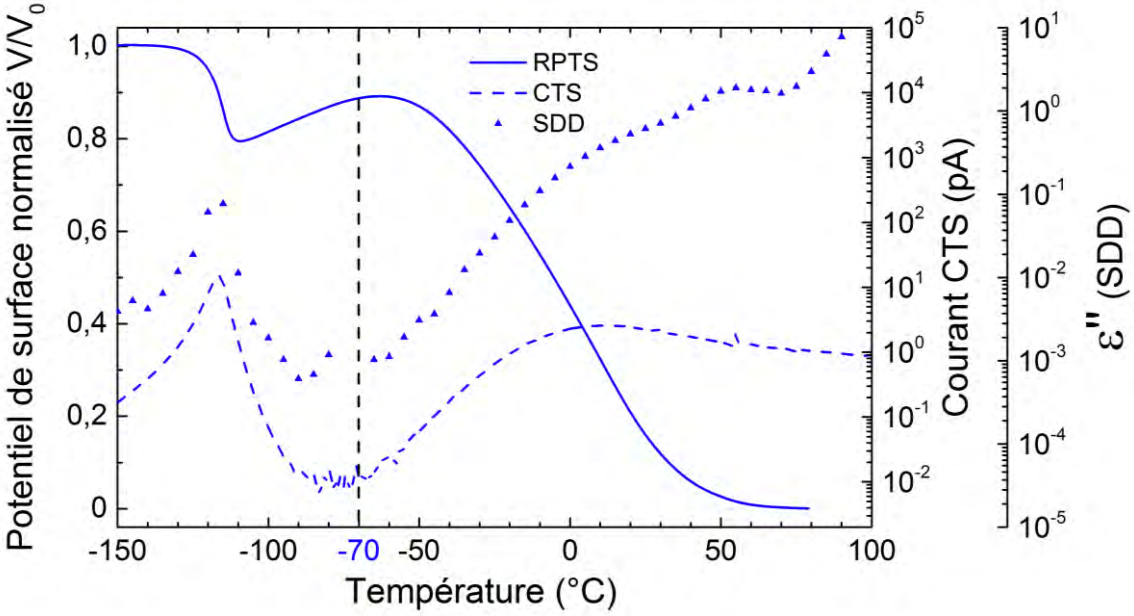

Figure III.34 – Superposition des thermogrammes thermo-stimulés (RPTS et CTS) et isotherme (SDD à 10^{-2} Hz) du matériau filtré.

Dans le cas du matériau nominal, en Figure III.35, les trois techniques font de nouveau apparaître la manifestation diélectrique de la transition vitreuse à la même température. En revanche, au-delà de $-70\ °C$, leur connexion est nettement moins évidente que dans le cas du matériau filtré, en raison du chevauchement de la polarisation de MWS et du transport de charges sur toute la gamme de températures. Sur le thermogramme de $\varepsilon''(T)$ en SDD à 10^{-2} Hz, on peut apprécier la prédominance du mode MWS sur la gamme approximative $[-80, +60\ °C]$. Cependant, son influence s'étend aux plus hautes températures, ce dont témoigne la dispersion observée aux basses fréquences sur les spectres de $\sigma'(f)$ en SDD (voir la partie III.2.3.i.a, p : 84).

[48] Exception faite du phénomène de polarisation aux électrodes à haute température, également visible sur la Figure III.34.

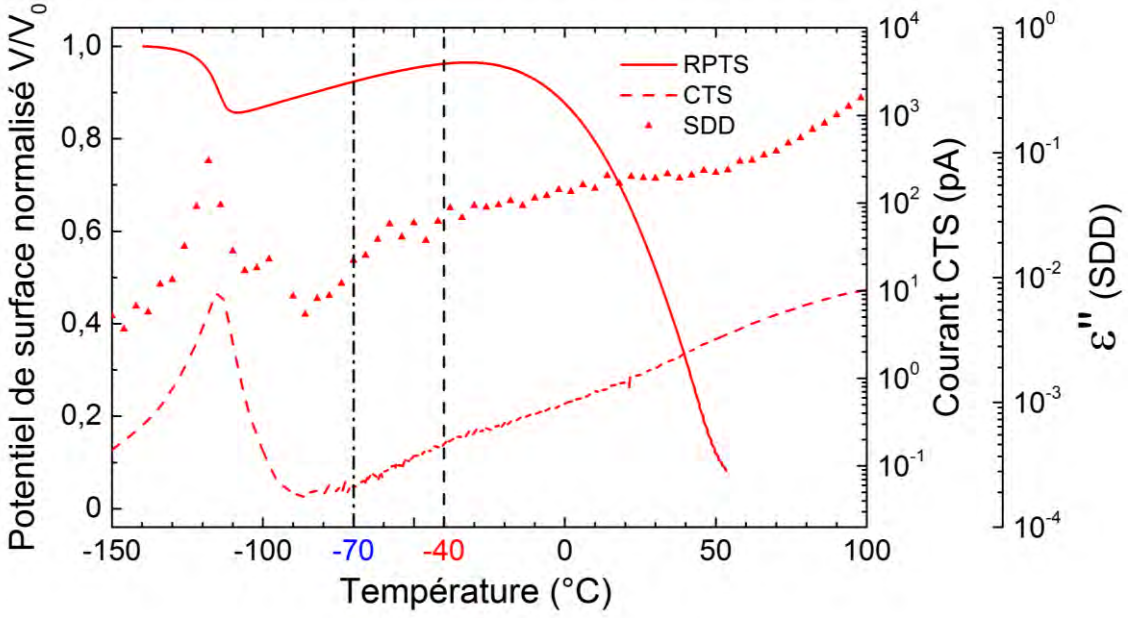

Figure III.35 – Superposition des thermogrammes thermo-stimulés (RPTS et CTS) et isotherme (SDD à 10^{-2} Hz) du matériau nominal.

Sur le thermogramme en CTS, le courant de dépolarisation augmente à partir de $-70\ °C$, ce qui correspond à l'établissement du transport de charges dans la matrice, *i.e.* le matériau filtré. Cependant, cette augmentation est plus lente et le maximum du pic survient aux environs de $116\ °C$, contre $11\ °C$ dans le matériau filtré. L'amplitude du pic ρ, similaire à celle du pic α et bien plus élevée que dans le cas du matériau filtré, atteste de la formation de nombreux sites électroniques localisés par l'incorporation des particules. De manière générale, les pics ρ augmentent avec la concentration d'additifs dans un matériau [186, p. 164]. Au cours de l'étape de polarisation, ces pièges sont occupés par des électrons, puis figés lors de la trempe. Lors de la remontée en température, deux processus antagonistes sont à l'œuvre. D'une part, les macrodipôles ainsi constitués se dépolarisent, engendrant un courant de dépolarisation au sens propre. D'autre part, ils se dissocient à mesure que l'élévation de la température permet aux électrons de s'en libérer, engendrant une contribution du transport de charges au courant mesuré en CTS.

En RPTS, le point d'inflexion est observé à $-32\ °C$ et débute aux environs de $-40\ °C$ (en pointillés sur la Figure III.35). Il correspond au moment où le processus de transport de charges devient prédominant devant l'orientation des macrodipôles MWS. Le décalage de $+30\ °C$ peut être vu comme le « délai » de constitution des macrodipôles par piégeage des électrons, ces derniers commençant dès $-70\ °C$ à se mouvoir significativement dans la matrice. Aux températures plus basses, la conductivité de la matrice est trop faible pour leur permettre de quitter les premiers micromètres de l'échantillon, les empêchant de s'accumuler significativement aux interfaces avec les particules de renfort et de former ainsi des macrodipôles aux effets mesurables sur les pertes électriques.

Dans ce contexte, il est cohérent d'observer une plus forte dépendance du matériau nominal à la vitesse de rampe en température que du matériau filtré. Les thermogrammes obtenus en RPTS sur les deux matériaux pour des rampes de $+3.2$ et $+4.2\ °C.min^{-1}$ sont reportés en Figure III.36.

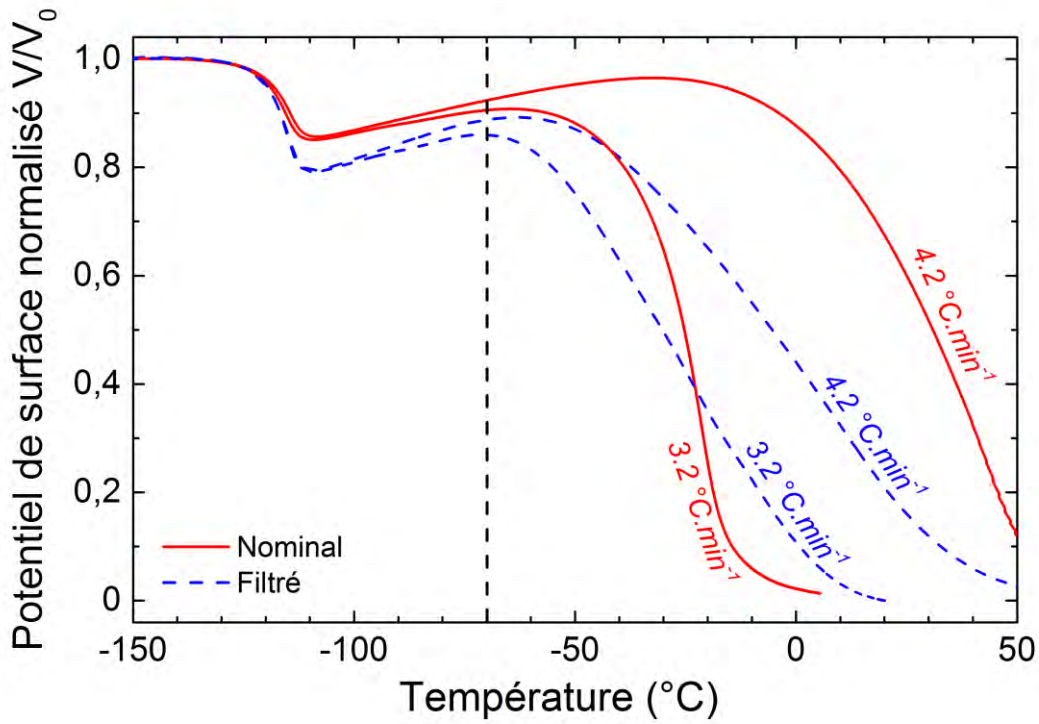

Figure III.36 – Influence de la vitesse de rampe en température sur le thermogramme complexe en RPTS des matériaux nominal et filtré.

La région 1 (en particulier la chute de potentiel à la transition vitreuse) est faiblement impactée par la variation de la vitesse de rampe, ce pour les deux échantillons. En revanche, dans le cas du matériau nominal, le point d'inflexion vers la région 2 est décalé de 32 $°C$ vers les hautes températures dans le cas de la rampe la plus rapide, alors que cet écart n'est que de 10 $°C$ dans le cas du matériau filtré. La cinétique de décharge est également impactée : elle est d'autant plus lente que la rampe est rapide.

Seul le mécanisme de *hopping* électronique est à l'œuvre dans le matériau filtré. L'influence de la vitesse de rampe est due au fait que dans l'intervalle de température ΔT, l'intervalle de temps Δt lors de la rampe de $+3.2\ °C.min^{-1}$ est environ 25 % supérieur à celui de la rampe de $+4.2\ °C.min^{-1}$. En d'autres termes, dès lors que le transport est activé à l'échelle macroscopique[49], d'autant plus de charges s'écoulent dans l'intervalle ΔT que la rampe est lente.

Dans le matériau nominal, la polarisation de MWS et le *hopping* électronique ont simultanément lieu, et sont tous deux sensibles à la vitesse de rampe en température. Au vu des tendances observées sur la Figure III.36, on peut penser que les comportements en RPTS des deux matériaux convergent pour des vitesses de rampe suffisamment faibles, et que la polarisation de MWS a une cinétique plus rapide que le transport de charges. Notons enfin que pour la vitesse de $+3.2\ °C.min^{-1}$, l'échantillon nominal est plus rapidement déchargé que l'échantillon filtré.

Au point d'inflexion, les interfaces matrice/particules sont probablement totalement occupées par des électrons. La libération de ces porteurs sous les effets cumulés de la température et du champ électrique bénéficie à la fois de l'énergie d'activation plus faible du matériau nominal (il

[49] L'échelle macroscopique signifie ici que les conséquences du mécanisme de transport sont mesurables avec les techniques utilisées dans cette étude.

existe des chemins percolants plus favorables que dans le matériau filtré) et du fait que ce processus s'initie à une température plus élevée à cause du retard induit par la polarisation de MWS. La valeur de la conductivité DC est donc plus importante que dans le matériau filtré quand les électrons peuvent traverser l'épaisseur de l'échantillon.

Les comportements électriques du matériau nominal et de sa matrice isolée ont été caractérisés. Les techniques isothermes (SDD et RPI) ont permis d'une part de proposer le *hopping* entre plus proches voisins comme mécanisme de transport dans la matrice, et d'autre part de mettre en évidence la coexistence d'un processus de polarisation MWS et du *hopping* dans le matériau nominal. Il paraît cependant impossible de séparer ces deux contributions interdépendantes : les électrons accumulés autour des particules forment des macrodipôles éphémères et hétérogènes polarisés sous l'effet du champ électrique appliqué, mais qui, dans le même temps, se dissocient sous l'action conjointe de la température et du champ électrique, par *hopping* dans la matrice. Les réponses thermostimulées (CTS et RPTS) des deux matériaux ont pu être expliquées à la lumière de ces deux mécanismes, ce qui a révélé la convergence inédite de toutes les techniques de caractérisation électrique employées.

IV. CARACTÉRISATION ET CORRÉLATION DES ÉVOLUTIONS DE LA STRUCTURE PHYSICO-CHIMIQUE ET DU COMPORTEMENT ÉLECTRIQUE DU MATÉRIAU SOUS IRRADIATION IONISANTE

Un état initial du matériau étudié a été défini dans le chapitre III, du point de vue de sa structure physico-chimique et de ses propriétés électriques (modes de relaxation dipolaire et transport de charges). L'élaboration d'échantillons de matrice polysiloxane isolée a permis de caractériser l'interaction entre la matrice et les particules de silice et d'oxyde de fer, ainsi que leur influence sur le transport de charges.

Ce chapitre traite des évolutions de la structure et des propriétés électriques du matériau après avoir été exposé à des fluences élevées de radiations ionisantes. Tout d'abord, le protocole de simulation expérimentale du vieillissement sera explicité. Puis, l'évolution de la structure physico-chimique sera caractérisée, afin de mettre en évidence les principaux mécanismes de vieillissement. Enfin, l'impact du vieillissement structural sur les propriétés électriques sera analysé, dans le but d'établir des relations structure/propriétés électriques. Comme précédemment, l'étude de la matrice isolée sera menée en parallèle du matériau nominal afin de mettre en évidence l'influence des particules sur les processus de vieillissement (structure et propriétés électriques).

IV.1. Mise en évidence des mécanismes de dégradation du matériau sous irradiation ionisante

IV.1.1. Simulation expérimentale du vieillissement

Le matériau étudié est soumis, dans ses applications spatiales, à l'environnement spatial géostationnaire de manière directe ou indirecte : lorsqu'il est utilisé en tant qu'adhésif, il est recouvert par au moins un autre matériau, ce qui modifie les flux de particules ionisantes qui l'atteignent. Les interactions entre les particules chargées de l'environnement spatial et le matériau sont évaluées en calculant le profil de dose ionisante dans l'épaisseur de l'adhésif.

IV.1.1.i. Estimation de la dose ionisante électronique en orbite géostationnaire

La dose ionisante est définie (voir l'équation (I.29)) comme le produit d'une fluence (nombre de particules par unité de surface) par le pouvoir d'arrêt massique, traduisant la perte d'énergie par unité de longueur d'une particule incidente le long de son parcours dans la matière. Pour estimer les doses ionisantes dans l'orbite géostationnaire, il faut donc connaître les flux de particules ionisantes qui y règnent, et comment elles interagissent avec le matériau étudié, en simulant le pouvoir d'arrêt du matériau. Le modèle IGE-2006 [11], basé sur des mesures de satellites, fournit les flux électroniques moyens[50] des électrons géostationnaires entre $1\ keV$ et $5.2\ MeV$ (voir la Figure I.3), mais le pouvoir d'arrêt massique électronique du matériau est inconnu.

IV.1.1.i.a Simulation du pouvoir d'arrêt massique du matériau

Le logiciel Casino [112] permet, par des méthodes statistiques de Monte-Carlo, de simuler le pouvoir d'arrêt massique d'un matériau homogène. En l'occurrence, la composition de la silice a été introduite dans Casino, associée à la densité du matériau nominal (1.4).

[50] Sur un cycle solaire de 11 ans. Les flux maximum et minimum peuvent également être obtenus.

Il s'agit d'une approximation ne prenant pas en compte la structure physico-chimique du polymère étudié, ni la présence d'hétérogénéités de quartz α et d'oxyde de fer[51]. Cependant, le facteur déterminant dans les interactions électron-matière est la masse des atomes constitutifs, la structure physico-chimique influant uniquement sur le nombre d'interactions (voir la partie I.4.2.ii, p : 32).

Lorsque la profondeur de pénétration de l'électron incident est plus importante que l'épaisseur de l'échantillon, la présence d'un substrat peut avoir une influence significative sur la dose reçue par le matériau superficiel. En effet, les électrons rétrodiffusés du substrat vers l'échantillon ont une nouvelle occasion d'interagir avec lui. Afin de prendre cet effet en compte, la configuration expérimentale d'un film de silicone de $150\ \mu m$ d'épaisseur collé sur un substrat d'aluminium a été utilisée dans Casino. La perte d'énergie en $keV.\mu m^{-1}$ d'un électron incident accéléré à $400\ keV$ vers la configuration expérimentale est représentée en Figure IV.1 (simulation de 10^4 électrons incidents). En annexe A.1 (p : 151) sont représentés les résultats de simulations similaires sans substrat, et avec un substrat en cuivre.

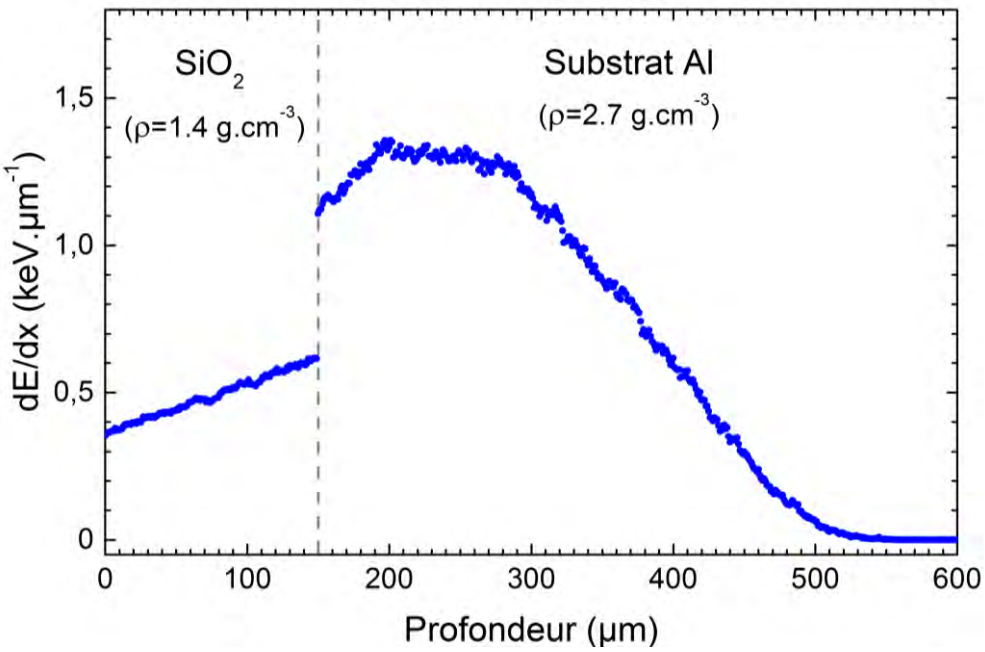

Figure IV.1 – Perte d'énergie d'un électron incident de $400\ keV$ *dans la configuration expérimentale (*10^4 *électrons simulés sous Casino).*

Dans la configuration expérimentale simulée sous Casino (Figure IV.1), la couche de silicone est directement exposée au flux d'électrons. Son pouvoir d'arrêt pour des électrons incidents de $400\ keV$ est, en moyenne sur l'épaisseur, de l'ordre de $0.5\ keV.\mu m^{-1}$. Le pouvoir d'arrêt massique, en unités du système international, vaut donc $\sim 7\ 10^{-14}\ J.m^3.kg^{-1}$. Il est environ 1.8 fois moins élevé au niveau de la surface exposée qu'à celui de la face au contact du substrat. En effet, le pic de Bragg n'est pas atteint dans la couche de silicone, ce qui engendre un profil croissant du pouvoir d'arrêt du matériau (voir la Figure I.18).

IV.1.1.i.b Profils de dose ionisante électronique en orbite géostationnaire

Sur l'orbite géostationnaire, les électrons sont répartis sur une large gamme d'énergies, et, comme le montre la Figure I.3, les moins énergétiques ont les flux les plus élevés.

[51] En particulier, les proportions relatives de particules de quartz et d'oxyde de fer sont inconnues.

Pour rendre compte de cette hétérogénéité des énergies et des flux, 22 simulations Casino ont été effectuées en faisant varier l'énergie des électrons incidents afin de couvrir la gamme $[1\ keV; 1\ MeV]$. Les pouvoirs d'arrêt dE/dx $(keV.\mu m^{-1})$ de ces simulations apparaissent, en fonction de la profondeur dans le matériau, en annexe A.2 (p :153).

Grâce au modèle IGE-2006, les flux électroniques monoénergétiques omnidirectionnels φ $(keV^{-1}.cm^{-2}.s^{-1}.sr^{-1})$ à ces énergies ont été obtenus. Un algorithme matriciel a ensuite été développé ; il consiste, sur chaque μm du matériau, à intégrer le produit $\varphi\ dE/dx$ sur toute la gamme d'énergies des électrons incidents. Les grandeurs obtenues, après transposition dans le système international, sont les débits de dose omnidirectionnels $(Gy.s^{-1}.sr^{-1})$, en fonction de la profondeur. Les débits de dose vus par le demi-angle solide $(Gy.s^{-1})$, correspondant à l'exposition d'une surface plane aux flux omnidirectionnels, sont obtenus en multipliant ces derniers par 2π (voir annexe A.2, p :153). Finalement, la dose (Gy) est le produit du débit de dose par la durée d'irradiation.

Les profils de dose ainsi obtenus pour des durées de 1, 5, 10 et 15 ans en orbite géostationnaire sont représentés en traits pleins sur la Figure IV.2. Les électrons de faible énergie, aux flux les plus élevés, pénètrent peu profondément dans le matériau : c'est ce qui explique la forte dose déposée sur les premiers μm du matériau. Ce phénomène est amplifié par l'interaction des protons, peu pénétrants mais bien plus énergétiques. Ils ne sont pas pris en compte dans les calculs précédents car le logiciel Casino ne permet pas de simuler les pouvoirs d'arrêt protoniques.

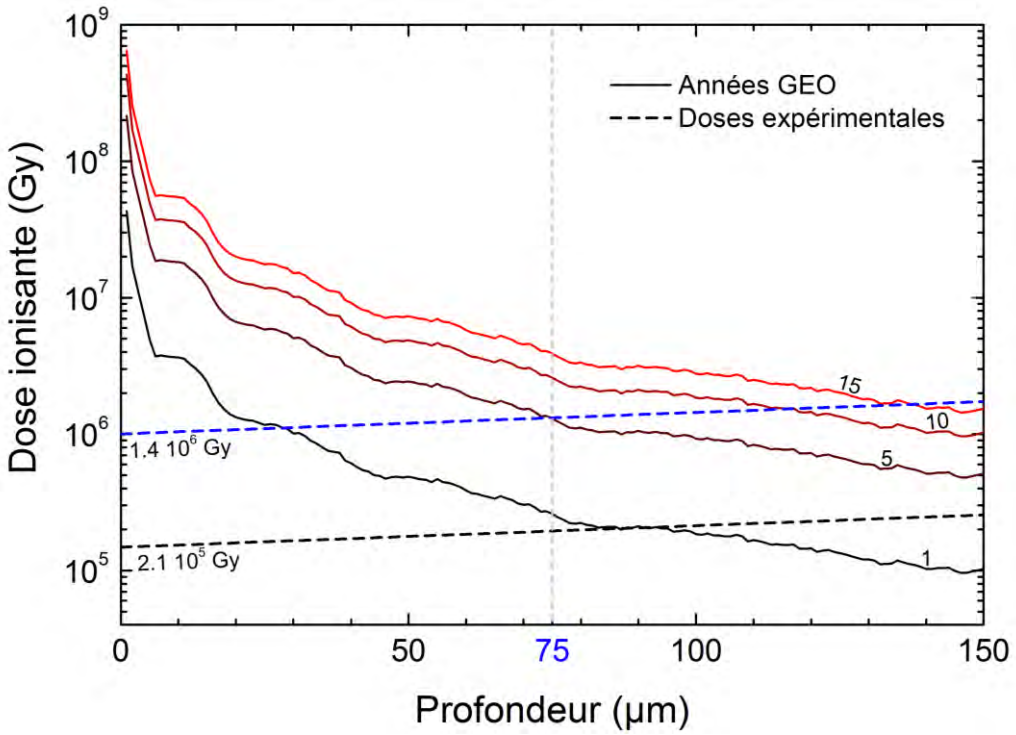

Figure IV.2 – Profils de dose électronique simulés numériquement pour quatre expositions en orbite géostationnaire (traits pleins), et pour deux irradiations expérimentales (traits pointillés et niveau de dose au milieu de l'échantillon).

IV.1.1.ii. Simulation expérimentale du vieillissement du matériau

Afin d'étudier l'effet des électrons de haute énergie sur la structure physico-chimique et les propriétés électriques du matériau, des irradiations expérimentales accélérées ont été réalisées.

IV.1.1.ii.a Irradiations électroniques monoénergétiques 400 keV

L'enceinte SIRENE de l'Onera a été conçue pour simuler le spectre électronique géostationnaire dans la gamme d'énergies $[0; 400\ keV]$.

Néanmoins, comme le montrent les profils de la Figure IV.2, la dose ionisante déposée dans les matériaux de surface n'est pas constante dans l'épaisseur. Par conséquent, le vieillissement volumique de ces matériaux est inhomogène. Or les techniques de caractérisation structurale et électrique utilisées dans cette étude – à l'exception de la spectroscopie infrarouge en ATR – sondent le volume des échantillons. Il paraît contestable de mettre en évidence des lois de comportement du matériau dès lors que le volume de l'échantillon n'est pas vieilli de manière homogène. Aussi le vieillissement du matériau a-t-il été expérimentalement simulé par des irradiations électroniques à haute énergie ($400\ keV$) de films de silicone relativement fins ($e \sim 150\ \mu m$). A cette énergie[52], le pouvoir d'arrêt varie de moins d'un facteur 2 sur l'épaisseur de l'échantillon, ce qui constitue une homogénéité relative de la dose déposée dans le volume l'échantillon. Pour l'améliorer, deux options sont possibles : augmenter l'énergie incidente des électrons (impossible dans l'enceinte utilisée) et/ou diminuer l'épaisseur des échantillons (solution compliquant la mise en œuvre et non souhaitable pour certaines techniques telles que l'AMD ou la CTS).

IV.1.1.ii.b Vieillissements expérimentaux

Par souci de simplicité, les doses expérimentales ont été calculées en multipliant les durées d'irradiation par le pouvoir d'arrêt massique moyen (sur une épaisseur de $150\ \mu m$) pour des électrons à $400\ keV$, *i.e.* environ $0.49\ keV.\mu m^{-1} \approx 7\ 10^{-14}\ J.m^3.kg^{-1}$.

Sept niveaux de dose différents, compris entre $2.1\ 10^5$ et $1.4\ 10^6\ Gy$ au milieu d'un film de $150\ \mu m$, ont été réalisés, à la température de $20\ °C$ contrôlée[53], sur des lots d'échantillons destinés aux diverses techniques de caractérisation (voir le tableau récapitulatif en annexe A.3, p : 154). Les doses minimale et maximale sont représentées en traits pointillés sur la Figure IV.2. Étant donnée la disparité de ces profils, on ne peut comparer globalement ces doses expérimentales à celles sur l'orbite géostationnaire. À titre d'exemple, cependant, au milieu du film de silicone de $150\ \mu m$ d'épaisseur, les doses expérimentales correspondent à des durées d'exposition directe à l'environnement électronique géostationnaire comprises entre 1 et 5 ans. Au milieu du film, le facteur d'accélération de l'irradiation expérimentale par rapport à l'orbite géostationnaire est de l'ordre de 4000 : 11 heures dans l'enceinte équivalent en théorie à 5 ans en orbite.

IV.1.2. Analyse physique de l'évolution de la structure du matériau au cours de l'irradiation

Les échantillons ayant reçu les doses les plus importantes sont devenus extrêmement cassants, contrastant fortement avec leur élasticité caoutchoutique caractéristique des élastomères à l'état initial. Cette rigidification visible à l'œil nu des matériaux nominal et filtré suggère que la matrice soit le siège de processus de dégradation. Afin de les identifier, des analyses mécaniques, calorimétriques et des tests de gonflement ont été réalisés.

[52] L'accélérateur Van de Graaff de l'équipement est sollicité à sa tension maximale de $400\ kV$.

[53] Afin de limiter l'élévation de température locale inhérente lors de l'irradiation du matériau (voir partie I.4.3.i.a, p : 33).

IV.1.2.i. Évolution du module de cisaillement conservatif sur le plateau caoutchoutique

Le module mécanique de cisaillement conservatif G' est lié à la masse molaire M_c entre nœuds de réticulation par l'équation (III.16). Si M_c diminue (G' augmente), la réticulation est prédominante et inversement, si M_c augmente (G' diminue), la scission est prédominante. Ainsi, suivre l'évolution de G' en AMD permet d'identifier le processus prédominant.

IV.1.2.i.a Force de compression axiale

On observe visuellement une rigidification des échantillons avec l'irradiation sous faisceau d'électrons. Ils sont plus cassants que les échantillons non irradiés, et leur état de surface évolue comme si leur rugosité diminuait. L'adhésion physique avec les plateaux est donc compromise pour les échantillons les plus irradiés, rappelant les problèmes de glissement rencontrés à basse température (voir la partie III.1.3.ii.b, p : 70). Afin d'assurer le contact échantillons/plateaux, une force axiale de compression plus importante a été appliquée. L'influence de celle-ci sur la mesure du module conservatif à $30\ °C$ a été étudiée (le résultat est visible en annexe A.4, p : 155) : elle amplifie de manière non linéaire les évolutions de module. Ainsi, les forces axiales les plus élevées mettent en exergue des évolutions de module bien moins marquées dans la configuration habituelle. De manière relativement arbitraire, la valeur de $650\ gf$ – qui semble marquer le début d'une dépendance linéaire de G' à la force de compression axiale – a été retenue pour les mesures en AMD.

IV.1.2.i.b Évolution du module de cisaillement conservatif sur le plateau caoutchoutique avec la dose ionisante

Mesurées à $30\ °C$ avec une force axiale de compression de $650\ gf$, les valeurs de $\Delta G' = G' - G'_0$, sont reportées sur la Figure IV.3 pour les matériaux nominal et filtré.

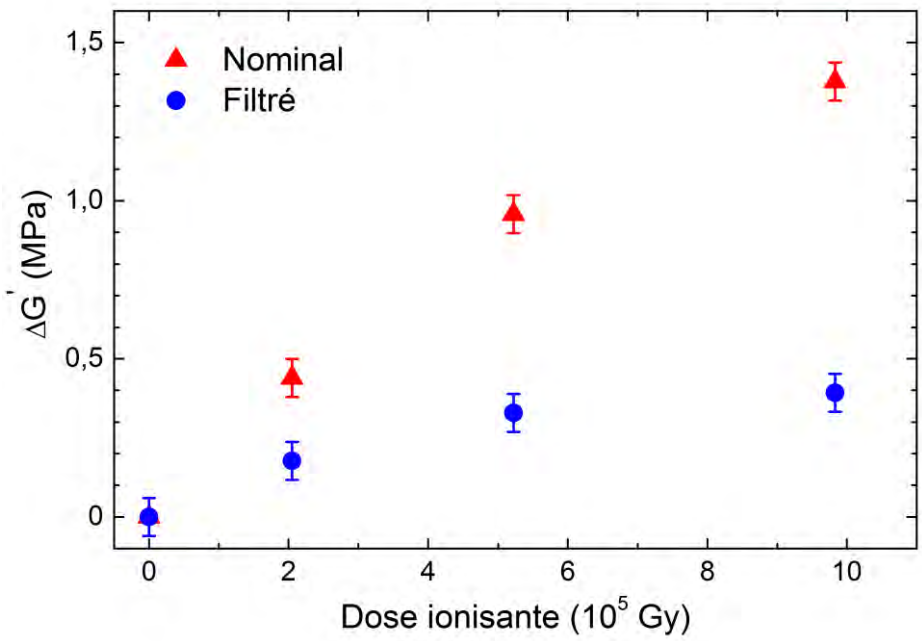

Figure IV.3 – Écart du module de cisaillement conservatif sur le plateau caoutchoutique à la valeur G'_0 des matériaux nominal et filtré vierges, en fonction de la dose ionisante.

Pour les deux matériaux, G' augmente avec la dose ionisante, ce qui met en évidence la prédominance du processus de réticulation devant celui de scission. Cette augmentation relative du module est nettement plus marquée dans le cas du matériau nominal ; cette disparité sera discutée dans la partie IV.3.1 (p : 125) de ce manuscrit.

La non-linéarité des évolutions de module doit être interprétée avec précaution compte tenu de la force de compression axiale conséquente appliquée sur les échantillons. En effet, l'incidence de cette force axiale sur le module mesuré en AMD n'est pas linéaire en fonction de la rigidité du matériau, et donc de la dose ionisante.

IV.1.2.ii. Évolution de la température de transition vitreuse

Des mesures en ACD ont été réalisées sur des échantillons nominaux et filtrés irradiés. Les thermogrammes de la transition vitreuse des échantillons nominaux vierge et irradiés sont représentés en Figure IV.4.

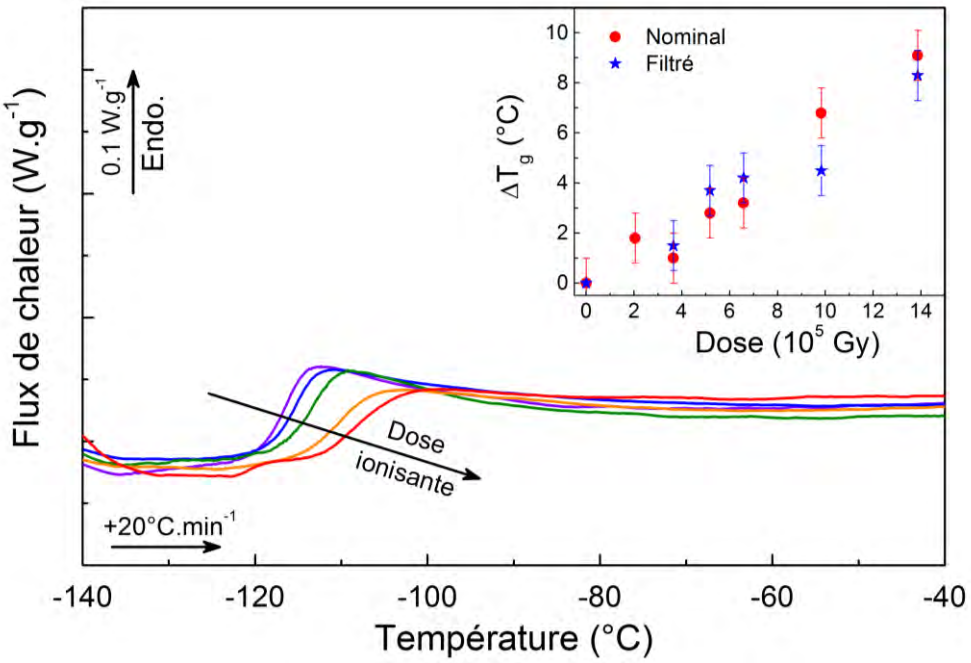

Figure IV.4 – Thermogrammes ACD de la transition vitreuse du matériau nominal à différents niveaux de dose ionisante et augmentation ΔT_g des matériaux nominal et filtré (en encart).

La T_g du matériau nominal augmente avec la dose ionisante, ce qui est cohérent avec la réticulation du matériau mise en évidence en AMD, qui limite la mobilité du réseau [218, p. 20]. De plus, l'amplitude du saut ΔC_p de capacité calorifique diminue, ce qui peut être associé à la rigidification de la macromolécule. Autrement dit, dans les échantillons vieillis, l'absorption de chaleur liée à la réorganisation de la matière est moins importante, car les nœuds de réticulation formés sous irradiation contraignent les séquences du réseau. Enfin, la pente de ce saut diminue, suggérant une hétérogénéisation des motifs moléculaires [219].

L'augmentation ΔT_g de la température de transition vitreuse par rapport à celle de l'échantillon vierge est représentée en fonction de la dose, pour les matériaux nominal et filtré, en encart de la Figure IV.4. Dans les deux cas, elle semble linéaire aux incertitudes près, de même pente $\sim 0.5\ K.(10^5\ Gy)^{-1}$.

IV.1.2.iii. Tests de gonflement dans la solution de toluène et d'ammoniaque

Dans le chapitre III, la masse molaire entre nœuds de réticulation M_c du matériau nominal a été estimée grâce à des tests de gonflement dans une solution de toluène et d'ammoniaque, permettant de s'affranchir des ponts hydrogène entre les particules de quartz α et la matrice. Ils ont été de nouveau utilisés pour suivre l'évolution de M_c et du degré de réticulation avec la dose ionisante.

IV.1.2.iii.a Masse molaire entre nœuds de réticulation

L'évolution avec la dose ionisante de M_c des matériaux nominal et filtré apparaît en Figure IV.5. Dans les deux cas, M_c diminue avec la dose ionisante, ce qui est une conséquence directe de la sur-réticulation du réseau : la densification des nœuds de réticulation entraîne logiquement une diminution de la distance qui les sépare.

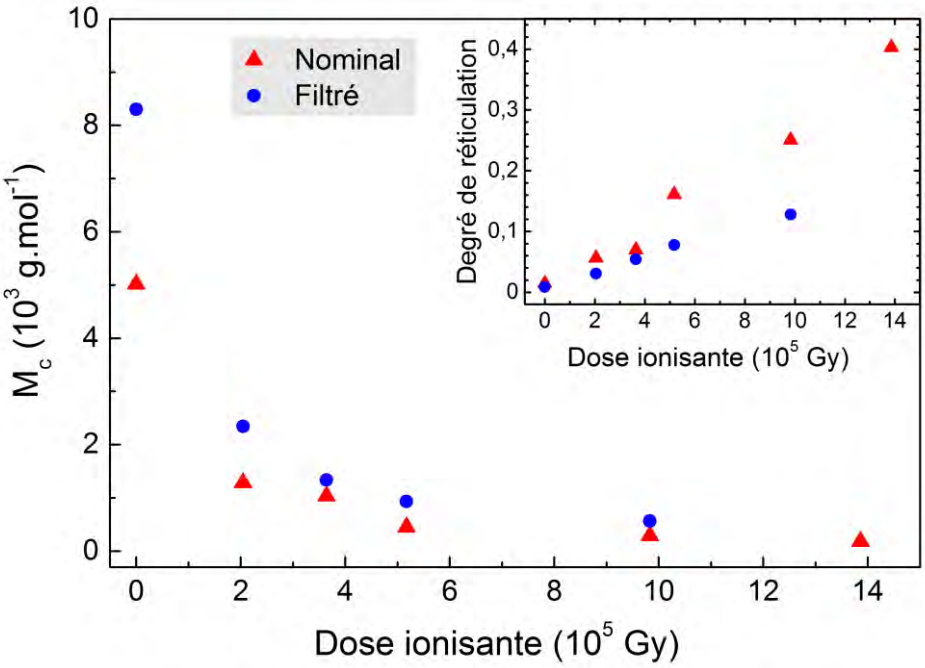

Figure IV.5 – Évolution de M_c des matériaux nominal et filtré avec la dose ionisante, et du degré de réticulation (en encart).

IV.1.2.iii.b Évolution du degré de réticulation

Le degré de réticulation est une grandeur plus intuitive pour interpréter l'évolution de la structure du matériau que M_c. Il peut être défini comme le rapport $M_{monomère}/M_c$ [150]. La formulation exacte du réseau étant inconnue, la masse molaire du monomère de PDMS a arbitrairement été retenue pour le calcul du degré de réticulation.

Le degré de réticulation ainsi calculé pour les deux matériaux est représenté en encart de la Figure IV.5. Malgré une manipulation rendue très délicate par l'importante rigidification des échantillons les plus irradiés ($1.4\ 10^6\ Gy$), l'ACD et les tests de gonflement montrent que le processus de réticulation est linéaire sur la gamme de doses étudiée. Ce constat est en accord avec Delides et Shepherd [152] qui ont mis en évidence une augmentation linéaire du degré de réticulation du PDMS jusqu'à environ $1.6\ 10^6\ Gy$ (sous irradiations γ), puis sublinéaire au-delà.

À l'instar de celle du module mécanique conservatif, l'augmentation du degré de réticulation est nettement plus prononcée dans le cas du matériau nominal. Ces disparités entre les deux matériaux seront discutées dans la partie IV.3.1 (p : 125) de ce manuscrit.

IV.1.3. Analyse chimique de l'évolution de la structure du matériau au cours de l'irradiation

Le réseau polysiloxane (de la matrice) est le siège d'un processus macroscopique de réticulation prédominant sous irradiation. Les évolutions de structure chimique des matériaux nominal et filtré ont été caractérisées à l'aide de la spectroscopie infrarouge ATR et de la RMN du solide du ^{29}Si, dans le but d'identifier le(s) mécanisme(s) de sur-réticulation à l'échelle microscopique.

IV.1.3.i. Spectroscopie infrarouge : environnement moléculaire du matériau

Les spectres ATR du matériau filtré vierge et irradié à $5.2\ 10^5$ et $1.4\ 10^6$ Gy sont représentés en Figure IV.6. Les principaux pics ayant évolué suite aux irradiations y sont indiqués. La diminution des pics à 2962, 1258 et 787 cm^{-1} traduit la perte de groupements latéraux méthyles par scission, probablement accompagnée d'un faible dégazage de méthane ou d'éthane. La diminution des pics à 1080 et 1007 cm^{-1}, associés à l'étirement de la liaison $Si - O - Si$, est vraisemblablement liée à la rigidification de la structure qui limite ces modes vibratoires. La présence résiduelle de liaisons $Si - H$ latérales à 911 cm^{-1}, impliquées dans la polymérisation du matériau, est progressivement éliminée au cours de l'irradiation. Enfin, la diminution des pics à 698 et 512 cm^{-1} est la conséquence de la perte de groupements latéraux phényles, probablement accompagnée d'un dégazage de benzène.

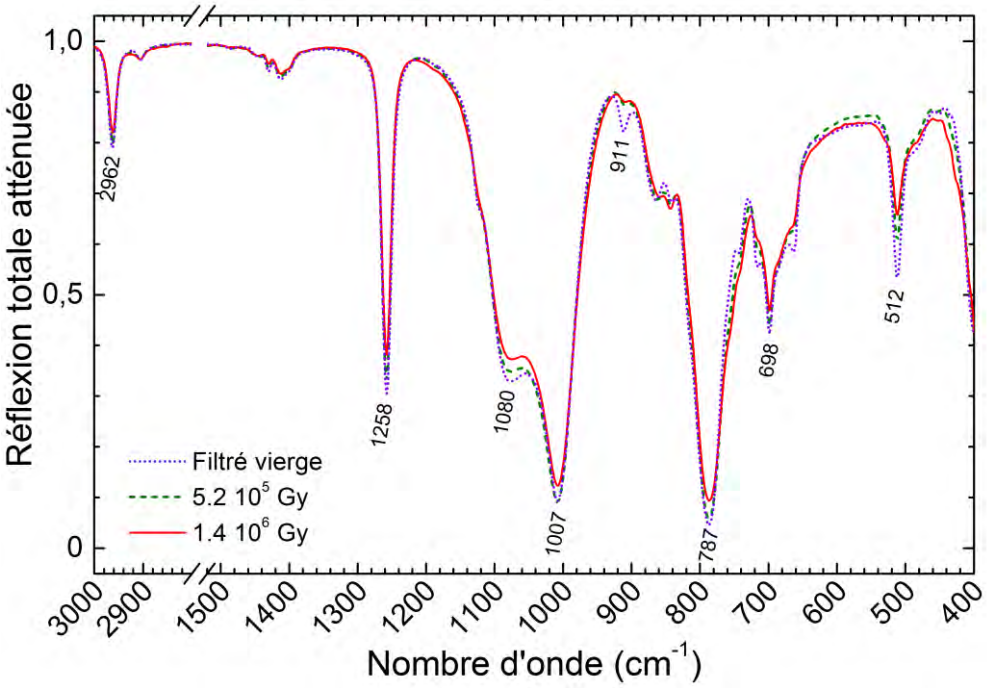

Figure IV.6 – Spectres ATR du matériau filtré vierge, irradié à $5.2\ 10^5$ *et à* $1.4\ 10^6$ *Gy.*

Les spectres du matériau nominal présentent des évolutions insuffisamment significatives pour être interprétées de manière satisfaisante. Ils sont rapportés en annexe A.5 (p : 156).

IV.1.3.ii. RMN du solide : évolution de l'environnement atomique des atomes de silicium

IV.1.3.ii.a Évolution de la structure chimique de la matrice

Les spectres en RMN ^{29}Si du matériau filtré vierge, irradié à 3.6 10^5 et à 9.8 $10^5 Gy$ sont représentés en Figure IV.7. Ils ont été normalisés aux masses des échantillons et obtenus dans les modes SP-MAS et CP-MAS.

Dans le mode SP-MAS, une augmentation linéaire de l'aire du pic à $-67\ ppm$, atteignant 290 % pour la dose la plus élevée, est observée. Elle traduit la formation de nœuds de réticulation trifonctionnels – dits motifs T – au cours de l'irradiation par la scission préalable du squelette du réseau [145] (voir Figure I.22). L'aire du pic à $-47\ ppm$ diminue linéairement avec la dose ionisante, traduisant la scission de liaisons $Si - phényle$ au cours de l'irradiation. De l'ordre de -17 % pour la dose la plus élevée, cette dégradation est bien moins intense que la formation de motifs T, ce qui s'explique par la structure cyclique des groupements phényles leur permettant de compenser une ionisation par la résonance de la structure et ainsi d'éviter la scission de la liaison avec le squelette du réseau [134]. L'aire du doublet à $+8$ et $+7\ ppm$, associé aux motifs terminaux du réseau, reste stable au cours de l'irradiation, indiquant que le processus de terminaison du squelette suite à une scission est négligeable.

La présence au niveau de dose intermédiaire d'un faible pic à $-37\ ppm$ peut s'expliquer par la formation de liaisons $Si - H$ au cours de l'irradiation, observée dans le PDMS par Bueche [220] et Miller[142].

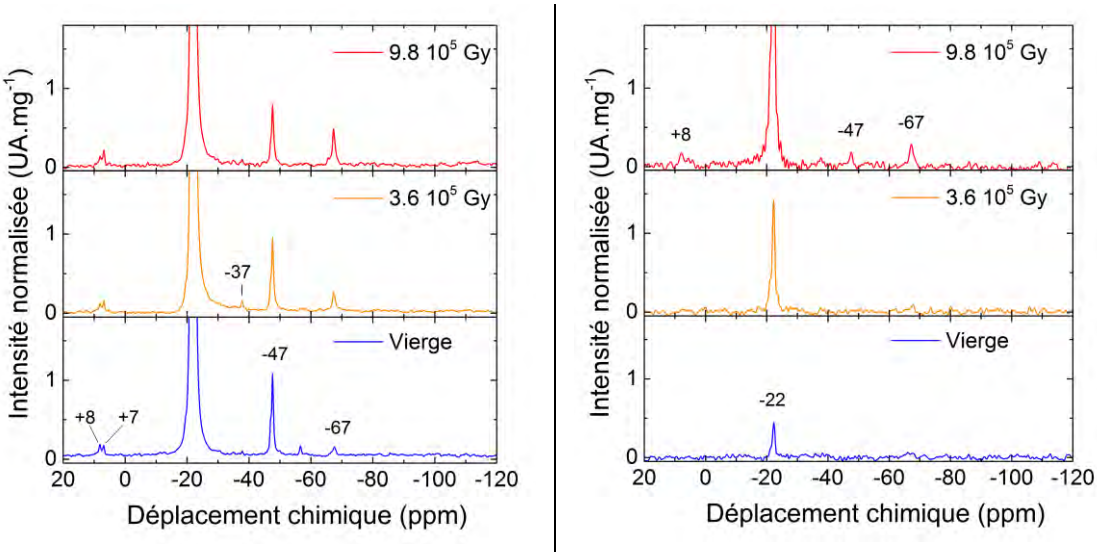

Figure IV.7 – Spectres en RMN 29Si en mode SP-MAS (gauche) et CP-MAS (droite) du matériau filtré vierge, irradié à 3.6 10^5 *et à* 9.8 10^5 Gy.

Dans le mode CP-MAS, les spins des protons sont d'abord excités, puis transmettent leur aimantation aux spins des noyaux de silicium. La présence d'atomes d'hydrogène à proximité de ceux de silicium est donc requise, et le transfert d'aimantation est favorisé par la rigidité de la structure locale.

Sur le spectre en mode CP-MAS du matériau filtré vierge, un unique et faible pic à $-22\ ppm$ est visible, associé à la liaison $Si - O - Si$ du squelette du réseau. Sur les spectres des échantillons irradiés, l'intensité de ce pic augmente progressivement, traduisant la rigidification de la structure par le processus de sur-réticulation du réseau. A la dose la plus élevée, la rigidification est telle que les autres pics observés dans le mode SP-MAS ($+7$ et $+8$, -47 et $-67\ ppm$) commencent à émerger du bruit de fond. Enfin, la formation d'une faible quantité de liaisons $Si - H$ semble être confirmée par la présence d'un pic à $-37\ ppm$. Toutefois, malgré la proximité immédiate des atomes d'hydrogène et de silicium qui favorise la détection de cette liaison, l'intensité de ce pic est très faible et ce phénomène peut être négligé.

IV.1.3.ii.b Évolution de la structure chimique du matériau nominal

Les spectres en RMN ^{29}Si du matériau nominal vierge et irradié à $9.8\ 10^5 Gy$ sont représentés en Figure IV.8.

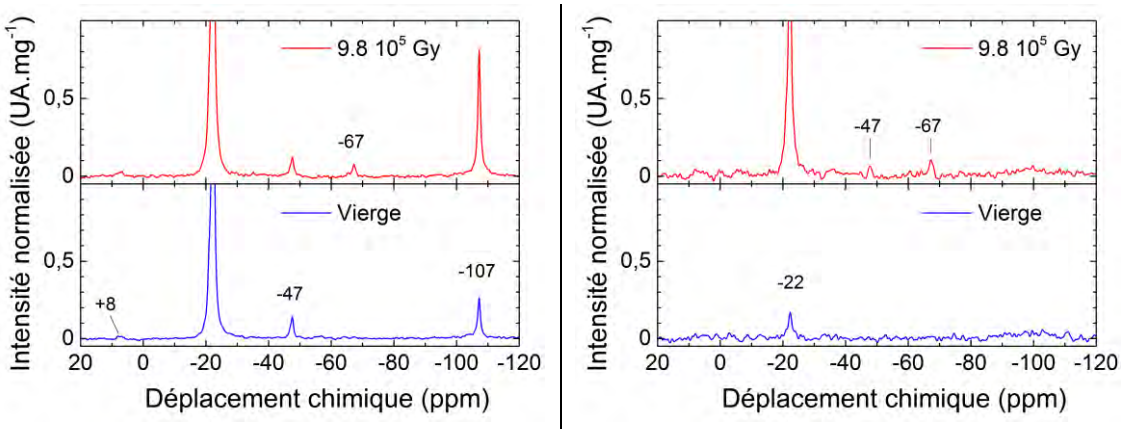

Figure IV.8 – Spectres en RMN du 29Si en mode SP-MAS (gauche) et CP-MAS (droite) du matériau nominal vierge et irradié à $9.8\ 10^5\ Gy$.

De nouveau, la formation de motifs T au cours de l'irradiation est observée avec l'apparition du pic à $-67\ ppm$, probablement masqué dans le bruit de la mesure sur l'échantillon vierge. Il est donc impossible de quantifier l'augmentation de son aire. La dégradation des groupements latéraux phényles se manifeste également par une diminution de 6 % de l'aire du pic à $-47\ ppm$, moins intense que dans le cas du matériau filtré. Toutefois, l'interprétation de ces évolutions doit rester qualitative. En effet, d'une part, la faible intensité des pics induit une incertitude considérable dans la détermination de leurs aires. D'autre part, les valeurs de doses ont été calculées en considérant de la silice de densité 1.4, dans une tentative simpliste de simuler le matériau nominal, tandis que le matériau filtré a une densité d'environ 1. Les tendances observées sur les deux matériaux en termes de formation de motifs T et de perte de groupements phényles sont cohérentes, et en accord avec les observations en ATR.

L'aire du pic à $-107\ ppm$, associé aux motifs Q ($Si - O_4$) caractéristiques des particules de silice a augmenté de 230 % au cours de l'irradiation.

Le mode CP-MAS, à l'instar du matériau filtré, met en évidence la rigidification de la structure du matériau nominal avec la dose ionisante.

Ainsi, la RMN du ^{29}Si a mis en évidence la formation de motifs T de réticulation au cours de l'irradiation, rendant compte de la rigidification du matériau. Comme l'avaient conclu Hill *et al.* [145], ce processus semble prédominant devant la formation de nœuds silméthylènes $Si - CH_2 - Si$, siléthylènes $Si - CH_2 - CH_2 - Si$ ou $Si - Si$, prédits par Charlesby [141] et Miller [142] (voir Figure I.21). En effet, apparaissant respectivement à -28.6, -23 et $-55\ ppm$, ils ne sont pas observés sur les spectres en RMN. Ainsi, si les siléthylènes sont responsables de la réticulation du matériau suite au mélange des deux composants (voir partie II.1, p : 41), ils ne sont pas formés au cours de l'irradiation du matériau final.

La seule différence de comportement entre le matériau nominal et sa matrice isolée est l'augmentation de la manifestation des liaisons $Si - O_4$, non observée sur les spectres de la matrice. Elle sera discutée dans la partie IV.3.1 (p : 125) de ce manuscrit.

L'évolution de la structure physico-chimique du matériau nominal et de sa matrice a été caractérisée. La partie suivante traite de l'influence de ces évolutions structurales sur les propriétés électriques de ces matériaux.

IV.2. Évolution du comportement électrique du matériau et de sa matrice sous irradiation ionisante et corrélation avec les évolutions structurales

IV.2.1. Évolution du mode de relaxation dipolaire α

L'étude du matériau nominal avait mis en évidence l'existence d'un mode de relaxation dipolaire α associé à la mobilité de la séquence principale du réseau, et d'un mode associé à une polarisation de type Maxwell-Wagner-Sillars. Le premier avait été caractérisé en SDD, grâce à l'équation d'Havriliak-Negami et à un ajustement par une loi de Vogel-Fulcher-Tammann. Le second, noyé dans le front de conductivité, n'avait pu être quantifié.

IV.2.1.i. Élargissement du mode α

En Figure IV.9 apparaissent les pics de pertes $\varepsilon''(f)$ à $-105\ °C$ du matériau nominal vierge et irradié à 3 niveaux de dose ionisante. Afin de mettre en évidence l'évolution de l'étendue fréquentielle de ces pics, ils ont été normalisés par rapport à leurs maxima respectifs : à la fréquence f_{max} en abscisse et à l'amplitude ε''_{max} en ordonnée.

Le pic de pertes s'élargit progressivement avec la dose ionisante absorbée par le matériau, ce qui se manifeste lors de son ajustement par l'équation d'Havriliak-Negami par une diminution du paramètre α_{H-N}, associé à la largeur de la distribution (voir encart de la Figure IV.9). Il en est de même pour le pic de pertes du matériau filtré. Ce phénomène est généralement observé au cours de la formation de réseaux tridimensionnels à partir de polymères linéaires [221]–[223].

La contribution la plus évidente à cet élargissement provient des séquences du réseau contraintes au voisinage des nœuds de réticulation. D'une part, ils induisent un décalage vers les basses fréquences des temps moyens de relaxation dipolaire, ou par équivalence temps-température, vers les hautes températures. D'autre part, ces séquences contraintes sont des hétérogénéités du point de vue dipolaire, entraînant une diversification des temps de relaxation qui contribue à l'élargissement du pic de pertes [223].

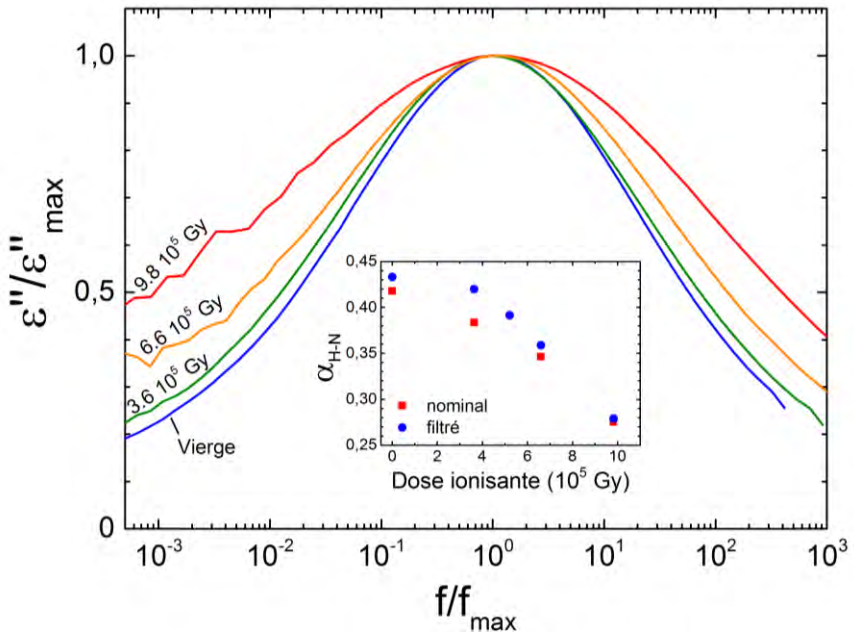

Figure IV.9 – Pics de pertes à $-105\ °C$ normalisés en fréquence et en amplitude du matériau nominal vierge et irradié, et évolution avec la dose ionisante du paramètre α_{H-N} de l'équation d'Havriliak-Negami (encart).

IV.2.1.ii. Ajustements de Vogel-Fulcher-Tammann

En Figure IV.10 sont représentés les temps moyens de relaxation extraits des mesures SDD grâce à l'équation d'Havriliak-Negami, pour le matériau nominal vierge et irradié à $5.2\ 10^5$, $6.6\ 10^5$ et $9.8\ 10^5\ Gy$, ainsi que leurs ajustements par des lois de VFT.

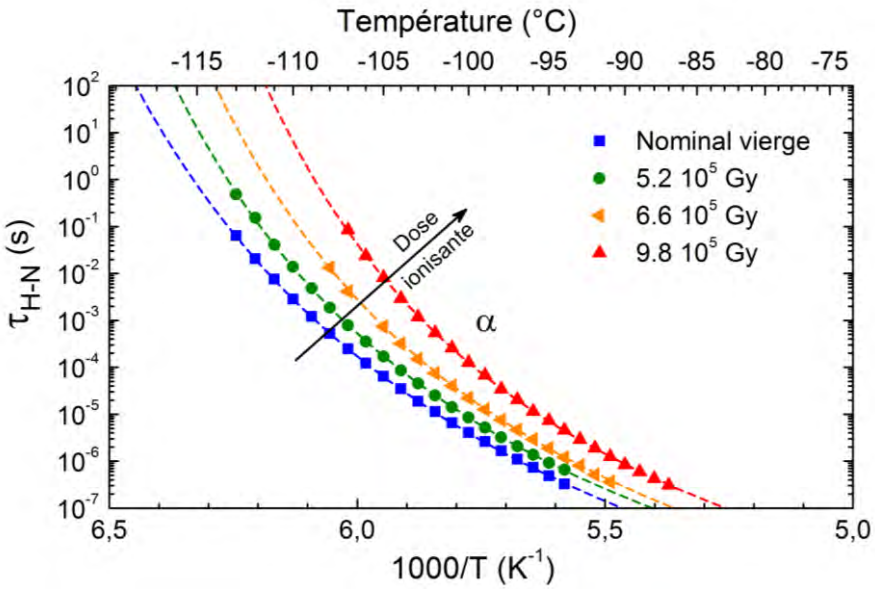

Figure IV.10 – Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation dipolaires moyens (d'Havriliak-Negami) associés au mode α du matériau nominal vierge, irradié à $5.2\ 10^5$, à $6.6\ 10^5$ et à $9.8\ 10^5\ Gy$.

Les temps moyens de relaxation (de la distribution de dipôles du squelette du réseau) augmentent avec la dose ionisante, ce qui se traduit graphiquement par un décalage vers les hautes températures sur la Figure IV.10. Les paramètres d'ajustement des lois de VFT des matériaux nominal et filtré sont reportés en fonction d'une même échelle de dose ionisante en Figure IV.11.

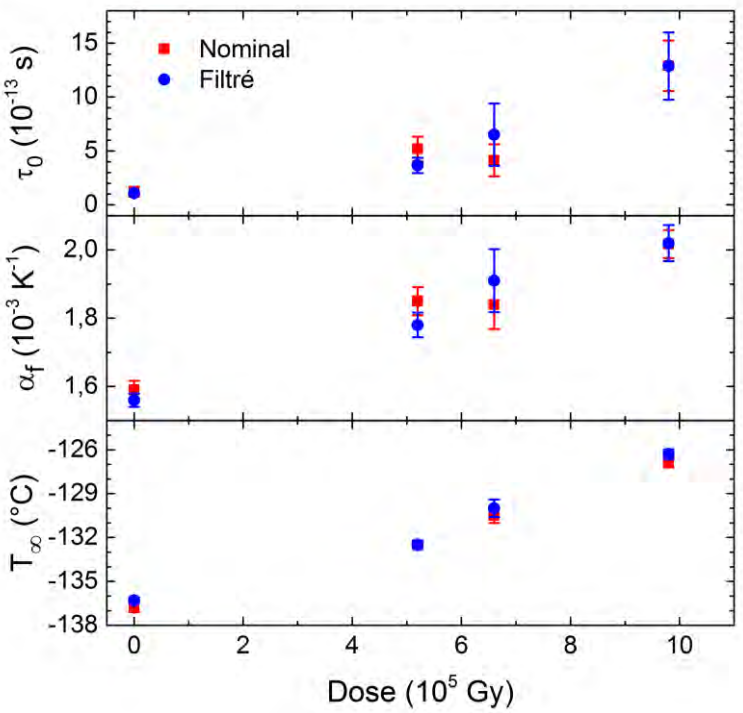

Figure IV.11 – Évolution des paramètres d'ajustement VFT des matériaux nominal et filtré en fonction de la dose ionisante.

A l'instar de la T_g^{ACD} et du degré de réticulation déterminé grâce aux tests de gonflement, les trois paramètres de l'ajustement VFT augmentent linéairement avec la dose ionisante, avec les mêmes pentes pour les deux matériaux. Schroeder et Roland [223] ont également observé l'augmentation de ces paramètres en étudiant un PDMS à différents degrés de réticulation provoquée chimiquement.

Les nœuds de réticulation générés dans la matrice du matériau contraignent les mouvements des séquences du réseau, induisant une augmentation des temps moyens de relaxation $\tau_{H-N}(T)$ – et par conséquent du paramètre VFT τ_0. L'augmentation de T_∞ est analogue à l'augmentation de la T_g^{ACD} : à cette température, par définition, le volume libre est nul et la mobilité moléculaire impossible. L'augmentation de T_∞ implique donc que l'absence de volume libre survient à d'autant plus haute température que l'échantillon est irradié, et donc réticulé.

Dans le cas du matériau filtré, on peut noter la corrélation entre les ajustements de VFT à partir des mesures en SDD et les coefficients de dilatation thermique macroscopiques, mesurés en analyse thermomécanique (voir figure III.30). Les coefficients de dilatation thermique linéaires ont été mesurés à $0.138\ 10^{-3}$ et $0.700\ 10^{-3}\ K^{-1}$, respectivement en dessous et au-dessus de T_g. Le matériau filtré étant isotrope, ces valeurs ont été multipliées par 3 pour obtenir les coefficients volumiques. La différence des coefficients de dilatation thermique volumiques vaut alors $1.69\ 10^{-3}\ K^{-1}$, du même ordre de grandeur que le coefficient de dilatation thermique du volume libre $\alpha_f = 1.56\ 10^{-3}\ K^{-1}$. La définition de α_f [162, p. 213] est donc vérifiée expérimentalement, ce qui conforte par ailleurs les ajustements VFT réalisés. Du fait de l'influence considérable de la présence des particules sur la dilatation thermique du matériau nominal, cette corrélation n'est pas vérifiée pour ce dernier.

Si les augmentations des temps moyens de relaxation dipolaire et de T_∞ sont cohérentes avec la sur-réticulation de la matrice, l'augmentation de α_f, est relativement contrintuitive. Elle implique en effet que la réticulation du réseau polysiloxane, contraignant le réseau, engendre paradoxalement une dilatation plus importante du volume libre. Ce point sera discuté dans la partie IV.3.2 (p : 126) de ce manuscrit.

Le mode de relaxation associé à la polarisation MWS étant indissociable du processus de transport de charges, il sera traité dans la partie suivante, consacrée à l'évolution avec la dose ionisante de la dépendance de la conductivité du matériau à la température.

IV.2.2. Évolution du comportement thermique de la conductivité électrique sous irradiation ionisante

On avait montré dans le chapitre III, grâce à la RPI et la SDD, que la conductivité DC du matériau filtré obéissait à une loi d'Arrhenius. Cette dépendance avait été attribuée à un mécanisme de *hopping* entre plus proches voisins. Dans le matériau nominal, seule la RPI avait permis de mettre en évidence un comportement de type Arrhenius, du fait de la polarisation de MWS aux interfaces matrice/particules qui avait entraîné une disparition des plateaux DC sur $\sigma'(f)$ en SDD.

IV.2.2.i. Spectroscopie diélectrique dynamique

Des mesures d'impédance complexe ont été effectuées en SDD sur des échantillons de matériau nominal et filtré irradiés. Les évolutions des fonctions diélectriques σ^*, ε^* et M^* sont présentées dans la suite.

IV.2.2.i.a Matériau filtré

En Figure IV.12 sont reportés – pour le matériau filtré vierge, irradié à 5.2 10^5 Gy et à 9.8 10^5 Gy – trois spectres isothermes (0, 50 et 100 °C) de $\sigma'(f)$ obtenus en SDD.

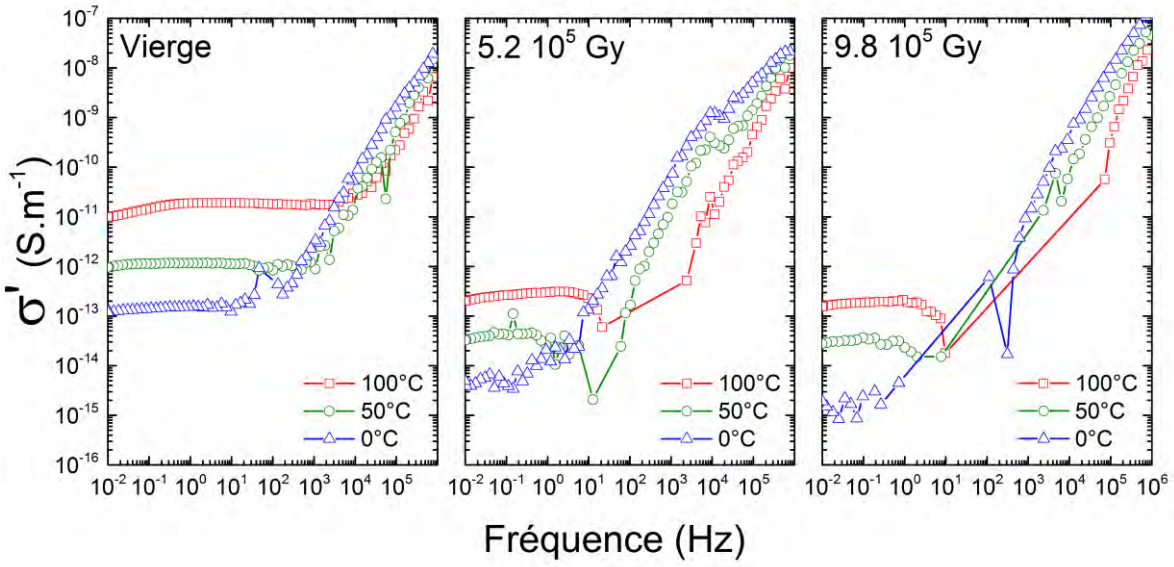

Figure IV.12 – Spectres isothermes de σ' obtenus en SDD pour le matériau filtré vierge, irradié à 5.2 10^5 *et à* 9.8 10^5 Gy.

Si les spectres des échantillons irradiés sont plus bruités que ceux de l'échantillon vierge, le comportement universel de Jonscher est retrouvé. Des plateaux DC aux basses fréquences sont toujours observés mais sont décalés vers les faibles conductivités : $\sigma_{DC}(T)$ diminue avec la dose ionisante. Au-delà de $100\ °C$, l'échantillon vierge présentait un phénomène de polarisation (basses fréquences) aux électrodes. Il n'est pas observé sur les échantillons irradiés : les spectres de σ'' de ces échantillons ne présentent pas d'augmentation aux basses fréquences.

Le décalage vers les faibles conductivités des plateaux DC de $\sigma'(f)$ se traduit sur les pertes diélectriques ε'' à basse fréquence ($10^{-2}\ Hz$) par un décalage vers les hautes températures du front de conductivité, visible en Figure IV.13. Le niveau de bruit élevé dans la gamme de températures $[-100, -40\ °C]$ est dû aux limites de sensibilité de l'appareil de mesure.

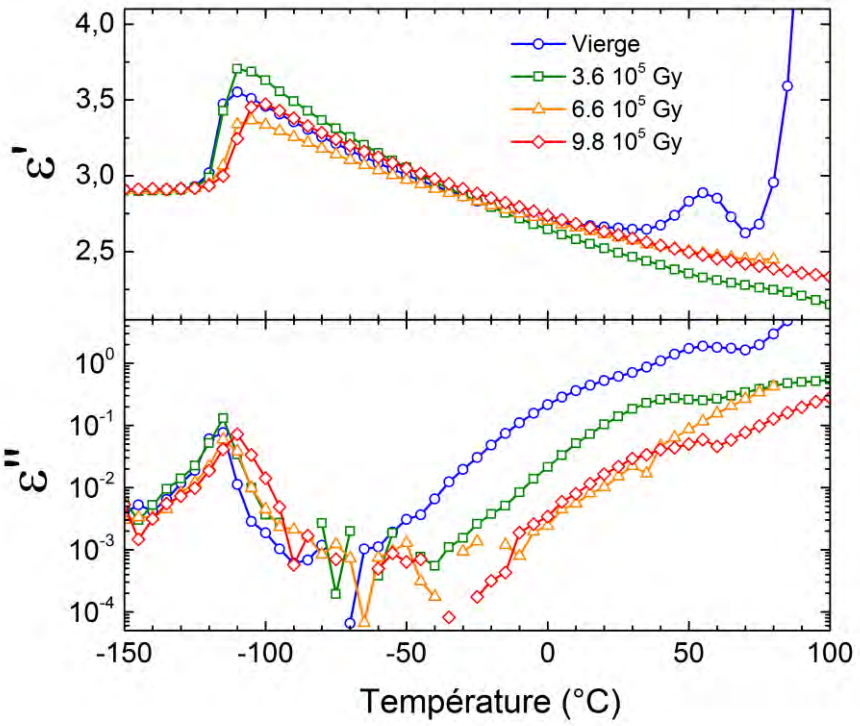

Figure IV.13 – Thermogrammes isofréquences ($10^{-2}\ Hz$) des parties réelle (ε') et imaginaire (ε'') mesurées en SDD sur le matériau filtré vierge et irradié à différents niveaux de dose.

La partie réelle ε' de la permittivité diélectrique a une allure indépendante de la dose ionisante[54]. Ainsi, à l'exception de la polarisation aux électrodes sur l'échantillon vierge (entre 50 et $100\ °C$), aucun processus impliquant un stockage d'énergie ne se manifeste au-delà de T_α. En d'autres termes, seul le *hopping* contribue aux pertes diélectriques dans les échantillons filtrés vierges comme irradiés.

IV.2.2.i.b Matériau nominal

En Figure IV.14 sont reportés – pour le matériau nominal vierge, irradié à $5.2\ 10^5\ Gy$ et à $9.8\ 10^5\ Gy$ – trois spectres isothermes (0, 50 et $100\ °C$) de $\sigma'(f)$ obtenus en SDD.

[54] Les thermogrammes des échantillons irradiés ont été décalés verticalement et manuellement afin de les faire coïncider aux basses températures avec celui du matériau vierge. Les différences d'intensité du saut de permittivité à T_α sont attribuées aux incertitudes sur la mesure de l'épaisseur de l'échantillon.

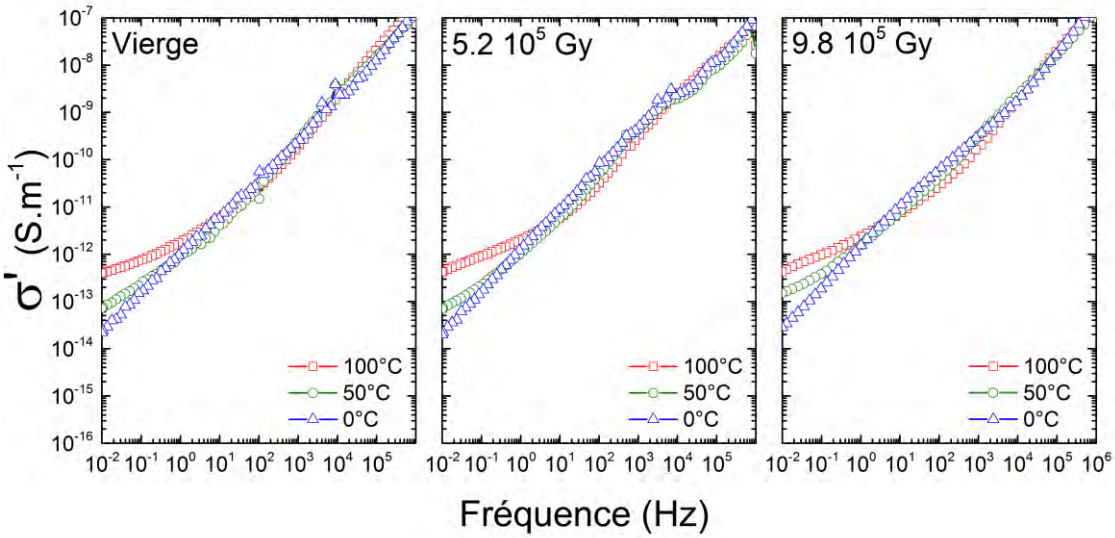

Figure IV.14 – Spectres isothermes de σ' obtenus en SDD pour le matériau nominal vierge, irradié à $5.2\ 10^5$ *et à* $9.8\ 10^5\ Gy$.

Aucune évolution significative n'est observable, tant sur les niveaux de conductivité à $10^{-2}\ Hz$ que dans la zone linéaire aux hautes fréquences. Comme dans le cas de l'échantillon nominal vierge, aucun transport DC pur (sans stockage d'énergie) n'est observé dans les gammes de températures et de fréquences étudiées.

Les thermogrammes de la permittivité diélectrique relative ε' et des pertes diélectriques ε'' (mesurées à $10^{-2}\ Hz$) du matériau nominal vierge et irradié à différents niveaux de dose sont représentés en Figure IV.15. Aux plus hautes températures, ε'' augmente avec la dose ionisante. Cette augmentation se manifeste également sur ε', trahissant la nature partiellement dipolaire du processus observé, *i.e.* impliquant un stockage d'énergie.

Sur l'échantillon nominal vierge, cette augmentation aux hautes températures et basses fréquences a été attribuée à un processus de polarisation de MWS aux interfaces entre la matrice polysiloxane et les particules de renfort (voir partie III.3.2.ii, p : 95). Le pic de pertes qui apparaît aux alentours de $-50\ °C$ à $10^{-2}\ Hz$ n'est pas impacté par la dose ionisante.

Un algorithme numérique développé par Steeman et Van Turnhout [224] et implémenté par E. Dantras a été utilisé pour calculer les transformations de Kramers-Kronig (K-K) des mesures diélectriques de l'échantillon nominal le plus irradié ($9.8\ 10^5\ Gy$). En recalculant ε'' à partir de ε', la contribution de la conductivité DC pure peut être artificiellement éliminée. Ces transformations sont représentées sous forme de thermogrammes isofréquences en Figure IV.16, accompagnées de celles des mesures sur l'échantillon filtré vierge.

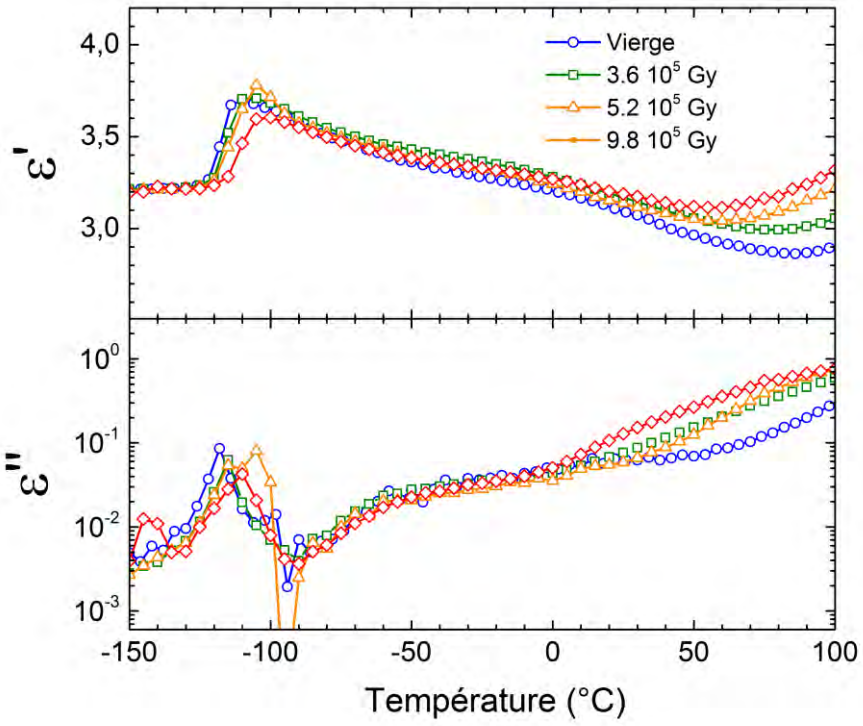

Figure IV.15 – Thermogrammes isofréquences (10^{-2} Hz) des parties réelle (ε') et imaginaire (ε'') mesurées en SDD sur le matériau nominal vierge et irradié à différents niveaux de dose.

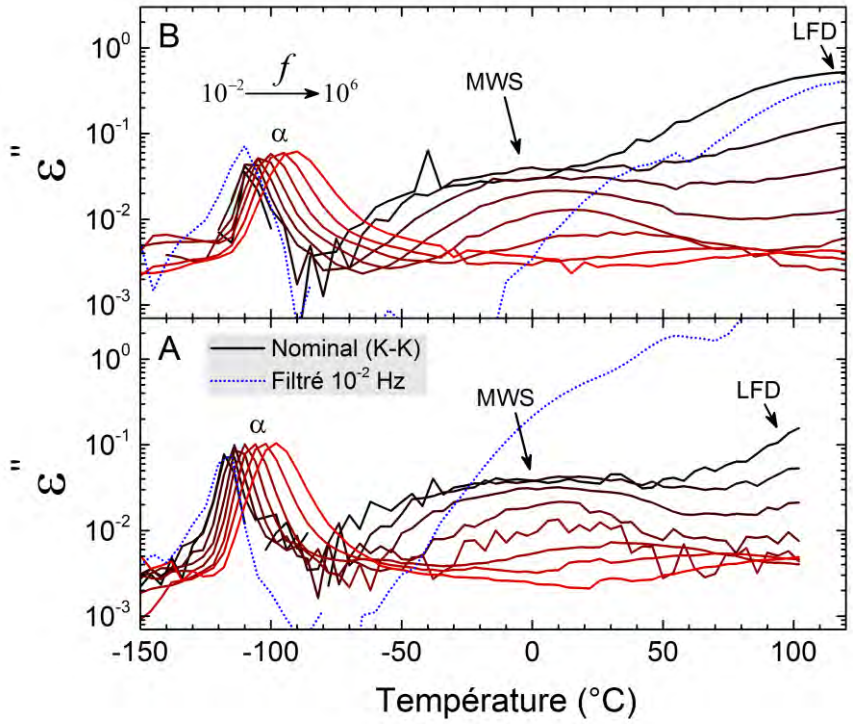

Figure IV.16 – Thermogrammes isofréquences (de 10^{-2} à 10^{6} Hz) des pertes diélectriques ε''_{K-K} (transformations de Kramers-Kronig) de l'échantillon nominal vierge (A) et irradié à $9.8\ 10^{5}$ Gy (B). Les pertes à 10^{-2} Hz dans le matériau filtré vierge et irradié à la même dose apparaissent en traits pointillés.

Le mode au voisinage de $0\ °C$ d – attribué à une polarisation de MWS dans le chapitre III – est retrouvé sur les thermogrammes des pertes diélectriques du matériau nominal irradié. À plus haute température, et à basse fréquence, un front de pertes émerge de manière plus marquée sur l'échantillon irradié. Les relations de K-K ont transformé mathématiquement l'augmentation de ε' à haute température et basse fréquence, visible en Figure IV.15, en ce front de pertes. Théoriquement, toute variation de ε'' s'accompagnant d'une variation de ε' est associée à un processus de nature dipolaire, *i.e.* des charges liées. L'augmentation plus marquée de ce processus conservatif dans l'échantillon irradié peut être expliquée par des considérations sur l'évolution de la conductivité DC de la matrice. Les thermogrammes des pertes diélectriques à $10^{-2}\ Hz$ du matériau filtré sont représentées en traits pointillés sur la Figure IV.16. Ce sont les fronts de conductivité DC de la matrice. Le décalage vers les hautes températures de ce front suite à l'irradiation met en exergue la contribution de l'orientation des macrodipôles à l'origine de la polarisation de MWS. La diminution de la conductivité de la matrice limite la dissociation des macrodipôles qui, en retour, ont un impact plus important sur ε'. En d'autres termes, la diminution de la conductivité sous l'effet du vieillissement favorise la polarisation de MWS ainsi que son observation.

La SDD ne permet pas d'isoler l'intégralité du mode MWS très étendu, ce dernier étant intrinsèquement lié avec la conductivité. En permettant aux électrons de se déplacer dans la matrice et d'atteindre les interfaces avec les particules, la conductivité est à l'origine de la formation des macrodipôles, tandis qu'elle entraîne leur dissociation lorsqu'elle est suffisamment élevée. La polarisation de MWS, en contrepartie, entraîne une dispersion fréquentielle de la conductivité du matériau (aucun plateau DC n'est visible sur les spectres de σ', ce même à haute température et à basse fréquence) : c'est la *Low Frequency Dispersion* de Jonscher [225].

IV.2.2.i.c Formalisme du module électrique

La Figure IV.17 présente les résultats discutés jusqu'ici dans le formalisme du module électrique M^*. La conductivité DC des échantillons filtrés apparaît sous la forme d'un pic à basse fréquence sur la partie imaginaire $M''(f)$ de M^*. Comme sur les spectres de ε'' à basse fréquence (voir Figure III.20), les valeurs absolues des pentes de part et d'autres du maximum de ce pic[55] sont proches de 1, ce qui est caractéristique d'un transport DC. Sur l'échantillon irradié, du fait de la diminution de la conductivité, ce pic est décalé vers les basses fréquences et son maximum n'est plus visible.

Sur les spectres $M''(f)$ du matériau nominal vierge, les pentes de ce pic sont de l'ordre de 0.65 à $100\ °C$, traduisant la dispersion du transport aux interfaces matrice/particules : son maximum n'apparaît d'ailleurs pas sur les spectres. En revanche, sur les spectres à haute température de l'échantillon irradié, on peut deviner le maximum du pic : il est décalé vers les hautes fréquences par rapport à celui de l'échantillon vierge. Par ailleurs, quelle que soit la température de mesure, les bases du pic de $M''(f \to 10^2\ Hz)$ sont parallèles, annonçant la proximité du maximum ; ce n'est pas le cas avec l'échantillon vierge.

[55] Dyre [233] met en garde sur l'interprétation des pentes des pics dans le formalisme du module électrique, car elles sont proportionnelles à ε_∞ (c'est également le cas pour l'intensité du maximum). Néanmoins, Kremer [97, p. 81] considère qu'étant donné la gamme effective restreinte de ε_∞ (entre 2 et 20 typiquement), cette influence peut être négligée et que les pentes des pics de M'' sont principalement associées aux mécanismes de relaxation. Dans le cas du matériau étudié ici, les variations de ε_∞ sont effectivement négligeables devant les phénomènes de relaxation.

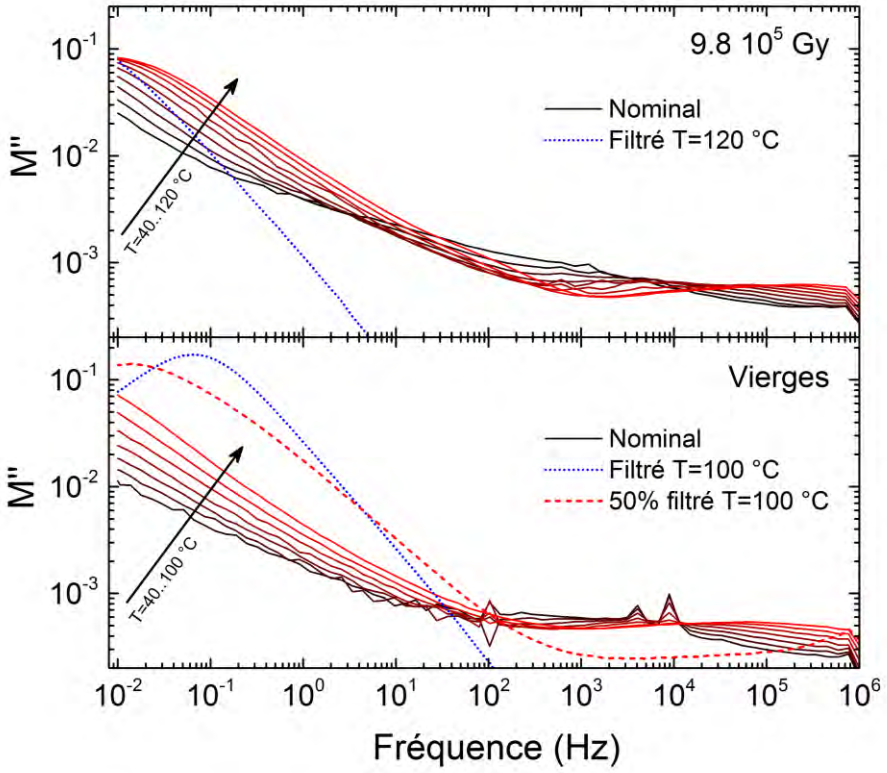

Figure IV.17 – Partie imaginaire du module électrique complexe à partir des mesures en SDD sur les échantillons vierges (bas) et irradiés à $9.8\ 10^5$ *Gy (haut).*

Le formalisme du module électrique a la particularité de faire apparaître les phénomènes d'origine dipolaire à plus haute fréquence que les formalismes ε^* et σ^* [206, p. 263]. La contribution plus importante de la polarisation de MWS (au sens dipolaire), du fait de la diminution de la conductivité DC de la matrice, pourrait alors expliquer le décalage vers les hautes fréquences du pic de M'' de l'échantillon nominal irradié.

IV.2.2.ii. Relaxation du potentiel électrostatique de surface

Afin de caractériser l'évolution de la conductivité DC des matériaux nominal et filtré avec la dose ionisante, des mesures en RPI ont été effectuées sur des échantillons irradiés. La RPTS a également été utilisée afin de vérifier la corrélation avec la SDD mise en évidence dans le chapitre III (partie III.3.2.iii.b, p : 98).

IV.2.2.ii.a Relaxation de potentiel isotherme

Le protocole expérimental en RPI est le même que celui pratiqué sur les échantillons vierges. Les résultats de ces mesures apparaissent sur le diagramme d'Arrhenius en Figure IV.18 ; les valeurs de σ_{DC} des matériaux vierges y sont également reportées pour permettre la comparaison.

En cohérence avec la SDD sur le matériau filtré, les conductivités DC mesurées en RPI diminuent significativement avec la dose ionisante. Les mesures ont ainsi été faites à plus hautes températures, pour demeurer dans la gamme de conductivité optimale pour l'appareil de mesure. La diminution de σ_{DC} est nettement plus marquée dans le cas du matériau nominal.

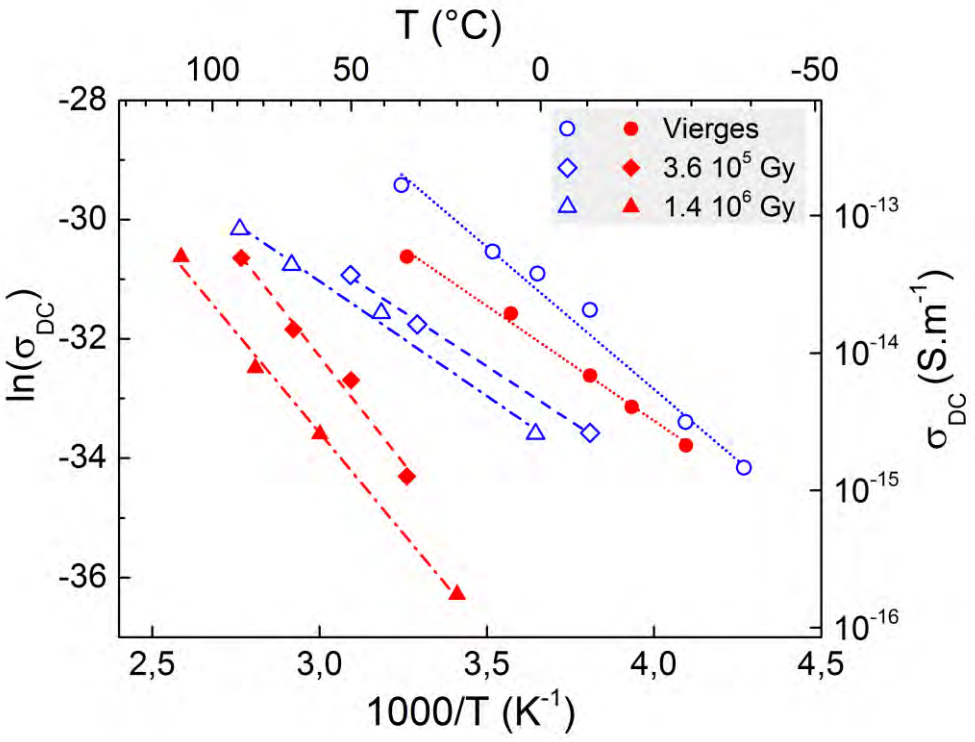

Figure IV.18 – Diagramme d'Arrhenius de σ_{DC} mesurée en RPI sur les matériaux nominal (symboles pleins) et filtré (symboles vides) vierges, et irradiés à deux niveaux de dose ionisante.

Les conductivités des échantillons irradiés obéissent à des lois d'Arrhenius. Les paramètres d'ajustement des points expérimentaux, en fonction de la dose ionisante, sont reportés dans le Tableau IV.1 pour le matériau filtré et dans le Tableau IV.2 pour le matériau nominal.

Tableau IV.1 – Énergie d'activation E_a et facteur pré-exponentiel σ_∞ des lois d'Arrhenius de $\sigma_{DC}(1000/T)$ du matériau filtré vierge, irradié à $3.6\ 10^5$ et à $1.4\ 10^6\ Gy$.

	Matériau filtré		
	Vierge	$\mathbf{3.6\ 10^5\ Gy}$	$\mathbf{1.4\ 10^6\ Gy}$
$\boldsymbol{E_a\ (eV)}$	0.41 ± 0.03	0.32 ± 0.02	0.33 ± 0.02
$\boldsymbol{\sigma_\infty\ (S.m^{-1})}$	$(1.0 \pm 1.1)10^{-6}$	$(2.9 \pm 1.4)10^{-9}$	$(3.4 \pm 2.3)10^{-9}$

Tableau IV.2 – Énergie d'activation E_a et facteur pré-exponentiel σ_∞ des lois d'Arrhenius de $\sigma_{DC}(1000/T)$ du matériau nominal vierge, irradié à $3.6\ 10^5$ et à $1.4\ 10^6\ Gy$.

	Matériau nominal		
	Vierge	$\mathbf{3.6\ 10^5\ Gy}$	$\mathbf{1.4\ 10^6\ Gy}$
$\boldsymbol{E_a\ (eV)}$	0.33 ± 0.02	0.61 ± 0.05	0.58 ± 0.08
$\boldsymbol{\sigma_\infty\ (S.m^{-1})}$	$(1.5 \pm 0.9)10^{-6}$	$(1.9 \pm 3.6)10^{-5}$	$(1.6 \pm 0.5)10^{-6}$

Suite au premier niveau de dose ionisante, l'énergie d'activation de σ_{DC} du matériau filtré a diminué d'environ 25 %, puis reste constante lorsque la dose continue d'augmenter. Il en est de même pour le facteur pré-exponentiel, qui diminue de près de 3 ordres de grandeurs entre le matériau vierge et celui irradié à 3.6 10^5 Gy.

Dans le cas du matériau nominal, l'énergie d'activation de σ_{DC} suit une évolution opposée. En effet, suite au premier niveau de dose ionisante, elle augmente d'un facteur 2 et se stabilise aux doses plus élevées. Compte tenu de l'incertitude considérable sur la valeur du facteur pré-exponentiel pour le premier niveau de dose, on ne peut pas conclure sur l'évolution de ce paramètre.

IV.2.2.ii.b Relaxation de potentiel thermo-stimulée

Dans le chapitre III, les techniques de caractérisation thermo-stimulées (CTS et RPTS) avaient été corrélées avec la SDD (voir Figure III.34) dans le cas du matériau filtré vierge. Le thermogramme de $V(T)/V_0$ obtenu en RPTS sur un échantillon filtré ayant absorbé une dose de 9.8 10^5 Gy est représenté en trait plein sur la Figure IV.19, accompagné du thermogramme de l'échantillon filtré vierge (en trait pointillé). Les thermogrammes des pertes diélectriques mesurées en SDD à 10^{-2} Hz sont également représentés sous forme de symboles, pour un échantillon filtré vierge (symboles vides) et un échantillon irradié à 9.8 10^5 Gy (symboles pleins).

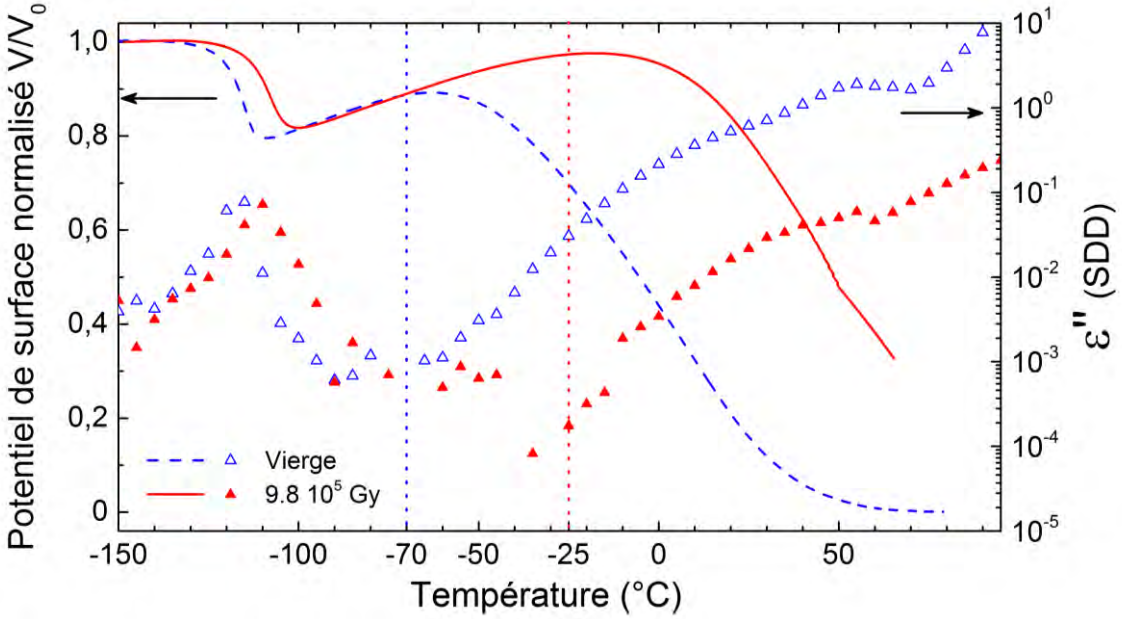

Figure IV.19 – Superposition des thermogrammes en RPTS et en SDD (ε'' à 10^{-2} Hz) du matériau filtré vierge et irradié à 9.8 10^5 Gy.

La manifestation diélectrique de la transition vitreuse en RPTS est décalée vers les hautes températures suite à l'irradiation du matériau, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la T_g^{ACD} et de ses manifestations mécanique (AMD) et diélectrique (SDD).

Le point d'inflexion marquant le début du régime d'écoulement des charges par hopping est également décalé vers les hautes températures. Sur la Figure IV.19 sont représentées les températures approximatives d'*onset* de l'inflexion : $-70\,°C$ pour le matériau vierge et $-25\,°C$ pour l'échantillon irradié. Elles coïncident avec le début de l'augmentation de $\varepsilon''_{0.01Hz}(T)$, *i.e.* l'activation du transport de charges. RPTS et SDD sont donc de nouveau qualitativement corrélées.

Le décalage du point d'inflexion en RPTS est, comme en SDD, la conséquence de la diminution de la conductivité DC du matériau avec la dose ionisante, mise en évidence en RPI (voir Figure IV.18) et en SDD (voir Figure IV.12).

En Figure IV.20 apparaissent les thermogrammes $V(T)/V_0$ obtenus en RPTS de trois échantillons nominaux (vierge, irradié à 3.6 10^5 Gy et irradié à 9.8 10^5 Gy), ainsi que le thermogramme de $\varepsilon''_{0.01Hz}(T)$ obtenu en SDD sur d'autres échantillons ayant été soumis aux mêmes irradiations.

De même que pour le matériau filtré, un décalage vers les hautes températures des points d'inflexions en RPTS est observé. En revanche, les pertes diélectriques ont une évolution opposée puisque ε'' commence à augmenter à d'autant plus basse température que la dose ionisante absorbée par l'échantillon est élevée. Ce comportement a été attribué à l'augmentation de la contribution de la polarisation de MWS au détriment des pertes par transport de charges, repoussées à plus haute température (voir l'analyse des résultats de SDD dans la partie IV.2.2.i.b, p : 117).

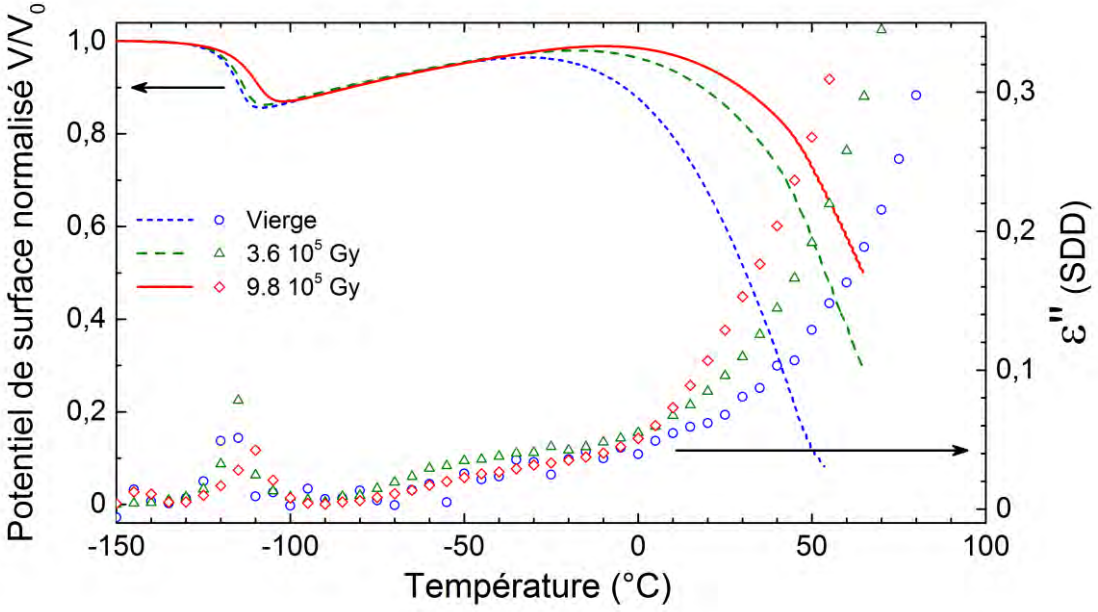

Figure IV.20 – Superposition des thermogrammes en RPTS et en SDD (ε'' à 10^{-2} Hz) du matériau nominal vierge et irradié à 3.6 10^5 *et à* 9.8 10^5 Gy.

En RPTS, le champ appliqué est statique (au sens de fréquence nulle) et entretenu uniquement par la persistance d'électrons déposés à la surface de l'échantillon. On a montré dans le chapitre III que l'incorporation des particules dans la matrice polysiloxane entraînait un décalage vers les hautes températures du point d'inflexion menant à la décharge complète de l'échantillon. Ce décalage a été associé au piégeage des électrons aux interfaces matrice/particules, qui induit un retard de leur écoulement macroscopique fortement dépendant de la vitesse de rampe en température. Dans le cas des échantillons irradiés la diminution de la conductivité DC de la matrice, mise en évidence en RPI, amplifie ce décalage du point d'inflexion.

IV.3. Discussion

IV.3.1. Formation de nœuds covalents entre les particules de silice et la matrice polysiloxane

La RMN du ^{29}Si en mode SP-MAS a mis en évidence une augmentation de l'ordre de 230 % de l'aire du pic à $-107\ ppm$ du matériau nominal, suite à une irradiation de 9.8 $10^5\ Gy$ (voir Figure IV.8). Cette augmentation traduit l'accroissement du nombre de liaisons $Si - O_4$ au cours de l'irradiation. Elle pourrait être causée par la transformation d'une partie de la matrice polysiloxane en une forme de silice ; dans ce cas, le matériau filtré serait également sujet à ce phénomène. Cependant aucun pic à $-107\ ppm$ n'est visible sur les spectres RMN du matériau filtré, quel que soit le niveau de dose ionisante (voir Figure IV.7). D'autre part, les particules de silice sont déjà saturées en liaisons $Si - O_4$: on peut supposer que leur structure chimique évolue de manière négligeable au cours de l'irradiation. Ainsi, seul un processus aux interfaces entre la matrice et les particules de silice peut expliquer l'augmentation du pic à $-107\ ppm$.

L'AMD a montré que le module mécanique conservatif sur le plateau caoutchoutique du matériau nominal est plus sensible à l'irradiation que celui du matériau filtré (voir Figure IV.3). Il présente une augmentation de l'ordre de 240 % pour le niveau de dose le plus élevé. Stevenson *et al.* [153] ont observé des comportements similaires sur trois élastomères silicones exposés à des irradiations électroniques : sans particules, chargé à 30 $\%_m$ en silice pyrogénée et chargé à $30\%_m$ en silice pyrogénée ayant subi un traitement de surface fixant des groupements $Si(Me)_2 - O$. Dans le cas des silicones chargés, le module d'Young avait subi une augmentation bien plus importante que dans le cas du matériau sans particules, avec un effet plus prononcé lorsque les particules de silice étaient fonctionnalisées. Les auteurs avaient conclu à un processus de recombinaison des radicaux libres (créés au cours de l'irradiation) à la surface des particules de silice. La même conclusion peut être tirée pour le matériau nominal étudié ici. On peut également noter les mêmes ordres de grandeur des augmentations relatives du module mécanique et de l'aire du pic à $-107\ ppm$ en RMN.

Les tests de gonflement ont montré une augmentation plus importante du degré de réticulation apparent dans le matériau nominal que dans le matériau filtré. La formation de nœuds covalents aux interfaces matrice/particules de silice, en limitant le gonflement de la matrice, est de nouveau la principale cause de cette divergence entre les deux matériaux. Sur la Figure IV.21 est représenté l'écart relatif des masses molaires entre nœuds de réticulation obtenues par gonflement dans le toluène et dans le mélange de toluène et d'ammoniaque ; il quantifie l'influence de l'ajout d'ammoniaque sur la valeur de M_c.

Dans le matériau nominal vierge, M_c est cinq fois supérieure suite à l'ajout d'ammoniaque, équivalant à un écart relatif de 0.8 sur la Figure IV.21. Plus la dose ionisante absorbée par le matériau est élevée, plus cet écart diminue : il n'est plus que d'environ 0.1 pour le niveau de dose le plus élevé. L'effet de l'ajout d'ammoniaque s'estompe donc progressivement dans les échantillons irradiés : la contribution des ponts hydrogène à la densité de réticulation apparente diminue. Ces interactions physiques sont remplacées par des nœuds covalents que les molécules d'ammoniac ne peuvent plus dissocier.

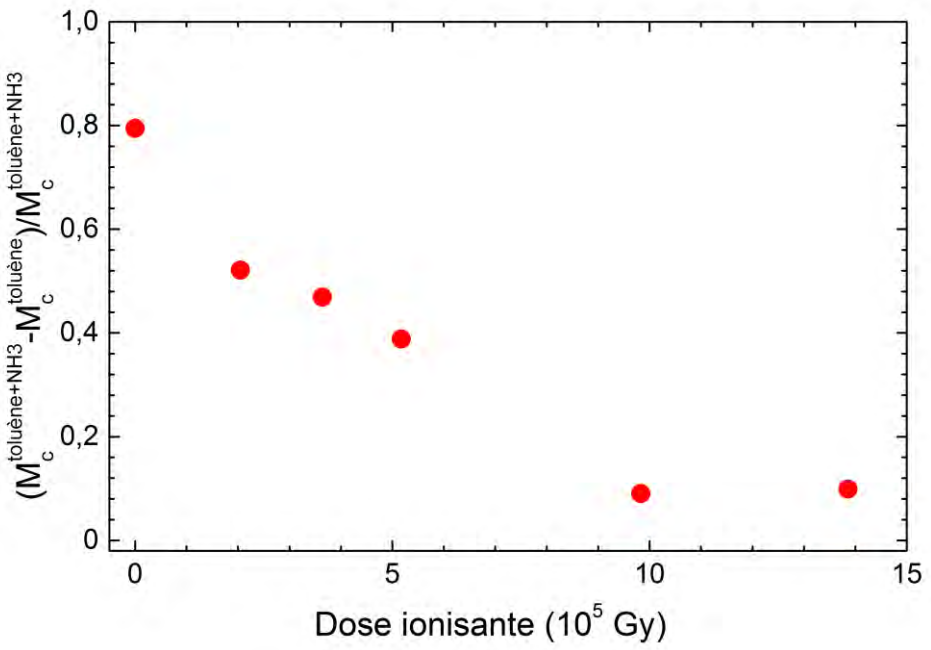

Figure IV.21 – Évolution avec la dose ionisante de l'influence de l'ajout d'ammoniaque sur M_c du matériau nominal, lors des tests de gonflement.

Ainsi, la concordance des caractérisations physico-chimiques est cohérente avec un processus de réticulation à la fois dans la matrice polysiloxane et aux interfaces avec les particules de quartz α, favorisé par la proximité des compositions chimiques. Les interactions entre les particules d'oxyde de fer et la matrice sont bien moins documentées dans la littérature, et cette étude ne permet pas de les mettre en évidence. Cependant, étant données les différences de composition chimique avec la matrice, on peut penser que ces interactions sont moins fortes que dans le cas du quartz α.

Contrairement au degré de réticulation et à la T_g^{ACD}, l'augmentation de G' en AMD s'écarte de la linéarité pour des doses plus élevées. Si elle est sans doute partiellement imputable à l'évolution de l'état de surface des échantillons (leur adhésion aux plateaux diminue), cette divergence pourrait également témoigner de la complexité du lien entre propriétés mécaniques macroscopiques et structure physico-chimique.

IV.3.2. Augmentation du coefficient de dilatation thermique du volume libre avec la dose ionisante

Dans la partie IV.2.1.ii (p : 114), une augmentation avec la dose ionisante des paramètres d'ajustement VFT des mesures en SDD sur le mode α des deux matériaux a été mise en évidence. Celle du coefficient de dilatation thermique du volume libre, α_f, paraît contrintuitive. En effet, le processus de réticulation contraint progressivement les séquences macromoléculaires, entraînant l'augmentation des temps moyens de relaxation dipolaire et de T_∞. Dès lors, comment expliquer que le volume libre se dilate d'autant plus facilement que le matériau est réticulé ?

Les nœuds de réticulation, en contraignant le réseau, limitent ses possibles enchevêtrements, *i.e.* interactions physiques entre séquences. Il est probable qu'à l'échelle de quelques monomères ($\sim$3 à 5 nm), la réduction de ces interactions physiques au profit de la formation de nœuds de réticulation favorise l'expansion locale du volume libre. L'AMD, l'ACD et les tests de gonflement sondent la matière à des fréquences trop faibles ($< 10^{-2}\ Hz$) pour y être sensible. La SDD, en revanche, pratiquée à des fréquences plus élevées, peut être impactée par des phénomènes impliquant uniquement quelques monomères. L'augmentation de α_f avec la dose ionisante pourrait être liée à la coopérativité des séquences du réseau.

La fragilité m est une grandeur permettant de comparer la dépendance à la température des temps moyens de relaxation dipolaire τ de différents matériaux [226] :

$$\mathrm{m} = \left(\frac{d\,\log(\tau)}{d\,(T_g/T\,)}\right)_{T=T_g} \tag{IV.1}$$

Le mode α d'un matériau dit fragile obéit à une loi de VFT, tandis que celui d'un matériau fort à une loi d'Arrhenius. Dans le cas des polymères, cette classification fort/fragile perd son sens puisque dans la gamme de températures associée à la relaxation α, la structure du matériau ne se dégrade pas. Pour ces matériaux, Roland et Ngai [227] ont proposé que la fragilité soit liée à la coopérativité de la relaxation α : plus m est élevée, plus les mouvements micro-browniens des séquences du réseau ont une incidence sur la mobilité de leurs voisines.

En Figure IV.22 sont représentées les courbes de coopérativité $\log(\tau_{H-N}) = f(T_g^{ACD}/T)$ du matériau nominal vierge et irradié.

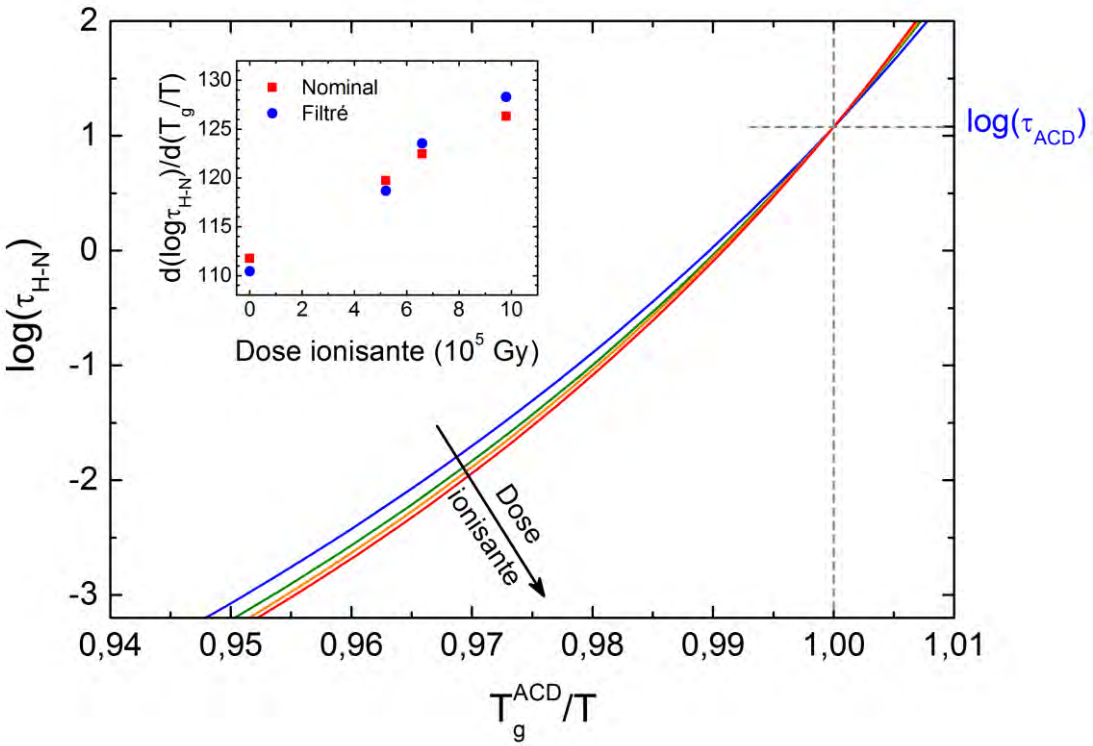

Figure IV.22 – Courbes de coopérativité du matériau nominal vierge et irradié, et indice de fragilité en fonction de la dose ionisante dans les matériaux nominal et filtré (en encart).

Les valeurs de T_g utilisées pour normaliser ces courbes sont celles mesurées en ACD[56]. Le temps de relaxation équivalent associé à cette technique est $\tau_{ACD} \approx 12\ s$ pour le matériau nominal vierge (voir partie III.2.1.i.b, p : 73). La gamme de fréquences accessibles en SDD ne permet pas de mesurer τ_{H-N} à T_g^{ACD} : les extrapolations VFT sont donc représentées en Figure IV.22, à la place des points expérimentaux. Il s'agit de comparer les pentes de ces courbes au point $(T_g/T = 1, \tau_{H-N} = \tau_{ACD})$, c'est-à-dire la fragilité des matériaux. Elles apparaissent en encart de la Figure IV.22.

Dans le cas des matériaux vierges, $m \approx 111$, soit une valeur cohérente avec la littérature sur le PDMS (de l'ordre de 100 dans le PDMS linéaire [223], [228], et 110 pour un élastomère [229]). L'indice de fragilité augmente linéairement avec la dose absorbée par le matériau, indépendamment de la présence de particules dans la matrice, jusqu'à atteindre une valeur d'environ 128. Cette tendance a déjà été observée sur différents polymères [221], [230], et notamment un PDMS réticulé chimiquement [223].

En d'autres termes, la densification des nœuds de réticulation favorise le couplage intermoléculaire, *i.e.* la coopérativité des séquences suffisamment éloignées des nœuds. L'augmentation du coefficient de dilatation thermique du volume libre peut alors s'expliquer par cette augmentation de coopérativité. En dépit de la contrainte imposée sur le réseau, responsable de l'évolution des propriétés physiques macroscopiques (module mécanique, température de transition vitreuse), certaines mobilités peuvent ainsi être favorisées à l'échelle locale.

Notons enfin que l'augmentation de la coopérativité contribue à l'élargissement du pic de pertes du mode α dans les échantillons irradiés (voir Figure IV.9). A l'instar des séquences contraintes localement au voisinage des nœuds de réticulation, les mouvements coopératifs entraînent une hétérogénéisation des temps de relaxation dipolaire [230].

IV.3.3. Influence de la réticulation sur le transport de charges

La RPI a mis en évidence des diminutions de plusieurs ordres de grandeur des conductivités électriques DC des matériaux nominal et filtré (pour ce dernier, la SDD l'a également montré). Celle du matériau nominal est beaucoup plus impactée par l'irradiation que celle du matériau filtré. Quel que soit le niveau de dose ionisante auquel les échantillons ont été exposés, $\sigma_{DC}(T)$ obéit à une loi d'Arrhenius dont les paramètres évoluent avec la dose. En particulier, pour la dose de $1.4\ 10^6\ Gy$, l'énergie d'activation du transport de charges du matériau nominal a doublé quand celle du matériau filtré a diminué de $25\ \%$.

IV.3.3.i. Dépendance de la résistivité électrique du matériau nominal et de sa matrice à la densité de réticulation

Le diagramme d'Arrhenius de $\sigma_{DC}(1000/T)$ en Figure IV.18 met en évidence les dépendances à la température de la conductivité des matériaux. Cependant, l'échelle logarithmique tend à masquer la disparité de ces évolutions dans les deux matériaux.

[56] Etant données les incertitudes considérables sur les valeurs de T_g^{ACD}, les courbes de la Figure IV.22 ont été manuellement décalées afin de les faire coïncider avec le point $(T_g/T = 1, \log(\tau_{ACD}))$. Les corrections effectuées sont inférieures au $°C$ et s'inscrivent donc dans les intervalles d'incertitude des mesures de T_g^{ACD}.

IV.3.3.i.a Disparité des évolutions de ρ_{DC} des matériaux nominal et filtré avec la dose ionisante

Sur la Figure IV.23 est reportée (en symboles pleins) la résistivité $\rho_{DC} = 1/\sigma_{DC}$ à 30 °C en fonction de la dose ionisante absorbée par les matériaux nominal et filtré. Ces valeurs ont été interpolées[57] à partir des lois d'Arrhenius de σ_{DC} obtenues en RPI pour chaque échantillon (voir les paramètres du Tableau IV.1 pour le matériau filtré et du Tableau IV.2 pour le matériau nominal). La température de 30 °C a été choisie afin de maximiser le recouvrement des gammes de températures expérimentales en RPI des différents échantillons (voir le diagramme d'Arrhenius en Figure IV.18), et de limiter ainsi l'extrapolation des conductivités.

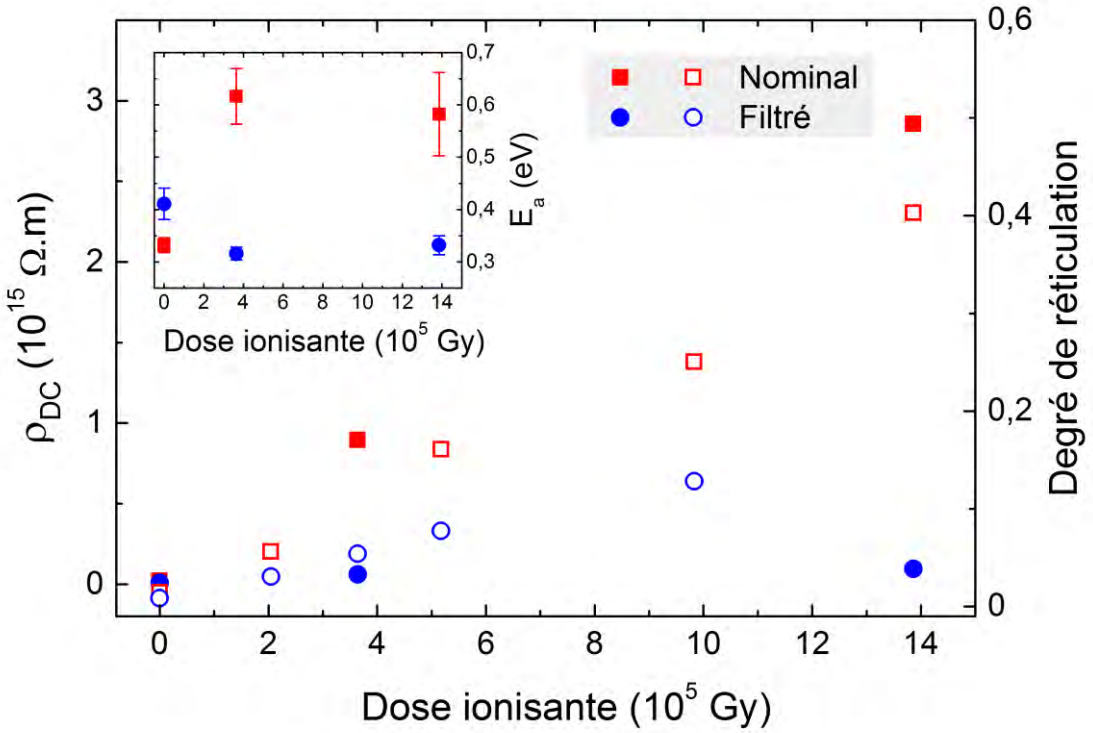

Figure IV.23 – Évolution avec la dose ionisante de la résistivité DC à 30 °C (■ et ●) et du degré de réticulation obtenu grâce aux tests de gonflement (□ et ○) sur les matériaux nominal et filtré vierges et irradiés. En encart apparaît la dépendance de l'énergie d'activation de σ_{DC} à la dose ionisante.

L'échelle linéaire en Figure IV.23 met en exergue la disparité de l'évolution de ρ_{DC} dans les deux matériaux. La résistivité DC est impactée de manière plus importante par l'irradiation dans le matériau nominal que dans sa matrice isolée. Cette disparité est donc imputable à la présence des particules de silice et d'oxyde de fer dans le matériau nominal. Dans les deux matériaux ρ_{DC} augmente quasi linéairement avec la dose ionisante, mais le nombre de points expérimentaux est trop faible pour raisonnablement pratiquer un ajustement linéaire.

Notons que l'analyse à la température de 30 °C constitue un exemple qui n'est pas nécessairement généralisable à d'autres températures. Si la résistivité augmente avec la dose dans tous les cas, sa dépendance linéaire varie avec la température.

[57] Hormis pour l'échantillon nominal irradié à la dose intermédiaire, qui a nécessité une extrapolation légèrement en dehors de la gamme de températures expérimentale.

IV.3.3.i.b Influence des processus de réticulation sur la résistivité des deux matériaux

Les analyses de la structure physico-chimique (développées dans la partie IV.1) ont mis en évidence la prédominance du processus de réticulation dans la matrice polysiloxane exposée à des radiations ionisantes. Dans le matériau nominal, elles ont également permis de révéler un processus de réticulation entre la matrice et les particules de renfort. Les degrés de réticulation obtenus à l'issue des tests de gonflement dans le toluène (et l'ammoniaque dans le cas de l'échantillon nominal) sont reportés (en symboles vides) sur la Figure IV.23. Les évolutions de ρ_{DC} et du degré de réticulation affichent des disparités semblables entre les deux matériaux, bien qu'elle soit bien plus marquée dans le cas de la résistivité. Ainsi, l'augmentation de la résistivité du matériau semble liée à sa sur-réticulation sous irradiation ionisante.

Dans le matériau filtré, l'énergie d'activation de la loi d'Arrhenius du mécanisme de *hopping* entre plus proches voisins a diminué de 25 % suite à la première irradiation ($3.6\ 10^5\ Gy$), puis semble s'être stabilisée à la seconde ($1.4\ 10^6\ Gy$). On peut discuter – notamment à cause des deux points à basse température de l'échantillon filtré vierge sur le diagramme d'Arrhenius en Figure IV.18 – du sens de cette diminution. En effet, en ne considérant pas ces points lors de l'ajustement d'Arrhenius, l'énergie d'activation serait constante quelle que soit la dose ionisante. En émettant l'hypothèse que le mécanisme de transport de charges n'a pas changé[58], et dans le cadre de la théorie de la percolation [57], [88], [217] la diminution d'énergie d'activation peut être attribuée à une diminution de la hauteur de la barrière la plus élevée qu'un électron doit franchir le long du chemin percolant le plus favorable. L'hétérogénéisation induite par l'irradiation, et la diversification des chemins percolants traversant l'échantillon, peuvent justifier cette faible évolution.

A l'inverse du matériau filtré, l'énergie d'activation du *hopping* dans le matériau nominal a été multipliée par 2 – puis s'est stabilisée – au cours du vieillissement. La disparité entre les deux matériaux s'exprime donc également du point de vue des énergies d'activation du *hopping*. Puisqu'elles étaient du même ordre de grandeur dans les matériaux vierges, cette disparité est une conséquence directe de la présence des particules pendant les irradiations. Dans la partie IV.3.1 (p : 125), la densification des nœuds de réticulation SiO_4 matrice/particules a été associée à une forte disparité des évolutions des propriétés mécaniques (module de cisaillement et densité de réticulation apparente) entre les matériaux filtré et nominal. Il est concevable que ces nœuds de réticulation jouent également un rôle important dans l'évolution des propriétés électriques. Dans le cadre de la théorie de la percolation, l'augmentation de l'énergie d'activation du *hopping* traduit une augmentation de la plus haute barrière du chemin percolant le plus favorable. Dans l'échantillon vierge pouvaient subsister des chemins percolants évitant les nœuds de réticulation SiO_4. Leur densification sous irradiation ionisante implique que tout chemin percolant en comporte au moins un au-delà d'une dose critique. Passée cette dose critique, la densification de ces nœuds de réticulation n'a plus d'effet sur l'énergie d'activation du transport de charges. Cette hypothèse permettrait d'expliquer l'augmentation de l'énergie d'activation du matériau nominal, ainsi que sa stabilisation. Le nombre restreint d'expériences n'a pas permis de déterminer cette dose critique, mais la stabilisation de l'énergie d'activation a été observée dans les deux matériaux.

[58] L'énergie d'activation est du même ordre de grandeur que dans le matériau vierge, et la conductivité obéit toujours à une loi d'Arrhenius, ce qui suggère que le mécanisme de transport est inchangé.

Dans une vision naïve de la théorie de la percolation, un chemin percolant peut être vu comme un ensemble de résistances et de capacités en série [87]. La densification des nœuds de réticulation SiO_3, modélisables par des résistances élevées, entraîne l'augmentation (quasi linéaire à $30\ °C$) de la résistivité de la matrice. Dans le cas du matériau nominal, les nœuds covalents SiO_4 matrice/particules ayant une résistivité encore plus élevée que les nœuds propres à la matrice, l'effet de leur densification sur la résistivité est beaucoup plus marqué.

IV.3.3.ii. Effet de la température de polymérisation de l'échantillon sur la conductivité électrique du matériau

La résistivité du matériau a été corrélée à son degré de réticulation. Dans les travaux au cœur de ce manuscrit, les échantillons étudiés ont subi un recuit initial de 6 heures dans une étuve à $100\ °C$. Ce protocole, proposé par le formulateur, a été appliqué afin de limiter la variabilité de la polymérisation du matériau induite par les fluctuations environnementales au laboratoire. Dans les applications spatiales, les procédures de collage avec ce matériau n'incluent pas de recuit. On peut penser que ce recuit a une incidence sur le degré de réticulation, et donc sur les propriétés électriques du matériau.

Des échantillons de matériau nominal et filtré ont été polymérisés pendant 7 jours à température ambiante, en accord avec la norme appliquée dans l'industrie spatiale. Des mesures en SDD ont été effectuées sur ces échantillons. Les spectres de M'' à la température de $100\ °C$ de ces deux échantillons sont représentés en Figure IV.24.

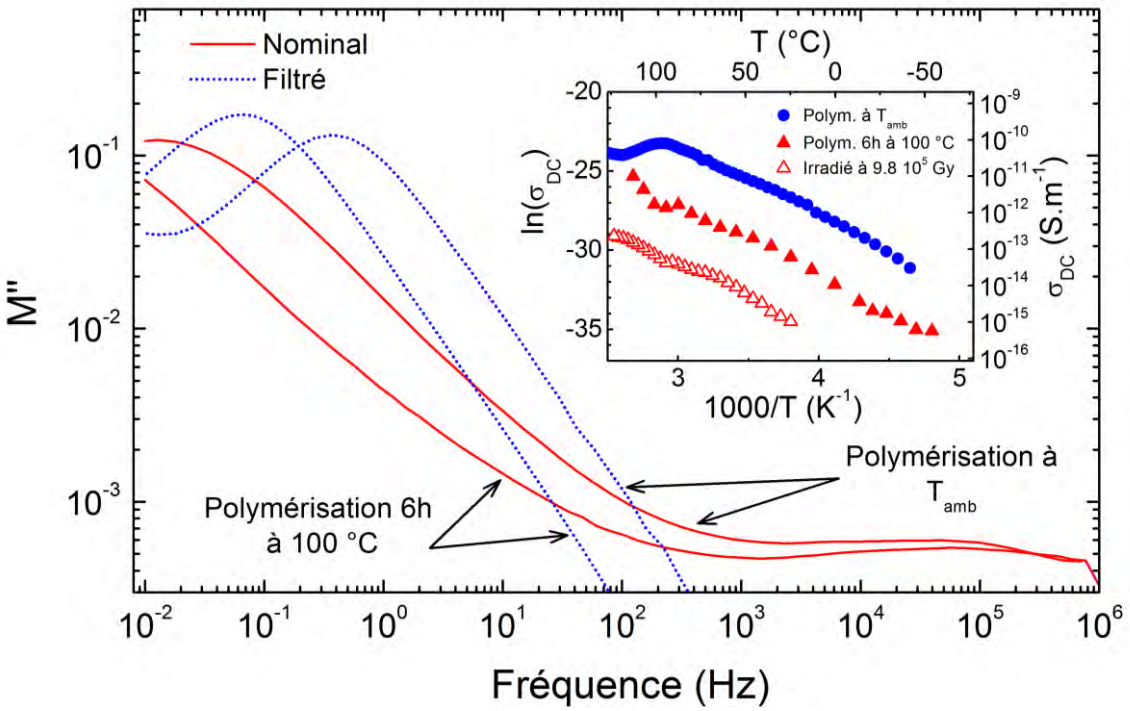

Figure IV.24 – Influence du recuit sur $M''(T = 100\ °C)$ des matériaux nominal et filtré.
En encart : diagramme d'Arrhenius de σ_{DC} (mesurée sur les plateaux DC de $\sigma'(f)$) du matériau filtré polymérisé 7 jours à température ambiante, recuit 6h à 100 °C et recuit puis irradié à la dose de $9.8\ 10^5\ Gy$.

Lorsque les échantillons ont été polymérisés à température ambiante, le pic de transport de charges sur M'' survient à plus haute fréquence que dans le cas des échantillons polymérisés pendant $6\ h$ à $100\ °C$. Autrement dit, leur conductivité électrique est plus élevée, et on peut supposer que le recuit des échantillons entraîne une réticulation plus prononcée du matériau.

Les valeurs de σ_{DC} mesurées sur les plateaux DC de $\sigma'(f)$ du matériau filtré sont reportées sur le diagramme d'Arrhenius en encart de la Figure IV.24, avec celles de l'échantillon vierge recuit, et de l'échantillon recuit puis irradié à $9.8\ 10^5\ Gy$. A l'instar de l'exposition à des électrons de haute énergie, le recuit de l'échantillon filtré entraîne une diminution de la conductivité sans impacter de manière significative l'énergie d'activation du transport de charges. Dans le cas de l'échantillon polymérisé à température ambiante, une déviation du comportement Arrhenius est observée au voisinage de $80\ °C$: au-dessus de cette température, σ_{DC} diminue.

Lors de l'étude de la polymérisation du matériau en ACD (voir les thermogrammes de la Figure III.6), le pic de réticulation initial s'est manifesté au voisinage de $83\ °C$, puis s'est décalé vers les basses températures avec l'avancement de la réaction de réticulation. Après environ 3 heures de polymérisation à température ambiante, le pic de réticulation n'a plus été observé, indiquant un avancement de $100\ \%$. Néanmoins, il est possible que l'impact du recuit sur la structure physico-chimique du matériau ait une influence sur la conductivité du matériau sans être détectable en ACD. Les analyses chimiques des échantillons filtrés irradiés ont montré que la matrice du matériau réticule préférentiellement via la formation de nœuds SiO_3, alors que sa mise en œuvre initiale se produit par la formation de nœuds siléthylènes $Si - CH_2 - CH_2 - Si$ (réaction des fonctionnalisations vinyles du durcisseur avec les fonctionnalisations hydrogène de la chaîne principale). La polymérisation à $100\ °C$ pourrait induire la formation de nœuds SiO_3, observés en RMN du solide (voir le spectre du matériau filtré vierge en Figure III.9) ; la densification de ces nœuds a été associée à la diminution de la conductivité de la matrice du matériau sous irradiation.

En SDD, les mesures isothermes au-delà de $80\ °C$ « achèvent » la réticulation des matériaux, les amenant dans un état qui ne peut probablement pas être atteint à température ambiante pendant 7 jours. Cela pourrait expliquer la diminution de σ_{DC} à partir d'environ $80\ °C$ sur la Figure IV.24 : elle se rapproche de celle des échantillons initialement recuits.

Ainsi, si la polymérisation à température ambiante des assemblages collés sur satellites est favorable vis-à-vis de la problématique des décharges électrostatiques (puisque la conductivité est plus élevée), les températures élevées auxquels les matériaux de surface seront exposés dans l'espace tendront à réduire cet avantage initial en achevant la polymérisation du matériau.

IV.3.3.iii. Criticité du vieillissement du matériau pour ses applications spatiales

Dans le contexte des décharges électrostatiques, on peut fixer un critère de criticité sur la conductivité électrique d'un matériau isolant à la surface d'un satellite en considérant la constante de temps τ_{DC} de dissipation des charges. Certains auteurs [22] suggèrent que si τ_{DC} est supérieure à $24\ h$, le risque de déclenchement de décharges électrostatiques est important, qu'il est mineur si τ_{DC} est comprise entre 1 et $24\ h$, et négligeable pour $\tau_{DC} < 1\ h$.

Ce sont ces mêmes constantes qui sont déterminées en RPI (par la transformation tdV/dt) et qui permettent de calculer $\sigma_{DC}(T)$. Grâce aux ajustements de la conductivité par des lois d'Arrhenius, les résistivités des matériaux nominal et filtré, vierges et irradiés, ont été extrapolées sur la gamme de températures $[-50, +200\ °C]$[59]. Elles sont représentées en Figure IV.25.

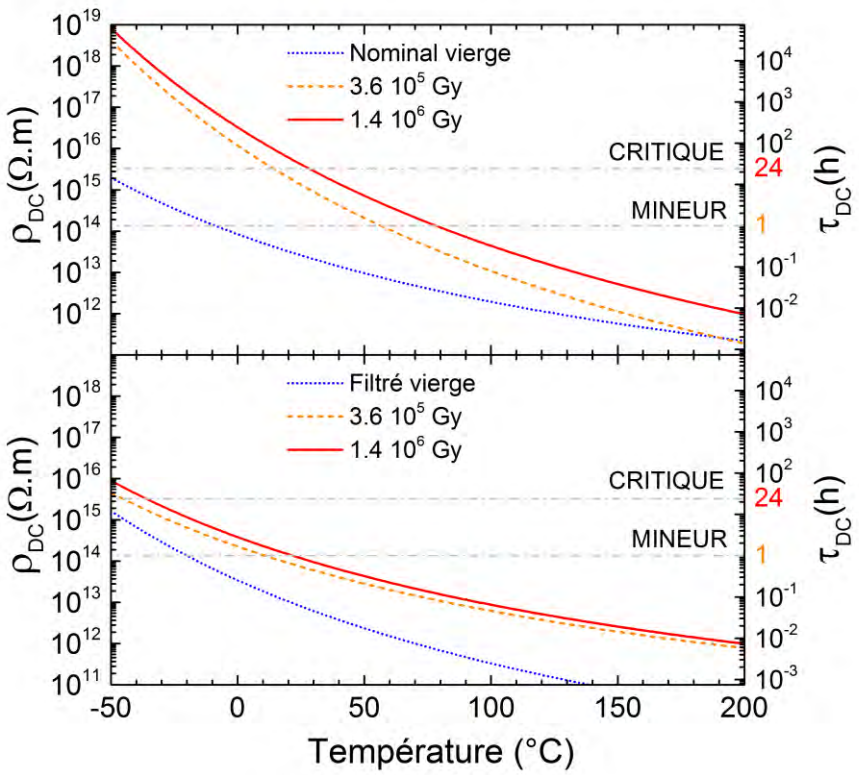

Figure IV.25 – Extrapolation des lois d'Arrhenius de la résistivité obtenues en RPI sur la gamme de températures $[-50{,}200\ °C]$, pour les matériaux nominal (haut) et filtré (bas). Les constantes de temps τ_{DC} de la dissipation des charges accumulées à la surface, et les risques de décharge électrostatique associés, sont également représentés.

La disparité des évolutions de la résistivité DC des deux matériaux apparaît clairement sur la Figure IV.25. Sur la gamme de températures représentée, les échantillons vierges présentent des risques modérés – au plus – de décharge électrostatique, avec des constantes de temps de dissipation des charges inférieures à 24 heures. Dans le cas du matériau filtré, ce risque augmente avec le vieillissement du matériau, mais la constante de temps reste inférieure à 24 heures, excepté à basse température. A l'inverse, la constante de temps de dissipation des charges du matériau nominal irradié devient supérieure à 1 jour en dessous de la température ambiante, ce qui est associé à un grand risque de déclenchement d'une décharge électrostatique.

L'accumulation d'électrons à la surface des matériaux isolants des satellites est la conséquence d'un déséquilibre entre le processus de charge et les processus de dissipation de ces charges. Les satellites en orbite géostationnaire effectuent une révolution complète en un jour, ce qui implique un cyclage thermique des matériaux selon qu'ils sont exposés ou non au soleil. Du côté nuit, la température à la surface du satellite est très faible. La conductivité DC des matériaux polymères

[59] Cette extrapolation bien au-delà des gammes de températures expérimentales est motivée par l'absence de transitions physiques au-dessus de T_g. Il convient néanmoins de considérer les valeurs de résistivité avec grande prudence, particulièrement aux extrémités de la gamme de températures.

de surface diminue et l'accumulation de charges est importante. Lors du passage du côté jour, l'élévation de la température générée par l'absorption du rayonnement infrarouge en provenance du Soleil entraîne une augmentation de la conductivité électrique de ces matériaux, favorisant la dissipation des charges accumulées à la surface (voir Figure IV.25). Avec le vieillissement du matériau, la dissipation assistée par le cyclage thermique perd de son efficacité puisque la conductivité électrique du matériau reste critique à d'autant plus haute température que la dose ionisante absorbée par le matériau est importante.

La modélisation de l'accumulation de charges à la surface d'un matériau isolant dans l'espace doit également tenir compte de la conductivité induite sous irradiation[60], qui varie probablement avec le vieillissement du matériau, des processus d'émission secondaire et de photoémission électronique. Ces phénomènes, peu étudiés dans ces travaux, pèsent néanmoins considérablement dans la balance accumulation/dissipation de charges de surface. L'estimation de la criticité du matériau vis-à-vis du risque de décharges électrostatiques en Figure IV.25 est donc incomplète puisqu'elle ne considère que la dissipation induite par la conductivité volumique intrinsèque du matériau.

[60] Dans l'enceinte SIRENE de l'Onera, des expériences de relaxation sous faible flux de $400\ keV$ ont été réalisées : la conductivité apparente augmente alors de plusieurs ordres de grandeurs par rapport à une relaxation naturelle à la même température. Cette stimulation (*Radiation Induced Conductivity*, RIC) est dépendante de la température, et du flux d'électrons de $400\ keV$.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif principal de cette étude était d'analyser le vieillissement d'un adhésif silicone commercial provoqué par son exposition à l'environnement spatial géostationnaire.

La démarche a dans un premier temps consisté à définir un état initial du matériau étudié, du point de vue structural et de ses propriétés électriques. Ses principaux constituants ont été séparés et identifiés. Il s'agit d'une matrice polysiloxane à laquelle ont été incorporées des particules de silice et d'oxyde de fer(III). Des échantillons au taux de charges contrôlé – en particulier un échantillon dit filtré, dépourvu de particules – ont été élaborés, autorisant par la suite l'étude conjointe du matériau nominal et de sa matrice isolée. Le recours aux tests de gonflement, à l'analyse mécanique dynamique et à la RMN du solide a permis de montrer que les liaisons matrice-particules sont majoritairement de type hydrogène et minoritairement covalentes.

Les modes de relaxation dipolaire du matériau ont été observés en spectroscopie diélectrique et grâce aux courants de dépolarisation thermo-stimulés. Le mode α, caractéristique de la matrice, n'a pas montré de sensibilité à la présence de particules qui, en revanche, sont à l'origine d'une polarisation de type Maxwell-Wagner-Sillars dans le matériau nominal. À cette occasion, la relaxation de potentiel thermo-stimulée a été utilisée de manière originale. Une analyse poussée des thermogrammes obtenus a montré que cette technique est sensible aux phénomènes d'orientation dipolaire, à la dilatation thermique de l'échantillon et à des variations de permittivité relative induite par la température.

L'homogénéité de la matrice isolée a facilité l'analyse du comportement de sa conductivité électrique, obéissant à une loi d'Arrhenius. Dans le cadre théorique de la percolation, le *hopping* électronique entre plus proches voisins a été proposé comme mécanisme principal de transport de charges dans la matrice. Ces hypothèses ont permis l'interprétation cohérente des réponses thermo-stimulées (relaxation de potentiel et courants de dépolarisation), mettant par la même occasion en exergue leur corrélation inédite avec les techniques de caractérisation isothermes.

La contribution de la polarisation de Maxwell-Wagner-Sillars dans le matériau nominal a rendu l'analyse de sa réponse électrique complexe aux hautes températures, tant isotherme que thermo-stimulée. La conductivité électrique de la matrice est à l'origine de l'établissement de cette polarisation (les porteurs s'accumulent autour des particules, formant des macrodipôles) mais également de son extinction (les macrodipôles se dissocient). Ainsi, ces deux processus sont indissociables et leurs contributions respectives varient selon la technique de caractérisation employée. Néanmoins, la connaissance du comportement de la matrice isolée a permis l'interprétation qualitative des résultats expérimentaux.

La suite de la démarche a consisté à analyser les évolutions structurales du matériau et de ses propriétés électriques suite à une irradiation ionisante, en se basant sur l'état initial défini préalablement.

Le vieillissement a été simulé expérimentalement en exposant le matériau à des flux élevés d'électrons fortement accélérés et non dispersés en énergie. Ce protocole a permis le dépôt d'une dose ionisante homogène dans le volume des échantillons, ce qui constituait un critère nécessaire à la formulation de lois de comportement du matériau sous irradiation.

Ces irradiations ont provoqué la sur-réticulation du matériau étudié et de sa matrice isolée, mise en évidence grâce à l'analyse mécanique dynamique, les tests de gonflement et l'analyse calorimétrique, en accord avec la littérature sur le vieillissement des élastomères silicones. De même, la formation de nœuds de réticulation SiO_3 dans la matrice – différents de ceux générés lors de l'étape de polymérisation initiale – a été identifiée en RMN du solide.

Dans le matériau nominal, ce processus de sur-réticulation de la matrice s'accompagne de la formation de nœuds SiO_4 aux interfaces matrice-particules de silice. Ces deux processus concomitants entraînent, pour une même dose ionisante, une augmentation plus importante du module de cisaillement conservatif et du degré de réticulation du matériau, comparativement à la matrice isolée.

L'évolution structurale du matériau a des effets sur son comportement électrique. La sur-réticulation contraint les séquences du réseau impliquées dans la relaxation dipolaire α. Un élargissement du mode de relaxation dipolaire α et, à l'instar de la T_g calorimétrique, une augmentation des paramètres d'ajustement des lois de Vogel-Fulcher-Tammann ont été observés en spectroscopie diélectrique. L'élargissement a été attribué à l'hétérogénéisation des séquences macromoléculaires (à proximité des nouveaux nœuds de réticulation) et à la promotion de la coopérativité du réseau, par probable disruption d'interactions physiques à l'échelle du monomère, favorisant ainsi des mobilités locales.

La conductivité électrique du matériau nominal et de sa matrice a diminué au cours de l'irradiation, de plusieurs ordres de grandeur pour la dose expérimentale la plus élevée. La similarité des évolutions de la résistivité électrique et du degré de réticulation du réseau a motivé la recherche de relations entre ces deux processus.

Dans la matrice, une légère diminution de l'énergie d'activation de la conductivité a été observée, mais a été jugée non significative. Dans le contexte de la percolation électrique, cette invariance traduit le fait que la plus haute barrière énergétique sur le chemin percolant n'a pas été modifiée par l'irradiation. En revanche, l'augmentation du nombre de ces barrières expliquerait l'augmentation de la résistivité, suggérant ainsi que les nœuds de réticulation SiO_3 soient des pièges électroniques limitant la mobilité des porteurs de charge.

Dans le matériau nominal, l'augmentation de la résistivité est beaucoup plus marquée que dans la matrice isolée, et son énergie d'activation a doublé au cours de l'irradiation. Tout comme sa structure, ses propriétés électriques ont été plus fortement impactées par l'irradiation en présence des charges de renfort. Il semble donc que la formation de nœuds SiO_4 soit également responsable de la disparité des évolutions des propriétés électriques par rapport à la matrice isolée. La densification de ces nœuds, minoritaires dans le matériau nominal vierge, pourrait expliquer l'augmentation de l'énergie d'activation de la résistivité. En effet, en émettant d'abord l'hypothèse qu'il existe un chemin percolant les évitant dans le matériau vierge, on peut penser qu'il existe une dose critique au-delà de laquelle tout chemin percolant est constitué d'au moins un de ces nœuds. Une augmentation brutale de l'énergie d'activation devrait alors être observée pour cette dose critique, suivie d'une stabilisation. Si le nombre d'échantillons caractérisés a été trop faible pour déterminer la dose critique, la stabilisation de l'énergie d'activation a bien été observée.

La densification conjointe des nœuds de réticulation propres à la matrice et de ceux aux interfaces matrice-particules a été proposée pour expliquer l'augmentation significativement plus marquée de la résistivité du matériau nominal comparativement à la matrice isolée. L'étude du vieillissement du matériau a ainsi permis d'établir des relations structure-propriétés qualitatives, qui ont

ensuite été employées pour interpréter l'influence des conditions de polymérisation du matériau. Suite à une réticulation à température ambiante, des conductivités plus importantes qu'après un recuit à $100\ °C$ ont été mesurées. La formation au cours de ce recuit de nœuds de réticulation de même nature que ceux générés par l'interaction avec des radiations ionisantes pourrait en être la raison principale.

La polarisation de Maxwell-Wagner-Sillars a de nouveau été observée dans le matériau nominal irradié. La diminution de la conductivité de la matrice a permis de mieux l'observer, sans pour autant permettre sa dissociation des processus de transport de charges.

Dans les applications de ce matériau – notamment lorsqu'il est directement exposé à l'environnement spatial –, l'augmentation importante de sa résistivité électrique peut devenir problématique. À l'état initial, sa constante de temps de dissipation des charges électriques est inférieure à l'heure sur une large gamme de température, ce qui est faible devant la période de révolution du satellite (24 heures) ; un risque négligeable de déclenchement de décharge électrostatique lui est donc associé. En revanche, exposé à la plus forte dose expérimentale (grossièrement équivalente à 10 ans en orbite géostationnaire), sa constante de temps devient supérieure à 24 heures sur une gamme de températures étendue, sur laquelle le risque de décharges électrostatiques est alors critique.

À l'issue de cette étude, des pistes sont envisageables pour répondre plus précisément à la problématique de la charge de surface dans les applications spatiales de ce matériau.

Des résultats en analyse des courants de dépolarisation ont manqué dans le dernier chapitre ; il serait pertinent de les compléter. En effet, la corrélation des techniques de caractérisation thermostimulées et isothermes a permis d'aborder le comportement électrique du matériau sous des angles complémentaires. Cette approche, transposable à l'étude de tout diélectrique, mériterait d'être systématiquement employée pour la caractérisation de la conductivité électrique de ces matériaux, encore souvent mesurée uniquement à température ambiante.

Dans ce travail, l'étude en parallèle du matériau nominal et de sa matrice a permis d'identifier l'influence des particules incorporées sur sa structure et ses propriétés électriques. Néanmoins, leur hétérogénéité de composition – silice et oxyde de fer – n'a pu être prise en compte. Étant données leurs affinités très différentes avec la matrice polysiloxane, il est fort probable qu'elles jouent des rôles distincts qu'il serait pertinent d'analyser, à partir de l'élaboration de matériaux renforcés avec un seul type de particules.

Des irradiations expérimentales non représentatives de l'environnement spatial ont été pratiquées, à dessein, dans cette étude. L'équipement utilisé est néanmoins capable de reproduire partiellement les flux électroniques caractéristiques de l'orbite géostationnaire. La meilleure compréhension de l'influence de la dose ionisante sur la conductivité de ce matériau pourrait permettre d'appréhender le vieillissement non homogène provoqué par des irradiations plus représentatives des conditions de vol du matériau. De plus, le débit de dose (ou facteur d'accélération du vieillissement) ainsi que la température au cours de l'irradiation sont des paramètres importants du vieillissement ; l'étude de leur influence enrichirait la compréhension des mécanismes de dégradation du matériau.

Enfin, une compréhension globale de l'accumulation et de la dissipation de la charge de surface sur ce matériau pourrait être obtenue en étudiant les mécanismes de conduction induite sous irradiation, de photoémission et d'émission secondaire. En complément de l'évolution de la conductivité électrique intrinsèque avec la dose ionisante, la connaissance de ces contributions permettrait d'estimer la balance de la charge de surface, et d'anticiper ainsi les risques éventuels de décharge électrostatique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] NATIONAL SPACE SCIENCE DATA CENTER, "NSSDC Master Catalog Search," *National Space Science Data Center*, 2015. [Online]. Available: http://nssdc.gsfc.nasa.gov/nmc/spacecraftSearch.do.

[2] T. S. KELSO, "Online Satellite Catalog (SATCAT)," *Celestrak*. 2015.

[3] N. A. AND S. ADMINISTRATION, "Ancillary Description Writer's Guide," *Global Change Master Directory*, 2015. [Online]. Available: http://gcmd.nasa.gov/add/ancillaryguide/.

[4] M. PETIT, "Magnétosphères," *Encyclopaedia Universalis*. 2012.

[5] E. G. STASSINOPOULOS AND J. P. RAYMOND, "The space radiation environment for electronics," *Proceedings of the IEEE*, vol. 76, no. 11, pp. 1423–1442, 1988.

[6] T. F. TASCIONE, *Introduction to the space environment*, vol. 1. Malabar: Orbit Book Co. Inc., 1988.

[7] J. A. VAN ALLEN, C. E. MCILWAIN, AND G. H. LUDWIG, "Radiation observations with satellite 1958 ε," *Journal of Geophysical Research*, vol. 64, no. 3, pp. 271–286, 1959.

[8] A. L. VAMPOLA, "The hazardous space particle environment," *Plasma Science, IEEE Transactions on*, vol. 28, no. 6, pp. 1831–1839, 2000.

[9] J. I. VETTE, "The AE-8 trapped electron model environment," Greenbelt: National Space Science Data Center (NASA), 1991.

[10] D. M. SAWYER AND J. I. VETTE, "Ap-8 trapped proton environment for solar maximum and solar minimum.," Greenbelt: National Space Science Data Center (NASA), 1976.

[11] A. SICARD-PIET, S. BOURDARIE, D. BOSCHER, R. H. W. FRIEDEL, M. THOMSEN, T. GOKA, H. MATSUMOTO, AND H. KOSHIISHI, "A new international geostationary electron model: IGE-2006, from 1 keV to 5.2 MeV," *Space Weather*, vol. 6, no. 7, p. S07003, 2008.

[12] F. K. LUTGENS AND E. J. TARBUCK, *The Atmosphere*. Pearson Education Inc., 2004.

[13] J. MARCO AND S. REMAURY, "Evaluation of Thermal Control Coatings Degradation in Simulated Geo-Space Environment," *High Performance Polymers*, vol. 16, no. 2, pp. 177–196, 2004.

[14] NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION, "What is the Temperature of Space?," *9-12 National Science Standards*, 2015. [Online]. Available: http://www.nasa.gov/pdf/379068main_Temperature_of_Space.pdf.

[15] A. R. TIMMINS AND R. E. HEUSER, *A study of first-day space malfunctions*. National Aeronautics and Space Administration, 1971.

[16] M. TAFAZOLI, "A study of on-orbit spacecraft failures," *Acta Astronautica*, vol. 64, no. 2–3, pp. 195–205, 2009.

[17] D. N. BAKER, "The occurrence of operational anomalies in spacecraft and their relationship to space weather," *Plasma Science, IEEE Transactions on*, vol. 28, no. 6, pp. 2007–2016, 2000.

[18] L. S. NOVIKOV, "Contemporary state of spacecraft/environment interaction research," *Radiation Measurements*, vol. 30, no. 5, pp. 661–667, 1999.

[19] A. R. FREDERICKSON, "Upsets related to spacecraft charging," *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 43, no. 2, pp. 426–441, 1996.

[20] H. B. GARRETT AND A. C. WHITTLESEY, "Spacecraft charging, an update," *Plasma Science, IEEE Transactions on*, vol. 28, no. 6, pp. 2017–2028, 2000.

[21] M. CHO, "Failure mechanisms and protection methods of spacecraft power system," in *Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating Materials*, 2005, vol. 1, pp. 45–48 Vol. 1.

[22] J. R. DENNISON, J. BRUNSON, P. SWAMINATHAN, N. W. GREEN, AND A. R. FREDERICKSON, "Methods for High Resistivity Measurements Related to Spacecraft-Charging," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 34, no. 5, pp. 2191–2203, 2006.

[23] J. E. MARK AND J. LAL, *Elastomers and rubber elasticity*, ACS Sympos. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1982.

[24] P. ELLIS, "The global silicone elastomers market: overview and forecasts," in *Silicone Elastomers*, 2013, pp. 1–6.

[25] F. S. KIPPING AND L. L. LLOYD, "XLVII.—Organic derivatives of silicon. Triphenylsilicol and alkyloxysilicon chlorides," *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 79, pp. 449–459, 1901.

[26] E. G. ROCHOW, *An introduction to the chemistry of silicones*. Hoboken: J. Wiley & Sons, Inc., 1946.

[27] R. PANICO, J.-C. RICHER, AND J. RIGAUDY, "Noms de classes fonctionnelles des composés organiques," *Techniques de l'Ingénieur*. 1996.

[28] M. BIRON, "Silicones ou siloxanes : Structure et propriétés," *Techniques de l'ingénieur, Matières thermodurcissables : monographies*, no. n2880. Editions T.I., 2007.

[29] G. SCHORSCH, P. LANTERI, AND C. BORDES, "Silicones et composés fluorés : des produits aux propriétés d'usage," in *Formulation des Composés Siliconés et Fluorés*, EDP Sciences, 2004.

[30] F. KRUMEICH, "Properties of Electrons, their Interactions with Matter and Applications in Electron Microscopy," *The Electron Microscopy Site of ETH Zurich*. 2012.

[31] S. J. CLARSON, "Silicones and Silicone-Modified Materials: A Concise Overview," in *Synthesis and properties of silicones and silicone-modified materials*, 2003, pp. 1–10.

[32] J. W. KRUMPFER AND T. J. MCCARTHY, "Rediscovering Silicones: 'Unreactive' Silicones React with Inorganic Surfaces," *Langmuir*, vol. 27, no. 18, pp. 11514–11519, 2011.

[33] A. TOMANEK, *Silicones & industrie*. Munich: Wacker-Chemie GmbH, 1995.

[34] F. DE BUYL, "Silicone sealants and structural adhesives," *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 21, no. 5, pp. 411–422, 2001.

[35] E. L. WARRICK, O. R. PIERCE, K. E. POLMANTEER, AND J. C. SAAM, "Silicone Elastomer Developments 1967–1977," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 52, no. 3, pp. 437–525, 1979.

[36] D. R. PAUL AND J. E. MARK, "Fillers for polysiloxane ('silicone') elastomers," *Progress in Polymer Science*, vol. 35, no. 7, pp. 893–901, 2010.

[37] J.-P. COHEN-ADDAD, *Polymères: la matière plastique*. Paris: Belin, 2007.

[38] J. . DEGROOT AND C. . MACOSKO, "Aging Phenomena in Silica-Filled Polydimethylsiloxane," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 217, no. 1, pp. 86–93, 1999.

[39] A. H. WILSON, "The theory of electronic semi-conductors," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, pp. 458–491, 1931.

[40] G. TEYSSEDRE AND C. LAURENT, "Charge transport modeling in insulating polymers: from molecular to macroscopic scale," *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 12, no. 5, pp. 857–875, 2005.

[41] R. HOFFMANN, C. JANIAK, AND C. KOLLMAR, "A chemical approach to the orbitals of organic polymers," *Macromolecules*, vol. 24, no. 13, pp. 3725–3746, 1991.

[42] A. R. BLYTHE AND D. BLOOR, *Electrical properties of polymers*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

[43] N. F. MOTT, “Electrons in disordered structures,” *Advances in Physics*, vol. 16, no. 61, pp. 49–144, 1967.

[44] H. FROHLICH, “On the Theory of Dielectric Breakdown in Solids,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 188, no. 1015, pp. 521–532, 1947.

[45] L. A. DISSADO AND J. C. FOTHERGILL, *Electrical degradation and breakdown in polymers*, no. 9. IET, 1992.

[46] S. BARANOVSKI AND O. RUBEL, “Description of Charge Transport in Amorphous Semiconductors,” in *Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006, pp. 49–96.

[47] P. W. ANDERSON, “Absence of Diffusion in Certain Random Lattices,” *Physical Review*, vol. 109, no. 5, pp. 1492–1505, 1958.

[48] M. MEUNIER AND N. QUIRKE, “Molecular modeling of electron trapping in polymer insulators,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 1, pp. 369–376, 2000.

[49] G. BLAISE, “Charge localization and transport in disordered dielectric materials,” *Journal of Electrostatics*, vol. 50, no. 2, pp. 69–89, 2001.

[50] S. BARANOVSKI, *Charge transport in disordered solids with applications in electronics*, vol. 17. John Wiley & Sons, 2006.

[51] A. MILLER AND E. ABRAHAMS, “Impurity Conduction at Low Concentrations,” *Physical Review*, vol. 120, no. 3, pp. 745–755, 1960.

[52] N. F. MOTT AND E. A. DAVIS, *Electronic processes in non-crystalline materials*, 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1979.

[53] R. ZALLEN, *The Physics of Amorphous Solids*. New York: Wiley, 1983.

[54] N. TESSLER, Y. PREEZANT, N. RAPPAPORT, AND Y. ROICHMAN, “Charge Transport in Disordered Organic Materials and Its Relevance to Thin-Film Devices: A Tutorial Review,” *Advanced Materials*, vol. 21, no. 27, pp. 2741–2761, 2009.

[55] V. K. S. SHANTE AND S. KIRKPATRICK, “An introduction to percolation theory,” *Advances in Physics*, vol. 20, no. 85, pp. 325–357, 1971.

[56] B. I. SHKLOVSKIĬ AND A. L. ÉFROS, “Percolation theory and conductivity of strongly inhomogeneous media,” *Soviet Physics Uspekhi*, vol. 18, no. 11, pp. 845–862, 1975.

[57] V. AMBEGAOKAR, B. I. HALPERIN, AND J. S. LANGER, “Hopping Conductivity in Disordered Systems,” *Physical Review B*, vol. 4, no. 8, pp. 2612–2620, 1971.

[58] N. F. MOTT AND A. M. STONEHAM, “The lifetime of electrons, holes and excitons before self-trapping,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 10, no. 17, pp. 3391–3398, 1977.

[59] P. STALLINGA, “Electronic Transport in Organic Materials: Comparison of Band Theory with Percolation/(Variable Range) Hopping Theory,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 30, pp. 3356–3362, 2011.

[60] R. SCHWARZ, “Dispersive transport in disordered semiconductors,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 227–230, P, no. 0, pp. 148–152, 1998.

[61] J. NOOLANDI, “Multiple-trapping model of anomalous transit-time dispersion in a − S e,” *Physical Review B*, vol. 16, no. 10, pp. 4466–4473, 1977.

[62] F. W. SCHMIDLIN, “Theory of trap-controlled transient photoconduction,” *Physical Review B*, vol. 16, no. 6, pp. 2362–2385, 1977.

[63] M. IEDA, “Electrical Conduction and Carrier Traps in Polymeric Materials,” *Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. EI-19, no. 3, pp. 162–178, 1984.

[64] I. ZVYAGIN, “Charge Transport via Delocalized States in Disordered Materials,” in *Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006, pp. 1–47.

[65] M. C. PETTY, *Molecular electronics: from principles to practice*, vol. 23. John Wiley & Sons, 2007.

[66] E. A. DAVIS AND R. F. SHAW, "Characteristic phenomena in amorphous semiconductors," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 2, pp. 406–431, 1970.

[67] D. M. PAI, J. F. YANUS, AND M. STOLKA, "Trap-controlled hopping transport," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, no. 20, pp. 4714–4717, 1984.

[68] M. POLLAK AND B. SHKLOVSKII, *Hopping transport in solids*. Elsevier, 1991.

[69] A. K. JONSCHER, "Dielectric relaxation in solids," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 32, no. 14, p. R57, 1999.

[70] N. F. MOTT, "Electrons in glass," *Contemporary Physics*, vol. 18, no. 3, pp. 225–245, 1977.

[71] D. A. SEANOR, "Electronic and ionic conductivity in nylon 66," *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, vol. 6, no. 3, pp. 463–477, 1968.

[72] B. ROLING, "Mechanisms of Ion Transport in Amorphous and Nanostructured Materials," in *Charge Transport in Disordered Solids with Applications in Electronics*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006, pp. 379–401.

[73] J. C. DYRE, P. MAASS, B. ROLING, AND D. L. SIDEBOTTOM, "Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids," *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, no. 4, p. 46501, 2009.

[74] D. P. ALMOND, "Developments in the understanding of the ionic conductivities of glasses," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 23, no. 1–2, pp. 211–223, 1989.

[75] M. A. RATNER AND D. F. SHRIVER, "Ion transport in solvent-free polymers," *Chemical Reviews*, vol. 88, no. 1, pp. 109–124, 1988.

[76] J. SNYDER, "Polymer electrolytes and polyelectrolytes: Monte Carlo simulations of thermal effects on conduction," *Solid State Ionics*, vol. 147, no. 3–4, pp. 249–257, 2002.

[77] H. SMAOUI, M. AROUS, H. GUERMAZI, S. AGNEL, AND A. TOUREILLE, "Study of relaxations in epoxy polymer by thermally stimulated depolarization current (TSDC) and dielectric relaxation spectroscopy (DRS)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 489, no. 2, pp. 429–436, 2010.

[78] T. MIYAMOTO, "Free-volume model for ionic conductivity in polymers," *Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 12, p. 5372, 1973.

[79] M. KOSAKI, K. SUGIYAMA, AND M. IEDA, "Ionic Jump Distance and Glass Transition of Polyvinyl Chloride," *Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. 9, p. 3388, 1971.

[80] M. POLLAK AND T. H. GEBALLE, "Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Processes in Silicon," *Physical Review*, vol. 122, no. 6, pp. 1742–1753, 1961.

[81] A. K. JONSCHER, "The 'universal' dielectric response," *Nature*, vol. 267, no. 5613, pp. 673–679, 1977.

[82] J. O. ISARD, "Dielectric dispersion in amorphous conductors," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 4, pp. 357–365, 1970.

[83] R. M. HILL AND A. K. JONSCHER, "The dielectric behaviour of condensed matter and its many-body interpretation," *Contemporary Physics*, vol. 24, no. 1, pp. 75–110, 1983.

[84] A. K. JONSCHER, "Energy criterion in the interpretation of dielectric relaxation," *Applied Physics A Solids and Surfaces*, vol. 56, no. 5, pp. 405–408, 1993.

[85] A. K. JONSCHER, "Low-frequency dispersion in carrier-dominated dielectrics," *Philosophical Magazine Part B*, vol. 38, no. 6, pp. 587–601, 1978.

[86] A. K. JONSCHER, "The universal dielectric response and its physical significance," *Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 27, no. 3, pp. 407–423, 1992.

[87] J. C. DYRE AND T. B. SCHRØDER, "Universality of ac conduction in disordered solids," *Reviews of Modern Physics*, vol. 72, no. 3, pp. 873–892, 2000.

[88] J. C. DYRE, "The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids," *Journal of Applied Physics*, vol. 64, no. 5, pp. 2456–2468, 1988.

[89] J. L. BARTON, "Dielectric relaxation of some ternary alkali-alkaline earth-silicate glasses," *Verres Refract*, vol. 20, no. 5, pp. 328–335, 1966.

[90] T. NAKAJIMA, "1971 Annual Report, Conference on Electric Insulation and Dielectric Phenomena," 1972.

[91] H. NAMIKAWA, "Characterization of the diffusion process in oxide glasses based on the correlation between electric conduction and dielectric relaxation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 18, no. 2, pp. 173–195, 1975.

[92] D. K. DAS-GUPTA AND P. C. N. SCARPA, "Modeling of dielectric relaxation spectra of polymers in the condensed phase," *Electrical Insulation Magazine, IEEE*, vol. 15, no. 2, pp. 23–32, 1999.

[93] D. P. ALMOND, A. R. WEST, AND R. J. GRANT, "Temperature dependence of the a.c. conductivity of Naβ-alumina," *Solid State Communications*, vol. 44, no. 8, pp. 1277–1280, 1982.

[94] D. ALMOND, G. DUNCAN, AND A. WEST, "The determination of hopping rates and carrier concentrations in ionic conductors by a new analysis of ac conductivity," *Solid State Ionics*, vol. 8, no. 2, pp. 159–164, 1983.

[95] I. G. AUSTIN AND N. F. MOTT, "Polarons in crystalline and non-crystalline materials," *Advances in Physics*, vol. 18, no. 71, pp. 41–102, 1969.

[96] R. M. HILL AND A. K. JONSCHER, "DC and AC conductivity in hopping electronic systems," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 32, no. 1–3, pp. 53–69, 1979.

[97] F. KREMER AND A. SCHÖNHALS, *Broadband dielectric spectroscopy*. Berlin: Springer, 2003.

[98] H. SCHER AND M. LAX, "Stochastic Transport in a Disordered Solid. I. Theory," *Physical Review B*, vol. 7, no. 10, pp. 4491–4502, 1973.

[99] H. SCHER AND M. LAX, "Stochastic Transport in a Disordered Solid. II. Impurity Conduction," *Physical Review B*, vol. 7, no. 10, pp. 4502–4519, 1973.

[100] J. C. DYRE, "Universal low-temperature ac conductivity of macroscopically disordered nonmetals," *Physical Review B*, vol. 48, no. 17, pp. 12511–12526, 1993.

[101] J. C. GIUNTINI, J. VANDERSCHUEREN, J. V. ZANCHETTA, AND F. HENN, "Thermally stimulated polarization-depolarization current and polarization conductivity in ionically conducting glasses," *Physical Review B*, vol. 50, no. 17, pp. 12489–12495, 1994.

[102] L. A. DISSADO AND R. M. HILL, "A Cluster Approach to the Structure of Imperfect Materials and Their Relaxation Spectroscopy," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 390, no. 1798, pp. 131–180, 1983.

[103] R. F. EGERTON, P. LI, AND M. MALAC, "Radiation damage in the TEM and SEM," *Micron*, vol. 35, no. 6, pp. 399–409, 2004.

[104] C. COHEN-TANNOUDJI, J. DUPONT-ROC, AND G. GRYNBERG, *Processus d'interaction entre photons et atomes*, CNRS Editi. Les Ulis: EDP Sciences, 2001.

[105] F. M. KHAN AND J. P. GIBBONS, *Khan's the Physics of Radiation Therapy*, 3rd ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2003.

[106] J.-F. CHENE, "Photons X," in *Cours de Physique de la section DTS IMRT du Lycée Guy Mollet d'Arras*, .

[107] L. REIMER, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Second Edition*. Berlin: Springer-Verlag, 1998.

[108] S. J. B. REED, *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

[109] R. F. EGERTON, "Electron energy-loss spectroscopy in the TEM," *Reports on Progress in Physics*, vol. 72, no. 1, p. 16502, 2009.

[110] H. BETHE AND W. HEITLER, "On the stopping of fast particles and on the creation of positive electrons," in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1934, vol. 146, no. 856, pp. 83–112.

[111] D. DROUIN, A. R. COUTURE, D. JOLY, X. TASTET, V. AIMEZ, AND R. GAUVIN, "CASINO V2.42: a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users.," *Scanning*, vol. 29, no. 3, pp. 92–101.

[112] H. DEMERS, N. POIRIER-DEMERS, A. R. COUTURE, D. JOLY, M. GUILMAIN, N. DE JONGE, AND D. DROUIN, "Three-dimensional electron microscopy simulation with the CASINO Monte Carlo software," *Scanning*, vol. 33, no. 3, pp. 135–146, 2011.

[113] E. B. PODGORSAK, "Basic Radiation Physics," in *Radiation Oncology Physics: A Handbook for Teachers and Students*, E. B. Podgorsak, Ed. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2005.

[114] J. P. SEUNTJENS, W. STRYDOM, K. R. SHORTT, AND E. B. PODGORSAK, "Dosimetric Principles, Quantities and Units," in *Radiation Oncology Physics: A Handbook for Teachers and Students*, E. B. Podgorsak, Ed. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2005.

[115] L. REIMER AND H. KOHL, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. New York: Springer, 2008.

[116] E. H. LEE, "Ion-beam modification of polymeric materials – fundamental principles and applications," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 151, no. 1–4, pp. 29–41, 1999.

[117] R. F. EGERTON, "Mechanisms of radiation damage in beam-sensitive specimens, for TEM accelerating voltages between 10 and 300 kV.," *Microscopy research and technique*, vol. 75, no. 11, pp. 1550–6, 2012.

[118] M. BEHAR AND D. FINK, "Mechanisms of Particle—Polymer Interaction," in *Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers SE - 4*, 1st ed., vol. 63, D. Fink, Ed. Berlin: Springer-Verlag, 2004, pp. 119–169.

[119] L. W. HOBBS, "Radiation effects in analysis of inorganic specimens by TEM," in *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, J. J. Hren, J. Goldstein, and D. C. Joy, Eds. New York: Springer, 1979, pp. 437–480.

[120] B. DEB. DARWENT AND N. B. OF STANDARDS, "Bond Dissociation Energies in Simple Molecules," in *National Standard Reference Data Series*, vol. 31, 1970.

[121] W. M. HAYNES, *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2013.

[122] L. W. HOBBS, "Radiation damage in electron microscopy of inorganic solids," *Ultramicroscopy*, vol. 3, no. 0, pp. 381–386, 1978.

[123] A. CHARLESBY, *Atomic Radiation and Polymers*, vol. 1. London: Elsevier, 1960.

[124] R. M. GLAESER, "Radiation damage with biological specimens and organic materials," in *Introduction to analytical electron microscopy*, J. J. Hren, J. Goldstein, and D. C. Joy, Eds. New York: Springer, 1979, pp. 423–436.

[125] R. F. EGERTON, "Control of radiation damage in the TEM," *Ultramicroscopy*, vol. 127, no. 0, pp. 100–108, 2013.

[126] B. WU AND A. R. NEUREUTHER, "Energy deposition and transfer in electron-beam lithography," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 19, no. 6, pp. 2508–2511, 2001.

[127] J. G. DROBNY, *Ionizing Radiation and Polymers: Principles, Technology, and Applications*. William Andrew, 2012.

[128] K. MAKUUCHI AND S. CHENG, *Radiation Processing of Polymer Materials and Its Industrial Applications*, 1st ed. Hoboken: Wiley, 2012.

[129] A. CHAPIRO, "Radiation Chemistry of Polymers," *Radiation Research Supplement*, vol. 4, pp. 179–191, 1964.

[130] B. SCHNYDER, T. LIPPERT, R. KÖTZ, A. WOKAUN, V.-M. GRAUBNER, AND O. NUYKEN, "UV-irradiation induced modification of PDMS films investigated by XPS and spectroscopic ellipsometry," *Surface Science*, vol. 532–535, pp. 1067–1071, 2003.

[131] S. SIEGEL AND T. STEWART, "Vacuum-ultraviolet photolysis of polydimethylsiloxane. Gas yields and energy transfer," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 73, no. 4, pp. 823–828, 1969.

[132] R. S. MAXWELL, R. COHENOUR, W. SUNG, D. SOLYOM, AND M. PATEL, "The effects of γ-radiation on the thermal, mechanical, and segmental dynamics of a silica filled, room temperature vulcanized polysiloxane rubber," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 80, no. 3, pp. 443–450, 2003.

[133] A. LABOURIAU, C. CADY, J. GILL, J. STULL, D. ORTIZ-ACOSTA, K. HENDERSON, V. HARTUNG, A. QUINTANA, AND M. CELINA, "Gamma irradiation and oxidative degradation of a silica-filled silicone elastomer," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 116, pp. 62–74, 2015.

[134] A. S. PALSULE, S. J. CLARSON, AND C. W. WIDENHOUSE, "Gamma Irradiation of Silicones," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 18, no. 2, pp. 207–221, 2008.

[135] E. L. WARRICK, "Effects of Radiation on Organopolysiloxanes," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 47, no. 11, pp. 2388–2393, 1955.

[136] L. E. ST. PIERRE, H. A. DEWHURST, AND A. M. BUECHE, "Swelling and elasticity of irradiated polydimethylsiloxanes," *Journal of Polymer Science*, vol. 36, no. 130, pp. 105–111, 1959.

[137] L. X. ZHANG, S. Y. HE, Z. XU, AND Q. WEI, "Damage effects and mechanisms of proton irradiation on methyl silicone rubber," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 83, no. 2–3, pp. 255–259, 2004.

[138] M. DI, S. HE, R. LI, AND D. YANG, "Radiation effect of 150keV protons on methyl silicone rubber reinforced with MQ silicone resin," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 248, no. 1, pp. 31–36, 2006.

[139] A. CHARLESBY, "The effects of ionising radiation on polymers," in *Irradiation effects on polymers*, D. Clegg and A. Collyer, Eds. London: Elsevier Applied Science, 1991, pp. 39–78.

[140] A. CHAPIRO, *Radiation chemistry of polymeric systems*. Interscience publishers, 1962.

[141] A. CHARLESBY, "Changes in Silicone Polymeric Fluids due to High-Energy Radiation," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 230, no. 1180, pp. 120–135, 1955.

[142] A. A. MILLER, "Radiation Chemistry of Polydimethylsiloxane. 1 I. Crosslinking and Gas Yields," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 82, no. 14, pp. 3519–3523, 1960.

[143] D. J. T. HILL, C. M. L. PRESTON, A. K. WHITTAKER, AND S. M. HUNT, "The radiation chemistry of poly(dimethyl-siloxane)," *Macromolecular Symposia*, vol. 156, no. 1, pp. 95–102, 2000.

[144] D. J. . HILL, C. M. . PRESTON, D. J. SALISBURY, AND A. K. WHITTAKER, "Molecular weight changes and scission and crosslinking in poly(dimethyl siloxane) on gamma radiolysis," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 62, no. 1, pp. 11–17, 2001.

[145] D. J. . HILL, C. M. . PRESTON, AND A. K. WHITTAKER, “NMR study of the gamma radiolysis of poly(dimethyl siloxane) under vacuum at 303K,” *Polymer*, vol. 43, no. 4, pp. 1051–1059, 2002.

[146] H. JOCHEM, “Dégradations de résines silicones en environnement spatial géostationnaire,” Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.

[147] D. W. MCCARTHY, J. E. MARK, AND D. W. SCHAEFER, “Synthesis, structure, and properties of hybrid organic-inorganic composites based on polysiloxanes. I. Poly(dimethylsiloxane) elastomers containing silica,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 36, no. 7, pp. 1167–1189, 1998.

[148] C. G. DELIDES, “The protective effect of phenyl group on the crosslinking of irradiated dimethyldiphenylsiloxane,” *Radiation Physics and Chemistry (1977)*, vol. 16, no. 5, pp. 345–352, 1980.

[149] M. FROUNCHI, S. DADBIN, AND F. PANAHINIA, “Comparison between electron-beam and chemical crosslinking of silicone rubber,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 243, no. 2, pp. 354–358, 2006.

[150] R. S. MAXWELL, S. C. CHINN, C. T. ALVISO, C. A. HARVEY, J. R. GIULIANI, T. S. WILSON, AND R. COHENOUR, “Quantification of radiation induced crosslinking in a commercial, toughened silicone rubber, TR55 by 1H MQ-NMR,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, no. 3, pp. 456–464, 2009.

[151] A. A. BASFAR, “Hardness measurements of silicone rubber and polyurethane rubber cured by ionizing radiation,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 50, no. 6, pp. 607–610, 1997.

[152] C. G. DELIDES AND I. W. SHEPHERD, “Dose effects in the crosslinking of irradiated polysiloxane,” *Radiation Physics and Chemistry (1977)*, vol. 10, no. 5–6, pp. 379–385, 1977.

[153] I. STEVENSON, L. DAVID, C. GAUTHIER, L. ARAMBOURG, J. DAVENAS, AND G. VIGIER, “Influence of SiO2 fillers on the irradiation ageing of silicone rubbers,” *Polymer*, vol. 42, no. 22, pp. 9287–9292, 2001.

[154] M. PATEL, P. R. MORRELL, J. J. MURPHY, A. SKINNER, AND R. S. MAXWELL, “Gamma radiation induced effects on silica and on silica–polymer interfacial interactions in filled polysiloxane rubber,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, no. 2, pp. 406–413, 2006.

[155] H. COCHRANE AND C. S. LIN, “The Influence of Fumed Silica Properties on the Processing, Curing, and Reinforcement Properties of Silicone Rubber,” *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 66, no. 1, pp. 48–60, 1993.

[156] A. A. MILLER, “Radiation Chemistry of Polydimethylsiloxane. 1 II. Effects of Additives,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, no. 1, pp. 31–36, 1961.

[157] A. CHAPIRO, “Chemical modifications in irradiated polymers,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 32, no. 1–4, pp. 111–114, 1988.

[158] A. CHIEN, R. MAXWELL, D. CHAMBERS, B. BALAZS, AND J. LEMAY, “Characterization of radiation-induced aging in silica-reinforced polysiloxane composites,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 59, no. 5–6, pp. 493–500, 2000.

[159] N. COLTHUP, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. New-York: Elsevier, 1975.

[160] J. KEELER, *Understanding NMR Spectroscopy*. Wiley, 2011.

[161] J. EDWARDS, “Process NMR Associates - Overview of Solid-State NMR of Gasket Materials.” [Online]. Available: http://process-nmr.com/si gaskets.htm. [Accessed: 09-Feb-2015].

[162] J. L. HALARY AND F. LAUPRÊTRE, *De la macromolécule au matériau polymère*. Belin, 2006.

[163] P. J. FLORY AND J. REHNER, “Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 11, no. 11, pp. 521–526, 1943.

[164] E. FAVRE, “Swelling of crosslinked polydimethylsiloxane networks by pure solvents: Influence of temperature,” *European Polymer Journal*, vol. 32, no. 10, pp. 1183–1188, 1996.

[165] S. HAVRILIAK AND S. NEGAMI, “A complex plane analysis of α-dispersions in some polymer systems,” *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, vol. 14, no. 1, pp. 99–117, 1966.

[166] E. SCHLOSSER, A. SCHOENHALS, H. E. CARIUS, AND H. GOERING, “Evaluation method of temperature-dependent relaxation behavior of polymers,” *Macromolecules*, vol. 26, no. 22, pp. 6027–6032, 1993.

[167] H. EYRING, “Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 4, no. 4, p. 283, 1936.

[168] M. H. COHEN AND D. TURNBULL, “Molecular Transport in Liquids and Glasses,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 31, no. 5, p. 1164, 1959.

[169] D. TURNBULL AND M. H. COHEN, “Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 34, no. 1, p. 120, 1961.

[170] H. VOGEL, “The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature,” *Phys. Z*, vol. 22, pp. 645–646, 1921.

[171] G. S. FULCHER, “Analysis of the recent measurements of the viscosity of glasses,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 8, no. 6, pp. 339–355, 1925.

[172] G. TAMMANN AND W. HESSE, “Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bie unterkühlten Flüssigkeiten,” *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 156, no. 1, pp. 245–257, 1926.

[173] D. K. DAVIES, “The examination of the electrical properties of insulators by surface charge measurement,” *Journal of Scientific Instruments*, vol. 44, no. 7, pp. 521–524, 1967.

[174] M. IEDA, U. SHINOHARA, AND G. SAWA, “A Decay Process of Surface Electric Charges across Poyethylene Film,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 6, no. 6, p. 793, 1967.

[175] A. REISER, M. W. B. LOCK, AND J. KNIGHT, “Migration and trapping of extrinsic charge carriers in polymer films,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 65, p. 2168, 1969.

[176] H. J. WINTLE, “Surface-Charge Decay in Insulators with Nonconstant Mobility and with Deep Trapping,” *Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 7, p. 2927, 1972.

[177] G. M. SESSLER AND J. E. WEST, “Charging of polymer foils with monoenergetic low-energy electron beams,” *Applied Physics Letters*, vol. 17, no. 12, pp. 507–509, 1970.

[178] T. MIZUTANI, T. OOMURA, AND M. IEDA, “Surface potential decay in polyethylene,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 20, no. 5, p. 855, 1981.

[179] W. TOMASZEWICZ, “Surface-potential decay of disordered solids,” *Journal of Electrostatics*, vol. 51–52, pp. 340–344, 2001.

[180] F. ALVAREZ, A. ALEGRA, AND J. COLMENERO, “Relationship between the time-domain Kohlrausch-Williams-Watts and frequency-domain Havriliak-Negami relaxation functions,” *Physical Review B*, vol. 44, no. 14, pp. 7306–7312, 1991.

[181] P. K. WATSON, “The transport and trapping of electrons in polymers,” *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 2, no. 5, pp. 915–924, 1995.

[182] P. LLOVERA AND P. MOLINIE, “New methodology for surface potential decay measurements: application to study charge injection dynamics on polypropylene films,” *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 11, no. 6, pp. 1049–1056, 2004.

[183] C. BUCCI, R. FIESCHI, AND G. GUIDI, “Ionic Thermocurrents in Dielectrics,” *Physical Review*, vol. 148, no. 2, pp. 816–823, 1966.

[184] C. LACABANNE AND D. CHATAIN, “Depolarization thermocurrents in amorphous polymers,” *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, vol. 11, no. 12, pp. 2315–2328, 1973.

[185] G. TEYSSEDRE AND C. LACABANNE, “Some considerations about the analysis of thermostimulated depolarization peaks,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 28, no. 7, pp. 1478–1487, 1995.

[186] J. VAN TURNHOUT, “Thermally stimulated discharge of electrets,” in *Electrets*, vol. 33, G. Sessler, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 1987, pp. 81–215.

[187] T. HINO, “A Method for Measurement of Distribution of Dipolar Relaxation Times by Thermally Stimulated Current,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 12, no. 4, pp. 611–612, 1973.

[188] W. NOLL, *Chemistry and Technology of Silicones*. New York: Academic Press Inc., 1968.

[189] R. T. DOWNS, “The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, crystallography, Raman and infrared spectroscopy of minerals,” in *Program and Abstracts of the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association in Kobe, Japan*, 2006, vol. 3.

[190] E. R. LIPPINCOTT, A. VAN VALKENBURG, C. E. WEIR, AND E. N. BUNTING, “Infrared studies on polymorphs of silicon dioxide and germanium dioxide,” *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 61, no. 1, p. 61, 1958.

[191] P. J. LAUNER, “Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations,” *Silicone compounds register and review*, pp. 100–103, 1987.

[192] E. LIPPMAA, M. MAEGI, A. SAMOSON, G. ENGELHARDT, AND A. R. GRIMMER, “Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, no. 15, pp. 4889–4893, 1980.

[193] H. MAYER, “The chemistry and properties of silicone resins,” *Surface Coatings International*, vol. 82, no. 2, pp. 77–83, 1999.

[194] J. BRANDRUP, E. H. IMMERGUT, E. A. GRULKE, A. ABE, AND D. R. BLOCH, *Polymer handbook*, vol. 89. New York: Wiley, 1999.

[195] A. L. SMITH, “Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds,” *Spectrochimica Acta*, vol. 16, no. 1–2, pp. 87–105, 1960.

[196] H. YE, Z. GU, AND D. H. GRACIAS, “Kinetics of ultraviolet and plasma surface modification of poly(dimethylsiloxane) probed by sum frequency vibrational spectroscopy.,” *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 22, no. 4, pp. 1863–8, 2006.

[197] L. BOKOBZA, T. BUFFETEAU, AND B. DESBAT, “Mid- and Near-Infrared Investigation of Molecular Orientation in Elastomeric Networks,” *Applied Spectroscopy*, vol. 54, no. 3, pp. 360–365, 2000.

[198] D. CAI, A. NEYER, R. KUCKUK, AND H. M. HEISE, “Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet–visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 976, no. 1–3, pp. 274–281, 2010.

[199] H. LOBO AND J. V BONILLA, EDS., *Handbook of Plastics Analysis*. New York: Marcel Dekker, 2003.

[200] G. SOCRATES, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.

[201] G. DESHPANDE AND M. E. REZAC, “The effect of phenyl content on the degradation of poly(dimethyl diphenyl) siloxane copolymers,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 74, no. 2, pp. 363–370, 2001.

[202] K. BESHAH, J. E. MARK, J. L. ACKERMAN, AND A. HIMSTEDT, “Characterization of PDMS model junctions and networks by solution and solid-state silicon-29 NMR spectroscopy,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 24, no. 6, pp. 1207–1225, 1986.

[203] K. E. POLMANTEER, “Current perspectives on silicone rubber technology,” *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 54, no. 5, pp. 1051–1080, 1981.

[204] M. I. ARANGUREN, “Crystallization of polydimethylsiloxane: effect of silica filler and curing,” *Polymer*, vol. 39, no. 20, pp. 4897–4903, 1998.

[205] A. HENSEL, J. DOBBERTIN, J. E. K. SCHAWE, A. BOLLER, AND C. SCHICK, “Temperature modulated calorimetry and dielectric spectroscopy in the glass transition region of polymers,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 46, pp. 935–954, 1996.

[206] I. M. KALOGERAS, “Contributions of dielectric analysis in the study of nanoscale properties and phenomena in polymers,” *Polymer Nanocomposite Recent Advances, Nova Science*, 2008.

[207] J. D. MENCZEL AND R. B. PRIME, EDS., *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009.

[208] M. A. NORAS, “Non-contact surface charge/voltage measurements Capacitive probe-principle of operation,” *Trek Application Note*, no. 3001, pp. 1–8, 2002.

[209] R. COELHO, “The electrostatic characterization of insulating materials,” *Journal of Electrostatics*, vol. 17, no. 1, pp. 13–27, 1985.

[210] I. M. WARD AND J. SWEENEY, *Mechanical properties of solid polymers*, 3rd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2013.

[211] K. E. POLMANTEER AND C. W. LENTZ, “Reinforcement Studies—Effect of Silica Structure on Properties and Crosslink Density,” *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 48, no. 5, pp. 795–809, 1975.

[212] P. VONDRÁČEK AND M. SCHÄTZ, “NH3-modified swelling of silica-filled silicone rubber,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 23, no. 9, pp. 2681–2694, 1979.

[213] R. J. FLEMING AND J. H. RANICAR, “Electrical Conductivity in Poly(vinyl Chloride),” *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, vol. 4, no. 5, pp. 1223–1237, 1970.

[214] H. W. STARKWEATHER AND P. AVAKIAN, “Conductivity and the electric modulus in polymers,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 30, no. 6, pp. 637–641, 1992.

[215] S. SAITO, H. SASABE, T. NAKAJIMA, AND K. YADA, “Dielectric relaxation and electrical conduction of polymers as a function of pressure and temperature,” *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, vol. 6, no. 7, pp. 1297–1315, 1968.

[216] G. G. RAJU, *Dielectrics in electric fields*, vol. 19. New York: Marcel Dekker, 2003.

[217] S. KIRKPATRICK, “Percolation and conduction,” *Reviews of modern physics*, vol. 45, no. 4, p. 574, 1973.

[218] L. E. NIELSEN AND R. F. LANDEL, *Mechanical properties of polymers and composites*, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1994.

[219] D. FRAGIADAKIS AND P. PISSIS, “Glass transition and segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites studied by various techniques,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, no. 47–51, pp. 4344–4352, 2007.

[220] A. M. BUECHE, “An investigation of the theory of rubber elasticity using irradiated polydimethylsiloxanes,” *Journal of Polymer Science*, vol. 19, no. 92, pp. 297–306, 1956.

[221] C. M. ROLAND, “Constraints on Local Segmental Motion in Poly(vinylethylene) Networks,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 15, pp. 4242–4247, 1994.

[222] J. K. W. GLATZ-REICHENBACH, L. SORRIERO, AND J. J. FITZGERALD, “Influence of Crosslinking on the Molecular Relaxation of an Amorphous Copolymer Near Its Glass-Transition Temperature,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 6, pp. 1338–1343, 1994.

[223] M. J. SCHROEDER AND C. M. ROLAND, “Segmental Relaxation in End-Linked Poly(dimethylsiloxane) Networks,” *Macromolecules*, vol. 35, no. 7, pp. 2676–2681, 2002.

[224] P. A. M. STEEMAN AND J. VAN TURNHOUT, “A numerical Kramers-Kronig transform for the calculation of dielectric relaxation losses free from Ohmic conduction losses,” *Colloid and polymer science*, vol. 275, no. 2, pp. 106–115, 1997.

[225] A. K. JONSCHER, “Low-frequency dispersion in volume and interfacial situations,” *Journal of Materials Science*, vol. 26, no. 6, pp. 1618–1626, 1991.

[226] R. BÖHMER, K. L. NGAI, C. A. ANGELL, AND D. J. PLAZEK, “Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 99, no. 5, p. 4201, 1993.

[227] C. M. ROLAND AND K. L. NGAI, “Segmental relaxation and molecular structure in polybutadienes and polyisoprene,” *Macromolecules*, vol. 24, no. 19, pp. 5315–5319, 1991.

[228] C. M. ROLAND AND K. L. NGAI, “Segmental Relaxation in Poly(dimethylsiloxane),” *Macromolecules*, vol. 29, no. 17, pp. 5747–5750, 1996.

[229] P. KLONOS, A. PANAGOPOULOU, L. BOKOBZA, A. KYRITSIS, V. PEOGLOS, AND P. PISSIS, “Comparative studies on effects of silica and titania nanoparticles on crystallization and complex segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane),” *Polymer*, vol. 51, no. 23, pp. 5490–5499, 2010.

[230] K. L. NGAI AND C. M. ROLAND, “Chemical structure and intermolecular cooperativity: dielectric relaxation results,” *Macromolecules*, vol. 26, no. 25, pp. 6824–6830, 1993.

[231] AURORA SERVICE (EUROPE), “All about the Kp index.” [Online]. Available: http://www.aurora-service.eu/aurora-school/all-about-the-kp-index/. [Accessed: 24-Mar-2015].

[232] D. H. NGUYEN AND A. SYLVESTRE, “Etude des propriétés des élastomères silicones utilisés pour l’isolation thermique,” Université Joseph Fourier Grenoble 1, 2005.

[233] J. C. DYRE, “Some remarks on ac conduction in disordered solids,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 135, no. 2–3, pp. 219–226, 1991.

ANNEXES

A.1. Influence des électrons rétrodiffusés depuis le substrat sur le niveau de dose ionisante

L'échantillonnage pratiqué lors des irradiations électroniques expérimentales consistait en un film de silicone d'environ 150 μm d'épaisseur polymérisé sur un substrat d'aluminium d'environ 1 mm d'épaisseur (voir partie II.1, p : 41). L'emploi de cette configuration – plutôt que de placer directement les films de silicone réticulé sur le porte-échantillon en cuivre de l'enceinte d'irradiation – a été justifié par la contribution des électrons rétrodiffusés depuis le substrat vers l'échantillon, induisant l'exposition de ce dernier à une dose plus importante.

Les irradiations (10^4 électrons incidents de 400 keV) de trois configurations différentes ont été simulées sous le logiciel Casino : un bloc de silicone (SiO_2 de densité 1.4 $g.cm^{-3}$, pour approximer la composition du silicone) entouré de vide[61], un film de silicone sur substrat en aluminium et un film de silicone sur substrat en cuivre. La perte d'énergie normalisée à un électron incident, dans chacune de ces configurations, est représentée en Figure A.1.

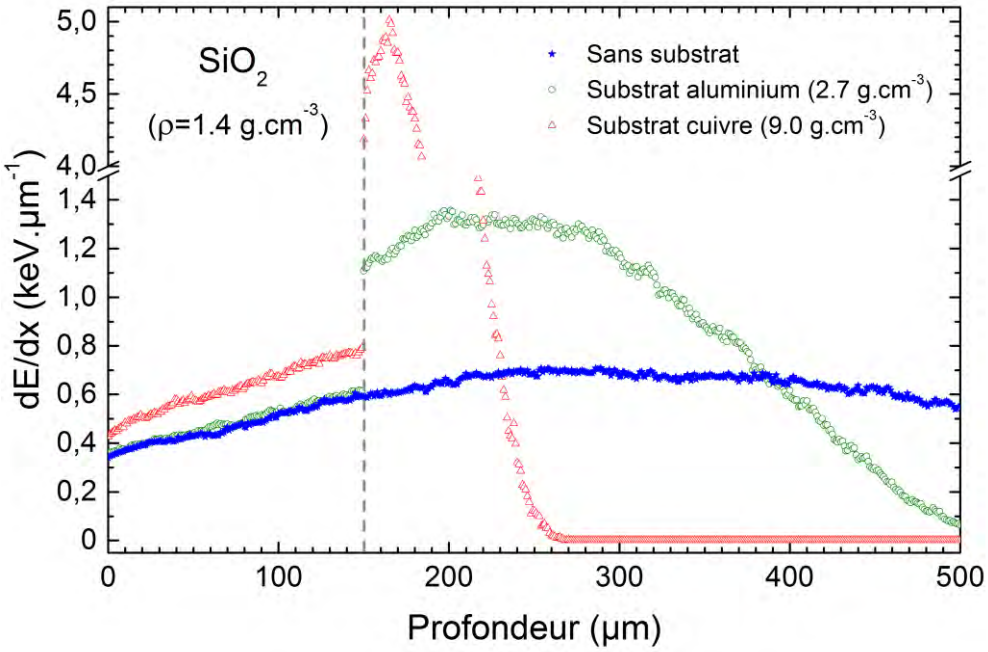

Figure A.1 – Simulation sous Casino de la perte d'énergie d'un électron incident de 400 keV *dans trois configurations différentes.*

La présence d'un substrat en aluminium a un impact négligeable sur la perte d'énergie de l'électron lorsqu'il traverse le film de silicone (voir les 150 premiers μm sur la Figure A.1). La dose vue par le silicone est donc approximativement la même que dans le cas d'un échantillon dit *bulk*.

[61] Cette configuration n'est pas représentative de l'utilisation du matériau sur satellite, mais constitue une référence dépourvue de l'influence d'électrons rétrodiffusés depuis un substrat.

En revanche, le substrat en cuivre entraîne un surdosage d'environ 25 % par rapport à la configuration *bulk*. Le numéro atomique du cuivre (29) étant considérablement plus élevé que celui de l'aluminium (13) ou du silicium (14), il engendre plus d'interactions élastique avec les électrons incidents, et par conséquent une production d'électrons rétrodiffusés plus importante. Ces derniers peuvent alors interagir une nouvelle fois avec le film de silicone. De plus, cette contribution à la dose dans le film de silicone est légèrement plus prononcée sur la face collée au substrat, entraînant une hétérogénéisation de la dose dans le volume.

Ainsi, si les films de silicone avaient été placés sur le porte-échantillon en cuivre plutôt que sur un substrat d'aluminium intermédiaire, les doses expérimentales auraient été plus élevées et moins homogènes.

A.2. Calcul de la dose ionisante en fonction de la profondeur dans l'échantillon

Une partie du tableau de débit de dose utilisé dans la partie IV.1.1.i (p :103) est représentée en Figure A.2. Pour des raisons de clarté, seules les 50 premières lignes apparaissent et des colonnes intermédiaires ont été tronquées. L'énergie incidente d'un électron incident apparaît sur la première ligne ; les flux électroniques en orbite géostationnaire (modèle IGE-2006) sur la deuxième. Chaque colonne contient une simulation Casino de perte d'énergie d'un électron à l'énergie incidente considérée. Un algorithme matriciel permet ensuite, sur des tranches d'épaisseur 1 μm, d'intégrer la perte d'énergie sur toute la gamme d'énergies, et en en tenant compte des flux correspondants de calculer le débit de dose ($Gy.s^{-1}$) correspondant.

Energie (keV)	0,9	1,2	1,6	2,1	2,7	3,5	4,5		183,7	266,2	396,9	612,4	908,3	1284,5	DEBIT DE DOSE (Gy.s-1)
Flux IGE-2006 (keV-1.cm-2.s-1.sr-1)	1,02E+07	8,75E+06	7,59E+06	6,40E+06	5,46E+06	4,72E+06	3,85E+06	10 colonnes non représentées	3,93E+03	1,45E+03	4,76E+02	1,03E+02	2,87E+01	8,80E+00	**1,37E+00**
Pouvoir d'arrêt (keV.µm-1) par tranche de 1 µm dans le matériau (simulations Casino)															
1	0,77	1,06	1,41	1,81	2,45	3,19	4,10		0,47	0,41	0,35	0,31	0,28	0,26	**5,38E-01**
2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,50	0,42	0,35	0,31	0,28	0,26	**3,57E-01**
3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,50	0,43	0,35	0,31	0,28	0,26	**2,40E-01**
4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,51	0,44	0,36	0,31	0,28	0,26	**1,55E-01**
5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,52	0,43	0,35	0,32	0,28	0,26	**1,18E-01**
6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,53	0,44	0,36	0,32	0,29	0,26	**1,19E-01**
7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,53	0,46	0,36	0,32	0,29	0,26	**1,17E-01**
8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,55	0,45	0,38	0,32	0,28	0,26	**1,16E-01**
9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,55	0,46	0,38	0,32	0,29	0,26	**1,16E-01**
10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,56	0,47	0,37	0,32	0,29	0,26	**1,14E-01**
11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,59	0,48	0,38	0,32	0,28	0,26	**1,03E-01**
12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,57	0,46	0,39	0,32	0,28	0,26	**9,60E-02**
13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,58	0,46	0,38	0,32	0,29	0,26	**8,74E-02**
14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,57	0,45	0,38	0,32	0,28	0,26	**7,64E-02**
15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,60	0,48	0,39	0,34	0,29	0,26	**6,31E-02**
16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,61	0,49	0,38	0,33	0,29	0,26	**5,39E-02**
17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,61	0,48	0,39	0,32	0,29	0,26	**4,78E-02**
18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,62	0,47	0,38	0,32	0,29	0,26	**4,42E-02**
19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,62	0,49	0,37	0,32	0,28	0,26	**4,22E-02**
20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,64	0,49	0,38	0,32	0,28	0,26	**4,10E-02**
21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,63	0,48	0,38	0,32	0,28	0,26	**4,01E-02**
22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,65	0,49	0,38	0,32	0,28	0,26	**3,96E-02**
23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,65	0,49	0,38	0,32	0,28	0,26	**3,83E-02**
24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,70	0,49	0,39	0,33	0,28	0,26	**3,72E-02**
25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,71	0,49	0,40	0,33	0,28	0,26	**3,74E-02**
26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,72	0,49	0,40	0,34	0,28	0,26	**3,70E-02**
27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,74	0,50	0,41	0,34	0,28	0,26	**3,54E-02**
28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,75	0,52	0,40	0,34	0,28	0,26	**3,46E-02**
29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,73	0,52	0,40	0,34	0,28	0,26	**3,21E-02**
30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,75	0,51	0,39	0,34	0,28	0,26	**3,22E-02**
31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,79	0,52	0,39	0,34	0,28	0,26	**3,08E-02**
32	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,77	0,52	0,40	0,36	0,28	0,26	**2,84E-02**
33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,77	0,53	0,42	0,35	0,28	0,26	**2,70E-02**
34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,77	0,53	0,42	0,35	0,29	0,26	**2,54E-02**
35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,76	0,55	0,41	0,36	0,30	0,26	**2,39E-02**
36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,78	0,57	0,40	0,36	0,29	0,26	**2,36E-02**
37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,76	0,56	0,40	0,36	0,29	0,26	**2,32E-02**
38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,77	0,56	0,39	0,35	0,28	0,26	**2,03E-02**
39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,81	0,58	0,41	0,36	0,28	0,26	**1,94E-02**
40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,79	0,57	0,42	0,36	0,28	0,26	**1,82E-02**
41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,79	0,59	0,42	0,36	0,28	0,26	**1,72E-02**
42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,82	0,61	0,40	0,35	0,28	0,26	**1,69E-02**
43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,83	0,60	0,41	0,35	0,28	0,26	**1,59E-02**
44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,81	0,62	0,42	0,35	0,29	0,26	**1,57E-02**
45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,80	0,61	0,42	0,36	0,29	0,26	**1,49E-02**
46	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,85	0,59	0,43	0,37	0,29	0,26	**1,53E-02**
47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,83	0,62	0,43	0,35	0,29	0,26	**1,54E-02**
48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,82	0,63	0,44	0,37	0,29	0,26	**1,52E-02**
49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,82	0,61	0,43	0,36	0,29	0,26	**1,54E-02**
50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,86	0,65	0,44	0,36	0,29	0,26	

Figure A.2 – Matrice de calcul du débit de dose ionisante par tranche de 1 µm *dans la configuration expérimentale d'irradiation, à partir de simulations Casino et des flux électroniques géostationnaires IGE-2006.*

A.3. Tableau des niveaux de dose expérimentale

Les échantillons étudiés dans le chapitre IV ont été irradiés dans les conditions – durée d'irradiation et courant du faisceau d'électrons incidents – rapportées dans le Tableau A.1.

Tableau A.1 – Durées d'irradiation et courant du faisceau d'électrons $400\ keV$ *correspondant aux niveaux de dose expérimentaux présentés dans le chapitre IV.*

Durée d'irradiation (h)	Courant du faisceau $400\ keV$ ($nA.cm^{-2}$)	Dose (Gy)
1.8	9.2	$2.1\ 10^5$
3.6	8.0	$3.6\ 10^5$
5.1	8.0	$5.2\ 10^5$
6.5	8.0	$6.6\ 10^5$
9.0	8.7	$9.8\ 10^5$
11.0	10.0	$1.4\ 10^6$

A.4. Influence de la force de compression axiale sur la valeur du module de cisaillement conservatif G'

En configuration plateaux parallèles, la valeur du module de cisaillement conservatif mesurée sur le plateau caoutchoutique augmente significativement avec la force de compression axiale appliquée entre les deux plateaux. Comme le montre la Figure A.3, cette dépendance est non-linéaire et d'autant plus prononcée que l'échantillon a été fortement irradié. Cependant, à partir de $650\ gf$ (valeur matérialisée en trait pointillé), le comportement approche la linéarité et les pentes sont moins dépendantes de la dose ionisante, ce qui a motivé l'utilisation d'une force de compression aussi élevée.

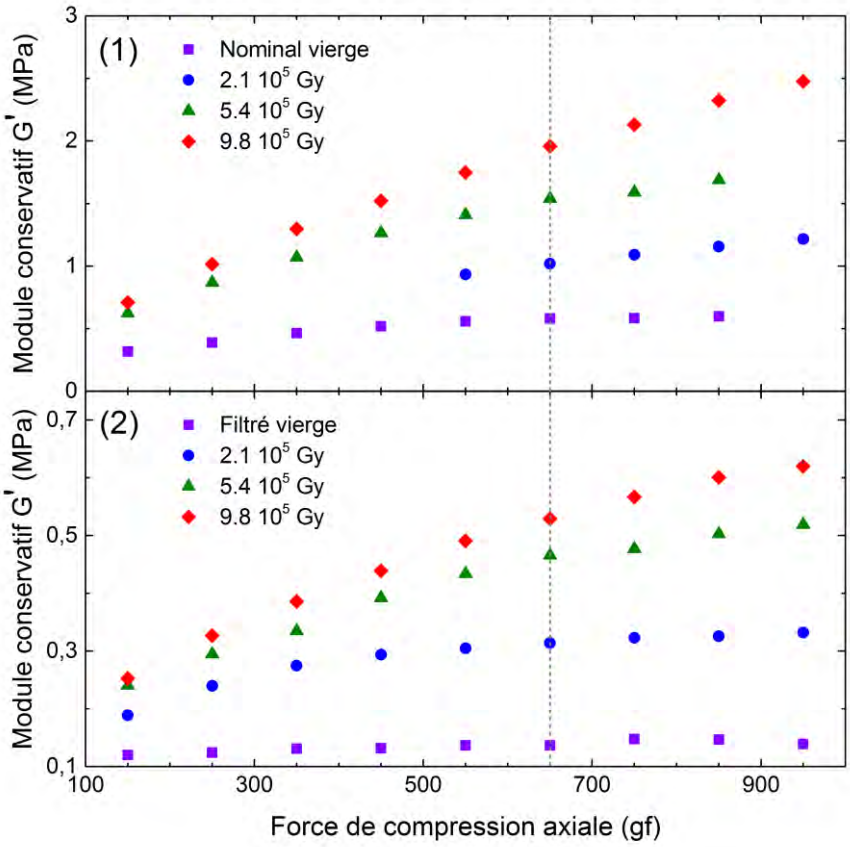

Figure A.3 – Influence de la force de compression axiale sur la mesure du module de cisaillement conservatif des échantillons nominaux (1) et filtrés (2), vierges et irradiés. La valeur utilisée dans les mesures du chapitre IV ($650\ gf$) est représentée en pointillés.

A.5. Spectres infrarouges en mode ATR du matériau nominal vieilli

Les spectres infrarouges en mode ATR d'un échantillon de matériau nominal vierge, irradié à 5.2 10^5 et à 1.4 10^6 Gy apparaissent en Figure A.4.

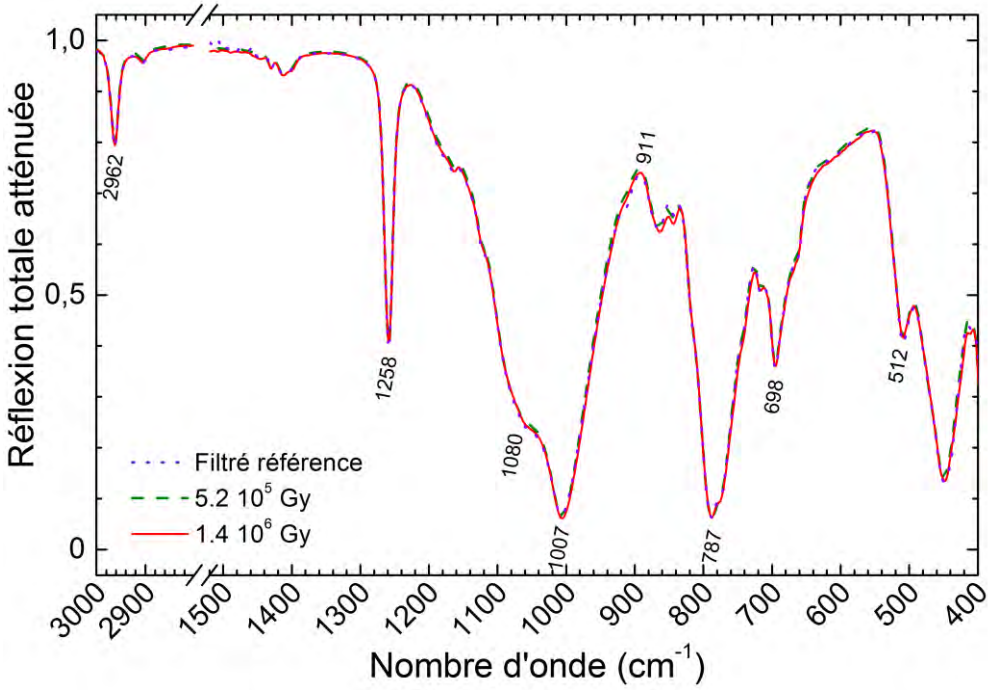

Figure A.4 – Spectres en infrarouge (mode ATR) du matériau nominal vierge, irradié à 5.2 10^5 *et à* 1.4 10^6 Gy.

RÉSUMÉ

« Analyse du vieillissement d'un adhésif silicone en environnement spatial : influence sur le comportement électrique »

Cette thèse s'inscrit dans la thématique technologique des décharges électrostatiques sur les panneaux solaires des satellites de télécommunication en orbite géostationnaire. Son objectif est de déterminer les évolutions des propriétés électriques d'un adhésif silicone commercial en environnement spatial et de les corréler aux évolutions de sa structure chimique.

Les principaux constituants du matériau ont été identifiés et des échantillons dépourvus de particules de renfort – assimilés à la matrice polymère isolée – ont été élaborés. Afin d'évaluer l'influence des particules, ils ont été systématiquement comparés aux échantillons nominaux dans l'ensemble de ces travaux. La structure physico-chimique du matériau à l'état initial a été caractérisée en étudiant ses relaxations enthalpiques, mécaniques et en pratiquant des analyses chimiques. Son comportement électrique (relaxations dipolaires et conductivité) a été sondé grâce à une approche expérimentale inédite croisant la technique de relaxation de potentiel électrostatique de surface, la spectroscopie diélectrique dynamique et l'analyse des courants thermo-stimulés.

Le vieillissement du matériau en environnement spatial a été simulé expérimentalement par l'exposition des échantillons à des flux élevés d'électrons de haute énergie. Les analyses chimiques, notamment en RMN du solide, ont montré la prédominance d'un processus de réticulation du matériau sous irradiation, et des mécanismes de dégradation à l'échelle microscopique ont été proposés. Le comportement électrique du matériau est fortement impacté par l'évolution de sa structure chimique : sa résistivité augmente considérablement avec la dose ionisante. Il est suggéré que la résistivité de ce matériau soit directement liée à son degré de réticulation, influant sur la mobilité des porteurs dans le cadre du *hopping* et de la percolation électrique. Cette augmentation est beaucoup plus marquée en présence de particules, ce qui a été attribué à la formation de nœuds de réticulation matrice-particules qui constituent des pièges plus profonds pour les porteurs de charges.

Ces travaux apportent une meilleure compréhension des phénomènes de vieillissement des élastomères silicones en environnement spatial. Ils permettront d'anticiper des évolutions structurales qui pourraient mettre en péril leur fonction d'adhésion, ainsi que des évolutions de résistivité électrique intrinsèque, facteur décisif dans le déclenchement de décharges électrostatiques.

« Analysis of a silicone adhesive aging in the space environment: influence on the electrical behavior »

This PhD thesis falls within the technical field of electrostatic discharges occurring on the solar arrays of communications satellites in the geostationary orbit. Its main objective consists in assessing the evolutions of a space-used commercial silicone adhesive's electrical properties, and to correlate them with the evolutions of its chemical structure.

The main components of this material have been identified, and neat samples (deprived of fillers) were elaborated so as to study the isolated polymer matrix. In order to assess the influence of filler incorporation, neat samples were systematically compared with the commercial ones in this study. The material's physicochemical structure in the initial state was characterized by studying its enthalpy relaxations, mechanical response, and by performing chemical analysis. Its electrical behavior (dipole relaxations and conductivity) was investigated thanks to an original experimental approach combining surface potential decay measurements, broadband dielectric spectroscopy, and thermally stimulated depolarization currents.

Aging in the space environment was experimentally simulated by exposing the samples to high fluxes of high energy electrons. Chemical analysis (solid state NMR in particular) revealed the predominant crosslinking tendency of this material under ionizing radiations, and allowed to suggest degradation mechanisms at the microscopic scale. These structural evolutions also strongly impact its electrical behavior: a great increase in electrical resistivity has been observed with increasing ionizing dose. It is believed that electrical resistivity directly depends on the degree of crosslinking, which affects charge carrier mobility, in the theoretical frame of hopping and percolation models. The increase in resistivity is considerably more pronounced in the filled material, which could be associated with crosslinking occurring at the matrix-particles interface. Such crosslinks are thought to represent deeper traps for charge carriers.

This work brought better understanding of aging phenomena in silicone elastomers exposed to the ionizing space environment. This knowledge will help predicting structural evolutions that may compromise vital properties such as adhesion, and the evolutions of intrinsic conductivity, a critical factor involved in the triggering of electrostatic discharges.

AUTEUR : Aurélien Roggero

TITRE : Analyse du vieillissement d'un adhésif silicone en environnement spatial : influence sur le comportement électrique

RÉSUMÉ : Cette thèse s'inscrit dans la thématique technologique des décharges électrostatiques sur les panneaux solaires des satellites de télécommunication en orbite géostationnaire. Son objectif est de déterminer les évolutions des propriétés électriques d'un adhésif silicone commercial en environnement spatial et de les corréler aux évolutions de sa structure chimique.

Les principaux constituants du matériau ont été identifiés et des échantillons dépourvus de particules de renfort – assimilés à la matrice polymère isolée – ont été élaborés. Afin d'évaluer l'influence des particules, ils ont été systématiquement comparés aux échantillons nominaux dans l'ensemble de ces travaux. La structure physico-chimique du matériau à l'état initial a été caractérisée en étudiant ses relaxations enthalpiques, mécaniques et en pratiquant des analyses chimiques. Son comportement électrique (relaxations dipolaires et conductivité) a été sondé grâce à une approche expérimentale inédite croisant la technique de relaxation de potentiel électrostatique de surface, la spectroscopie diélectrique dynamique et l'analyse des courants thermo-stimulés.

Le vieillissement du matériau en environnement spatial a été simulé expérimentalement par l'exposition des échantillons à des flux élevés d'électrons de haute énergie. Les analyses chimiques, notamment en RMN du solide, ont montré la prédominance d'un processus de réticulation du matériau sous irradiation, et des mécanismes de dégradation à l'échelle microscopique ont été proposés. Le comportement électrique du matériau est fortement impacté par l'évolution de sa structure chimique : sa résistivité augmente considérablement avec la dose ionisante. Il est suggéré que la résistivité de ce matériau soit directement liée à son degré de réticulation, influant sur la mobilité des porteurs dans le cadre du *hopping* et de la percolation électrique. Cette augmentation est beaucoup plus marquée en présence de particules, ce qui a été attribué à la formation de nœuds de réticulation matrice-particules qui constituent des pièges plus profonds pour les porteurs de charges.

Ces travaux apportent une meilleure compréhension des phénomènes de vieillissement des élastomères silicones en environnement spatial. Ils permettront d'anticiper des évolutions structurales qui pourraient mettre en péril leur fonction d'adhésion, ainsi que des évolutions de résistivité électrique intrinsèque, facteur décisif dans le déclenchement de décharges électrostatiques.

(Abstract in English at the end of the manuscript.)