



HAL
open science

Conception d'un revêtement conducteur extrinsèque polymère/fils submicroniques d'argent : application à la métallisation de substrat thermodurcissable chargé fibres de carbone à finalité spatiale

David Dupenne

► **To cite this version:**

David Dupenne. Conception d'un revêtement conducteur extrinsèque polymère/fils submicroniques d'argent : application à la métallisation de substrat thermodurcissable chargé fibres de carbone à finalité spatiale. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30336 . tel-01995994

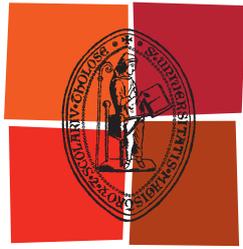
HAL Id: tel-01995994

<https://theses.hal.science/tel-01995994>

Submitted on 28 Jan 2019

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
de Toulouse

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 :
David Dupenne

Le vendredi 22 septembre 2017

Titre :

Conception d'un revêtement conducteur extrinsèque polymère / fils submicroniques d'argent : application à la métallisation de substrat thermodurcissable chargé fibres de carbone à finalité spatiale

ED SDM : Sciences et génie des matériaux - CO034

Unité de recherche :

Physique des Polymères, CIRIMAT

Directeur(s) de Thèse :

Dr. Eric Dantras

Dr. Antoine Lonjon

Rapporteurs :

Pr. Christian Brosseau, Université de Bretagne Occidentale

Dr. Gisèle Boiteux, Université de Lyon

Autre(s) membre(s) du jury :

Pr. Philippe Olivier, Université de Toulouse (Président du Jury)

Dr. Frédéric Léonardi, Université de Pau et des Pays de l'Adour (Examinateur)

M. Thierry Pierré, IRT Saint Exupéry - Thales Alenia Space (Invité)

*« La vie, c'est comme une boîte de chocolats :
on ne sait jamais sur quoi on va tomber. »*

Forest Gump, 1994

Ce travail de thèse s'est déroulé dans le cadre du projet SURFINNOV de l'IRT Saint Exupéry en collaboration avec Thales Alenia Space et l'équipe de Physique des Polymères du CIRIMAT à l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements au Professeur Philippe Olivier de l'Université de Toulouse, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Je souhaite témoigner de toute ma gratitude au Professeur Christian Brosseau de l'Université de Bretagne Occidentale et au Docteur Gisèle Boiteux de l'Université de Lyon, d'avoir pris le temps de rapporter mon manuscrit.

Je remercie également le Docteur Frédéric Léonardi de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour pour avoir examiné avec attention ce travail de thèse.

Que Thierry Pierré, ingénieur matériaux chez Thales Alenia Space, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour avoir encadré mon travail et accepté de participer à ce jury de thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance au Docteur Eric Dantras et au Docteur Antoine Lonjon de m'avoir accueilli dans l'équipe Physique des Polymères et d'avoir accepté de diriger cette thèse. Je leur témoigne de toute ma gratitude et mon respect pour la confiance qui m'a été accordée ainsi que leur pédagogie et leur esprit scientifique.

Je tiens à remercier Sébastien Racagel pour son apport technique et sa bonne humeur dans le bureau. Je remercie toutes les personnes du laboratoire et de l'IRT que j'ai eu le plaisir de côtoyer au cours de ces trois années.

Je remercie tout particulièrement Geoffrey et Jérémie, pour leurs amitiés, leurs conseils avisés et surtout leurs sens de « tout toucher ».

Je souhaite remercier Mathieu Ferreira, d'avoir partagé sa passion pour la physique. Son enseignement, sa pédagogie et son soutien m'ont permis d'acquérir des bases solides.

Enfin, ce travail n'aurait pu être mené à bien sans le soutien sans faille d'Alicia Escadafals.

Sommaire

Glossaire	1
Introduction	3
Chapitre 1 : Étude bibliographique	5
I. Propriétés des composites conducteurs à matrice polymère	5
A. Propriétés électriques	5
1. Percolation électrique.....	5
2. Conduction électrique	6
B. Propriétés mécaniques : modèles d'homogénéisation	8
II. Procédés de métallisation	9
A. Préparation de surface.....	9
B. Dépôt métallique en phase liquide	10
1. Dépôt chimique « statique ».....	10
2. Dépôt chimique « dynamique »	12
C. Dépôt métallique en phase vapeur	13
D. Revêtement conducteur.....	14
1. Revêtement conducteur intrinsèque	14
2. Revêtement conducteur extrinsèque	14
III. Blindage électromagnétique	16
A. Efficacité de blindage.....	16
B. Modèle analytique de l'efficacité de blindage d'une plaque	18
C. Continuité électrique et ouvertures	22
IV. Conclusion du chapitre	23

Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes	25
I. Matériaux	25
A. Substrat CFRP	25
B. Matrice polymère polyuréthane PU	26
1. Généralités	26
2. Partie A : durcisseur isocyanate	27
3. Partie B : base pré-polymère PHPMA	27
C. Fils submicroniques d'argent	28
D. Elaboration du revêtement conducteur	29
1. Préparation de surface	29
2. Préparation et application du revêtement conducteur	29
II. Méthodes d'analyse	30
A. Microscopie électronique à balayage	30
B. Analyse thermogravimétrique	31
C. Spectroscopie IR en transmission	32
D. Analyse calorimétrique diatherme passive	33
E. Analyse mécanique dynamique	35
F. Spectroscopie diélectrique dynamique	36
1. Etude des propriétés diélectriques.....	36
a. Principe.....	36
b. A basse fréquence.....	37
c. A haute fréquence.....	38
d. Analyses des phénomènes de relaxation	39
e. Temps de relaxation	40
2. Etude des propriétés magnétiques à haute fréquence.....	40
3. Etude de la conductivité dynamique	43

G.	Conductivité électrique statique.....	44
1.	Conductivité volumique.....	44
2.	Conductivité surfacique	44
H.	Dégazage.....	45
I.	Cycles thermiques.....	46
J.	Chocs thermiques	47
K.	Mesure de l'adhérence	47
L.	Chambre réverbérante à brassage de modes.....	48
Chapitre 3 : Comportement physique de la matrice polyuréthane (PU)		53
I.	Stabilité thermique	53
II.	Structure physique	55
III.	Comportement mécanique.....	57
IV.	Comportement diélectrique	60
A.	Relaxations diélectriques	60
B.	Diagramme d'Arrhenius	62
V.	Influence du taux d'hydratation.....	63
A.	Reprise d'humidité à l'ambient.....	63
B.	Comportement mécanique	65
C.	Comportement diélectrique.....	67
VI.	Discussion.....	69
A.	Origine des modes de relaxation : Comportement diélectrique du pré-polymère PHPMA.....	69
B.	Analyse du mode γ	72
VII.	Conclusion du chapitre	74
Chapitre 4 : Comportement physique des composites submicroniques PU/AgNWs.....		77
I.	Stabilité thermique	77

II.	Structure physique	78
III.	Comportement mécanique	80
A.	Module conservatif	80
B.	Module dissipatif	82
IV.	Comportement électrique	83
A.	Conductivité volumique.....	83
B.	Conductivité surfacique	86
V.	Discussion.....	89
A.	Facteur de forme apparent	89
1.	Approche mécanique.....	89
2.	Approche électrique	90
B.	Adaptation du coefficient de dilatation et adhérence après cycles thermiques.....	92
VI.	Conclusion du chapitre	96
Chapitre 5 : Elaboration du dépôt électrolytique : application au blindage électromagnétique		99
I.	Dépôt électrolytique	99
A.	Dispositif.....	99
B.	Contrôle des propriétés mécaniques du substrat CFRP	100
C.	Influence de la densité de courant.....	102
D.	Limite d'électrodéposition	103
E.	Epaisseur du dépôt.....	106
F.	Chocs thermiques : adhérence du dépôt électrolytique	107
II.	Blindage électromagnétique	109
A.	Perméabilité magnétique.....	109
B.	Efficacité de blindage avec le joint conducteur	110
C.	Efficacité de blindage sans le joint conducteur.....	112
III.	Discussion.....	113

A.	Influence de la densité de courant.....	113
B.	Effet de peau : influence de la forme des particules conductrices	115
C.	Comparaison de l'efficacité de blindage entre un capot d'aluminium et le substrat CFRP électrodéposés d'or.....	117
IV.	Conclusion du chapitre	118
 Conclusion générale		121
Bibliographie		125
Annexe 1. Etude de préparation de surface du substrat CFRP		137
Annexe 2. Dégazage		139
Annexe 3. Vieillissement par cycles thermiques de la matrice PU		141

Glossaire

ABS : acrylonitrile butadiène styrène
ACD : analyse calorimétrique diatherme
AgNWs : fils submicroniques d'argent
AMD : analyse mécanique dynamique
ASTM : American society for testing materials
ATG : analyse thermogravimétrique
CFRP : carbon fiber reinforced polymer
COV : composé organique volatil
CRBM : chamber réverbérante à brossage de modes
CVD : chemical vapor deposition
DGEBA : di-glycidyl ether of bisphenol A
DHPMA : dihydroxypropyl methacrylate
EM : électromagnétique
HEMA : hydroxyethyl méthacrylate
HN : Havriliak-Negami
HVLP : high volume low pressure
IRT : Institut de Recherche Technologique
IRTF : infrarouge à transformée de Fourier
LPCVD : low pressure chemical vapor deposition
MEB : microscopie électronique à balayage
MOCVD : metal organic chemical vapor deposition
MWS : Maxwell Wagner Sillars
PEI : poly(éther imide)
PU : polyuréthane
PHEA : poly(hydroxyethyl acrylate)
PHEMA : poly(hydroxyethyl methacrylate)
PHPMA : poly(hydroxypropyl methacrylate)
PVC : polychlorure de vinyle
PVD : physical vapor deposition
P(VDF-TrFE) : poly(vinylidène fluoride trifluoroéthylène)
PVP : polyvinylnpyrrolidone

REACH : registration, evaluation, autorisation and restriction of chemicals

SDD : spectroscopie diélectrique dynamique

TAS : Thales Alenia Space

TML : total mass loss

VFT : Vogel Fulcher Tammann

Introduction

L'utilisation croissante des composites à matrice polymère génère de nouvelles contraintes industrielles en termes de conductivité électrique. En particulier dans les domaines nécessitant une haute conductivité électrique de surface afin de réaliser un blindage électromagnétique. La métallisation de surface permet de conserver la légèreté et les propriétés mécaniques de la pièce composite tout en conférant les propriétés du métal en surface.

L'électrodéposition est une technique éprouvée et relativement aisée pour métalliser efficacement et rapidement des substrats métalliques. Il est cependant nécessaire de disposer d'une surface suffisamment conductrice pour permettre la métallisation. Les fibres de carbone des composites à matrice polymère apportent une conductivité électrique insuffisante pour réaliser un dépôt électrolytique direct. Il est nécessaire d'utiliser une sous-couche suffisamment conductrice et adhérente pour permettre ce procédé de métallisation.

Les procédés par immersions sont largement utilisés pour réaliser des sous-couches conductrices. Leur principe repose sur la création d'un film métallique par immersion dans une solution contenant un métal susceptible d'être réduit à la surface du matériau. Cette technique est maîtrisée pour les polymères de grande consommation tel que l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) mais présente certaines limites vis-à-vis du nombre d'étapes, de la toxicité des bains utilisés, de la vitesse de dépôt et du substrat polymère. L'adhérence du film métallique obtenu reste sensible aux contraintes mécaniques et climatiques.

L'approche originale envisagée dans cette étude consiste à recouvrir la surface du composite d'un revêtement polymère conducteur faiblement chargé de type polyuréthane (PU). L'obtention d'un tel revêtement est rendu possible par l'insertion de fils submicroniques d'argent (AgNWs) à haut facteur de forme.

Le but de cette étude sera d'élaborer dans un premier temps des revêtements conducteurs possédant une conductivité de surface élevée pour permettre le dépôt électrolytique. La solution complète après métallisation devra répondre aux caractéristiques de blindage électromagnétique recherchées et présenter une adhésion correcte au substrat composite malgré les contraintes extrêmes en température imposées par l'environnement spatial.

Ce travail a été effectué dans le projet SURFINNOV de l'IRT Saint Exupéry, en collaboration avec Thales Alenia Space.

Ce mémoire est constitué de cinq chapitres :

Le premier chapitre rassemble les éléments bibliographiques sur les propriétés électriques et mécaniques des composites conducteurs polymère/charges conductrices et les modèles associés. Elle présente aussi un état sur les procédés de métallisation de la surface des polymères. Le principe d'un blindage électromagnétique et celui de la continuité électrique seront développés.

Dans le second chapitre, les matériaux constitutifs étudiés ainsi que l'élaboration du revêtement conducteur et les différentes techniques d'analyse employées dans cette étude sont ensuite exposés.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés du revêtement PU : la stabilité thermique, la structure physique, le comportement mécanique et diélectrique. L'influence du taux d'hydratation sur ces deux derniers comportements est présentée.

L'évolution de ces propriétés en fonction de la fraction volumique d'AgNWs est exposée dans le quatrième chapitre. Des modèles mécaniques et électriques permettent d'évaluer la morphologie apparente des AgNWs au sein de la matrice PU.

Dans le cinquième chapitre, l'élaboration et la détermination des paramètres optimaux du dépôt électrolytique sont développées, ainsi que l'étude de l'efficacité de blindage.

Chapitre 1 : Étude bibliographique

Ce chapitre constitue un état de l'art sur les propriétés électriques et mécaniques des composites conducteurs polymère/particules conductrices. Les procédés de métallisation de la surface des polymères sont présentés. Finalement, le principe du blindage électromagnétique et celui de la continuité électrique sont exposés.

I. Propriétés des composites conducteurs à matrice polymère

A. Propriétés électriques

1. Percolation électrique

Le phénomène de percolation désigne une transition brutale d'un état vers un autre avec la variation d'un paramètre extérieur. Dans le cas des composites à matrice polymère chargée en particules conductrices, le phénomène de percolation électrique désigne le passage d'un comportement isolant à un comportement conducteur. Ce passage s'effectue au-delà d'une valeur critique de concentration en particules conductrices appelée seuil de percolation, noté p_c . Une distribution aléatoire de particules conductrices dans un milieu amène à la formation d'un amas. Au seuil de percolation électrique, l'amas conducteur devient infini, la conduction est assurée dans l'ensemble du volume.

Kirkpatrick [1] puis Stauffer [2] ont décrit ce phénomène physique par une loi de puissance de la conductivité électrique des particules au-dessus du seuil de percolation :

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^t \quad (1)$$

où σ correspond à la conductivité du composite, σ_0 est la conductivité pour $p = 100\%$, p est la fraction volumique des particules, p_c est la fraction volumique des particules au seuil de percolation, t est l'exposant critique universel dépendant de la dimensionnalité du système ($t = 1,1-1,3$ pour un système à deux dimensions et $t = 1,6-2$ pour un système à trois dimensions).

L'influence de la forme des particules sur la valeur du seuil de percolation a été montrée par Balberg [3], [4]. Les charges conductrices sont caractérisées géométriquement par le facteur de forme, noté ξ . Il est défini comme le rapport entre la longueur (L) de la particule et son diamètre (d). Dans le cas de bâtonnets rigides ($L > d$) orientés aléatoirement dans un milieu

tridimensionnel, le produit de la fraction volumique de charges conductrices au seuil de percolation est égal à une constante :

$$p_c \xi = 0,7 \quad (2)$$

Pour que le facteur de forme soit profitable, la dispersion aléatoire des particules doit être optimale. Si les particules forment un agrégat par n bâtonnets alignés parallèlement, le diamètre de cet agrégat est plus élevé que la particule individualisée et le facteur de forme apparent est alors inférieur. Philippe [5] modifie la théorie de Balberg pour prendre en compte la présence de ces potentiels agrégats :

$$p_c \xi = 0,7\sqrt{n} \quad (3)$$

L'orientation des particules dans le polymère est aussi un paramètre important. Si les particules sont alignées suivant un plan, le système peut être considéré comme étant en deux dimensions [6]. Le volume n n'intervient plus dans ce cas. Balberg [4] montre que le produit vaut :

$$p_c \xi = 5,61 \quad (4)$$

Ces relations permettent de donner un seuil de percolation théorique et d'estimer l'état de la dispersion des fils dans la matrice polymère en deux ou trois dimensions.

2. Conduction électrique

La conductivité des composites conducteurs à matrice polymère est complexe et ne peut pas être assimilée à un seul phénomène. Dans un métal, le transport de charges est assuré par la grande mobilité des électrons délocalisés. Alors que dans un isolant, les électrons participant à la conduction sont dits localisés. Le système est alors assimilable à un solide désordonné à l'échelle macroscopique. Dans un composite conducteur à matrice polymère, les états électroniques ne peuvent pas être considérés comme délocalisés [7]. Les problématiques liées à l'interface particule-matrice sont aussi à prendre en compte. Dans les composites, les particules conductrices ne sont pas en contact direct, sauf en présence d'agrégats. La matrice polymère sépare les particules sur une faible épaisseur d'environ 10 nm d'après la littérature [8].

Le transport d'électrons à travers l'échantillon passe par les particules conductrices et ces faibles épaisseurs. Trois mécanismes décrivent le transport de charge dans ces matériaux :

- Mécanisme par effet tunnel permettant aux électrons de traverser une barrière de potentiel séparant deux sites localisés.
- Mécanisme de saut entre états localisés dont la distance est variable. Les porteurs de charges parviennent à franchir une barrière de potentiel par saut entre les états localisés assisté par l'agitation thermique.
- Mécanisme de sauts assistés par phonons entre états d'énergie localisés. La conductivité observée est alors activée thermiquement.

La valeur du facteur de forme des particules étant directement liée au seuil de percolation, la nature des particules détermine le niveau de conductivité atteint au-delà du seuil de percolation. La conductivité finale est fortement améliorée en incorporant des particules conductrices telles que du noir de carbone (10^4 S.m^{-1}) [9] ou des particules métalliques (10^7 S.m^{-1}) [10] dans une matrice polymère ayant des propriétés physiques et chimiques souhaitées.

Le taux important de particules à introduire dans le polymère pour le rendre conducteur (autour de 20 % en volume pour des particules sphériques) affaiblit de manière conséquente les propriétés mécaniques de la matrice polymère. La propriété de ductilité de la matrice polymère est alors perdue, le composite est fragile. L'objectif est d'atteindre la propriété de conduction en incorporant le minimum de particules conductrices dans le polymère.

Le noir de carbone est actuellement la charge la plus utilisée. Un taux supérieur à 15 % en volume est nécessaire pour obtenir un composite conducteur ($\sigma = 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$) [11], [12]. Cependant les nanotubes de carbone, de la famille du carbone avec un haut facteur de forme, permettent d'atteindre un niveau de conductivité satisfaisant ($\sigma = 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$) avec des concentrations de particules très faibles (de l'ordre de 0,04 % en volume [13]). Le niveau de conductivité électrique de ces revêtements est trop faible pour réaliser une électrodéposition directe. Les particules possédant la conductivité intrinsèque la plus élevée sont les particules métalliques, indépendamment de leur taille et de leur forme. Les métaux présentent des conductivités électriques très élevées avec des valeurs supérieures à 10^7 S.m^{-1} . Les meilleures performances sont obtenues avec des polymères chargés de particules d'argent en termes de conductivité (10^2 S.m^{-1}) [14] et de résistance à la corrosion.

B. Propriétés mécaniques : modèles d'homogénéisation

Le module mécanique d'un composite à matrice polymère peut être modifié par la quantité de particules et par les modules mécaniques de la matrice polymère et des particules. Hashin et Shtrikman [15] proposent un modèle pour évaluer le module d'un composite avec des particules de facteurs de forme arbitraires. Ce modèle fixe les deux bornes limites inférieures et supérieures : inférieure lorsque la référence est le matériau le plus ductile et supérieure lorsque la référence est le matériau le plus rigide. Les particules ne présentent aucune interaction avec la matrice et entre elles. Elles sont dispersées de façon aléatoire. Dans le cas du module de cisaillement, on obtient les expressions suivantes :

$$G_c^{supérieur} = G_p + \frac{1-p}{\frac{1}{G_m - G_p} + \frac{6p(K_p + 2G_p)}{5G_p(3K_p + 4G_p)}} \quad (5)$$

$$G_c^{inférieur} = G_m + \frac{p}{\frac{1}{G_p - G_m} + \frac{6(1-p)(K_m + 2G_m)}{5G_m(3K_m + 4G_m)}} \quad (6)$$

Avec p la fraction volumique en particules, K_m et G_m respectivement les modules de compression et de cisaillement de la matrice, K_p et G_p respectivement les modules de compression et de cisaillement des particules.

Le modèle de Hashin et Shtrikman ne prend pas en compte la forme des particules. Les équations de Halpin-Tsai [16], [17], développées pour les composites, permettent d'intégrer la géométrie et en particulier le facteur de forme des particules. Les composites sont chargés de fibres alignées et orientées suivant deux axes de sollicitation : parallèle et perpendiculaire.

$$M_c = M_m \frac{1 + \beta\eta p}{1 - \eta p} \quad (7)$$

$$\eta = \frac{\frac{M_p}{M_m} - 1}{\frac{M_p}{M_m} + \beta} \quad (8)$$

D'où :

$$M_c = M_m \frac{M_p + \beta[(1-p)M_m + pM_p]}{(1-p)M_p + pM_m + \beta M_m} \quad (9)$$

Avec p la fraction volumique des charges, M_p le module des particules, M_m le module de la matrice polymère, β le facteur de renforcement [18] dépendant du facteur de forme des particules et de la direction de sollicitation :

- Sollicitation parallèle aux fibres : $\beta = 2\xi$
- Sollicitation perpendiculaire aux fibres : $\beta = 2$

Van Es [19] réalise des simulations de rotations aléatoires autour de chaque axe d'une feuille contenant des fibres orientées aléatoirement dans le plan de la feuille. Le calcul montre que le module converge vers une approximation :

$$E_{fibres\ 3D} \approx 0,184E_{||} + 0,816E_{\perp} \quad (10)$$

Avec $E_{fibres\ 3D}$ le module d'élongation du composite où les fibres sont orientées dans les trois directions, $E_{||}$ et E_{\perp} les modules d'élongation du composite où les fibres sont orientées parallèlement et perpendiculairement à la direction de la contrainte. Le module de cisaillement G peut être calculé à partir du module d'élongation E au moyen du coefficient de Poisson ν .

II. Procédés de métallisation

A. Préparation de surface

Pour favoriser l'adhérence substrat polymère/revêtement métallique, une étape de préparation de surface est nécessaire avant toute démarche de métallisation. Cette préparation permet de rendre la surface apte à établir des liaisons physiques et/ou un ancrage mécanique avec le revêtement envisagé pour la métallisation. Ces procédés de préparation de surface sont nécessaires pour garantir l'adhérence du revêtement ainsi que la reproductibilité du résultat obtenu. Elle peut être constituée d'une ou plusieurs phases.

Le dégraissage est un nettoyage permettant d'enlever les différentes impuretés de surface liées à la mise en œuvre du composite ou aux conditions de manipulation qui peuvent s'intercaler

entre le composite et le procédé de métallisation. La présence de ces impuretés compromet l'adhérence du revêtement.

La préparation de surface d'un substrat polymère peut notamment être :

- chimique : par l'utilisation d'acide sulfurique [20], de permanganate de potassium [21], d'éthylène diamine [22] ou d'une étape de satinage [23].
- physique : par sablage [24], polissage [25], flammage [26], décharge électrique dans différents gaz réactifs ou non (corona [27] , plasma [28], [29], décharge à barrière diélectrique [30]).

B. Dépôt métallique en phase liquide

Le procédé de dépôt métallique en phase liquide est basé sur la réduction d'ions métalliques dans une solution aqueuse en présence d'un réducteur. La réduction ne peut s'initier que sur des éléments métalliques, comme par exemple des particules à la surface du polymère. La couche croît de façon uniforme à la surface par coalescence des germes métalliques.

Deux méthodes de dépôt chimique en phase liquide ont été développées : « statique » et « dynamique ». Leur principe est le même que décrit précédemment. La seule différence est la méthode d'application. La première s'effectue par immersion dans un bain et la seconde par projection à l'aide d'un pistolet pneumatique double buses.

1. Dépôt chimique « statique »

Les dépôts autocatalytiques dits dépôts chimiques, dont le principe a été décrit par Brenner et Riddell en 1947 [31] et breveté en 1950 [32], sont des dépôts métalliques obtenus sans source de courant extérieure, par immersion d'un substrat conducteur ou isolant dans une solution aqueuse contenant des ions du métal à déposer et un réducteur.

La réduction du métal ne peut s'amorcer qu'au contact d'une surface capable de catalyser la réaction. Il peut s'agir d'une surface où le catalyseur de la réaction est adsorbé. Dans ce type de procédé, le métal déposé étant catalyseur de la réaction de ses ions, l'épaisseur du dépôt obtenue n'est en principe pas limitée si l'on prend soin de renouveler la solution. Les métaux appartenant au groupe VIII de la classification périodique des éléments sont catalyseurs de ce type de réaction (nickel, cobalt, fer, platine, palladium et rhodium), et dans une moindre mesure, le cuivre, l'argent et l'or [33]. Les dépôts obtenus sont homogènes et uniformes, quelles que soient la forme et la structure de la pièce à revêtir.

La qualité de ces dépôts repose sur la formulation des bains, et nécessite de se placer en équilibre métastable, c'est-à-dire dans des conditions telles que la réduction ne se produise pas spontanément, mais seulement en présence d'une surface catalytique.

La métallisation des matériaux non catalytiques vis-à-vis de la réaction envisagée est possible à condition de pouvoir amorcer l'oxydo-réduction. Une étape appelée « étape d'activation » est nécessaire. Le principe est d'adsorber à la surface du substrat un métal actif du groupe VIII afin de rendre la surface catalytique vis-à-vis de la réaction. Le palladium est le plus utilisé, pour sa facilité à être adsorbé et son efficacité catalytique. Dans la grande majorité des cas, l'adsorption est réalisée par voie humide et nécessite toujours l'adsorption préalable ou simultanée d'étain, appelée étape de sensibilisation. Deux procédés ont été développés ; l'un a deux étapes successives [34], l'autre, plus récent, a une seule étape [35]. Vu le coût du palladium, des travaux ont été réalisés sur le remplacement de celui-ci par d'autres catalyseurs de surface (Cu [36], Fe [22], Ni [37], Ag [38]). Suite au dépôt chimique (Figure 1), la surface est devenue assez conductrice pour permettre le dépôt électrolytique.

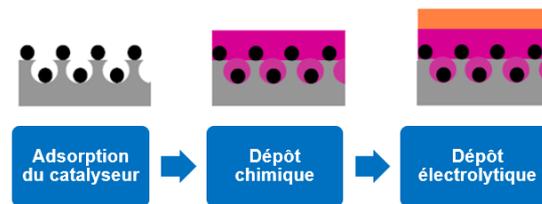


Figure 1 : Principe du procédé de dépôt chimique « statique » avec un dépôt électrolytique

Cette technique est réalisée de façon fiable et contrôlée sur des polymères de grand usage et en particulier sur l'ABS (Acrylonitrile-Butadiène-Styrène). Cette maîtrise est liée à la spécificité de la structure chimique de la matrice ABS. L'étape de préparation de surface est effectuée par une attaque chimique permettant une dissolution contrôlée des nodules de butadiène, créant une rugosité de surface. La formation des germes catalyseurs du dépôt chimique s'effectue à l'intérieur des pores du polymère (Figure 1), favorisant un ancrage mécanique du revêtement métallique. Cependant, cette préparation de surface, utilisant un mélange d'acide sulfochromique, a pour inconvénient de produire des effluents toxiques contenant du chrome hexavalent, élément toxique et cancérigène. Son interdiction est prévue par la réglementation REACH (Registration, Evaluation, Autorisation and restriction of Chemicals). La métallisation de pièces composites à matrice polymère et plus particulièrement polyépoxy demeure

problématique. La structure chimique des matrices polyépoxy utilisées dans les projets aéronautiques ou spatiaux rend le procédé classique de métallisation de l'ABS inefficace.

Un autre inconvénient de cette technologie est l'adhérence du revêtement métallique pour des applications où la variation de température est importante. Avec la différence du coefficient de dilatation entre le revêtement métallique et le composite à matrice polymère, une décohésion de la couche peut alors se produire.

2. Dépôt chimique « dynamique »

Le procédé [39] consiste à projeter grâce à un pistolet pneumatique à double buses, une solution stable contenant le cation métallique et une solution stable contenant le réducteur à la surface du substrat (Figure 2). Une préparation de surface (sablage et flammage) réalisée au préalable assure l'adhérence de la couche métallique déposée.

Les deux solutions forment un mélange thermodynamiquement instable à la surface du substrat. La réaction de dépôt s'amorce et forme un film métallique homogène. Le maintien d'un film liquide minimum exige que la projection des deux solutions ne soit pas continue mais pulsée. Ainsi, la croissance du dépôt métallique sur le substrat a lieu pour une fréquence de projection-relaxation précise.

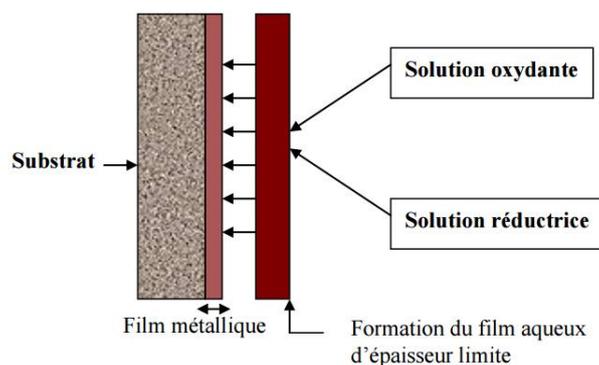


Figure 2 : Exemple d'application de cette technique [40]

Un film métallique ou d'alliage de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de microns est élaboré indifféremment du support. Cette méthode permet de déposer de l'argent, de l'or, du nickel, du cuivre, du cobalt ou des alliages.

L'avantage de ce procédé, par rapport au dépôt chimique « statique », est qu'il n'exige pas de grands volumes de solutions. Les dépôts sont obtenus à température ambiante et ne nécessitent pas d'étape de catalyse [39]. L'inconvénient est l'altération de l'adhérence du dépôt métallique en augmentant la température.

C. Dépôt métallique en phase vapeur

La méthode se base sur le procédé d'évaporation thermique, suivi par la condensation du métal sur un substrat dans une chambre à vide. Diverses techniques coexistent et sont principalement divisées en deux types : les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) et les dépôts physiques en phase vapeur (PVD).

Le procédé CVD consiste à exposer le substrat à un ou plusieurs précurseurs gazeux, qui réagissent et/ou se décomposent sur la surface du substrat pour produire la couche mince de métal désiré [41]. La Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) est une alternative pour métalliser la surface des composites à matrice polymère. Ici, les précurseurs utilisés sont des organométalliques afin d'abaisser la température de travail. La MOCVD est très attractive pour sa vitesse de dépôt élevée (jusqu'à 100 nm/min). L'inconvénient majeur de cette technique est la complexité de mise en œuvre, du fait des mécanismes réactionnels. Des études sur différents prétraitements ex-situ ou in-situ ont été menées [42], [43] pour améliorer l'adhérence du film métallique sur la surface du polymère. Les couches métalliques obtenues sont non uniformes à la surface du substrat polymère et présentent un gradient d'épaisseur. Il existe d'autres variantes de la technique CVD, en travaillant par exemple à basse pression pour un dépôt plus pur (LPCVD Low Pressure CVD). La température de travail de ces variantes est trop élevée pour envisager de métalliser la surface des composites à matrice polymère.

Le procédé PVD est un processus qui englobe un large éventail de technologies en phase vapeur. C'est un terme générique utilisé pour décrire une méthode de dépôt de films minces solides par l'adsorption d'une forme vaporisée de la matière solide sur la surface. La méthode consiste à éjecter par évaporation ou par bombardement de la cible le métal sous atmosphère réduite. Le métal éjecté vient se condenser à la surface d'un substrat. Les procédés PVD les plus courants sont l'évaporation et la pulvérisation cathodique déclinées en plusieurs variantes.

Le dépôt métallique en phase vapeur est probablement la méthode la moins toxique au niveau de l'utilisation de produits chimiques. Le procédé de métallisation est indépendant des

propriétés physiques et chimiques de surface du substrat. Mais ces techniques sont contraignantes en matière d'énergie consommée : atmosphère contrôlée, création d'un plasma ou élévation de la température pour vaporiser le métal, champs électriques importants. Sans compter que pour les pièces de géométries complexes, des zones peuvent être inaccessibles. Les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants en termes d'adhérence de la couche métallique. Il n'existe pas d'interaction entre le substrat organique et la couche métallique [44]. Ces techniques de métallisation des polymères sont surtout utilisées pour la décoration en recréant l'apparence du métal.

D. Revêtement conducteur

1. Revêtement conducteur intrinsèque

L'étude des premiers polymères conducteurs débuta en 1977 avec les travaux de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa [45], lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000. En traitant le polyacétylène avec des vapeurs d'iode, ces chercheurs remarquèrent une hausse considérable de la conductivité électrique du matériau allant jusqu'à 10^2 S/m. Dès lors, toute une gamme de polymères conducteurs fut synthétisée comme les polyacétylènes [45], [46], les poly(p-phénylène)s [47], les polythiophènes [48], les polypyrroles [49], [50] ainsi que les polyanilines [51], [52]. Leur structure chimique est constituée de doubles liaisons conjuguées. Les électrons π sont délocalisés sur l'ensemble du système conjugué par le recouvrement des orbitales et peuvent assurer la conduction.

Bazzaoui et Yfantis ont déposé du polypyrrole sur de l'ABS [53] et sur un composite à matrice polyépoxy chargé de fibre de verre [54]. La surface revêtue est alors assez conductrice pour réaliser une électrodéposition directe de cuivre.

Les polymères conducteurs intrinsèques sont limités en utilisation par leurs faibles propriétés mécaniques [55]. Ces polymères présentent aussi une faible stabilité thermique [56] et une sensibilité à l'oxydation qui nuisent à la conductivité électrique. Ces inconvénients sont néfastes pour leurs utilisations dans de nombreuses applications.

2. Revêtement conducteur extrinsèque

La fraction volumique au seuil de percolation est inversement proportionnelle au facteur de forme. Les premières particules conductrices possédant le plus haut facteur de forme, dont la

faible dimension principale permet une intégration dans les matrices polymères, sont les nanotubes de carbone. Ces objets permettent d'obtenir des revêtements conducteurs à très faible taux de charge.

La métallisation de la surface de composite au moyen de revêtements polymères chargés de nanotubes de carbone [57]–[59] a été étudiée. Le niveau de conductivité électrique de ces revêtements (10^{-1} S/m) est trop faible pour réaliser une électrodéposition directe. Il est donc nécessaire de passer par les étapes de métallisation par dépôt autocatalytique. Le carbone n'étant pas un catalyseur de la réaction du dépôt chimique (couple électrochimique trop faible), les étapes de sensibilisation puis d'activation doivent être réalisées. Un revêtement chargé de particules de carbone ne peut donc servir de sous-couche efficace pour une métallisation sans passer par ces étapes.

La conductivité du revêtement doit être plus importante. Seuls les revêtements chargés de particules métalliques permettent d'obtenir un niveau de conductivité suffisant (10^2 S/m) [60]. Des revêtements chargés à hauteur de 20 % en volume de particules 2D d'argent sont utilisés dans la littérature [61] et en industrie [62] (Figure 3). Leur production se fait par broyage mécanique [63]. Les particules d'argent sont placées dans un broyeur avec des billes de fer, en présence d'acide stéarique. Les billes donnent la forme plate et allongée aux particules d'argent. Les flocons sont non agglomérés par l'action de l'acide gras [61]. Le facteur de forme estimé est d'environ 15 [64]. Comme attendu, pour de tels taux de charges, les propriétés mécaniques du revêtement sont alors dégradées [64], [65], et l'adhérence du revêtement sur le substrat est aussi de ce fait altérée.

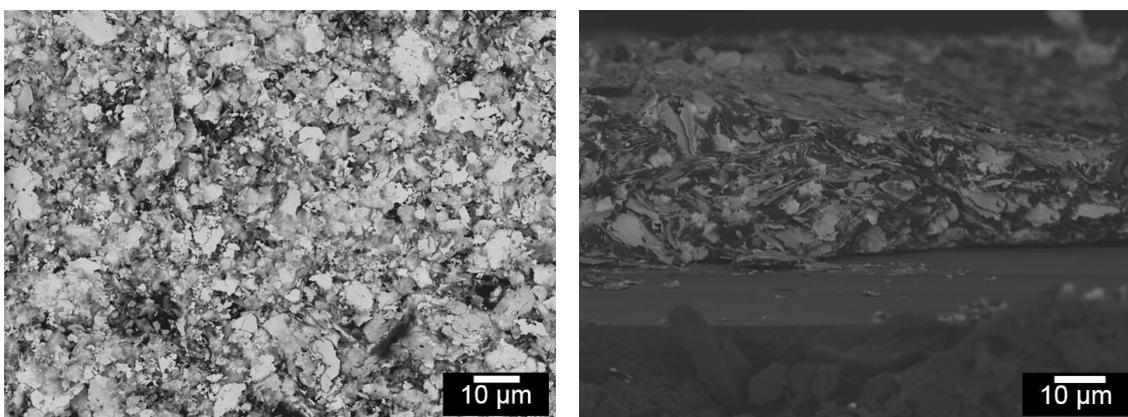


Figure 3 : Image MEB de la surface (à gauche) et de la tranche (à droite) d'un revêtement polyépoxy chargé de flocons d'argent

Les fils submicroniques à haut facteur de forme donnent des seuils de percolation très faibles (< 1 % vol). La conductivité de 10^2 S/m est alors atteinte avec de faibles pourcentages (< 5 % vol). Ces revêtements n'altèrent pas les propriétés mécaniques de la matrice polymère [66]. Le revêtement reste alors ductile. L'élaboration des fils submicroniques d'argent peut être effectuée selon le procédé en milieu polyol issu des travaux de Sun [67]–[69]. Le principe consiste à réduire du nitrate d'argent dans une solution d'éthylène glycol contenant un agent de recouvrement, le polyvinylpyrrolidone (PVP). D'autres procédés d'élaboration de fils tels que la synthèse hydrothermale [70], la synthèse assistée par micro-ondes [71] et la synthèse par électrodéposition dans une membrane poreuse [72] sont possibles. Seule la croissance en milieu polyol permet d'obtenir une quantité de fils réaliste pour des applications industrielles.

Lors de l'électrodéposition, les particules métalliques en surface servent de point d'amorçage de la réduction des ions métalliques en solution de par leur caractère conducteur, contrairement à la matrice polymère. La surface n'est donc pas conductrice en tout point. En fonction du facteur de forme des particules, il faut ajuster le pourcentage volumique afin de minimiser la distance entre deux particules en surface pour permettre aux germes métalliques du dépôt électrolytique de coalescer. En contrôlant ce paramètre, un dépôt électrolytique uniforme est obtenu.

Un grand intérêt est apporté à ce procédé par le maintien de l'adhérence du dépôt en température. La matrice polymère devra adapter les différents coefficients de dilatation du substrat polymère chargé de fibres de carbone (CFRP) et du dépôt métallique.

III. Blindage électromagnétique

A. Efficacité de blindage

Dans le domaine spatial, les satellites sont constitués de systèmes embarqués capables d'effectuer des mesures et de communiquer avec les stations terrestres. Avec le développement continu de l'électronique embarquée, les équipements doivent intégrer de plus en plus de fonctions, donc de composants et de cartes électroniques qui doivent cohabiter dans un espace restreint. Ces composants électroniques, de type numérique ou analogique, fonctionnent en basse fréquence et/ou en hyperfréquence et peuvent créer des rayonnements électromagnétiques dans leur environnement. Ces rayonnements sont susceptibles d'engendrer des perturbations et de provoquer un dysfonctionnement ou une dégradation dans la performance du système. Les

circuits électroniques sont alors placés dans un boîtier conducteur, assimilable à une cage de Faraday. Le principe est de les protéger des rayonnements électromagnétiques extérieurs, mais également d'empêcher les rayonnements générés par le milieu blindé d'aller se propager vers le milieu extérieur. Un blindage présente donc une protection en émission et en réception (Figure 4).

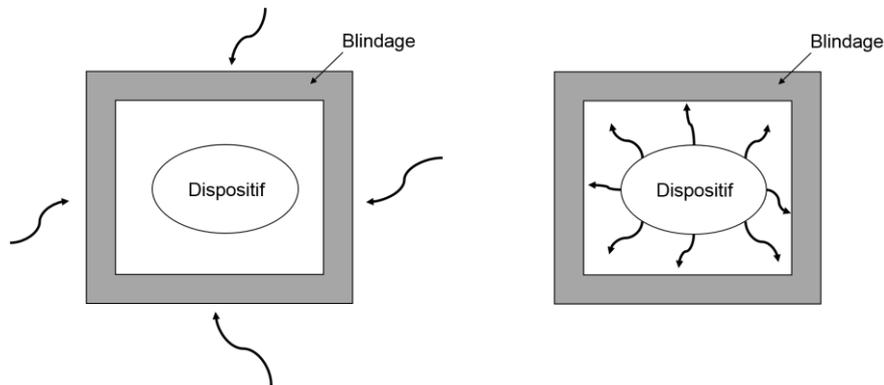


Figure 4 : Rôle du blindage en réception (à gauche) et en émission (à droite)

L'efficacité du blindage est caractérisée par l'atténuation de l'intensité des ondes électromagnétiques. Ainsi, l'atténuation est une mesure de la réduction de l'intensité du champ électromagnétique, exprimée en décibels (dB). La diminution du champ électromagnétique par le blindage dépend de plusieurs facteurs [73] :

- Suivant la position de la source générant les champs parasites, cette source peut être proche ou au contraire éloignée du circuit perturbé. On parle de champ proche ou de champ lointain. D'autre part, l'efficacité de blindage n'est pas la même suivant que le champ incident est à prédominance électrique ou magnétique.
- La diminution du champ dépend du type de matériau, de l'épaisseur du matériau, de la forme du blindage, de la présence d'ouvertures, de la direction et de la polarisation du champ incident. La fréquence du champ incident est également un paramètre très important.

L'efficacité de blindage est donnée par les expressions suivantes [74] :

$$\text{Pour le champ électrique } E : SE_E = 20\log\left(\frac{E_{\text{incident}}}{E_{\text{transmis}}}\right) \quad (11)$$

$$\text{Pour le champ magnétique } H : SE_H = 20\log\left(\frac{H_{\text{incident}}}{H_{\text{transmis}}}\right) \quad (12)$$

B. Modèle analytique de l'efficacité de blindage d'une plaque

L'impédance d'un milieu caractérisé par sa conductivité σ , sa perméabilité μ et sa permittivité ε est donné par la relation :

$$Z = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma + j\omega\varepsilon}} \quad (13)$$

Pour un isolant, la conductivité est très faible. On retrouve l'impédance du vide Z_w en champ lointain :

$$Z_w = \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} = 377 \, \Omega \quad (14)$$

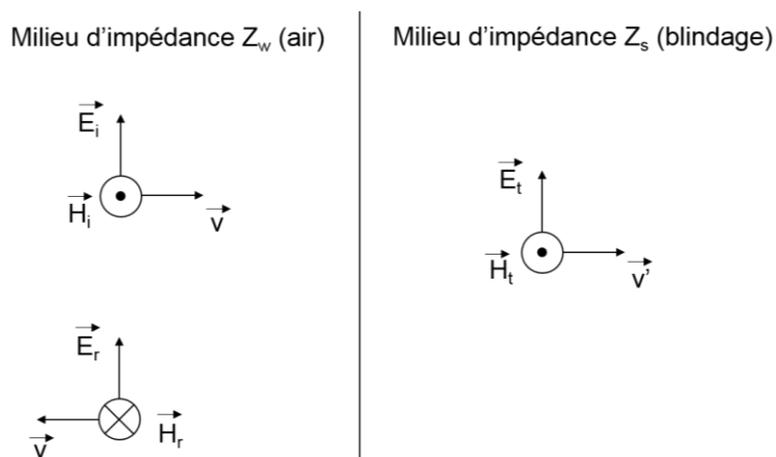


Figure 5 : Représentation du phénomène de blindage sur la 1^{ière} interface [73]

Les champs incidents \vec{E}_i et \vec{H}_i se déplacent dans le milieu d'impédance Z_w (Figure 5). Une partie est réfléchié \vec{E}_r et \vec{H}_r et l'autre partie est transmise dans le blindage \vec{E}_t et \vec{H}_t . Les conditions aux limites au niveau de l'interface expriment la continuité de la composante tangentielle du champ électrique et magnétique.

On obtient donc deux relations [74] :

$$\vec{E}_i + \vec{E}_r = \vec{E}_t \quad (15)$$

$$\vec{H}_i - \vec{H}_r = \vec{H}_t \quad (16)$$

A partir de ces relations, nous pouvons écrire [74] :

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{2Z_s}{Z_w + Z_s} \quad (17)$$

Si le matériau constituant le blindage est un conducteur parfait ($Z_s \approx 0$), alors le champ électrique obtenu est bien nul.

Pour l'excitation magnétique H , on obtient une expression similaire :

$$\frac{H_t}{H_i} = \frac{2Z_w}{Z_w + Z_s} \quad (18)$$

La transmission du champ E et H sur la 1^{ère} interface du blindage est définie par l'impédance des deux milieux. En général, l'impédance d'onde Z_w est bien plus élevée que l'impédance du blindage Z_s . Le champ électrique est alors peu transmis à l'intérieur du blindage. Par contre, la transmission est plus conséquente pour le champ magnétique [73]. Sur la 1^{ère} interface du blindage, une différence est notable en ce qui concerne le traitement du champ électrique par rapport au champ magnétique.

Pour étudier un blindage dans son ensemble, il faut tenir compte de la réflexion sur la 2^{ème} interface et de l'atténuation des champs en fonction de l'épaisseur du blindage (Figure 6). Pour simplifier l'écriture, nous utiliserons le coefficient de réflexion [74] :

$$\rho = \frac{Z_s - Z_w}{Z_s + Z_w} \quad (19)$$

Après la réflexion sur l'interface d'entrée, l'amplitude des champs dans le matériau diminue exponentiellement à mesure que l'on s'éloigne de l'interface d'entrée. Sur la 2^{ème} interface du

blindage, une partie du champ est réfléchi vers l'entrée et l'autre partie est transmise. Pour calculer la part de ce qui est réfléchi et transmis, nous devons considérer l'impédance du blindage par rapport à l'impédance du milieu de sortie. Les rôles joués par Z_s et Z_w sont inversés par rapport à l'entrée et les coefficients de réflexion sont de signes opposés [73].

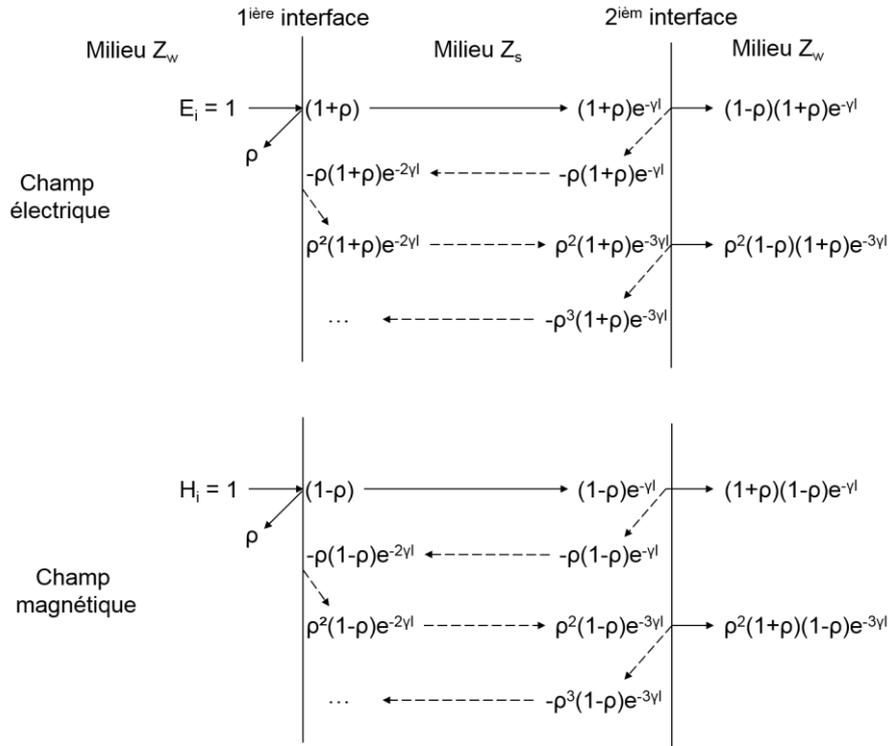


Figure 6 : Atténuation d'une onde électromagnétique pour un champ électrique et pour un champ magnétique par un blindage d'épaisseur l [73]

Les champs réfléchis sur l'interface de sortie retournent vers l'entrée et sont à nouveau réfléchies. L'amplitude de ce qui est à nouveau réfléchi sur l'interface d'entrée dépend du coefficient de réflexion, mais aussi de l'atténuation des champs due à la décroissance exponentielle des champs dans un matériau.

L'efficacité de blindage en champ électrique ou en champ magnétique se calcule comme étant le rapport des champs sortant par rapport aux champs incidents. Le champ sortant global est la somme des différents champs partiels dû aux réflexions multiples dans le blindage (Figure 6).

Finalement, on obtient l'expression suivante [73] :

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{H_t}{H_i} = (1 + \rho)(1 - \rho)e^{-\gamma l}(1 + \rho^2 e^{-2\gamma l} + \rho^4 e^{-4\gamma l} + \dots) \quad (20)$$

Avec l l'épaisseur du blindage, $\gamma = \alpha + j\beta = \frac{1}{\delta} + j\frac{\beta}{\delta}$ et δ l'épaisseur de peau.

Le terme dans la parenthèse de droite rappelle une suite géométrique dont la somme infinie est donnée par l'expression :

$$1 + \rho^2 e^{-2\gamma l} + \rho^4 e^{-4\gamma l} + \dots = \frac{1}{1 - \rho^2 e^{-2\gamma l}} \quad (21)$$

L'expression de l'atténuation de blindage est la suivante [74] :

$$SE = 20 \log\left(\frac{E_i}{E_t}\right) = 20 \log\left[\frac{1}{(1 + \rho)(1 - \rho)}\right] + 20 \log(e^{\gamma l}) + 20 \log(1 - \rho^2 e^{-2\gamma l}) \quad (22)$$

Le 1^{er} terme de l'expression ci-dessus caractérise la réflexion (R) sur la face d'entrée et de sortie du blindage. Le 2^{ièm} terme correspond à l'atténuation (A) des champs à l'intérieur du blindage et le dernier terme prend en compte les réflexions multiples (M) à l'intérieur du blindage.

L'expression devient donc [73] :

$$SE = R + A + M \quad (23)$$

Quand les champs électriques et magnétiques pénètrent dans le blindage, leurs amplitudes s'atténuent exponentiellement. Plus le blindage est épais, plus l'amplitude en sortie est faible.

L'atténuation des champs dépend de l'épaisseur de peau δ :

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{f\pi\mu\sigma}} \quad (24)$$

Avec f la fréquence, μ la perméabilité magnétique et σ la conductivité électrique.

L'épaisseur de peau est inversement proportionnelle à la fréquence. Pour atténuer des champs de basse fréquence, l'épaisseur du matériau devra être importante.

C. Continuité électrique et ouvertures

Il est possible qu'un champ électromagnétique puisse pénétrer à l'intérieur d'un blindage à haute fréquence suivant 3 modes de propagation :

- Par diffusion à travers les parois, contrôlée par la conductivité du matériau blindant et la continuité électrique au niveau des jointures [75]. Si la conductivité est élevée alors la pénétration du champ est faible.
- Par des ouvertures créées volontairement ou des fuites au niveau des jointures [76]. Le blindage ne peut être une enceinte complètement fermée. Il faut que l'équipement soit relié avec l'extérieur pour son alimentation et le transfert des informations entre cet équipement et d'autres systèmes.
- Par conduction par le biais d'un câble de connexion. Le courant induit par une perturbation extérieure sur le câble sera conduit à l'intérieur de l'enceinte blindée.

Avec une conductivité du matériau blindant et une continuité électrique adaptée, le mécanisme de diffusion peut être contrôlé en fonction de l'atténuation désirée pour le bon fonctionnement de l'équipement. La principale source d'émission parasite est constituée par la jonction entre deux éléments du blindage, par exemple le corps du boîtier et le capot, qui présente une fente.

Ces fuites des champs électromagnétiques dépendent de trois critères [74], [77] :

- la dimension maximale de la fente
- l'impédance d'onde
- la fréquence de la source d'excitation.

L'efficacité de blindage est faible en basse fréquence et elle s'améliore avec l'augmentation de la fréquence. Alors que l'atténuation de la fente se dégrade avec l'augmentation de la fréquence et atteint une valeur proche de 0 dB, si la grande dimension de la fente est égale à $\lambda/2$. La fente contrôle la performance électromagnétique globale de la paroi à partir de la fréquence d'intersection des deux atténuations [78]. En haute fréquence l'efficacité d'un blindage n'est pratiquement fonction que de ses fuites.

Pour réduire les pertes électromagnétiques de ces fentes, on doit placer des vis à des intervalles bien précis ($d \gg \lambda_{\min}/2$), pour diminuer la longueur des ouvertures (Figure 7). Une autre

solution peut être envisagée, il s'agit d'utiliser des joints conducteurs pour améliorer le contact électrique entre le boîtier et le capot [74].

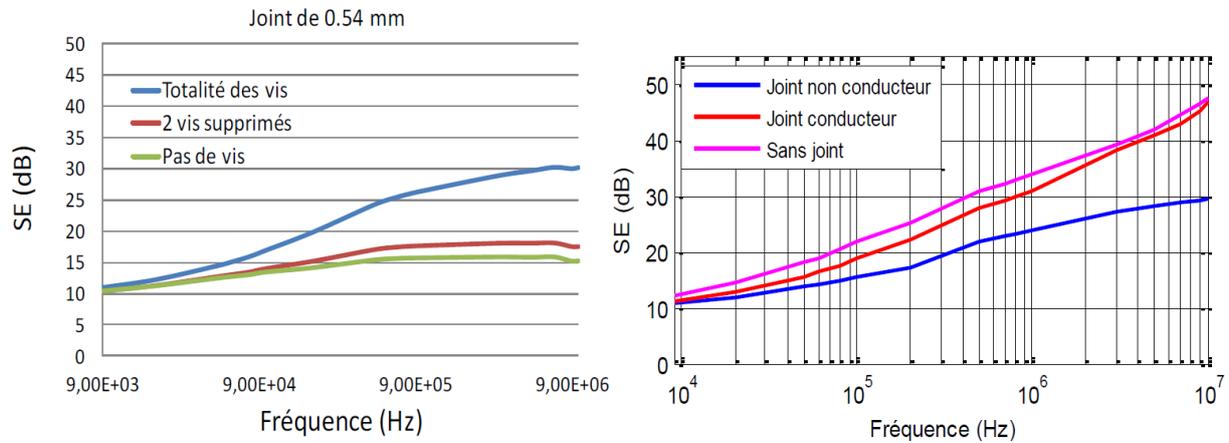


Figure 7 : Efficacité de blindage au niveau d'une fuite en fonction de la présence de vis (à gauche) et de la nature du joint (à droite) [76]

Ces joints conducteurs peuvent être de plusieurs types : joint métallique, ressort, tricot et élastomère chargé de particules métalliques. Ce dernier est utilisé dans la majorité des cas. Lors de la fermeture du boîtier, le joint de blindage s'écrase sur les bords du boîtier et du capot venant en regard l'un de l'autre et assure une bonne continuité électrique entre ces éléments (Figure 7).

Ces matériaux sont fabriqués à base d'élastomères chargés de particules conductrices (carbone, nickel, cuivre, cuivre argenté, argent). Ils assurent un excellent blindage contre les perturbations électromagnétiques, mais également la continuité électrique et l'étanchéité des équipements sur toute la gamme de température vu par le satellite. Le taux d'écrasement du joint préconisé par les fabricants pour éviter les fuites est à hauteur de 30 à 40 %.

IV. Conclusion du chapitre

Dans le domaine spatial, les composants électroniques doivent être protégés des ondes électromagnétiques. Ces composants sont alors placés dans des boîtiers en aluminium métallisés d'or ou d'argent.

Afin de remplacer l'aluminium pour un composite à matrice polymère, de nombreux procédés de métallisation ont été développés et étudiés. Le dépôt en phase liquide a fait l'objet d'une attention particulière comme sous-couche conductrice. Bien que l'électrodéposition soit possible, l'adhérence de la couche métallique est limitée. Des études portent sur l'amélioration

de cette adhérence par une étape de préparation de surface lourde avant le dépôt en phase liquide.

Une approche récente, consistant à réaliser un revêtement polymère conducteur adhérent à la surface, a également permis l'élaboration d'une couche métallique par électrodéposition. Il existe deux grandes familles : les polymères conducteurs intrinsèques et extrinsèques. Les premiers ont une conductivité instable dans le temps par une variation de température et/ou une oxydation. Leur utilisation est limitée pour de nombreuses applications industrielles. Les seconds présentent une conductivité pérenne dans le temps (en utilisant des particules métalliques inoxydables) mais les propriétés mécaniques sont altérées par l'introduction d'une forte concentration de particules quasi-sphériques.

Une approche innovante, utilisant des fils submicroniques d'argent, a donné lieu à des composites à matrice polymère conducteurs faiblement chargés. Le haut facteur de forme de ces particules permet de diminuer drastiquement le seuil de percolation. Cette solution nous a paru particulièrement intéressante pour la conception d'un revêtement polymère conducteur extrinsèque comme sous-couche conductrice afin de permettre l'électrodéposition.

Chapitre 2 : Matériaux et Méthodes

Ce chapitre sera consacré à la présentation des différents matériaux utilisés dans cette étude ainsi que les méthodes d'analyse et les protocoles de mise en œuvre.

I. Matériaux

A. Substrat CFRP

Le substrat considéré dans le cadre de cette étude est un composite chargé fibre de carbone à matrice polyépoxy (CFRP : Carbon Fiber Reinforced Polymer). Il est composé de 5 plis de préimprégné M18/YSH50A de chez Hexcel, orientés (0/45/90/45/0) (Figure 8). Les fibres de carbone sont constituées de 6000 filaments (6K) de diamètre 7 μm . La conductivité des fibres de carbone est de l'ordre de 10^4 S.m^{-1} [9]. Sur la Figure 8, nous notons voir le manque de polyépoxy au niveau du croisement du tissu, créant ainsi une rugosité à la surface. Cette rugosité est une contrainte supplémentaire pour l'application du revêtement. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 5.

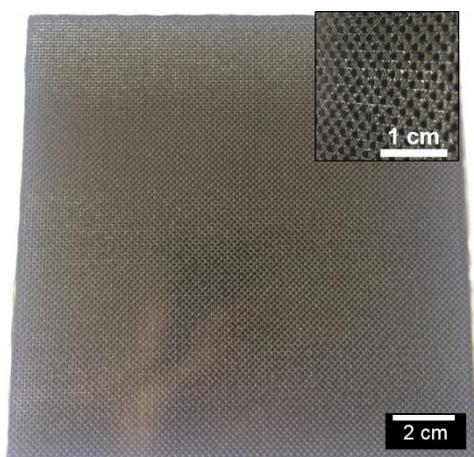


Figure 8 : Substrat composite de M18/YSH50A. Insert : Rugosité au niveau du maillage

La résine M18 est composée [79], [80] :

- de la résine époxyde 4,4'-Méthylène bis(N,N-diglycidylaniline) à hauteur de 34 % en masse avec une masse molaire de l'ordre de 900 g.mol^{-1}
- de trois durcisseurs : du 4,4'-Méthylène bis(2,6-diéthylaniline), du 4,4'-Méthylène bis(2-isopropyl-6-méthylaniline) et du 4,4'-Diaminodiphénylsulfone à hauteur de 46 % en masse

- de 20 % en masse du thermoplastique poly(éther imide) (PEI) utilisé en poudre pour augmenter les propriétés à la rupture.

B. Matrice polymère polyuréthane PU

1. Généralités

Les Poly(uréthane)s (PU) sont une grande famille de matériaux polymères. Une fonction uréthane est formée par une réaction de polyaddition entre un isocyanate et un polyol. Suivant la fonctionnalité de chacun des deux composés, on peut obtenir des polymères élastomères, thermodurcissables ou thermoplastiques. Si l'un des deux composants présente une fonctionnalité supérieure à deux, le polymère obtenu est un polyuréthane réticulé, permettant une résistance chimique. Grâce à cette diversité, il est possible de préparer toute une gamme de polymères aux propriétés très différentes et pouvant être mis en œuvre par différents procédés.

Les isocyanates sont caractérisés par la présence de la fonction $-N=C=O$, fonction très réactive de par la présence de ces deux doubles liaisons. Les polyols sont quant à eux caractérisés par la présence de groupes hydroxyles, $-OH$. La réaction entre ces deux composés conduit à la formation d'un polymère présentant la fonction uréthane (Figure 9).



Figure 9 : Réaction de formation d'un groupe uréthane

Divers évènements thermiques peuvent être mis en évidence dans les PU et proviennent de l'incompatibilité thermodynamique entre les segments souples (le polyol) et les segments rigides (l'isocyanate) qui constituent ces matériaux. Les blocs souples et rigides étant liés chimiquement, l'immiscibilité conduit à une micro-séparation de phases et à la formation de domaines riches en segments rigides. Les PU possèdent donc une morphologie très complexe du fait de la distribution de taille des blocs souples et rigides, et de la composition variable des domaines.

Le choix d'une matrice PU permet d'obtenir des revêtements ductiles qui sont susceptibles de résister au craquellement sous contraintes et de s'adapter aux différences de coefficient de dilatation entre le composite CFRP et la couche de métal électrolytique déposée en surface.

2. Partie A : durcisseur isocyanate

La partie A est principalement constituée de deux isocyanates (Figure 10) avec une fonctionnalité différente dans 14 % en masse d'acétate de butyle :

- le Diisocyanate d'hexaméthylène, isocyanurate avec une fonctionnalité de 3, présente des chaînes en C6 assimilables à des allongeurs de chaînes. Ce composé est à 45 % en masse.
- le Diisocyanate d'isophorone a une fonctionnalité de 2, il est présent à 30 % en masse.

Le produit provient de chez Vencorex sous le nom commercial Easaqua™ X D 401.

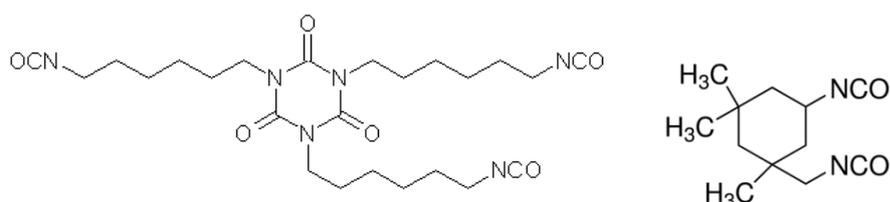


Figure 10 : le Diisocyanate d'hexaméthylène, isocyanurate (à gauche) et le Diisocyanate d'isophorone (à droite)

3. Partie B : base pré-polymère PHPMA

La partie B (Macrynal® VSM 6299w/42WA de chez Allnex) contient le pré-polymère Poly(méthacrylate d'hydroxypropyle) (PHPMA) (Figure 11) dispersé à 42 % en masse dans l'eau. Ce produit à base aqueuse présente l'avantage d'un très faible taux de COV. Ce polyol fait partie de la famille des acryliques hydroxylés.

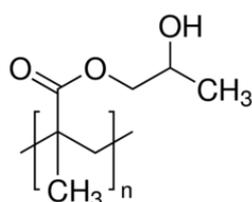


Figure 11 : le Poly(méthacrylate d'hydroxypropyle) (PHPMA)

Le plus connu dans la littérature et le plus utilisé pour des applications médicales est le Poly(méthacrylate d'hydroxyéthyl) (PHEMA). Or, la réactivité de l'isocyanate est fonction de l'environnement de l'alcool [81]. Le PHEMA a un alcool primaire alors que le PHPMA un alcool secondaire. La réaction avec l'isocyanate est ralentie avec un alcool secondaire situé sur une chaîne latérale ester. Cette augmentation du temps de réaction avec le PHPMA permet d'avoir un temps acceptable pour appliquer le revêtement.

C. Fils submicroniques d'argent

L'élaboration des fils submicroniques d'argent (AgNWs) (Figure 12) est réalisée par croissance cristalline en milieu polyol. Les travaux de Quiroga [82] ont permis d'optimiser les paramètres de Sun [67]–[69] pour maîtriser la croissance et le facteur de forme des fils submicroniques. Les fils sont stockés dans l'éthanol pour conserver la capacité de les disperser aisément.

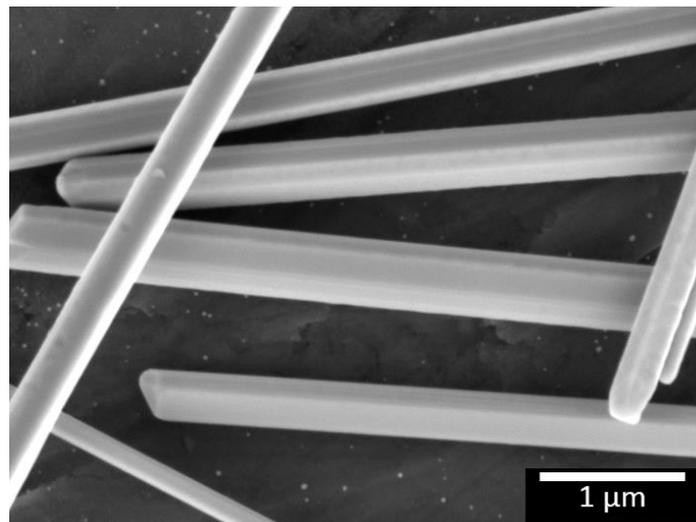


Figure 12 : Image MEB des fils submicroniques d'argent

Afin d'estimer les dimensions moyennes des fils élaborés, nous avons réalisé un traitement statistique (Figure 13) des images de microscopie électronique à l'aide du logiciel ImageJ. La population est d'environ 100 à 200 particules. La longueur moyenne obtenue est de 40 μm avec un diamètre de 0,2 μm. Leur facteur de forme est de 220. La conductivité électrique des fils submicroniques d'argent est très proche de celle de l'argent massif (10^7 S.m^{-1}) [10].

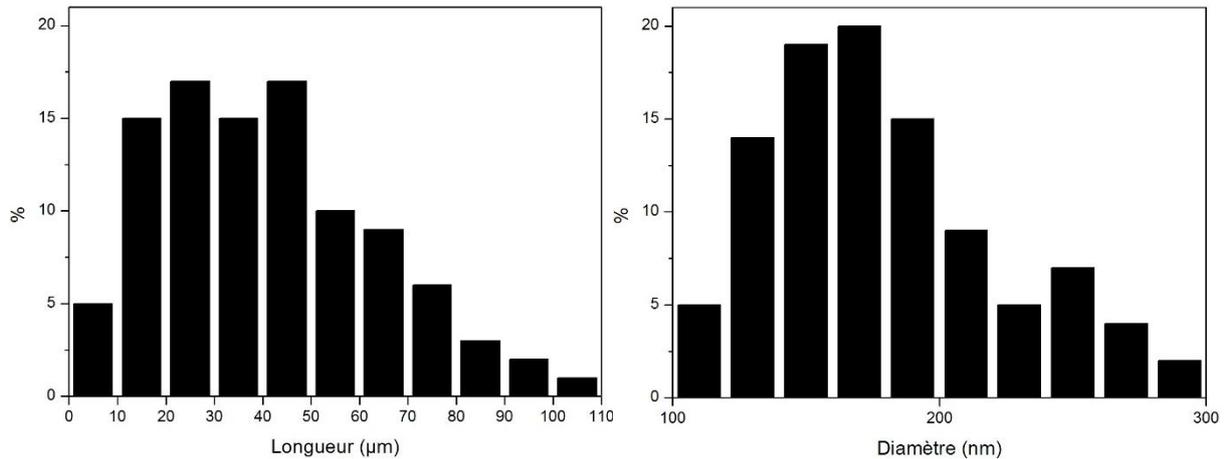


Figure 13 : Distribution de la longueur et du diamètre des fils submicroniques d'argent

D. Elaboration du revêtement conducteur

1. Préparation de surface

Avant l'application du revêtement, la surface du substrat CFRP doit être préparée afin d'éviter la présence de tous contaminants qui altéreraient l'adhérence. Lors de la mise en œuvre du substrat CFRP, un agent démoulant est appliqué sur les deux faces. Une fois le cycle thermique réalisé, des traces de cet agent restent présentes à la surface. Afin de permettre une bonne mouillabilité de la peinture lors de l'application et une bonne adhérence de celle-ci sur le substrat CFRP, la surface est polie au papier de verre P1200 pour enlever cet agent démoulant sans créer de rugosité importante. Le CFRP est ensuite rincé à l'eau distillée puis à l'acétone pour être enfin séché au papier Kimtech. D'autres préparations de surface ont été testées lors de cette étude (cf. Annexe 1). Cette technique de préparation de surface a été retenue pour son efficacité (classe 0 selon l'ISO2409) et sa rapidité sans pour autant mettre en place de moyens importants.

2. Préparation et application du revêtement conducteur

La dispersion des fils submicroniques est un facteur clé afin que le revêtement soit conducteur en tout point à l'échelle macroscopique et pour que le dépôt métallique soit homogène et uniforme. La présence d'agrégats de fils risque de dégrader les propriétés mécaniques du revêtement.

Dans une première étape, les fils sont dispersés dans de l'éthanol à l'aide d'une agitation manuelle et d'un bain à ultrason. Le polyol est ajouté dans la suspension, puis mélangé de la

même façon. L'isocyanate est rajouté dans un rapport massique 3 : 1. La suspension est ensuite projetée en cabine de peinture à l'aide d'un pistolet pneumatique à 1,5 bar de pression à température ambiante à une humidité relative de 55 %. Le pistolet utilisé est un Fiac Merlin HVLP. Le temps de séchage est de 30 min environ. La polymérisation de la matrice PU est réalisée à $80 \pm 2^\circ \text{C}$ pendant 30 ± 5 min dans une étuve. Le taux de charge des composites est compris entre 0,5 et 6 % en volume. Les différentes étapes de l'élaboration sont représentées sur la Figure 14 :

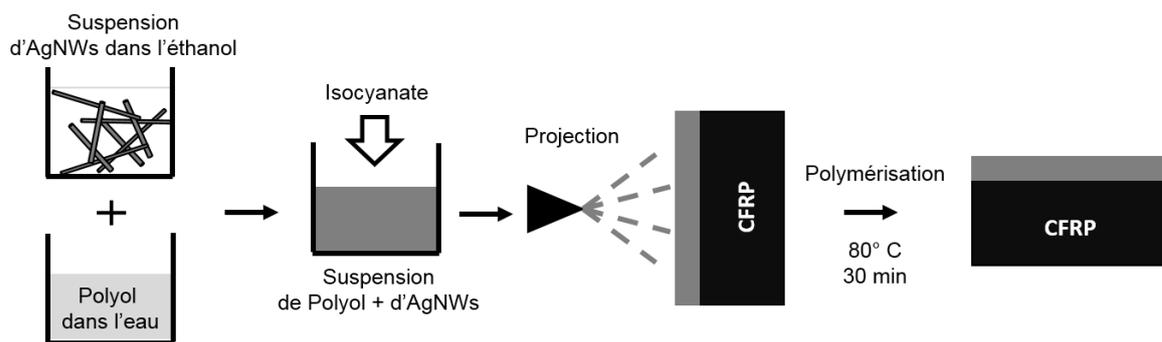


Figure 14 : Elaboration du revêtement PU / AgNWs sur substrat CFRP

II. Méthodes d'analyse

A. Microscopie électronique à balayage

Les observations de microscopies ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage JEOL JSM 6700F ou JEOL JSM 7800F. La tension d'accélération des électrons est de 5 ou 10 kV. Le mode de détection est en électrons secondaires pour les particules. Elles sont dispersées dans l'éthanol puis déposées sur un plot en aluminium. Pour l'observation en épaisseur des composites élaborés, les échantillons sont fracturés dans l'azote liquide. Le mode de détection est en électrons rétrodiffusés afin de mieux observer la tranche en distinguant les particules de la matrice polymère par leur contraste chimique.

L'observation de la dispersion des fils d'argent dans la matrice PU a été réalisée en mode secondaire sur la Figure 15. On constate que les fils d'argent sont dispersés de façon homogène sur toute la surface du composite et ne présentent pas d'orientation préférentielle. Nous notons la présence de certains faisceaux constitués par de petits agrégats de fils d'argent.

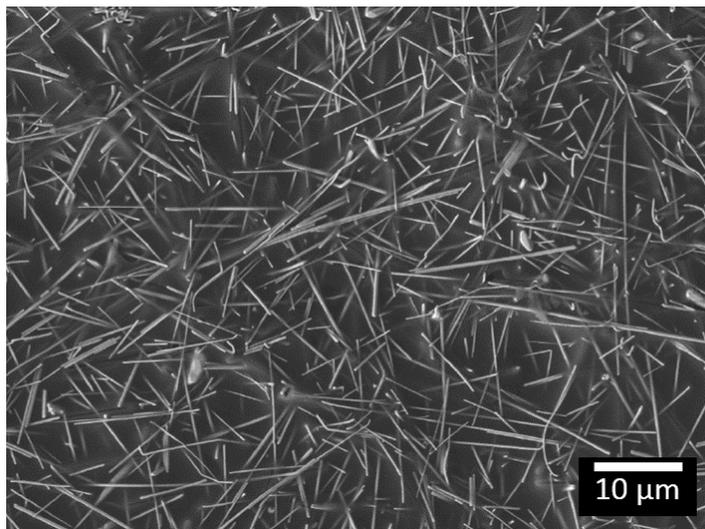


Figure 15 : Image MEB de la surface d'un composite PU/AgNWs chargé à 4 % en volume

B. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction d'une montée linéaire en température sous atmosphère inerte (azote) ou oxydante (air). La température de dégradation de l'échantillon est aussi déterminée. Le résidu des composites permet de remonter au taux de charge. L'appareillage utilisé pour effectuer les mesures est un analyseur thermogravimétrique Q50 de Thermal Analysis Instrument de la température ambiante à 1000° C avec une rampe de 20° C.min⁻¹.

La perte en masse ainsi que la dérivée de la partie B est représentée en fonction de la température sur la Figure 16. Une perte en masse progressive est observée pour des températures inférieures à 100° C. Ce départ est caractéristique de l'eau libre issue de la formulation du produit. De 100 à 150° C, la perte est plus brutale. Vers 200° C, une nouvelle perte en masse apparaît, c'est la désorption de l'eau liée au PHPMA par les liaisons hydrogène. En prenant en compte le pourcentage en masse de ces deux phénomènes liés à l'eau, nous retrouvons bien la valeur de 42 % en masse de PHPMA annoncée par le fabricant.

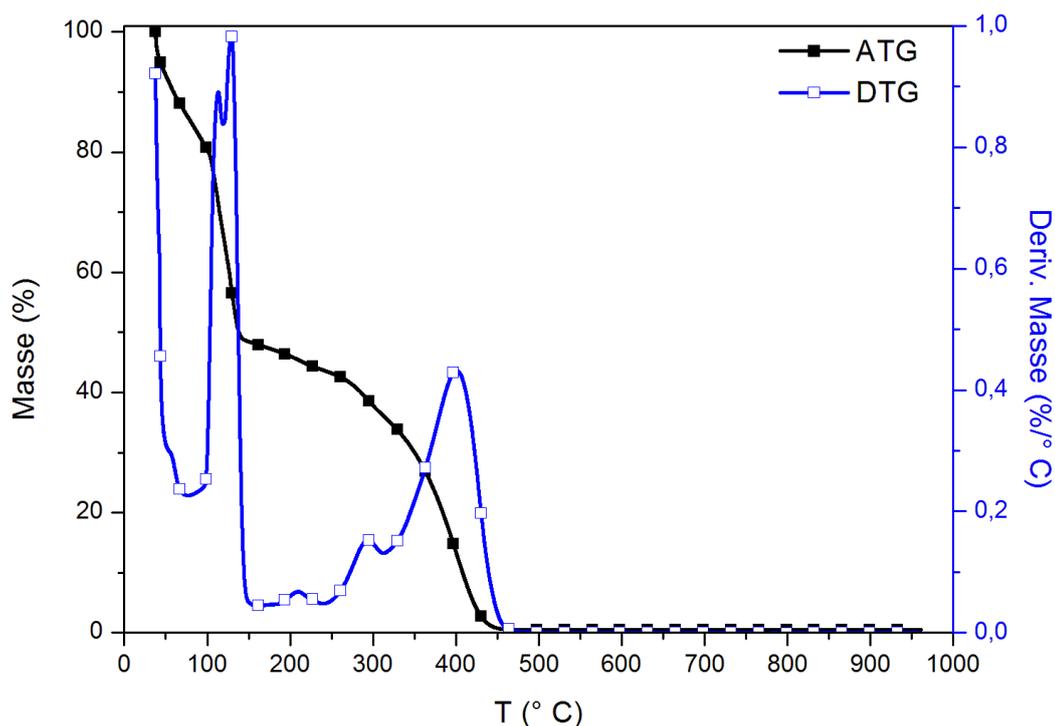


Figure 16 : Thermogramme de perte de masse (ATG) et de la dérivée du signal (DTG) du produit B contenant le pré-polymère PHPMA sous atmosphère inerte

Aux températures plus élevées, on observe deux étapes de dégradation distinctes. Ce comportement a déjà été observé pour le PHEMA [83]. Compte tenu des analogies des structures chimiques entre le PHPMA et le PHEMA, nous pouvons considérer que les deux étapes de dégradation sont identiques. La première étape, vers 293° C, est assimilée à la scission de la chaîne du polymère pour reformer le monomère HPMA. La seconde étape, vers 400° C, est liée à une combinaison de scissions et recombinaisons pour former de nouvelles entités de petite masse [83].

Au-delà de 450° C, un résidu de 0,5 % en masse correspond à des éléments carbonés non dégradés par l'atmosphère inerte (azote).

C. Spectroscopie IR en transmission

L'absorption IR permet d'identifier les fonctions chimiques liées aux bandes de résonance. Les spectres obtenus dans le domaine $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) sont caractéristiques des vibrations des molécules et les résultats peuvent être exprimés en fréquence. La spectroscopie IRTF est basée sur l'utilisation de l'interféromètre de Michelson. L'interférogramme obtenu est ensuite converti en un spectre infrarouge par la

transformée de Fourier. Nous avons travaillé sur un spectromètre 5700 de NICOLET en transmission. Les spectres IRTF ont été systématiquement réalisés en effectuant 80 balayages avec une résolution de 1 cm^{-1} .

D. Analyse calorimétrique diatherme passive

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un calorimètre DSC/MSDC 2920 de Thermal Analysis Instrument.

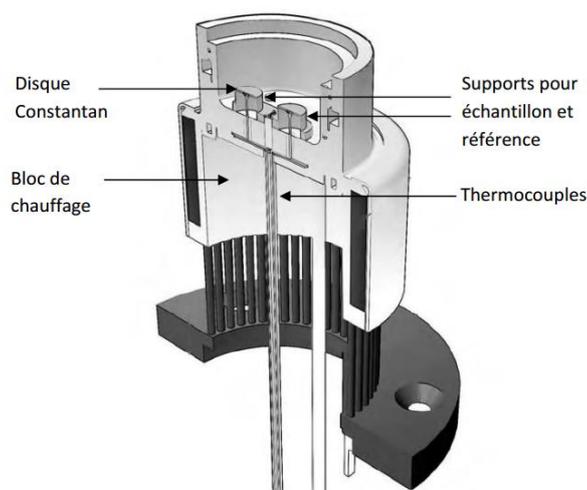


Figure 17 : Schéma de la cellule de mesure de l'Analyse Calorimétrique Diatherme passive

Dans notre cas, les coupelles contenant l'échantillon et la référence inerte sont situées dans la même enceinte fermée au cours d'une rampe en température. Les coupelles sont placées sur le même support relié à des thermocouples. Lors d'une rampe en température, la différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée par les thermocouples. Cette différence permet de déterminer le flux de chaleur différentiel entre la référence et l'échantillon.

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D} \quad (25)$$

Où ΔT est la différence de température entre la référence et l'échantillon, R_D est la résistance thermique du disque de constantan et $\frac{dQ}{dt}$ le flux de chaleur. La mesure du flux de chaleur permet de mettre en évidence les différents processus physiques et chimiques, endothermiques (fusion, évaporation), exothermiques (cristallisation, polymérisation) ou athermiques (transition vitreuse).

Le thermogramme du PHPMA est présenté sur la Figure 18. Les balayages en température se font entre -60 et 150°C avec une rampe en température de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Lors de la première montée, la température de transition vitreuse T_g est de -7°C avec un saut de capacité calorifique de $0,22\text{ J}/(\text{g}\cdot^{\circ}\text{C})$.

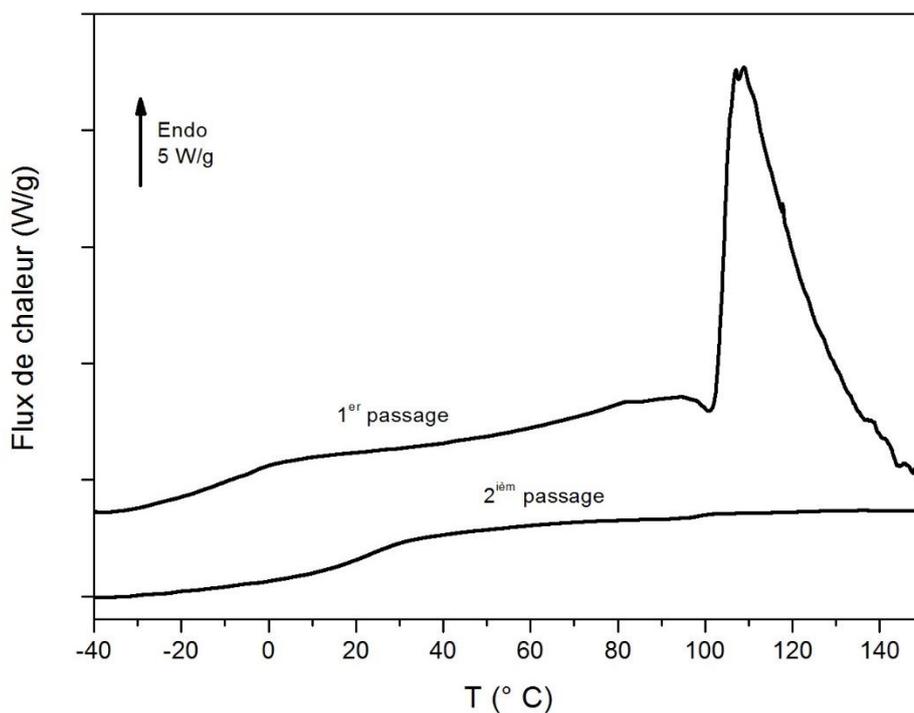


Figure 18 : Thermogramme du PHPMA à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

A partir de 100°C , l'eau présente dans le produit commercial s'évapore, ce qui génère un large pic endothermique. Au second balayage, l'échantillon déshydraté a une température de transition vitreuse de 25°C avec un saut de capacité calorifique de $0,24\text{ J}/(\text{g}\cdot^{\circ}\text{C})$. Le pré-polymère PHPMA est plastifié par l'eau présente dans le produit commercial.

E. Analyse mécanique dynamique

Les essais d'Analyse Mécanique Dynamique (AMD) en torsion sont réalisés avec un rhéomètre à déformation imposée ARES de Rheometric Scientific.

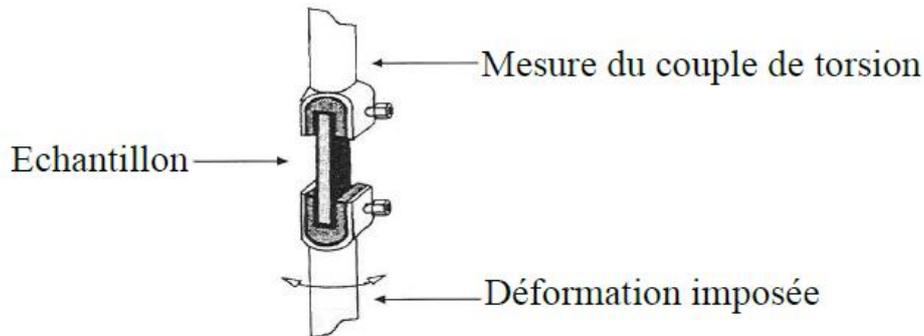


Figure 19 : Représentation schématique de la cellule de mesure de l'AMD

La sollicitation en torsion impose une déformation transitoire ou harmonique sur le mors supérieur. Le capteur de force est placé sur ce dernier pour mesurer le couple de torsion de l'échantillon en réponse à la déformation imposée. Il est enregistré au cours d'un balayage en température allant de -145 à 150°C .

Les valeurs de la contrainte σ_0 et de la déformation γ_0 sont liées aux facteurs géométriques de l'échantillon K_{σ} et K_{γ} par les équations suivantes :

$$\sigma_0 = K_{\sigma} M \quad (26)$$

$$\gamma_0 = K_{\gamma} \theta \quad (27)$$

Où M est le couple de torsion et θ est l'angle de déformation.

Les échantillons caractérisés en AMD sont de forme parallélépipédique. Les mesures sont effectuées dans le domaine linéaire (module mécanique indépendant de la déformation imposée) afin d'avoir un essai reproductible et non destructif. Pour l'ensemble des essais, la vitesse de rampe en température est fixée à $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Dans ces conditions, ces manipulations permettent de déterminer le module mécanique dynamique complexe :

$$G^* = G' + iG'' \quad (28)$$

Avec G' le module mécanique conservatif et G'' le module mécanique dissipatif.

Les échantillons pour l'AMD sont effectués par projection en multicouche (10 couches) dans un moule silicone. Les échantillons obtenus mesurent 4,5 cm de longueur, 1 cm de large et environ 500 μm d'épaisseur.

La complaisance complexe J^* est définie comme l'inverse du module de cisaillement complexe G^* :

$$J^* = \frac{1}{G^*} \quad (29)$$

F. Spectroscopie diélectrique dynamique

1. Etude des propriétés diélectriques

a. Principe

La permittivité diélectrique caractérise l'action du champ électrique \vec{E} sur la polarisation \vec{P} de ce matériau :

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0(\varepsilon^* - 1)\vec{E}(\omega) \quad (30)$$

Où ε^* est la permittivité relative complexe du milieu et ε_0 la permittivité relative du vide.

La polarisation dans les matériaux diélectriques est la somme de plusieurs contributions :

- la polarisation électronique : déformation du nuage électrique
- la polarisation ionique ou atomique : déplacement des électrons des liaisons covalentes
- la polarisation dipolaire : orientation des molécules portant un moment dipolaire
- la polarisation de type MWS : accumulation de charges au niveau des hétérogénéités du matériau

- la polarisation interfaciale : accumulation de charges aux interfaces.

Ces différents mécanismes sont présentés par ordre croissant de contribution à la permittivité diélectrique du matériau et par ordre décroissant de fréquence.

Les matériaux n'étant pas des diélectriques parfaits, il apparaît un temps d'établissement de la polarisation. Il est à l'origine des phénomènes de relaxation observés lors de l'étude de la permittivité diélectrique. Cette dernière peut se décomposer en deux parties : la partie réelle ε' dite conservative et la partie imaginaire ε'' dite dissipative :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (31)$$

À basse fréquence et haute température, la mobilité des porteurs de charges libres induit l'apparition d'un front de conductivité. La relation de Kramers-Kronig [84] donne un outil analytique pour calculer ε''_{KK} à partir de la permittivité réelle $\varepsilon'(\omega)$, éliminant ainsi les apports des phénomènes purement dissipatifs.

$$\varepsilon''_{KK}(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega_0} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \varepsilon'(\omega) \frac{\omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (32)$$

Dans cette étude, les mesures sont effectuées en basse fréquence, de 10^{-2} à 10^6 Hz et en haute fréquence de 10^6 à 10^9 Hz.

b. A basse fréquence

Les mesures de spectroscopie diélectrique dynamique sont réalisées avec un spectromètre Novocontrol BDS 4000 associé à un analyseur d'impédance Alpha-A. La gamme de fréquences de mesure est comprise entre 10^{-2} et 10^6 Hz. Les mesures sont réalisées en isotherme allant de -150 à 150° C par pas de 5° C. Les échantillons sont placés entre deux électrodes circulaires formant un condensateur plan. Pour cette étude, la projection est appliquée directement sur une électrode d'aluminium de 3,5 cm de diamètre. L'épaisseur ainsi obtenue est d'environ $40 \pm 20 \mu\text{m}$.

Cette technique permet de caractériser les propriétés diélectriques des matériaux et notamment la mobilité moléculaire des polymères. Les échantillons, placés entre deux électrodes, sont soumis à une tension électrique sinusoïdale de pulsation ω qui s'écrit en notation complexe :

$$U^*(\omega) = U_0 e^{i\omega t} \quad (33)$$

Les matériaux caractérisés ne sont pas purement capacitifs, ce qui induit un déphasage φ du courant électrique circulant dans l'échantillon :

$$I^*(\omega) = I_0 e^{(i\omega t + \varphi)} \quad (34)$$

Les caractéristiques diélectriques du matériau se retrouvent dans l'impédance électrique :

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (35)$$

La permittivité diélectrique complexe ε^* est déduite de l'impédance complexe :

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (36)$$

Où C_0 est la capacité d'un condensateur dans le vide.

c. A haute fréquence

Le dispositif en haute fréquence est une cellule BDS 2100 reliée à un guide d'onde BDS 2101 associé à un analyseur d'impédance Agilent E4991A. La gamme de fréquence d'analyse est de 10^6 à 10^9 Hz.

Les échantillons ont été réalisés de la même façon que les éprouvettes d'AMD. Nous venons poinçonner les échantillons du diamètre des électrodes (10 mm) à une température supérieure à la température de transition vitreuse.

L'échantillon est placé entre deux électrodes dans la cellule de mesure formant un condensateur C :

$$C = |\varepsilon^*|C_0 \quad (37)$$

Le condensateur peut être assimilé à un circuit avec un condensateur C_p et une conductance G en parallèle.

Cela permet de déduire l'impédance complexe et donc la permittivité complexe :

$$\frac{1}{Z^*} = G + i\omega C = i\omega C_0 \left(\frac{C_p}{C_0} - i \frac{G}{\omega C_0} \right) \quad (38)$$

$$\varepsilon^* = \frac{C_p}{C_0} - i \frac{G}{\omega C_0} \quad (39)$$

d. Analyses des phénomènes de relaxation

L'analyse de la permittivité diélectrique s'effectue à l'aide de lois empiriques qui décrivent, pour chaque isotherme, le retour à l'équilibre du système sollicité.

Les résultats expérimentaux sont ajustés analytiquement par l'équation d'Havriliak-Negami (HN) [85], [86] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}}]^{\beta_{HN}}} \quad (40)$$

Avec ε_∞ la permittivité diélectrique à la fréquence infinie, ε_0 la permittivité statique, τ_{HN} le temps de relaxation d'Havriliak-Negami et α_{HN} et β_{HN} sont des paramètres d'ajustement qui varient entre 0 et 1 et qui prennent en compte, respectivement, la largeur et l'asymétrie du mode de relaxation.

e. Temps de relaxation

La mobilité moléculaire est régie par la dépendance en température de $\tau(T)$. Deux types de comportements $\log \tau \left(\frac{1}{T} \right)$ peuvent être observés : linéaire ou non linéaire.

Dans l'état vitreux, la dépendance en température des temps de relaxation obéit à l'équation d'Arrhenius [87] :

$$\tau(T) = \tau_{0a} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (41)$$

Où τ_{0a} est un facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation et R est la constante des gaz parfaits.

Pour la mobilité moléculaire régie par le volume libre, la dépendance à la température s'écarte du comportement de type Arrhenius, elle est alors décrite par l'équation de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [88] :

$$\tau(T) = \tau_{0v} \exp\left(\frac{1}{\alpha_f(T - T_\infty)}\right) \quad (42)$$

où τ_{0v} est un facteur pré-exponentiel, α_f est le coefficient de dilatation thermique du volume libre et T_∞ est la température en dessous de laquelle il n'y a pas de volume libre et la mobilité moléculaire est figée.

2. Etude des propriétés magnétiques à haute fréquence

La méthode de mesure de l'inductance est employée pour mesurer la perméabilité relative complexe μ_r^* . L'échantillon est sous la forme d'un noyau toroïdal enroulé par une spire. La perméabilité relative est calculée à partir des valeurs d'inductance mesurées par un analyseur d'impédance Agilent E4991A associé à une cellule magnétique 16454A reliée au guide d'onde BDS 2101. La gamme de fréquence est de 10^6 à 10^9 Hz à température ambiante. Cette méthode a l'avantage de limiter les effets capacitifs parasites à des fréquences élevées, et d'assurer un protocole de test rigoureux et reproductible.

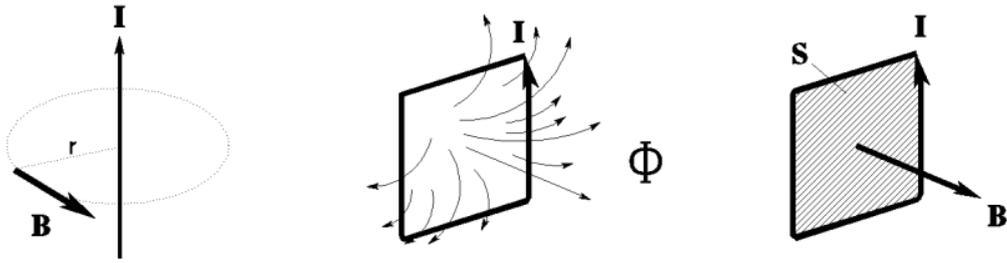


Figure 20 : Relation entre le courant, la densité de flux magnétique et le flux magnétique [89]

La densité de flux magnétique B (Figure 20) induite par un courant I circulant dans un fil infini à une distance r est exprimée par l'équation :

$$B = \frac{\mu I}{2\pi r} \quad (43)$$

Le flux magnétique Φ induit par le courant I en boucle fermée est :

$$\Phi = LI \quad (44)$$

Où L est l'auto-inductance de la boucle fermée.

En outre, ce flux magnétique Φ peut être exprimé en intégrant la densité de flux magnétique B dans la surface fermée :

$$\Phi = \int B ds \quad (45)$$

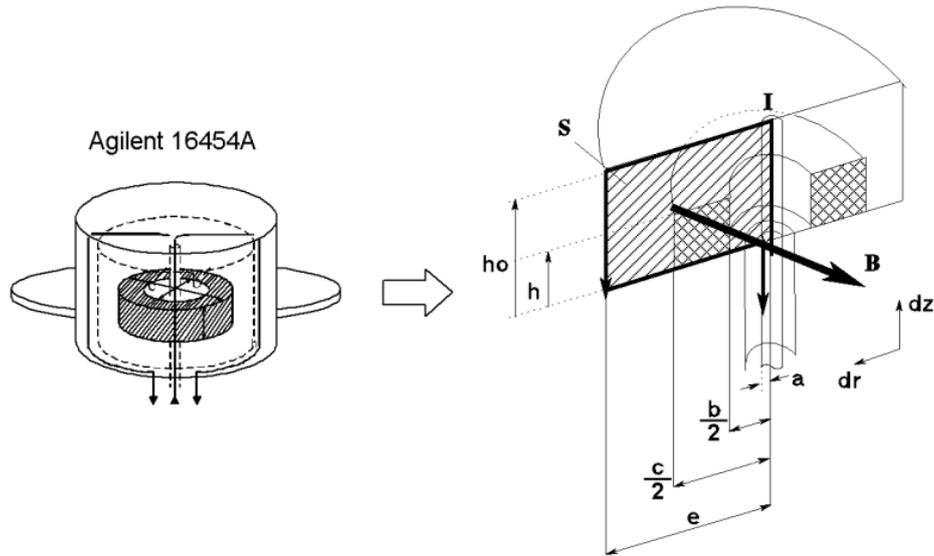


Figure 21 : Schéma du principe de mesure de la cellule 16454A [89]

Lorsque l'échantillon est placé dans la cellule magnétique (Figure 21), une inductance à une spire est formée :

$$L = \frac{1}{I} \int B ds = \int_a^e \int_0^{h_0} \frac{\mu}{2\pi r} dr dz = \frac{\mu_0}{2\pi} \left[(\mu_r - 1) h \ln \frac{c}{b} + h_0 \ln \frac{e}{a} \right] \quad (46)$$

Lorsque l'échantillon n'est pas placé dans la cellule, l'auto-inductance L_{ss} est de :

$$L_{ss} = \frac{\mu_0}{2\pi} h_0 \ln \frac{e}{a} \quad (47)$$

Donc :

$$\mu_r = \frac{2\pi(L - L_{ss})}{\mu_0 h \ln \frac{c}{b}} + 1 \quad (48)$$

Comme le courant alternatif entraîne une perte d'inductance, l'auto-inductance L du circuit de mesure est exprimée sous forme d'impédance complexe :

$$L = \frac{Z^*}{j\omega} \quad (49)$$

Désignées comme l'impédance de la cellule sans échantillon Z_{sm}^* et comme l'impédance de la cellule avec l'échantillon Z_m^* , on obtient la perméabilité complexe du matériau magnétique :

$$\mu_r^* = \frac{2\pi(Z_m^* - Z_{sm}^*)}{j\omega\mu_0 h \ln \frac{c}{b}} + 1 \quad (50)$$

3. Etude de la conductivité dynamique

La mesure de la conductivité électrique a été effectuée par spectroscopie diélectrique dynamique dans une gamme de fréquence de 10^{-2} à 10^6 Hz à température ambiante. La conductivité électrique dynamique et la permittivité diélectrique complexe sont liées par la relation :

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \quad (51)$$

Dans les solides désordonnés, la partie réelle de la conductivité complexe se décompose en conductivité de courant continue σ_{DC} et en conductivité de courant alternatif σ_{AC} , dépendant de la fréquence :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) \quad (52)$$

Pour une pulsation critique ω_c , la conductivité $\sigma'(\omega)$ présente deux comportements :

- Si $\omega < \omega_c$, la conductivité est indépendante de la fréquence $\sigma'(\omega) = \sigma_{DC}$
- Si $\omega > \omega_c$, la conductivité est dépendante de la fréquence et suit une loi de puissance $\sigma'(\omega) = \sigma_{AC} = A\omega^s$ avec A une constante dépendante de la température et s un exposant dépendant de la température et de la fréquence ($0 < s < 1$).

Jonscher [90] décrit le comportement des solides désordonnés par la « réponse diélectrique universelle » :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (53)$$

Dans les solides désordonnés, l'accès à la valeur de la conductivité statique σ_{DC} s'effectue à très basses fréquences (10^{-2} Hz). En effet, le terme dépendant de la fréquence tend vers 0, la conductivité est indépendante de la fréquence $\sigma'(\omega) \approx \sigma_{DC}$.

G. Conductivité électrique statique

La conductivité électrique des échantillons conducteurs est mesurée à température ambiante par la méthode des quatre fils pour s'affranchir des résistances de contact en utilisant un multimètre Keithley 2420.

1. Conductivité volumique

La conductivité électrique volumique σ_V pour un conducteur filiforme est liée à la résistance R mesurée et à la morphologie du fil :

$$\sigma_V = \frac{e}{RS} \quad (54)$$

Où e est l'épaisseur de l'échantillon et S est la surface de l'électrode.

2. Conductivité surfacique

La conductivité électrique surfacique σ_{surf} est déterminée à partir de la résistance R_{surf} mesurée selon l'ASTM D257 entre deux électrodes concentriques séparées par un isolant à la surface de l'échantillon :

$$\sigma_{surf} = \frac{\ln \frac{R_2}{R_1}}{2\pi R_{surf}} \quad (55)$$

Avec R_1 et R_2 les rayons des électrodes intérieure et extérieure.

H. Dégazage

Les pressions spatiales sont de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-10} mbar sur l'orbite basse. Ces très basses pressions provoquent le dégazage d'espèces de faible masse molaire présentes dans les matériaux polymères comme des plastifiants, diluants. Ce dégazage peut entraîner une modification de leurs propriétés. Ces produits de dégazage vont se condenser sur les zones les plus froides (optiques par exemple). Les matériaux choisis doivent être conformes aux critères définis dans le document ECSS-Q-ST-70-02C [91]. Le protocole est constitué de trois phases (Figure 22).

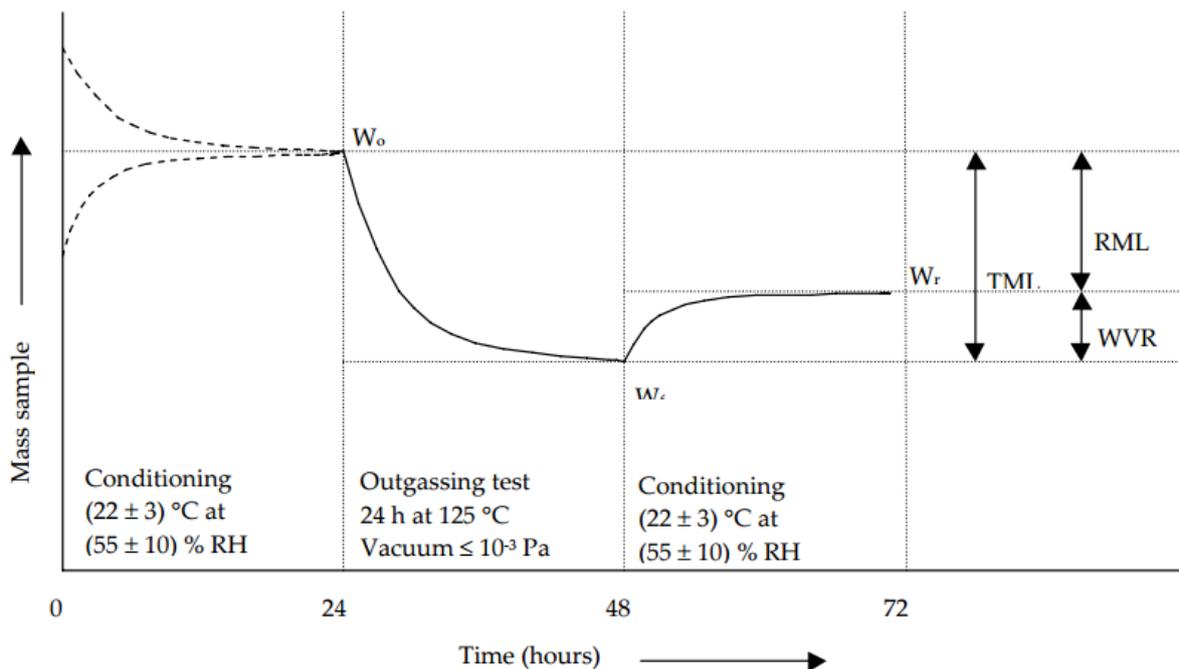


Figure 22 : Protocole de dégazage selon l'ECSS-Q-ST-70-02C

La première phase est une étape de conditionnement de 24h à température ambiante sous une humidité relative de 55 %. L'étape de dégazage consiste à mesurer la masse de l'échantillon après 24h à 125°C sous une pression de 10^{-5} mbar. La perte de masse totale (TMI) doit être inférieure à 1 %.

Le comportement d'un matériau sous vide en orbite peut être amélioré, du point de vue du dégazage, par un pré-conditionnement spatial au sol. Les paramètres de celui-ci (température, pression, durée) sont à déterminer au cas par cas, en fonction de la nature des composés volatils à éliminer.

I. Cycles thermiques

Le cyclage thermique consiste à soumettre un échantillon à des variations de température cycliques avec un temps de stabilisation aux extrêmes suffisants pour permettre un équilibre thermique dans le système. Les vitesses de montée ou de descente en température sont suffisamment faibles pour dissocier ce type de traitement du choc thermique.

Lorsqu'ils sont soumis à des cycles de température, les systèmes multi-matériaux comme les composites (entre la charge et la matrice polymère) et les assemblages multicouches subissent la dilatation différentielle entre les différents constituants. Ce phénomène induit l'apparition de contraintes thermomécaniques aux interfaces qui peuvent engendrer une rupture de l'adhésion entre ces couches.

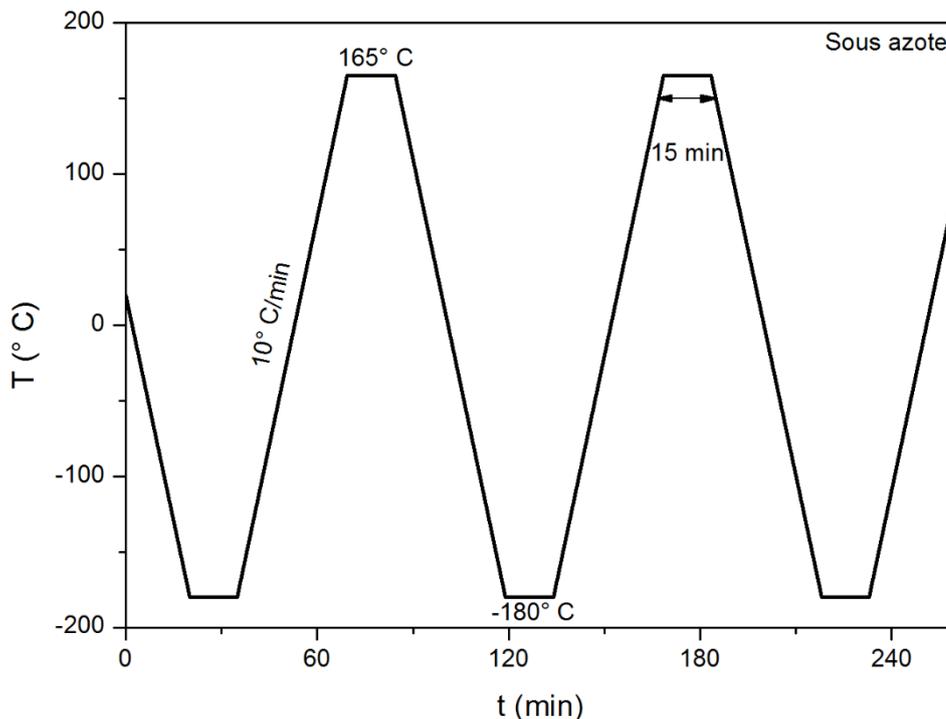


Figure 23 : Variation en température des cycles thermiques

Le vieillissement est évalué par cycles thermiques dans une enceinte selon l'ECSS-Q-ST-70-04C [92]. Le protocole prévoit 100 cycles entre -180°C et $+165^{\circ}\text{C}$ avec des variations de température de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et des temps de maintien de 15 min aux températures maximales (Figure 23). Ce programme est utilisé pour simuler le vieillissement des équipements extérieurs au satellite, voyant les températures les plus extrêmes. L'enceinte est sous flux d'azote à pression atmosphérique.

J. Chocs thermiques

Afin d'évaluer de façon plus drastique l'adhérence du dépôt métallique, des chocs thermiques ont été effectués dans cette étude. Nous sollicitons donc la capacité du revêtement PU à adapter les différences de coefficient de dilatation du substrat CFRP et du dépôt métallique. Les températures extrêmes sont sensiblement les mêmes que pour les cycles thermiques. L'échantillon est placé dans une étuve à 165° C pendant 15 min, puis plongé dans l'azote liquide ($T \approx -195^\circ \text{C}$). Au bout de 15 min, l'échantillon est replacé dans l'étuve à 165° C. Le système a subi deux chocs thermiques successifs en descente et en montée en température.

K. Mesure de l'adhérence

Le test du quadrillage est un essai normé selon l'ISO2409 très souvent utilisé pour déterminer de façon qualitative l'adhérence de peintures ou de vernis. Cet essai consiste à inciser le revêtement conducteur ou le dépôt métallique jusqu'au substrat CFRP au moyen d'un système tranchant, de façon à créer un quadrillage régulier en surface. Dans notre cas, le quadrillage est composé de 6 incisions de 2 mm de côté entrecroisés. L'essai est ensuite complété par un essai d'adhérence. Cet essai est effectué en appliquant, avec une pression uniforme, un ruban adhésif normé sur la partie quadrillée puis arraché rapidement avec un angle de 60°. Le ruban adhésif est le n° 250 de chez 3M (7,1 N/cm).

L'aspect de surface est ensuite examiné et l'appréciation des performances d'adhérence est basée sur une observation visuelle en six catégories (Figure 24). Le critère d'adhérence recherché est de classe 0 ou 1 avant et après le vieillissement.

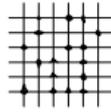
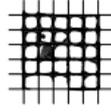
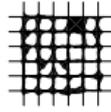
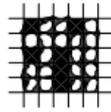
Classification	Description	Appearance of surface of cross-cut area from which flaking has occurred (Example for six parallel cuts)
0	The edges of the cuts are completely smooth; none of the squares of the lattice is detached.	—
1	Detachment of small flakes of the coating at the intersections of the cuts. A cross-cut area not greater than 5 % is affected.	
2	The coating has flaked along the edges and/or at the intersections of the cuts. A cross-cut area greater than 5 %, but not greater than 15 %, is affected.	
3	The coating has flaked along the edges of the cuts partly or wholly in large ribbons, and/or it has flaked partly or wholly on different parts of the squares. A cross-cut area greater than 15 %, but not greater than 35 %, is affected.	
4	The coating has flaked along the edges of the cuts in large ribbons and/or some squares have detached partly or wholly. A cross-cut area greater than 35 %, but not greater than 65 %, is affected.	
5	Any degree of flaking that cannot even be classified by classification 4.	—

Figure 24 : Classification de l'adhérence selon la norme ISO2409

L. Chambre réverbérante à brassage de modes

Une Chambre Réverbérante à Brassage de Modes (CRBM) est constituée d'une cavité métallique parallélépipédique dans laquelle les dimensions sont surdimensionnées par rapport à la longueur d'onde associée à la fréquence du signal d'excitation de la chambre. Son principe est basé sur les propriétés des modes de résonance de cavité. Le spectre de modes d'une cavité rectangulaire étant discret, il est possible de déterminer analytiquement la fréquence de ces modes [93] :

$$f_{m,n,p} = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{m}{L}\right)^2 + \left(\frac{n}{l}\right)^2 + \left(\frac{p}{h}\right)^2} \quad (56)$$

Avec m, n, p des entiers positifs, c la vitesse de la lumière et L, l, h la longueur, la largeur et la hauteur de la cavité.

L'apparition des modes de résonance dépendent donc directement des dimensions de la cavité.

Lorsqu'on injecte un signal radiofréquence par le biais d'une antenne dans une chambre réverbérante, deux situations peuvent être constatées :

- La fréquence injectée est différente des fréquences de résonance de la cavité, ce qui entraîne un champ de faible amplitude dans la chambre.
- La fréquence injectée correspond à une des fréquences de résonance de la cavité, ce qui entraîne l'établissement d'ondes stationnaires. Ce phénomène permet d'atteindre de forts niveaux de champ à partir de puissances injectées relativement faibles.

L'intérêt d'une chambre réverbérante est d'exploiter les modes de résonance pour générer des champs d'amplitude élevée et de modifier les conditions d'illumination (polarisation et incidence) de l'échantillon en test. Or, comme les modes de résonance ont une fréquence discrète, il n'est pas concevable d'appliquer des conditions constantes d'essais dans toutes les fréquences. Ainsi, pour utiliser une chambre réverbérante, il faut que sa densité de modes soit suffisamment élevée à une fréquence donnée pour exciter un grand nombre de modes simultanément.

Selon la norme IEC61000-4-21, la fréquence minimale d'utilisation de la chambre peut être approchée de 5 fois la fréquence fondamentale [94] qui existe pour $m = 1, n = 0, p = 1$ quand $L > h > l$. Le nombre de modes d'une cavité en dessous d'une fréquence f est évalué par la formule suivante [93] :

$$N_E(f) \approx \frac{8\pi}{3c^3} Llh f^3 - \frac{L+l+h}{c} f + \frac{1}{2} \quad (57)$$

La densité des modes autour d'une fréquence f est la dérivée de $N_E(f)$:

$$n_e(f) = \frac{\partial N_E(f)}{\partial f} = \frac{8\pi}{3c^3} Llh f^2 - \frac{L+l+h}{c} \quad (58)$$

Cette quantité est un paramètre de conception important des chambres réverbérantes car il détermine combien de modes sont présents dans une bande passante autour de la fréquence d'excitation de la chambre. Lorsque la fréquence augmente, la densité modale augmente et l'espacement entre deux fréquences de résonance diminue en moyenne.

Le brassage de modes permet de modifier les conditions aux limites pour décaler les fréquences d'apparition des modes. Il est capable d'exciter un mode de résonance à toutes les fréquences supérieures à la fréquence minimale d'utilisation en utilisant le recouvrement des modes en fréquence. Le brassage des modes de résonance de la chambre est réalisé de manière mécanique en utilisant des pales de formes complexes dont les dimensions sont relativement larges par rapport à celles de l'enceinte blindée. L'efficacité du brasseur est liée à ses dimensions par rapport à la longueur d'onde associée à la fréquence du signal d'excitation de la chambre.

La rotation du brasseur permet de modifier la cartographie des modes ainsi que la répartition spatiale du champ EM en le rendant statistiquement homogène et isotrope.

L'efficacité de blindage est déterminée comme le rapport du champ transmis et du champ incident, vu précédemment au chapitre I.

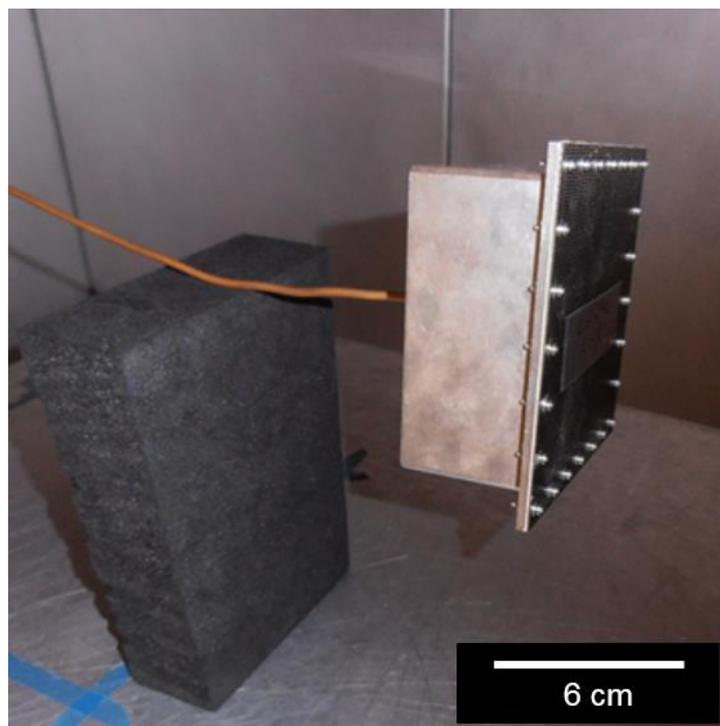


Figure 25 : Montage de la plaque de substrat CFRP sur le boîtier dans l'enceinte de la CRBM

La CRBM utilisée chez Thales Alenia Space est une SMART 700 Chamber de chez ETS-Lindgren. Les dimensions de la chambre sont de 2 m de longueur, 1,2 m de largeur et 1,5 m de hauteur. La fréquence du mode fondamental ($m = 1, n = 0, p = 1$) est alors de 125 MHz. La fréquence minimale d'utilisation de la chambre est proche de 625 MHz. La gamme de fréquence étudiée est comprise entre 1 et 26 GHz pour garantir de la précision des données mesurées.

Pour les essais, les échantillons sont de dimension 12 x 12 cm vissés sur un boîtier avec un joint silicone chargé de particules de cuivre argentées (Figure 25). La surface, ayant reçu un traitement (peinture conductrice ou dépôt métallique), est tournée vers l'intérieur pour maximiser la continuité électrique. Le critère d'efficacité de blindage sur la plage de fréquence testée est de 90 dB.

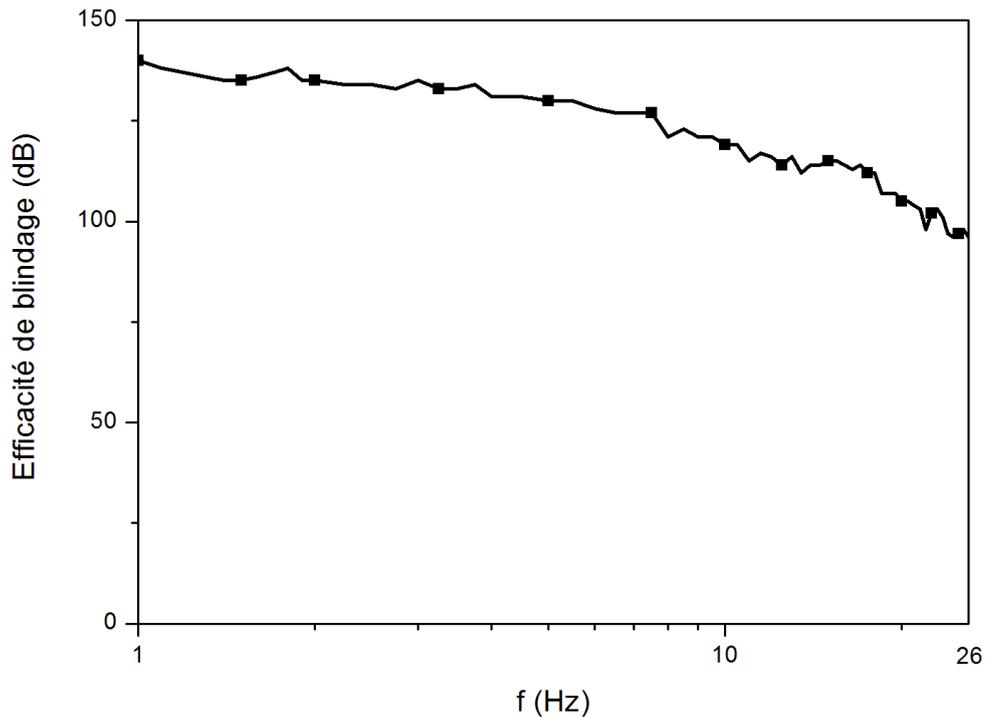


Figure 26 : Efficacité de blindage maximale mesurable par la CRBM

Au préalable, une calibration est effectuée en vissant une charge de 50Ω à la place du boîtier pour vérifier si le montage n'est pas défectueux (par exemple un défaut au niveau du câble blindé). Quand il n'y a pas de fuites électromagnétiques, l'efficacité de blindage maximale mesurable par l'amplificateur est donnée sur la Figure 26. La CRBM ne peut donc pas mesurer une atténuation plus importante que la limitation de l'amplificateur.

Chapitre 3 : Comportement physique de la matrice polyuréthane (PU)

Concernant la nature de la matrice polymère, du fait de sa compatibilité avec les polyépoxy, de sa capacité à adapter la dilatation, de sa facilité de mise en œuvre et de sa résistance chimique, le choix s'est porté sur un polyuréthane tridimensionnel. Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés de la matrice polyuréthane PU. L'influence du taux d'hydratation sur le comportement mécanique et diélectrique est présentée. Ces résultats permettront d'évaluer l'influence des fils submicroniques sur les propriétés de la matrice PU.

I. Stabilité thermique

Les analyses thermogravimétriques ATG ont été effectuées dans la gamme de température de 20 à 1000° C, avec une rampe en température de 20° C/min. La Figure 27 montre le thermogramme de la matrice PU sous atmosphère inerte (azote).

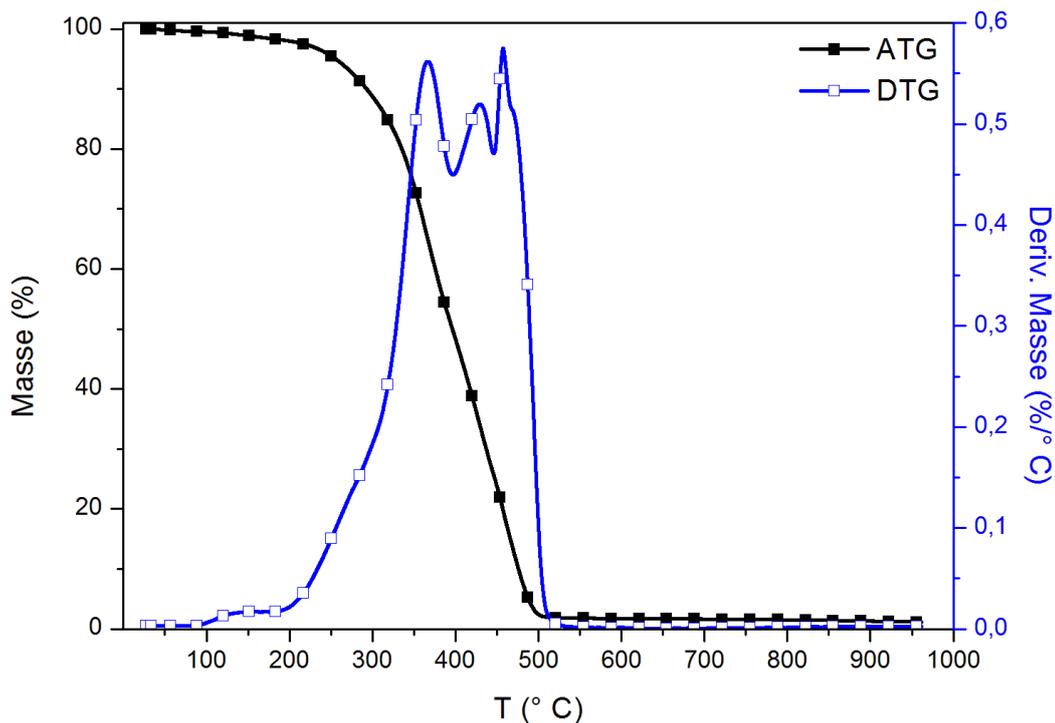


Figure 27 : Thermogramme de perte de masse (ATG) et de sa dérivée (DTG) de la matrice PU sous atmosphère inerte

Les mesures d'analyse thermogravimétrique mettent en évidence une première perte en masse entre 100 et 200° C, correspondant à la désorption de l'eau. Le pourcentage d'eau présent dans la matrice PU équivaut à $1,2 \pm 0,2$ % en masse. La seconde perte en masse se réfère à la

dégradation du PU qui commence vers 200° C, caractéristique des polyuréthanes [95]. La température d'utilisation maximale sur le satellite est de 165° C (température haute du cyclage thermique en extérieur). La matrice PU est donc adaptée pour des applications spatiales.

Le mécanisme de décomposition thermique des PUs implique au moins trois étapes qui se chevauchent. La première étape est une simple dépolymérisation des liaisons uréthane au niveau des domaines rigides. Elle s'intensifie à 300° C, pour reproduire les constituants de départ ou certains produits secondaires tels que les amines primaires ou secondaires, les oléfines et le dioxyde de carbone [96]. La scission de la chaîne du PHPMA se produit vers 370° C et engendre des fragments de chaîne ainsi que des produits de réarrangement. L'isocyanate reformé lors de la décomposition thermique peut être dimérisé en carbodiimide par dégagement du dioxyde de carbone, qui peut à son tour réagir avec les groupes alcools pour former une structure réticulée. La dernière décomposition vers 450° C peut être attribuée à la décomposition thermique du cycle de l'isocyanurate et des liaisons carbodiimides [95], ce qui conduit à la formation d'un résidu constitué de charbon à l'état solide. Au-delà de 500° C, le résidu est de $1,5 \pm 0,2$ % massique.

II. Structure physique

Le PU a été étudié par analyse calorimétrique diatherme passive entre -60 et $+150^{\circ}\text{C}$. La Figure 28 présente les thermogrammes en seconde montée en température du PU pour différentes vitesses de chauffe avec une vitesse de refroidissement constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

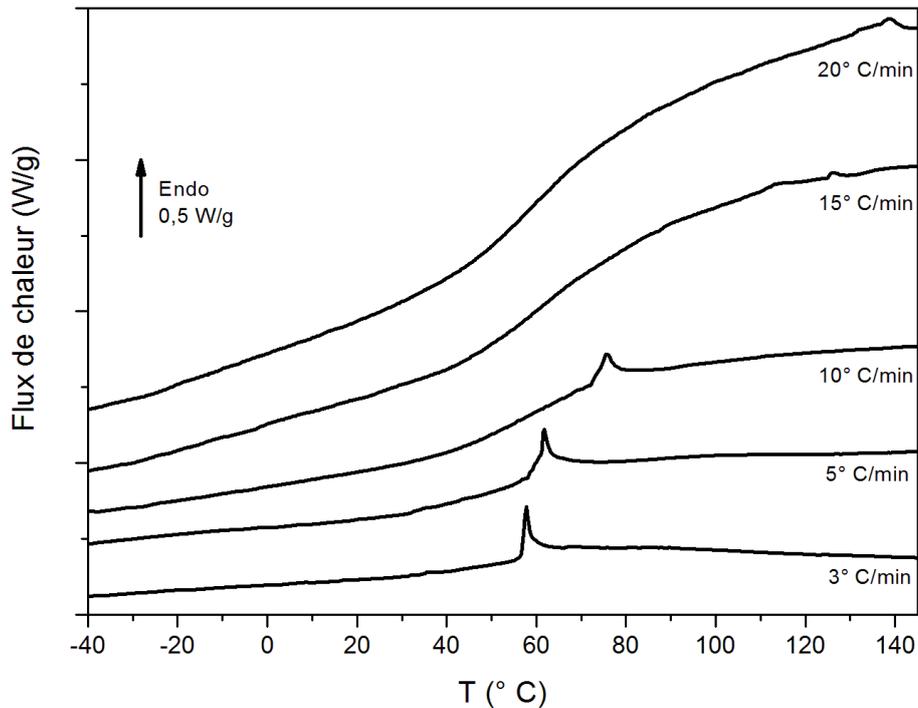


Figure 28 : Thermogrammes ACD du PU en seconde montée à différentes vitesses de chauffe et une vitesse de refroidissement de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Une transition vitreuse est observable à environ 60°C à partir de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les valeurs de température et du saut de capacité calorifique associé augmentent légèrement avec la vitesse de chauffe (Figure 29). La transition vitreuse associée au domaine souple dans le PU n'est pas visible de par la structure chimique du polyol PHPMA. La chaîne latérale est séparée par un seul carbone et la réticulation est effectuée sur celle-ci. Le PHPMA n'a pas ou peu de degré de liberté pour se mouvoir une fois réticulé, contrairement aux polyuréthanes segmentés présentant un polyol linéaire et un allongeur de chaîne pour séparer les deux domaines. Seule la transition vitreuse du domaine rigide est donc observée.

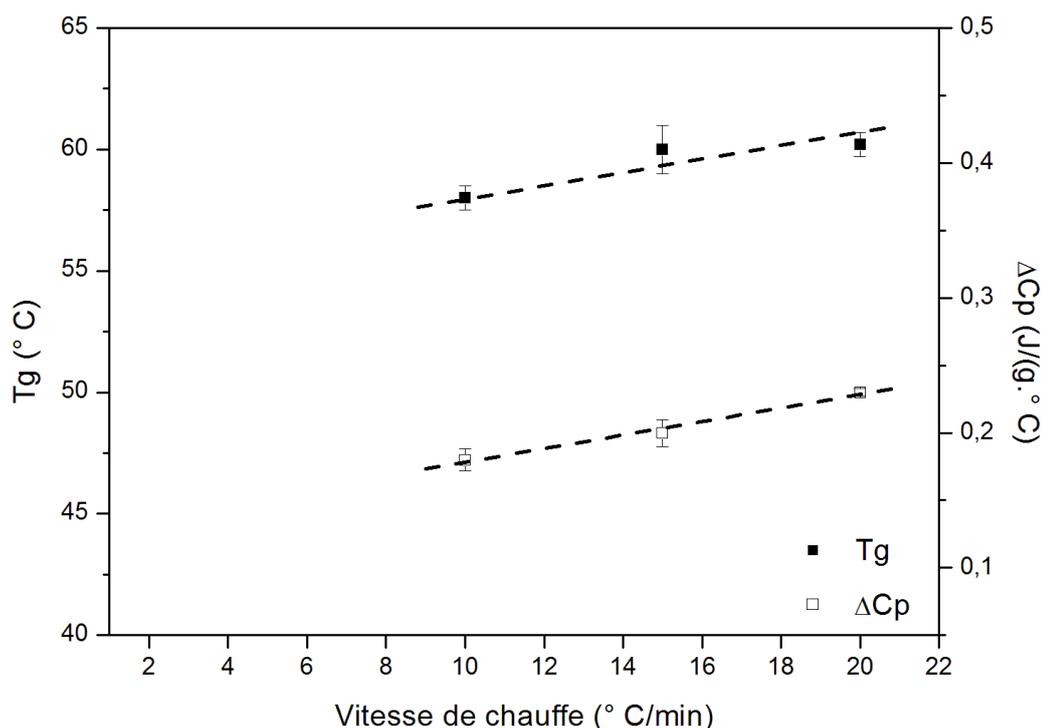


Figure 29 : Température et saut de capacité calorifique de la transition vitreuse du PU en fonction de la vitesse de chauffe

Un pic endothermique associé à la rupture des liaisons hydrogène formant un ordre local dans les domaines rigides [97] se décale vers les hautes températures lors de l'augmentation de la vitesse de chauffe (Figure 30). L'enthalpie associée diminue en augmentant la vitesse de chauffe et reste constant pour des vitesses de chauffe importantes. Cette rupture est complètement réversible. Elle est accentuée par la séparation des domaines (allongeur de chaîne et polyol linéaire) impliquant des domaines rigides plus importants dans les polyuréthanes segmentés.

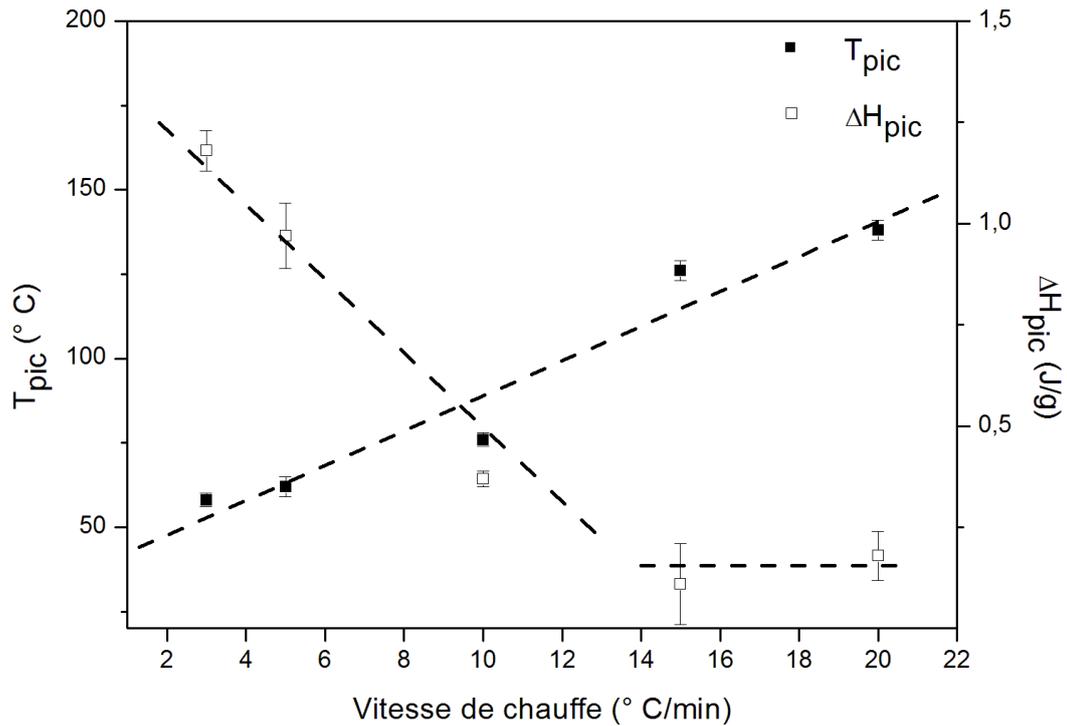


Figure 30 : Température et enthalpie du phénomène endothermique du PU en fonction de la vitesse de chauffe

III. Comportement mécanique

Avant de réaliser les analyses mécaniques dynamiques, les échantillons sont soumis à un balayage en pulsation à température ambiante. Cet essai permet de déterminer les limites du domaine visco-élastique linéaire, dans lequel le couple de torsion mesuré est proportionnel à la polarisation ω imposée (Figure 31).

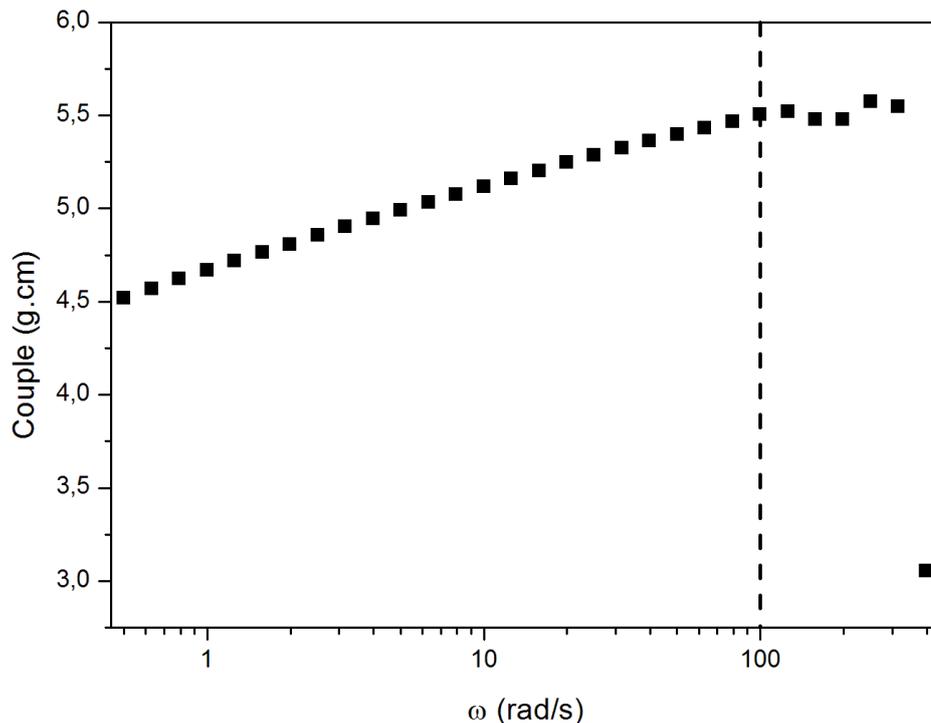


Figure 31 : Couple de torsion du PU à température ambiante en fonction de la polarisation

La matrice PU possède un comportement linéaire jusqu'à une pulsation de 100 rad/s. Pour la suite des essais, nous avons choisi de réaliser des analyses mécaniques pour plusieurs pulsations (1 ; 6,3 ; 50 ; 100 rad/s) à une déformation de 0,01 % dans une gamme de température de -145° C à 150° C.

Le module conservatif G' et le module dissipatif G'' du PU sont représentés sur la Figure 32 aux différentes pulsations. Afin de supprimer l'influence de l'eau, les secondes montées en température sont reportées. Dans ce cas, les échantillons sont considérés comme étant dans un « état sec ». Pour le module conservatif G' , le plateau vitreux est compris entre 1 GPa à -145° C et 0,6 GPa à 20° C. À haute température, le plateau caoutchoutique est d'environ 2 MPa. Entre 30° C et 110° C, on observe la diminution de module, associée à la manifestation mécanique de la transition vitreuse, noté α . Cette relaxation viscoélastique est déplacée vers des températures plus élevées avec l'augmentation de la pulsation.

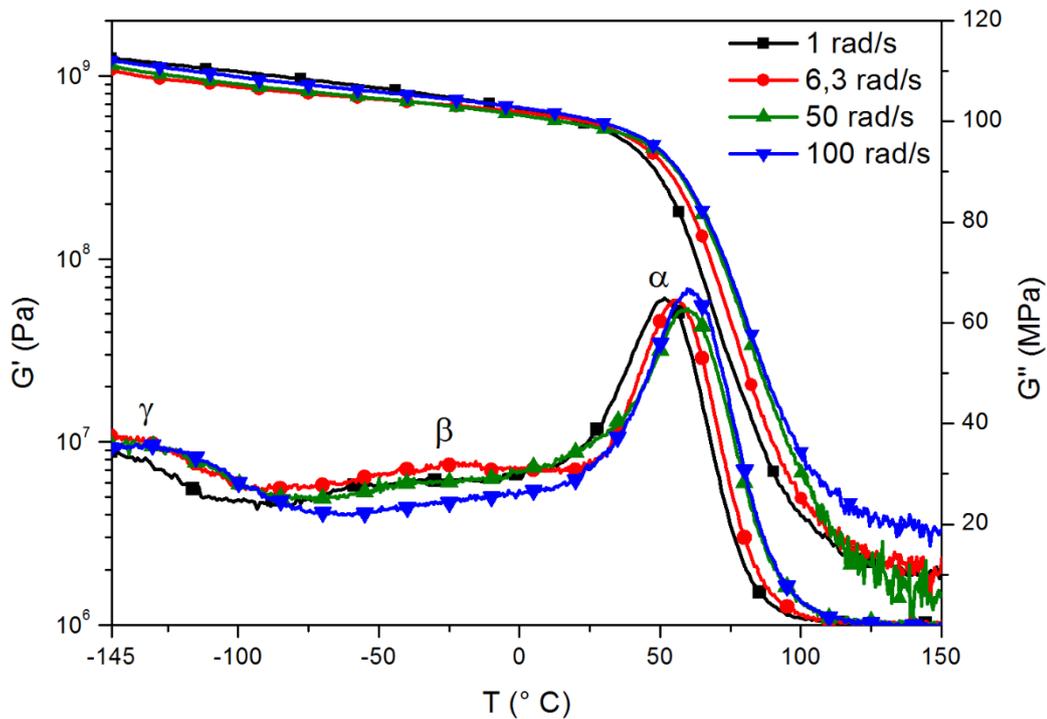


Figure 32 : Module conservatif G' du PU à l'état sec en fonction de la température à différentes pulsations

À basse température, deux relaxations secondaires γ et β sont observées. Afin de résoudre le mode à plus basse température, la pulsation est augmentée jusqu'à la limite du domaine linéaire (100 rad/s). Le maximum du pic γ est déplacé vers des températures plus élevées à mesure que la pulsation augmente. L'amplitude du mode β devient moins intense et tend à fusionner avec le mode α pour 50 et 100 rad/s. Les valeurs de température du mode α sont compatibles avec les résultats d'ACD (Figure 30 a). Les températures des modes de relaxation en fonction des pulsations sont reportées dans le Tableau 1.

Mode	$T_{1 \text{ rad/s}}^{AMD}$ (° C)	$T_{6.3 \text{ rad/s}}^{AMD}$ (° C)	$T_{50 \text{ rad/s}}^{AMD}$ (° C)	$T_{100 \text{ rad/s}}^{AMD}$ (° C)
γ	-	-	-140 ± 2	-135 ± 2
β	-30 ± 2	-25 ± 2	-	-
α	50 ± 2	55 ± 2	60 ± 2	61 ± 2

Tableau 1 : Températures des relaxations mécaniques du PU à l'état sec à différentes pulsations

IV. Comportement diélectrique

A. Relaxations diélectriques

La surface de relaxation diélectrique de la matrice PU en seconde montée en température (état sec) est présentée sur la Figure 33. Elle représente la composante dissipative ϵ''_{KK} de la permittivité complexe en fonction de la température (-150 à +150° C) et de la fréquence (10^{-2} à 10^{+6} Hz). Sur cette cartographie, nous retrouvons bien les trois modes de relaxation γ , β et α identifiés sur la partie dissipative du module mécanique G'' .

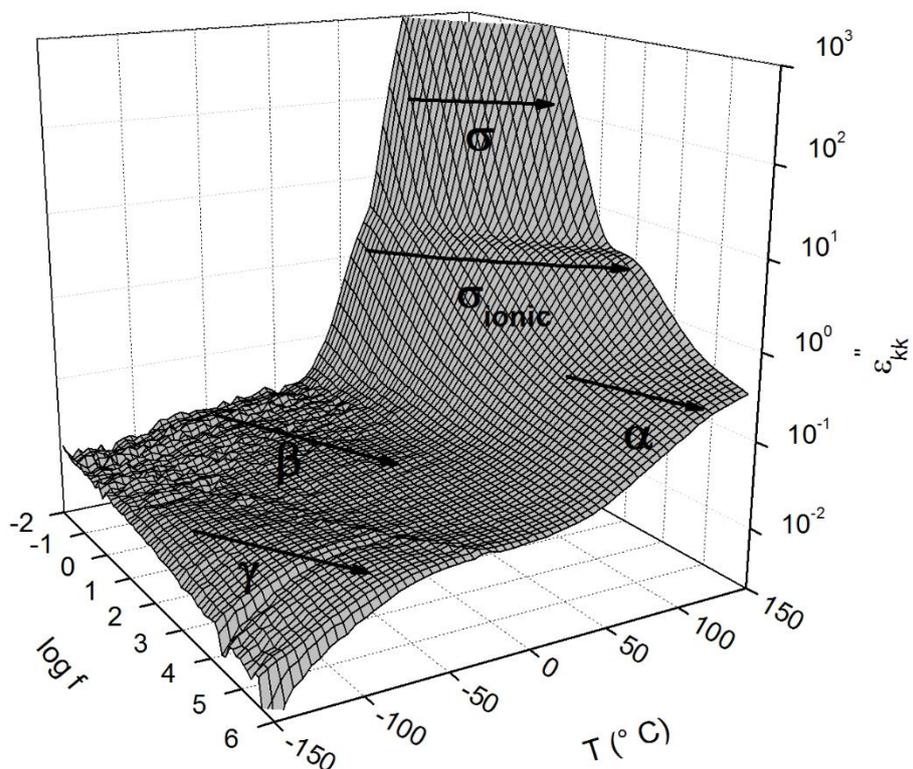


Figure 33 : Cartographie de la partie dissipative de la permittivité du PU à l'état sec suite à la transformation analytique de Kramers Kronig

Une conductivité ionique σ_{ionic} , partiellement masquée par le front de conductivité, est observée. Ce phénomène peut être associé à l'accumulation d'ions aux interfaces électrodes-échantillon, conduisant à un effet dit de « polarisation d'électrode » [98]. Ce phénomène a déjà été observé dans le polychlorure de vinyle (PVC) [99], dans le polyamide 6,6 [100], dans le polyéthylène téréphtalate amorphe [99] et dans les poly(alkyl méthacrylate)s [101]. La conductivité dynamique σ' et la permittivité ϵ' à 150° C sont reportées sur la Figure 34. Sur la plage des hautes fréquences, la conductivité dépend de la fréquence, correspondant à la mobilité ionique

à court temps [102], [103]. A basse fréquence, on observe un plateau quasi constant (σ_{dc}), associé à la mobilité des ions par des sauts aléatoires. A très basse fréquence, l'accumulation des ions à proximité des électrodes conduit à une diminution de la densité d'ions mobiles dans l'échantillon (σ' diminue). Une polarisation supplémentaire de l'échantillon est induite par les ions accumulés près des électrodes, ce qui entraîne une augmentation de ϵ' [98]. L'insert de la Figure 34 montre que la conductivité ionique est régie par un comportement de type Arrhenius avec une énergie d'activation supérieure à 100 kJ/mol, confirmant un transport de charge ionique.

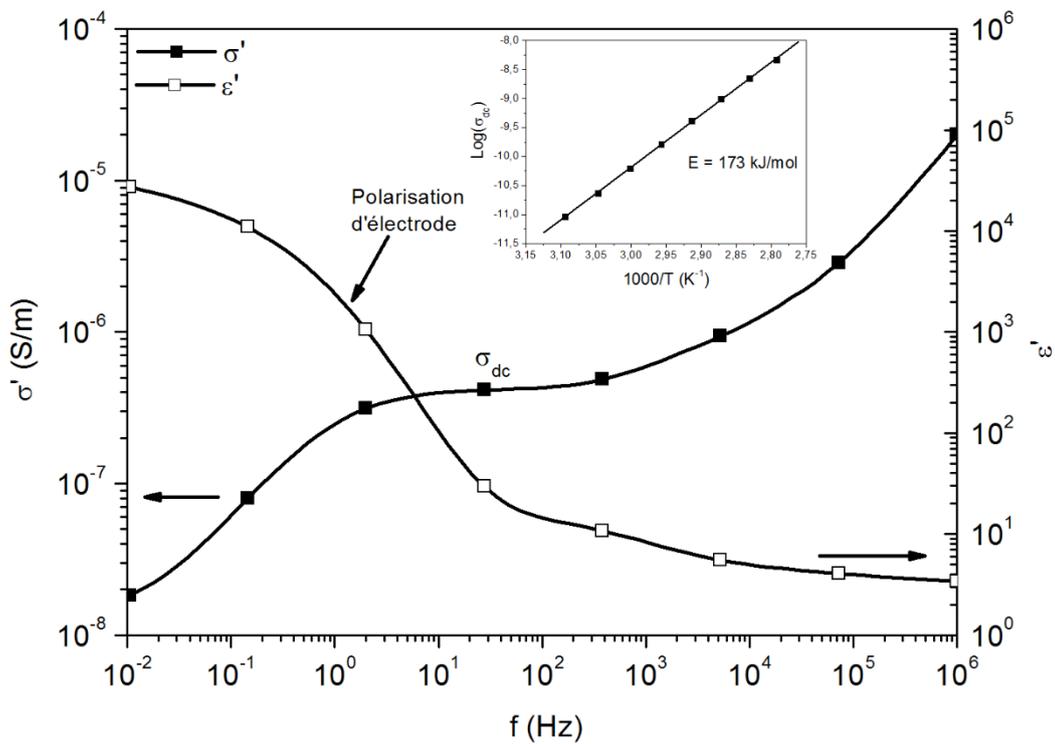


Figure 34 : Partie réelle de la conductivité σ' et de la permittivité ϵ' du PU à 150° C en fonction de la fréquence. Insert : Diagramme d'Arrhenius du $\log \sigma_{dc}$

B. Diagramme d'Arrhenius

Pour déterminer les lois de comportement des différents phénomènes de relaxation observés, la Figure 35 représente les τ_{H-N} dans un diagramme d'Arrhenius.

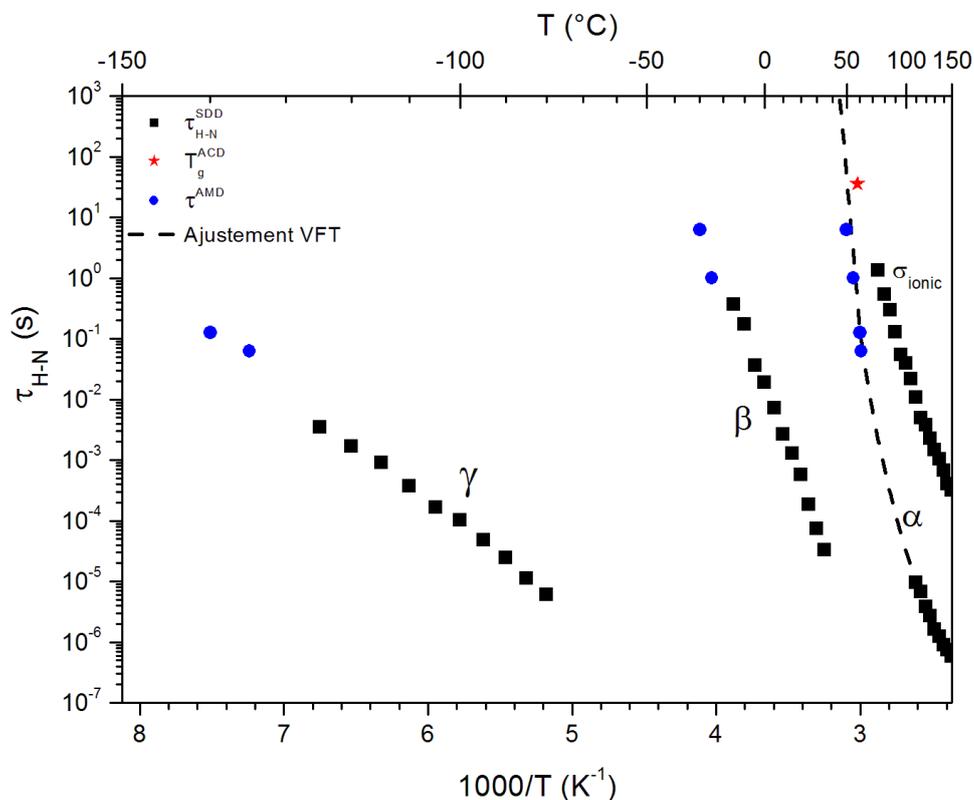


Figure 35 : Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation du PU à l'état sec

Les temps de relaxation des modes γ , β et de la contribution σ_{ionic} sont décrits par une dépendance en température de type Arrhenius. En ce qui concerne le mode α , il apparaît que la loi de comportement est de type Vogel. Les paramètres d'ajustement sont reportés dans le Tableau 2.

Contribution	$\tau_0^{Arrhenius}$ (s)	E_a (kJ/mol)	τ_0^{VFT} (s)	T_∞ (° C)	α_f (K ⁻¹)
γ	5.10^{-15}	34 ± 1	-	-	-
β	6.10^{-26}	123 ± 2	-	-	-
α	-	-	2.10^{-10}	2 ± 1	8.10^{-4}
σ_{ionic}	4.10^{-21}	136 ± 3	-	-	-

Tableau 2 : Paramètres d'ajustement pour les différentes contributions diélectriques de la matrice PU à l'état sec

Sur la Figure 35 sont reportés les T^{AMD} obtenues par AMD des modes γ , β et α en fonction de la pulsation du Tableau 1. Une bonne corrélation des temps de relaxation pour le mode β et α issus des deux techniques (SDD et AMD) est observée.

Pour le mode γ , nous observons un écart entre les temps de relaxation diélectrique et mécanique à basse température. Ce comportement a déjà été rapporté dans la littérature [104]–[107]. La réponse diélectrique sous le champ électrique dépend fortement du moment dipolaire, alors que la relaxation mécanique est directement liée à la mobilité moléculaire et aux forces de liaison Van der Waals. L'alignement du moment dipolaire d'un groupe fonctionnel polaire dans le champ électrique est plus facile à surmonter que les interactions Van der Waals. L'origine moléculaire du mode γ est discutée à la fin de ce chapitre.

Le mode α , ajusté par une loi de type VFT, présente une température T_∞ proche de $T_g - 50^\circ \text{C}$. La température de transition vitreuse T_g^{ACD} du PU issue de l'ACD est placée sur la Figure 35. La fréquence équivalente en ACD peut être déterminée par une loi empirique [108] :

$$f_{\text{éq}}^{ACD} \approx \frac{v}{2\pi a \Delta T} \quad (59)$$

Avec v la vitesse de rampe en température, a une constante proche de 1 et ΔT la longueur en température de la transition vitreuse. Pour une vitesse de rampe de $20^\circ \text{C}/\text{min}$, le ΔT vaut 10 K (sur le thermogramme de la Figure 28) donc $f_{\text{éq}}^{ACD}$ vaut $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$. Le temps de relaxation associé est donc $\tau_{\text{éq}}^{ACD} = \frac{1}{2\pi f_{\text{éq}}^{ACD}} \approx 30 \text{ s}$. Ce temps de relaxation équivalent s'accorde avec l'ajustement VFT de la Figure 35.

V. Influence du taux d'hydratation

A. Reprise d'humidité à l'ambient

L'effet de l'hydratation sur les propriétés physico-chimiques du PU a été étudié. Le pourcentage massique d'eau présent dans le PU à l'humidité relative ambiante est un paramètre important dans le domaine spatial (cf. Chapitre 2). Ainsi, nous pouvons estimer la capacité du matériau à adsorber de l'eau par un test d'hydratation moins lourd à mettre en place que le test de dégazage pour discriminer les différents matériaux. Les échantillons sont préalablement séchés à l'étuve pendant 1h à 150°C puis placés dans une enceinte fermée où l'humidité relative est contrôlée

à 55 ± 2 % par une solution aqueuse saturée au nitrate de magnésium à température ambiante. Les éprouvettes AMD ont été utilisées comme échantillons dans cette étude. La reprise d'humidité du PU en fonction du temps est représentée sur la Figure 36.

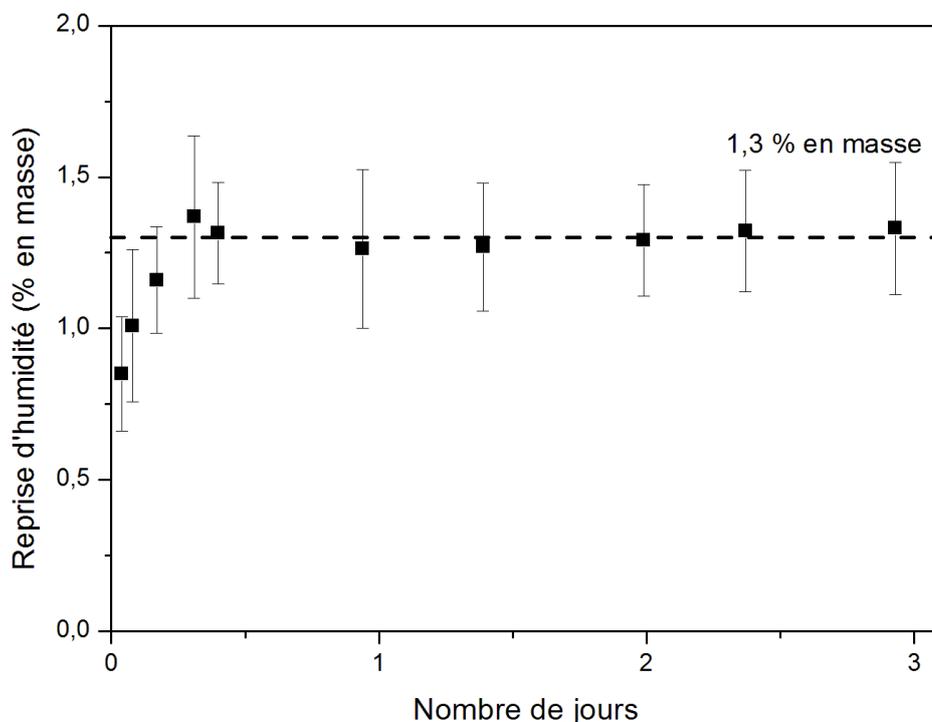


Figure 36 : Evolution de la reprise en eau du PU en fonction du temps à 55 % d'humidité relative à température ambiante

Dans un première partie, les échantillons absorbent jusqu'à atteindre une valeur seuil en moins de 24h. Pour des temps plus longs, la masse des échantillons ne varie plus et se stabilise à une valeur de reprise en eau de $1,3 \pm 0,2$ % en masse. Ce résultat est en accord avec la désorption d'eau lors de l'analyse de la stabilité thermique par ATG (Figure 27). Dans le domaine spatial, le Total Mass Loss (TML) ne doit pas excéder 1 % en masse lors du test de dégazage. La prise en eau maximale du PU à l'état massif est du même ordre de grandeur. Nous avons donc réalisé des tests de dégazage sur les différentes configurations en fonction des couches de revêtement (cf. Annexe 2). Les essais ont permis de démontrer que le système a un TML inférieur au pourcent quel que soit la configuration.

B. Comportement mécanique

Les échantillons analysés à l'état sec sont réhydratés à température ambiante pendant 48h, afin de caractériser l'influence de la présence d'eau dans la matrice PU. Les thermogrammes du module mécanique de cisaillement sont reportés sur la Figure 37 à différentes pulsations.

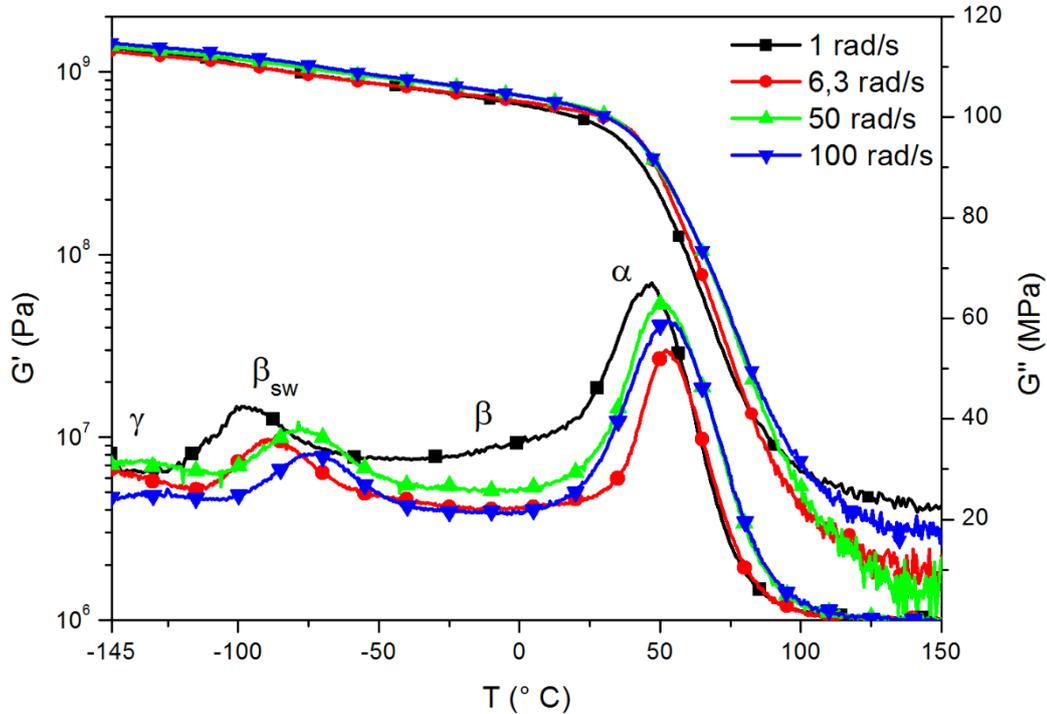


Figure 37 : Module conservatif G' et dissipatif G'' du PU après réhydratation en fonction de la température à différentes pulsations

Sur le module conservatif G' , la valeur des plateaux vitreux est sensiblement la même à l'état sec et une fois réhydraté pendant 48h. Pour le plateau caoutchoutique, la valeur diffère entre les échantillons en raison de la pré-tension de 1 g pour empêcher l'échantillon de flamber.

Sur le module dissipatif G'' , quatre modes de relaxation mécaniques sont identifiés γ , β , β_{sw} et α . La température des différents modes de relaxation en fonction de la pulsation sont résumés dans le Tableau 3. Ils se décalent vers les hautes températures avec la pulsation. Le maximum du mode γ est visible que sur les pulsations 50 et 100 rad/s comme à l'état sec. Dans la plage de température de -100 à -75° C, un nouveau mode, appelé β_{sw} , est observé. L'index « sw » signifie « swelling ». L'origine moléculaire des modes de relaxation du PU sera discutée. Le mode β est masqué par les modes β_{sw} et α , nous ne pouvons pas déterminer le maximum du mode en fonction de la fréquence de sollicitation. Le mode principal α , manifestation

mécanique de la transition vitreuse, est décalé vers les basses températures par rapport à l'état sec à pulsation donnée, i.e. caractéristique d'un phénomène de plastification.

Mode	$T_{1\text{ rad/s}}^{AMD}$ (° C)	$T_{6.3\text{ rad/s}}^{AMD}$ (° C)	$T_{50\text{ rad/s}}^{AMD}$ (° C)	$T_{100\text{ rad/s}}^{AMD}$ (° C)
γ	-	-	-140 ± 2	-135 ± 2
β_{sw}	-98 ± 2	-89 ± 2	-78 ± 2	-75 ± 2
β	-	-	-	-
α	47 ± 2	52 ± 2	50 ± 2	52 ± 2

Tableau 3 : Températures des relaxations mécaniques du PU après réhydratation pendant 48h à l'ambient à différentes pulsations

La Figure 38 compare le module dissipatif G'' du PU à 100 rad/s entre les deux états d'hydratation. L'intensité du mode γ diminue fortement à l'état ambient, contrairement au mode β_{sw} . La présence d'humidité change l'amplitude du mode γ , mais sa température est inchangée.

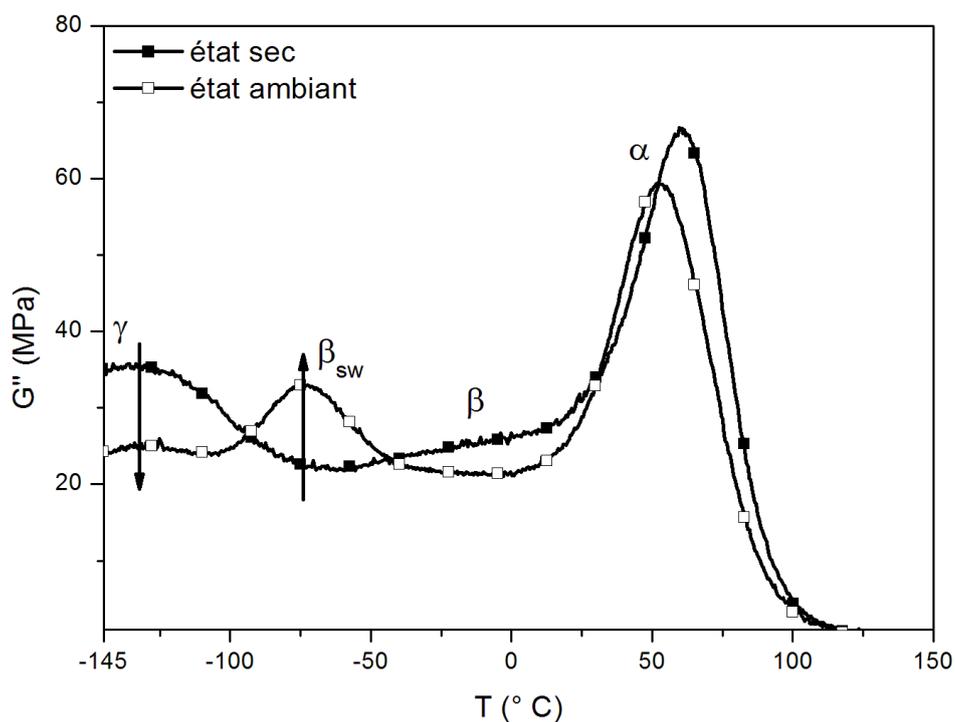


Figure 38 : Module dissipatif G'' à 100 rad/s en fonction de la température du PU à l'état sec et à l'état ambient

C. Comportement diélectrique

La surface de relaxation diélectrique de la matrice PU à l'état ambiant est présentée sur la Figure 39. Nous retrouvons les quatre modes de relaxation γ , β , β_{sw} et α identifiés sur la partie dissipative du module mécanique G'' (Figure 37). Le mode β est aussi peu visible par le recouvrement du mode β_{sw} . La transformation de Kramers Kronig est une nouvelle fois utilisée afin de pouvoir observer la contribution ionique σ_{ionic} .

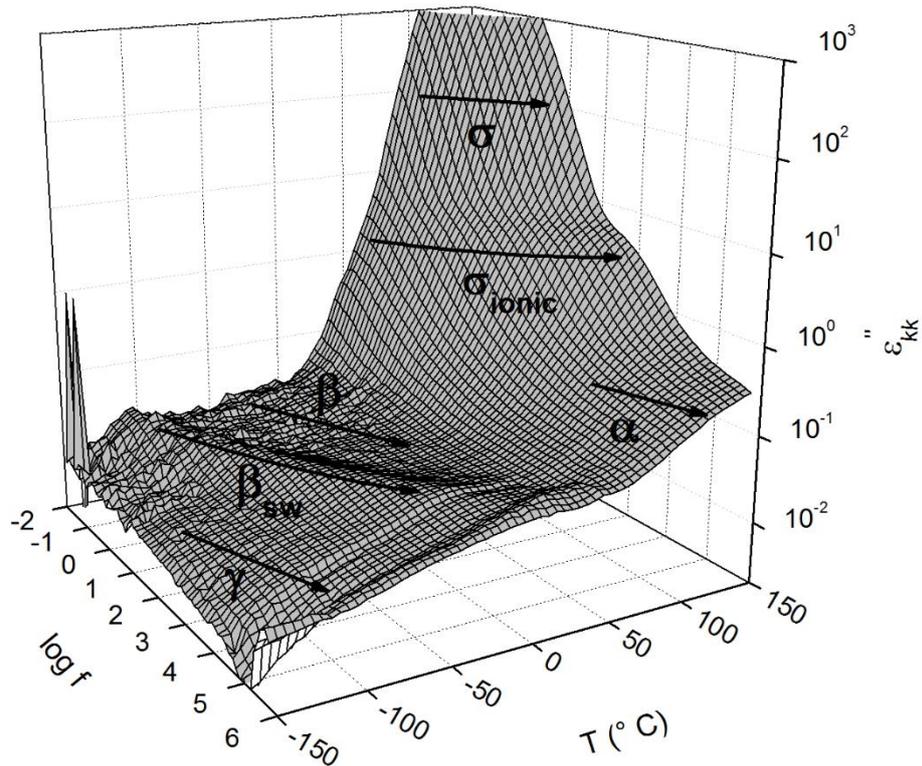


Figure 39 : Cartographie de la partie dissipative de la permittivité du PU à l'état ambiant suite à la transformation de Kramers Kronig

L'évolution des τ_{H-N} des différents modes de relaxation avec la fréquence et la température est reportée dans un diagramme d'Arrhenius sur la Figure 40. Sur ce diagramme, nous observons que les temps de relaxation des modes γ , β_{sw} et de la contribution σ_{ionic} suivent une loi d'Arrhenius comme à l'état sec. Les temps de relaxations du mode β ne peuvent pas être extraits dans l'état hydraté. Le mode principal α suit une dépendance avec la température de type VFT. Les paramètres d'ajustement sont reportés dans le Tableau 4.

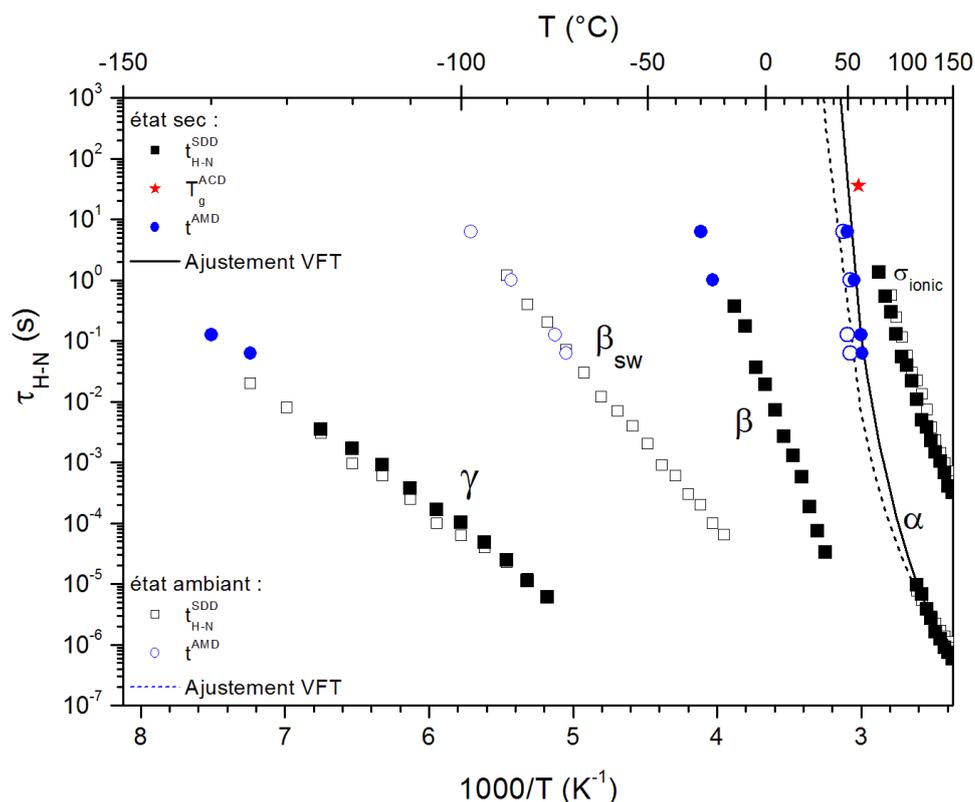


Figure 40 : Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation de la matrice PU à l'état sec et à l'état ambiant

Les paramètres pour le mode γ correspondent aux valeurs obtenues pour la matrice PU à l'état sec. Ce mode n'est pas influencé par la présence de l'eau. Le mode α présente une température T_∞ proche du PU à l'état sec. Lorsqu'on place sur la Figure 40 les températures des modes T^{AMD} du Tableau 3, la corrélation est correcte pour les modes β_{sw} et α . Le temps de relaxation équivalent en ACD à la seconde montée en température calculé à partir de l'équation 59 est reporté sur la Figure 40. Le temps de relaxation équivalent est cohérent avec les temps de relaxation mécaniques et diélectriques.

Contribution	$\tau_0^{\text{Arrhenius}}$ (s)	E_a (kJ/mol)	τ_0^{VFT} (s)	T_∞ (° C)	α_f (K ⁻¹)
γ	1.10^{-14}	32 ± 1	-	-	-
β_{sw}	5.10^{-16}	54 ± 1	-	-	-
β	-	-	-	-	-
α	-	-	3.10^{-9}	1 ± 1	1.10^{-3}
σ_{ionic}	4.10^{-21}	136 ± 2	-	-	-

Tableau 4 : Paramètres d'ajustement pour les différentes contributions diélectriques du PU à l'état ambiant

VI. Discussion

A. Origine des modes de relaxation : Comportement diélectrique du pré-polymère PHPMA

Afin d'éclairer l'origine moléculaire de ces dynamiques de relaxation et l'effet de la polymérisation, la permittivité diélectrique du PHPMA a été étudiée à l'état sec et ambiant. En raison des faibles propriétés mécaniques du PHPMA, les analyses AMD ne peuvent pas être effectuées.

Les surfaces de relaxation diélectrique du polyol PHPMA dans les deux états d'hydratation ainsi que le digramme d'Arrhenius des temps de relaxation sont présentées sur la Figure 41. Les cartographies représentent la composante dissipative ϵ''_{KK} de la permittivité complexe en fonction de la température (-150 à +150° C) et de la fréquence (10^{-2} à 10^{+6} Hz).

A haute température, au-delà de sa transition vitreuse (25° C), n'ayant plus de tenue mécanique, le pré-polymère PHPMA flue sous le poids de l'électrode supérieure. Pour s'affranchir de ce phénomène, nous avons placé sur le film de PHPMA deux fils de quartz de 50 μm d'épaisseur (technique du gap d'air). Avec ce dispositif, nous pouvons acquérir des isothermes supplémentaires mais le rapport signal sur bruit est moins favorable.

Nous retrouvons les modes γ , β_{sw} , β , α et la contribution σ_{ionic} identifiés précédemment sur le PU. Ces relaxations sont toutes issues du polyol PHPMA. Dans l'état vitreux, les relaxations secondaires sont régies par la loi d'Arrhenius et les paramètres ajustés sont reportés dans le Tableau 5. Le mode de relaxation γ est associé à la rotation des groupes latéraux -OH comme dans le PHEMA [105]. Dans la matrice PU, des fonctions -OH sont encore présents. Toutes les fonctions n'ont pas réagi avec des fonctions isocyanates pour former le groupe uréthane. Le pourcentage d'alcool n'ayant pas réagi est déterminé dans la partie suivante par analyse IR en transmission. Sur le diagramme d'Arrhenius, le mode γ reste relativement constant avec la présence de molécules d'eau. Janacek et al. [104] ont observé le même comportement avec du PHEMA en utilisant différentes concentrations d'eau ou d'autres solvants polaires par des analyses mécaniques. Ils ont montré que le mode γ disparaît progressivement avec une concentration de diluant croissante, mais sa position en température est constante, comme nous l'avons observé sur la Figure 38. Gates et al. [106] mentionnent que l'énergie d'activation du mode γ est constante pour l'HEMA réticulé, le DHPMA et leurs copolymères, et ne dépend pas de l'hydratation. Dans cette étude, la valeur d'énergie d'activation pour la relaxation γ est

d'environ 34 kJ/mol. Ce résultat est en accord avec ceux déjà établis pour les systèmes polyacryliques avec des groupes hydroxyle comme PHEMA [105], [106], [109], [110] ou PHEA [111].

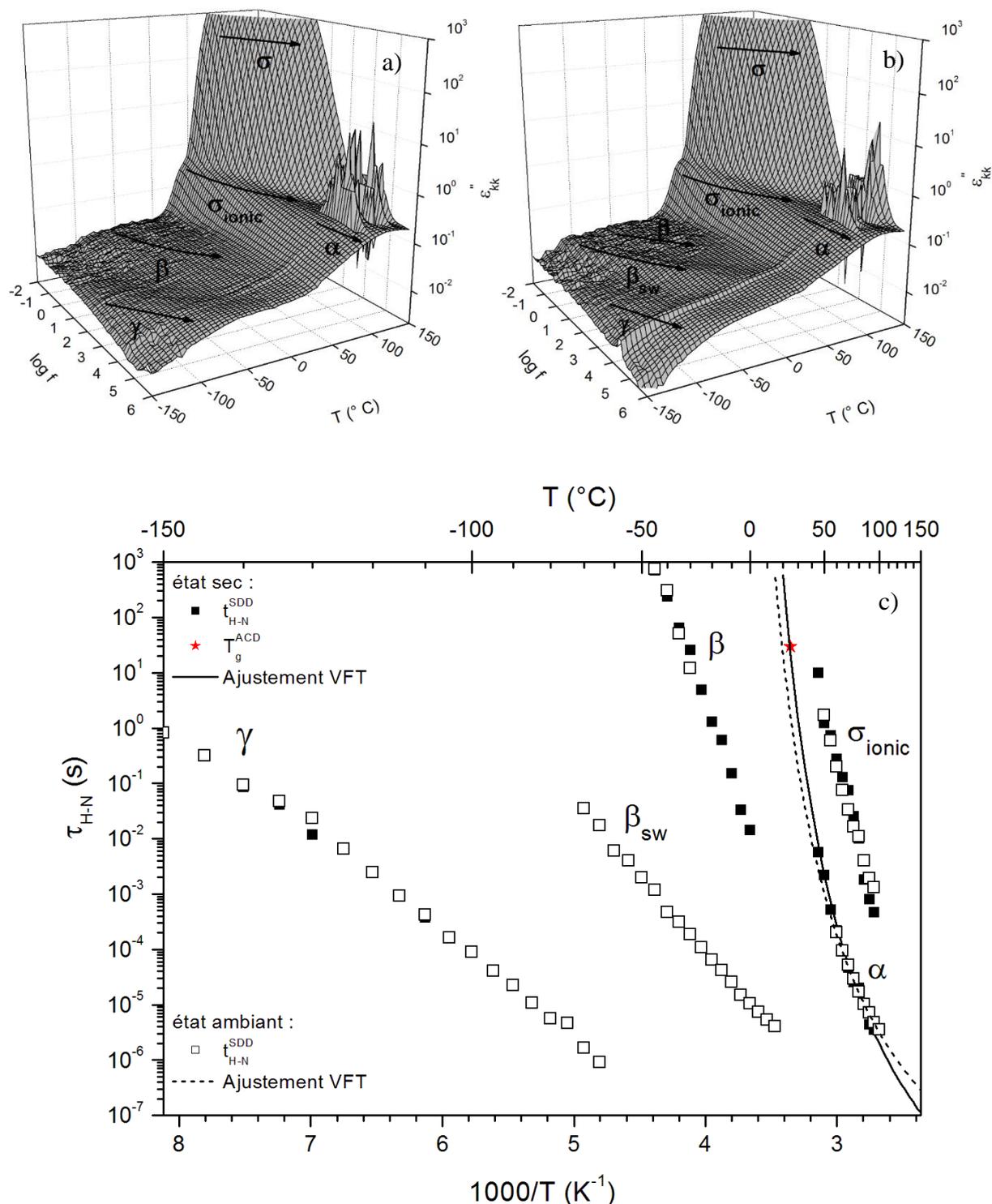


Figure 41 : Cartographies de la partie dissipative de la permittivité du PHPMA suite à la transformation de Kramers Kronig : a) à l'état sec et b) à l'état ambiant ; c) Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation du pré-polymère PHPMA à l'état sec et à l'état ambiant

A l'état ambiant, le mode β_{sw} a été associé à des molécules d'eau en interaction avec le groupe hydroxypropyle sur la chaîne latérale polymère [104] ; i.e. un complexe groupes latéraux -OH/eau. La littérature rapporte que cette relaxation est déplacée vers des températures plus basses lorsque la teneur en eau augmente pour le PHEMA [112] et pour la PHEA [113]. Une partie des groupes latéraux -OH impliqués dans le mode γ est transformée en mode β_{sw} , comme sur la Figure 38. L'énergie d'activation est de 52 kJ/mol qui correspond aux valeurs de la littérature [110], [111].

Contribution	$\tau_0^{\text{Arrhenius}}$ (s)	Ea (kJ/mol)	τ_0^{VFT} (s)	T_∞ (° C)	α_f (K ⁻¹)
Etat			Sec		
γ	7.10^{-15}	34 ± 1	-	-	-
β	9.10^{-27}	127 ± 2	-	-	-
α	-	-	1.10^{-10}	-20 ± 2	$8.5.10^{-4}$
σ_{ionic}	1.10^{-30}	187 ± 2	-	-	-
Etat			Ambiant		
γ	2.10^{-15}	35 ± 1	-	-	-
β_{sw}	1.10^{-15}	52 ± 1	-	-	-
β	1.10^{-27}	131 ± 2	-	-	-
α	-	-	8.10^{-10}	-22 ± 1	1.10^{-3}
σ_{ionic}	1.10^{-30}	188 ± 2	-	-	-

Tableau 5 : Paramètres d'ajustement pour les modes de relaxation du PHPMA à l'état sec et à l'état ambiant

En AMD et en SDD sur le PU, le mode β est masqué par la relaxation β_{sw} . Seuls quelques points peuvent être ajustés par l'équation d'Havriliak-Negami à l'état ambiant. Le mode secondaire β correspond à la rotation du groupe latéral ester [104]. Les énergies d'activation à l'état sec et hydraté sont proches. Dans la littérature, la température du mode β diminue légèrement avec la teneur en eau [114], [115]. Les valeurs d'énergie d'activation obtenues pour le mode β sont semblables à celles rapportées avec du PHEMA [109], [116].

À des températures plus élevées, σ_{ionic} obéit à un comportement de type Arrhenius et n'est pas influencée par l'hydratation. L'énergie d'activation des modes secondaires entre le PHPMA et le PU est proche. Il n'y a aucune influence sur ces modes lorsque le PHPMA est réticulé. Seulement, la conductivité ionique σ_{ionic} est modifiée. L'énergie d'activation est plus élevée dans

le PHPMA. Un comportement VFT est observé pour le mode α du PHPMA. Les paramètres d'ajustement sont indiqués dans le Tableau 5. La température T_{∞} , située à environ -20°C , est inférieure de 45°C à la T_g calorimétrique à l'état sec (25°C). De la même manière que pour le PU, le temps de relaxation équivalent en ACD a été reporté sur la Figure 41 c. Le point est en accord avec l'ajustement VFT. La relaxation α du PU est déplacée vers des températures plus élevées par rapport au PHPMA par la réticulation, limitant les degrés de liberté des principaux segments de chaîne impliqués dans la transition vitreuse.

B. Analyse du mode γ

Nous avons vu précédemment que dans la matrice PU, une fois que le PHPMA est réticulé par les isocyanates, des fonctions $-\text{OH}$ étaient toujours présentes. Le mode de relaxation γ associé à la mobilité de ce groupe a été identifié en AMD et en SDD. Afin de quantifier les fonctions restantes dans le PU, nous avons réalisé une étude par spectroscopie IR en transmission. Pour éviter une influence de l'eau sur les bandes d'absorbance, les échantillons sont déshydratés à l'étuve à 150°C pendant 1h.

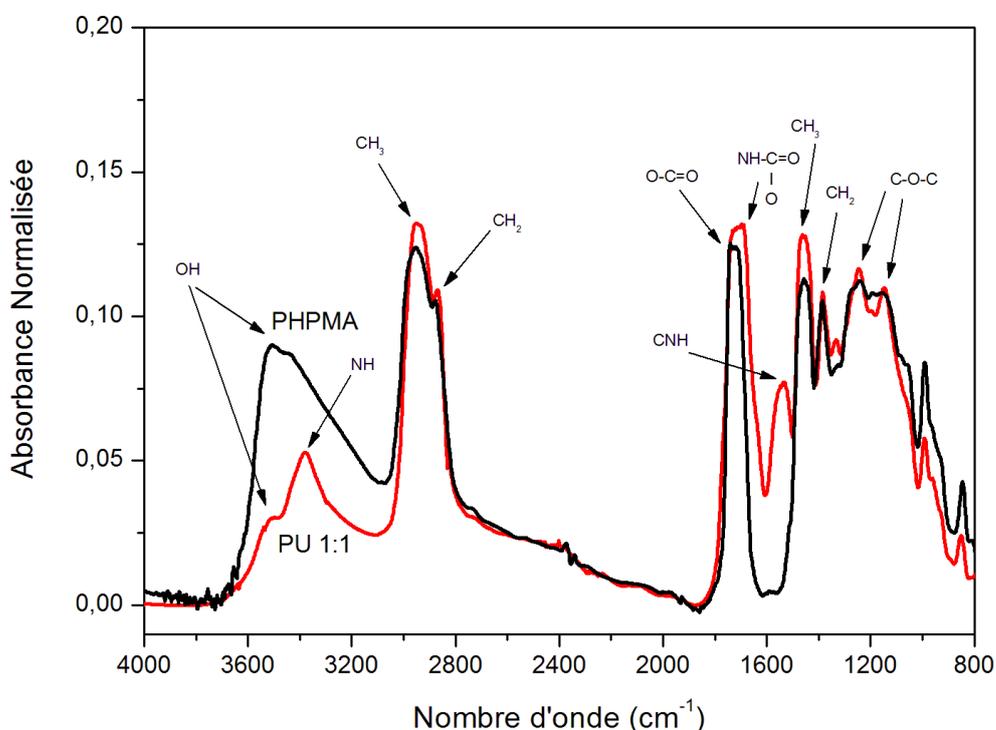


Figure 42 : Spectres IR en transmission pour le PHPMA et le PU (ratio 1 : 1) à l'état sec pour une épaisseur de $20\ \mu\text{m}$

Les spectres obtenus pour le PHPMA et le PU pour un ratio 1 : 1 sont représentés sur la Figure 42 en identifiant les principales vibrations des liaisons de chaque polymère [117], [118]. Nous retrouvons les liaisons du PHPMA dans le PU avec un ajout de bandes d'absorbance par des liaisons azotées provenant des isocyanates.

La bande qui nous intéresse est à 3520 cm^{-1} correspondant à l'absorbance de la liaison -OH . Nous pouvons observer que l'intensité n'est pas nulle mais décroît dans le PU, une fois que le PHPMA est réticulé. La totalité des fonctions alcools n'ont pas réagi avec les fonctions isocyanates. Elles sont encore présentes dans le PU, certainement dues à la gêne stérique ou à l'immobilisation du système lors du séchage, ce qui explique la présence du mode γ .

Pour vérifier ces hypothèses, des essais en excès d'isocyanate ont été réalisés avec un ratio à 1 : 1,3, souvent utilisé dans l'industrie (Figure 43). La bande à 2272 cm^{-1} indique la présence de groupes isocyanates n'ayant pas réagi dans le PU [119]. Ce résultat confirme bien les hypothèses énoncées. Les fonctions restantes dans le PU ne sont pas dues à un appauvrissement des fonctions isocyanates dans l'environnement pour un ratio 1 : 1.

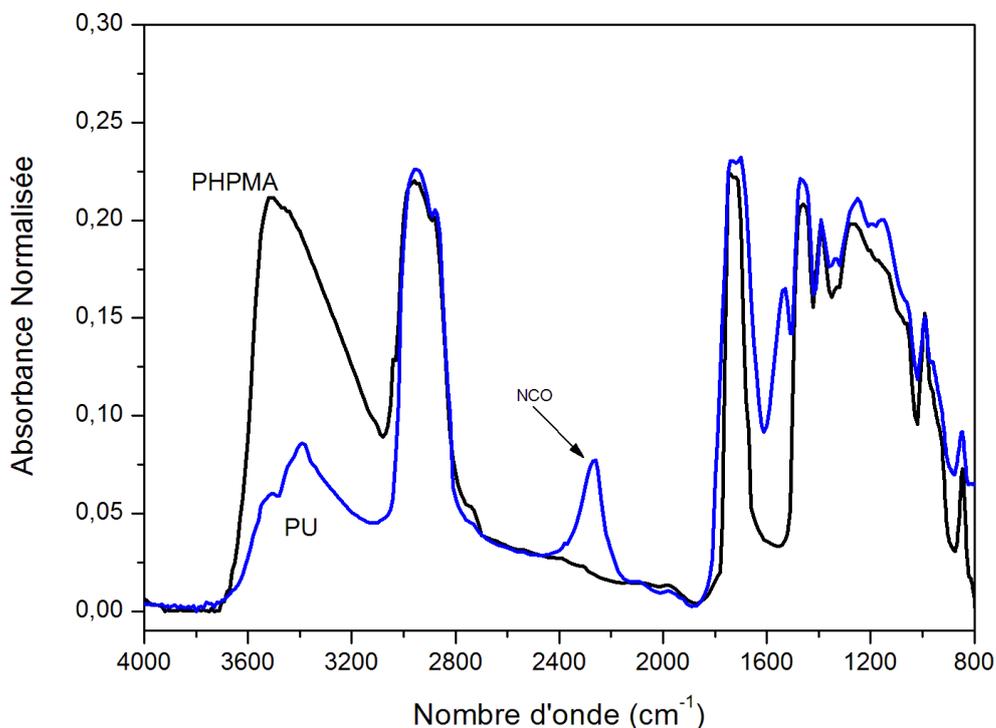


Figure 43 : Spectres IR en transmission pour le PHPMA et le PU (ratio 1 : 1,3) à l'état sec pour une épaisseur de $47\text{ }\mu\text{m}$

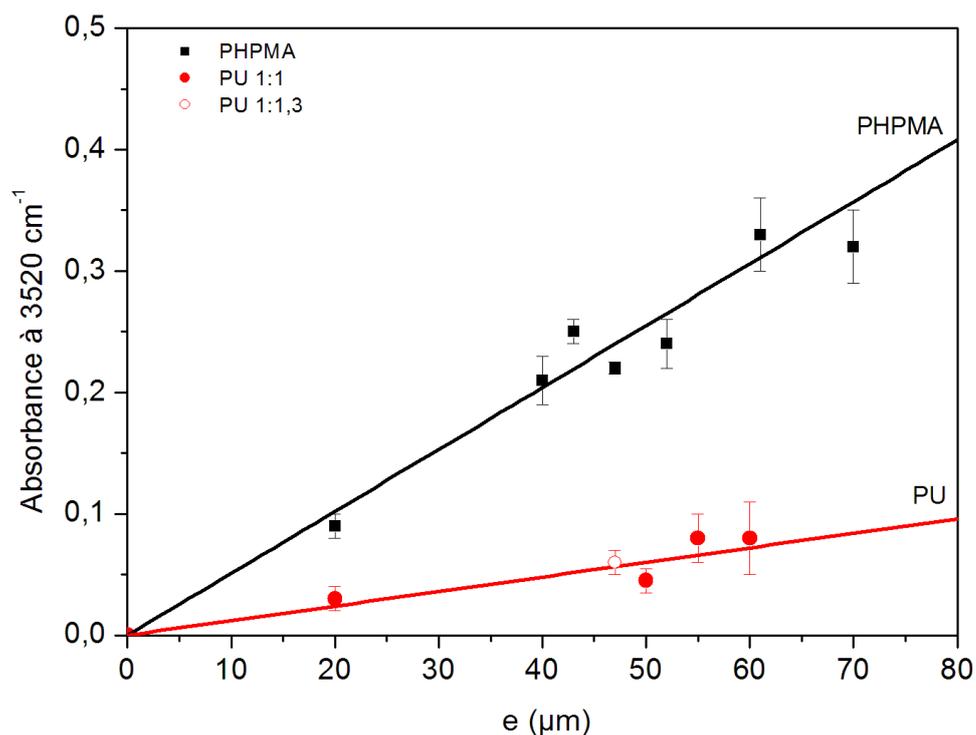


Figure 44 : Absorbance à 3520 cm^{-1} du PHPMA et PU à l'état sec en fonction de l'épaisseur de l'échantillon

Sur la Figure 44, l'absorbance à 3520 cm^{-1} pour les deux polymères en fonction de l'épaisseur de l'échantillon est représentée. Dans les deux cas, l'absorbance augmente linéairement avec l'épaisseur. Le nombre de fonctions absorbantes pour une longueur d'onde donnée est proportionnel à l'épaisseur. Pour le ratio 1 : 1,3, l'absorbance obtenue suit la tendance du ratio 1 : 1. L'excès d'isocyanate ne diminue pas le pourcentage de fonctions alcools restantes dans le PU. La proportion de fonctions alcools est déterminée à 25 % en effectuant le rapport des coefficients directeurs des deux droites. A ce taux, la relaxation γ est visible en AMD et en SDD dans le PU mais doit être moins intense que dans le PHPMA. Nous ne pouvons pas comparer les amplitudes de ce mode entre les deux polymères. En effet l'insertion des fils de quartz en SDD, modifie les intensités des modes en créant un gap d'air, pour le PHPMA.

VII. Conclusion du chapitre

Ce chapitre présente les comportements thermique et physique de la matrice polyuréthane, notamment l'influence de l'état d'hydratation sur les propriétés mécaniques et électriques. La stabilité thermique de la matrice PU est adaptée pour des applications spatiales. Les thermogrammes ainsi que les spectres de relaxations mécaniques et diélectriques du PU sont

présentés en relevant les transitions thermiques caractéristiques et les relaxations associées. Ainsi il y a une bonne corrélation entre les analyses ACD, AMD et SDD pour les relaxations γ , β et α . La relaxation γ est attribuée à la rotation des groupes latéraux $-OH$ du PHPMA, la relaxation β à la rotation du groupe latéral ester et α à la manifestation de la transition vitreuse du PU. Une forte conduction ionique σ_{ionic} , associée à l'accumulation d'ions aux interfaces électrodes-échantillons, est visible par spectroscopie électrique. Une relaxation β_{sw} apparaît à l'état hydraté, attribué à des molécules d'eau en interaction avec le groupe $-OH$. Ces relaxations secondaires γ , β_{sw} et β et la contribution σ_{ionic} sont attribuables au polyol PHPMA qui a formé le PU avec l'isocyanate.

Ces résultats permettent de pouvoir évaluer l'influence des fils submicroniques d'argent présenté dans le chapitre 4.

Chapitre 4 : Comportement physique des composites submicroniques PU/AgNWs

L'évolution des propriétés de la matrice PU en fonction de la fraction volumique d'AgNWs est exposée dans ce chapitre. Des modèles mécaniques et électriques permettent d'évaluer la morphologie apparente des AgNWs au sein de la matrice PU.

I. Stabilité thermique

Les thermogrammes du PU et des composites PU/AgNWs entre 2 à 6 % en volume sous atmosphère oxydante (air synthétique) sont représentés sur la Figure 45. L'introduction des fils submicroniques d'argent induit une augmentation de la température de dégradation de la première étape du polymère. Ce décalage est en accord avec les résultats observés dans la littérature sur l'effet des particules d'argent [120], [121] et d'or [122] sur l'augmentation de la stabilité thermique du PU.

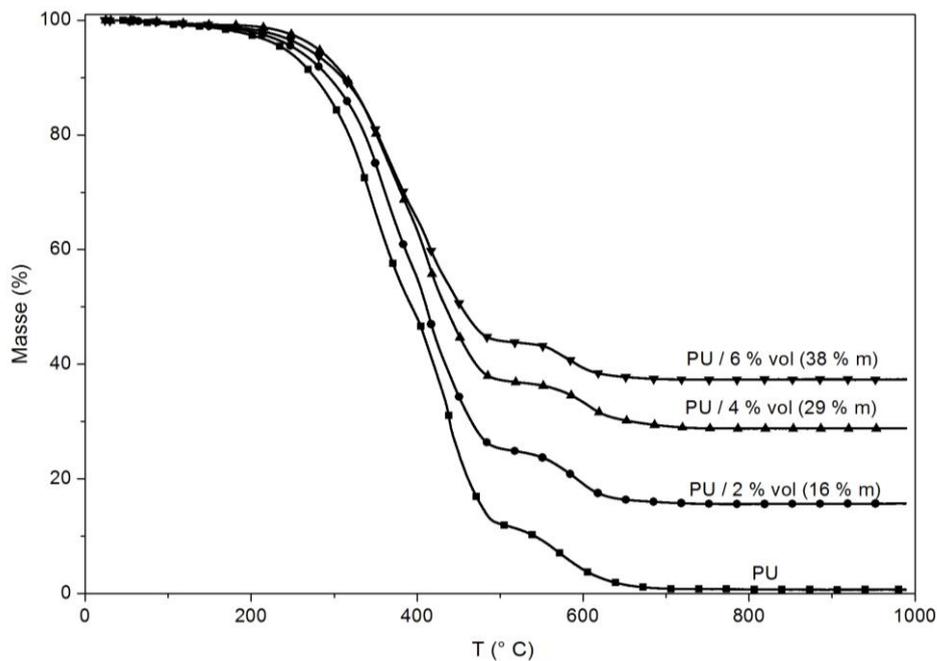


Figure 45 : Thermogrammes d'analyse thermogravimétrique du PU et des composites PU/AgNWs sous atmosphère oxydante

Sous atmosphère oxydante, le mécanisme de dégradation du PU est similaire à celui sous atmosphère inerte. A environ 550° C, les résidus carbonés s'oxydent jusqu'à leur dégradation totale. A haute température, le pourcentage massique expérimental d'argent est cohérent avec

le pourcentage théorique (Figure 45). La fraction d'argent reste inchangée suite à l'application par projection pneumatique. Ces résultats confirment que les AgNWs sont donc dispersés de manière homogène dans le revêtement à l'échelle macroscopique.

II. Structure physique

La structure physique du PU en présence de fils submicroniques d'argent a été étudiée pour des taux volumique de 2 à 6 % en volume. La Figure 46 présente les thermogrammes du PU et des composites PU/AgNWs. La vitesse de refroidissement et de chauffe sont de 10° C/min. L'évolution des paramètres de structure physique du PU en présence de fils d'argent est reportée sur les Figures 47 et 48.

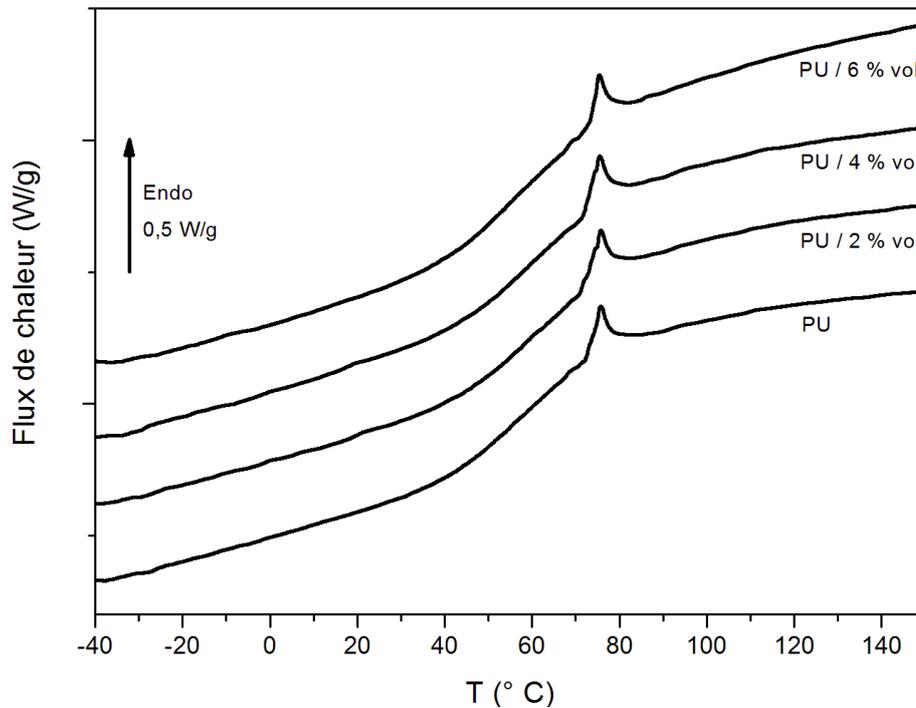


Figure 46 : Thermogrammes d'analyse calorimétrique diatherme du PU et des composites PU/AgNWs

La température et le saut de capacité calorifique associé sont indépendants de la fraction volumique des fils (Figure 47). Les paramètres caractéristiques de la rupture des liaisons hydrogène dans le domaine rigide sont également indépendants de la teneur en fils d'argent (Figure 48). La structure physique du PU n'est pas influencée par la présence de fils submicroniques d'argent jusqu'à 6 % en volume.

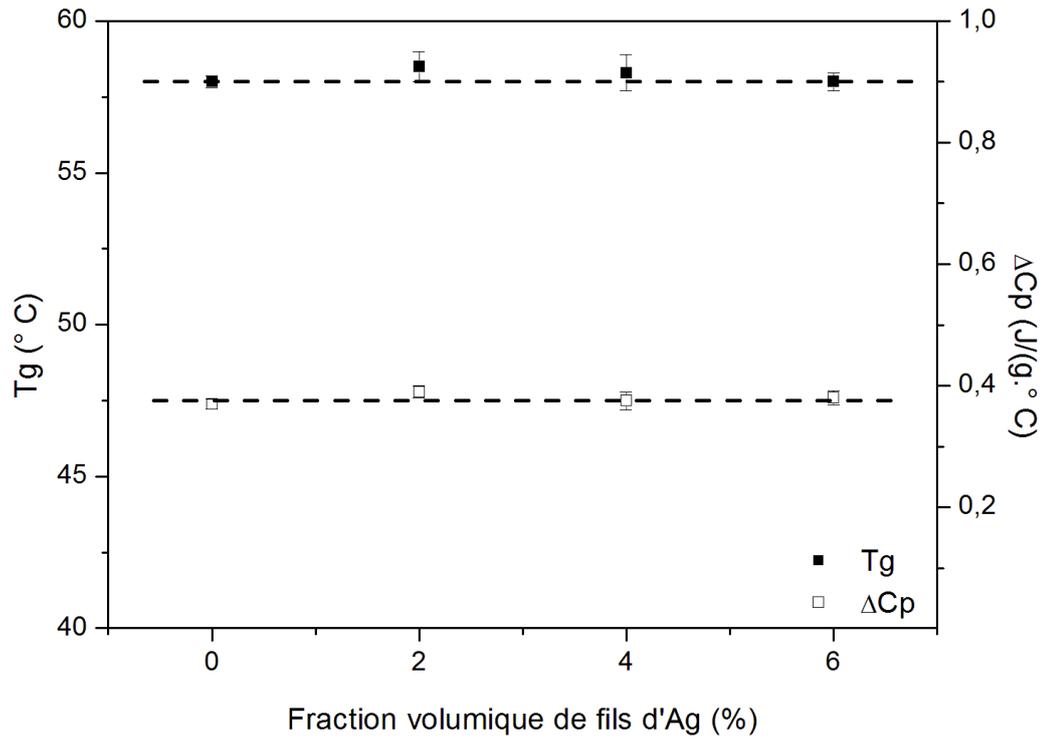


Figure 47 : Température et saut de capacité calorifique du PU en fonction de la fraction volumique d'AgNWs

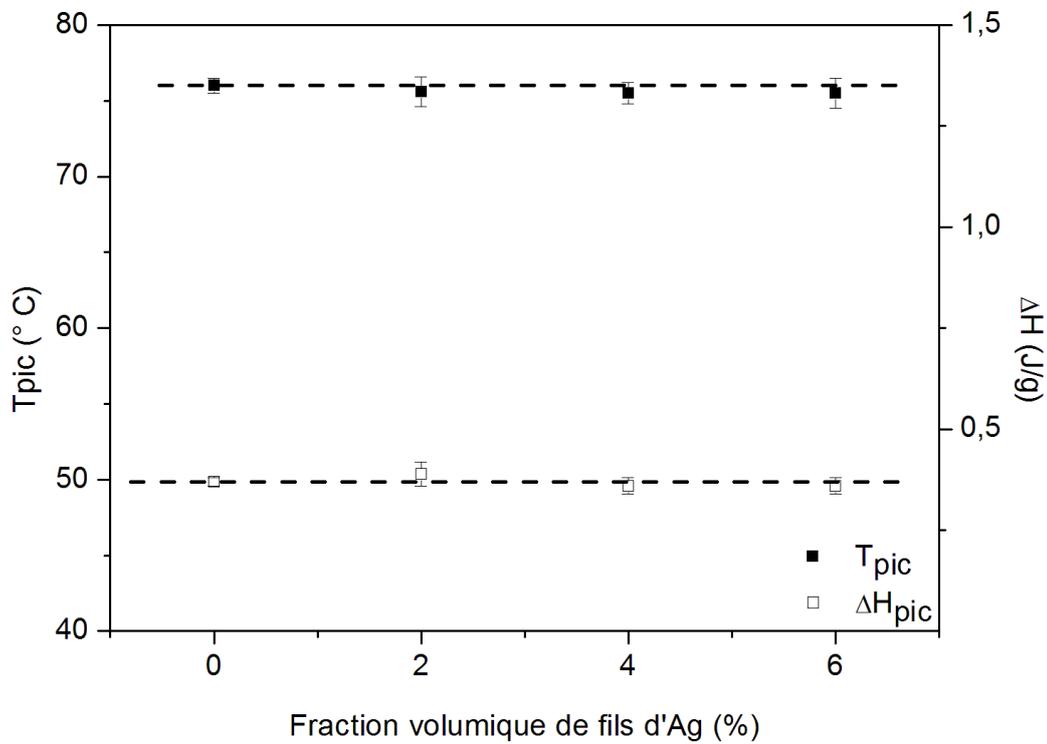


Figure 48 : Température et enthalpie du phénomène endothermique du PU en fonction de la fraction volumique d'AgNWs

III. Comportement mécanique

A. Module conservatif

L'influence des fils submicroniques d'argent sur la matrice PU a été étudiée par analyse mécanique dynamique. Les mesures ont été réalisées sur les composites à matrice PU chargés de 2 à 6 % en volume. Elles sont effectuées avec une rampe en température de 3° C/min, une déformation de 0,01 % à une pulsation de 50 rad/s entre -145 à 150° C. Les résultats présentés sont issus de la seconde montée en température. La Figure 49 représente l'évolution de la partie conservative du module de cisaillement G' en fonction de la température.

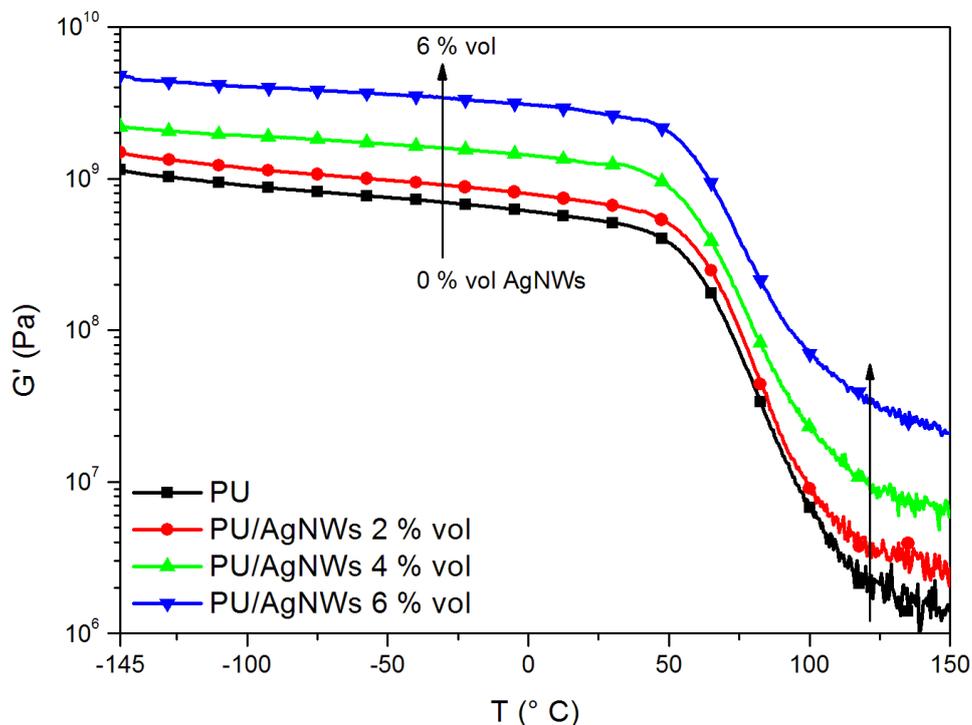


Figure 49 : Module conservatif G' des composites PU/AgNWs en fonction de la température

Le module G' augmente avec le taux de fils d'argent sur toute la gamme de température. A titre d'exemple, à 25° C la valeur de G' augmente de 0,5 GPa à 2,7 GPa pour un composite chargé avec 6 % en volume de fils d'argent, soit une augmentation de 440 %. Ce phénomène a déjà été observé pour des composites chargés par des particules à haut facteur de forme. Des études précédente sur des composites à matrice P(VDF-TrFE) chargés de particules de nickel [7] et de cobalt [123] ont mis en évidence l'augmentation du module G' . Cette augmentation est plus importante pour des charges de facteur de forme de 250 que des charges sphériques [66].

Afin de caractériser l'effet des fils sur le module G' , nous avons comparé l'évolution sur le domaine vitreux à $T\alpha -80^\circ\text{C}$ et caoutchoutique à $T\alpha +80^\circ\text{C}$. La Figure 50 représente cette évolution, normalisée à la valeur du module de G' de la matrice PU.

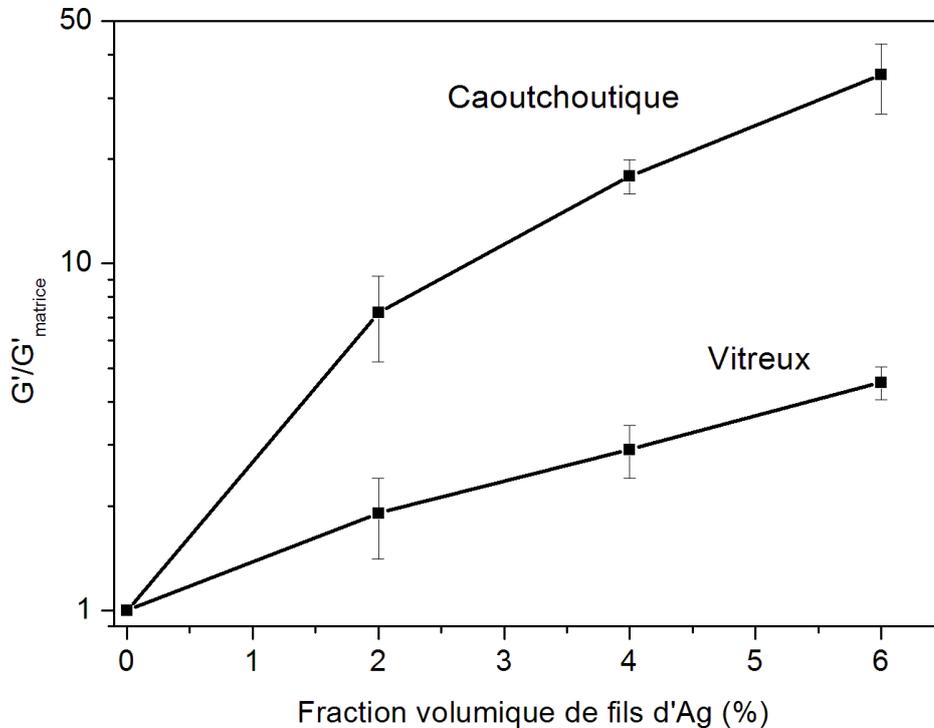


Figure 50 : Module conservatif des composites PU/AgNWs mesuré sur le plateau vitreux ($T\alpha -80^\circ\text{C}$) et sur le plateau caoutchoutique ($T\alpha +80^\circ\text{C}$), normalisé au G' de la matrice PU

L'influence des fils d'argent est plus importante dans le domaine caoutchoutique comparé au domaine vitreux. Ce comportement est plus marqué pour les fractions volumiques de fils d'argent élevées. Par exemple, la valeur du module G' pour des composites chargés à 6 % en volume sur le plateau caoutchoutique est supérieure à celle du PU d'un facteur 35, alors que sur le domaine vitreux, elle est 4,5 fois supérieure. Dans le domaine vitreux, l'échelle de mobilité est trop courte, le module est moins impacté par la présence de fils. Dans le domaine caoutchoutique, les fils sont enchevêtrés dans le réseau tridimensionnel. Ce qui limite la mobilité des segments entre les nœuds de réticulation et amène une rigidification générale du matériau.

B. Module dissipatif

L'évolution de la partie dissipative du module G'' en fonction de la température dans les deux états d'hydratation est reportée sur les Figures 51 et 52. Les positions en température des modes secondaires γ , β_{sw} et β ne sont pas influencées par les fils submicroniques d'argent quel que soit l'état d'hydratation. La position en température du mode α n'est également pas modifiée.

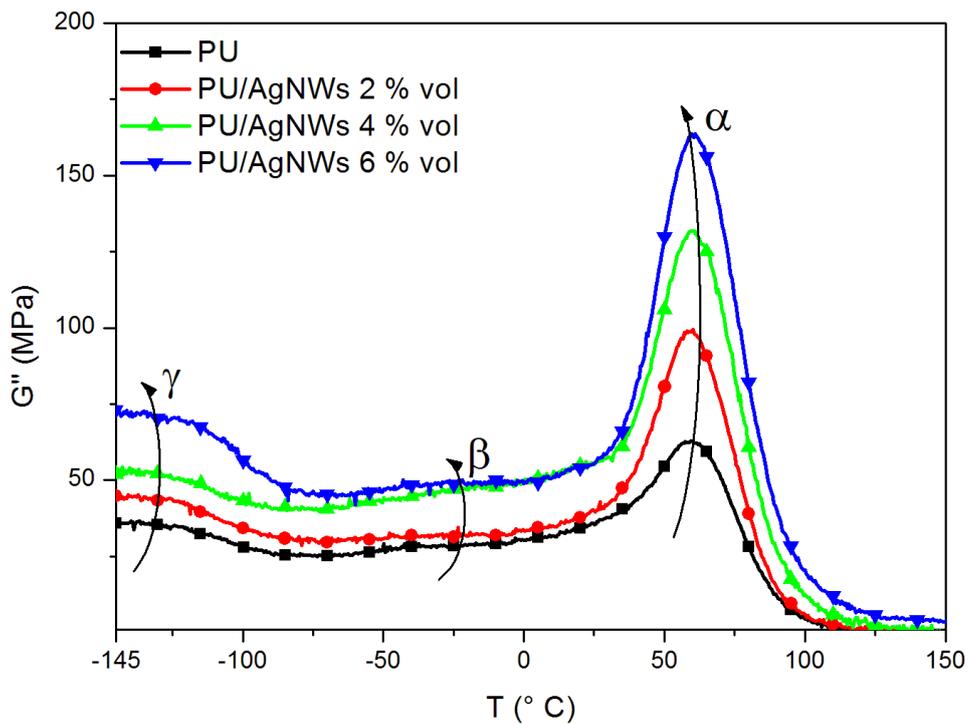


Figure 51 : Module dissipatif G'' des composites PU/AgNWs en fonction de la température à l'état sec

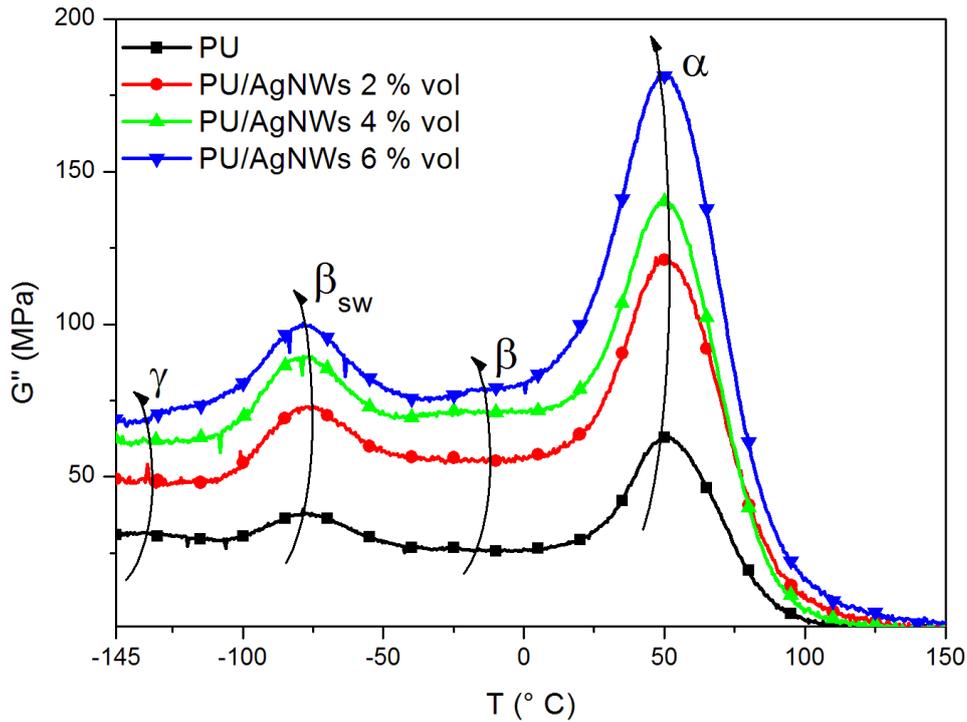


Figure 52 : Module dissipatif G'' des composites PU/AgNWs en fonction de la température à l'état hydraté

Cependant, la valeur de G'' augmente avec la fraction volumique de fils sur toute la gamme de température. Ce phénomène, appelé « stick-slip » [124], s'explique par la friction entre les particules et la matrice qui permet une dissipation de l'énergie mécanique supplémentaire.

IV. Comportement électrique

A. Conductivité volumique

La conductivité électrique dans le volume des échantillons en fonction de la fraction volumique des fils submicroniques d'argent à température ambiante est représentée sur la Figure 53. Les échantillons faiblement conducteurs ont été caractérisés par SDD, les autres par la méthode des quatre fils.

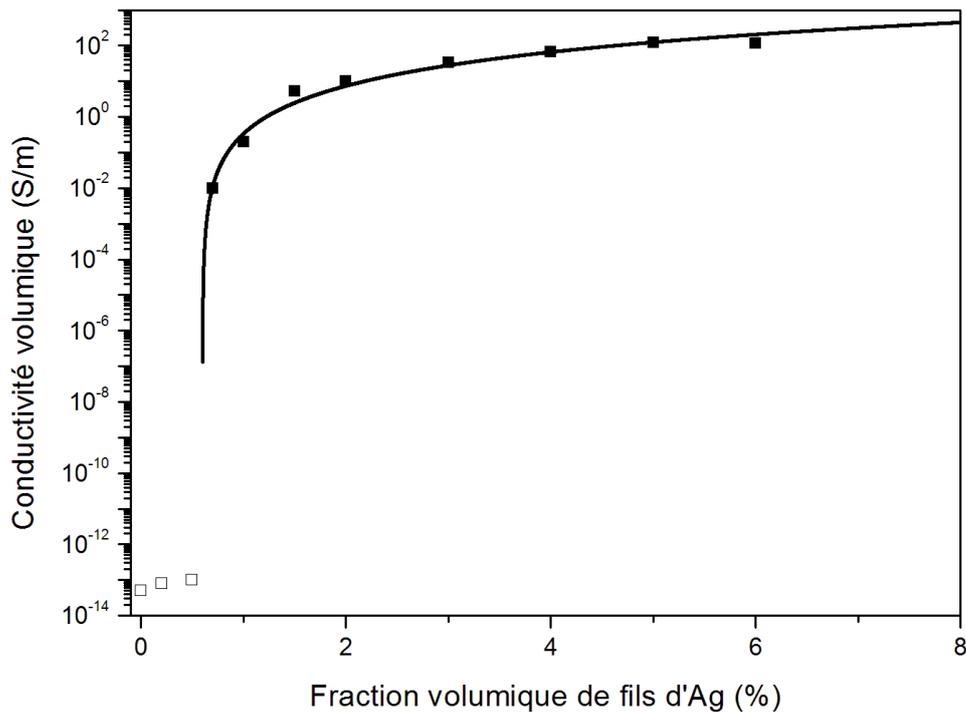


Figure 53 : Conductivité électrique volumique des composites PU chargés en fils submicroniques d'argent à température ambiante. (□) Conductivité mesurée par SDD et (■) par la méthode des quatre fils. (–) Loi de percolation

A faible pourcentage volumique, la conductivité est de l'ordre de celle du PU seul, soit 10^{-13} S/m. Un saut de conductivité est observé de 11 décades lorsque la fraction volumique de fils augmente. La conductivité maximale des composites obtenue est de l'ordre de 100 S/m qui est classique en utilisant des particules d'argent [9], [125]. La transition isolant-conducteur ou percolation électrique se manifeste vers 0,6 % en volume. Dans d'autres études, le seuil de percolation obtenu est similaire avec des fils d'argent [7], [82], [126], de nickel [7], de cobalt [123] et d'or [7], [127] de facteur de forme ξ d'environ 250. Alors que les particules sphériques ($\xi = 1$) parfaitement dispersées ont un seuil de percolation théorique de 15 % en volume mais expérimentalement, on observe des valeurs qui peuvent être plus faibles [14], [60], [126]. Pour des particules avec un facteur de forme intermédiaire, comme des feuillets submicroniques d'argent ($10 < \xi < 30$), le seuil de percolation expérimental est déterminé à 6 % en volume [128]. Le seuil de percolation est directement lié au facteur de forme et pas à la nature des particules.

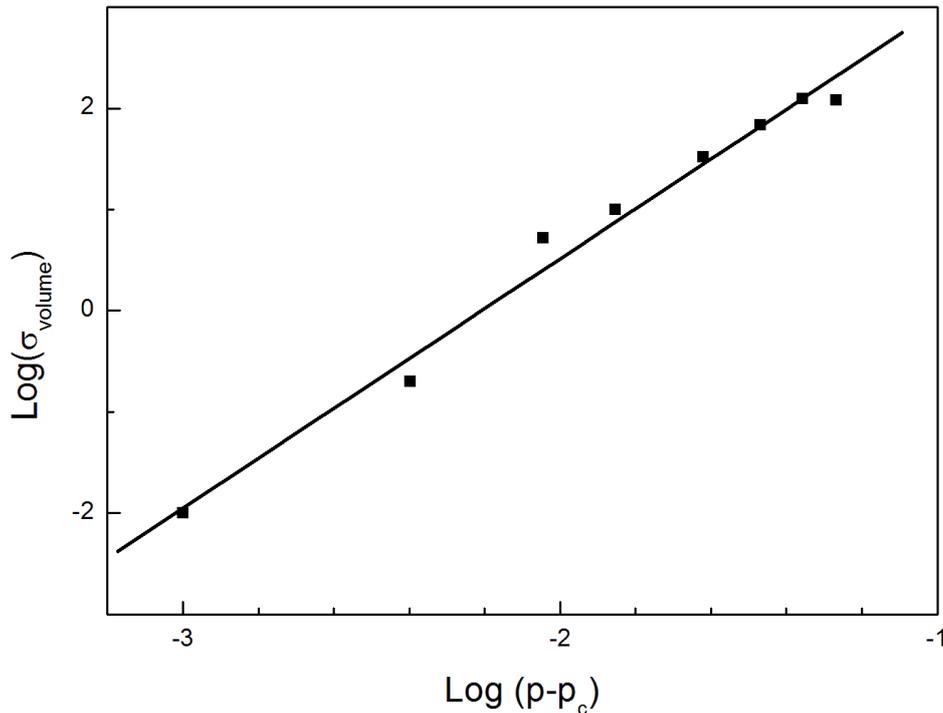


Figure 54 : Comportement critique de la conductivité électrique volumique

L'état de dispersion des particules influence aussi sur la valeur du seuil de percolation, i.e. sur l'efficacité à former l'amas percolant pour de très faibles fractions volumiques. En se plaçant au-dessus du seuil de percolation, la conductivité obéit à la loi de puissance décrite par Kirkpatrick et Stauffer (cf. Chapitre 1). Comme le montre la Figure 54, le phénomène de percolation électrique est confirmé par la linéarité entre le $\log \sigma_{DC}$ et $\log(p - p_c)$. La pente de la droite représente le facteur de dimensionnalité du système, $t = 2,5 \pm 0,1$. Dans le cas d'une dispersion de particules conductrices dans les trois dimensions, l'exposant t doit être compris entre 1,6 et 2,0. La valeur obtenue est légèrement supérieure à cette gamme. Ce phénomène peut être expliqué par la présence d'agrégats de fils dans le composite. Cette hypothèse sera discutée à la fin de ce chapitre.

La constante σ_0 correspond à la conductivité d'un composite constitué à 100 % de particules. Dans cette étude, la valeur est de $3 \cdot 10^5$ S/m. Cette valeur est plus faible que celle de l'argent massif (de l'ordre de $1 \cdot 10^7$ S/m) mais elle est équivalente à celle obtenue en compactant les fils submicroniques d'argent (de l'ordre de $1 \cdot 10^5$ S/m) [82].

B. Conductivité surfacique

La conductivité de surface est reportée sur la Figure 55. Elle est déterminée de la même manière que la conductivité volumique en utilisant deux électrodes concentriques, selon la norme ASTM D257 adaptée pour mesurer la résistivité de surface. Par souci de cohérence, nous utilisons la conductivité de surface définie comme l'inverse de la résistivité de surface.

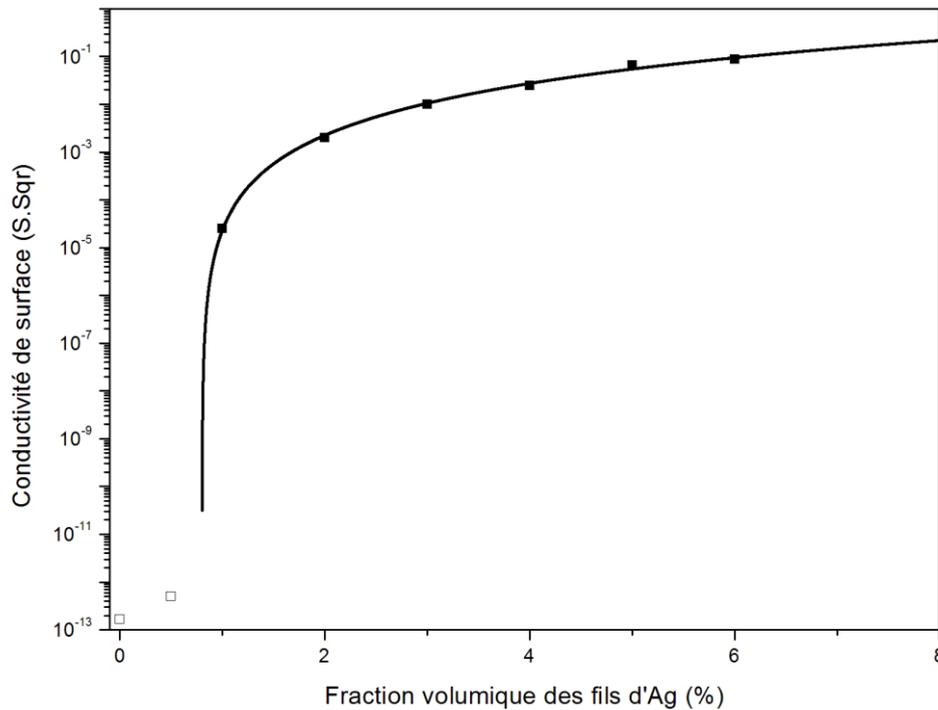


Figure 55 : Conductivité électrique surfacique des composites PU chargés en fils submicroniques d'argent à température ambiante. (□) Conductivité mesurée par SDD et (■) par la méthode des quatre fils. (—) Loi de percolation

A faible pourcentage, la conductivité de surface est équivalente à celle du PU seul de l'ordre de $1 \cdot 10^{-13}$ S.Sqr. Au-dessus du seuil de percolation, le niveau de conductivité atteint est de l'ordre de 10^{-1} S.Sqr, comparable aux valeurs de la littérature pour des fils submicroniques d'argent (10^{-1} à $1,5$ S.Sqr) [129], [130].

Une transition de l'état isolant à conducteur est observée à 0,8 % en volume. L'écart de 0,2 % entre le seuil de percolation volumique et surfacique est faible. Dans le cas de bâtonnets orientés de façon aléatoire dans le plan, l'approche de l'aire exclue, développée par Balberg [4], permet de lier le facteur de forme des particules et le seuil de percolation dans des systèmes 2D :

$$p_c \xi = 5,61 \quad (60)$$

Le facteur de forme est estimé de façon statistique aux alentours de 220 (cf. Chapitre 2). D'après la Figure 56, pour un tel facteur de forme, le seuil de percolation surfacique théorique est de 2,6 %. Dans notre étude, le seuil de percolation expérimental est bien en deçà de la valeur théorique, similaire à la valeur en volume.

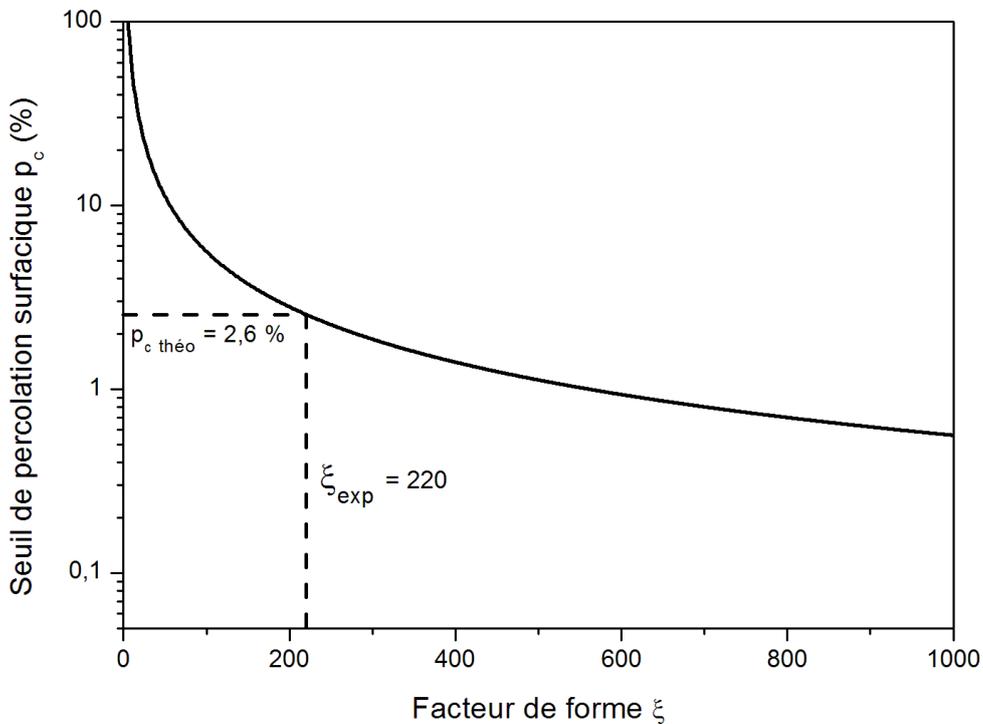


Figure 56 : Seuil de percolation surfacique théorique en fonction du facteur de forme

Si l'on compare avec la littérature des composites conducteurs en surface, Audoit et al. [9], avec des feuillets d'argent à facteur de forme modéré ($10 < \xi < 30$), ont déterminé un seuil de percolation volumique de 5,9 % avec $t = 1,6$ et surfacique de 6,9 % avec $t = 1,3$. Lorsque le facteur de forme des particules diminue, l'écart entre les seuils augmente. Ce constat est confirmé par une étude théorique de Favier et al. [6] qui ont observé le même comportement.

Dans notre étude, les fils submicroniques à haut facteur de forme, intervenant dans le volume, limitent la différence entre les seuils de percolation volumique et surfacique.

La conductivité est mesurée en surface, mais en réalité, l'ensemble du volume du revêtement, dans son épaisseur, participe au phénomène de conduction. La valeur de conductivité de surface mesurée présente un écart par rapport à la théorie liée à la conductivité en volume.

Sur la Figure 57, la loi de percolation au-dessus du seuil de percolation est linéaire. Les paramètres sont $t = 2,5 \pm 0,1$ et $\sigma_0 = 2 \cdot 10^2 \text{ S.Sqr}$. Les valeurs de l'exposant dimensionnel pour un système en 2D se situent entre 1,1 et 1,3. Dans notre étude, la valeur de t est au-dessus de cette gamme. Elle est identique à celle obtenue en volumique. Audoit et al. ont des valeurs expérimentales d'exposant critique t cohérentes avec les valeurs théoriques. Elle diminuent lors du passage d'un système 3D à 2D avec des feuillets d'argent. Dans notre étude, les AgNWs faussent aussi la valeur de dimensionnalité du système 2D.

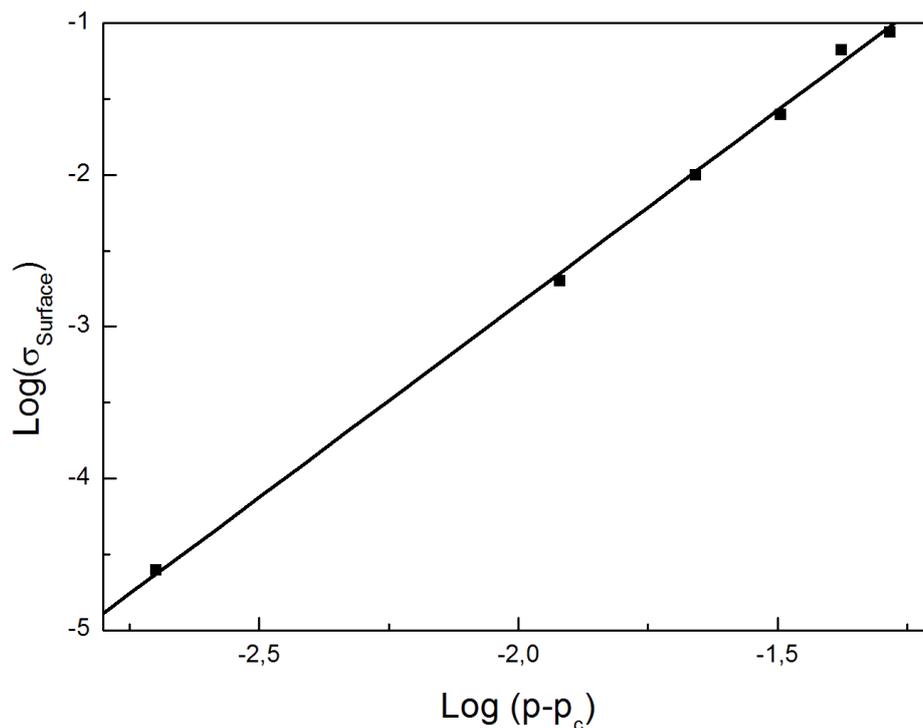


Figure 57 : Comportement critique de la conductivité électrique surfacique

V. Discussion

A. Facteur de forme apparent

Le facteur de forme apparent est défini comme le facteur de forme effectif des particules dans le revêtement, lié aux propriétés mécaniques et électriques obtenues.

1. Approche mécanique

La Figure 58 reporte les valeurs du module conservatif du composite normalisé au module du PU en fonction de la fraction volumique de fils submicroniques sur le plateau caoutchoutique ($T\alpha + 80^\circ \text{C}$). Les valeurs expérimentales sont comparées aux modèles de Kerner [131] et d'Halpin-Tsai modifié. Le modèle de Kerner est utilisé pour des particules supposées sphériques ($\xi \approx 1$) et dispersées aléatoirement.

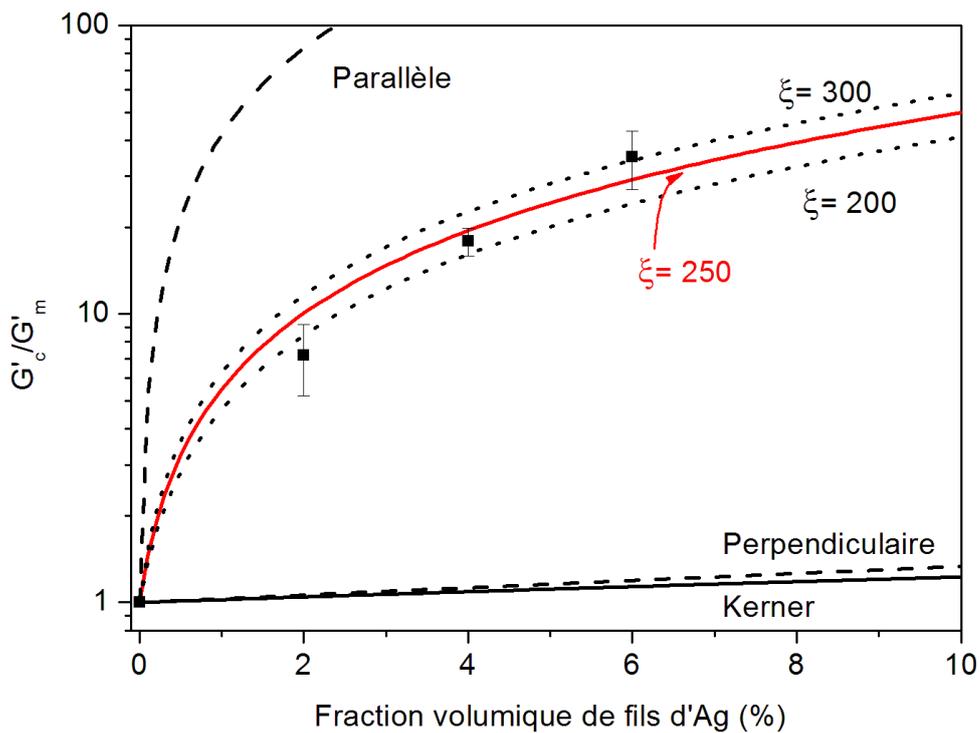


Figure 58 : Module conservatif G' des composites PU/AgNWs à $T\alpha + 80^\circ \text{C}$ normalisé au module du PU en fonction de la fraction volumique des fils d'argent. Comparaison avec les modèles de Kerner et d'Halpin-Tsai

Le modèle d'Halpin-Tsai modifié (cf. Chapitre 1) permet de mieux décrire le comportement mécanique des composites en incluant l'effet du facteur de forme des particules. Ce modèle est

représenté sur la Figure 58, ainsi que la configuration purement parallèle et perpendiculaire des fils submicroniques d'argent par rapport à la contrainte mécanique. Il est aussi mis en évidence pour différents facteurs de forme dans une orientation aléatoire des fils en 3D.

Le comportement mécanique du revêtement se rapproche du modèle d'Halpin-Tsai pour un facteur de forme de l'ordre de 200 et ne correspond pas au modèle de Kerner qui est particulièrement bien adapté pour des particules sphériques. Les fils submicroniques d'argent présentent une orientation aléatoire en 3D dans les revêtements PU/AgNWs. Le facteur de forme apparent mécaniquement des fils est proche de la moyenne des deux limites, i.e. $\xi = 250$. Ce facteur de forme est cohérent avec celui déterminé par microscopie et analyse statistique ($\xi = 220$).

2. Approche électrique

Le facteur de forme apparent électriquement peut être déterminé par l'approche du volume exclu développée par Balberg [3], [4] dans le cas de bâtonnets orientés de façon aléatoire et sans interactions. Sa relation relie le facteur de forme et le seuil de percolation volumique :

$$p_c \xi = 0,7 \quad (61)$$

Le seuil de percolation volumique expérimental ($p_c = 0,6$ % en volume) est reporté sur la Figure 59, ainsi que le modèle de Balberg. Le facteur de forme théorique obtenu $\xi_{\text{théo}} = 122$ est inférieur au facteur de forme expérimental $\xi_{\text{exp}} = 220$. Le raisonnement inverse permet d'évaluer le seuil de percolation théorique à partir du facteur de forme expérimental. La valeur théorique obtenue $p_c = 0,32$ % est inférieure au seuil de percolation expérimental.

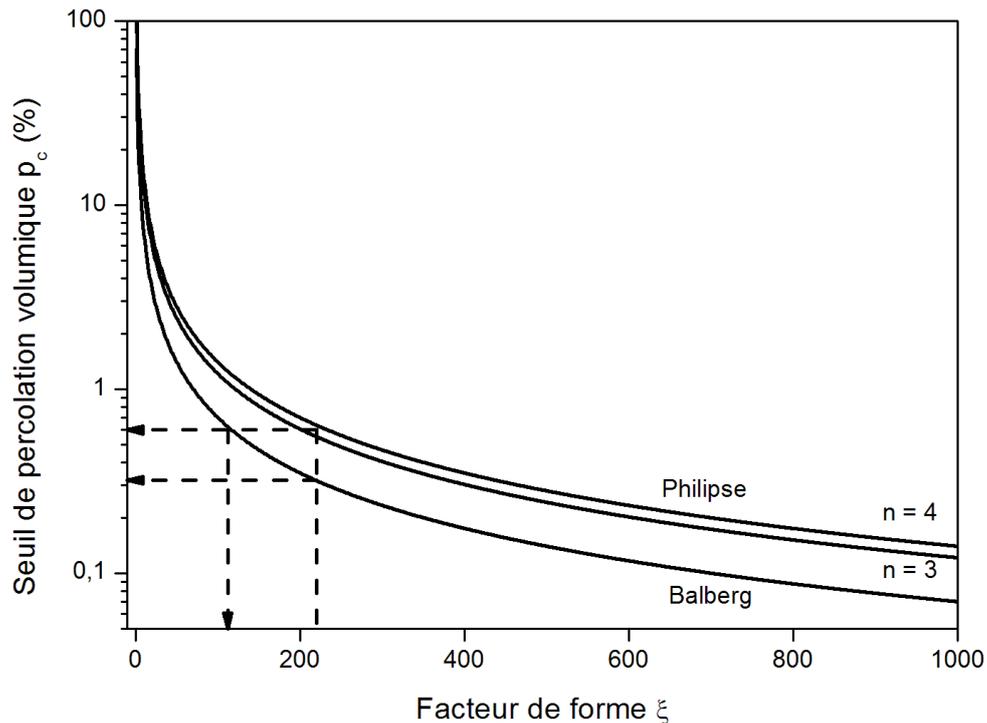


Figure 59 : Comparaison des paramètres de percolation électrique avec les modèles de Balberg et de Philipse ($n = 3$ et $n = 4$)

La différence entre les valeurs peut être expliquée par l'état de dispersion des fils d'argent dans la matrice PU. Des agrégats de fils parallèles entre eux peuvent être formés et ainsi créer des particules secondaires présentant un large diamètre apparent, ce qui diminue le facteur de forme apparent. Le modèle de Philipse [5] prend en compte ce phénomène d'agrégations formé de n particules à haut facteur de forme :

$$p_c \xi = 0,7\sqrt{n} \quad (62)$$

Le modèle est représenté sur la Figure 59 avec $n = 3$ et 4 . Avec un facteur de forme de 220 et un seuil de percolation de 0,6 %, le nombre de fils agrégés est compris entre 3 et 4. Rivière [126] a obtenu une valeur similaire de 3 avec des fils submicroniques d'argent dans du PEEK. Ce résultat explique la valeur de l'exposant dimensionnel t (2,5) qui est supérieure aux valeurs attendues pour un système 3D.

Le modèle de Balberg prend en compte le facteur de forme des particules orientées de façon aléatoire participant à l'amas infini. L'existence d'agrégats diminue le facteur de forme apparent et augmente la valeur du seuil de percolation. Ce modèle donne la limite basse du seuil de percolation en fonction du facteur de forme. La détermination du facteur de forme apparent

par une approche électrique est très sensible à la dispersion des particules, contrairement à l'approche mécanique. Cette différence vient du fait que la réponse mécanique du matériau est donnée par l'ensemble du volume de l'éprouvette, assimilable à une échelle macroscopique. Alors que la réponse électrique est déterminée par la création d'un amas infini, attribuable à une échelle microscopique des fils.

B. Adaptation du coefficient de dilatation et adhérence après cycles thermiques

L'adhérence des revêtements est un critère primordial afin de conserver les propriétés de surface conférées par ceux-ci. L'environnement spatial impose des variations en température allant de -180 à 165° C. Dans le cas d'une couche métallique déposée directement à la surface du substrat CFRP, la différence de dilatation thermique va créer, à l'interface, des contraintes mécaniques. Une décohésion de la couche métallique est alors observée. L'utilisation d'une matrice polymère faiblement chargée entre la couche métallique et le substrat CFRP doit compenser cette différence de dilatation.

La Figure 60 montre les différentes possibilités de contrainte en fonction des coefficients de dilatation pour un assemblage constitué de 3 couches. La couche 1 peut être assimilée au dépôt métallique, la couche 2 au revêtement PU/AgNWs et la couche 3 au substrat CFRP.

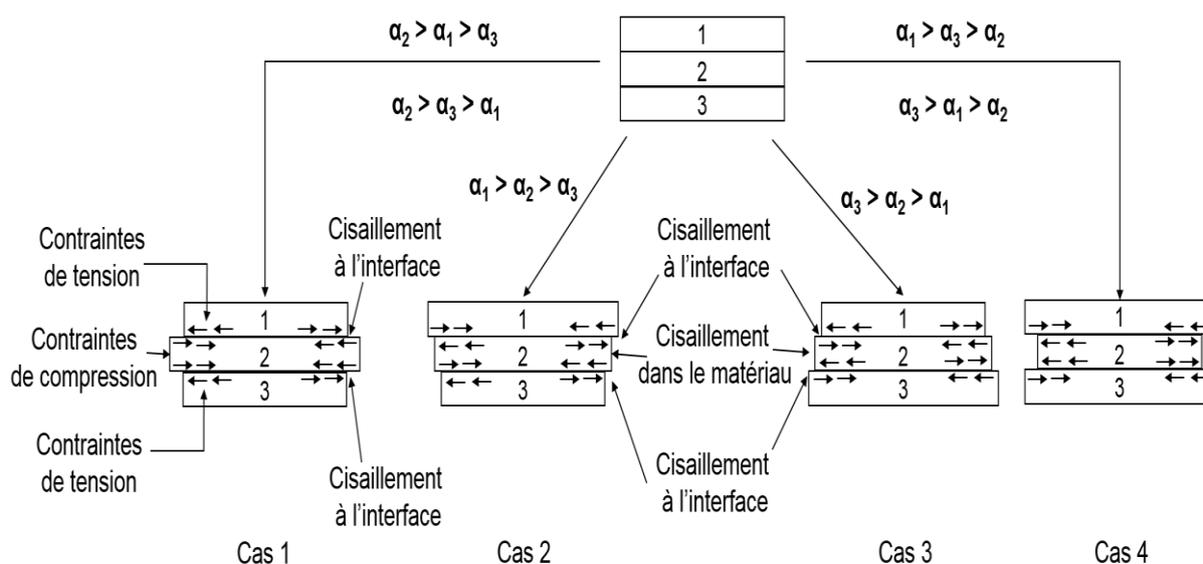


Figure 60 : Déformation d'un assemblage de 3 couches en fonction des coefficients de dilatation thermique

Dans le cas 1 et 4, quand le coefficient de dilatation du revêtement est supérieur ou inférieur aux deux autres couches (CFRP et métal), des contraintes de tension et de compression s'opposent aux interfaces, générant des contraintes de cisaillement. Le revêtement PU/AgNWs présente une bonne compatibilité avec le substrat CFRP (cf. Annexe 1), ce qui permet de maintenir l'adhérence même avec la présence de ces contraintes à l'interface. Dans le cas 2 et 3, le coefficient de dilatation est intermédiaire, ce qui provoque des contraintes de cisaillement supplémentaires au sein du revêtement PU/AgNWs. Le revêtement doit avoir un coefficient de dilatation supérieur ou inférieur aux deux autres couches pour limiter la formation de contraintes de cisaillement.

La déformation en fonction de la température est représentée pour le substrat CFRP, le revêtement PU/AgNWs de 0 à 6 % en volume et l'argent sur la Figure 61. Dans cette étude, l'argent constitue la couche métallique, réalisée par dépôt électrolytique. Les coefficients de dilatation thermique sont reportés sur le Tableau 6.

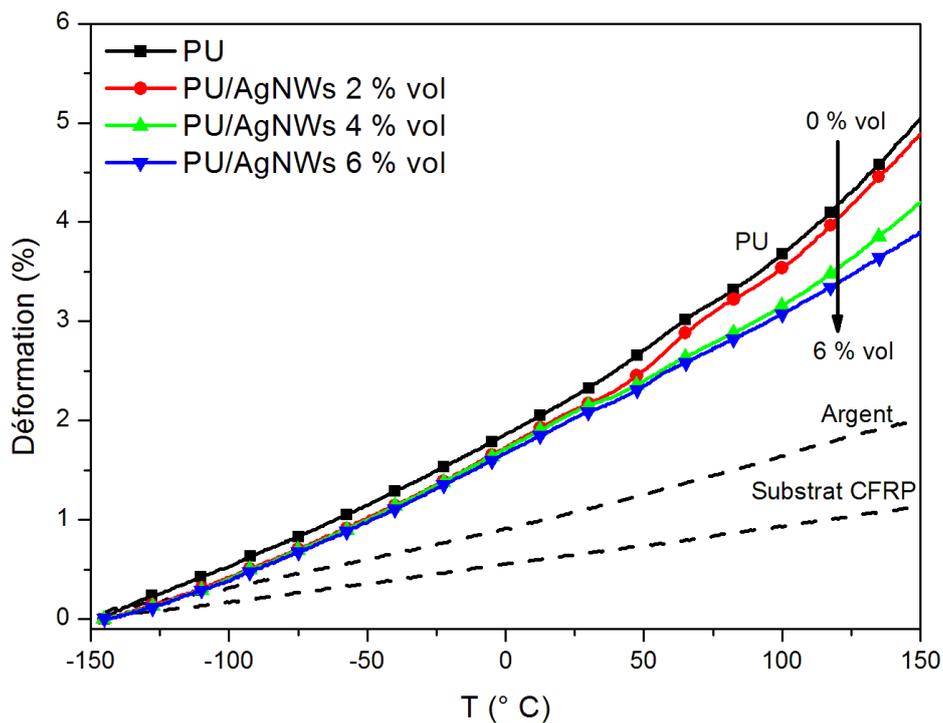


Figure 61 : Déformation en fonction de la température de la matrice PU, des composites PU/AgNWs, de l'argent massif et du substrat CFRP

		PU/AgNWs (% vol)					
		Argent	Substrat	0	2	4	6
		CFRP					
α (10^{-6} K^{-1})	$T < T_g$	59	38	132	130	131	128
	$T > T_g$	59	38	285	280	211	169

Tableau 6 : Coefficient de dilatation thermique pour l'argent, le substrat CFRP, la matrice PU et les composites PU/AgNWs

L'argent et le substrat CFRP ont un comportement linéaire sur toute la gamme de température. Le coefficient de dilatation thermique du PU et des composites PU/AgNWs présente deux coefficients en fonction de la température. La Figure 62 montre qu'à l'intersection de ces deux droites, la valeur de température est celle de la transition vitreuse (59° C) du PU. Lorsque la fraction volumique de fils d'argent augmente, la valeur à l'état vitreux est inchangée alors qu'elle est diminuée à l'état caoutchoutique. Les composites PU/AgNWs ont un coefficient de dilatation thermique supérieur à l'argent et au substrat CFRP. Leur déformation est plus importante en température, assimilable au cas 1 de la Figure 60.

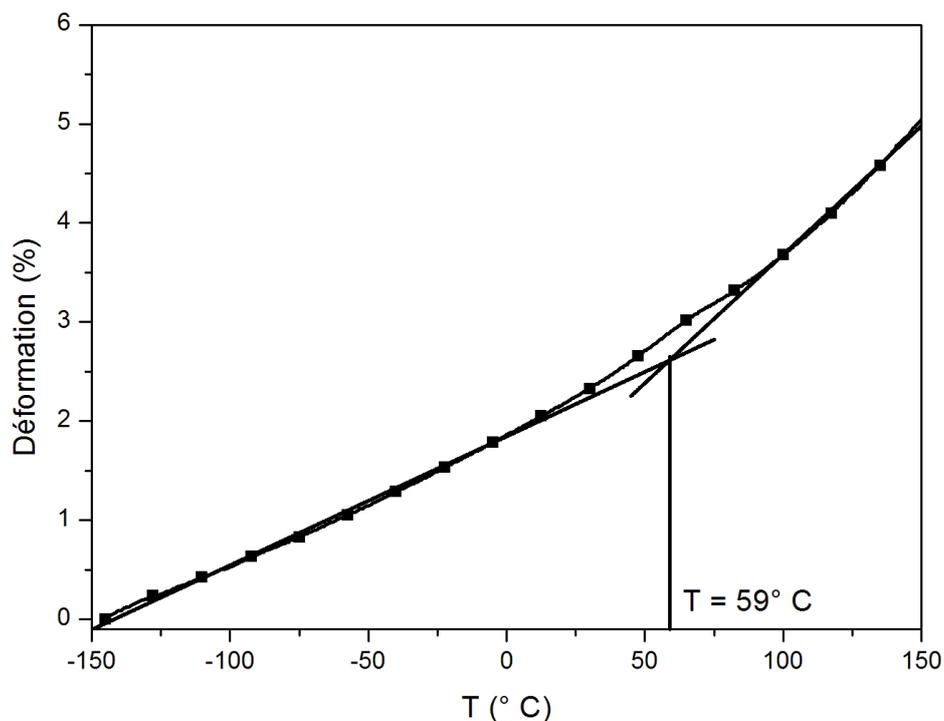


Figure 62 : Thermogramme de dilatométrie de la matrice PU

Cependant, le coefficient de dilatation seul ne suffit pas à la description de l'adaptation à la dilatation. Il est nécessaire d'étudier la complaisance.

Afin d'adapter les contraintes de cisaillement aux interfaces, le revêtement PU/AgNWs doit avoir une complaisance mécanique élevée. La complaisance conservative J' est reportée sur la Figure 63. Elle est calculée à partir de la partie conservative G' et dissipative G'' du module de cisaillement comme suivant :

$$J' = \frac{G'}{G'^2 + G''^2} \quad (63)$$

La complaisance conservative de la matrice PU est supérieure à celle de l'argent et du substrat sur toute la gamme de température. La valeur est de l'ordre de 10^{-9} Pa^{-1} à faible température et tend vers 10^{-6} Pa^{-1} à haute température. La complaisance diminue en insérant des fils submicroniques d'argent jusqu'à 6 % en volume. Le revêtement PU/AgNWs permet donc d'absorber les contraintes en adaptant les déformations induites par la dilatation thermique des différents matériaux (cas 1 de la Figure 60).

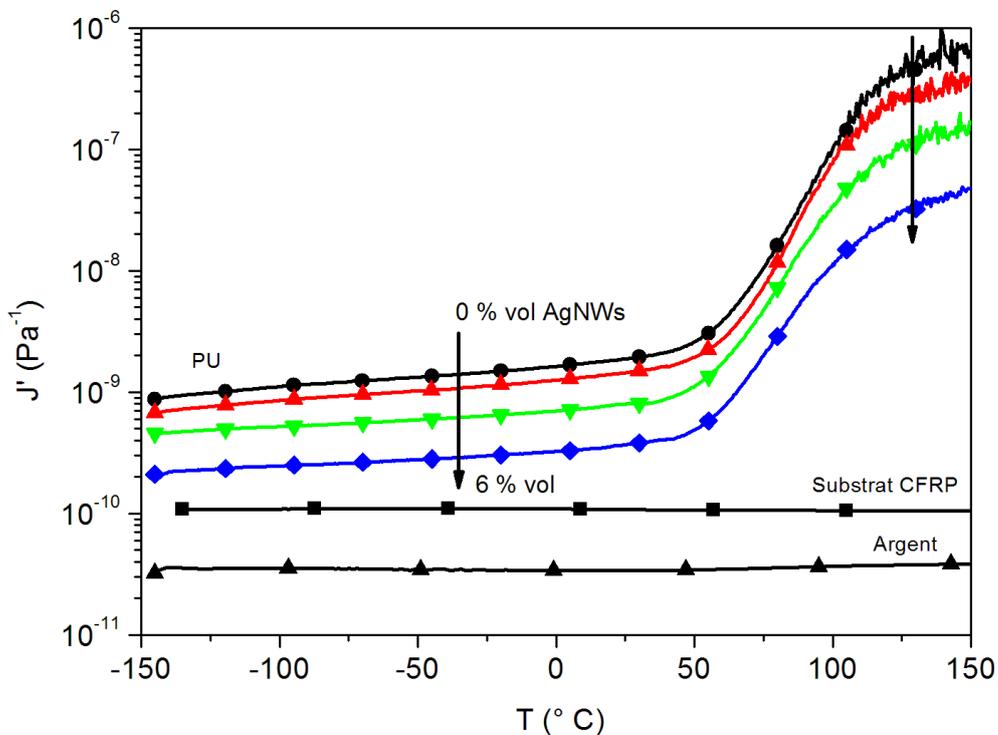


Figure 63 : Complaisance conservative J' de la matrice PU, de l'argent et du substrat en fonction de la température

Le vieillissement par cyclage thermique permet de simuler les contraintes de l'environnement spatial. Les échantillons sont soumis à 100 cycles allant de -185 à 165° C avec une rampe de 10° C/min et des temps de palier aux températures extrêmes de 15 min. La configuration substrat revêtu par du PU/AgNWs à 4 % en volume a été testée. Le critère d'adhérence, suite au vieillissement par cyclage thermique, est de 1.

La Figure 64 montre la surface du substrat CFRP revêtu suite au vieillissement par cyclage thermique. Le revêtement conducteur ne présente aucune altération (cloques, décollements, fissurations, ...). En insert, le test d'adhérence au quadrillage scotch. La classe d'adhérence est de 1 suivant la norme ISO2409. La matrice PU remplit alors parfaitement son rôle en s'adaptant suivant la déformation en température du substrat CFRP.

Le test d'adhérence après vieillissement confirme les résultats obtenus par ACD et en SDD (cf. Annexe 3). Le vieillissement n'a pas d'influence sur la structure physique ni sur les modes de relaxation de la matrice PU.

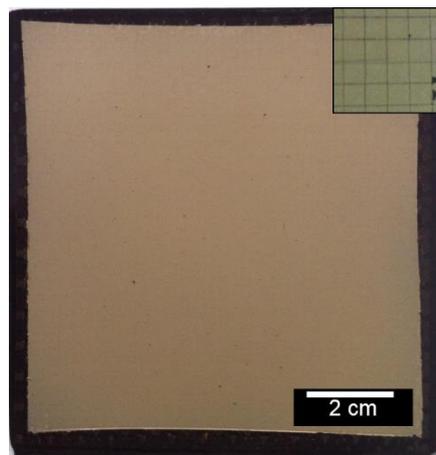


Figure 64 : Substrat CFRP revêtu par du PU/AgNWs à 4 % en volume suite au vieillissement par cyclage thermique ; En insert, le test d'adhérence au quadrillage scotch

VI. Conclusion du chapitre

Les propriétés thermiques, mécaniques et électriques des composites PU/AgNWs sont exposées dans ce chapitre. La température de dégradation des composites est augmentée mais la structure physique et la position en température des modes de relaxation de la matrice PU sont inchangés. Le module conservatif est fortement augmenté par la présence des fils. Par le modèle d'Halpin-Tsai modifié, le facteur de forme apparent, défini comme le facteur de forme effectif des

AgNWs dans le revêtement, est proche de la valeur déduite de l'analyse statistique par microscopie. L'approche électrique est plus sensible à la formation d'agrégats dans le revêtement. La réponse mécanique du matériau permet de caractériser le composite à l'échelle macroscopique, alors que la réponse électrique à une échelle microscopique. Par les résultats issus du modèle d'Halpin-Tsai ainsi que l'exposant critique, les AgNWs sont orientés de façon aléatoire en 3D dans le revêtement.

L'étude de la dilatation thermique a permis de déterminer que la matrice PU, même chargée de fils submicroniques d'argent, absorbe les contraintes mécaniques et garantit une bonne adhérence suite à un vieillissement accéléré par cyclages thermiques.

Les seuils de percolation électrique sont inférieurs à 1 % vol en volume et en surface. Ce qui permet d'obtenir des revêtements conducteurs PU/AgNWs faiblement chargés et de pouvoir réaliser l'électrodéposition à sa surface.

Chapitre 5 : Elaboration du dépôt électrolytique : application au blindage électromagnétique

Ce chapitre traite de l'élaboration et la détermination des paramètres optimaux du dépôt électrolytique. Puis, l'efficacité de blindage est caractérisée suivant différentes configurations.

I. Dépôt électrolytique

A. Dispositif

L'électrodéposition est une technique permettant de réaliser des dépôts métalliques. Le principe est de réduire des ions métalliques présents en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat conducteur. La démarche de cette étude est de rendre ce procédé possible sur une surface isolante ou de mauvaise conductivité de surface telle que les CFRP. Dans notre cas, nous réalisons un dépôt électrolytique d'argent afin de déterminer les paramètres optimaux pour déposer sur le revêtement PU/AgNWs (Figure 65). La température du bain électrolytique est fixée à 50° C.

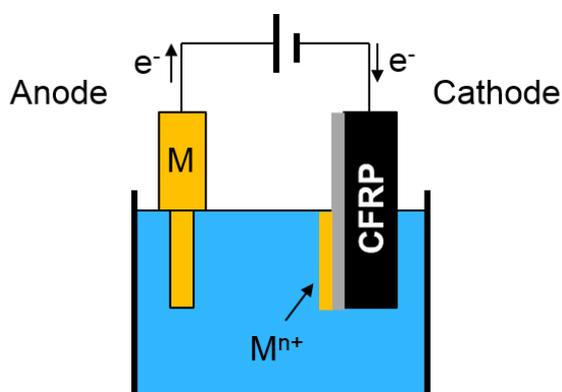


Figure 65 : Représentation schématique du dispositif de dépôt électrolytique

A l'électrode de travail (cathode) se produit la demi-réaction suivante :



Le bain électrolytique utilisé a été élaboré dans les travaux de thèse de Lonjon [7] en s'inspirant des travaux pour déposer de l'or [132], [133]. Ce mélange thiosulfate-sulfite permet de complexer les ions argent afin d'éviter qu'ils se réduisent de façon spontanée hors du dépôt.

L'intérêt ici est de remplacer les cyanates, très utilisés dans l'industrie comme agent complexant, pour diminuer la toxicité vis-à-vis de l'environnement et de l'opérateur. Le bain électrolytique est tamponné avec de l'acide borique pour maintenir le pH entre 3 et 5, permettant d'éviter la précipitation d'hydroxyde au lieu du métal.

La densité de courant imposée est un paramètre primordial. Elle est directement liée à la vitesse de dépôt. L'influence de ce paramètre est étudiée au cours de ce chapitre afin de déterminer la gamme de densité de courant acceptable pour réaliser le dépôt.

B. Contrôle des propriétés mécaniques du substrat CFRP

Le traitement électrolytique ne doit pas modifier les propriétés mécaniques du substrat CFRP. L'étude suivante montre les résultats obtenus par analyse mécanique dynamique (Figure 66).

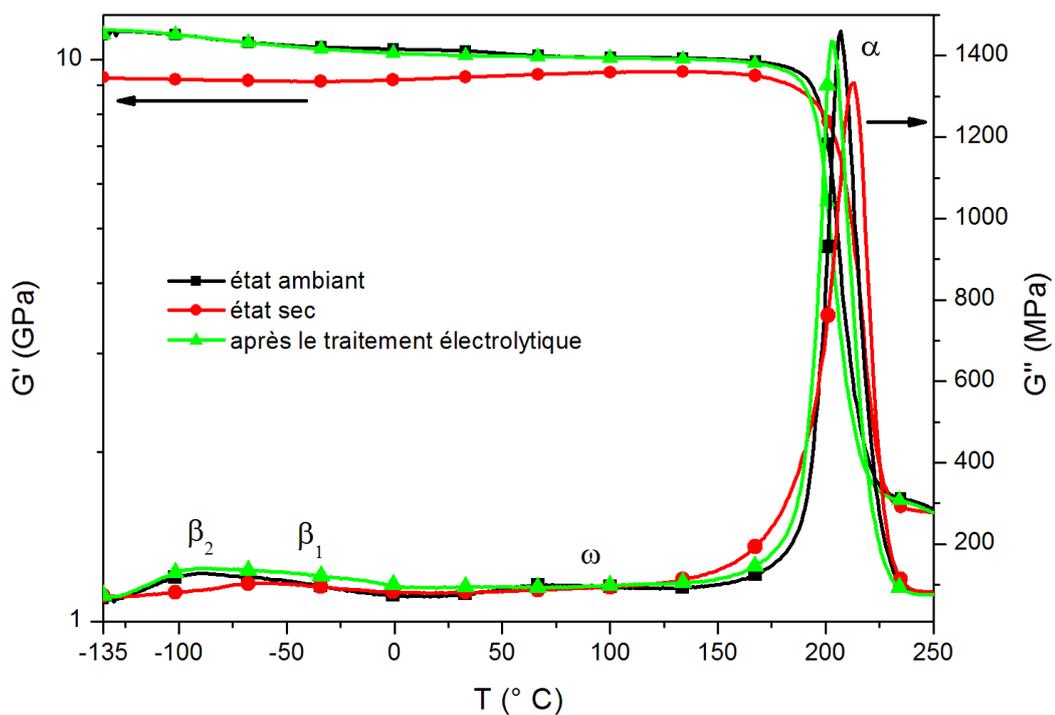


Figure 66 : Modules mécaniques conservatif G' et dissipatif G'' de cisaillement du substrat CFRP à l'état ambiant, sec et après le dépôt électrolytique

Des essais avant le traitement électrolytique ont été effectués sur des échantillons à l'état ambiant et sec. Les échantillons ont été séchés in situ dans la cellule de mesure.

A très basse température, le module conservatif G' sur le plateau vitreux est de l'ordre de 11 GPa à l'état ambiant et de 9 GPa à l'état sec. Cet écart est relatif à l'eau liée qui augmente la

valeur du module [134]. A haute température, la valeur du plateau caoutchoutique est inchangée.

Sur le module dissipatif G'' à l'état ambiant, quatre modes de relaxation sont identifiés : β_1 , β_2 , ω et α . Le mode β_1 est lié à la mobilité des groupements hydroxyéthylamine similaire à la mobilité des groupements hydroxyéther dans les systèmes à base de résine époxyde de type DGEBA [134]–[136]. Ce mode est caractérisé par une large distribution en température qui peut être dû à l'existence de plusieurs types de segments hydroxyéthylamine ayant des mobilités différentes [137]–[139] et/ou par la contribution des groupes diphénylméthane [136], [139], [140]. L'hydratation n'influe pas sur la position et l'intensité du mode β_1 . Le mode β_2 disparaît quand le substrat CFRP est sec. Ce mode est associé à des molécules d'eau en interaction avec les groupements hydroxyéthylamine. Le mode ω est attribué à la mobilité hétérogène du réseau par des segments de chaîne n'ayant pas réagi ou de façon incomplète [134]. Ce mode n'est pas influencé par la présence d'eau. Le mode principal α , manifestation mécanique de la transition vitreuse, est décalé vers les basses températures par rapport à l'état sec, i.e. caractéristique d'un phénomène de plastification [141].

Suite au traitement électrolytique, les valeurs du module conservatif G' et dissipatif G'' sont similaires à celles obtenues avec des échantillons à l'état ambiant. Les propriétés mécaniques sont conservées après le dépôt électrolytique.

C. Influence de la densité de courant

L'effet de la densité de courant a été évalué sur l'adhérence du dépôt d'argent obtenue. Les substrats CFRP ont été revêtus d'une couche de PU/AgNWs chargé à 4 % en volume. Les temps de traitement ont été ajustés pour obtenir des dépôts d'argent iso-épaisseurs (entre 10 et 20 μm). La Figure 67 présente l'adhérence, selon la norme ISO 2409, en fonction de la densité de courant.

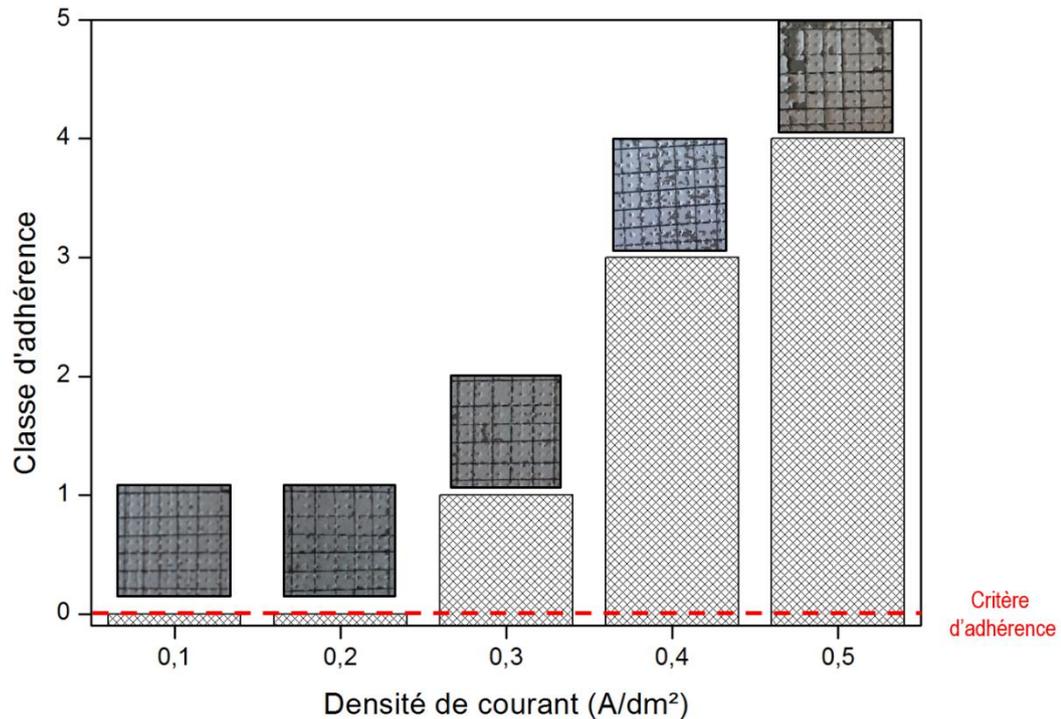


Figure 67 : Adhérence du dépôt électrolytique d'argent en fonction de la densité de courant sur le revêtement PU/AgNWs à 4 % vol

Jusqu'à 0,2 A/dm^2 , la classe d'adhérence est de 0 correspondant à une adhérence maximale. Pour des densités de courant plus élevées, l'adhérence du dépôt est altérée. La décohésion augmente avec la densité de courant.

L'observation au MEB de la surface du revêtement PU/AgNWs à 4 % en volume et sous le dépôt électrolytique d'argent avec une densité de courant de 0,5 A/dm^2 est reportée sur la Figure 68. Avec une telle densité de courant appliquée, une partie du dépôt métallique est présent sur le scotch après le test d'adhérence. Il est donc aisé d'observer l'interface métallique qui était en contact avec le revêtement conducteur.

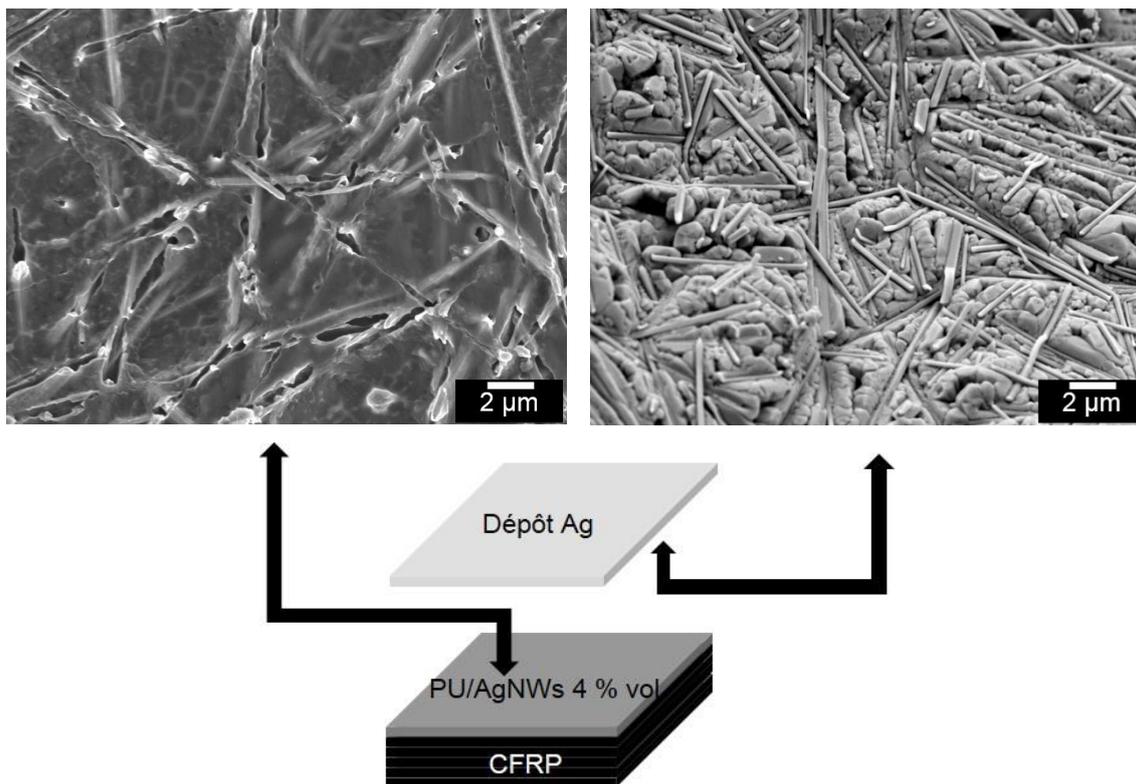


Figure 68 : Image MEB de la surface du revêtement PU/AgNWs à 4 % en volume (à gauche) et sous le dépôt électrolytique d'argent (à droite) pour une densité de courant de 0,5 A/dm²

A la surface du revêtement (à gauche), nous pouvons constater l’empreinte des fils submicroniques dans la matrice polyuréthane. Nous retrouvons ces fils dans le dépôt électrolytique (à droite) lorsqu’on observe sous ce dépôt. A haute densité de courant, l’adhérence est altérée. Les fils submicroniques d’argent ne tiennent plus dans la matrice PU. Nous nous sommes intéressés à la compréhension de ce phénomène dans la partie discussion de ce chapitre. Dans la suite de ces travaux, nous avons choisi de réaliser des dépôts électrolytiques avec une densité de courant de 0,1 A/dm² pour assurer une bonne reproductibilité de l’adhérence du dépôt électrolytique.

D. Limite d’électrodéposition

A faible fraction volumique, le revêtement PU/AgNWs est conducteur, permettant de réaliser l’électrodéposition. Un dépôt métallique uniforme est obtenu à condition de former un réseau conducteur régulier en surface à l’échelle microscopique. L’espace inter-fils est donc un paramètre important. Cet espace est directement lié à la quantité de fils dispersée dans la matrice.

Des dépôts électrolytiques ont été réalisés sur des revêtements en fonction du pourcentage volumique de fils submicroniques d'argent (Figure 69) avec une densité de courant de 0,1 A/dm² pendant 2 h. Pour un taux volumique de 0,7 %, compris entre le seuil de percolation volumique (0,6 %) et surfacique (0,8 %), il n'y a pas de dépôt d'argent en surface. A ce taux, la totalité des AgNWs dans l'épaisseur n'interviennent pas sur la totalité de la surface. A partir de 1 %, des germes sont observés à la surface. Ces germes croissent et coalescent pour former des petits amas, lorsqu'ils sont proches les uns des autres. Pour des taux volumiques plus importants, ces amas sont d'autant plus importants à la surface par l'augmentation du nombre de germes. Ces germes sont créés à la surface des fils d'argent. La densité de germes est alors proportionnelle au pourcentage volumique d'AgNWs. A partir de 3 %, la surface est totalement recouverte par le dépôt d'argent. Ce taux volumique d'AgNWs est alors considéré comme étant la limite minimale afin d'obtenir des dépôts uniformes et homogènes à la surface. Avec des fractions volumiques plus importantes, un dépôt uniforme est aussi obtenu en surface. Dans ces travaux, pour assurer une reproductibilité du dépôt électrolytique, les revêtements sont chargés à 4 % en volume.

A un même taux de charge, la densité de courant influe sur la vitesse de dépôt mais aussi sur la microstructure du revêtement. A haute densité de courant, la germination est privilégiée. Ces germes sont de plus en plus nombreux et la croissance va diminuer pour tendre, d'un point de vue macroscopique, à un dépôt lisse et brillant. Mais à partir d'une certaine densité de courant, les dépôts deviennent spongieux ou caviteux. Quand la densité de courant est faible, la germination devient moins importante ce qui entraîne la présence de gros cristaux. Le dépôt présente alors une multitude de facettes de direction différente, comme sur la Figure 69, ce qui donne un aspect plus mat.

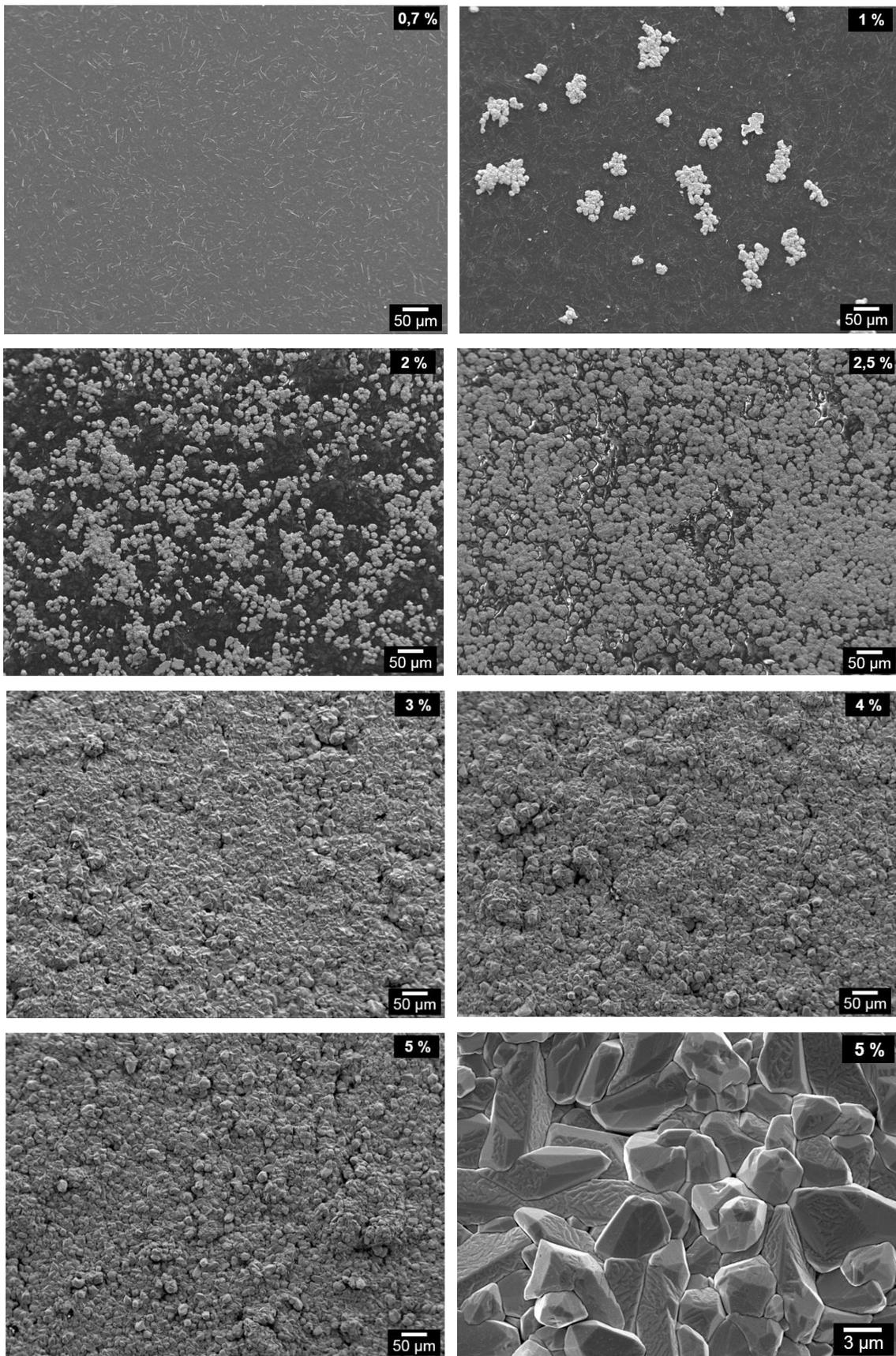


Figure 69 : Influence de la fraction volumique d'AgNWs sur la formation du dépôt électrolytique

E. Epaisseur du dépôt

L'épaisseur du dépôt a été étudiée pour des taux d'AgNWs supérieurs à la limite d'électrodéposition (Figure 70) avec une densité de courant de $0,1 \text{ A/dm}^2$ pendant 2 h.

Nous n'observons pas d'évolution de l'épaisseur en augmentant la fraction volumique d'AgNWs de 3 à 6 %. A partir du moment où un réseau conducteur régulier à la surface est formé, le métal se dépose sur la totalité de la surface. L'épaississement du dépôt métallique devient donc indépendant du taux volumique d'AgNWs. Il est seulement piloté par la valeur de la densité de courant.

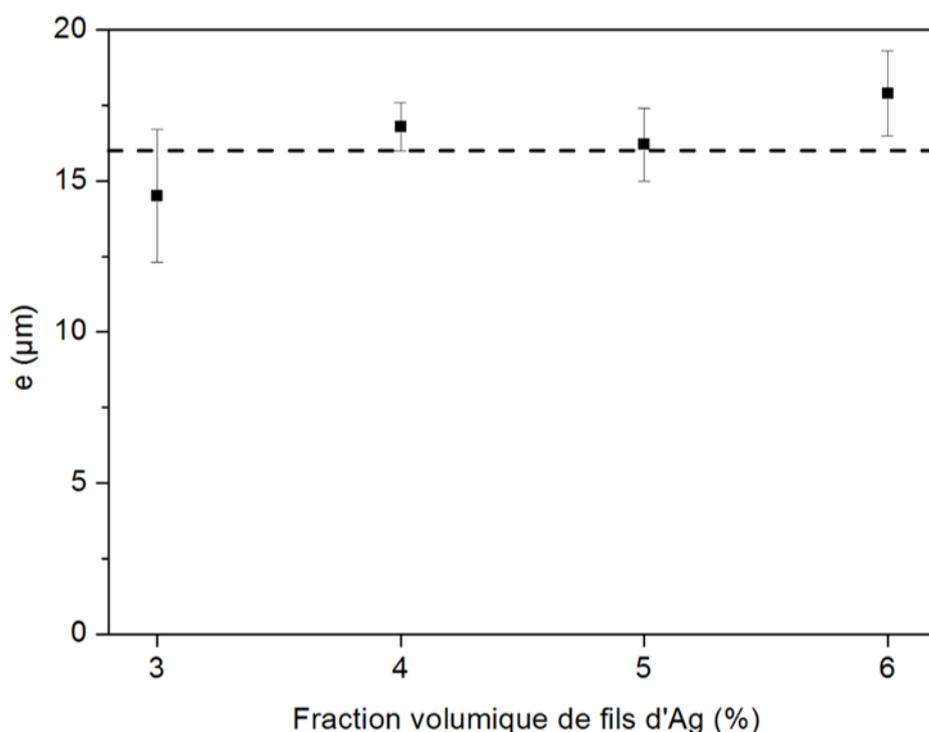


Figure 70 : Influence de la fraction volumique d'argent sur l'épaisseur du dépôt électrolytique à $0,1 \text{ A/dm}^2$ pendant 2 h

Sur des revêtements PU/AgNWs chargé à 4 % en volume, une cinétique de croissance du dépôt électrolytique d'argent a été étudiée avec une densité de courant de $0,1 \text{ A/dm}^2$ (Figure 71). La croissance est linéaire et la vitesse est de l'ordre de $7 \mu\text{m/h}$. La littérature montre qu'il faut une épaisseur de 5 à $10 \mu\text{m}$ [40] pour obtenir un blindage électromagnétique supérieur à 90 dB dans le domaine des hautes fréquences proche de 1 GHz. Ce critère est atteint à partir de 45 min de traitement électrolytique.

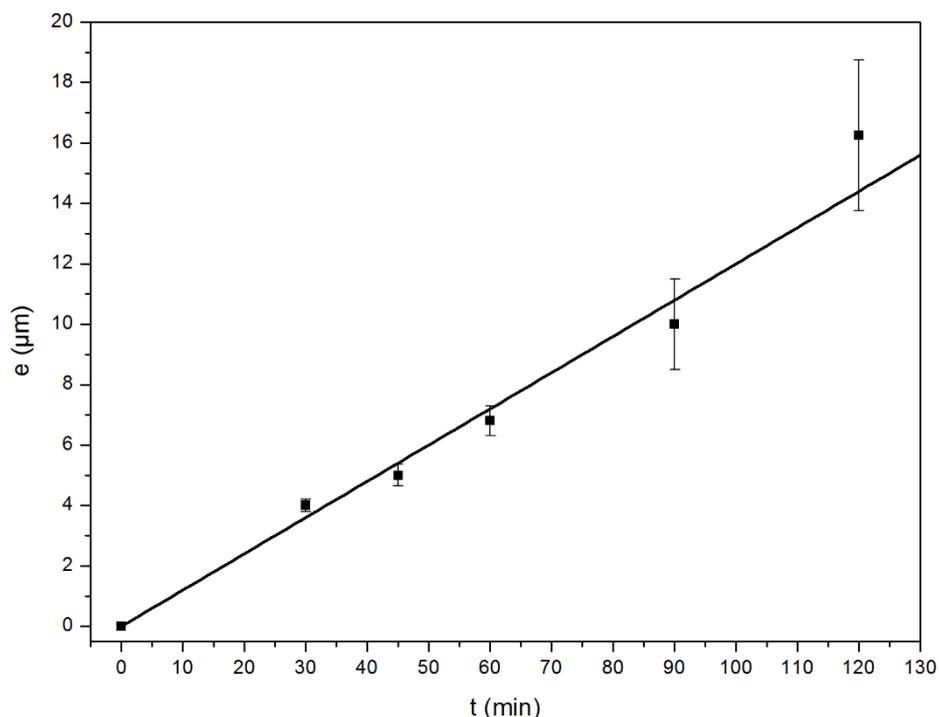


Figure 71 : Cinétique de croissance du dépôt électrolytique d'argent

F. Chocs thermiques : adhérence du dépôt électrolytique

Afin de confirmer les résultats précédents (cf. Chapitre 4) sur la capacité du revêtement PU/AgNWs à venir compenser les contraintes mécaniques induites par la différence de coefficient de dilatation du substrat CFRP et de la couche métallique, nous avons mesuré l'adhérence suite à deux chocs thermiques successifs (Figure 72).

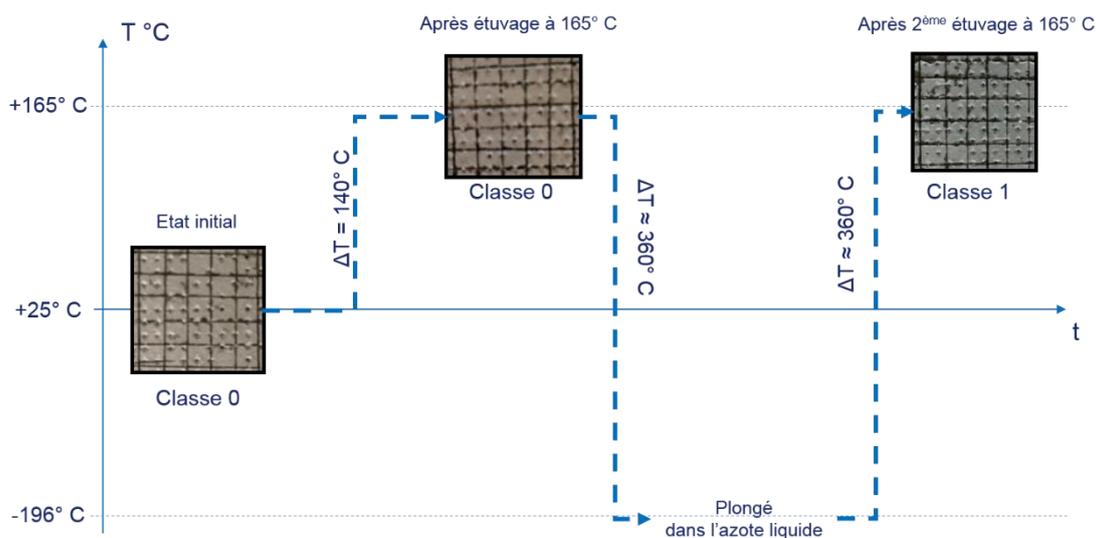


Figure 72 : Adhérence du dépôt électrolytique à l'état initial et suite à deux chocs thermiques

Suite aux traitements électrolytiques sur des revêtements PU/AgNWs chargé à 4 % en volume, le dépôt présente une excellente adhérence (classe 0) comme vu précédemment avec une densité de courant de 0,1 A/dm². Suite à une élévation de température de 140° C, l'adhérence est toujours maintenue.

Les chocs thermiques sont des procédés plus drastiques que les cyclages thermiques puisque la rampe en température est nettement supérieure. Le temps estimé entre deux valeurs extrêmes de température est d'environ 1 min. Les températures maximales choisies sont équivalentes à celles du cyclage thermique (-180 à 165° C) dans le domaine spatial. Le système a subi deux chocs thermiques successifs en descente et en montée en température avec une variation de température de 360° C à chaque fois. Après ces deux vieillissements accélérés, l'adhérence du dépôt est de classe 1. La matrice PU adapte la différence de coefficient de dilatation du substrat CFRP et du dépôt d'argent en absorbant les contraintes mécaniques générées. Sa complaisance élastique supérieure par rapport aux deux autres constituants (cf. Chapitre 4) et le maintien de sa ductilité avec des taux d'AgNWs inférieurs à 5 % en volume [66] est favorable à la tenue du dépôt.

II. Blindage électromagnétique

A. Perméabilité magnétique

Une approche discriminante, couche par couche, a été privilégiée afin de comprendre le rôle de chacune vis-à-vis du blindage électromagnétique. Nous nous sommes intéressés à la perméabilité magnétique relative de chaque couche sur la gamme de fréquence accessible 10^6 à 10^9 Hz (Figure 73).

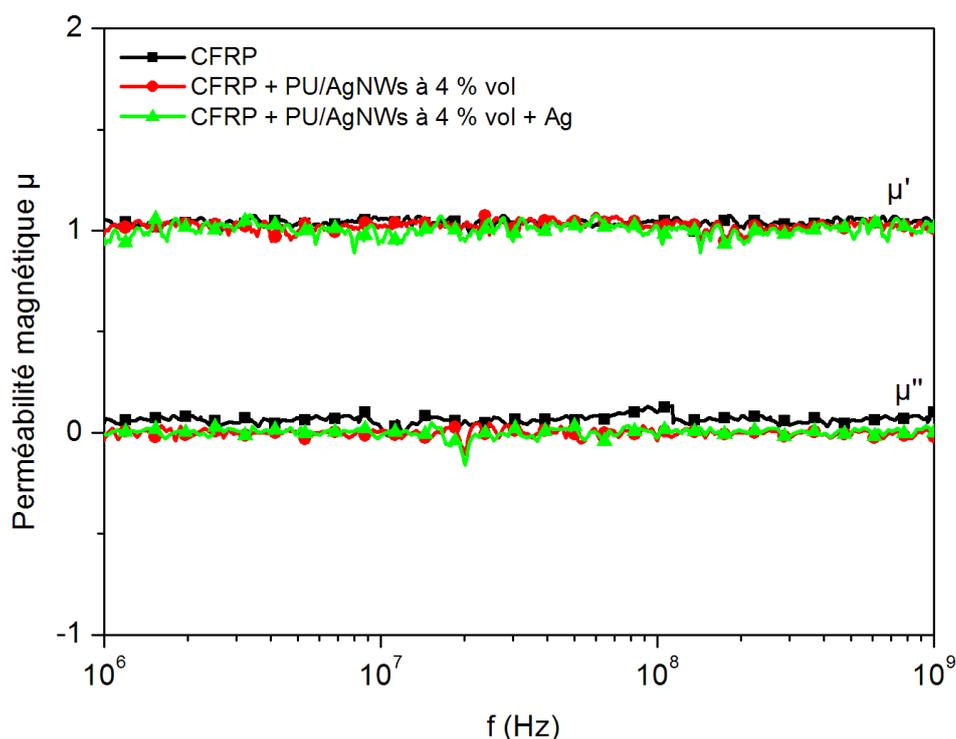


Figure 73 : Perméabilité magnétique du CFRP, CFRP revêtu et électrodéposé en fonction de la fréquence

La perméabilité magnétique relative conservatrice μ' est égale à 1 et dissipative μ'' à 0 pour le CFRP, le CFRP revêtu et électrodéposé d'une couche d'argent. Ce comportement a déjà été observé dans la littérature pour le carbone [142] et l'argent [143]. Chaque constituant est non magnétique et ne présente pas d'impuretés magnétiques. L'efficacité de blindage sera seulement régie par la conductivité électrique des échantillons, en considérant qu'il n'y ait pas de fuites.

B. Efficacité de blindage avec le joint conducteur

Les essais d'efficacité de blindage sont présentés sur la Figure 74 sur la gamme de fréquence allant de 1 à 26 GHz. L'objectif (90 dB) y est reporté. Le substrat CFRP a une atténuation inférieure qui décroît de façon linéaire sur toute la gamme de fréquence. Ce comportement en fréquence est connu dans la littérature pour des grilles [78]. Le CFRP étant constitué de tissus de carbone, la mesure de l'efficacité de blindage est comparée à un modèle de grillage, illuminé par une onde plane :

$$SE = 20 \log\left(\frac{\lambda}{2g}\right) \quad (65)$$

Avec g l'espacement entre deux fils du grillage. Sur la Figure 74, les résultats sont cohérents sur l'ensemble de la plage de fréquence pour $g = 20 \mu\text{m}$. Le substrat CFRP est composé de 5 plis de tissu de carbone de l'ordre de $100 \mu\text{m}$ chacun et les fibres de carbone sont constitués de 6000 filaments de $7 \mu\text{m}$ de diamètre. L'espacement équivalent obtenu est du même ordre de grandeur. Le comportement en fréquence du CFRP est donc assimilable à un grillage de $20 \mu\text{m}$ de maille.

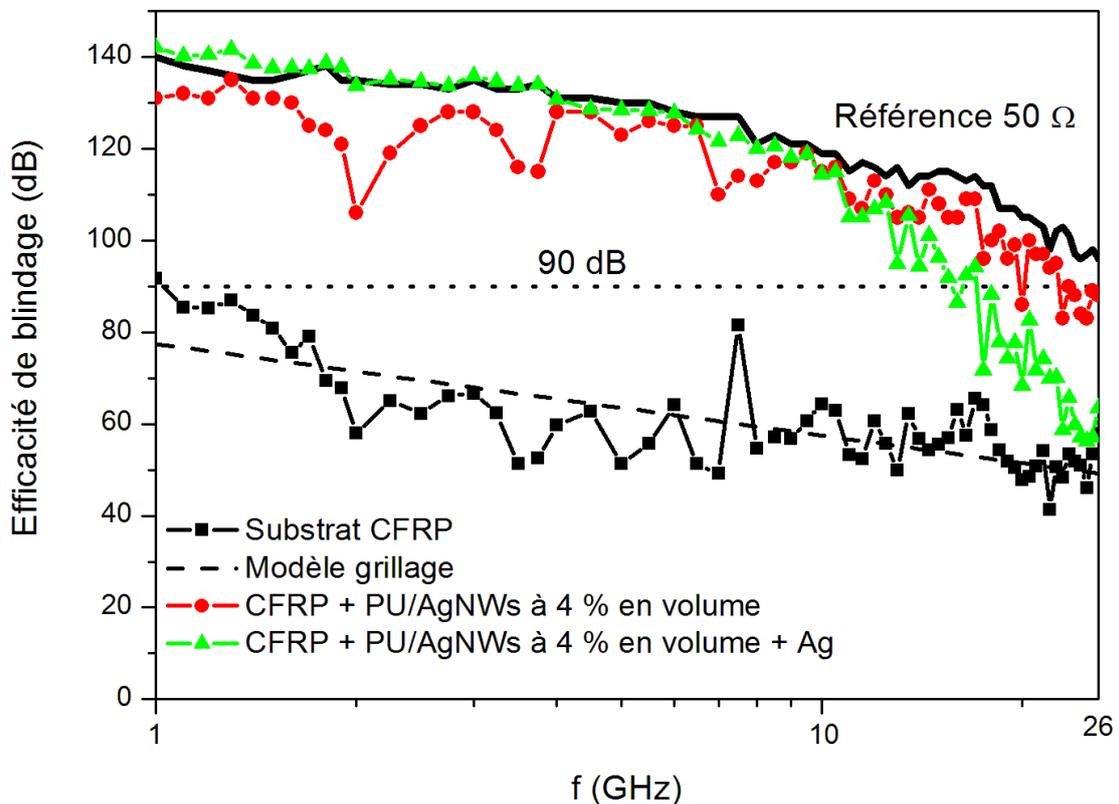


Figure 74 : Efficacité de blindage des différentes configurations

Le substrat CFRP revêtu du PU/AgNWs chargé à 4 % en volume présente une efficacité de blindage supérieure à 90 dB jusqu'à 20 GHz. Des pics de perte d'efficacité de blindage sont observés pour certaines fréquences comme par exemple à 2 GHz, visible aussi sur le CFRP non revêtu. Ce phénomène apparaît quand le boîtier est assimilable à une cavité résonante à une fréquence donnée. Ainsi, l'onde transmise dans le boîtier est amplifiée et l'efficacité de blindage diminue.

Avec le dépôt d'argent en surface, l'efficacité de blindage est confondue avec la référence de 50 Ω jusqu'à 10 GHz. Une perte linéaire s'en suit pour atteindre, aux alentours des 26 GHz, des efficacités de blindage équivalentes au CFRP non revêtu. Ce comportement est assimilable à une fuite. A l'aide d'une antenne portative, nous avons pu détecter cette fuite sur un coin de la plaque. Comme le montre la Figure 75, la surface présente des irrégularités. Le substrat CFRP possède, de base, un manque de polyépoxy au niveau de l'intersection des fibres de carbone (cf. Chapitre 2), d'où l'apparition de ces irrégularités de surface, assimilable à des trous. Lors de la projection par pistolet pneumatique, le revêtement conducteur ne couvre pas la totalité dans ces trous par des effets de bord ou même par l'agent démoulant toujours présent. Le dépôt électrolytique se formant là où la surface est conductrice, des manques peuvent être présents sur les bords des trous et ainsi générer des fuites pour l'onde électromagnétique. Les auréoles sont dues à la présence de ces irrégularités de surface après le dépôt métallique. L'électrolyte du bain resse à travers ces trous et forment ces auréoles. Des essais complémentaires ont été réalisés avec des échantillons CFRP électrodéposés d'or présentant moins d'irrégularités de surface. Les résultats sont présentés dans la partie discussion de ce chapitre.

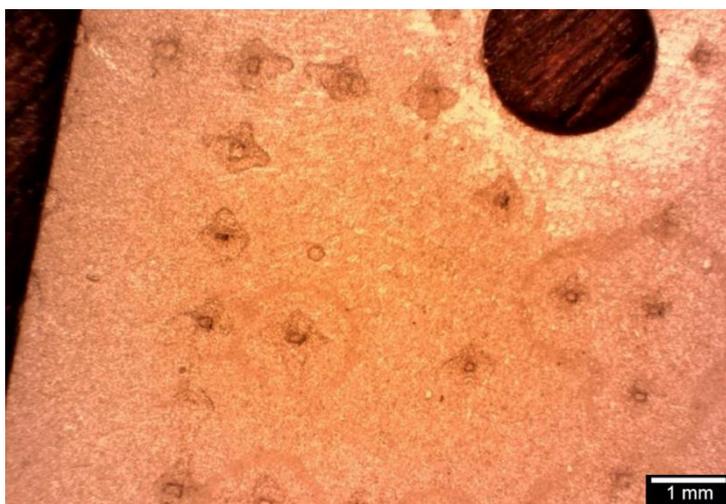


Figure 75 : Surface de l'échantillon CFRP revêtu de PU/AgNWs à 4 % en volume et électrodéposé d'argent

C. Efficacité de blindage sans le joint conducteur

Afin de confirmer l'importance du joint conducteur, des essais sans le joint conducteur ont permis d'obtenir l'efficacité de blindage des fuites générées. Les mesures sont représentées sur la Figure 76.

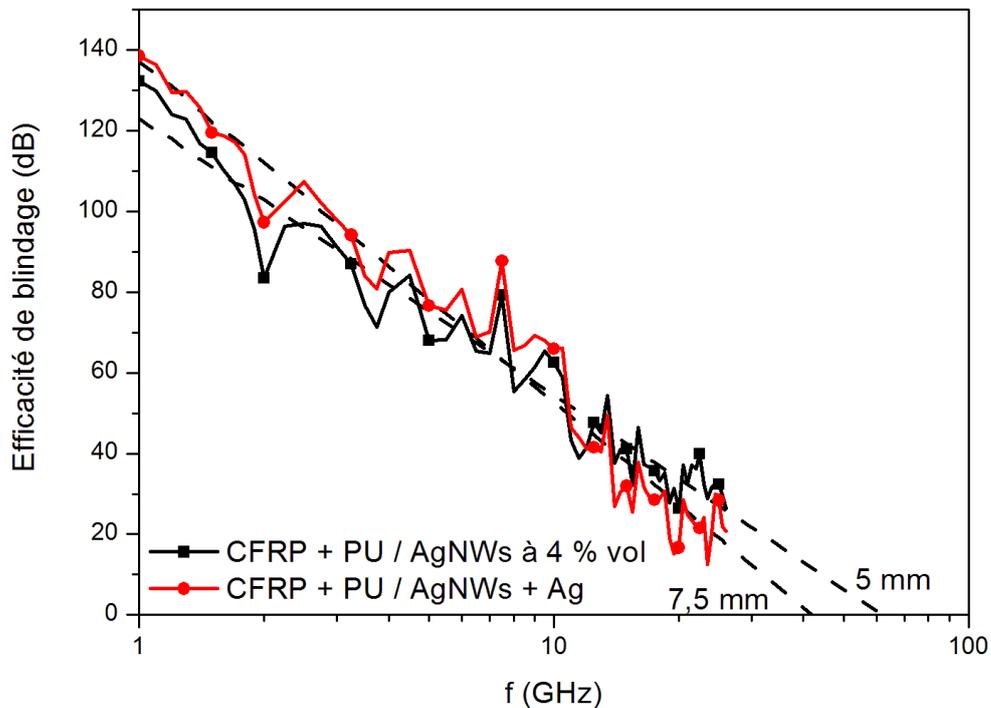


Figure 76 : Efficacité de blindage sans le joint conducteur du CFRP revêtu avec ou sans la finition argent

L'efficacité de blindage diminue de façon linéaire lorsque la fréquence augmente, cela étant lié au phénomène de pénétration de l'onde électromagnétique par les ouvertures au niveau de la jonction entre la plaque de CFRP et le boîtier. L'atténuation vaut 0 dB quand la longueur maximale de l'ouverture est égale à $\lambda/2$. Nous obtenons une longueur comprise entre 5 et 7,5 mm. Ces valeurs sont cohérentes en considérant l'espacement entre deux vis qui est de 18 mm. Le phénomène de fuite EM est générée par le défaut de planéité des deux surfaces en contact entre le substrat CFRP et le boîtier. La présence du joint conducteur est nécessaire pour pallier à ce problème. Le comportement de sa conductivité électrique en fréquence sera discuté.

III. Discussion

A. Influence de la densité de courant

Afin de comprendre l'effet de la non adhérence du dépôt d'argent à haute densité de courant qui se traduit par une décohésion des fils d'argent de la matrice PU, nous avons étudié la densité de courant réelle vue par les AgNWs. La densité de courant J dépend du courant appliqué A et de la surface du conducteur S :

$$J = \frac{A}{S} \quad (66)$$

Les lignes de courant sont focalisées sur les objets conducteurs. La totalité de la surface du revêtement ne peut pas être prise en compte dans le calcul de la densité de courant. Ici, nous devons considérer que la surface réelle est celle occupée par les fils d'argent S_{Ag} .

Après analyse des images MEB à l'aide du logiciel ImageJ, nous avons déterminé la surface S_{Ag} par rapport à la surface totale du revêtement en fonction de la fraction volumique (Figure 77). L'augmentation est linéaire pour des revêtements chargés jusqu'à 6 % en volume. Les fils d'Ag occupent une surface inférieure à 20 % pour ces faibles taux volumiques.

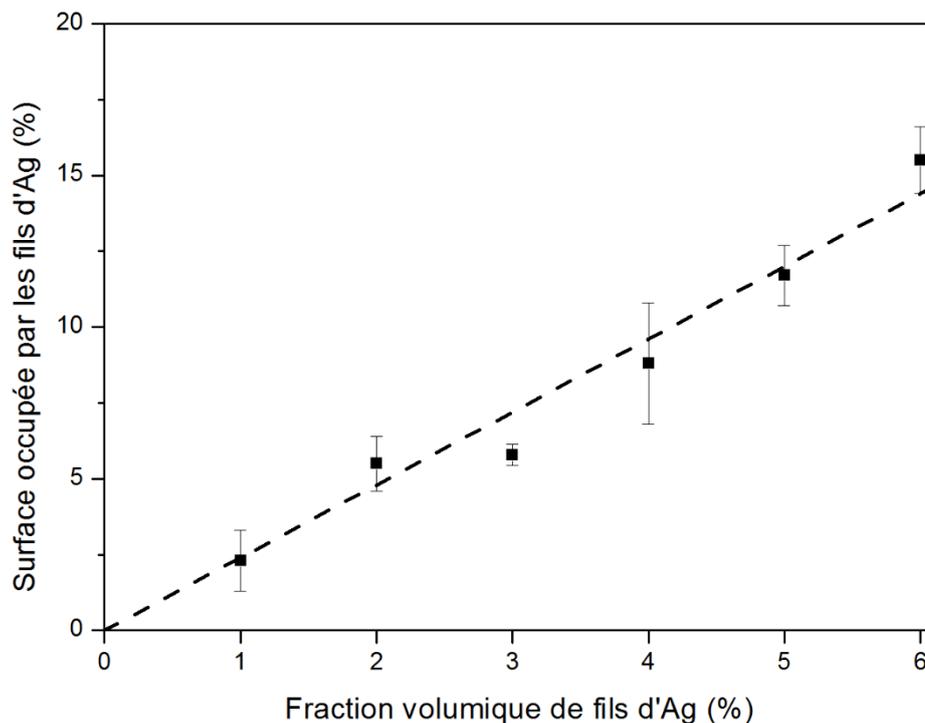


Figure 77 : Surface occupée par les fils d'Ag en fonction de la fraction volumique d'AgNWs

En connaissant la relation entre la surface S_{Ag} et la fraction volumique à l'aide de la Figure 77, nous pouvons exprimer la densité de courant apparente en fonction de la fraction volumique d'AgNWs pour différentes densités de courant appliquées (Figure 78).

Pour une densité de courant appliquée donnée, la densité apparente augmente drastiquement lorsque la fraction volumique diminue. Les densités de courant appliquées en galvanoplastie, courante sur métal, sont de l'ordre de 0,5 à 1 A/dm² pour des dépôts électrolytiques. A titre d'exemple avec ces densités, sur un revêtement chargé à 4 % en volume, la densité de courant apparente atteint les 5 à 10 A/dm². Ces hautes densités provoquent à l'interface fils d'argent/matrice PU un échauffement conduisant à une brûlure du polymère qui altère le maintien du fils. Lors du test d'adhérence, les fils en surface sont alors séparés de la matrice PU et partent avec le dépôt électrolytique, n'ayant plus d'interactions avec la matrice PU.

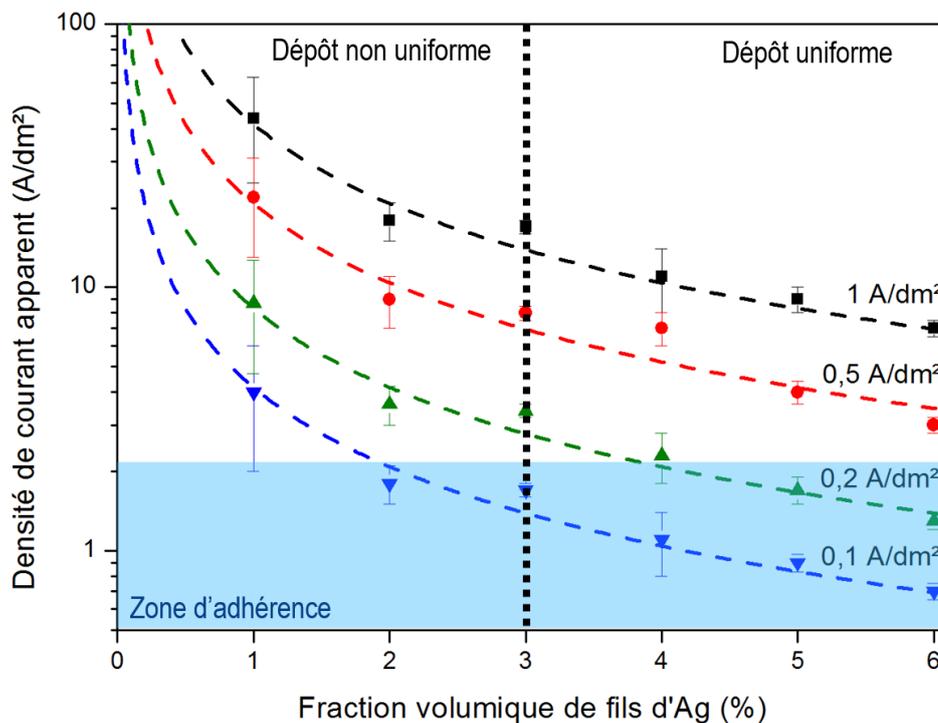


Figure 78 : Densités de courant apparentes en fonction de la fraction volumique d'Ag pour différentes densités de courant appliquées

Avec des densités de courant appliquées maximales de 0,2 A/dm² pour un revêtement chargé de 4 % en volume d'AgNWs, les densités de courant apparentes sont équivalentes ou inférieures aux valeurs de densité utilisées en industrie. L'interface n'est pas altérée et une excellente adhérence du dépôt est obtenue.

En reportant les résultats de limite d'électrodéposition permettant d'avoir un dépôt uniforme, nous obtenons un abaque des paramètres optimaux (Figure 78) pour avoir un dépôt électrolytique adhérent sur un revêtement PU en fonction du taux volumiques d'AgNWs.

B. Effet de peau : influence de la forme des particules conductrices

La conductivité en fonction de la fréquence a été étudiée pour le joint silicone (Figure 79). Ce joint en silicone chargé en particules de cuivre argentées est commercialisé par GETELEC sous le nom de GT1000. Suite à une analyse par ATG sous azote, le pourcentage de particules est déterminé à 32 % en volume.

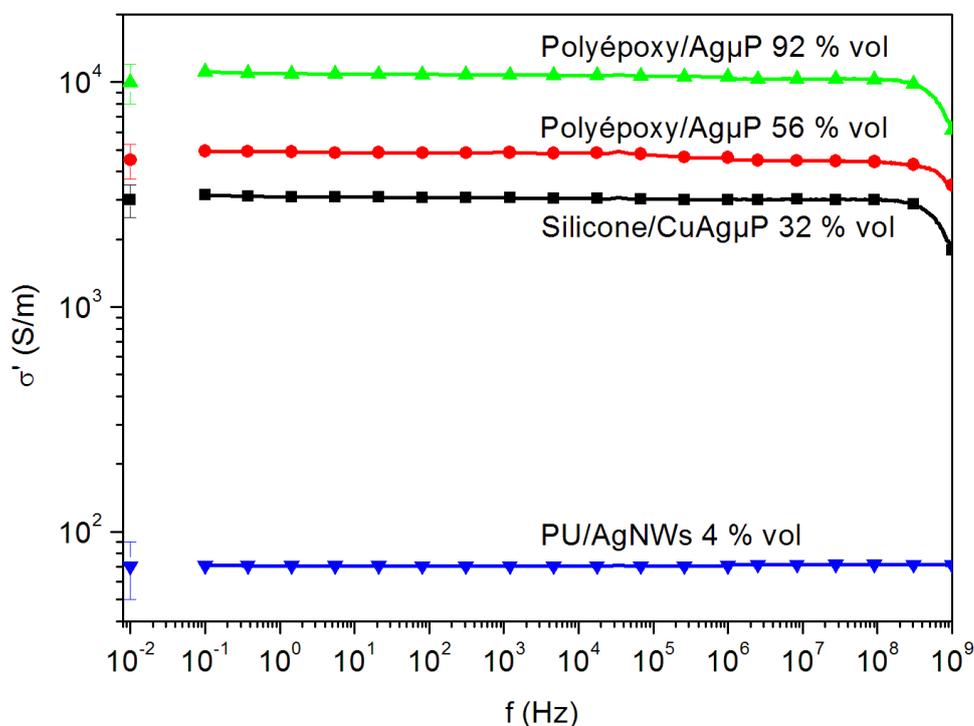


Figure 79 : Conductivité électrique en fonction de la fréquence pour le joint conducteur, des polyépoxy chargés de particules d'argent et du revêtement PU/AgNWs à 4 % en volume

La conductivité électrique du joint est de l'ordre de 3.10^3 S.m^{-1} sur la gamme de fréquence. A partir de 0,2 GHz, la conductivité électrique chute. Ce comportement a déjà été observé dans des composites chargés de particule conductrice [143], [144]. A des fréquences élevées, la densité de courant n'est pas répartie sur la totalité de la section transversale, elle se concentre à la surface du conducteur. Ce phénomène d'effet de peau augmente la résistance, et donc diminue la conductivité électrique. Sur la Figure 80 (à gauche), la tranche du joint est observée. Nous pouvons voir une grande distribution de taille entre les particules, allant de 1 à 50 μm .

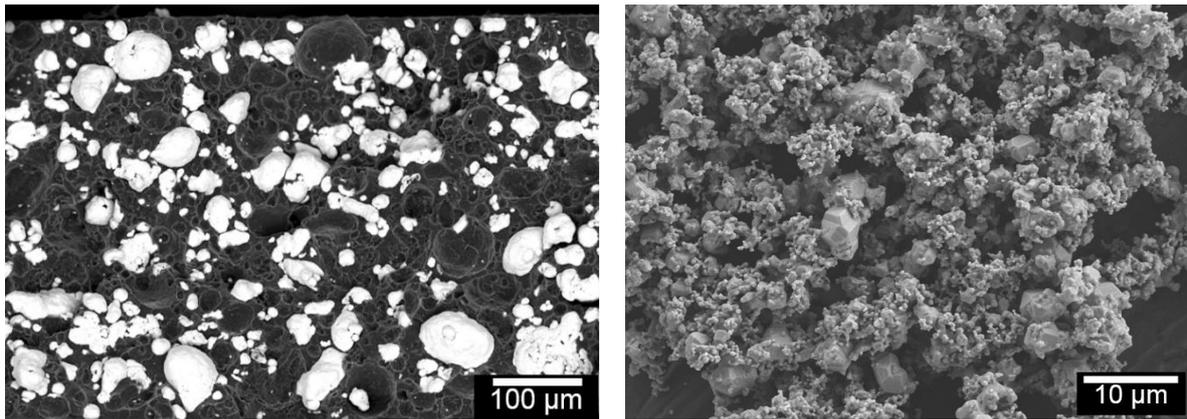


Figure 80 : Image MEB de la tranche du joint conducteur (à gauche) et des particules d'argent utilisées pour les composites polyépoxy/AgµP (à droite)

Afin de confirmer ce phénomène d'effet de peau, nous avons réalisé des composites à matrice polyépoxy chargés de particules de 2 à 3 µm (Figure 80 à droite) de chez Aldrich avec des taux volumiques différents (vérifiés par ATG) : 56 et 92 % en volume. Sur la Figure 79, le niveau de conductivité électrique atteint est supérieur mais le comportement est similaire à haute fréquence. L'effet de peau se produit à la surface des particules conductrices. Pour utiliser la totalité de la section transversale, la taille de la charge doit être comparable ou inférieure à la profondeur de la peau. Par conséquent, des particules conductrices de 1 µm ou moins sont généralement utilisées [143], mais la dispersion est plus difficile lorsque la taille diminue. Sur la Figure 79, le comportement de la conductivité du revêtement PU/AgNWs chargé à 4 % en volume est reporté. Certes avec ce faible taux volumique, le niveau de conductivité électrique est plus bas mais la conductivité reste constante sur toute la gamme de fréquence.

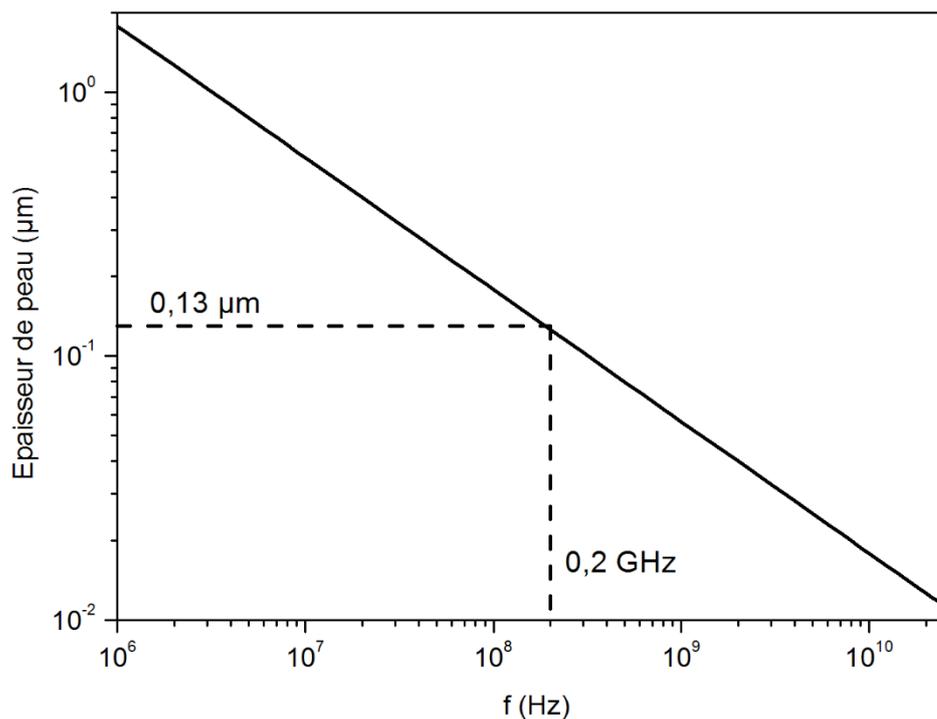


Figure 81 : Epaisseur de peau de l'argent en fonction de la fréquence

En utilisant l'équation 24, l'épaisseur de peau peut être exprimée en fonction de la fréquence dans le cas de l'argent (Figure 81). A 0,2 GHz, début de la chute de la conductivité électrique, l'épaisseur de peau obtenue est de 0,13 μm . Cette valeur est inférieure à la taille des particules conductrices du joint conducteur et des composites polyépoxy. Le phénomène d'effet de peau se produit alors à la surface de ces particules à haute fréquence. Dans le cas des fils d'Ag, le diamètre moyen est de l'ordre de 0,2 μm . La section est donc du même ordre de grandeur, ce qui semblerait indiquer que l'écoulement des charges peut être effectuée dans une grande partie de celle-ci et maintenir la conductivité électrique sur toute la gamme de fréquence.

C. Comparaison de l'efficacité de blindage entre un capot d'aluminium et le substrat CFRP électrodéposés d'or

L'efficacité de blindage du capot d'aluminium et du substrat CFRP revêtus avec une finition or est reportée sur la Figure 82. Les deux échantillons ont été électrodéposés par la gamme de traitement de TAS. L'épaisseur de la couche d'or obtenue est d'environ 3 μm .

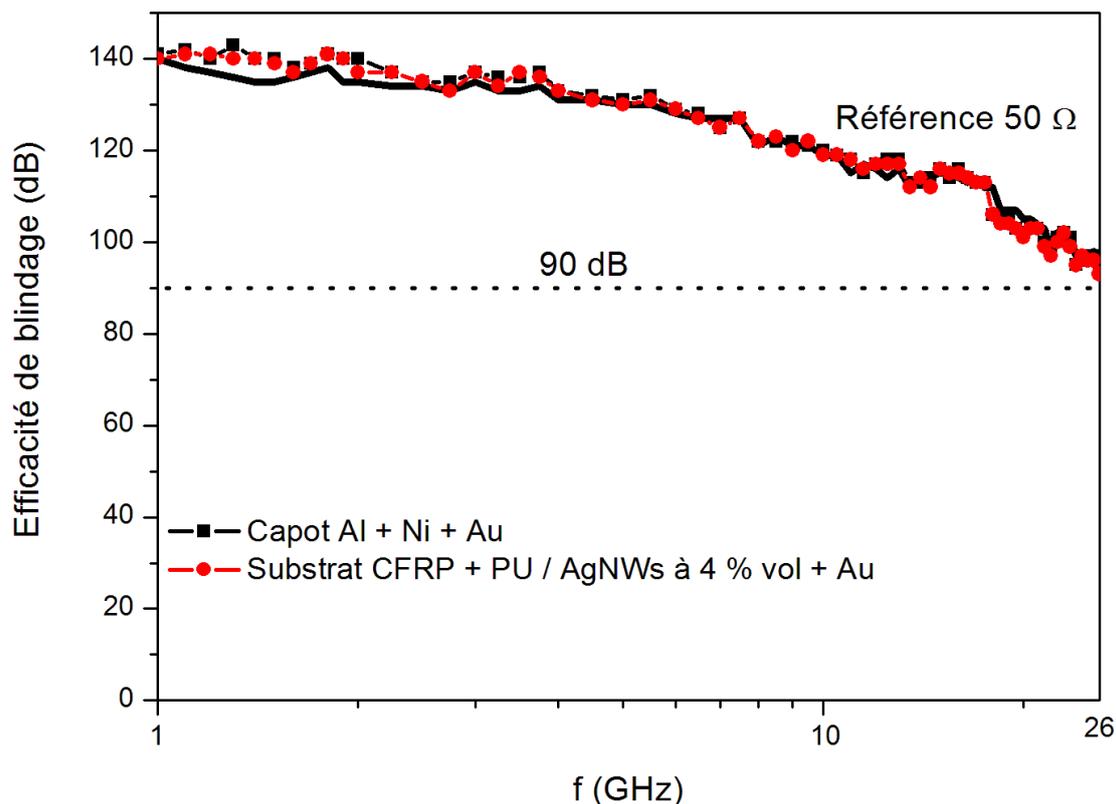


Figure 82 : Comparaison de l'efficacité de blindage entre un capot aluminium revêtu d'une couche de nickel et d'or sur les deux faces et un capot CFRP revêtu du PU/AgNWs à 4% vol et électrodéposé d'or sur une seule face

Le capot d'aluminium est électrodéposé sur les deux faces, alors que le substrat CFRP sur une seule face. Les deux échantillons présentent une efficacité de blindage confondue avec la référence de 50 Ω sur toute la gamme de fréquence. Le substrat CFRP, présentant cette fois-ci des irrégularités de surface moins importantes, ne montre pas de fuite. L'efficacité de blindage est régie par la couche d'or à la surface. La conductivité électrique de l'or ($4,5 \cdot 10^7 \text{ S.m}^{-1}$) et l'argent ($6,3 \cdot 10^7 \text{ S.m}^{-1}$) sont du même ordre de grandeur. Il est fort probable que le blindage sans fuite est équivalent avec une finition d'argent. Cette expérience valide le concept d'un revêtement conducteur permettant une électrodéposition dans les meilleures conditions des CFRP.

IV. Conclusion du chapitre

L'élaboration et l'optimisation du dépôt électrolytique sont décrites dans ce chapitre. Un contrôle du module conservatif et dissipatif du substrat CFRP après le traitement électrolytique a permis de déterminer que les propriétés mécaniques sont conservées. La fraction volumique

minimale de charge est fixée à 3 %vol afin d'obtenir un dépôt métallique uniforme à la surface. La densité de courant est un paramètre primordial pour l'adhérence du dépôt sur le revêtement PU/AgNWs. Sous 0,2 A/dm² à 4 %vol, la couche métallique a une excellente adhérence à la surface. La croissance dans le temps du dépôt est linéaire et la vitesse est de l'ordre de 7 µm/h pour une densité de courant de 0,1 A/dm². Suite à des chocs thermiques, le revêtement PU/AgNWs encaisse bien les contraintes mécaniques et permet de maintenir une bonne adhérence. L'efficacité de blindage est supérieure à 90 dB pour des fréquences comprises entre 1 et 26 GHz.

Conclusion générale

La démarche originale développée dans cette étude a permis d'élaborer **un revêtement polyuréthane (PU) conducteur par l'insertion de fils submicroniques d'argent (AgNWs) pour réaliser un dépôt électrolytique** de métal à la surface des composites à matrice polymère thermodurcissable chargés fibre de carbone.

L'**utilisation des fils submicroniques d'argent obtenus en milieu polyol** permet d'obtenir une quantité de charges compatible avec la réalisation de revêtements conducteurs pour des applications industrielles. Le protocole d'élaboration est fiable et reproductible. Il produit des fils submicroniques d'argent avec un **facteur de forme moyen de 220**, déterminé par analyse statistique des images MEB. La nature des fils d'argent correspond à un compromis réaliste en termes de conductivité électrique et de résistance à l'oxydation.

Le choix d'une matrice polymère s'est naturellement orienté vers la famille des polyuréthanes qui propose une large variété de possibilités afin de sélectionner les diverses caractéristiques recherchées. Les propriétés physiques de la matrice PU ont été étudiées par différentes techniques d'analyse. Des mesures d'ATG ont démontré la **stabilité thermique du PU pour des applications spatiales**. Les modes de relaxation du PU ont été observés par spectroscopie diélectrique et par analyse mécanique dynamique. Nous avons déterminé que les modes de relaxation secondaires observés dans le PU γ , β et β_{sw} proviennent du polyol PHPMA. Une représentation de ces modes en diagramme d'Arrhenius a permis de constater **une corrélation entre les temps de relaxation issus de la SDD, de l'AMD et de l'ACD**.

Le dépôt du revêtement polyuréthane conducteur a été effectué par **projection au moyen d'un pistolet pneumatique**. Les observations MEB des différents composites PU/AgNWs présentent une bonne dispersion avec peu d'agrégats. Des mesures par ACD et AMD pour des échantillons chargés de 0 à 6 % vol ont démontré que **les fils n'impactaient pas la structure physique de la matrice PU**. Le module mécanique de cisaillement conservatif G' augmente avec la fraction volumique de fils d'argent. Cet effet est marqué de façon plus importante dans l'état caoutchoutique. **Un facteur de forme apparent mécanique de 250 a pu être estimé**. Cette valeur est en adéquation avec le résultat déduit de l'analyse statistique réalisée à partir d'observations de microscopie électronique.

L'étude de la conductivité électrique volumique du revêtement PU/AgNWs a permis d'obtenir un **très faible seuil de percolation d'environ 0,6 %vol**. Le niveau de conductivité mesuré au-delà de ce seuil de percolation est de l'ordre de 10^2 S.m^{-1} . La conductivité de surface suit également une loi de percolation, avec un seuil à 0,8 % en volume, largement inférieur à la valeur théorique de 2,6 %vol. Ce phénomène s'explique par le fait que les fils submicroniques forment un réseau percolant dans le volume du revêtement malgré sa faible épaisseur qui ne peut cependant pas être négligée. La conductivité de surface mesurée au-delà du seuil de percolation présente une valeur de 10^{-1} S.Sqr . Ce niveau de conductivité garantit la réalisation du dépôt électrolytique.

Différentes mesures de conductivité électrique en fonction des gammes de fréquence ont été réalisées sur différents composites conducteurs. **A hautes fréquences (1 GHz), le niveau de conductivité électrique reste constant** pour le revêtement PU/AgNWs à 4 %vol contrairement à ce qui est reporté dans la littérature pour des particules de faible facteur de forme microniques. Ce phénomène peut être lié à l'effet de peau. En effet, la valeur de celle-ci est constamment inférieure ou équivalente au diamètre des fils dans la gamme de fréquence étudiée, ce qui n'est pas le cas des particules microniques.

Après la vérification du maintien des propriétés mécaniques du CFRP, le dépôt électrolytique de métal a été effectué à la surface des revêtements PU/AgNWs. **Une fraction volumique limite a été mesurée à 3 %vol**. Cette limite garantit un dépôt métallique homogène et uniforme de la surface du revêtement conducteur.

La densité de courant appliquée influence fortement l'adhérence du dépôt métallique. Les lignes de courant sont focalisées sur les fils submicroniques d'argent. La densité de courant apparente au niveau des fils est alors beaucoup plus importante. Ce phénomène provoque un endommagement de l'interface particule/PU et entraîne une décohésion des fils lors de l'arrachement du dépôt métallique. **Une densité de courant limite a été déterminée** afin de maintenir l'adhérence du métal. Pour un revêtement PU/AgNWs chargé à 4%vol, on obtient une densité limite de $0,1 \text{ A/dm}^2$.

La matrice polyuréthane sélectionnée a démontré sa capacité à adapter les différences de coefficient de dilatation du substrat CFRP et du dépôt métallique. Elle assure le maintien de l'adhérence pour des conditions d'environnement extrêmes proposées par le domaine d'application spatial. Cette capacité a été confirmée après un vieillissement accéléré simulé par

une succession de 100 cycles thermiques (-180 à 165° C), associée à un essai de choc thermique.

L'adhérence de la solution complète CFRP/ PU/AgNWs /Métal est validée à l'issue des différents essais.

Les essais de blindage électromagnétique ont été effectués pour différentes configurations. Le composite CFRP seul est insuffisant pour réaliser un blindage électromagnétique efficace à toutes les fréquences. Le CFRP revêtu d'un PU/AgNWs conducteur à 4 % vol est une solution acceptable jusqu'à 20 GHz. Au-delà de cette valeur, la présence d'une couche métallique de surface est nécessaire afin d'atteindre une **valeur de blindage supérieure à 90 dB pour des fréquences comprises entre 1 à 26 GHz.**

Cette étude s'inscrit dans une problématique industrielle d'utilisation et de transposition de procédés de métallisation maîtrisés et qualifiés pour des substrats métalliques, à des substrats de faible conductivité électrique comme les CFRP. A l'issue de ce travail, une solution utilisant un revêtement composite conducteur faiblement chargé (4 % vol) en fils submicroniques d'argent a prouvé sa capacité à conduire suffisamment pour obtenir un dépôt métallique homogène, à adapter les coefficients de dilatation des différents matériaux et à proposer un blindage efficace pour les applications visées. La solution réaliste et originale développée dans ce travail permet d'envisager des modifications de géométrie des pièces à recouvrir de métal.

Un certain nombre de points restent néanmoins à explorer. L'intérêt grandissant des composites à matrices thermoplastiques hautes performances tels que les polyarylethercétone (PAEK) propose des problématiques similaires aux matériaux thermodurcissables. Ce changement de support entraînera de nouvelles contraintes vis-à-vis des interactions entre la matrice PAEK et le revêtement conducteur. Celles-ci exigeront des adaptations de formulation et de traitement de surface.

La métallisation de pièces de faible conduction électrique ou isolante n'est pas réservée aux applications spatiales. Ces travaux ouvrent de multiples possibilités de métallisation des polymères et composites dans des domaines variés tels que l'électronique avec la réalisation de pistes de conduction par métallisation sélective, la protection électromagnétique de certains composants et systèmes électriques, la réalisation d'électrodes de grande surface, la dissipation thermique localisée, la résistance à l'abrasion ou bien la décoration.

Bibliographie

- [1] S. Kirkpatrick, "Percolation and conduction", *Rev. Mod. Phys.*, vol. 45, no. 4, pp. 574–588, 1973.
- [2] G. Stauffer, "Introduction to the percolation theory", *Taylor Fr. London*, pp. 87–98, 1985.
- [3] I. Balberg and N. Binenbaum, "Percolation thresholds in the three-dimensional sticks system", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, no. 17, pp. 1465–1468, 1984.
- [4] I. Balberg and C. H. Anderson, "Excluded volume and its relation to the onset of percolation", *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 7, pp. 3933–3943, 1984.
- [5] A. P. Philipse and A. M. Wierenga, "On the density and dtructure formation in gels and clusters of colloidal rods and fibers", *Langmuir*, vol. 14, no. 1, pp. 49–54, 1998.
- [6] V. Favier, R. Dendievel, and G. Canova, "Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers", *Acta Mater.*, vol. 45, no. 4, pp. 1557–1565, 1997.
- [7] A. Lonjon, "Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques", Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2010.
- [8] J. Li and J.-K. Kim, "Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets", *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 10, pp. 2114–20, 2007.
- [9] J. Audoit, L. Laffont, A. Lonjon, E. Dantras, and C. Lacabanne, "Percolation silver nanoplates/PVDF nanocomposites: bulk and surface electrical conduction", *Polymer (Guildf.)*, vol. 78, pp. 104–110, 2015.
- [10] A. Lonjon, I. Caffrey, D. Carponcin, E. Dantras, and C. Lacabanne, "High electrically conductive composites of Polyamide 11 filled with silver nanowires : Nanocomposites processing, mechanical and electrical analysis", *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 376, pp. 199–204, 2013.
- [11] N. C. Das, T. K. Chaki, and D. Khastgir, "Electromagnetic interference shielding effectiveness of conductive carbon black and carbon fiber-filled composites based on rubber and rubber blends", *Adv. Polym. Technol.*, vol. 20, no. 3, pp. 226–236, 2001.
- [12] F. Lux, "Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials", *J. Mater. Sci.*, vol. 28, pp. 285–301, 1993.
- [13] S. Barrau, P. Demont, C. Maraval, A. Bernes, and C. Lacabanne, "Glass transition temperature depression at the percolation threshold in carbon nanotube-epoxy resin and

- Polypyrrole-epoxy resin composites", *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 26, no. 5, pp. 390–394, Mar. 2005.
- [14] A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, and C. Lacabanne, "Low filled conductive P(VDF-TrFE) composites: Influence of silver particles aspect ratio on percolation threshold from spheres to nanowires", *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, pp. 3074–3078, 2012.
- [15] Z. Hashin and S. Shtrikman, "A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials", *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 11, no. 2, pp. 127–140, 1963.
- [16] J. C. Halpin and J. L. Kardos, "Moduli of crystalline polymers employing composite theory", *J. Appl. Phys.*, vol. 43, p. 2235, 1972.
- [17] J. C. Halpin and J. L. Kardos, "The Halpin-Tsai equations: a review", *Polym. Eng. Sci.*, vol. 16, no. 5, pp. 344–352, 1976.
- [18] R. H. Boyd, "The Modulus of the amorphous component in Polyethylenes", *Polym. Eng. Sci.*, vol. 19, no. 14, pp. 1010–1016, 1979.
- [19] M. A. Van Es, "Polymer-clay nanocomposites: the importance of particle dimensions", Delft University of Technology, 2001.
- [20] E. Uzunlar, Z. Wilson, and P. a. Kohl, "Electroless copper deposition using Sn/Ag catalyst on epoxy laminates", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 12, pp. D3237–D3246, Nov. 2013.
- [21] D. Mann, J. Fessmann, G. Kampschulte, and M. Hopkins, "Adherent metallization of plastic composites", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 49, no. 1–3, pp. 168–173, Dec. 1991.
- [22] G. Shi, W. Li, and Y. Lu, "Fe-based surface activator for electroless nickel deposition on polyester: application to electromagnetic shielding", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 253, pp. 221–226, Aug. 2014.
- [23] P. Dechait and W. Trakarnpruk, "Ni electroless plating of ABS polymer by palladium and tin-free", *J. Met. Mater. Miner.*, vol. 21, no. 2, pp. 19–27, 2011.
- [24] E. Njuhovic, a. Witt, M. Kempf, F. Wolff-Fabris, S. Glöde, and V. Altstädt, "Influence of the composite surface structure on the peel strength of metallized carbon fibre-reinforced epoxy", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 232, pp. 319–325, Oct. 2013.
- [25] C. K. Lee, "Structure, electrochemical and wear-corrosion properties of electroless nickel-phosphorus deposition on CFRP composites", *Mater. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 1, pp. 125–133, Mar. 2009.

-
- [26] K. De Bruyn, M. Van Stappen, H. De Deurwaerder, L. Rouxhet, and J. . Celis, "Study of pretreatment methods for vacuum metallization of plastics", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 163–164, pp. 710–715, Jan. 2003.
- [27] R. Krüger and H. Potente, "Corona-discharge treatment of Polypropylene films- effects of process parameters", *J. Adhes.*, vol. 11, no. 2, pp. 113–124, 1980.
- [28] C. Seidel, H. Kopf, B. Gotsmann, T. Vieth, H. Fuchs, and K. Reihls, "Ar plasma treated and Al metallised polycarbonate: a XPS, mass spectroscopy and SFM study", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 150, no. 1–4, pp. 19–33, Aug. 1999.
- [29] J. Abenojar, R. Torregrosa-Coque, M. A. Martínez, and J. M. Martín-Martínez, "Surface modifications of polycarbonate (PC) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS) copolymer by treatment with atmospheric plasma", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 203, no. 16, pp. 2173–2180, May 2009.
- [30] H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K. V. Kozlov, a. Sonnenfeld, P. Michel, and J. F. Behnke, "The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment", *Vacuum*, vol. 71, no. 3, pp. 417–436, May 2003.
- [31] A. Brenner and G. Riddell, "Deposition of nickel and cobalt by chemical reduction", *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934).*, vol. 39, pp. 385–395, 1947.
- [32] A. Brenner and G. E. Riddell, "Nickel plating by chemical reduction", Brevet US2532283, 1950.
- [33] B. D. Barker, "Electroless deposition of metals", *Surf. Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 77–88, 1981.
- [34] F. Pearlstein, "Electroless nickel deposition", *Met. Finish.*, vol. 53, pp. 59–60, 1955.
- [35] C. R. Shipley, "Method of electroless deposition on a substrate and catalyst solution therefor", Brevet US3011920, 1961.
- [36] M. Charbonnier, M. Romand, Y. Goepfert, D. Léonard, and M. Bouadi, "Copper metallization of polymers by a palladium-free electroless process", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 18–19, pp. 5478–5486, May 2006.
- [37] M. Charbonnier, M. Romand, and Y. Goepfert, "Ni direct electroless metallization of polymers by a new palladium-free process", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 16–17, pp. 5028–5036, Apr. 2006.
- [38] N. Inagaki and H. Kimura, "Electroless copper plating on acrylonitrile butadiene styrene material surfaces without chromic acid etching and a palladium catalyst", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 111, pp. 1034–1044, 2008.

- [39] S. Stremstoerfer, "Electroless method for in-line metallization of substrates by spraying them, with prior surface treatment and device for implementing the method", Brevet WO2010012810, 2010.
- [40] F. Ghanem, "Elaboration et caractérisation de films de cuivre par la méthode de dépôt chimique dynamique", Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, 2003.
- [41] S. Gandikota, S. Voss, R. Tao, A. Duboust, D. Cong, L.-Y. Chen, S. Ramaswami, and D. Carl, "Adhesion studies of CVD copper metallization", *Microelectron. Eng.*, vol. 50, no. 1–4, pp. 547–553, Jan. 2000.
- [42] T. Duguet, F. Senocq, L. Laffont, and C. Vahlas, "Metallization of polymer composites by metalorganic chemical vapor deposition of Cu: surface functionalization driven films characteristics", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 230, pp. 254–259, Sep. 2013.
- [43] F. Addou, T. Duguet, P. Bosso, A. Zhang, E. Amin-Chalhoub, F. Fanelli, and C. Vahlas, "Metallization of carbon fiber reinforced polymers: chemical kinetics, adhesion, and properties", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 308, pp. 62–69, 2016.
- [44] R. E. Southward and D. M. Stoakley, "Reflective and electrically conductive surface silvered polyimide films and coatings prepared via unusual single-stage self-metallization techniques", *Prog. Org. Coatings*, vol. 41, no. 1–3, pp. 99–119, Mar. 2001.
- [45] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of Polyacetylene, (CH)_x", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 16, pp. 578–580, 1977.
- [46] M. Leclerc and R. E. Prud'Homme, "Transport properties of substituted poly(acetylenes)", *Macromolecules*, vol. 20, no. 9, pp. 2153–2159, 1987.
- [47] M. Rehahn, A. Schlüter, and G. Wegner, "Soluble poly(para-phenylene)s, variation of the length and the density of the solubilizing side chains", *Makromol. Chem.*, vol. 191, no. 9, pp. 1991–2003, 1990.
- [48] J. Roncali, "Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications", *Chem. Rev.*, vol. 92, pp. 711–738, 1992.
- [49] W. Liang, J. Lei, and C. R. Martin, "Effect of synthesis temperature in the structure, doping level and charge-transport properties of polypyrrole", *Synth. Met.*, vol. 52, no. 2, pp. 227–239, 1992.
- [50] D. K. Moon, A. B. Padias, H. K. Hall, T. Huntoon, and P. D. Calvert, "Electroactive polymeric materials for battery electrodes: copolymers of pyrrole and pyrrole derivatives with oligo(ethyleneoxy) chains at the 3-position", *Macromolecules*, vol. 28, pp. 6205–6210, 1995.

- [51] D. L. Cowan, V. Priest, R. Marrerot, and D. W. Slaughtert, "Electrical conductivity in polyaniline", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 51, no. 4, pp. 307–312, 1990.
- [52] A. G. Macdiarmid, J. Chiang, W. Huang, and S. Mu, "Polyaniline: interconversion of metallic and insulating forms", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 121, pp. 173–180, 1985.
- [53] M. Bazzaoui, J. I. Martins, E. a. Bazzaoui, a. Albourine, R. Wang, and P.-D. Hong, "A simple method for acrylonitrile butadiene styrene metallization", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 224, pp. 71–76, Jun. 2013.
- [54] D. K. Yfantis, S. I. Kakos, S. Lamprakopoulos, S. Depountis, and C. D. Yfantis, "Copper electrodeposition on insulators (plastics) using highly conductive polypyrrole films", *Proc. 5th WSEAS Int. Conf. Environ. Ecosyst. Dev.*, pp. 190–194, 2006.
- [55] C. Maraval, "Correlation structure/proprietes mecanique et electrique de composites conducteurs structuraux polyepoxy-polypyrrole/tissu carbone", Thèse de l'Université Paul Sabatier, 1999.
- [56] G. Han, J. Yuan, G. Shi, and F. Wei, "Electrodeposition of polypyrrole/multiwalled carbon nanotube composite films", *Thin Solid Films*, vol. 474, no. 1–2, pp. 64–69, Mar. 2005.
- [57] L. Di, B. Liu, J. Song, D. Shan, and D.-A. Yang, "Effect of chemical etching on the Cu/Ni metallization of poly (ether ether ketone)/carbon fiber composites", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 9, pp. 4272–4277, Feb. 2011.
- [58] V. Prysiashnyi, M. Stupavská, J. Ráhel', C. Kleber, M. Černák, and L. D. Rafailović, "A comparison of chemical and atmospheric plasma assisted copper plating on carbon fiber reinforced epoxy polymer surfaces", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 258, pp. 1082–1089, Nov. 2014.
- [59] T. Zhai, L. Di, and D. Yang, "Study on the pretreatment of poly(ether ether ketone)/multiwalled carbon nanotubes composites through environmentally friendly chemical etching and electrical properties of the chemically metallized composites", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 23, pp. 12499–509, Dec. 2013.
- [60] A. Rybak, G. Boiteux, F. Melis, and G. Seytre, "Conductive polymer composites based on metallic nanofiller as smart materials for current limiting devices", *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 2, pp. 410–416, 2010.
- [61] D. L. Markley, Q. K. Tong, D. J. Magliocca, and T. D. Hahn, "Characterization of silver flakes utilized for isotropic conductive adhesives", *Proc. Int. Symp. Adv. Packag. Mater. Process. Prop. Interfaces*, pp. 16–20, 1999.

- [62] T. D. Fornes, "Method for protecting a substrate from lightning strikes", Brevet US20110014356, 2011.
- [63] D. Lu, C. P. Wong, and Q. K. Tong, "A fundamental study on silver flakes for conductive adhesives", *1998 Int. Symp. Adv. Packag. Mater.*, pp. 256–260, 1998.
- [64] F. Marcq, "Elaboration, caractérisation et vieillissement d'adhésifs conducteurs hybrides époxy/microparticules d'argent/nanotubes de carbone", Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2012.
- [65] G. Suriati, M. Mariatti, and a. Azizan, "Effects of filler shape and size on the properties of silver filled epoxy composite for electronic applications", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, no. 1, pp. 56–63, Feb. 2010.
- [66] A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, and C. Lacabanne, "Mechanical improvement of P(VDF-TrFE)/nickel nanowires conductive nanocomposites: influence of particles aspect ratio", *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, pp. 236–240, Jan. 2012.
- [67] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, and Y. Xia, "Crystalline silver nanowires by soft solution processing", *Nano Lett.*, vol. 2, no. 2, pp. 165–168, Feb. 2002.
- [68] Y. Sun, Y. Yin, and B. Mayers, "Uniform silver nanowires synthesis by reducing AgNO₃ with ethylene glycol in the presence of seeds and Poly(vinyl pyrrolidone)", *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 6, pp. 4736–4745, 2002.
- [69] B. Wiley, Y. Sun, and Y. Xia, "Polyol synthesis of silver nanostructures: control of product morphology with Fe(II) or Fe(III) species", *Langmuir*, vol. 21, no. 18, pp. 8077–80, Aug. 2005.
- [70] Z. Wang, J. Liu, X. Chen, J. Wan, and Y. Qian, "A simple hydrothermal route to large-scale synthesis of uniform silver nanowires", *Chem Eur J*, vol. 11, no. 1, pp. 160–163, Dec. 2005.
- [71] F.-K. Liu, P.-W. Huang, Y.-C. Chang, F.-H. Ko, and T.-C. Chu, "Microwave-assisted synthesis of silver nanorods", *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 2, pp. 469–473, 2011.
- [72] A. Lonjon, L. Laffont, P. Demont, E. Dantras, and C. Lacabanne, "New highly conductive nickel nanowire-filled P(VDF-TrFE) copolymer nanocomposites: elaboration and structural study", *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 12002–12006, Jul. 2009.
- [73] O. Picon and P. Poulichet, *Electromagnétisme*, Dunod. 2010.
- [74] C. R. Paul, *Introduction to electromagnetic compatibility*, Wiley - In. 1992.

- [75] M. Grésil, "Contribution à l'étude du contrôle de santé intégré associé à une protection électromagnétique pour les matériaux composites", Thèse de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2009.
- [76] A. Frikha, "Contribution à l'étude du blindage magnétique basse fréquence de boîtiers dédiés aux véhicules électriques et hybrides", Thèse de l'Université Paris-Sud, 2015.
- [77] H. W. Ott, *Electromagnetic compatibility engineering*, Wiley-Inte. 2009.
- [78] R. W. Evans, *Design guidelines for shielding effectiveness, current carrying capability, and the enhancement of conductivity of composite materials*. 1997.
- [79] S. Eibl, "Observing inhomogeneity of plastic components in carbon fiber reinforced polymer materials by ATR-FTIR spectroscopy in the micrometer scale", *J. Compos. Mater.*, vol. 42, no. 12, pp. 1231–1246, 2008.
- [80] M. T. Heitzmann, M. Hou, M. Veidt, L. J. Vandi, and R. Paton, "Morphology of an interface between Polyetherimide and epoxy prepreg", *Adv. Mater. Res.*, vol. 393–395, pp. 184–188, 2012.
- [81] Z. W. Wicks, D. A. Wicks, and J. W. Rosthauser, "Two package waterborne urethane systems", *Prog. Org. Coatings*, vol. 44, pp. 161–183, 2002.
- [82] L. E. Quiroga Cortes, "Composites thermoplastiques conducteurs à finalité aéronautique PEKK/Fibres de carbone/Fils submicroniques d'argent: de l'élaboration aux comportements électrique et mécanique", Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2016.
- [83] K. Demirelli, M. Coskun, and E. Kaya, "A detailed study of thermal degradation of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)", *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 72, pp. 75–80, 2001.
- [84] P. Steeman and J. Van Turnhout, "A numerical Kramers-Kronig transform for the calculation of dielectric relaxation losses free from ohmic conduction losses", *Colloid Polym. Sci.*, vol. 275, no. 2, pp. 106–115, 1997.
- [85] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems", *J. Polym. Sci. Part C*, vol. 14, no. 1, pp. 99–117, Mar. 1966.
- [86] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers", *Polymer (Guildf.)*, vol. 8, pp. 161–210, Jan. 1967.
- [87] N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams, *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, John Wiley. 1967.
- [88] F. Kremer and A. Schönhals, *Broadband dielectric spectroscopy*, Berlin: Sp. 2003.
- [89] Keysight, *Magnetic material test fixture*. 2015.

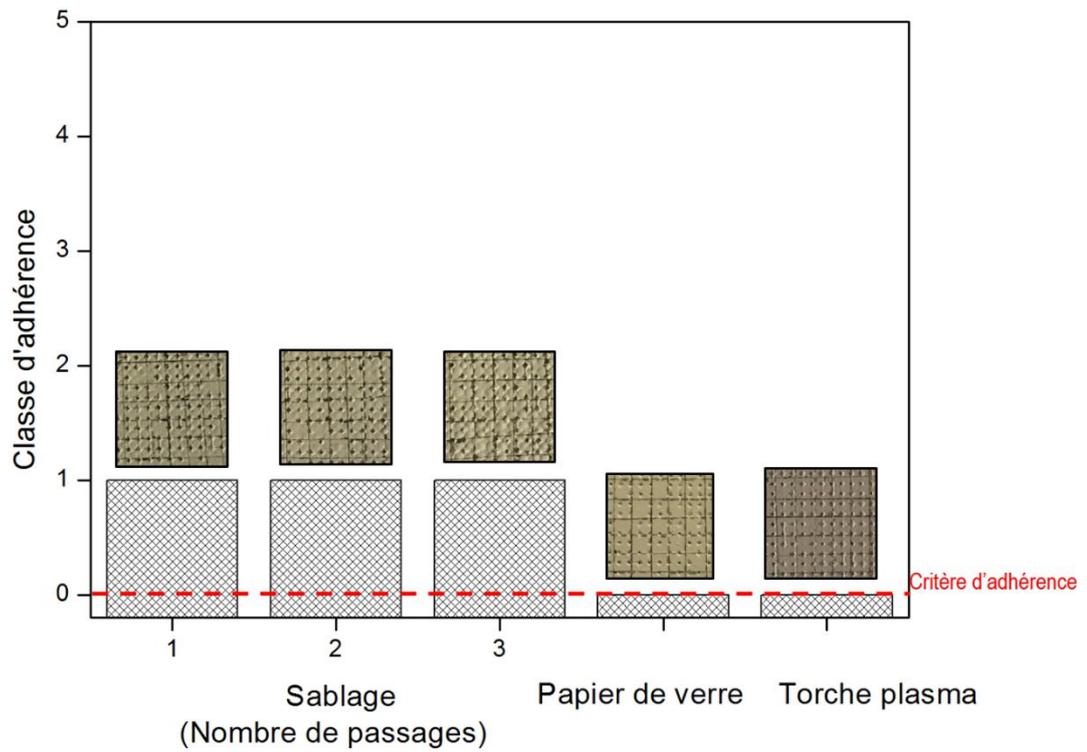
- [90] A. K. Jonscher, "The 'universal' dielectric response", *Nature*, vol. 267, pp. 673–679, 1977.
- [91] European Cooperation For Space Standardization, "ECSS-Q-ST-70-02C : Thermal vacuum outgassing test for the screening of space materials", ECSS Secretariat ESA-ESTEC Requirements & Standards Division Noordwijk, 2008.
- [92] European Cooperation For Space Standardization, "ECSS-Q-ST-70-04C : Thermal testing for the evaluation of space materials, processes, mechanical parts and assemblies", ECSS Secretariat ESA-ESTEC Requirement & Standards Division Noordwijk, 2008.
- [93] D. A. Hill, "Electromagnetic theory of reverberation chambers", *NIST Tech. note*, vol. 1506, 1998.
- [94] IEC 61000-4-21, "Compatibilité électromagnétique (CEM) partie 4-21 : techniques d'essai et de mesure - méthodes d'essai en chambre réverbérante", 2003.
- [95] M. A. Semsarzadeh and A. H. Navarchian, "Effects of NCO/OH ratio and catalyst concentration on structure , thermal stability , and crosslink density of Poly(urethane-isocyanurate)", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, pp. 963–972, 2003.
- [96] E. Hablot, D. Zheng, M. Bouquey, and L. Avérous, "Polyurethanes based on castor oil: kinetics, chemical, mechanical and thermal properties", *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 293, pp. 922–929, 2008.
- [97] T. R. Hesketh, J. W. C. V. A. N. Bogart, and S. L. Cooper, "Differential scanning calorimetry analysis of morphological changes in segmented elastomers", *Polym. Eng. Sci.*, vol. 20, no. 3, pp. 190–197, 1980.
- [98] D. L. Sidebottom, B. Roling, and K. Funke, "Ionic conduction in solids: Comparing conductivity and modulus representations with regard to scaling properties", *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 2, p. 024301, Dec. 2000.
- [99] S. Saito, H. Sasabe, T. Nakajima, and K. Yada, "Dielectric relaxation and electrical conduction of polymers as a function of pressure and temperature", *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.*, vol. 6, pp. 1297–1315, 1968.
- [100] H. W. Starkweather and P. Avakian, "Conductivity and the electric modulus in polymers", *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 30, pp. 637–641, 1992.
- [101] H. Sasabe and S. Saito, "Dielectric relaxations and electrical conductivities of Poly(alkyl methacrylates) under high pressure", *J. Polym. Sci. Part A-2*, vol. 6, pp. 1401–1418, 1968.

- [102] J. C. Dyre, "The random free energy barrier model for ac conduction in disordered solids", *J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 5, pp. 2456–2468, 1988.
- [103] A. K. Jonscher, "Dielectric relaxation in solids", *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 14, pp. 57–70, 1999.
- [104] J. Janacek, "Mechanical behavior of hydroxyalkyl methacrylate polymers and copolymers", *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 9, no. 1, pp. 3–47, Jan. 1973.
- [105] K. Mohomed, T. G. Gerasimov, F. Moussy, and J. P. Harmon, "A broad spectrum analysis of the dielectric properties of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)", *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, no. 11, pp. 3847–3855, May 2005.
- [106] G. Gates, J. . Harmon, J. Ors, and P. Benz, "Intra and intermolecular relaxations 2,3-dihydroxypropyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate hydrogels", *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 1, pp. 207–214, Jan. 2003.
- [107] G. Hartwig, *Polymer properties at room and cryogenic temperatures*. Boston, MA: Springer US, 1994, pp. 175–186.
- [108] 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", *J. Therm. Anal.*, vol. 46, no. 3–4, pp. 935–954, Mar. 1996.
- [109] K. Mohomed, F. Moussy, and J. P. Harmon, "Dielectric analyses of a series of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-2,3-dihydroxypropyl methacrylate) copolymers", *Polymer (Guildf.)*, vol. 47, no. 11, pp. 3856–3865, May 2006.
- [110] L. V. Karabanova, G. Boiteux, G. Seytre, I. Stevenson, O. Gain, C. Hakme, E. D. Lutsyk, and A. Svyatyna, "Semi-interpenetrating polymer networks based on Polyurethane and Poly(2-hydroxyethyl methacrylate): dielectric study of relaxation behavior", *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 355, no. 28–30, pp. 1453–1460, Aug. 2009.
- [111] R. Sabater i Serra, J. L. Escobar Ivirico, J. M. Meseguer Duenas, A. Andrio Balado, J. L. Gomez Ribelles, and M. Salmeron Sanchez, "Dielectric relaxation spectrum of Poly (ϵ -caprolactone) networks hydrophilized by copolymerization with 2-hydroxyethyl acrylate", *Eur. Phys. J. E. Soft Matter*, vol. 22, no. 4, pp. 293–302, Apr. 2007.
- [112] J. Kolarik and J. Janacek, "Dynamic Mechanical Behavior of Poly(2-hydroxyethyl Methacrylate)-Glass Beads Composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 20, pp. 841–851, 1976.
- [113] A. Kyritsis, P. Pissis, J. Ribelles, and M. Pradas, "Polymer-water interactions in Poly (hydroxyethyl acrylate) hydrogels studied by dielectric, calorimetric and sorption isotherm measurements", *Polym. Gels Networks*, vol. 3, pp. 445–469, 1995.

- [114] S. Lustig, J. Caruthers, and N. Peppas, "Dynamic mechanical properties of polymer-fluid systems: characterization of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) and Poly (2-hydroxyethyl methacrylate-co-methyl methacrylate) hydrogels", *Polymer (Guildf.)*, vol. 32, no. 18, pp. 3340–3353, 1991.
- [115] M. C. Shen and J. D. Strong, "Low-temperature internal-friction study of diluent effect in some Polymethacrylates", *J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 11, pp. 4197–4202, 1967.
- [116] J. L. Gomez Ribelles and R. Diaz Calleja, "The β dielectric relaxation in some methacrylate polymers", *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 23, pp. 1297–1307, 1985.
- [117] T. S. Perova, J. K. Vij, and H. Xu, "Fourier transform infrared study of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) PHEMA", *Colloid Polym. Sci.*, vol. 275, pp. 323–332, 1997.
- [118] C. S. Kwok, P. D. Mourad, L. A. Crum, and B. D. Ratner, "Surface modification of polymers with self-assembled molecular structures: multitechnique surface characterization", *Biomacromolecules*, vol. 1, pp. 139–148, 2000.
- [119] N. Sheikh, A. A. Katbab, and H. Mirzadeh, "Isocyanate-terminated urethane prepolymer as bioadhesive base material: synthesis and characterization", *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 20, pp. 299–304, 2000.
- [120] C. Chou, S. Hsu, H. Chang, S.-M. Tseng, and H.-R. Lin, "Enhanced thermal and mechanical properties and biostability of polyurethane containing silver nanoparticles", *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 9, pp. 1017–1024, 2006.
- [121] J. H. Park, I. K. Kim, J. Y. Choi, M. R. Karim, I. W. Cheong, W. Oh, and J. H. Yeum, "Electrospinning Fabrication of Poly(vinyl alcohol)/waterborne Polyurethane/silver composite nanofibre mats in aqueous solution for anti-bacterial exploits", *Polym. Polym. Compos.*, vol. 19, pp. 753–761, 2011.
- [122] S. Hsu, C. Chou, and S. Tseng, "Enhanced thermal and mechanical properties in Polyurethane/Au nanocomposites", *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 289, pp. 1096–1101, 2004.
- [123] T. H. L. Nguyen, "Elaboration de composites polymère ferroélectrique/fils submicroniques ferromagnétiques : analyse des propriétés magnétoélectrique", Université Paul Sabatier, 2014.
- [124] J. Roy, M. T. Martyn, K. E. Tanner, and P. D. Coates, "Interfacial stick – slip transition in hydroxyapatite filled high density Polyethylene composite", *Bull. Mater. Sci.*, vol. 29, pp. 85–89, 2006.

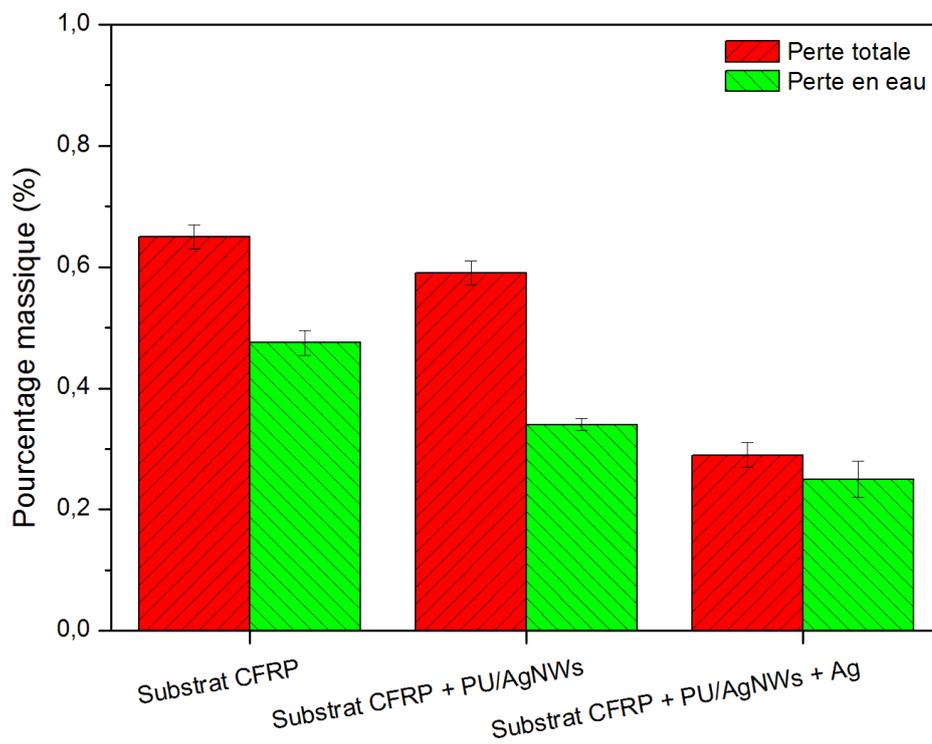
- [125] L. Rivière, A. Lonjon, E. Dantras, C. Lacabanne, P. Oliver, and N. Rocher Gleizes, "Silver fillers aspect ratio influence on electrical and thermal conductivity in PEEK/Ag nanocomposites", *Eur. Polym. J.*, vol. 85, pp. 115–125, 2016.
- [126] L. Rivière, "Analyse des mécanismes de conduction thermique dans les composites structuraux PEEK/particules submicroniques d'argent", 'Université de Paul Sabatier, 2016.
- [127] L. Ramachandran, "Comportement électrique large bande des composites polymère - fils submicroniques d'or: corrélation avec la structure et les propriétés mécaniques", Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2017.
- [128] J. Audoit, "Optimisation de la conductivité électrique transverse de composites structuraux PAEK-fils submicroniques d'argent/fibres de carbone continues avec ensimage conducteur", Thèse de l'Université de Paul Sabatier, 2017.
- [129] A. B. V. K. Kumar, J. Jiang, C. W. Bae, D. M. Seo, L. Piao, and S. Kim, "Silver nanowire/polyaniline composite transparent electrode with improved surface properties", *Mater. Res. Bull.*, vol. 57, pp. 52–57, 2014.
- [130] Y.-S. Kim, M.-H. Chang, E.-J. Lee, D.-W. Ihm, and J.-Y. Kim, "Improved electrical conductivity of PEDOT- based electrode films hybridized with silver nanowires", *Synth. Met.*, vol. 195, pp. 69–74, 2014.
- [131] E. H. Kerner, "The elastic and thermo-elastic properties of composite", *Proc. Phys. Soc.*, vol. 69, pp. 808–813, 1956.
- [132] T. Osaka, A. Kodera, T. Misato, and Y. Okinaka, "Electrodeposition of soft gold from a thiosulfate-sulfite bath for electronics applications", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, pp. 3462–3469, 1997.
- [133] T. A. Green, M. J. Liew, and S. Roy, "Electrodeposition of gold from a thiosulfate-sulfite bath for microelectronic applications", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, pp. 104–110, 2003.
- [134] N. Caussé, "Analyse des relaxations enthalpiques, mécaniques et diélectriques pour l'étude du vieillissement d'assemblages collés structuraux", Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2012.
- [135] F. Lauprêtre, R. P. Eustache, and L. Monnerie, "High-resolution ^{13}C nuclear magnetic resonance investigation of local motions in model epoxy resins", *Polymer (Guildf)*, vol. 36, pp. 267–274, 1995.
- [136] J. G. Williams, "The Beta relaxation in epoxy resin-based networks", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 23, pp. 3433–3444, 1979.

- [137] J. M. Charlesworth, "Effect of crosslink density on the molecular relaxations in diepoxide-diamine network polymers. Part 1. The glassy region", *Polym. Eng. Sci.*, vol. 28, pp. 221–229, 1988.
- [138] M. Ochi, M. Okazaki, and M. Shimbo, "Mechanical relaxation mechanism of epoxide resins cured with aliphatic diamines", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 20, pp. 689–699, 1982.
- [139] J. Boye, P. Demont, and C. Lacabanne, "Secondary retardation modes in diglycidyl ether of bisphenol A-diamino diphenyl methane networks", *J. Polym. Sci. part B Polym. Phys.*, vol. 32, pp. 1359–1369, 1994.
- [140] G. A. Pogany, "Gamma relaxation & epoxy resins and related polymers", *Polymer (Guildf.)*, vol. 11, pp. 66–78, 1970.
- [141] M. Chevalier, "Vieillissement hygrothermique d'assemblages structuraux polyepoxy : analyse de la mobilité moléculaire par spectroscopie diélectrique dynamique", Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2008.
- [142] B. Adohi, B. Haidar, L. Costa, V. Laur, and C. Brosseau, "Assessing the role of graphene content in the electromagnetic response of graphene polymer nanocomposites", *Eur. Polym. J. B*, vol. 88, pp. 1–8, 2015.
- [143] D. D. L. Chung, "Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials", *Carbon N. Y.*, vol. 39, pp. 279–285, 2001.
- [144] L. Li, C. Lizzul, H. Kim, I. Sacolick, and J. E. Morris, "Electrical , structural and processing properties of electrically conductive adhesives", *IEEE Trans. component, hybrids, Manuf. Technol.*, vol. 16, pp. 843–851, 1993.

Annexe 1. Etude de préparation de surface du substrat CFRP

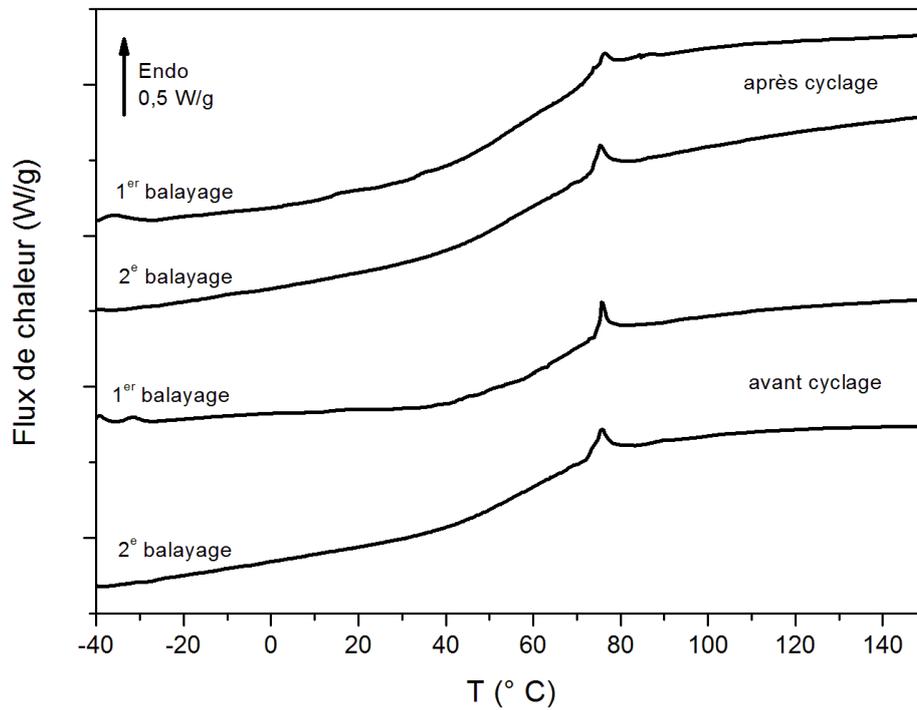
Annexe 1.1 : Adhérence du revêtement PU/AgNWs à 4 % en volume pour différentes techniques de préparation de surface

Annexe 2. Dégazage

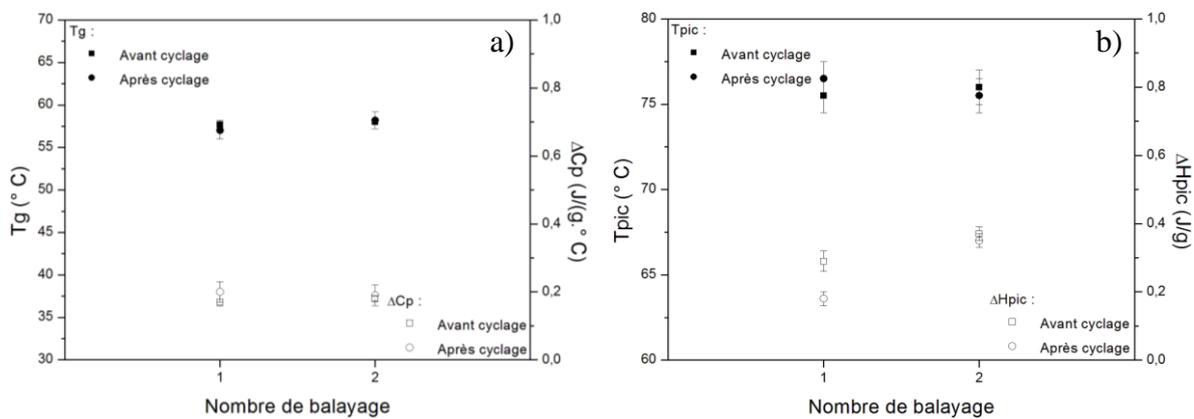


Annexe 2.1 : Dégazage des différentes configurations

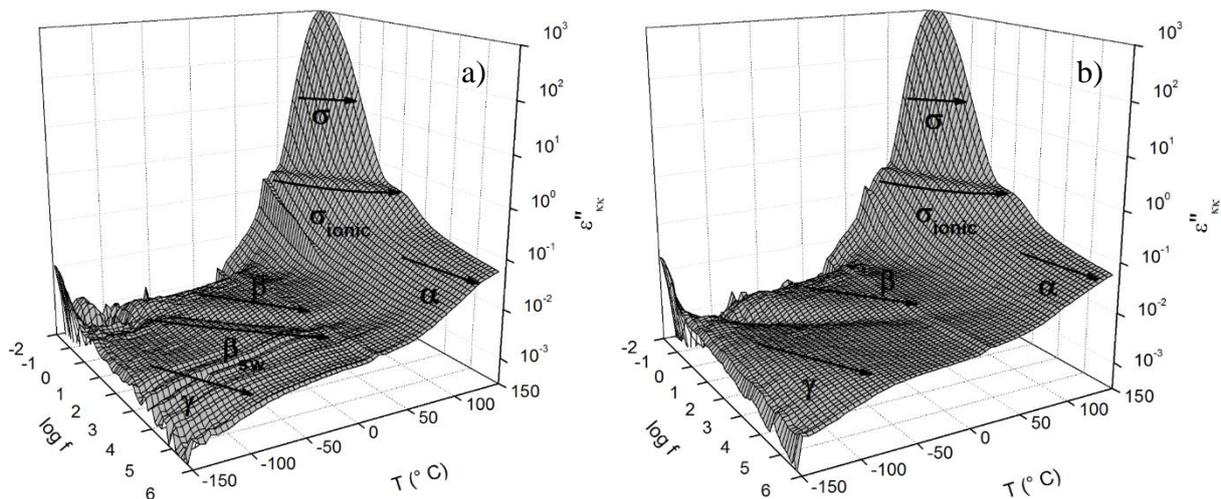
Annexe 3. Vieillissement par cycles thermiques de la matrice PU



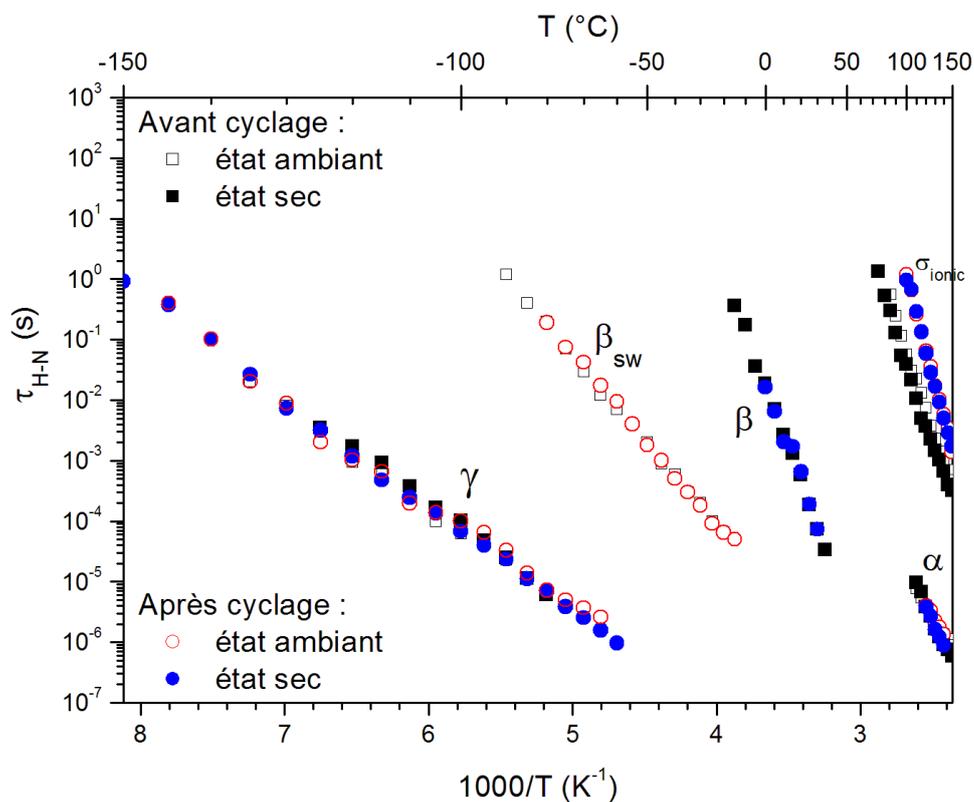
Annexe 3.1 : Comparatif du premier et second balayage de la matrice PU à 10° C/min avant et après cyclage



Annexe 3.2 : Evolution de la structure physique du PU en fonction du nombre de balayage avant et après cyclage : a) température et saut de capacité calorifique de la transition vitreuse ; b) température et enthalpie du phénomène endothermique



Annexe 3.3 : Cartographie de la partie dissipative du PU a) à l'état ambiant b) à l'état sec suite à la transformation de Kramers-Kronig après cyclage thermique



Annexe 3.4 : Modes de relaxation diélectriques du PU à l'état sec et ambiant avant et après cyclage

Etat	Contribution	$\tau_0^{\text{Arrhenius}}$ (s)	Ea (kJ/mol)	τ_0^{VFT} (s)	T_∞ (° C)	α_f (K ⁻¹)
Ambiant	γ	2.10^{-14}	32 ± 1	-	-	-
	β_{sw}	4.10^{-16}	54 ± 1	-	-	-
	β	-	-	-	-	-
	α	-	-	6.10^{-10}	27 ± 2	$1,2.10^{-3}$
	σ_{ionic}	6.10^{-25}	174 ± 2	-	-	-
Sec	γ	5.10^{-15}	34 ± 1	-	-	-
	β	2.10^{-25}	120 ± 2	-	-	-
	α	-	-	5.10^{-10}	26 ± 2	$1,2.10^{-3}$
	σ_{ionic}	7.10^{-25}	173 ± 3	-	-	-

Annexe 3.5 : Paramètres d'ajustement pour les modes de relaxation de la matrice PU à l'état sec et ambiant après cyclage

Titre : Conception d'un revêtement conducteur extrinsèque polymère / fils submicroniques d'argent : application à la métallisation de substrat thermodurcissable chargé fibres de carbone à finalité spatiale

Résumé : Ces travaux décrivent la réalisation et l'étude d'un procédé original permettant la métallisation de surface de substrats à matrice polymère chargés fibres de carbone (CFRP) par l'intermédiaire d'un revêtement polymère conducteur pour des applications de blindage électromagnétique. Ce revêtement conducteur est constitué d'une matrice polyuréthane (PU) contenant des fils submicroniques d'argent (AgNWs) obtenus par un procédé polyol. L'étude de la mobilité moléculaire de la matrice PU et de l'influence des AgNWs sur les propriétés physiques de la matrice ont été effectuées. Le revêtement PU/AgNWs présente un très faible seuil de percolation volumique et surfacique inférieur à 1 % en volume. Au-delà de ce seuil de percolation, la conductivité de surface est suffisante pour permettre l'électrodéposition. Les paramètres optimaux de l'électrodéposition ont été déterminés. Un dépôt homogène et uniforme est obtenu pour des revêtements faiblement chargés (4 % vol). La couche métallique conserve son adhérence, malgré les grandes variations thermiques, en adaptant les contraintes de dilatation. L'efficacité de blindage a été mesurée de 1 à 26 gigahertz.

Abstract: This work describes the achievement and the study of an original process to permit the surface metallization of carbon fiber reinforced polymer (CFRP) substrates filled with carbon fibers through a conductive polymer coating for electromagnetic shielding applications. This conductive coating consists of a polyurethane (PU) matrix containing silver nanowires (AgNWs) obtained by a polyol process. The study of the molecular mobility of PU matrix and the influence of AgNWs on the physical properties of the matrix were carried out. The PU/AgNWs coating exhibits a very low volume and surface percolation threshold less than 1 % by volume. Above this percolation threshold, the surface conductivity allows metal electroplating. Optimal electrodeposition parameters were determined. A homogeneous and uniform deposition is obtained on the low-filled coatings (4 % vol). The metallic layer adheres to substrate for large thermal variations, by adapting the stresses of the thermal expansion. The EM shielding efficiency was measured from 1 to 26 gigahertz.