



HAL
open science

Réseaux époxy/liquide ionique avec et sans anhydride : Etude des mécanismes de polymérisation et des propriétés diélectriques

Thibaut Lefort

► **To cite this version:**

Thibaut Lefort. Réseaux époxy/liquide ionique avec et sans anhydride : Etude des mécanismes de polymérisation et des propriétés diélectriques. Matériaux. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSEI126 . tel-02902089

HAL Id: tel-02902089

<https://theses.hal.science/tel-02902089v1>

Submitted on 17 Jul 2020

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.



N°d'ordre NNT : 2019LYSEI126

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
(INSA de Lyon)

Ecole Doctorale n°ED34
MATERIAUX DE LYON

Spécialité/ discipline de doctorat :

Matériaux

Soutenue publiquement le **12/12/19**, par :
Thibaut Lefort

Réseaux époxy/liquide ionique avec et sans anhydride : étude des mécanismes de polymérisation et des propriétés diélectriques

Devant le jury composé de :

DIAHAM, Sombel
GRANDE, Daniel
SOTTA, Paul

Maître de conférences HDR
Directeur de Recherche
Directeur de Recherche

Université Toulouse III
ICMPE
LPMA

Rapporteur
Rapporteur
Président/Examineur

PRUVOST, Sébastien
DUCHET RUMEAU, Jannick
BACHELLERIE, Damien

Professeur des Universités
Professeur des Universités
Docteur

INSA Lyon
INSA Lyon
SuperGrid Institute

Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Invité

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<p><u>CHIMIE DE LYON</u> http://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr INSA : R. GOURDON</p>	<p>M. Stéphane DANIELE Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX directeur@edchimie-lyon.fr</p>
E.E.A.	<p><u>ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</u> http://edeea.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr</p>	<p>M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr</p>
E2M2	<p><u>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION</u> http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr</p>	<p>M. Philippe NORMAND UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr</p>
EDISS	<p><u>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ</u> http://www.ediss-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr</p>	<p>Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 Avenue Jean CAPELLE INSA de Lyon 69 621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04.72.68.49.16 emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr</p>
INFOMATHS	<p><u>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</u> http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr</p>	<p>M. Luca ZAMBONI Bât. Braconnier 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.26.23.45.52 zamboni@maths.univ-lyon1.fr</p>
Matériaux	<p><u>MATÉRIAUX DE LYON</u> http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr</p>
MEGA	<p><u>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr</p>
ScSo	<p><u>ScSo*</u> http://ed483.univ-lyon2.fr Sec. : Véronique GUICHARD INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 veronique.cervantes@univ-lyon2.fr</p>	<p>M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr</p>

Je dédie cette thèse à mon Pépé.

Remerciements

Malgré le travail personnel et le caractère diplômant de la thèse, il est illusoire d'imaginer que le fruit de cet exercice n'en revienne qu'au thésard. En effet, le manuscrit reste la conclusion écrite d'un travail et d'une réflexion collective longue de trois ans, dont les acteurs sont à remercier. Je reste persuadé qu'un bon chercheur est en partie celui qui saura au mieux s'adapter à son environnement matériel et social, s'enrichir de l'expérience et du savoir-faire de ses homologues, et synthétiser le tout dans le contexte d'un sujet de recherche. Je ne peux que me satisfaire du cadre dans lequel j'ai évolué, des formidables rencontres que j'ai pu y faire, et de la bienveillance sous laquelle se sont réalisées ces recherches.

Je ne peux ni ne souhaite dissocier mes encadrants académiques et industriel, respectivement Jannick Duchet Rumeau et Sébastien Pruvost, et Damien Bachellerie, qui ont, chacun à leur manière apporté une pierre (un mur?) à l'édifice de cette thèse. J'aurai bénéficié de leur expertise, de leur soutien, de leur présence mais aussi de l'autonomie qu'ils m'ont naturellement accordée au cours de ces trois années. Je les remercie pour l'apport scientifique, mais aussi humain que je recherchais (dernier point parfois trop négligé dans certains autres esprits). Si cette thèse a su mettre en accord et faire converger les intérêts de l'industrie et de la recherche académique, je le dois aussi à leur complémentarité, leur ouverture d'esprit, et enfin l'écoute et la compréhension dont ils ont toujours su faire preuve.

Je poursuis ces remerciements avec Sébastien Livi, amorceur et moteur de ces recherches sur ces nouveaux réseaux époxy à base de liquide ionique, ainsi que Jean Pierre Pascault et Jean François Gérard pour leur expertise dans le vaste domaine des polymères.

N'étant pas chimiste de formation, je ne peux que confesser mon appréhension en me lançant dans des analyses RMN et leurs interprétations. Finalement sans regret. Pour cela, je ne peux que remercier Fernande Boisson, qui aura largement contribué à ces résultats, auprès de laquelle j'aurai su apprendre pour au final comprendre de manière suffisamment fine le fonctionnement de cette technique et son champ des possibles. Je pense également à Carlos Fernandez de Alba et Patrick Goetinck avec qui j'ai également pu interagir dans le cadre de la RMN. Des analyses RMN en phase solide ont également été réalisées sous l'œil de Chantal Lorentz. Une grande partie des clichés de microscopie a été réalisée avec l'aide de Pierre Alcouffe, expert passionné et passionnant de ces techniques d'observations. En sortie de ce manuscrit, certaines questions resteront en suspens. Dans le but d'y répondre, une modélisation des résultats de calorimétrie différentielles a par exemple été tentée avec l'aide précieuse de Jérôme Dupuis. De même, des analyses DRX avec Ruben Vera, ou MALDI-TOF avec Catherine Ladavière n'ont pas été suffisamment convaincantes. Pourtant, l'absence de résultat ou d'interprétation reste un résultat, et chacune de ces techniques aura malgré tout su apporter une compréhension supplémentaire, et je remercie sincèrement Catherine, Jérôme et Ruben pour leur expertise et leurs efforts en ce sens.

Travailler avec toute l'équipe de "l'Institut SuperGrid", en particulier du Programme

Remerciements

2 fut un réel plaisir. Je pense évidemment aux personnes avec lesquelles j'ai le plus interagi : Alain Girodet, Paul Vinson, Frank Jacquier, et enfin Cong Thanh Vu pour leur expertise dans le domaine de l'isolation électrique. Je tiens également à citer et remercier les stagiaires ingénieurs Matthieu Fesneau et Guillaume Robert pour leurs contributions aux résultats du dernier chapitre de ce manuscrit. Je pense également à Loriane Desmars, thésarde avec qui j'ai pu découvrir ces systèmes époxy, progresser dans leur compréhension mais aussi surmonter les péripéties techniques et matériels.

Mes pensées vont également vers Laetitia Zavattoni, qui a pu largement contribuer, à travers sa thèse puis au sein de l'institut, à la compréhension des phénomènes d'accumulation de charge. Ancien membre de l'institut, elle m'aura encadré en début de thèse et donc largement inspiré pour la suite.

Je ne peux que me réjouir du travail des rapporteurs Sombel Diaham et Daniel Grande, et du Directeur du jury Paul Sotta, que je remercie chaleureusement pour leur lecture approfondie et bienveillante de ces travaux, mais aussi pour la discussion constructive entretenue au cours de cette soutenance, qui restera un souvenir agréable et enrichissant, pour tous je l'espère.

Je remercie évidemment les membres de mon bureau, auprès de qui j'aurai finalement passé le plus de temps (Matthieu, Benjamin, Héloïse et Raïssa) qui, de simples collègues sont devenus des amis chers. Je pense également à Thibaut, Marie, Gabriel, Amel, Baptiste, Victor, Jean-Charles, Thomas, Lucile, Maxime, Jocelyn, Arthur, noyau de thésards et Docteurs avec qui de profondes amitiés se sont tissées.

Enfin, je tiens à remercier l'ensemble des membres du laboratoire IMP et son Directeur Étienne Fleury, ayant tous contribué au bon déroulement de cette thèse sur les plans professionnel, administratif et humain.

L'équilibre et la réussite professionnelle ne peuvent s'atteindre qu'à travers l'épanouissement dans la vie privée, et je ne serai pas allé aussi loin dans ces 8 ans d'étude à l'INSA sans le support de mes parents, de mon frère Antoine, de mes grands-parents, et évidemment de ma compagne Emilie.

Table des matières

Table des matières

Acronymes	1
Introduction générale	3
I Bibliographie	13
I.1 Les réseaux polyépoxydes et les liquides ioniques	15
I.1.1 Les réseaux polyépoxydes	15
I.1.2 Les liquides ioniques	24
I.1.3 Les apports des LIs aux réseaux époxy	28
I.1.4 Conclusions	34
I.2 Comportement diélectrique des polymères	35
I.2.1 Théorie	35
I.2.2 Comportement diélectrique des polyépoxydes combinés aux liquides ioniques	45
I.2.3 Conclusions	54
Conclusion	57
II Présentation du système référence époxy/anhydride	59
II.1 Présentation des composants	60
II.1.1 Prépolymère époxy	60
II.1.2 Agent de réticulation	61
II.2 Mise en oeuvre et stockage des échantillons	62
II.2.1 Protocole de mélange	62
II.2.2 Protocole de cuisson	62
II.3 Polymérisation du mélange référence époxy /anhydride	63
II.3.1 Réactivité du mélange stœchiométrique époxy /anhydride	63
II.3.2 Variation du taux d'anhydride et compréhension des mécanismes	64
II.3.3 Conversion du système époxy /anhydride	65
II.3.4 Etude de la gélification du système époxy /anhydride	67
II.4 Propriétés des réseaux solides époxy/anhydride	68
II.4.1 Détermination de la température de transition vitreuse	68
II.4.2 Etude de la structure du réseau époxy /anhydride	69
II.4.3 Comportement diélectrique du réseau époxy /anhydride	71
II.5 Conclusions du chapitre	82
III Etude d'un polyépoxyde obtenu par association de prépolymère époxy et de liquide ionique	83
III.1 Présentation du liquide ionique réactif	85

III.2 Polymérisation d'un prépolymère époxy amorcée par un liquide ionique . . .	85
III.2.1 Etude de la réactivité du système époxy /LI	86
III.2.2 Etude de la gélification du système époxy /LI	88
III.2.3 Comparaison avec le système époxy/anhydride de référence	89
III.3 Etude du mécanisme réactionnel à l'origine de la polymérisation sur un système modèle à base d'époxy monofonctionnel	91
III.3.1 Présentation de la méthodologie et du système modèle étudié	91
III.3.2 Polymérisation et consommation des groupements époxy	92
III.3.3 Influence de la polymérisation sur les résonances des noyaux phosphore	92
III.3.4 Estimation de la structure chimique	94
III.3.5 Etude du réseau par RMN du solide	96
III.4 Morphologie et microstructure des réseaux époxy-liquide ionique obtenus	97
III.4.1 Morphologie	98
III.4.2 Détermination de la température de transition vitreuse	98
III.4.3 Analyse mécanique dynamique et architecture du réseau	100
III.4.4 Proposition d'architecture moléculaire	102
III.5 Propriétés diélectriques	103
III.5.1 Comportement général	103
III.5.2 Analyse des relaxations	105
III.5.3 Etude des mécanismes de conduction	110
III.5.4 Discussion	113
III.5.5 Conclusions	116
III.6 Influence d'un traitement thermique	116
III.6.1 Influence sur la morphologie	116
III.6.2 Stabilité thermique	118
III.6.3 Influence sur les propriétés diélectriques	119
III.6.4 Discussion	121
III.6.5 Conclusion	123
III.7 Conclusions du chapitre	124
IV Etude d'un polyépoxyde obtenu par polymérisation avec un anhydride et un liquide ionique	125
IV.1 Présentation des liquides ioniques	126
IV.2 Polymérisation d'un polyépoxyde par combinaison d'un durcisseur anhydride et d'un liquide ionique	127
IV.2.1 Analyse de la double polymérisation induite par la combinaison anhydride/LI	127
IV.2.2 Identification des mécanismes	128
IV.2.3 Influence de l'addition de liquide ionique sur la polymérisation d'un mélange stœchiométrique époxy/anhydride	130
IV.2.4 Conclusion	131
IV.3 Morphologie et microstructure des réseaux en présence d'anhydride et de liquide ionique	132
IV.3.1 Morphologie	132
IV.3.2 Analyse mécanique dynamique et architecture du réseau	132
IV.3.3 Influence de l'addition de liquide ionique sur un réseau stœchiométrique époxy/anhydride	136
IV.4 Propriétés diélectriques	137

IV.4.1 Comportement général	137
IV.4.2 Analyse des relaxations	139
IV.5 Discussion	144
IV.6 Conclusions du chapitre	148

[REDACTED]	
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]

Conclusion générale et perspectives de recherche et développement	173
A Annexes - Chapitre II	I
A.1 Estimation du degré de polymérisation du prépolymère par RMN	I
A.2 Influence du facteur de géométrie de l'échantillon sur le module à l'état vitreux	III
B Annexes - Chapitre III	V
B.1 Influence de l'environnement chimique sur les déplacements ^{31}P	V
B.2 Influence de la polymérisation sur les noyaux ^{13}C des groupes époxy	VII
B.3 Déplacements chimiques ^1H et ^{13}C du modèle époxy et du liquide ionique ILTMP	VIII
B.4 Déplacements chimiques ^1H et ^{13}C après polymérisation	X
B.5 Déplacements chimiques ^{31}P des liquides ioniques IL-TMP et IL-Cl	XII
B.6 Corrélation ^{13}C du déplacement ^1H associé à la liaison entre liquide ionique et modèle époxy	XIII
B.7 Paramètres de la loi VFT appliquée à la conductivité DC	XIV
B.8 Influence d'un traitement thermique sur la morphologie	XV
B.9 Modification des objets sous l'influence d'une rampe en température	XV
B.10 Etude de la conduction du liquide ionique IL-TMP	XVI

C Annexes - Chapitre IV	XIX
C.1 Temps de gel pour différents ratios anhydride/liquide ionique	XIX
C.2 Temps de gel pour différentes natures de LI	XX
C.3 Analyse mécanique dynamique suite à l'addition d'IL-Cl au système stoe- chiométrique époxy/anhydride	XXI
C.4 Influence d'un traitement thermique en présence d'anhydride	XXII
C.5 Conductivité DC à haute température pour différents taux de LI ajoutés au système stœchiométrique époxy/anhydride	XXIII



Acronymes

- AC : Alternating Current, courant alternatif
- AIS : Air Insulated Substation, sous-station isolée à l'air
- APG : Automatic Pressure Gelation
- DC : Direct Current, courant continu
- DGEBA : DiglycylEther de Bisphénole A
- DMA : Dynamic Mechanical Analysis, analyse mécanique dynamique
- DSC : Differential Scanning Calorimetry, analyse calorimétrique différentielle
- FGM : Field Grading Material, matériau à gradient de propriété
- GIS : Gas Insulated Substation, sous-station isolée au gaz
- HMBC : Heteronuclear Multiple Bond Correlation
- HOESY : Heteronuclear Overhauser Effect Spectroscopy
- HVAC : High Voltage Alternating Current, haute tension courant alternatif
- HVDC : High Voltage Direct Current, haute tension courant continu
- IR : InfraRouge
- KK : Kramers-Kronig
- LI : Liquide Ionique
- MTHPA : MéthylTétraHydroPhtalic Anhydride
- MWS : Maxwell-Wagner-Sillars
- PE : PolyEthylene, polyéthylène
- phr : per hundred resin, pour cent parts massiques de prépolymère
- PSEM : Poste Sous Enveloppe Métallique
- PVC : PolyVinyl Chloride, polychlorure de vinyle
- RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
- SEC : Steric Exclusion Chromatography
- SEM : Secondary Electron Microscopy, microscope électronique à balayage
- TEM : Transmission Electron Microscopy, microscope électronique à transmission
- TGA : ThermoGravimetric Analysis, analyse thermogravimétrique

Introduction générale

SuperGrid Institute et le supergrid

L'intégration des énergies renouvelables au réseau électrique est un enjeu majeur pour la transition énergétique. Pour un meilleur rendement, ces nouvelles sources de production se situent souvent à longue distance des lieux de consommation (les éoliennes offshore en sont un parfait exemple). Le transport de l'énergie est donc une problématique essentielle, et le réseau électrique tel qu'il existe aujourd'hui est incapable de répondre à ces besoins de demain. C'est pourquoi un nouveau réseau de transmission a été imaginé : le Supergrid. Superposé au réseau actuel, il serait à même d'assurer la liaison à l'échelle européenne, par une minimisation des pertes énergétiques générées par la distance, et une gestion optimisée du caractère intermittent des nouvelles énergies. Différents modèles et scénarios jusqu'à l'horizon 2030-2050 ont été proposés par plusieurs organismes (ABB, Greenpeace, Friends of the supergrid, etc.) [1]. Un exemple d'architecture proposé par Greenpeace est présenté Figure 0-1.

Dans ce contexte, l'Institut pour la Transition Energétique SuperGrid est une plateforme de recherche collaborative associant les expertises de l'industrie et de la recherche publique. Son rôle est de développer les technologies liées au réseau Supergrid, qui permettront d'assurer sa stabilité, sa sécurité et ainsi favoriser la productivité des énergies propres.

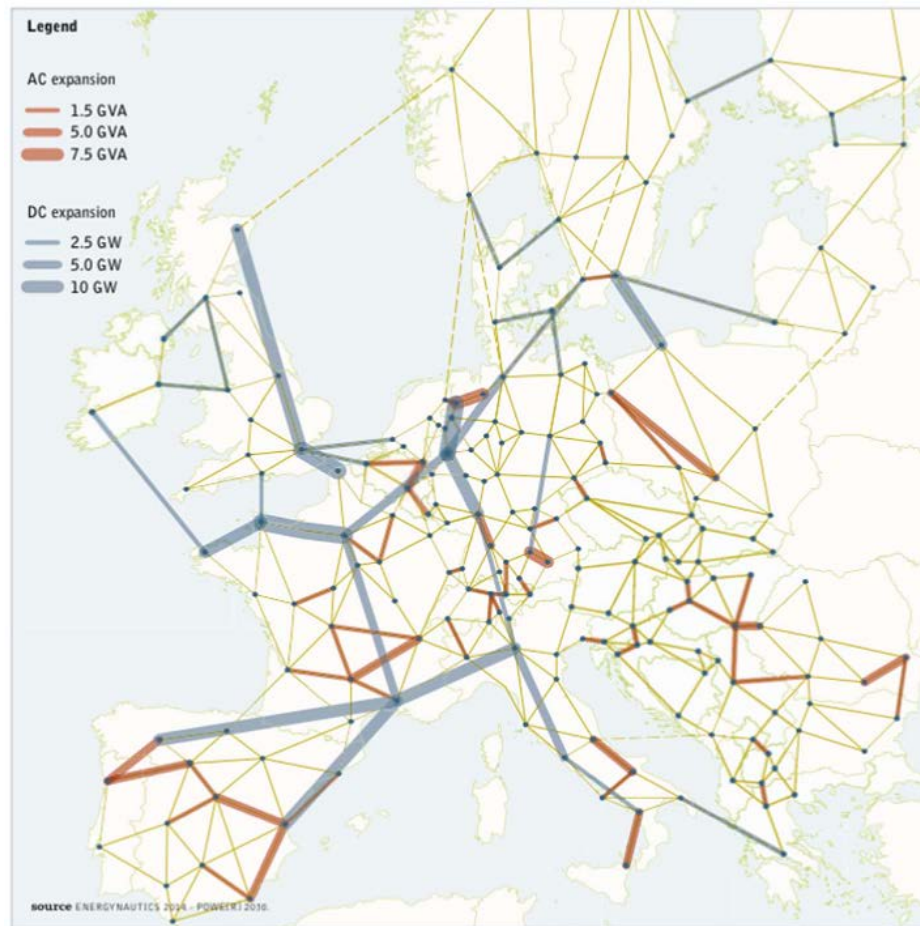


FIGURE 0-1 – Proposition d’architecture de réseau Supergrid à l’échelle européenne [1].

Du régime alternatif (HVAC) vers le régime continu (HVDC)

La technologie de transmission exploitée par le réseau actuel est la Haute Tension à Courant Alternatif (ou High Voltage Alternating Current, HVAC). Les pertes énergétiques qu’elle génère la rendent cependant inadaptée au transport longue distance requis par les énergies renouvelables. Cela s’explique par :

- des pertes capacitives : succession de charges et décharges des câbles dues à la contrainte alternative (alternance sinusoïdale entre tension positive et négative) ;
- des pertes inductives : perte et déphasage de tension entre deux points séparés d’une certaine distance (des redresseurs de tension permettent néanmoins de limiter ce type de pertes).
- des pertes par effet Joule : échauffement du conducteur induit par le courant électrique qui le traverse ;

En effet, comme illustré Figure 0-2, au-delà d’une certaine distance de transmission, la Haute Tension à Courant Continu (High voltage Direct Current, HVDC) devient avantageuse. Les postes DC incluent des technologies de conversion AC/DC bien plus coûteuses que les postes en AC. Néanmoins, le coût de transmission en AC est plus élevé, ce qui rend la technologie DC financièrement plus intéressante à partir d’une certaine distance (voir Figure 0-2(A)). D’un point de vue énergétique, la transmission DC devient rapidement

plus rentable que l'AC. En effet, à partir de quelques dizaines de kilomètres, les pertes capacitatives générées au sein des câbles deviennent importantes en AC, et rendent la technologie indésirable pour la longue distance.

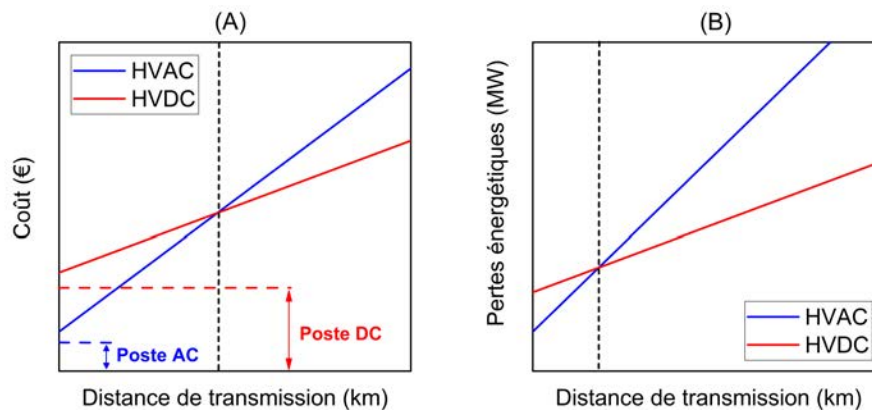


FIGURE 0-2 – Comparaison du coût (A) et des pertes énergétiques (B) entre les technologies HVAC et HVDC en fonction de la distance d'acheminement.

La technologie du HVDC est déjà employée à l'échelle locale (des liaisons de plusieurs centaines de kilomètres existent déjà), mais elle reste encore peu connue, et ses équipements n'ont pas encore été développés pour une application sous forme de réseau européen. Ses contraintes et problématiques étant différentes du HVAC, une adaptation des modules existants est donc nécessaire. Les recherches doivent donc s'axer sur le comportement sous HVDC des matériaux actuels, l'identification des problématiques de fonctionnement, et enfin le développement et l'optimisation de leurs propriétés : en agissant sur la composition, la structure ou la géométrie des composants.

Postes Sous Enveloppe Métallique (PSEM)

Les postes électriques (aussi appelés sous-stations) sont des structures situées aux nœuds du réseau. Ils ont pour rôle d'assurer le bon fonctionnement du réseau à travers des fonctions de : contrôle, mesure, et protection.

Il existe deux types de sous-stations : les sous-stations isolées à l'air (Air Insulated Substation, AIS), et les sous-stations isolées au gaz (Gas Insulated Substation, GIS) aussi appelées Postes Sous Enveloppe Métallique (PSEM) représentées Figure 0-3. Bien que plus coûteuses, ces dernières représentent surtout une solution compacte et adaptée aux zones urbaines (empreinte au sol plus faible). La compréhension et l'adaptation des PSEM en régime HVDC sont des problématiques essentielles pour le futur Supergrid. Cette compacité sous fortes tensions n'est possible que par l'intermédiaire d'un gaz sous pression à fort caractère isolant. Le gaz assurant actuellement cette fonction est l'hexafluorure de soufre SF_6 . Il s'agit cependant d'un gaz à effet de serre et ses produits de décomposition sont nocifs pour la santé. Des substituants lui sont donc recherchés.



FIGURE 0-3 – Exemple de PSEM proposé par General Electric Grid Solutions : un isolant solide est installé à chaque jonction jaune.

La structure d'un PSEM est présentée Figure 0-4. Le conducteur isolé par le gaz SF₆ est maintenu dans une enveloppe métallique par l'intermédiaire d'un isolant solide. L'isolant solide est un polymère composite, constitué d'une matrice à base polyépoxyde hautement chargée en oxyde métallique (>30 %vol). Il doit assurer plusieurs fonctions au sein de la structure :

- Le maintien mécanique du conducteur au centre de l'enceinte;
- La compartimentation et la tenue sous pression entre les différentes sections du PSEM.

En conséquence, le matériau est soumis à plusieurs contraintes qu'il doit être capable de supporter :

- les contraintes mécaniques et la pression des compartiments;
- l'isolation électrique entre le conducteur et l'enveloppe métallique;
- les autres contraintes secondaires : thermiques (échauffement du conducteur), chimique (compatibilité avec le gaz isolant), etc.

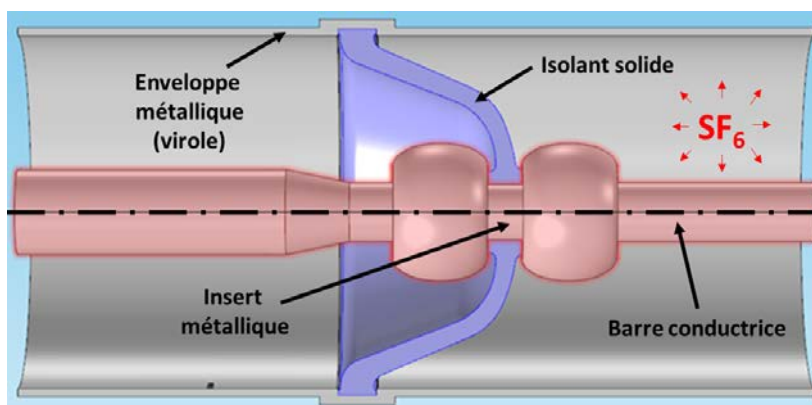


FIGURE 0-4 – Structure d'une enceinte de PSEM.

Problématiques d'isolation des PSEM sous contrainte HVDC

De nombreuses études se sont intéressées à l'impact du régime HVDC sur le comportement des PSEM. Des travaux de simulation mettent en évidence une problématique d'accumulation de charges en surface de l'isolant solide (Figure 0-5), augmentant de manière critique la probabilité de claquage en surface [2-6].

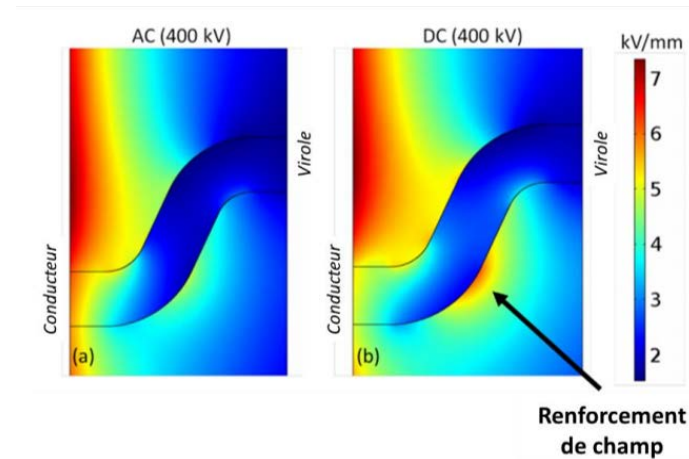


FIGURE 0-5 – Modélisation du champ électrique sous 400 kV en AC (a) et DC (b) [5].

L. Zavattoni met en évidence Figure 0-6 une intensification du champ électrique en surface de l'isolant en présence d'un gradient thermique entre le conducteur et l'enveloppe métallique [5]. Un échauffement thermique par effet Joule du conducteur est à l'origine de ce gradient, qui est donc représentatif des conditions réelles d'utilisation de l'isolant.

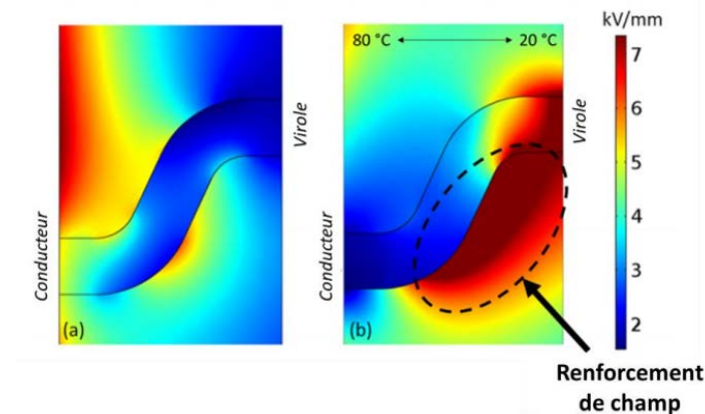


FIGURE 0-6 – Modélisation du champ électrique sous 400 kV (HVDC), sans (a) et en présence (b) d'un gradient thermique entre le conducteur (à 80 °C) et l'enveloppe métallique (à 20 °C) [5].

La résolution de l'accumulation de charges est un point critique pour le bon fonctionnement des PSEM en régime continu. Initialement pensé pour le courant alternatif, le comportement capacitif de l'isolant solide (principalement défini par sa permittivité relative) n'est plus prioritaire. En revanche, sa composante résistive (défini par les résistivités volumique et surfacique) devient essentielle et nécessite d'être ajustée pour une meilleure évacuation des charges.

La solution proposée est d'augmenter les phénomènes de conduction en surface et en volume, afin de faciliter l'évacuation des charges et éviter toute dégradation de la struc-

ture sur le long terme. Cela se traduit donc par une augmentation nécessaire de la conductivité volumique : en accord avec des essais préliminaires de simulation, effectués au *SuperGrid Institute*, une augmentation d'environ deux ordres de grandeur sera dans un premier temps recherchée (en théorie de 10^{-18} à environ $10^{-16} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ à 20 °C, voir Tableau 0-1 définissant le cahier des charges). Cette augmentation initiale de deux décades reste toutefois arbitraire, et d'autres essais de simulations devront être réalisés afin d'ajuster le développement de la solution envisagée.

Stratégies de développement

Plusieurs points sont à prendre en compte dans la recherche et le développement d'une solution.

- *Mise en œuvre* - Les pièces isolantes à base époxy sont préparées par injection/moulage autour d'un insert métallique (aluminium), potentiellement sablé (voir Figure 0-4). Le mouillage du mélange réactif et l'adhésion du composite isolant sur l'insert ne devront pas ou peu être affectés.
- *Passage à l'échelle industrielle* - La préparation des isolants en usine est effectuée à partir de grands volumes de mélange réactif sous agitation constante. Le processus de polymérisation n'intervient qu'au moment de l'injection/moulage à haute température, effectuée au sein d'une presse à injecter (technologie APG, Automatic Pressure Gelation). La viscosité et le temps de gel (en fonction de la température) seront donc des paramètres à considérer. Il est essentiel d'envisager des solutions qui ne nécessitent pas ou peu de modifications du procédé industriel.
- *Impact sur la santé et l'environnement* - L'impact sur la santé et l'environnement doivent être négligeables et, si possible, respecter la réglementation REACH.
- *Propriétés finales de l'isolant* - La fonction de support et de compartimentation de l'isolant solide ne sont pas à négliger. Les propriétés mécaniques devront donc rester en accord avec l'application. Le matériau est soumis lors de son utilisation à des variations de température (principalement au niveau du conducteur). La norme autorisait jusqu'en 2015 une température maximale de 105 °C au niveau des contacts métalliques, proches de l'isolant. Depuis, cette température a été revue à la hausse et élevée à 115 °C. Une variation de la température de l'isolant est donc à considérer : de T_{amb} au niveau de l'enveloppe, jusqu'à 105-115 °C au niveau du conducteur. La transition vitreuse sera donc à contrôler et à maintenir au delà de cette gamme de température. Le comportement diélectrique est dépendant des propriétés thermiques du matériau. Ces dernières comme la conductivité thermique ne doivent également pas ou peu être affectées. Enfin, une faible permittivité devra être retrouvée sur la gamme de température d'utilisation (la conversion AC/DC peut générer des harmoniques que le matériau doit pouvoir accepter), ainsi qu'une tenue diélectrique suffisamment élevée.
- *Coût de la solution* - L'aspect économique doit également être anticipé, qu'il s'agisse du coût intrinsèque de la solution, mais aussi de son impact humain, matériel ou énergétique dans une chaîne de production.

Le respect de l'ensemble de ces points est évidemment compliqué à obtenir, et un compromis sera probablement indispensable dans le choix définitif de la solution. Quelques propriétés connues de l'isolant sont répertoriées Tableau 0-1.

	Matériau initial	Matériau visé
Température de transition vitreuse (°C)	~ 115	≥ 115
Diélectrique		
Conductivité volumique σ_V à 20 °C ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)	~ 10^{-18}	$10^{-16} - 10^{-15}$
Conductivité surfacique σ_S à 20 °C (Ω^{-1})	~ 10^{-19}	~ 10^{-17}
Permittivité relative ϵ'_R (< T_g , 50 Hz)	~ 5,5-6	≤ 6
Facteur de dissipation $\tan(\delta)$ (< T_g , 50 Hz)	< 0,1	le plus faible possible
Tenue diélectrique (HVDC)		pas ou peu affectée
Thermique		
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	~ 0,8	≥ 0,8
Mécanique		
Traction, flexion, compression (Modules, résistances à rupture, etc.)		pas ou peu affectées
Divers		
Absorption d'eau		pas ou peu affectée
Viscosité du mélange réactif		pas ou peu affectée
Temps de pot du mélange réactif		pas ou peu affecté

TABLEAU 0-1 – Cahier des charges (simplifié), établi par SuperGrid Institute.

La modification géométrique de l'isolant a longtemps été étudiée afin d'ajuster la répartition du champ électrique au sein des PSEM, aussi bien en HVAC qu'en HVDC. Néanmoins, la seule forme de l'isolant ne suffirait pas à résoudre les problématiques liées au HVDC [7, 8]. Augmenter les tailles d'isolant pourrait être une solution, mais irait à l'encontre même de l'intérêt principal des PSEM, qui est leur compacité. Deux voies de développement sont envisageables : (i) une augmentation de la conductivité par ajout de nouvelles charges participant aux processus de conduction; (ii) la promotion des mécanismes de conduction des charges initialement présentes dans le matériau, en agissant sur la matrice.

Une augmentation de conductivité en volume ne sera pas nécessairement reproduite en surface. La littérature a pu démontrer que le procédé d'injection est à l'origine d'un *effet de peau*, se traduisant dans le cas des composites par une couche en surface de matrice non chargée, d'épaisseur non négligeable [9–12]. En conséquence, deux stratégies s'imposent : la modification du volume et/ou de la surface.

i. *Modification de la surface*

Des solutions de traitement à modification physique ou chimique de la surface ont été envisagées, avec comme critère de ne pas générer d'interface suite au traitement (qui serait à l'origine de nouvelles problématiques diélectriques). Parmi elles, le traitement plasma, l'implantation ionique ou encore la fluoration peuvent être citées. Le *traitement plasma* peut induire de nombreuses modifications de la surface (ionisation, fonctionnalisation, réticulation, etc.), dépendante de la configuration du procédé (gaz, puissance, fréquence, température, temps, etc.) [13–18]. Certains auteurs rapportent une augmentation de la conductivité de surface à l'issue de ce traitement, mais l'attribuent à une adsorption d'eau favorisée par l'augmentation du caractère hydrophile du composite époxy à l'issue du procédé [19]. Cette solution n'est donc pas envisageable au sein des enceintes de PSEM

affranchies de toute humidité. De plus, un recouvrement des propriétés initiales est en général observé après traitement (dû à une réorientation des groupements en surface) [16], ce qui n'est également pas souhaitable pour la longévité des installations. L'*implantation ionique* semble produire de meilleurs résultats. En effet, l'augmentation de conductivité observée par plusieurs auteurs semble davantage liée à une modification irréversible de la surface suite au bombardement [20, 21]. Bien qu'un léger retour aux propriétés initiales soit observé, une graphitisation de la surface semble à l'origine de l'augmentation de la conductivité. Certains points restent néanmoins obscurs, comme l'homogénéité du traitement (un chemin percolant doit être évité), l'assurance d'une graphitisation, ou encore la profondeur finale modifiée. Enfin, la *fluoration* est un procédé développé en Chine précisément en réponse aux problématiques d'accumulation de charges en surface des isolants pour PSEM [22–25]. Lors de la fluoration, le matériau est plongé dans une solution gazeuse fluorée dans laquelle il subit une modification chimique de sa surface. Les auteurs rapportent une augmentation de la conductivité à l'issue du procédé sans préciser les conditions de la mesure. La sécurité et le respect de l'environnement sont de toute évidence les principaux défauts de ce traitement exigeant pour l'industrie.

ii. *Modification du volume*

Une contrainte du cahier des charges était de ne pas ou peu modifier la base de la matrice, à savoir le prépolymère époxy et potentiellement son durcisseur. Une modification du volume, à travers l'ajout de charges conductrices, semi-conductrices ou à gradient de propriétés a donc été envisagée. Plusieurs études rapportent une augmentation de conductivité suite à l'ajout de particules d'oxyde métallique de taille micro- ou nanométrique au sein d'une matrice époxy (TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , etc.) [26–36]. Les charges à base de silice SiO_2 sont par exemple à exclure car non compatibles avec les produits de dégradation du SF_6 (possible production d'acide fluorhydrique HF) [37]. Les augmentations de conductivité sont en général insuffisantes. D'autres travaux s'intéressent à l'ajout de charges carbonées conductrices, généralement de taille nanométrique (noir de carbone, nanotubes de carbone, graphène, etc.) [36, 38–40]. Une dispersion exigeante et des phénomènes de percolation sont en général à l'origine de l'augmentation de conductivité. À l'inverse des oxydes métalliques, les valeurs de conductivité deviennent rapidement élevées pour de faibles teneurs. Les charges carbonées induisent également un changement de couleur du matériau (noir), qui n'est pas désiré car cela empêcherait l'identification visuelle de défauts. Une autre approche aurait été l'utilisation de matériaux à gradient de propriétés (Field Grading Materials, FGM) dont la conductivité électrique varie en fonction du champ électrique [41]. Ce caractère est par exemple déjà exploité pour l'isolation extérieure (AIS) [42, 43] et pourrait être obtenu par ajout et dispersion fine de charges, par exemple de type ZnO ou SiC. De nombreuses techniques d'obtention de FGM existent, mais les paramètres idéaux de non-linéarité seraient néanmoins complexes à obtenir et à appliquer au niveau industriel [44–47].

Solution retenue : les liquides ioniques

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels dont la température de fusion est inférieure à 100 °C (la plupart sont trouvés à l'état liquide à température ambiante). Ils disposent d'une faible pression de vapeur saturante, de bonnes stabilités thermique et chimique, mais également d'une bonne conductivité ionique. Ces propriétés les rendent particulièrement intéressants en science des matériaux et plus particulièrement des polymères, en

tant qu'électrolytes, lubrifiants, plastifiants, agents porogènes ou encore agent dispersant et compatibilisant de charges pour composites et nanocomposites [48]. Le choix des LIs comme solution aux problématiques d'accumulation de charges s'est réalisé selon plusieurs critères :

- L'application existante des LIs dans le cadre des électrolytes en fait un candidat sérieux pour l'augmentation de conductivité ionique ;
- Leur faible viscosité et leur bonne stabilité thermique les rendent compatibles avec la mise en œuvre de nombreux polymères (mélange, dispersion, injection, etc.) ;
- La réactivité des LIs envers les prépolymères époxy a été récemment démontrée. Leur participation au processus de polymérisation est une solution intéressante à considérer ;
- Les propriétés de lubrification pourraient potentiellement être exploitées dans le cadre d'une modification de surface et permettre le démoulage de la pièce sans utilisation d'agent démoulant, tout en contribuant à la conductivité de surface. Ces propriétés pourraient néanmoins affecter le mouillage et l'adhésion vis à vis de l'insert.

La structure, les propriétés et les applications des LIs, notamment en association avec les époxy feront partie du premier chapitre de ce manuscrit, qui permettra donc de revenir avec davantage de détails sur les origines de ce choix.

Structure du manuscrit

Le Chapitre I fera l'état de l'art sur les matériaux à base époxy, les liquides ioniques, leur association, et enfin une approche théorique puis pratique de leur comportement diélectrique.

Le Chapitre II présentera le système réactif époxy /anhydride, conventionnellement utilisé dans une formulation industrielle d'isolant pour PSEM. Il permettra également de présenter le protocole de mise en œuvre, ainsi que les méthodes et techniques d'analyses les plus récurrentes au sein de ce manuscrit. Ces dernières sont divisées en trois parties qui définiront la construction générale des chapitres expérimentaux :

- La réactivité des systèmes évaluée essentiellement par analyse différentielle calorimétrique (DSC) et chemiorhéologie ;
- L'étude de la morphologie du réseau époxy principalement déterminée par analyse dynamique mécanique (DMA) ;
- Le comportement diélectrique, défini par spectroscopie diélectrique à large bande et mesures de conductivité DC.

Après présentation du système référence époxy /anhydride, le Chapitre III du manuscrit portera sur l'ajout de LI au prépolymère époxy seul de la formulation de référence. L'influence du LI sur la polymérisation, sur la structure du réseau, son comportement diélectrique et les phénomènes de conduction électrique sera évaluée (en absence d'anhydride et de charge inorganique). Les résultats seront discutés et mis en lien avec le cahier des charges précédemment défini. Des modifications du comportement suite à l'application d'un traitement thermique ont été observées et feront l'objet d'une seconde partie de ce chapitre.

L'apport du LI en présence d'un agent de réticulation sera décrit au Chapitre IV, avec l'introduction d'anhydride au mélange réactif. Un lien sera établi entre la structure du

réseau époxy obtenu, le rôle du LI dans la polymérisation et son effet sur les phénomènes de conduction.

Enfin, le Chapitre V prendra en compte l'ensemble des constituants de la formulation commerciale du composite. Le rôle de la charge inorganique et son impact sur les propriétés seront déterminées et permettront de valider les conclusions apportées au cours des précédents chapitres. Dans un second temps, différentes propriétés précédemment mentionnées, secondaires mais nécessaires à l'application seront mesurées afin d'attester la viabilité de la solution (adhésion, propriétés mécaniques, conductivité de surface, etc.).

Chapitre I

Bibliographie

Sommaire

I.1 Les réseaux polyépoxydes et les liquides ioniques	15
I.1.1 Les réseaux polyépoxydes	15
I.1.2 Les liquides ioniques	24
I.1.3 Les apports des LIs aux réseaux époxy	28
I.1.4 Conclusions	34
I.2 Comportement diélectrique des polymères	35
I.2.1 Théorie	35
I.2.2 Comportement diélectrique des polyépoxydes combinés aux liquides ioniques	45
I.2.3 Conclusions	54
Conclusion	57

Introduction

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels à faible température de fusion (généralement liquide à température ambiante). Très souvent composés de cations ammonium, imidazolium ou encore phosphonium et combinés à des anions organiques ou inorganiques, ils peuvent être porteurs de longues chaînes alkyle, leur conférant une bonne stabilité chimique et thermique, ainsi qu'une conductivité ionique significative. Ces propriétés les rendent par exemple intéressants en tant que lubrifiant, électrolyte ou additif en sciences des polymères. L'association des liquides ioniques aux polyépoxydes a été étudiée dans la littérature afin de les utiliser comme amorceur et/ou catalyseur de la polymérisation des époxy, mais également comme solution pour des applications électrolytes.

Il sera donc essentiel au cours de cet état de l'art, d'apporter les briques élémentaires à la compréhension des réseaux époxy, des liquides ioniques, et enfin de leur association. Dans le cadre de la thèse, un soin particulier sera donné aux propriétés diélectriques et plus particulièrement aux mécanismes de conduction et leurs origines.

Une première partie [I.1](#) sera dédiée aux liquides ioniques et leurs apports en science des polymères et plus particulièrement au sein des réseaux époxy. Afin de mieux comprendre l'influence des LIs sur les propriétés des réseaux époxy, il sera avant tout important d'introduire les polyépoxydes, leurs mécanismes de polymérisation, mais également leur utilisation dans le cadre de l'isolation électrique. Ces points seront traités au paragraphe [I.1.1](#). Les liquides ioniques seront définis dans la partie [I.1.2](#), à travers leur structure, leurs propriétés et enfin leurs applications en science des polymères. Leur influence sur la polymérisation et les propriétés des réseaux époxy sera ensuite détaillée dans la partie [I.1.3](#).

Le comportement diélectrique des époxy et liquides ioniques sera abordé dans un second temps ([I.2](#)). Une introduction théorique sur les phénomènes de polarisation et de transport de charges au sein des polymères sera effectuée en section [I.2.1](#). La transposition aux polyépoxydes, liquides ioniques, et leur association sera finalement traitée en partie [I.2.2](#).

I.1 Les réseaux polyépoxydes et les liquides ioniques

I.1.1 Les réseaux polyépoxydes

Les époxydes sont une classe de polymères composés d'un groupement dit époxy, époxyde ou oxirane (I-1).

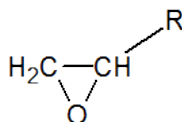


FIGURE I-1 – Groupement chimique époxy.

Etymologiquement, le mot « époxy » vient du grecque « ep » signifiant « entre » et « oxy » le diminutif d'« oxygène ». En toute rigueur, le terme d'époxy ne fait donc référence qu'à un monomère ou oligomère contenant le groupement époxy. En pratique, l'usage abusif du mot « époxy » a étendu sa définition au cas de polymères obtenus suite à la polymérisation d'un prépolymère contenant initialement ce groupement. Le prépolymère initial de faible masse molaire, sous sa forme liquide et visqueuse, est couramment appelé « résine » époxy par les industriels. Les monomères époxydes peuvent être mono- ou multifonctionnel. Bien que les époxydes monofonctionnels puissent être employés en tant qu'additif, les époxydes sont essentiellement connus sous leur forme de polymère thermodurcissable, obtenu à partir de prépolymères multifonctionnels.

Les polyépoxydes sont aujourd'hui présents dans quasiment tous les domaines d'application des polymères, et plus particulièrement au sein :

- Des revêtements et peintures ;
- Des adhésifs ;
- De l'outillage industriel ;
- De composants électroniques et de l'appareillage électrique.

Une formulation classique de polyépoxyde est généralement composée d'un prépolymère multifonctionnel et d'un durcisseur.

I.1.1.1 Prépolymères époxy

Il existe plusieurs types de prépolymères époxy, les plus connus étant bifonctionnels et issus de la réaction du bisphénol-A et de l'épichlorhydrine en présence d'hydroxyde de sodium NaOH (obtention de diglycidyl éther de bisphénol A, DGEBA) comme reporté Figure I-2. Un excès d'épichlorhydrine est requis pour l'obtention d'un prépolymère DGEBA pur ($n=0$). En revanche, le contrôle du ratio bisphénol A/épichlorhydrine est essentiel pour atteindre des masses molaires plus élevées ($0 < n < 20$).

A température ambiante, les monomères sont trouvés : (i) à l'état de solide cristallin pour n proche de 0 ($T_f = 43$ °C) ; (ii) de liquide visqueux pour $0 < n < 0,5$; (iii) de solide amorphe pour des n plus élevés. Le procédé « Taffy » est utilisé pour obtenir des valeurs de n entre 1 et 4, tandis que le procédé de fusion ou d'extension de chaînes est employé pour atteindre des n supérieurs [49].

La mise en œuvre de ces résines est plus complexe qu'il n'y paraît. De nombreuses réactions secondaires peuvent intervenir et diminuer le nombre moyen de groupement

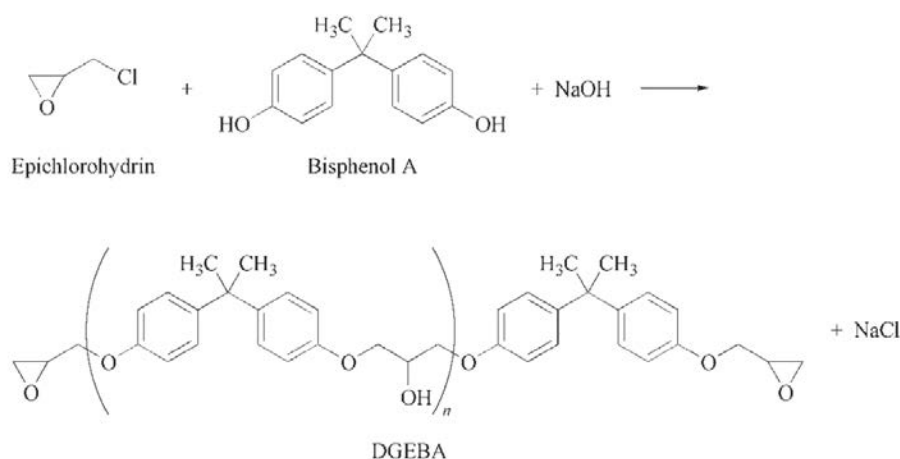


FIGURE I-2 – Obtention de DGEBA à partir d'épichlorhydrine et de bisphénol A [50].

époxy par molécule [51]. A terme, l'obtention de ces impuretés provoque une modification non désirée des propriétés avant et après polymérisation. Cinq réactions secondaires sont citées :

- L'hydrolyse des groupements époxy en présence d'eau induit la formation de α -glycol;
- Une déhydrochlorination incomplète, qui résulte de la présence résiduelle de chlore et de sodium (issu du NaOH) en bout de chaîne plutôt qu'à la formation aboutie d'un groupement oxirane;
- L'addition anormale d'épichlorhydrine en bout de chaîne, par attaque phénoxyde sur le carbone central de l'épichlorhydrine;
- La réaction entre l'épichlorhydrine et des groupements hydroxyle présents dans la chaîne polymère;
- La réaction d'un groupement phénolique sur un époxy plutôt que sur l'épichlorhydrine.

L'association de l'épichlorhydrine à d'autres réactifs permet de produire des prépolymères, tri-, tétra-, ou multifonctionnels comme les résines phénoliques (aussi appelées novolaques). Ces dernières sont à l'origine de thermodurcissables à forte densité de réticulation, de températures de transition vitreuse élevées ($T_g > 150$ °C), et d'une bonne stabilité thermique [52, 53].

Les prépolymères cycloaliphatiques sont aussi très répandus et produisent des polymères particulièrement résistants aux conditions environnementales extérieures (UV, température, humidité, etc.). Dotés de faibles permittivité et pertes diélectriques, ces matériaux sont adaptés à l'isolation extérieure sous moyenne et haute tensions [54, 55]. De plus, leur faible viscosité est un atout industriel majeur pour leur mise en œuvre en présence de fortes teneurs en charges inorganiques.

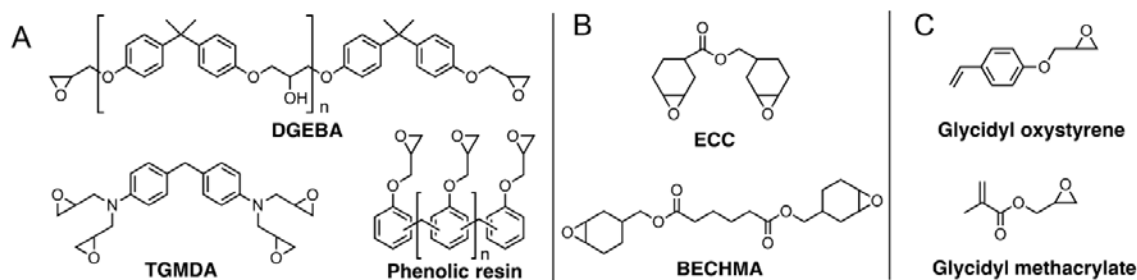


FIGURE I-3 – Monomères époxy (A) multifonctionnels à base d'épichlorohydrine, (B) cycloaliphatiques, (C) monofonctionnels [56].

Les diluants ou flexibilisants réactifs comme les oligomères méthacrylate de glycidyle ou oxystyrène de glycidyle peuvent aussi être cités. Généralement monofonctionnels, cette classe de monomère a pour principale fonction de réduire la viscosité des résines, tout en participant au processus de réticulation. Des prépolymères composés de fluor, silicium ou phosphore existent également. Ces derniers sont essentiellement connus pour leur caractère de retardateur de flamme et leur bonne stabilité chimique [57].

De nombreux autres monomères époxy ont été développés, et la liste présentée Figure I-3 ne se veut pas comme exhaustive : certains ouvrages et revues de qualité se sont déjà prêtés à l'exercice [49, 50, 58, 59].

I.1.1.2 Mécanismes de polymérisation

Le réseau époxy peut être issu de différents types de polymérisation. La voie empruntée dépendra de la nature du/des co-réactif(s) et/ou catalyseurs utilisés (qui peut être électrophile ou nucléophile), mais aussi du processus d'amorçage. Il existe deux types de polymérisation : la polymérisation par étapes (I.1.1.2.a) et la polymérisation en chaîne (I.1.1.2.b). La polymérisation par étapes inclut généralement des co-réactifs tels que les amines, les isocyanates ou les mercaptans [49]. La polymérisation en chaîne est la voie empruntée dans le cas des anhydrides, et se décompose en trois phases : l'amorçage, la propagation et la terminaison. La fonction époxy étant très sensible aux espèces nucléophiles et électrophiles, l'amorçage de son homopolymérisation ou de sa copolymérisation est possible à la fois par les acides et les bases de Lewis. Les amines tertiaires, les imidazoles et les sels ammonium peuvent conduire à une *polymérisation en chaîne anionique*, tandis que les complexes comme le trifluorure de bore ou les sels de Lewis amorcent une *polymérisation en chaîne cationique*.

I.1.1.2.a Polymérisation par étapes

La polymérisation par étapes est particulièrement connue dans le cas des polyamines, qui induisent une réaction d'addition par ouverture de cycle. Les groupements amines primaires ayant une fonctionnalité de 2, ils peuvent réagir à deux reprises selon les réactions Figure I-4 (un groupement amine secondaire est généré par la première réaction).

Cette réaction de polyaddition est catalysée par les groupements hydroxyle (provenant de l'eau, d'alcools, d'acides, etc.) en délocalisant par interactions hydrogène les électrons de l'oxygène de l'oxirane, facilitant ainsi l'attaque nucléophile de l'amine.

Généralement, les groupements hydroxyle n'interviennent pas de manière chimique dans les réactions, tant que la stœchiométrie époxy/amine est respectée. En revanche, un

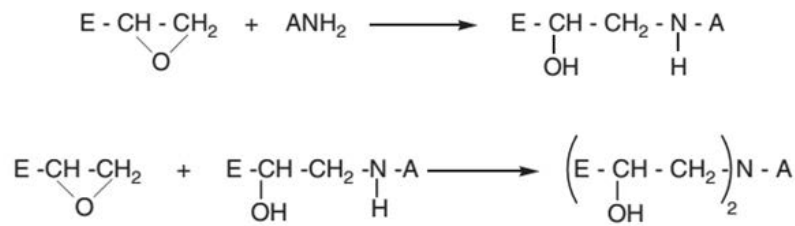


FIGURE I-4 – Polymérisation des époxy par les diamines [60].

excès d'époxy, ou une réactivité différente entre amine primaire et secondaire provoque une troisième réaction (Figure I-5) impliquant les groupements hydroxyle présents dans la chaîne (générés par l'amine, ou initialement présent dans le cas des résines DGEBA avec $n > 0$). Les réactivités des amines primaire et secondaire sont relativement proches dans le cas des amines aliphatiques, mais différentes dans le cas des amines cycloaliphatiques et aromatiques.

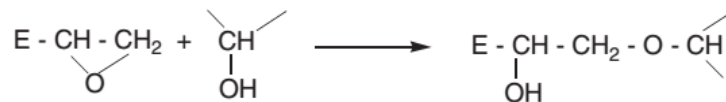


FIGURE I-5 – Intervention des groupements hydroxyle dans la polymérisation [60].

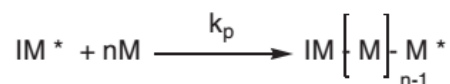
I.1.1.2.b Polymérisation en chaîne

Les fortes interactions polaires C-O rendent les groupements époxy particulièrement vulnérables aux attaques ioniques. Selon la nature de l'attaque (électrophile ou nucléophile), les époxy peuvent être impliqués dans une polymérisation anionique ou cationique [49]. Bien que les deux voies soient susceptibles d'aboutir à une homopolymérisation des époxydes, seule la polymérisation anionique a réellement été exploitée pour la copolymérisation (particulièrement en présence d'anhydride). Une revue détaillée des mécanismes appliqués à l'homopolymérisation a été proposée par Vidil *et al.* [56]. L'amorçage de la polymérisation, par un anion ou un cation, est la première étape de la polymérisation en chaîne, qui se divise généralement en trois phases distinctes :

- L'amorçage : un amorceur génère le centre actif par réaction avec le prépolymère ;



- La propagation : la masse molaire du polymère s'accroît par réactions successives et propagation du centre actif ;
- La terminaison : le centre actif est neutralisé par réaction de transfert ou terminaison complexe, et met un terme à la polymérisation.



Dans le cas de prépolymères monofonctionnels, les réactions de transfert et de terminaison induisent généralement de faibles degrés de polymérisation (< 10). Un réseau thermodurcissable est obtenu dans le cas des prépolymères bifonctionnels [60].

i. Polymérisation cationique

La polymérisation cationique est généralement amorcée par des complexes de trifluorure de bore BF_3 ou des sels de Lewis onium (type iodonium, sulfonium ou phosphonium) [49]. La phase de propagation se déroule par l'intermédiaire d'un centre actif oxonium généré par la réaction Figure I-6, dans le cas d'un complexe BF_3 -amine.

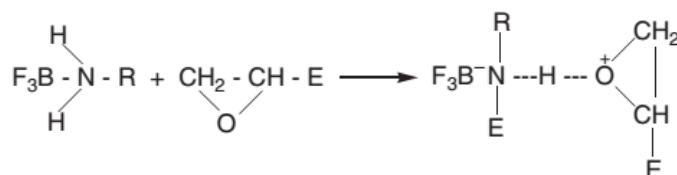


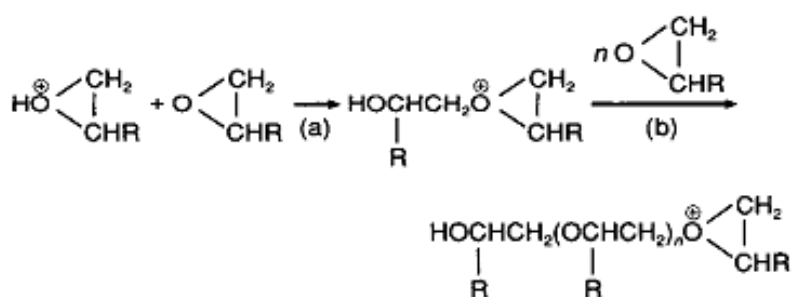
FIGURE I-6 – Activation d'un monomère époxy par un complexe BF_3 -amine [61].

Deux mécanismes possibles de propagation ont été proposés (Figure I-7), en fonction du ratio de concentrations en monomère et donneur de proton [62, 63] :

- Par fin de chaîne activée (ACE) : la propagation suit le centre actif oxonium présent en fin de chaîne croissante ;
- Par monomère activé (AM) : la propagation se déroule par addition successive de monomères activés sur les fins de chaîne alcool. A chaque addition, la génération d'un oxonium secondaire permet l'activation d'un nouveau monomère.

La propagation se termine généralement par combinaison de l'oxonium avec un dérivé anionique du contre-ion de l'amorceur. Des mécanismes de transferts peuvent également intervenir : (i) la cyclisation des fins de chaînes et la formation de 1,4-dioxane [64] ; (ii) la formation de fins de chaînes mortes (non-réactives) par réaction du centre réactif sur un alcool.

ACE mechanism:



AM mechanism:

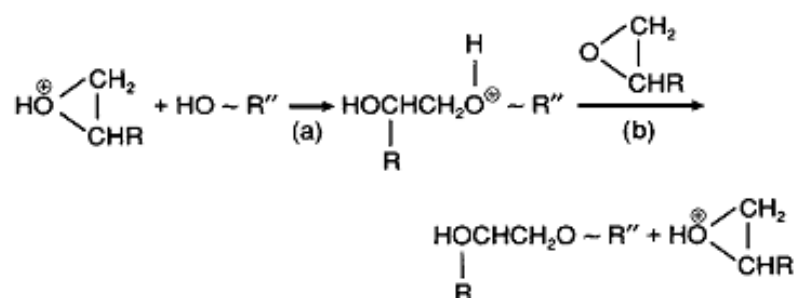


FIGURE I-7 – Mécanismes de propagation par fin de chaîne activée (ACE), et par monomère activé (AM) [63].

ii. Polymérisation anionique

La polymérisation anionique des époxydes est généralement amorcée par des amines tertiaires ou des imidazoles, selon les étapes Figure I-8.

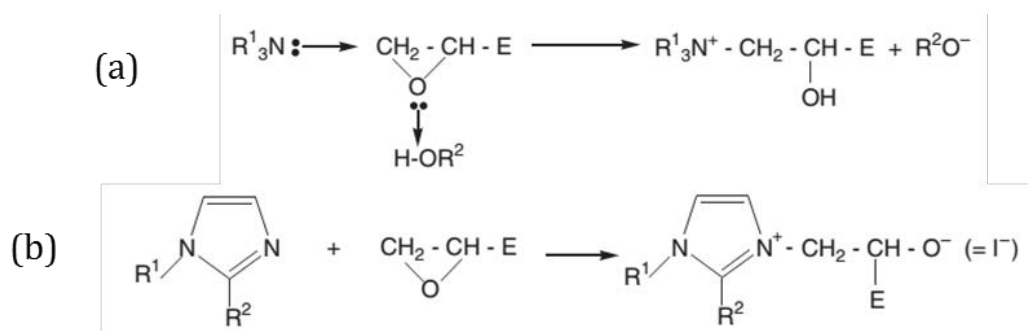
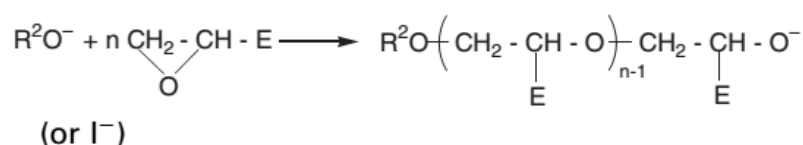


FIGURE I-8 – Amorçage de la réaction par une amine tertiaire (a) ou un imidazole (b) [61].

Dans le cas des amines tertiaires, l'amorçage génère un zwitterion composé d'un ammonium quaternaire et d'un anion alkoxyde capable de se propager par réaction sur une autre molécule monomère. Le mécanisme de propagation de l'homopolymérisation est présenté Figure I-9.

Les anhydrides sont les deuxièmes co-réactifs les plus utilisés après les polyamines [49]. Contrairement aux amines qui induisent une polyaddition, la réaction des époxydes avec les anhydrides cycliques s'effectue par copolymérisation anionique en chaîne, généralement amorcée par une amine tertiaire ou un imidazole (bases de Lewis) selon la réaction citée ci-dessus (Figure I-9). L'anion alkoxyde généré par l'amorçage (voir Figure


 FIGURE I-9 – Etape de propagation suite à l’amorçage par une amine ou un imidazole (I⁻) [60].

I-8) réagit quasi-instantanément avec un groupement anhydride, selon la réaction présentée sur la Figure I-10, créant un anion carboxylate comme nouveau centre actif. Ce sel d’ammonium est considéré comme amorçeur de la copolymérisation.

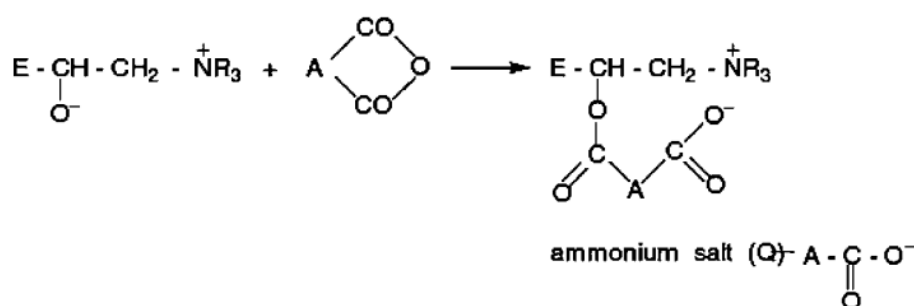


FIGURE I-10 – Formation de l’amorçeur de la copolymérisation époxy/anhydride [60].

La propagation, présentée Figure I-11, s’effectue ensuite par réaction immédiate du carboxylate sur un groupement époxy. L’ion alkoxyde généré ouvre ensuite un nouveau cycle anhydride. La constante de vitesse k_{p2} étant négligeable devant k_{p1} , la propagation suit alors une copolymérisation en chaîne alternée [65].

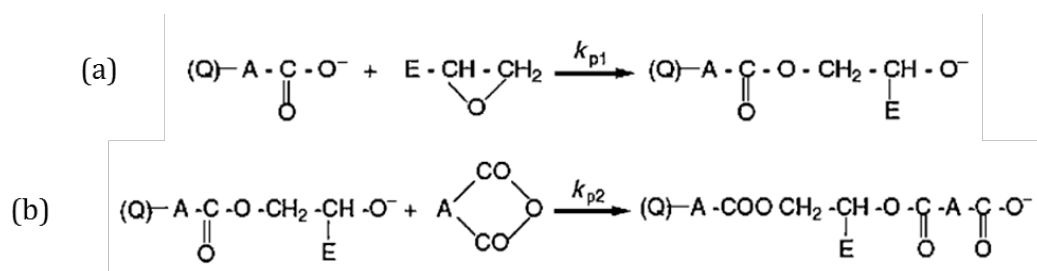
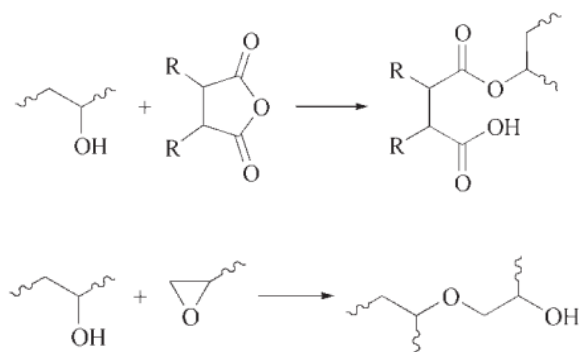


FIGURE I-11 – Etapes de la copolymérisation en chaîne alternée époxy/anhydride [60].

Due à l’intervention de réactions secondaires, la copolymérisation anionique époxy/anhydride est généralement complexe à appréhender. En effet, la présence de groupes hydroxyle provoque :

- des réactions d’estérification entre un groupement hydroxyle du prépolymère et l’anhydride cyclique ;
- des réactions d’éthérification entre un groupement hydroxyle du prépolymère ou issu de l’estérification avec un oxirane du prépolymère.

Ces réactions secondaires altèrent la stœchiométrie de la copolymérisation de systèmes DGEBA impur ($n > 0$) et une conversion complète est généralement atteinte pour des équivalents en anhydride inférieurs à 1 [66].



Deux types de terminaisons entre deux chaînes macromoléculaires sont proposées par Jisova *et al.* et [67] à l'origine d'une régénération de l'amine tertiaire ou de l'imidazole (Figure I-12) : une déalkylation N combinant deux chaînes macromoléculaires ; une élimination β générant des groupements hydroxyle et carbonyle en fin de chaînes.

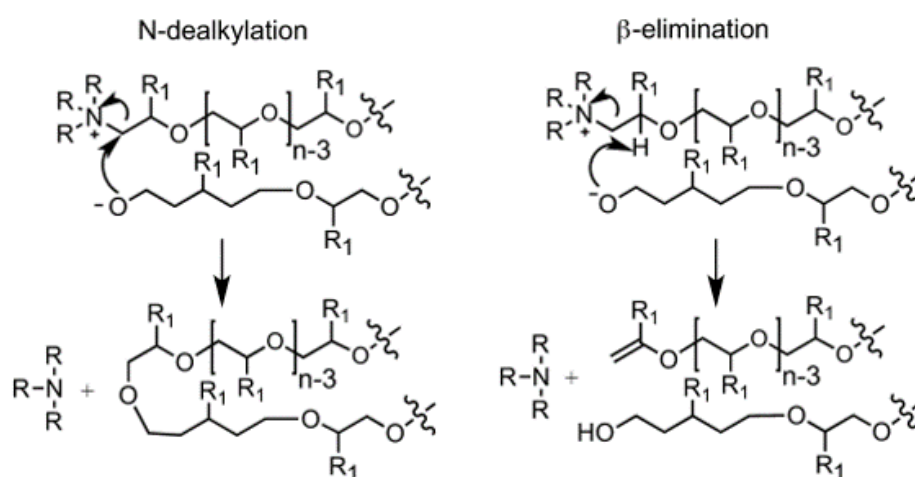


FIGURE I-12 – Terminaison de la polymérisation anionique par déalkylation N ou élimination β [56].

I.1.1.3 Matériaux à base époxy pour l'isolation électrique haute tension

Les matériaux inorganiques (porcelaine, verre, mica, etc.) sont aujourd'hui encore les plus utilisés pour l'isolation haute tension. Ils sont stables thermiquement et chimiquement, et ne présentent quasiment aucun signe de vieillissement [68]. Ils sont néanmoins hétérogènes, fragiles, sensibles à l'accumulation d'impuretés en surface, et leur mise en œuvre est délicate. Le caractère hydrophile des porcelaines les rend inadaptées à certaines situations, et la silice n'étant pas compatible avec les produits de décomposition du SF_6 , son utilisation au sein des PSEM est impossible si des particules sont présentes en surface. A l'inverse, la préparation des polyépoxydes par injection/moulage permet de les façonner selon des formes complexes, tout en assurant une bonne reproductibilité industrielle. Ils sont hydrophobes, disposent d'une bonne résistance mécanique, et d'une bonne stabilité dimensionnelle sous contrainte électrique, mécanique ou thermique. Au sein des appareillages électriques, les bonnes propriétés adhésives des réseaux époxy les rendent également adaptés au contact de pièces d'aluminium [69].

La permittivité relative et le facteur de dissipation des polyépoxydes sont en général

plus faibles que celui des matériaux inorganiques et polymères thermoplastiques comme le PVC (Figure I-1). Les polyépoxydes ne sont pas les seuls polymères présents dans le domaine de l'isolation électrique. Des thermoplastiques flexibles comme le polyéthylène (PE) et le polychlorure de vinyle (PVC) sont par exemple extrudés autour des câbles conducteurs et isolent la transmission de puissance de leur environnement [70].

Matériaux	Classification	Permittivité	Facteur de	Résistance	Résistance
		relative	dissipation	électrique	thermique
		ϵ_R	$\tan(\delta)$	ρ	σ_θ
		(50 Hz, 20 °C)	(50 Hz, 20 °C)	$\Omega.cm$ (20 °C)	°C.cm/W
Céramique	Porcelaine	5,0-6,5	20.10^{-3}	$10^{11}-10^{12}$	70-125
	Stéatite		2.10^{-3}		40-50
Fibre de verre	Non-alkaline et E-glass	3,8-10	$< 1.10^{-3}$	10^{13}	85-135
Polymères thermo-plastiques	Polychlorure de vinyle (composant de câble isolant)	5,0-5,3	30- 100.10^{-3}	10^{16}	600-700
	Polyéthylène	2,3	0,1- $0,2.10^{-3}$	10^{17}	350
Polymères thermo-durcis-sables	Résine époxy à base de bisphénol A	3,5	$5,5.10^{-3}$	$> 10^{17}$	-
	Silicone	2,8-6,0	$5-10.10^{-3}$	$10^{13}-10^{15}$	500
Composite diélec-trique	Papier imprégné de masse	3,5-3,9	(2,6- $3,0).10^{-3}$	10^{15}	550
	Composite à base époxy pour l'isolation haute tension	5,8	33.10^{-3}	-	-

TABLEAU I-1 – Propriétés électriques et thermiques de différents matériaux diélectriques solides, adapté de Arora *et al.* [68].

L'industrie de l'isolation électrique sous haute tension n'est pas un utilisateur majeur de résine époxy. En conséquence, les matériaux employés dans ce domaine ne sont pas optimisés par les fournisseurs et se basent sur des composés initialement dédiés à d'autres applications, souvent plus rentables. Les prépolymères époxy à base de bisphénol A de type DGEBA sont donc logiquement les plus employés dans l'isolation pour appareillage électrique [71]. Ils sont généralement obtenus par polyaddition avec les polyamines (I.1.1.2.a) ou copolymérisation anionique (I.1.1.2.b) avec les anhydrides. Afin de répondre à certaines contraintes fonctionnelles et économiques, ils sont chargés en additifs (plastifiants et flexibilisants) et particules inorganiques (billes de verre, silice, alumine, etc.). Grâce à leur bonne résistance à l'environnement (humidité, température,

etc.), les époxy cycloaliphatiques sont également utilisées pour l'isolation haute tension extérieure [54]. La plupart des applications d'isolation requièrent de bonnes résistances à l'impact et une bonne résistance en traction et cisaillement. C'est le cas des isolants époxy solides au sein des PSEM, contraints aux pressions des compartiments, et au support de la barre conductrice. L'optimisation des propriétés mécaniques va de paire avec une bonne compréhension du mécanisme de polymérisation, de sa conversion et de la densité de réticulation résultante. Une diminution de la température de transition vitreuse est par exemple constatée lorsque le système est en sous- ou sur-stœchiométrie [72]. Le passage d'un caractère ductile à rigide évolue au cours de la conversion. Une augmentation du module d'Young et de la contrainte à la rupture est généralement rapportée lorsque la densité de réticulation (ou la conversion) augmente, avec, en compromis, une diminution de l'élongation à rupture [73].

Le comportement diélectrique des polymères et composites à base époxy pour l'isolation sera détaillé au Chapitre I.2.

I.1.2 Les liquides ioniques

I.1.2.1 Historique

Les liquides ioniques sont des sels à faible température de fusion ($<100^{\circ}\text{C}$). Historiquement, le premier sel à bas point de fusion (12°C), le nitrate d'éthylammonium, a été synthétisé en 1914 par Walden [74]. Il faut cependant attendre Hurley et Wier en 1951 pour voir apparaître la première génération de LIs, des chloroaluminates dédiés à l'électrodéposition de l'aluminium à basse température [75]. Issus de l'association de cations quaternaire hétérocyclique et de chlorure d'aluminium, cette première classe de LIs est néanmoins très sensible à l'humidité. Dans les années 1980, plusieurs auteurs proposent ensuite les LIs comme solvant pour la synthèse organique [76, 77]. L'essor des LIs n'arrive que dans les années 1990 suite aux travaux de Wilkes sur une nouvelle génération de LIs bien plus stable à l'eau et l'air [78].

Initialement de type imidazolium, la nature des cations s'étend aujourd'hui aux pyridinium, ammonium, phosphonium, thiazolium et triazolium [79]. Ils sont associés à une large variété d'anions, comme le tétrafluoroborate, l'hexafluorophosphate ou encore le triflate. En conséquence, le nombre de combinaisons est quasiment infini et permet d'adapter la structure aux propriétés et à l'application recherchées. La Figure I-13 illustre l'intérêt grandissant de la recherche envers les liquides ioniques depuis le début des années 2000.

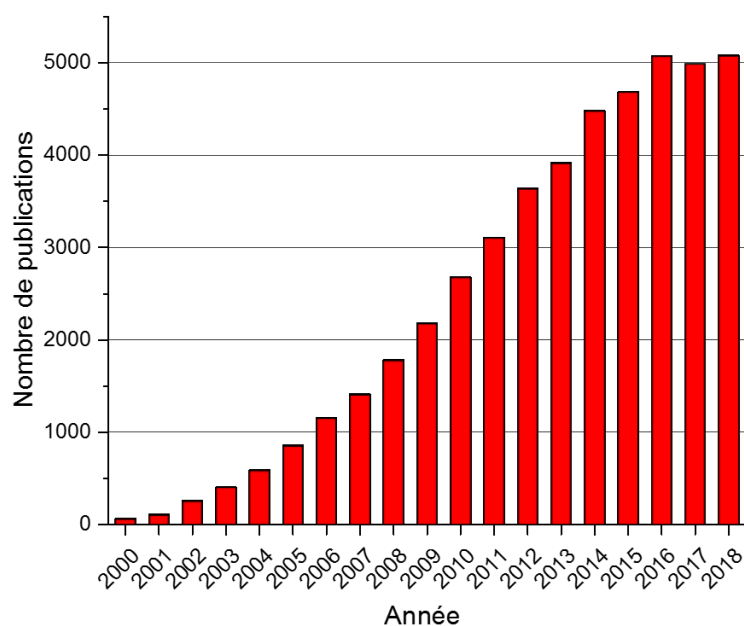


FIGURE I-13 – Nombre de publications faisant intervenir les liquides ioniques entre 2000 et 2018 (selon Web of Science, mots-clés : "ionic liquid").

I.1.2.2 Structure et propriétés

Un grand nombre de LIs se trouve néanmoins à l'état liquide à température ambiante. Les cations sont généralement volumineux, asymétriques et organiques. Les plus connus sont de type imidazolium, pyridinium, ammonium, ou phosphonium et sont porteurs pour la plupart d'une ou plusieurs chaînes alkyle dans leur structure. Les anions sont de taille variable, organiques ou inorganiques. Quelques cations et anions, fréquemment utilisés dans l'état de l'art, sont présentés Figure I-14.

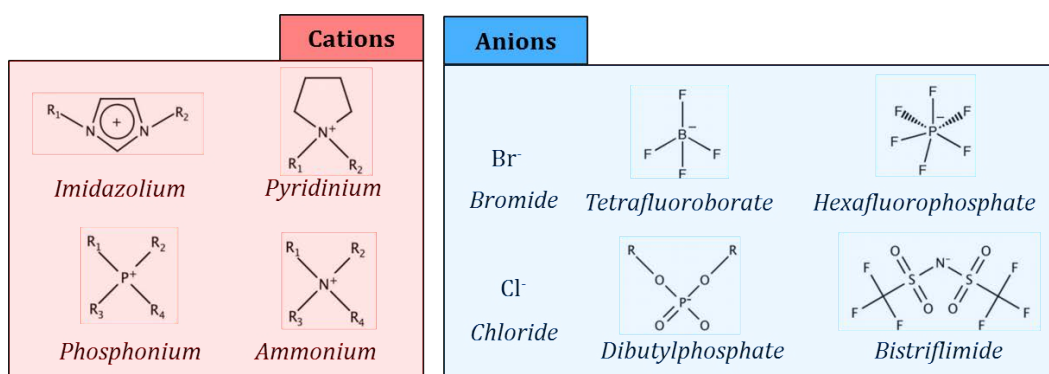


FIGURE I-14 – Exemples de cations et anions fréquemment trouvés dans la littérature.

Les propriétés des LIs sont régies par la structure et les interactions entre les ions qui les composent. En effet, en jouant à la fois sur la nature chimique du cation et de l'anion, la taille des chaînes alkyle, ou la présence de groupements polaires, il est possible d'ajuster des propriétés comme le point de fusion, la viscosité, la densité, la miscibilité mais aussi la conductivité ionique [70]. Ces effets sont directement dépendants des interactions mises en jeu dans la structure du LI. Différentes contributions se distinguent : (i)

les interactions classiques, présentes dans tout solvant organique (type Van der Waals, hydrogène, dipôle-dipôle); (ii) les interactions ioniques (attraction ou répulsion électrostatique entre cations-anions) [80].

I.1.2.3 Les apports des LIs aux polymères

I.1.2.3.a *Electrolytes*

La conductivité ionique des LIs associée à leurs bonnes stabilités thermique et chimique sont des paramètres particulièrement intéressants pour les applications de type électrolyte. Incorporés au sein d'une membrane polymère à l'état de gel ou solide, ils représentent une solution à haute température face aux traditionnels électrolytes liquides. Ces applications seront traitées au paragraphe I.2.2.

I.1.2.3.b *Plastification*

L'industrie du polychlorure de vinyle (PVC) est la principale utilisatrice de plastifiants. Ces derniers sont généralement dérivés de composés phtalates, qui posent un problème de toxicité, notamment dans le cadre d'applications médicales ou alimentaires. La recherche de substituants s'est axée vers les LIs. Les LIs présentent la majorité des critères requis d'un bon plastifiant, à savoir de bonnes propriétés à l'état fondu, de faibles interactions avec la phase PVC et une faible volatilité [81]. La présence de longues chaînes alkyle et d'une structure modulable sont de réels atouts pour la plastification. En revanche, leur coût encore trop élevé les limite pour une utilisation à grande échelle. L'identification de marchés avec un tonnage associé permettrait néanmoins de réduire ce coût. L'utilisation de LIs de type imidazolium, ammonium ou phosphonium en tant que plastifiant a par exemple été appliquée au PVC, au PMMA, ou encore au PLA [82–84]. En accord avec la fonction de plastifiant, les études rapportent généralement une diminution de la température de transition vitreuse, du module d'Young et une augmentation de l'élongation à la rupture. Dans certains cas, une amélioration de la stabilité thermique est également constatée [84].

I.1.2.3.c *Lubrification*

Les problématiques de tribologie sont particulièrement présentes dans les domaines du transport (où les alliages légers prennent progressivement le dessus sur les alliages lourds) et de l'aérospatial (conditions environnementales sévères telles que températures et pressions extrêmes) [85]. En réponse aux limitations des lubrifiants actuels, les LIs se sont montrés comme d'efficaces lubrifiants aux interfaces acier/acier, acier/aluminium mais aussi métal/polymère. Les recherches se sont essentiellement axées sur des liquides ioniques à base imidazolium, composés de cations à chaînes alkyle de longueur variable, et d'anions à base fluor, phosphore ou bore, les plus connus étant les PF_6^- et BF_4^- [86,87]. Ces derniers génèrent néanmoins de la corrosion en conditions humides (le PF_6^- peut se décomposer en fluorure d'hydrogène par hydrolyse). Le caractère ionique des LIs leur permet de s'adsorber en surface des métaux et former une fine couche chargée. Les chaînes alkyle des cations qui les composent sont ensuite à l'origine d'une diminution significative de la friction et de l'abrasion à l'interface. Le principe de la lubrification de contacts métal/polymère en présence de LI à longues ou courtes chaînes alkyles est illustré Figure I-15.

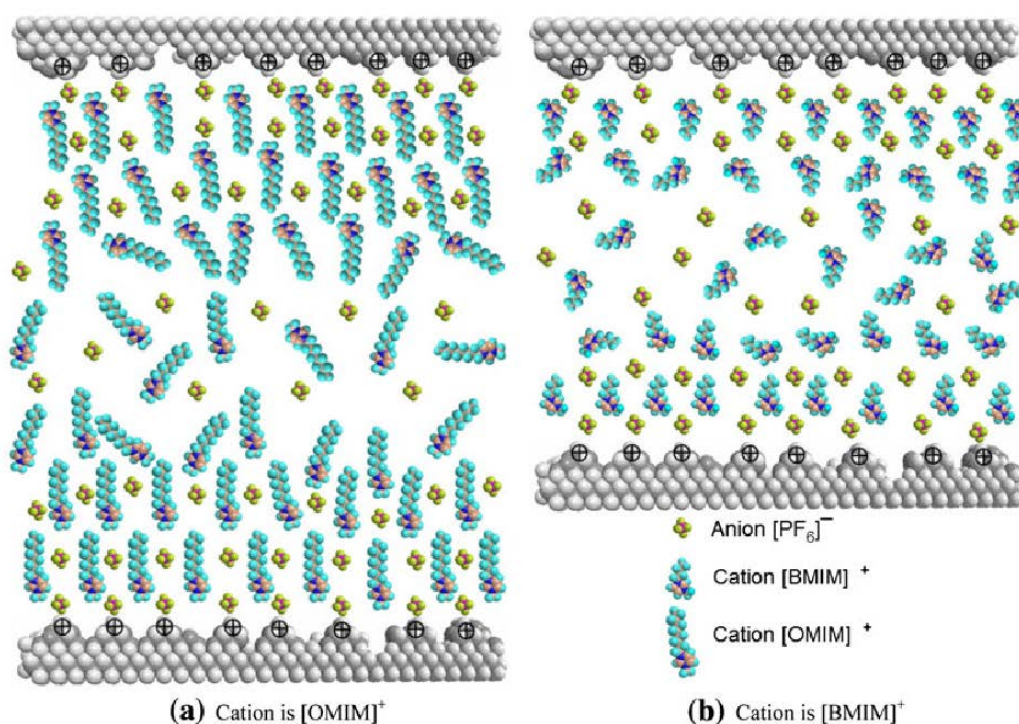


FIGURE I-15 – Principe de la lubrification pour un LI imidazolium à longues chaînes alkyles [OMIM]⁺ (a) et courtes chaînes alkyles [BMIM]⁺ (b) [88].

Le coût des LIs étant encore trop élevé pour une utilisation seule en tant que lubrifiant, leur utilisation en tant qu'additif d'huile de lubrification (à base minérale, glycol, glycérol, etc.) a été étudiée. Plusieurs auteurs se sont retrouvés face à des problématiques de solubilité due à la différence de polarité entre l'huile et le LI employés, ayant pour conséquence l'avortement de la couche adsorbée lubrifiante. Malgré la résolution de ces difficultés (par ajustement des polarités et longueurs des chaînes alkyle), l'amélioration des résultats d'abrasion et de friction en tant qu'additif reste moindre qu'en tant que lubrifiant à part entière [89–92].

Quelques études rapportent les LIs comme lubrifiant interne ou externe de contacts métal/polymère (polyamide 6, polystyrène, polycarbonate, époxy) [93–95]. Sur le même principe que la plastification, Sanes *et al.* ont par exemple ajouté 3 %mass de LI 1-hexyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate dans une matrice polyamide 6 (PA6). Ils obtiennent sur une large gamme de température de faibles coefficients de friction, relativement proches de ceux obtenus lorsque le LI est utilisé en tant que lubrifiant externe. Dans les deux cas, les auteurs attribuent le phénomène à la formation d'une fine couche de LI (polaire) à l'interface et adsorbée à la surface de l'acier [93].

I.1.2.3.d Les apports des LIs aux matériaux composites

La dispersion de charges inorganiques au sein de matrice polymère est une problématique majeure dans la préparation des composites et nanocomposites. Le couplage d'une charge polaire dans une matrice apolaire provoque généralement l'agrégation des charges et donc de mauvaises propriétés mécaniques. Des composés silanes, compatibles avec la matrice polymère, sont par exemple utilisés en tant qu'agent surfactant de silicates. La modification de la charge s'effectuant généralement à haute température en présence de solvant organique, les LIs se présentent comme une solution plus respectueuse

de l'environnement. Plusieurs auteurs se sont concentrés sur la fonctionnalisation de la silice, du noir de carbone, de nanotubes de carbone et autres charges par des LIs imidazolium au sein d'élastomères naturels ou synthétiques [96–99]. Les études rapportent en général une amélioration de la résistance mécanique, de la stabilité thermique, ou de la conductivité électrique (dans le cas de charges conductrices) en comparaison avec les systèmes non fonctionnalisés.

Les liquides ioniques ont également été démontrés comme agent intercalant dans le cas de charges lamellaires (silicates comme la montmorillonite, ou carbonés comme le graphite). En s'intercalant entre les couches nanométriques, ces LIs facilitent leur séparation et leur dispersion au sein d'une matrice polymère. Cette fonction nécessite à la fois de bonnes interactions (généralement ioniques) entre le LI et la charge, mais aussi une bonne compatibilité avec le polymère hôte (généralement obtenue grâce aux chaînes alkyles). Le nanocomposite obtenu peut alors bénéficier du caractère nanométrique de la charge dispersée et de son apport sur les propriétés mécaniques, thermiques ou encore électriques [81].

I.1.2.3.e *Autres applications*

Les LIs sont mentionnés dans d'autres applications associées aux polymères, en tant que :

- Solvant pour la synthèse de polymères : la structure et les interactions proposées par les LIs en font des bons milieux de la polymérisation (radicalaire, polycondensation, etc.). Ils sont également intéressants pour la formation de réseaux ioniques supramoléculaires, et ont été démontrés comme bons solvants de la cellulose.
- Agent porogène : leur utilisation pour la préparation de mousses et polymères poreux s'est avérée encourageante. Ils représentent une solution de substitution aux charges inorganiques traditionnellement utilisées comme agents nucléants au sein des procédés de formation des mousses.
- Agent compatibilisant de mélanges polymères : l'utilisation de LI s'est avérée encourageante pour le contrôle de la microstructure de mélanges polymères en se plaçant à l'interface des deux polymères [100, 101].

Plusieurs revues de qualité recensent de manière plus approfondie le rôle multifonctionnel des LIs [48, 81, 102].

I.1.3 Les apports des LIs aux réseaux époxy

La littérature a récemment démontré les bénéfices de l'ajout de LI au sein de systèmes époxy. Les LIs sont en effet capables de jouer le rôle d'amorceur de polymérisation, de catalyseur de la polyaddition, de plastifiant, de lubrifiant, ou encore d'agent dispersant en présence d'additif ou de charge. Malgré de nombreuses études et applications au cours des 10 dernières années, la compréhension de ces systèmes reste encore incomplète. Cette section fait l'état des connaissances actuelles sur l'influence des LIs sur la formation et les propriétés des réseaux époxy, avec ou sans durcisseur (de type amine, par exemple). Les propriétés diélectriques de systèmes époxy/LI seront développées au Chapitre I.2.2. Les LIs les plus couramment associés aux polyépoxydes sont les imidazolium et phosphonium. Quelques exemples sont respectivement proposés Figures I-16 et I-17.

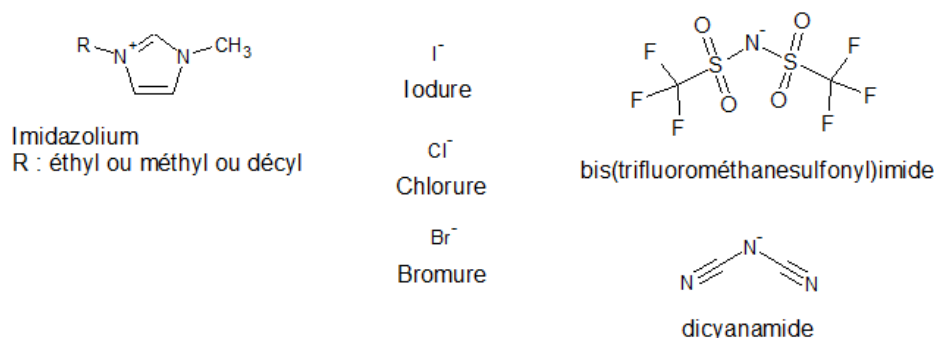


FIGURE I-16 – Exemples de LIs de type imidazolium utilisés au sein des polyépoxydes.

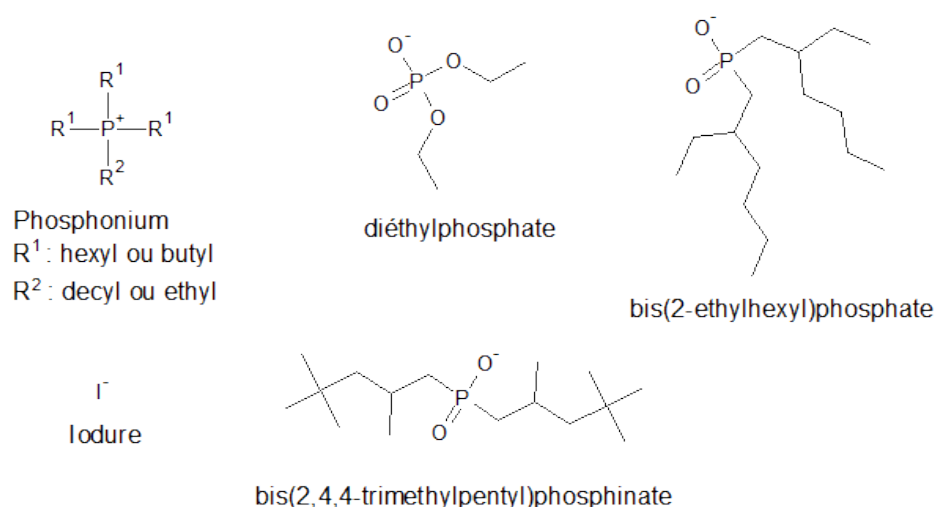


FIGURE I-17 – Exemples de LIs de type phosphonium avec différents anions utilisés avec les prépolymères époxyde.

I.1.3.1 Les liquides ioniques comme amorceurs et catalyseurs de la polymérisation des époxy

I.1.3.1.a Les LIs imidazolium comme amorceur de la polymérisation des prépolymères époxydes

La première association de LI de type imidazolium avec un prépolymère époxyde a été étudiée en 2003 par Kowalczyk et al [103]. Les auteurs rapportent la possibilité d'amorcer la polymérisation d'un prépolymère DGEBA par un LI : le 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate. Plusieurs années plus tard, Ratmathullah *et al.* montrent que le LI type 1-éthyl-3-méthylimidazolium dicyanamide peut également agir comme durcisseur d'un prépolymère DGEBA (EPON-828) [104]. Suite à une polymérisation à 165 °C pendant 2h, les réseaux obtenus présentent des températures de transition vitreuse supérieures à 150 °C pour de faibles quantités de LI (<5 %mass). En revanche, ils découvrent un fort caractère plastifiant (une Tg diminuée de 160 à 100 °C pour respectivement 5 et 10 %mass de LI), ainsi qu'une diminution significative du module au plateau caoutchoutique lorsque le LI est en excès. Les exothermes DSC affichent deux pics distincts que les auteurs peinent à attribuer. Ils privilégient une réaction entre époxy et cyanamide mais n'excluent pas totalement l'influence du cation imidazolium. Plus tard, Liebner *et al.* suggèrent une décomposition thermique possible à haute température des LIs de type imidazolium en produits

de type imidazoles capables d'amorcer la polymérisation du prépolymère [105].

De nombreuses études se sont ensuite concentrées sur l'utilisation des LIs de type imidazolium comme amorceur de la polymérisation de prépolymères époxyde [106–108]. Les premières études réalisées à l'IMP de Soares *et al.* en 2011 ont en effet démontré qu'un LI à base imidazolium (N,N'-dioctadecylimidazolium iodure) est capable, à travers ses produits de décomposition (formation d'imidazoles), d'attaquer un cycle époxy et de générer ainsi un adduit composé d'un anion alkoxide. La propagation de cet anion par attaque successive de cycles permet ensuite la formation d'un réseau tridimensionnel par polymérisation anionique. Tout comme Ratmathullah en 2009, deux exothermes apparaissent sur les relevés DSC issus de la polymérisation (Figure I-18). Les auteurs identifient cette fois le premier exotherme à la décomposition de l'imidazolium en imidazole et le second à l'exotherme de polymérisation amorcée par l'imidazole.

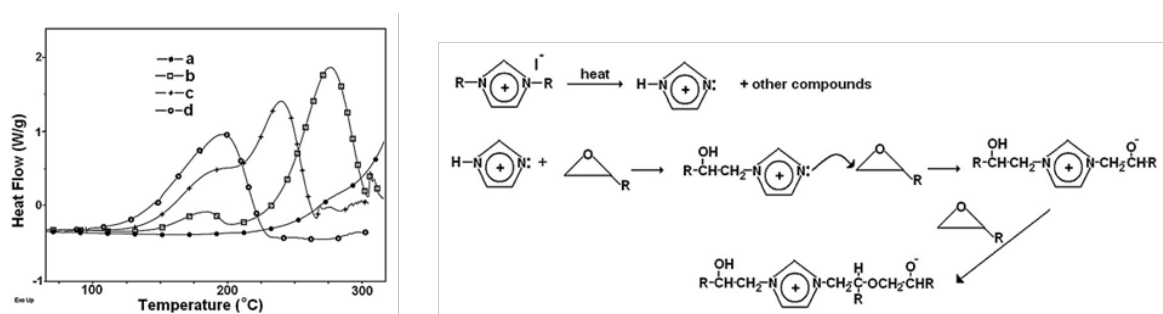


FIGURE I-18 – Thermogrammes DSC et mécanismes d'amorçage et de propagation proposés suite à la décomposition d'un LI imidazolium en imidazole [106].

Récemment, Yin *et al.* se sont intéressés à l'influence de l'anion du LI sur la réactivité et les propriétés résultantes des réseaux polyépoxyde [109]. En se basant sur un même cation 1-decyl-3-méthylimidazolium, ils montrent que la polymérisation des époxy n'intervient pas pour des anions type BF_4^- et PF_6^- , contrairement au FeCl_4^- et Zn_2Cl_5^- . L'intervention des produits imidazoles dans l'ouverture de cycle époxy étant dépendante de la délocalisation des électrons de l'amine tertiaire (due à la coordinence du contre-ion), les auteurs supposent que la modification du nuage électronique est insuffisante et compliquée à obtenir pour des anions BF_4^- ou PF_6^- .

I.1.3.1.b Amorçage de la polymérisation des prépolymères époxyde : des LIs imidazolium aux LIs phosphonium

En 2012, Soares *et al.* comparent les effets de LI iodures associés à des cations de nature différente : imidazolium, pyridinium et phosphonium [107]. Ils montrent que l'iodure d'octadecylpyridinium est également capable d'amorcer la polymérisation des époxydes par la pyridine produite lors de sa décomposition thermique mais ne constatent aucun effet en présence d'un cation octadecyltriphenyl phosphonium. Les auteurs ne comparent pas les propriétés finales des réseaux.

Les travaux de Livi *et al.* ont ensuite démontré que d'autres LIs à base phosphonium, combinés à des anions phosphate, phosphinate ou carboxylate, sont capables d'amorcer la polymérisation de prépolymère DGEBA [110–112]. Les mécanismes proposés diffèrent de celui des imidazolium et pyridinium, puisqu'aucune phase de décomposition du LI n'est à l'origine du processus de polymérisation. Les auteurs suggèrent Figure I-19 une attaque directe de l'anion sur le cycle époxy, générant l'anion carboxylate nécessaire à la propagation et à la formation du réseau par polymérisation anionique (voir I.1.1.2.b).

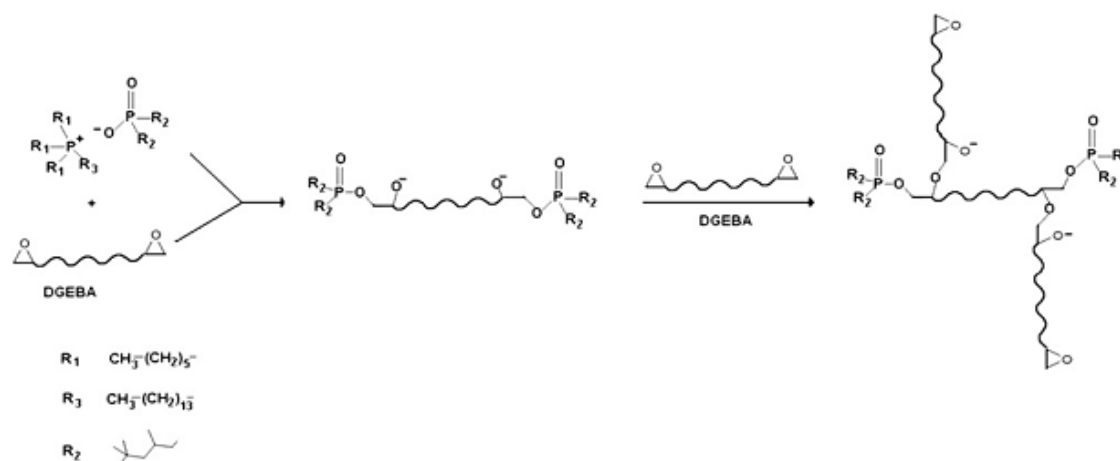


FIGURE I-19 – Mécanisme proposé d'amorçage de la polymérisation de prépolymère époxy en présence d'un anion phosphinate [110].

Dans le cas d'un phosphonium composé d'un anion bis(2,4,4-triméthylpentyl)-phosphinate, les auteurs constatent un système hautement réactif, nécessitant de faibles quantités de LI (~ 5 phr) pour atteindre une conversion complète. Ils relèvent après cuisson des modules à l'état caoutchoutique élevés, associés à des températures de relaxation α (température de la relaxation associée à la transition vitreuse obtenue en DMA) de l'ordre de 140°C pour 10 phr de LI ajouté [110].

Nguyen *et al.* ont étudié l'influence sur les propriétés finales de différents LIs de type phosphonium (anions phosphinate, phosphate et carboxylate) utilisés en tant qu'agent de réticulation [113]. Le Tableau I-2 présente quelques propriétés obtenues au cours de cette étude. Ils trouvent des températures T_α élevées entre 90 et 150°C , et des modules au plateau caoutchoutique caractéristiques de fortes densités de réticulation (dus à l'homopolymérisation anionique en présence de LI). Les systèmes époxy-LI obtenus semblent cependant plus fragiles, avec une résistance à l'impact diminuée (K_{IC}) dans le cas des systèmes à plus forte densité de réticulation. Une diminution du module en flexion E_f est également rapportée dans le cas d'un anion phosphinate. En conclusion, de faibles quantités de LI leur ont permis d'obtenir des propriétés mécaniques proches des systèmes époxy/amine conventionnels.

Agent de réticulation	Concentration (phr)	T_α ($^\circ\text{C}$)	E'_R (MPa)	$E_{flexion}$ (MPa)	K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
amine aromatique (MCDEA)	54	160	16	2.30	0.56
amine aliphatique (D230)	34	100	16	2.71	1.05
anion phosphinate (IL-TMP)	10	140	104	1.61	0.39
anion carboxylate (IL-EPC)	10	144	124	2.39	0.37
anion phosphate (IL-DEP)	30	117	16	2.22	0.64
anion phosphate (IL-EHP)	30	98	14	-	-

TABEAU I-2 – Propriétés de système époxy-LI à base de phosphonium comparées à deux systèmes époxy-amine conventionnels (MCDEA et D230), adapté de Nguyen *et al.* [112].

I.1.3.1.c Influence des LIs en présence d'un co-réactif

L'ajout de LI en présence d'un durcisseur classique de type amine a également été traité par Livi *et al.* [106, 107, 114, 115]. Ils mettent en évidence un effet catalytique du LI indépendamment de la nature du cation phosphonium, pyridinium et imidazolium. Ces phénomènes se traduisent par une diminution de la température de début de réaction (déterminée à partir de l'onset en DSC). Les auteurs relèvent une diminution de 150 à 100 °C pour seulement 5 phr de 1,3-bis Octadecylimidazolium iodide (Figure I-20) [106]. A l'inverse, Guo *et al.* observent une diminution de la réactivité de leur système époxy/amine suite à l'ajout de LI. En effet, la réactivité de leur durcisseur amine semble être affectée par la formation de fortes liaisons hydrogène avec un LI 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [116].

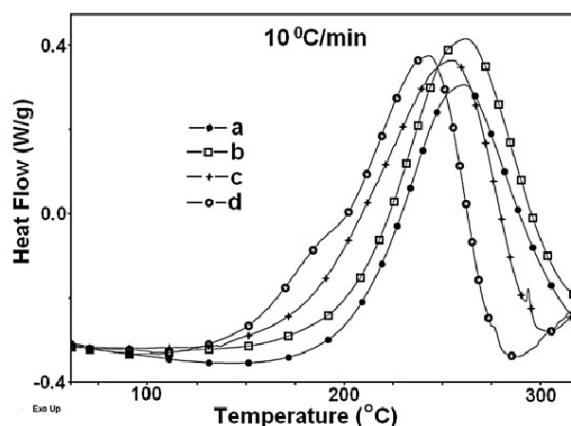


FIGURE I-20 – Thermogramme DSC du système DGEBA/MCDEA avec (a) 0, (b) 1, (c) 2.5 et (d) 5 phr de N,N'-dioctadecylimidazolium iodide [106].

Dépendant du taux de LI, certains LIs ne participent pas directement à la réaction et des effets plastifiants liés à l'excès de LI ont également été relevés, se manifestant par une diminution significative de la température de relaxation T_{α} . Soares *et al.* observent ces effets pour différentes natures de LIs : phosphonium, pyridinium et imidazolium (Figure I-21).

Fedoseev *et al.* se sont intéressés à l'influence de LIs de type imidazolium combinés à des anions de différentes natures sur la copolymérisation époxy/anhydride [117]. Bien qu'ils mentionnent des termes liés à la catalyse des réactions, les auteurs étudient en réalité l'amorçage et la formation d'un adduit époxy par l'intermédiaire des LIs. L'utilisation de LI de type imidazolium associé à un anion bromure leur permet d'atteindre des temps de conservation du mélange plus élevés qu'en présence d'une amine tertiaire ou d'un simple composé imidazole. A l'instar des précédentes études, ils attribuent l'amorçage à la transformation de l'imidazolium en imidazole.

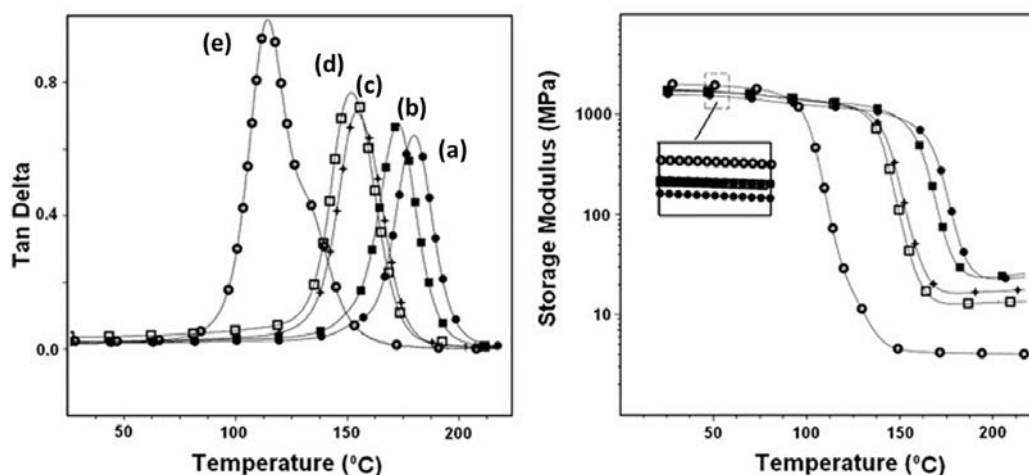


FIGURE I-21 – Facteur de dissipation et module élastique de réseaux DGEBA/MCDEA (a) pur ou contenant un LI (b) Octadecyltriphenylphosphonium hexafluorophosphate (c) Octadecyltriphenylphosphonium iodide, (d) Octadecylpyridinium iodide, (e) 1,3-bis Octadecylimidazolium iodide [107].

I.1.3.2 Les liquides ioniques comme additifs au sein des réseaux polyépoxydes

L'utilisation des LIs au sein des réseaux polyépoxyde en tant que plastifiants, lubrifiants, électrolytes et compatibilisants a également été traitée dans la littérature :

- Les effets plastifiants sont par exemple évoqués par Livi *et al.* (voir Figure I-21) lorsqu'un LI (catalyseur des réactions ou inerte) est ajouté au sein d'un système époxy, en présence d'un durcisseur (type amine) en quantité stœchiométrique [106, 107, 114, 115].
- Sanes *et al.* ont étudié l'addition de LI au sein de réseaux polyépoxyde pour modifier la lubrification des surfaces. A travers les effets plastifiants des LIs imidazolium et l'augmentation induite de la mobilité des chaînes macromoléculaires, ils réussissent à réduire le coefficient de friction de contacts époxy/acier [93].
- La réactivité et les effets plastifiants des LIs sont également exploités dans le cadre d'applications dans le domaine des électrolytes. Les polymères électrolytes (état gélifié ou solide) à base d'époxy et de LI seront abordés I.2.2.
- Dans le rôle d'agent dispersant et compatibilisant, Guo *et al.* rapportent par exemple une dispersion fine de graphite dans une matrice époxy suite à l'ajout de LI imidazolium [116]. A travers l'utilisation de LI imidazolium, Throckmorton *et al.* ont également facilité la dispersion de nanotubes de carbone, de graphène mais aussi de nanocharges de silice au sein d'une matrice époxy [118]. De même, Maka *et al.* ont utilisé des LIs phosphonium en tant que catalyseur des réactions de polyaddition mais aussi en tant qu'agent dispersant du graphène et de nanotubes de carbone. Enfin, Nguyen *et al.* ont démontré une double fonction de LI de type phosphonium au sein des époxy : en tant qu'amorceur de la polymérisation, mais aussi en tant qu'agent dispersant d'additif thermoplastique et de charges de type cœur-coquille ("core-shell") [112, 113]. Ils obtiennent grâce au LI une nanostructuration qui n'était pas visible en présence d'un durcisseur amine, et en conséquence une meilleure résistance à l'impact.

I.1.4 Conclusions

La préparation des polyépoxydes est généralement complexe à appréhender, et de nombreuses réactions secondaires peuvent intervenir, particulièrement dans le cas de la polymérisation en chaîne. Bien qu'il soit difficile de les prédire et d'estimer leur proportion lors de la formation du réseau, leur prise en compte est importante dans l'interprétation des propriétés finales du matériau. Cette première partie a mis en évidence l'influence des LIs sur la polymérisation des réseaux époxy. L'homopolymérisation anionique amorcée par des LIs imidazolium ou phosphonium induit généralement de fortes densités de réticulation associées à de hautes températures de transition vitreuse. Des effets plastifiants dus à un excès de LI ont été rapportés pour les plus hautes teneurs en LI. Enfin, considérer des phénomènes de lubrification impactés par les LIs est important pour la mise en œuvre des réseaux au contact de moules en aluminium, ou pour l'adhésion requise autour de l'insert en aluminium supportant les barres conductrices. Compte tenu de l'application électrique visée pour ces matériaux, la prochaine partie s'intéressera, après une introduction théorique sur le comportement diélectrique des polymères, aux propriétés diélectriques des polyépoxydes et de leur association aux LIs.

I.2 Comportement diélectrique des polymères

La réponse diélectrique des polymères fait intervenir des phénomènes de polarisation et de transport de charges lors de l'application d'un champ électrique continu ou alternatif. Cette section propose dans un premier temps d'introduire la théorie liée à ces différents mécanismes. La compréhension de la théorie permettra ensuite d'aborder le comportement diélectrique des réseaux époxy pour l'isolation, et leur association aux LIs. L'influence du durcisseur, de la charge, ou encore de l'absorption d'eau sera traitée. Une attention sera également accordée aux polymères électrolytes, dans lesquels s'illustrent de façon importante les processus de conduction ionique.

I.2.1 Théorie

Un matériau diélectrique désigne généralement un matériau capable d'emmagasiner de l'énergie électrostatique, pour lequel un champ électrique élevé peut être appliqué sans apport d'énergie extérieure. Par définition, un matériau diélectrique est donc isolant. Les propriétés diélectriques s'étendent néanmoins aux matériaux semi-conducteurs et conducteurs (électrolytes, métaux, etc.) lorsque le déphasage entre un champ appliqué (sinusoïdal et de faible amplitude) et le déplacement électrique (induction) est observé, en conséquence de phénomènes de déplacement et d'association de charges, de résonances ou de relaxations.

En théorie, le diélectrique parfait est assimilable à un simple condensateur plan. La permittivité relative ϵ'_r représente la capacité du matériau à stocker des charges (à travers des mécanismes de polarisation). Elle s'exprime par la relation I-1.

$$\epsilon'_r = \frac{C_s e}{\epsilon_0 S} = \frac{C_s}{C_0} \quad (\text{I-1})$$

Avec C_s la capacité du condensateur chargé, C_0 la capacité d'un condensateur plan dans le vide, e l'épaisseur entre électrodes et S la surface de contact électrode/condensateur.

Dans un diélectrique réel, les mécanismes de polarisation ne suivent pas instantanément le champ électrique et sont accompagnés d'une perte d'énergie. Deux contributions sont donc distinguées dans le courant résultant :

- une contribution capacitive : capacité du matériau à stocker des charges ;
- une contribution résistive : capacité du matériau à transporter des charges.

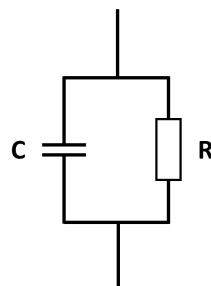


FIGURE I-22 – Schéma équivalent d'un diélectrique réel.

Le schéma électrique d'un diélectrique réel est équivalent à une capacité mise en parallèle d'une résistance (voir Figure I-22). Lorsqu'une tension alternative U^* est appliquée, le courant complexe I^* résultant se divise en deux composantes, selon l'équation I-2.

$$I^* = I_C^* + I_R^* = j\omega C_S U^* + \frac{U^*}{R} \quad (I-2)$$

Avec I_C^* le courant complexe capacitif, I_R^* le courant complexe résistif, ω la pulsation (égale à $2\pi f$, avec f la fréquence), et R la résistance du diélectrique.

La relation est plus généralement écrite sous la forme de l'équation I-3, faisant apparaître les parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe exprimée par l'Equation I-4.

$$I^* = j\omega(\epsilon_r' - j\epsilon_r'')C_0 U^* \quad (I-3)$$

$$\epsilon^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (I-4)$$

Avec ϵ_r' la permittivité relative et ϵ_r'' les pertes diélectriques.

La tangente de l'angle de perte (ou facteur de dissipation) $\tan \delta$ correspond au ratio des pertes diélectriques ϵ_r'' sur la permittivité ϵ_r' (voir Figure I-23).

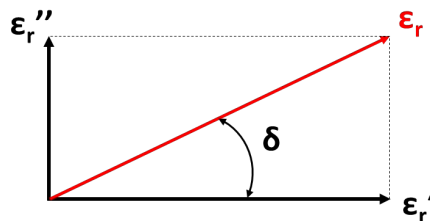


FIGURE I-23 – Représentation complexe de l'angle de perte δ .

Les phénomènes de polarisation sont la manifestation concrète de la contribution capacitive. Ils seront abordés Chapitre I.2.1.1. Le caractère résistif est en revanche attribué au transport et à l'injection de charges détaillé Chapitre I.2.1.2. Enfin, les dépendances en fréquence et en température du comportement des matériaux diélectriques seront développées en réponse à un champ électrique continu (I.2.1.3) ou alternatif (I.2.1.4).

I.2.1.1 Phénomènes de polarisation

Un dipôle est composé de deux charges identiques de signe opposé (q et $-q$), séparées d'une distance d (Figure I-24). Il est défini par son moment dipolaire, représenté par un vecteur $\vec{\mu}$, orienté de la charge négative vers la charge positive.

La polarisation est le phénomène d'orientation des dipôles sous l'action d'un champ électrique. Elle se définit par le vecteur de polarisation \vec{P} , égal à la somme des N moments dipolaires $\vec{\mu}_i$ présents dans le volume du matériau, selon l'équation I-5.

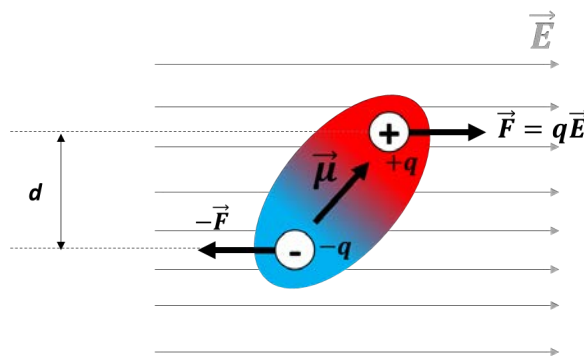


FIGURE I-24 – Représentation théorique d'un dipôle.

$$\vec{P} = \sum_i^N \vec{\mu}_i \tag{I-5}$$

Au sein d'un diélectrique, le déplacement électrique \vec{D} en fonction du champ électrique appliqué \vec{E} est défini par la relation I-6.

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \tag{I-6}$$

Quatre composantes contribuent au terme de polarisation. Les polarisations électronique et atomique sont généralement présentes à haute fréquence, et sortent par exemple du cadre d'observation de la spectroscopie diélectrique à large bande. Les polarisations électronique, atomique et ionique sont dues à la création de dipôles dits *induits* dont le moment dipolaire est généré sous l'influence du champ électrique. A l'inverse, les dipôles dits *permanents* correspondent aux groupements polaires initialement présents au sein du matériau.

- La *polarisation électronique* ($10^{12} - 10^{18}$ Hz) est visible aux plus hautes fréquences. Elle correspond à la délocalisation du nuage électronique sous l'influence du champ électrique, illustré Figure I-25.

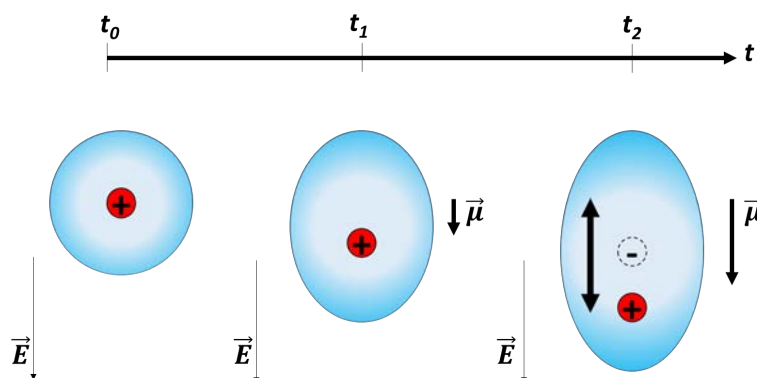


FIGURE I-25 – Polarisation électronique

- La *polarisation atomique* ($> 10^9$ Hz) est la conséquence d'une différence d'électronégativité entre deux atomes impliqués dans une liaison covalente. Un moment dipolaire se crée par la délocalisation des électrons de la liaison vers l'atome le plus électronégatif. La distance entre atomes est alors sensible au champ électrique appliqué (Figure I-26).

- La *polarisation ionique* ($< 10^9$ Hz) concerne les matériaux contenant des paires cation/anion, assimilables à des dipôles. De la même manière que pour la polarisation atomique, la distance entre paires sera modifiée par l'application d'un champ électrique (Figure I-26).

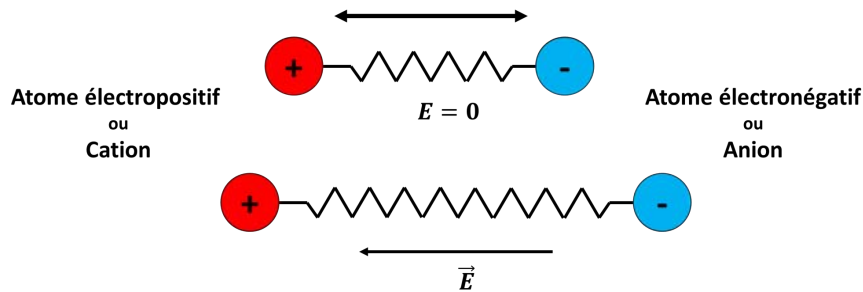


FIGURE I-26 – Polarisations atomique et ionique.

- La *polarisation d'orientation* ($< 10^9$ Hz) présentée Figure I-27 est le phénomène d'orientation des dipôles permanents dans le sens du champ électrique appliqué.

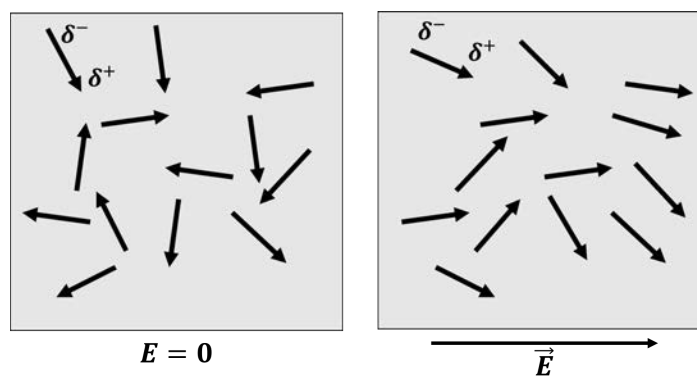


FIGURE I-27 – Polarisation d'orientation.

Des phénomènes de polarisation à grande échelle sont également identifiables, comme la polarisation interfaciale et la polarisation d'électrode.

- La *polarisation interfaciale* intervient aux plus basses fréquences dans les matériaux hétérogènes. Elle correspond à l'accumulation de charges aux interfaces de phases de permittivités et conductivités différentes. Ce type de polarisation est illustré Figure I-28. Il est aussi appelé «effet Maxwell-Wagner-Sillars» (MWS).
- La *polarisation d'électrode* est généralement indésirable. Elle est observée à basse fréquence et correspond à l'accumulation de charges à l'interface électrode/échantillon.

I.2.1.2 Transport des charges dans les polymères

Deux types de porteurs de charge sont à l'origine des phénomènes de conduction dans les polymères : les **électrons** ou trous et/ou les **ions**. Bien qu'il soit difficile d'identifier le porteur de charge avec précision, un des deux mécanismes peut généralement être privilégié en fonction du système étudié.

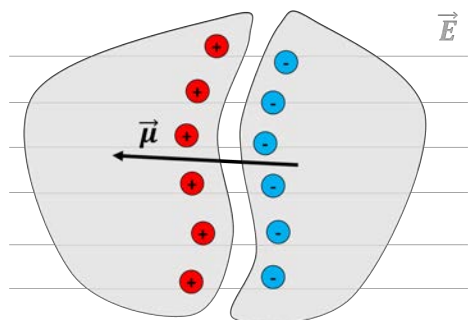


FIGURE I-28 – Polarisation interfaciale (effet Maxwell-Wagner-Sillars).

I.2.1.2.a Conduction électronique

Souvent négligeable au sein des polymères isolants, la conduction électronique s'applique généralement au cas des métaux. Certains polymères semi-conducteurs font cependant exception et présentent une conduction électronique majoritaire, comme le polyacétylène (PA) ou le poly(p-phénylène) (PPP). Ces polymères sont dits conjugués : leur chaîne macromoléculaire comporte alternativement des liaisons simple et multiple. La conduction électronique est obtenue grâce à la délocalisation des électrons de la liaison π instaurant un gap énergétique entre une bande de valence et une bande de conduction, à l'instar des semi-conducteurs traditionnels. L'énergie du gap est de l'ordre de 0.8 à 4 eV, ce qui balaye l'ensemble du spectre visible [119]. En conséquence, les polymères conjugués peuvent émettre dans le visible sous application d'un champ électrique (et inversement produire de l'énergie lorsqu'ils sont soumis aux rayonnements), ce qui les rend particulièrement intéressants dans le domaine de l'optoélectronique (LED, cellules solaires, etc.).

La conduction électronique au sein des polymères peut être augmentée par ajout de particules métalliques ou de charges carbonées (noir de carbone, graphite, nanotubes de carbone, etc.) [36, 38–40]. L'augmentation reste en général faible tant que la percolation (physique ou électrique) n'est pas atteinte. Au-delà de la percolation, un comportement de semi-conducteur, voire conducteur est observé [120]. La conductivité électronique s'exprime par la relation I-7.

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = q\mu_n n + q\mu_p p \quad (\text{I-7})$$

Avec σ_n et σ_p les contributions respectives des électrons et trous, q la charge élémentaire, μ_n et μ_p les mobilités respectives des électrons et trous, et n et p les concentrations respectives en électrons et trous.

I.2.1.2.b Conduction ionique

La conduction ionique correspond au transport des ions (cations et/ou anions) sous l'influence d'un champ électrique. Son étude et sa compréhension sont devenues particulièrement pertinente et essentielle dans le domaine des électrolytes (à l'état solide, liquide ou gel). Les céramiques comme l'oxyde de zirconium ZrO_2 ou l'oxyde de cérium CeO_2 sont par exemple connues pour leur excellente conductivité ionique (ions oxygène O^- ou O_2^-) à haute température [121, 122]. L'ajout de sel dans une solution liquide ou polymère (sous forme de gel ou de solide) produit respectivement un électrolyte à l'état

liquide, gélifié, ou solide. Dans le cas des gels polymères, le processus de conduction s'établit par la migration des ions libres d'un site à un autre à travers la matrice polymère. La diffusion n'est possible que par relaxation des chaînes hôtes de la charge illustrée Figure I-29.

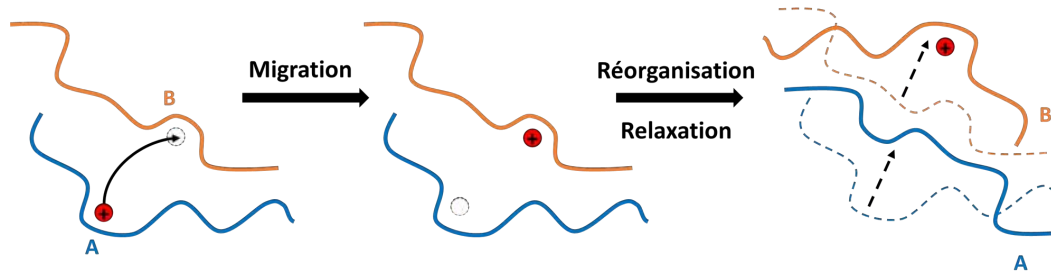


FIGURE I-29 – Principe de la conduction ionique dans un polymère.

La conduction ionique s'exprime généralement par la somme de Kohlrausch selon l'équation I-8 [123].

$$\sigma = \sum_i \mu_i q_i n_i \quad (\text{I-8})$$

| Avec μ_i la mobilité de l'ion i , q_i sa charge, et n_i sa concentration.

Cette loi n'est pas quantitative et s'applique principalement aux systèmes dilués. Cependant, elle illustre assez simplement les facteurs essentiels à l'optimisation de la conduction, à savoir le nombre et la mobilité des ions.

La dépendance en température de la conductivité suit en général une loi exponentielle de type Arrhenius ou Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) définies respectivement par les équations I-9 et I-10 [123].

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{A}{T}\right) \quad (\text{I-9})$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{B}{T - T_V}\right) \quad (\text{I-10})$$

| Avec, dans les deux cas, σ_0 un facteur pré-exponentiel, A et B des termes énergétiques, et T_V la température VFT.

La température T_V est également appelée "température de transition vitreuse à l'équilibre" ou température de Vogel et exprime la dépendance au volume libre de la conductivité, soit la température en dessous de laquelle le volume libre devient nul [124]. La température T_V est donc dépendante de la température de transition vitreuse T_g et généralement inférieure de 30 à 50 °C. La conduction au sein des céramiques et matériaux vitreux suit généralement un mécanisme d'activation thermique, définie par la loi d'Arrhenius. A l'inverse, la conduction ionique au sein des polymères est en principe activée par les processus de volume libre, définis par la température T_V de la loi VFT [123, 125].

I.2.1.2.c *Injection de charges et régimes de conduction*

Différents mécanismes ont été proposés pour traduire le comportement des charges (électrons, trous ou ions) dans un matériau isolant. Ces dernières sont définies comme *intrinsèques* (présentes initialement au sein du matériau) ou *extrinsèques* (issues de charges conductrices présentes dans un matériau composite, ou provenant des électrodes et injectées dans le matériau suite à l'application du champ électrique). L'analyse des mécanismes de conduction s'appuie sur la théorie des bandes. Initialement adaptée aux métaux, elle permet également d'approximer le comportement des semi-conducteurs (et isolants) comme les polymères.

Les mécanismes d'injection des charges extrinsèques sont associés aux effets contrôlés par l'interface électrode/isolant :

- *Schottky* - L'interface électrode/isolant est une barrière de potentiel que doit franchir la charge pour être injectée à travers l'isolant. Egaleme nt appelé « effet thermo-électronique », ce mécanisme est dépendant du champ électrique E et de la température T appliqués.
- *Fowler-Nordheim* - Les charges traversent la barrière de potentiel à l'interface électrode/isolant par effet tunnel. Le mécanisme est indépendant de la température.

Les mécanismes de conduction des charges intrinsèques (contrôlés par le volume de l'isolant) sont liés aux phénomènes suivants :

- *Régime ohmique* - Généralement observé à faible champ électrique, le régime ohmique est identifié lorsque la densité de courant est proportionnelle au champ électrique appliqué.
- *Mécanisme Poole-Frenkel* - La configuration énergétique des pièges au sein du matériau est modifiée par application d'un champ électrique, et la hauteur de barrière énergétique entre chaque piège est abaissée. Le mécanisme est valable pour une faible quantité de pièges.
- *Conduction par saut* - Contrairement au cas du mécanisme Poole-Frenkel, les pièges ne sont plus isolés. La configuration énergétique est donc altérée, et la distance entre pièges est à prendre en compte.
- *Courant limité par charges d'espace* - Ce mécanisme intervient lorsque les charges injectées deviennent plus importantes que les charges intrinsèques. L'occupation de la totalité des pièges induit une augmentation de courant.

La Figure I-30 illustre l'ensemble des charges d'espaces possibles à l'interface et au sein d'un isolant solide, dues à l'injection ou au transport de charge vus précédemment.

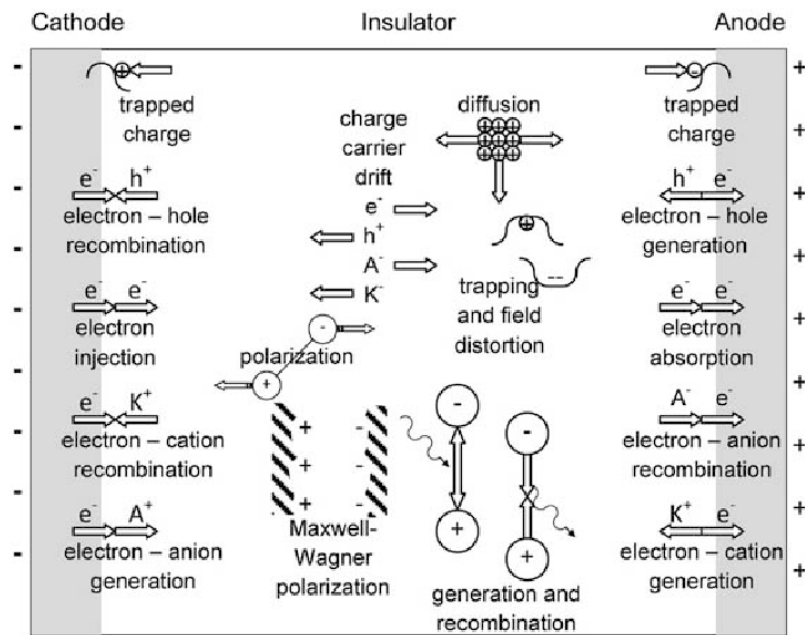


FIGURE I-30 – Comportement des charges au sein d’un isolant, ou à l’interface électrode/isolant [126].

I.2.1.3 Réponse à un champ électrique continu

La réponse d’un matériau diélectrique à un champ électrique continu n’est pas immédiate. Différents phénomènes (Figure I-31) interviennent suite à l’application et à l’arrêt de la tension :

- Après la mise sous tension, une phase transitoire est observée, où le courant dit de polarisation (ou de charge) I_P est égal à la somme du courant de conduction I_C (constant) et du courant d’absorption I_A . Le courant d’absorption est la conséquence directe des phénomènes de polarisation cités précédemment. Le terme de polarisation P en fonction du temps t s’exprime par la relation I-11.

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{I-11})$$

Avec P_0 un facteur, et τ le temps de relaxation associé à la polarisation.

- Le courant se stabilise au plateau de conduction I_C . Les dipôles sont dans leur position d’équilibre.
- Lors de la mise en court-circuit, un transitoire associé au courant de résorption (ou dépolariation, ou décharge) I_D est observé jusqu’à annulation du courant.

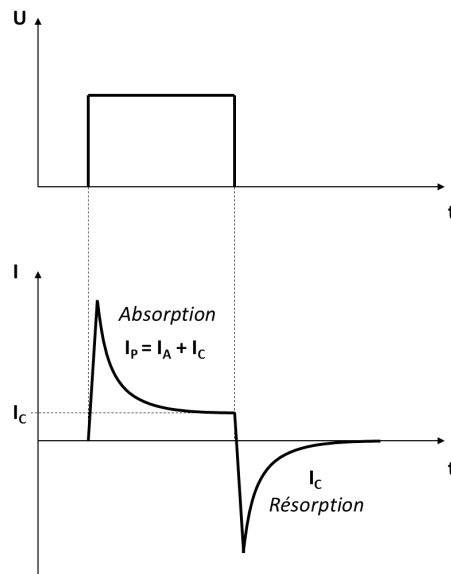


FIGURE I-31 – Courants d’absorption et de résorption observés suite à l’application puis à l’arrêt d’une tension continue.

I.2.1.4 Réponse à un champ électrique alternatif

Lorsqu’une tension sinusoïdale est appliquée, la contribution capacitive d’un diélectrique induit un déphasage ϕ (angle de phase) entre courant et tension, illustré par le diagramme de Fresnel Figure I-32.

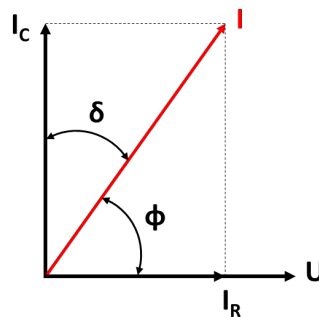


FIGURE I-32 – Diagramme de Fresnel d’un isolant.

L’angle complémentaire, égale à $\phi - \pi/2$, correspond à l’angle de perte δ qui s’exprime par sa tangente selon l’équation I-12 :

$$\tan \delta = \frac{I_R}{I_C} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{1}{RC\omega} \quad (\text{I-12})$$

Avec I_C le courant capacitif et I_R le courant résistif (proportionnel à la tension appliquée U).

La permittivité et les pertes diélectriques dans le domaine fréquentiel permet d’étudier les phénomènes de polarisation définis précédemment (I.2.1.1). Le spectre diélectrique d’un isolant solide est généralisé Figure I-33.

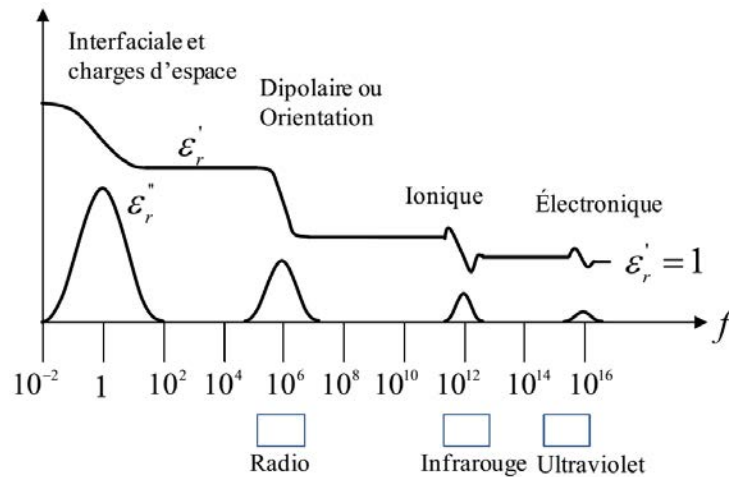


FIGURE I-33 – Spectre fréquentiel d'un isolant diélectrique solide [127].

L'analyse des spectres diélectriques à basse fréquence (10^{-3} - 10^9 Hz) met en évidence des pics de relaxations associés aux entités dipolaires de grande taille, telles que les chaînes macromoléculaires. Les phénomènes de conduction et de polarisation interfaciale apparaissent également à basse fréquence. Ces phénomènes sont représentés Figure I-34, pour une relaxation unique, associée à de la conduction et de la polarisation d'électrode.

La conductivité AC complexe σ_{AC}^* est établie à partir de l'équation reformulée I-13.

$$I^*(\omega) = j\omega\epsilon_0\epsilon_r^*(\omega)U^*(\omega) = \sigma_{AC}^*(\omega)U^*(\omega) \quad (I-13)$$

Avec :

$$\sigma_{AC}^*(\omega) = \sigma'_{AC}(\omega) + j\sigma''_{AC}(\omega) \quad (I-14)$$

$$\sigma'_{AC}(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon_r''(\omega) \quad (I-15)$$

$$\sigma''_{AC}(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon_r'(\omega) \quad (I-16)$$

Lorsqu'elle est visible, la contribution de la conduction sur les pertes diélectriques est identifiable par une pente de -1 indiquée Figure I-34. La partie réelle de la conductivité AC peut être exploitée en fonction de la fréquence pour une estimation de la conductivité DC, identifiable par un plateau prédit à basse fréquence par la loi de Jonscher [129]. Les modèles, de type Cole-Cole ou Havriliak-Negami pour les relaxations et Jonscher pour la conduction, sont des outils puissants dans l'interprétation de données [128]. Ces techniques de caractérisations et d'analyse seront développées dans la partie II.4.3.1.

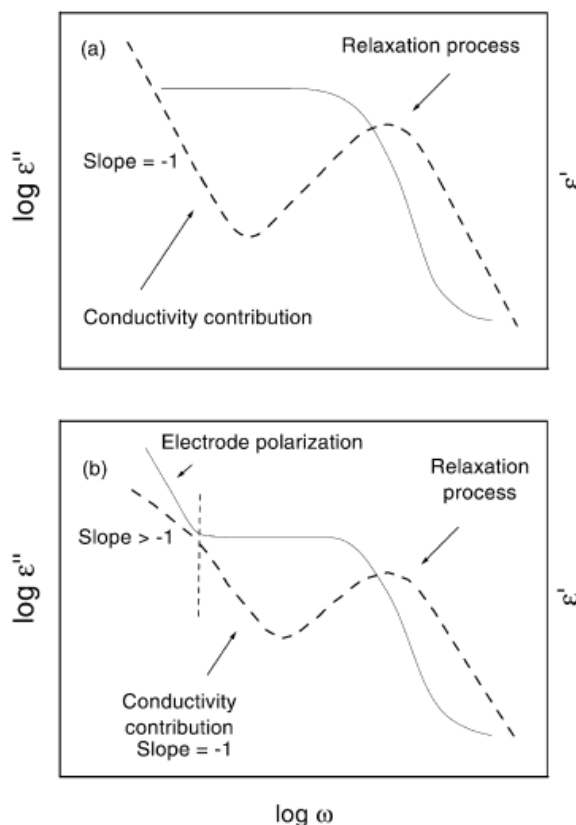


FIGURE I-34 – Permittivité (trait plein) et pertes diélectriques (trait pointillé), sans (a) ou avec (b) polarisation d'électrode [128].

I.2.2 Comportement diélectrique des polyépoxydes combinés aux liquides ioniques

Les principaux avantages des réseaux polyépoxyde pour des applications électriques sont leur faible permittivité relative (généralement de 3 à 6), leurs faibles facteurs de pertes et de dissipation, leur excellente tenue diélectrique (pouvant atteindre 180 kV/mm en DC) ainsi que leur faible conductivité (de 10^{-12} à 10^{-19} S/m). En conséquence, les polyépoxydes sont largement utilisés et étudiés en tant qu'isolant, et la littérature reste logiquement timide quant aux mécanismes de conduction au sein de ces systèmes, ainsi que leurs origines. En revanche, les mécanismes de conduction ont été largement plus étudiés dans le domaine des polymères conducteurs ioniques, à savoir les polymères électrolytes. En raison de leur bonne stabilité chimique et de leur conductivité ionique élevée, c'est également dans ce domaine que s'illustrent le plus les liquides ioniques. Paradoxalement, il paraît donc indispensable de traiter le domaine des électrolytes, bien que les conductivités mises en jeu soient bien plus importantes que celles visées dans le cadre de cette thèse.

I.2.2.1 Comportement diélectrique des polyépoxydes et composites associés

Le comportement diélectrique des polyépoxydes et de ses composites a largement été traité dans la littérature. En tant que composites, ils ont été associés à des charges conductrices [36, 38–40, 130], semi-conductrices [34, 131] ou isolantes [12, 132], organiques [133] ou inorganiques [12, 132, 134], de taille nanométrique [36, 38, 40] ou micrométrique [12, 134]. De par leur utilisation dans de nombreuses applications d'isolation ou de conduc-

tion électrique, leurs propriétés diélectriques ont pu être sondées par un large panel de techniques de caractérisations : spectroscopie diélectrique [134–136], mesures de conductivités surfacique et volumique [134, 135, 137], tenues diélectriques en volume et surface (AC et DC) [132], distribution de charges d'espace [135], etc. L'objectif de cette section n'est pas d'effectuer une revue exhaustive de ces études, mais plutôt de présenter les briques nécessaires à la compréhension des phénomènes diélectriques intervenant au sein des polyépoxydes et composites, dans le cadre de la présente thèse.

I.2.2.1.a Comportement diélectrique général des réseaux polyépoxyde

En accord avec la littérature antérieure, Chevalier *et al.* identifient par spectroscopie diélectrique plusieurs modes de relaxation au sein d'une matrice époxy/amine, (I-35) [136]. Ces modes sont observés dans la majorité des systèmes époxy (avec amine ou anhydride), et sont pour la plupart également visibles en analyse mécanique dynamique [134, 138].

- La relaxation principale α correspond à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse;
- La relaxation β est associée aux mouvements locaux des groupements latéraux hydroxyle (β_1) et diphénylpropane (β_2) initialement présents dans la chaîne du pré-polymère époxy [136, 139]. Les modes β_1 et β_2 ne sont pas toujours discriminables, notamment dans le cas des réseaux époxy/anhydride;
- L'origine du mode de relaxation ω est sujet à controverse et ne semble toujours pas définie. Les auteurs ont pu l'associer à divers mécanismes : l'hétérogénéité du réseau, la présence d'humidité, ou encore la mobilité des noyaux aromatiques ou de groupements hydroxyéthers [140–143].
- A faible température, le mode de relaxation γ est lié à la mobilité locale de séquences de chaînes aliphatiques (groupements $-\text{CH}_2-$) [144, 145];
- Des phénomènes de polarisation interfaciale aux électrodes type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) sont également relevés à haute température pour de faibles fréquences.

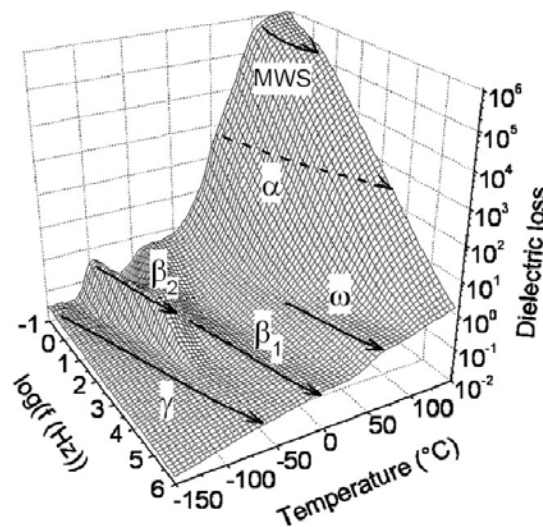


FIGURE I-35 – Pertes diélectriques et modes de relaxation identifiés en fonction de la fréquence et de la température pour un système époxy/anhydride [136].

La conductivité au sein des polyépoxydes est essentiellement d'origine ionique (à $T > T_g$) [146,147]. Les composants réactifs des systèmes époxy thermodurcissables contiennent généralement des impuretés résiduelles suite à leur préparation (voir I.1.1.1). Des ions Na^+ et Cl^- issus de la préparation de l'épichlorhydrine sont par exemple présents dans un mélange DGEBA, malgré l'étape de purification. Ces impuretés, initialement ioniques ou ionisées par dissociation au cours de la polymérisation pourraient prendre part aux mécanismes de conduction [148]. Mangion *et al.* mentionnent également la possibilité d'une conduction protonique via les liaisons hydrogène [149]. Cette contribution reste néanmoins négligeable en l'absence de groupement hydroxyle, ou si ces derniers ont totalement été consommés par le processus chimique de polymérisation. La polyaddition époxy/amine génère de nombreux groupements $-\text{OH}$, il paraît donc plausible dans ce cas qu'une part non négligeable de la conduction soit protonique. En revanche, sa présence dans un système époxy/anhydride ne semble pas pertinente si les groupements hydroxyle du prépolymères réagissent ou si le prépolymère DGEBA est pur ($n=0$) et ne contient initialement aucun groupement hydroxyle. Malgré le grand nombre d'études traitant de la conduction au sein des polyépoxydes, aucune n'identifie avec précision les porteurs de charges intervenant dans les mécanismes. En revanche, de nombreux auteurs rapportent la dépendance de la conductivité aux processus de relaxation du réseau [134,150–152]. Ce comportement lié au volume libre est défini par la loi de Vogel-Fulcher-Tammann présentée au paragraphe I.2.1.2.b.

I.2.2.1.b Influence du durcisseur

La majorité des études a été réalisée en présence d'un durcisseur amine [136, 138, 149, 151]. A travers l'étude de l'ajout de nanocharges dans une matrice époxy, Tagami *et al.* comparent l'utilisation d'un durcisseur amine ou anhydride sur les propriétés diélectriques résultantes [135]. Ils constatent des permittivités relatives d'environ 4,5 pour un système époxy/amine contre 3,5 pour un époxy/anhydride. La présence de groupements hydroxyle issus de la polyaddition époxy/amine est à l'origine d'une polarisation dipolaire plus importante et pourrait expliquer sa permittivité relative plus élevée (Figure I-36). Une conductivité électrique plus élevée ($3,5 \cdot 10^{-15}$ contre $0,5 \cdot 10^{-15}$ S/m à température ambiante) est également observée en présence d'amine. Les segments $-\text{OH}$ sont sources d'interactions hydrogène avec l'eau, les ions et impuretés environnantes. Ils peuvent provoquer la dissociation de ces espèces en ions libres contribuant à la conduction au sein de la matrice. De plus, les forces attractives de Coulomb étant inversement proportionnelles à la permittivité du milieu, elles favorisent le transport des ions au sein de ces systèmes de faible permittivité.

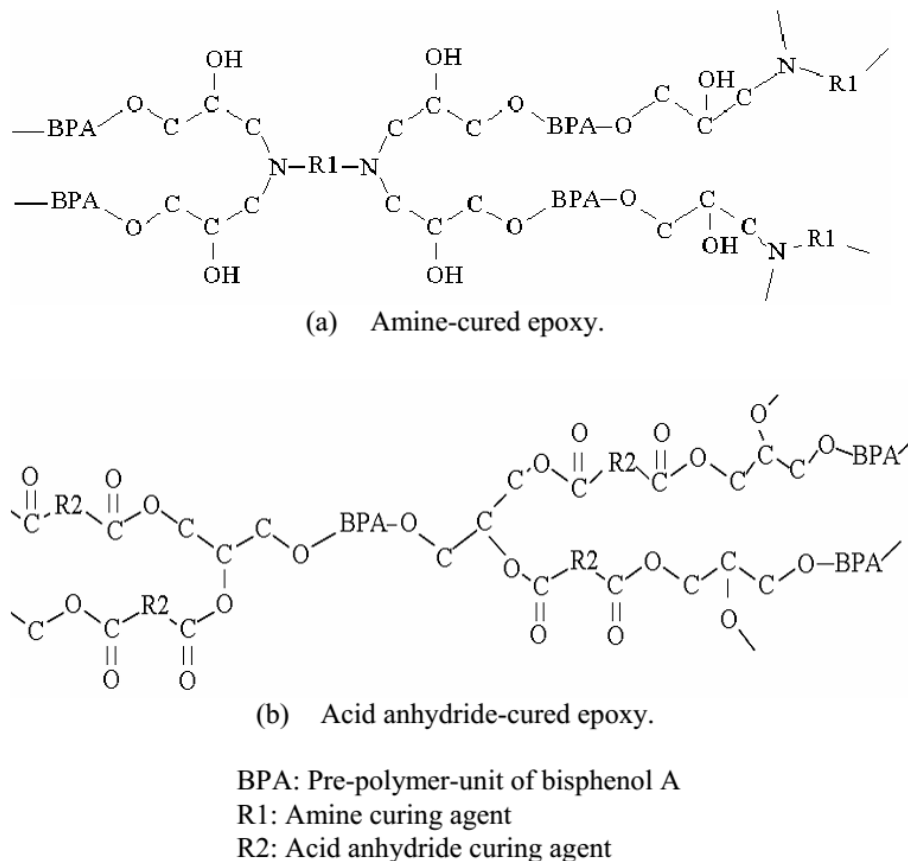


FIGURE I-36 – Influence du durcisseur sur la structure et sur la formation de groupements hydroxyle [135].

I.2.2.1.c Absorption d'eau dans les réseaux polyépoxyde

De nombreuses études se sont penchées sur la problématique d'absorption d'eau des polyépoxydes, facteur clé dans l'analyse de leurs propriétés diélectriques [134, 137, 138, 153–158]. Il s'agit d'un point particulièrement critique dans l'utilisation des réseaux époxy pour des applications adhésives. En analysant le vieillissement hygrothermique de leur système adhésif, Chevalier *et al.* ont par exemple mis en évidence (par spectroscopie diélectrique) une altération de la relaxation β_1 associée aux groupements hydroxyle, en interaction avec l'eau au cours du vieillissement (diminution du temps de relaxation associé) [136]. L'influence des groupements polaires vis à vis de l'eau est donc primordiale et a été étudiée par Zinck *et al.* en comparant un système époxy/amine à un système époxy/anhydride [157]. Ils montrent une prise en eau plus importante des réseaux époxy-amine (> 1,6 %mass), due à une plus forte polarité et donc une meilleure affinité des groupements hydroxyle vis-à-vis de l'eau comparée aux groupements carbonyle de l'anhydride. Une absorption d'eau de 0,2 à 0,8 %mass a été relevée par plusieurs auteurs pour des systèmes époxy/anhydride [134, 137, 153, 153, 156, 157].

Dans le cadre de l'isolation électrique, Zavattoni *et al.* ont étudié l'influence de la prise en eau sur la conductivité d'un système époxy/anhydride fortement chargé en alumine. Ils rapportent une augmentation significative de la conductivité de 10^{-17} à 10^{-16} S/m à 20 °C et de 10^{-15} à 10^{-13} à 80 °C pour 0,2 %mass d'eau absorbée (Figure I-37). En conséquence, les auteurs soulignent l'importance du conditionnement de ces systèmes avant et pendant leur utilisation [137].

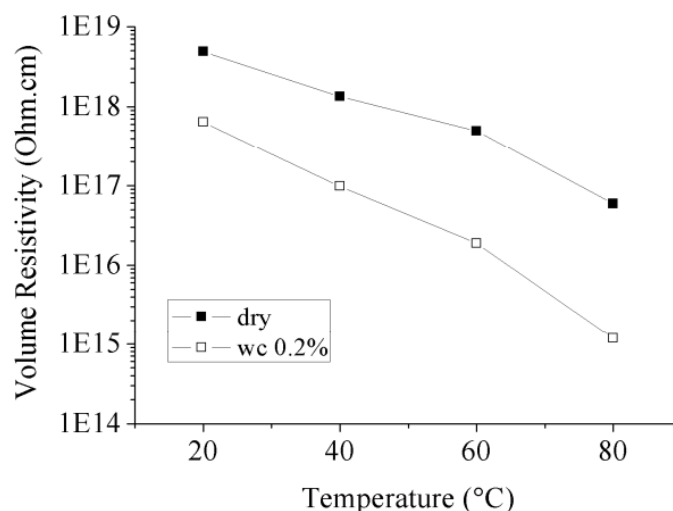


FIGURE I-37 – Influence de l’absorption d’eau sur la résistivité [137].

I.2.2.1.d Charges inorganiques pour l’isolation électrique

La formulation complète à développer dans le cadre de la thèse contient une forte proportion en oxide d’aluminium (Al_2O_3). Il parait donc intéressant d’aborder l’influence de l’ajout de charges dans une matrice époxy destinée à l’isolation électrique.

Parmi les charges inorganiques, les oxydes tels que l’oxyde d’aluminium Al_2O_3 et l’oxyde de silicium SiO_2 sont les plus utilisés pour l’isolation électrique. Elles disposent en général d’une faible conductivité, associée à de faibles pertes diélectriques, ainsi qu’une rigidité diélectrique élevée. Les isolants composites pour la haute tension comprennent généralement des teneurs élevées en charges inorganiques (>20 %vol). Récemment, Guo *et al.* ont étudié l’influence de fortes teneurs en alumine α sur les propriétés diélectriques d’un composite à base époxy [159]. Ils constatent, d’une part, une augmentation de la permittivité à 25 °C, due au caractère polaire de l’alumine dispersée dans la matrice et d’autre part, la création d’interfaces matrice/charge provoquant une polarisation interfaciale (Maxwell-Wagner-Sillars) visible au niveau des pertes diélectriques [134, 159, 160]. Kahouli *et al.* ont étudié un composite époxy à forte teneur en silice. Ils relèvent à haute température ($> T_g$) un couplage de la conductivité ionique au phénomène de relaxation α suivant une loi VFT. A l’inverse, à basse température, la faible énergie d’activation (de l’ordre de 0.5 eV) suppose un mécanisme de conduction par saut [134]. Ils ne comparent pas ces résultats au même système sans charge. Plusieurs auteurs se sont intéressés à l’influence de nanocharges au sein de matrices époxy sur les propriétés diélectriques pour l’isolation (tenue diélectrique, conductivité, permittivité, pertes, etc.) [28, 31, 35, 160–164]. Les nanocomposites n’étant pas envisagés comme solution en réponse au cahier des charges, leur apport ne sera pas détaillé dans le cadre de ce manuscrit.

I.2.2.2 Comportement électrique des polymères contenant des sels ioniques

I.2.2.2.a Introduction aux électrolytes

Les électrolytes et polymères électrolytes sont particulièrement présents dans les domaines du transport et du stockage d’énergie au sein des composants électrochimiques, des batteries, des piles à combustible, etc. Ils sont obtenus par dissolution d’un sel dans

un environnement organique. Les électrolytes les plus répandus sont à base d'une solution liquide de sel de lithium ($LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiTFSI$, $LiClO_4$) et de solvant organique (carbonate d'éthylène, carbonate de diméthyle, etc.). Ces électrolytes sont aujourd'hui encore très répandus et dominent le marché des batteries. Néanmoins, l'utilisation de solvants et d'une solution à l'état liquide rend cette solution dangereuse, notamment dans les secteurs comme le transport. Des courts-circuits ou échauffements thermiques locaux peuvent être à l'origine de réactions exothermiques entre la phase liquide organique et les composants de la batterie, provoquant à terme par emballement une dangereuse augmentation de température jusqu'à inflammation du dispositif. Le remplacement de la phase liquide par une phase solide a donc été considéré, à travers la technologie des polymères électrolytes.

A température ambiante, la conductivité des polymères électrolytes est en général plus faible que dans le cas des électrolytes liquides organiques. En revanche, ils permettent d'atteindre des conductivités semblables voire meilleures à haute température, comme l'illustre la Figure I-38.

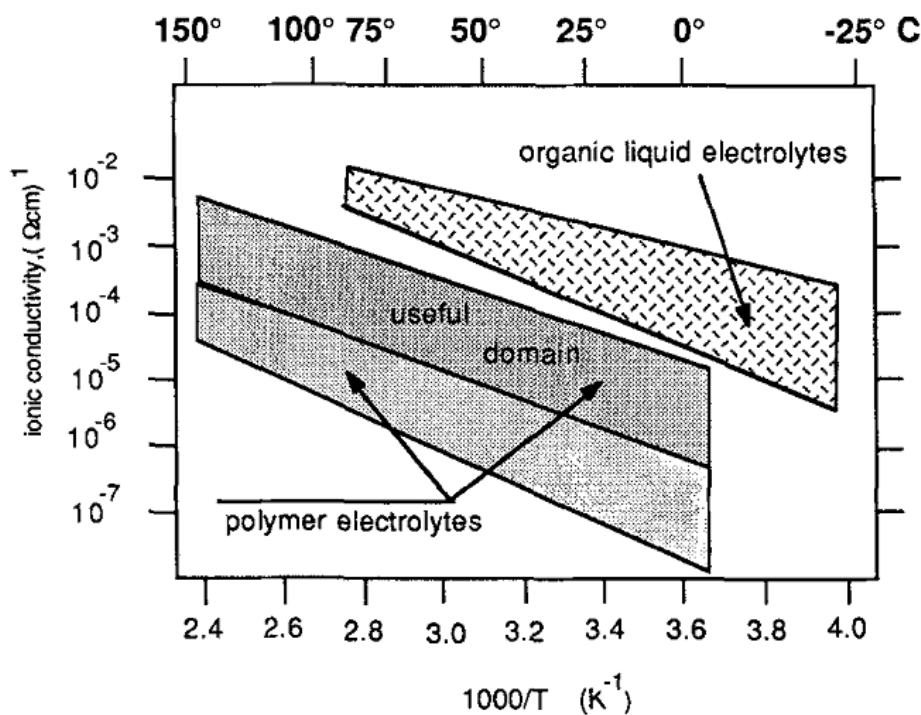


FIGURE I-38 – Gamme de conductivité des polymères électrolytes [125].

I.2.2.2.b Les polymères électrolytes

Les polymères électrolytes sont constitués d'un mélange polymère/sel ionique, sous forme de gel ou de solide. La matrice hôte la plus connue est le poly(oxyde d'éthylène) (POE). Son intérêt réside dans la répétition de ses unités éther, qui lui procure un moment dipolaire suffisamment important pour dissocier un sel inorganique en ions. Suite à la dissociation, la faible température de transition vitreuse (<-50 °C) permet la migration des ions résultants vers la phase amorphe et leur participation aux processus de conduction [165].

Les polymères électrolytes sont des systèmes couplés, où la conduction des ions (généralement lithium Li^+ , ou protons H^+ dans le cas des piles à combustibles) est dépen-

dante du mouvement local des segments de la chaîne macromoléculaire de la matrice qui les contient. Il s'agit d'un processus de solvation (voir I.2.1.2.b), où la migration de l'ion d'un site de coordination à un autre n'est possible que par la réorganisation de la matrice hôte via des phénomènes de relaxation [123, 166]. La conductivité de ces systèmes est donc assistée et suit généralement une loi de volume libre Vogel-Fulcher-Tamman (I-10), qui tient compte de la température de transition vitreuse du polymère [125]. Plusieurs critères sont donc nécessaires pour l'obtention d'une bonne conductivité ionique : la présence d'hétéroatomes dans la chaîne macromoléculaire (capables d'un don d'électrons vers le cation receveur); une courte distance entre centres de coordination; une chaîne macromoléculaire hôte flexible et dotée d'un faible encombrement stérique. Une stratégie d'amélioration de ces systèmes a longtemps été de diminuer leur température de transition vitreuse afin de faciliter la migration des ions dans la matrice. Le PEO étant semi-cristallin, sa conductivité ionique en présence de lithium devient généralement intéressante au-delà de sa température de fusion (T_f entre 40 et 65 °C), ce qui limite le champ des applications. De nombreux auteurs se sont penchés sur les voies d'amélioration de la conductivité ionique, à travers l'utilisation de différents sels de lithium, de différentes matrices hôtes, la gestion des phénomènes de cristallisation de la matrice polymère, l'ajout de plastifiants ou de charges inorganiques, et enfin l'ajout de liquides ioniques [167, 168].

I.2.2.2.c *Electrolytes et liquides ioniques*

Les LIs représentent aujourd'hui une solution de substitution sérieuse face aux solvants organiques des batteries au lithium. Ils prennent place au sein d'électrolytes gélifiés ou polymères solides, et permettent d'accéder à de hautes conductivités ioniques tout en gardant leur bonne stabilité thermique et chimique [169, 170]. La revue exhaustive publiée en 2013 par Ye *et al.* illustre l'ampleur qu'ont pris les LIs dans ce domaine et le nombre considérable d'études engagées sur les 15 dernières années [171]. Malgré leur bonne conductivité ionique, les LIs ne permettent néanmoins pas à eux seuls d'atteindre les performances nécessaires aux applications visées. C'est pourquoi un complément en lithium est généralement ajouté au sein de ces formulations. Les LIs type pyridinium ont été largement étudiés en tant qu'additif électrolyte, en raison de leur bonne compatibilité avec le lithium, leur bonne stabilité électrochimique, mais aussi leur tendance à limiter la cristallisation de la matrice hôte [172].

La polymérisation des liquides ioniques a récemment généré l'apparition d'une nouvelle classe d'électrolyte : les polymères liquides ioniques. Ohno *et al.* [173] classent ces polymères sous différentes catégories illustrées par la Figure I-39. La polymérisation des LIs permet d'obtenir des polymères flexibles stables en température, et disposant d'une bonne conductivité ionique. Selon la polymérisation du LI, les anions et cations respectent différentes configurations :

- Les polycations : le cation est inclus dans la chaîne macromoléculaire, le contre-ion (anion) est libre.
- Les polyanions : l'anion est inclus dans la chaîne macromoléculaire, le contre-ion (cation) est libre.
- Les LIs copolymères : en présence de deux couples cation/anion, un cation et un anion sont présents dans la chaîne macromoléculaire, leur contre-ion respectif est libre.
- Les polyzwitterions : cation et anion sont présents et liés dans la même chaîne macromoléculaire.

- Les réseaux polymères LIs :
- Les mélanges LIs polymères : cation et anion sont inclus dans deux chaînes macromoléculaires distinctes.

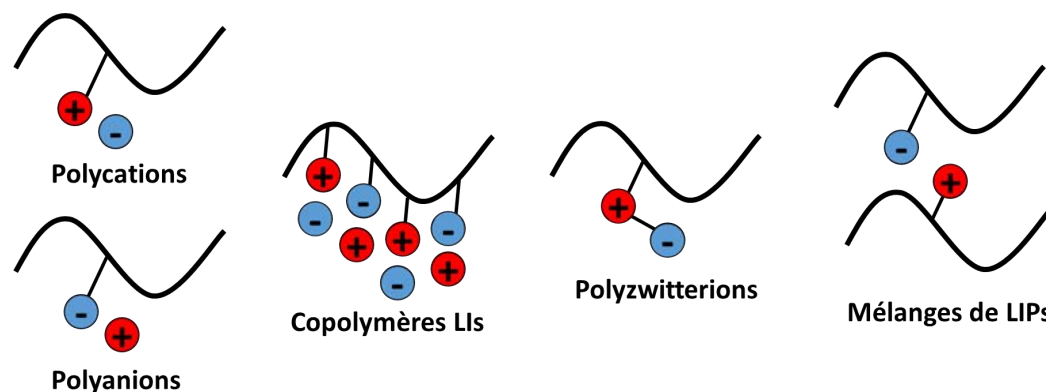


FIGURE I-39 – Différentes classes de polymères liquides ioniques, selon la configuration prise par les charges (cation/anion).

La polymérisation induit une diminution significative de la conductivité par rapport au monomère LI [174]. La diminution est due à la faible mobilité des ions sous forme polymère dépendante de la configuration (voir Figure I-39). La conductivité atteinte suite à la polymérisation est en général trop faible pour les applications électrolytes et nécessite en complément l'ajout de sel de lithium (voir Figure I-40).

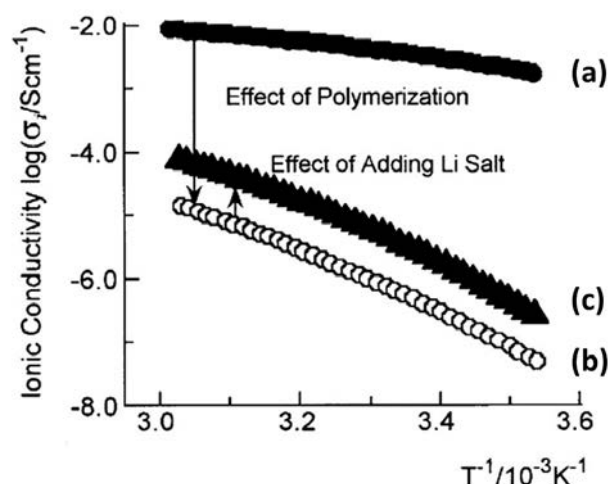


FIGURE I-40 – Diminution de la conductivité entre (a) le monomère LI et (b) le polymère LI, et (c) gain de conductivité suite à l'ajout de sel de lithium [173].

Dans le cadre de la thèse, les PILs sont des polymères comparables aux réseaux époxy homopolymérisés par l'amorçage des LIs. Les réseaux obtenus sont denses, à haute T_g pour certains, et peuvent présenter une configuration ionique proche. Le système obtenu suite à une polymérisation anionique prend par exemple une forme similaire à un polyanion, où l'anion serait inclus dans la chaîne et le cation libre au sein du réseau (voir I.1.1.2.b).

I.2.2.3 Comportement diélectrique des polyépoxydes contenant des liquides ioniques

Les électrolytes et polymères électrolytes vus précédemment sont généralement limités par leurs propriétés mécaniques. En effet, les améliorer (en augmentant par exemple leur module d'Young) est généralement associé à une chute de la conductivité ionique. D'autre part, malgré la forte conductivité ionique des LIs, leur faible viscosité génère des pertes énergétiques significatives au cours du transport de charges. En réponse à ces problématiques, quelques auteurs se sont donc intéressés aux propriétés résultantes du confinement de LI dans une matrice thermodurcissable polyépoxyde, l'objectif étant d'assurer un comportement mécanique viable grâce à la matrice époxy, tout en produisant une conductivité ionique suffisante. L'utilisation d'une matrice thermodurcissable réticulée comme les réseaux polyépoxyde limite également l'exsudation du LI, qui est généralement ajouté en grande quantité (>30 %mass).

Matsumoto *et al.* se sont intéressés à l'ajout de LI imidazolium dans une matrice époxy DGEBA associée à un durcisseur bi- ou tétrafonctionnel. Ils découvrent un confinement efficace du LI pour des quantités inférieures à 40 %mass, amenant à un module d'Young élevé et proche du système époxy/amine initial. Ils observent une température de transition vitreuse de l'ordre de 120 °C. En revanche, le confinement limite logiquement le transport de charge et donc la conductivité ionique. Au-delà de 40 %mass, les auteurs observent un changement de microstructure avec l'apparition d'une phase continue de LI, une augmentation significative de la conductivité ionique, mais un faible module d'Young, conséquence du non-confinement du LI [175]. Ils rapportent des valeurs de 10^{-3} à 10^{-1} S/m pour 40 à 50 %mass de LI. Les mêmes auteurs ont ensuite étudié des systèmes hautement flexibles à base de prépolymères époxyde bifonctionnels, associés à différents durcisseurs diamine et des LIs composés d'un cation glycidyl ammonium et d'un anion tri(fluorométhanesulfunyl)imide. Le cation étant composé d'un groupement oxirane, il prend part à la polymérisation et se retrouve donc au sein du réseau. Les systèmes obtenus présentent de faibles températures de transition vitreuse (de -20 à -60 °C), une bonne stabilité thermique, et de bonnes conductivités ioniques de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-3} S/m à température ambiante [176, 177].

Shirshova *et al.* étudient l'ajout d'un mélange électrolyte à base de LI de type imidazole et de sel de lithium dans différentes matrices époxy. Ils obtiennent pour 70 %mass d'électrolyte une conductivité ionique de $8 \cdot 10^{-2}$ S/m. Ils attribuent ce résultat à une microstructure bicontinue, composée d'une phase époxy assurant au matériau des propriétés mécaniques intéressantes (module d'Young de 0.18 GPa), et d'une phase électrolyte percolante à l'origine de la bonne conduction ionique [178].

L'ajout de LIs de type phosphonium au sein de matrice époxy/amine a été étudié par Soares *et al.* [107, 114, 115]. Contrairement aux précédentes études, les systèmes présentés disposent de hautes températures de transition vitreuse (de l'ordre de 75 à 95 °C) et des modules vitreux avant T_g supérieurs à 1 GPa. Les auteurs étudient l'influence des contre-anions de trois LIs (combinés au même cation phosphonium) sur les propriétés finales du matériau, dont la conductivité ionique (Figure I-41). Ils obtiennent des valeurs de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-4} S/m entre respectivement 70 et 110 °C pour seulement 20 phr de LI, ce qui rend la solution encourageante pour le développement d'électrolytes solides. La conductivité maximale est obtenue pour le LI trihexyl(tetradecyl)phosphonium dicyanamide qui semble également être le plus miscible des trois dans le mélange réactif.

Les mêmes auteurs s'intéressent plus tard à l'influence du cation (phosphonium *versus* imidazolium) sur les propriétés en comparant deux LIs, avec le même anion iodure

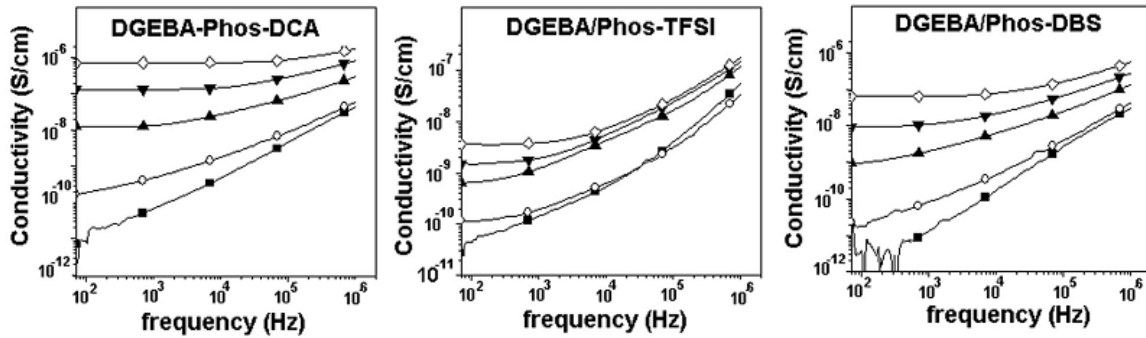


FIGURE I-41 – Influence de différents LI de type phosphonium sur la conductivité d'un système époxy/amine entre 25 et 110 °C [115].

[115]. Seule la conductivité électrique en présence du phosphonium a été rapportée. Les auteurs constatent une augmentation de la permittivité à basse fréquence qu'ils assimilent à une polarisation interfaciale, due à l'orientation des dipôles à l'interface des domaines LI (voir I.2.1.1). Cette polarisation avorte l'observation d'un plateau de conductivité DC à basse fréquence (défini par la loi de Jonscher). Bien que l'interprétation de la conductivité soit discutable en ces conditions, une augmentation significative de la conductivité semble néanmoins être observée, de 10^{-12} à 10^{-10} S/m pour respectivement 0 à 5 phr de LI (à 1 Hz). Les faibles quantités de LI ajoutées (< 5 phr) ne permettent toutefois pas d'atteindre des conductivités suffisantes ($< 10^{-11}$ S/m) pour une application en tant qu'électrolytes, ce qui était visé lors des précédentes études. En revanche, cette étude témoigne de l'apport des LI sur la conductivité ionique dès les plus faibles concentrations, sans la nécessité d'un chemin percolant.

Enfin, l'étude de Leclere *et al.* rapporte l'influence de LI phosphonium réactifs sur un système époxy/amine en sous-stœchiométrie. Dans le cadre de l'application des électrolytes, ils étudient des systèmes hautement flexibles ($T_{\alpha} < -20$ °C), auxquels ils ajoutent également un sel de lithium. Des valeurs maximales de conductivité de l'ordre de 10^{-3} S/m sont obtenues à 80 °C pour 80 %mass de mélange électrolyte ajouté (LI + sel de lithium) [179]. Sur le même principe, Silva *et al.* ajoutent de fortes quantités (jusqu'à 50 %mass) de 1-Decyl-3-méthylimidazolium bromide dans une matrice époxy/amine, sans ajout complémentaire de LI. Ils obtiennent un matériau flexible ($T_g \sim -20$ °C), une bonne stabilité thermique et une conductivité électrique de l'ordre de 10^{-6} S/m à température ambiante, augmentée jusqu'à 10^{-3} S/m à 170 °C [180].

Le Tableau I-3 référence les quelques études associant les liquides ioniques aux polyépoxydes dans le cadre d'applications électriques.

I.2.3 Conclusions

Les études rapportant les propriétés diélectriques de réseaux époxy/LI sont majoritairement axées vers une application électrolyte, et cherchent à répondre aux problématiques de ce domaine, qui diffèrent logiquement de celles de l'isolation. En effet, de faibles températures de transition vitreuse sont généralement recherchées afin d'accéder à de hautes conductivités ioniques. De plus, de fortes quantités de LI sont ajoutées pour atteindre ces valeurs. La littérature s'attache à analyser la conductivité ionique en fonction de la morphologie du matériau, et identifie les phénomènes de miscibilité ou de séparation de phases comme à l'origine des conductivités obtenues. En revanche, elle ne l'interprète pas ou peu selon les données viscoélastiques du réseau et s'intéresse peu à

l'identification des porteurs de charges ou des mécanismes de transport. Enfin, aucune étude n'existe sur les propriétés diélectriques de réseau polyépoxyde homopolymérisé en présence de LI. La littérature met en évidence un caractère progressif de l'augmentation de conductivité dès les plus faibles teneurs en LI. Elle démontre qu'un chemin percolant n'est pas nécessaire pour l'augmentation de la conduction ionique, contrairement aux charges carbonées (pour la conduction électronique). Enfin, plusieurs études rapportent une augmentation de la conduction ionique suite à l'ajout de LI dans le cas de réseaux à haute température de transition vitreuse ce qui se rapproche du cadre de la thèse.

Prépolymère époxy	Co-réactif	Liquide ionique	Quantité	Autre	T _g ou T _α (°C)	Conductivités (S/m)	Réf.
DGEBA	TEPA+N,N,N',N'-tetraglycidyl-m-xylenediamine (Tetrad X)	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide	0 – 50 %mass	-	120 – 150	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	[175]
EGGE	PAE ou PPOGA	Glycidyl Trimethylammonium	0-43 %mass	-		10 ⁻⁵ -10 ⁻³ (T _{amb})	
PPOGE	ou PEGBA	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide	11-21 %mass	-	(-60)	10 ⁻⁵ -10 ⁻³ (T _{amb}) 10 ⁻⁴ -10 ⁻¹ (T _{amb} -100°C)	[176]
PEGGE			0-24 %mass	-			
PEGGE	PEGBA	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide	0-10 %mass	LiTFSI et/ou LiGPSI	(-60)	10 ⁻⁴ -10 ⁻¹ (T _{amb})	[177]
MVR444	MVR444		30-50 %mass			10 ⁻⁴ -1 (0-60 °C)	
MTM57	MTM57	1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide	40 %mass	17%mass LiTFSI	80-140	10 ⁻³ -10 ⁻¹ (0-60 °C)	[178]
VTM266	VTM266		50 %mass			10 ⁻⁴ -10 ⁻² (0-60 °C)	
		Trihexyl(tetradecyl)phosphonium dicyanamide	-			< 10 ⁻⁴ (<110 °C)	
DGEBA (Epon 827)	Poly(propylene glycol) bis(2-aminopropyl ether) (Jeffamine D230)	Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Tributyl(tetradecyl)phosphonium-dodecyl-benzenesulfonate	0-20 phr	-	75-100	< 10 ⁻⁶ (<110 °C)	[115]
DGEBA (Epikote 828)	polyoxypropylene-diamine (Jeffamine D2000)	trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(2,4,4-trimethyl-pentyl)phosphinate	50-100 %mass	LiTFSI	(-25)-(-40)	10 ⁻⁷ -10 ⁻¹	[179]
DGEBA (Epon 828)	Jeffamine D230 + Jeffamine D2000	1-Decyl-3-methylimidazolium bromide	0-50 %mass	-	(-20)-14	10 ⁻⁶ -10 ⁻¹ (0-170 °C)	[180]

TABLEAU I-3 – Association des liquides ioniques aux polyépoxydes pour application électrique.

Conclusions

Les polyépoxydes ont fait l'objet de nombreuses études au cours des 40 dernières années. Leur association avec les liquides ioniques est néanmoins récente, et comporte encore de nombreuses interrogations. L'amorçage de la polymérisation des polyépoxydes par les LIs permet d'obtenir des réseaux à forte densité de réticulation, haute température de transition vitreuse et disposant en général d'une bonne stabilité thermique. Les mécanismes de polymérisation semblent être identifiés, mais dire que le rôle des liquides ioniques se limite à un simple amorçage serait réducteur étant donné la complexité initiale des mécanismes de polymérisation des polyépoxydes. En effet, les sels à base phosphonium sont connus depuis longtemps comme amorceur/catalyseur des réactions époxy-anhydride. Or la littérature récente évoque l'amorçage de la polymérisation à partir de l'anion (par exemple phosphinate) sans considérer le cation phosphonium. De plus, les auteurs rapportent généralement un effet catalytique des LIs en présence d'un durcisseur amine ou anhydride, sans préciser le processus d'amorçage initial. Si le LI impliqué prend part à l'amorçage, il devrait, tout comme dans le cas de la polymérisation anionique, se trouver lié au réseau. Ces détails sont importants dans l'étude des propriétés diélectriques et plus particulièrement des mécanismes de conduction.

Les phénomènes de polarisation et de transport de charges sont à l'origine du comportement diélectrique des polymères. La littérature a déjà pu identifier de nombreux mécanismes à l'origine de la réponse sous champ continu ou alternatif des réseaux époxy isolants. Les influences du durcisseur, de la charge, ou encore de l'environnement et de l'absorption d'eau ont été cités. En revanche, des interrogations subsistent encore quant aux porteurs de charges à l'origine de la faible conduction ionique au sein des isolants époxy. La conduction ionique au sein des polymères a davantage été étudiée dans le cadre d'applications pour lesquelles son augmentation était recherchée, à savoir les polymères électrolytes. L'étude de ces systèmes a permis d'identifier des mécanismes de conduction dépendant des phénomènes de relaxation et du volume libre au sein de la matrice polymère. La conductivité ionique des liquides ioniques a pu être exploitée dans ce cadre et semble répondre aux mêmes phénomènes. La littérature montre clairement une augmentation modérée de la conductivité suite à l'ajout de LI, là où les charges inorganiques ou carbonées nécessitaient généralement une percolation pour que l'augmentation de conductivité soit réellement perçue. Ces critères montrent qu'il est possible d'augmenter la conductivité pour des taux faibles de LI, perceptibles à l'échelle industriel, sans affecter de manière significative le procédé de mise en œuvre du matériau composite isolant.

Pour conclure, les liquides ioniques sont à la fois de nouveaux additifs participant à la polymérisation des réseaux polyépoxyde, en présence ou en l'absence d'un durcisseur, mais également un additif structurant dans l'optimisation des propriétés mécaniques, thermiques et diélectriques. Les propriétés diélectriques des réseaux époxy-LI ont été peu abordées, et les mécanismes de conduction n'ont jamais été élucidés dans le cadre de l'isolation électrique.

Chapitre II

Présentation du système référence époxy/anhydride

Sommaire

II.1 Présentation des composants	60
II.1.1 Prépolymère époxy	60
II.1.2 Agent de réticulation	61
II.2 Mise en oeuvre et stockage des échantillons	62
II.2.1 Protocole de mélange	62
II.2.2 Protocole de cuisson	62
II.3 Polymérisation du mélange référence époxy /anhydride	63
II.3.1 Réactivité du mélange stœchiométrique époxy /anhydride	63
II.3.2 Variation du taux d'anhydride et compréhension des mécanismes	64
II.3.3 Conversion du système époxy /anhydride	65
II.3.4 Etude de la gélification du système époxy /anhydride	67
II.4 Propriétés des réseaux solides époxy/anhydride	68
II.4.1 Détermination de la température de transition vitreuse	68
II.4.2 Etude de la structure du réseau époxy /anhydride	69
II.4.3 Comportement diélectrique du réseau époxy /anhydride	71
II.5 Conclusions du chapitre	82

Introduction

Ce premier chapitre expérimental portera sur l'étude du système de référence époxy / anhydride sans charge inorganique (les charges ne seront intégrées à la formulation qu'au dernier chapitre orienté vers l'application industrielle). Ce chapitre permettra également d'introduire les composants de la formulation, le protocole de mise en œuvre, ainsi que la majorité des techniques d'analyses employées au sein de ce manuscrit.

II.1 Présentation des composants

II.1.1 Prépolymère époxy

Le mélange prépolymère type Diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA), sous forme de liquide visqueux (8500-12500 mPa.s), a été fourni par Huntsman (Araldite CY-5923). Sa structure chimique est présentée Figure II-1.

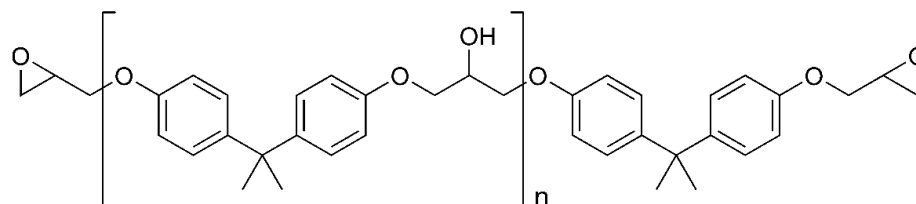


FIGURE II-1 – Structure chimique du prépolymère à base de diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA).

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) présentée Figure II-2 met en évidence plusieurs populations de monomères et d'oligomères au sein du mélange : (i) le monomère diépoxyde DGEBA pur $n = 0$ (24,5 mL); (ii) le prépolymère de degré de polymérisation supérieur $n \geq 1$ ($n = 1$ à 22 mL, $n = 3$ à 20,9 mL); (iii) des produits secondaires (23,7 mL) issus de la préparation du prépolymère [181] (voir I.1.1).

Le degré de polymérisation a été vérifié par résonance magnétique nucléaire (RMN) et estimé à $n = 0,2$ (voir Annexe A.1 et calcul selon Garcia *et al.* [182]). En accord avec les résultats de SEC, les masses et fractions molaires sont reportées dans le Tableau II-1. Elles seront utilisées comme base des calculs molaires présentés au sein de ce manuscrit.

n	Masse molaire $g.mol^{-1}$	fraction molaire (%)
0	340	85
1	629	5
2	918	0
3	1207	5

TABLEAU II-1 – Masses et fractions molaires utilisées pour les calculs au sein de ce manuscrit.

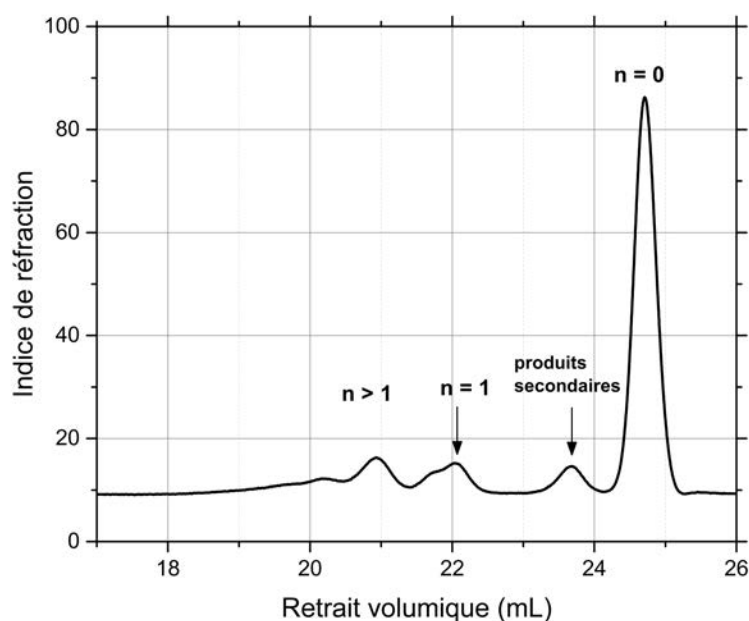


FIGURE II-2 – Chromatographie d'exclusion stérique appliquée au prépolymère.

II.1.2 Agent de réticulation

L'agent réticulant anhydride méthyltétrahydrophthalique (MTHPA), fourni par *Huntsman* (Aradur HY-5925), se présente sous la forme d'un liquide visqueux (300-400 mPa.s) à ajouter au mélange prépolymère. Le fournisseur renseigne une quantité stœchiométrique de 80 parts pour cent parts en masse de prépolymère époxy (*phr*, per hundred resin). La structure chimique du MTHPA est présentée Figure II-3, la masse molaire correspondante est de 166 g/mol.

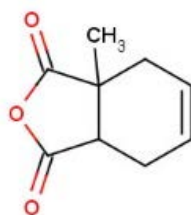


FIGURE II-3 – Structure chimique du composant réactif anhydride méthyltétrahydrophthalique (MTHPA).

La polymérisation époxy/anhydride suit une copolymérisation anionique présentée au chapitre bibliographique. L'amorceur présent dans la solution n'est pas renseigné par le fournisseur et n'a pu être identifié au cours de l'étude. Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique réalisée sur le produit commercial et sur du MTHPA pur (Figure II-4) démontrent la présence d'espèces autres que le MTHPA au sein du mélange commercial, à respectivement 22,1, 23,4 et 25,2 mL. Ces pics sont attribués à l'amorceur et/ou adduit à l'origine de la polymérisation et des additifs de type plastifiant ou flexibilisateurs. Dans le cadre de la thèse, des quantités sous- ou sur-stœchiométriques du mélange durcisseur ont été ajoutées (de 0 à 120 phr).

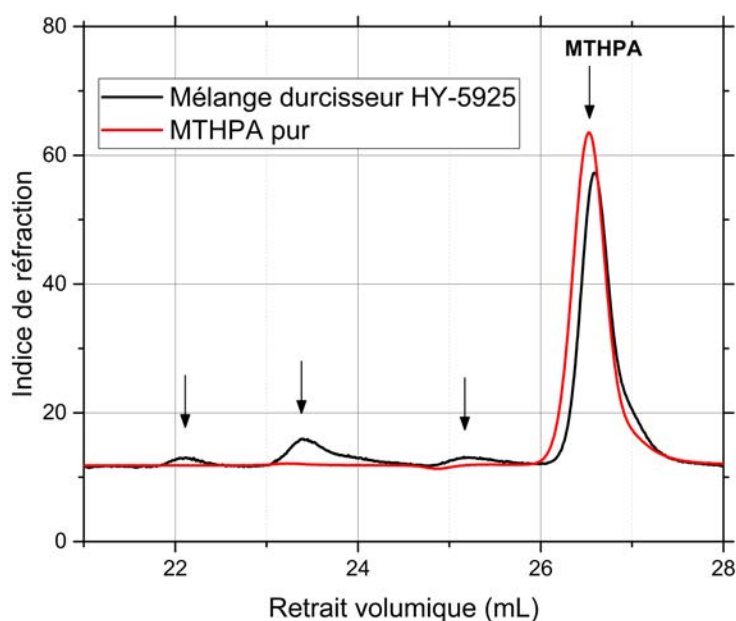


FIGURE II-4 – Chromatographie d’exclusion stérique appliquée au mélange durcisseur.

II.2 Mise en oeuvre et stockage des échantillons

II.2.1 Protocole de mélange

Les mélanges réactifs sont préparés au moyen du mélangeur planétaire sous vide (Speedmixer DAC800.2 VAC-P), selon les protocoles de mélange présentés Tableau II-2.

Le cycle de mélange comprend différentes phases alternant la mise sous vide à 10 mbar et la pression atmosphérique. La plupart des mélanges étant visqueux, le mélange sous vide permet l’évacuation des bulles traditionnellement générées par le cisaillement.

	1	2	3	4	5
Vitesse (trs/min)	1400	1400	1400	1400	1400
Pression (mbars)	10	P_{atm}	10	P_{atm}	10
Temps (min)	3	1	3	1	2

TABLEAU II-2 – Cycles réalisés au mélange planétaire.

II.2.2 Protocole de cuisson

Les mélanges réactifs sont ensuite moulés entre deux plaques d’aluminium intercalées d’un joint/moule silicone d’épaisseur 1 à 2 mm. Les plaques d’aluminium sont préalablement traitées grâce à un agent démoulant, puis mises sous étuve pendant 2 h à 120 °C avant utilisation.

La réticulation des différents systèmes est réalisée sous étuve (à pression atmosphérique) selon le protocole de cuisson : (i) 4 h à 100 °C ; (ii) 8 h à 140 °C.

Les plaques d'épaisseur 1 à 2 mm sont ensuite mises sous forme d'échantillons pour caractérisation par découpe mécanique (fraiseuse compacte *CharlyRobot*). Les plaques et échantillons pour caractérisations sont protégés de l'humidité et des UV et conservés au sein d'un dessiccateur jusqu'à utilisation.

II.3 Polymérisation du mélange référence époxy /anhydride

II.3.1 Réactivité du mélange stœchiométrique époxy /anhydride

Les analyses calorimétriques différentielles (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ont été effectuées sur un calorimètre Q10 de *TA Instruments*. Une rampe de 10 °C/min entre -80 et 300 °C a été appliquée aux différents mélanges réactifs (échantillons de 3 à 5 mg). Les enthalpies de réaction ΔH ont été obtenues par intégration du pic exotherme relevé au cours de la première rampe. Les enthalpies sont exprimées en J/g ou kJ/ee (avec "ee" la masse équivalente d'époxy, soit la masse de mélange contenant une mole de cycle époxy). Les températures au pic (T_p) et de début de réaction (T_{onset}) ont également été relevées. Une seconde rampe en température a été réalisée afin de vérifier l'absence de réaction résiduelle. Les températures de transition vitreuse des formulations avant (T_{g1}) et après réaction (T_{g2}) ont respectivement été déterminées au cours de la première et de la seconde rampe en température.

Les thermogrammes au cours de la première et seconde rampe en température du mélange référence époxy/anhydride en condition stœchiométrique (80 phr) sont présentées Figure II-5. L'exotherme observé correspond à la réaction exothermique de copolymérisation anionique époxy /anhydride présentée au chapitre précédent. Une enthalpie de 297 J/g est relevée et semble cohérente avec la littérature [183]. La seconde montée en température ne met pas en évidence de pic exotherme résiduel et permet d'identifier une température de transition vitreuse T_{g2} de l'ordre de 95 °C. Des précautions sur l'interprétation de cette température sont toutefois à prendre, puisqu'il sera vu plus tard dans ce chapitre qu'elle n'est pas égale à la T_g réelle du matériau solide obtenu en sortie du protocole de cuisson.

Résultats issus des thermogrammes DSC		
1 ^{ère} rampe	T_{g1}	-36 °C
	T_{onset}	130 °C
	T_p	167 °C
	ΔH	297 J/g
		102 kJ/ee
2 ^{nde} rampe	T_{g2}	95 °C

TABLEAU II-3 – Températures et enthalpie caractéristiques de la polymérisation du système époxy /anhydride.

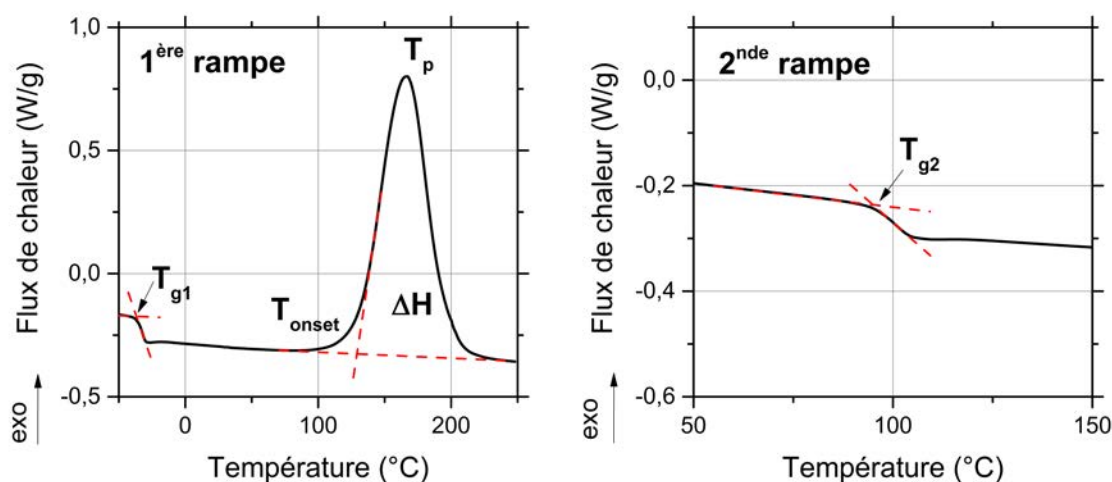


FIGURE II-5 – Thermogrammes obtenus par calorimétrie différentielle sur un système époxy/anhydride, à 10 °C/min lors de la première et seconde chauffe.

II.3.2 Variation du taux d'anhydride et compréhension des mécanismes

La Figure II-6 présente les flux de chaleur correspondant à la réaction exothermique de la copolymérisation époxy/anhydride, pour des quantités stœchiométriques (80 phr) et non stœchiométriques d'anhydride (inférieures ou supérieures à 80 phr). Les températures et enthalpies caractéristiques sont répertoriées Tableau II-4.

Les exothermes de la réaction époxy/anhydride augmentent avec la quantité d'anhydride et atteignent une valeur maximale d'enthalpie d'environ 300 J/g à partir de 80 phr. Cela correspond à la copolymérisation entre le prépolymère et l'anhydride résultant en la formation d'un réseau tridimensionnel [184]. La température de transition T_{g2} mesurée lors de la seconde rampe en température augmente également avec l'augmentation de la quantité d'anhydride jusqu'à la valeur de 95 °C pour 80 phr, puis diminue jusqu'à 81 °C pour 120 phr. Cette tendance confirme la condition stœchiométrique du mélange pour 80 phr (renseignée par *Hunstman*), et met en évidence un effet plastifiant de l'anhydride quand celui est en excès par rapport à la quantité d'époxy.

Un second pic exotherme est observé pour 20 et 40 phr entre 200 et 215 °C et peut être attribué à l'homopolymérisation du prépolymère. En effet, une fois les fonctions anhydride intégralement consommées, les groupements oxirane restant sont susceptibles de réagir entre eux par un mécanisme d'homopolymérisation. Ces mécanismes ont déjà été rapportés et étudiés dans la littérature [65, 185]. Aucune transition vitreuse n'est observée lors de la seconde rampe en température pour 20 phr d'anhydride. Cela signifie que la copolymérisation, suivie d'une homopolymérisation, n'a pas permis d'atteindre une conversion suffisante pour l'obtention d'une T_g . La faible température de transition vitreuse (52 °C) pour 40 phr révèle que la polymérisation n'est toujours pas optimale et présente probablement des fonctions époxy résiduelles. Un épaulement apparaît à 200 °C pour 60 et 80 phr, et démontre qu'une part du réseau pourrait également être issue d'une homopolymérisation partielle. La contribution peut également provenir des groupements hydroxyle latéraux de la chaîne prépolymère (DGEBA, $n > 0$), prenant part à la polymérisation.

Pour conclure, alors que le premier pic semble clairement assimilé à la copolymérisa-

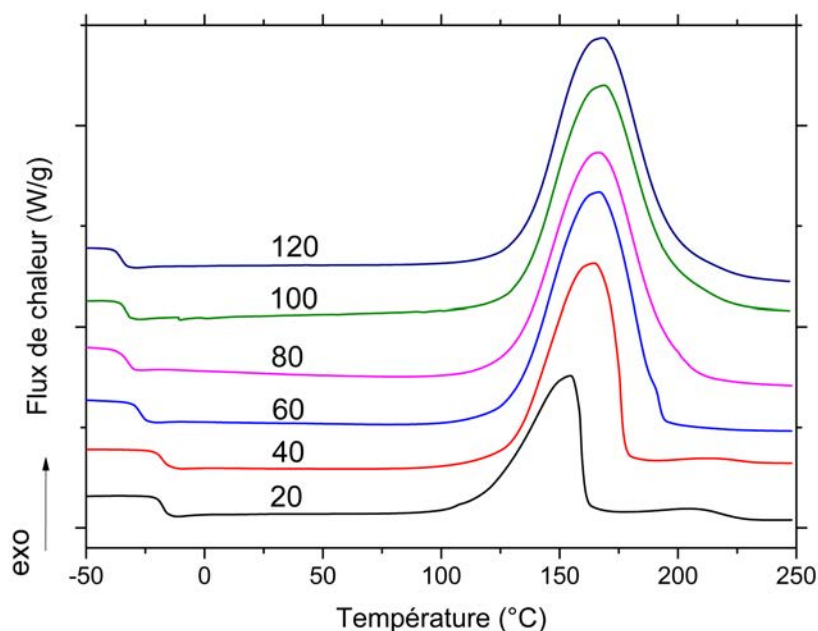


FIGURE II-6 – Thermogramme DSC du système époxy/anhydride pour différentes concentrations en durcisseur allant de 20 à 120 phr.

tion anionique, différents processus peuvent être à l'origine du second, comme une copolymérisation non catalysée, une homopolymérisation ou une polyétherification [186].

Taux anhydride (phr)	T_{onset} (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/g)	ΔH (kJ/ee)	T_{g2} (°C)
20	119	155	113	26	-
40	130	164	167	50	52
60	130	167	277	84	82
80	130	167	297	102	95
100	133	169	299	114	94
120	134	168	297	124	81

TABEAU II-4 – Températures et enthalpies caractéristiques en fonction de la concentration d'anhydride.

II.3.3 Conversion du système époxy /anhydride

Le suivi de conversion a été effectué par analyse infrarouge à transformée de Fourier. Une goutte de mélange liquide est maintenue entre deux pastilles de KBr et analysée en température au cours du temps par un appareil *Thermo Scientific Nicolet iS10* en mode transmission de 4000 à 500 cm^{-1} (32 scans, résolution = 4 cm^{-1}).

Le spectres infrarouge du mélange époxy /anhydride relevés au cours du temps à 100 °C sont présentés Figure II-7. Les spectres ont été normalisés en amplitude à partir du pic à 1510 cm^{-1} , correspondant à la réponse des cycles aromatiques, inchangée au cours du temps. Plusieurs raies en évolution sont identifiables et ont été numérotées. Les pics à

1780 et 1860 cm^{-1} (1) sont associés au cycle anhydride du MTHPA. L'ouverture du cycle provoque la diminution puis la disparition de ces signaux. En parallèle, de nouveaux groupements carboxyle C=O sont formés et correspondent au signal localisé à 1740 cm^{-1} (2). L'ouverture du cycle époxy se manifeste par la diminution des pics à 915 et 980 cm^{-1} . Les réactions entre époxy et anhydride génèrent de nombreuses liaisons C-O localisées entre 1100 et 1200 cm^{-1} (4).

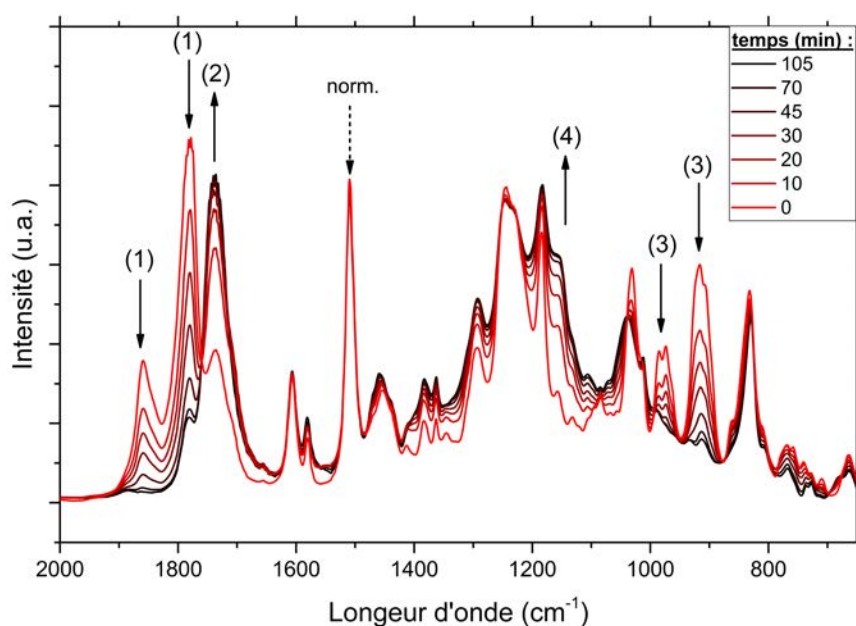


FIGURE II-7 – Spectres FTIR du système époxy / anhydride pour différents temps d'analyse, à 100 °C.

Le taux de conversion X des groupements époxy a été déterminé selon l'équation II-1.

$$X = \frac{r_0 - r_t}{r_t} \quad (\text{II-1})$$

Avec r le ratio des aires des signaux à 915 cm^{-1} et 1185 cm^{-1} ($r = \frac{A_{915}}{A_{1185}}$) au temps $t = 0$ (r_0) et au temps de réaction t (r_t). Ces signaux correspondent respectivement aux groupements époxy (915 cm^{-1}) et aux liaisons éther C-O formées suite à l'ouverture de cycle (1185 cm^{-1}).

Le taux de conversion en fonction du temps pour le mélange époxy / anhydride en condition stœchiométrique est présenté Figure II-8. Une augmentation lente du taux de conversion est globalement constatée, avec un taux de conversion de 80 % franchi aux environs de 50 min.

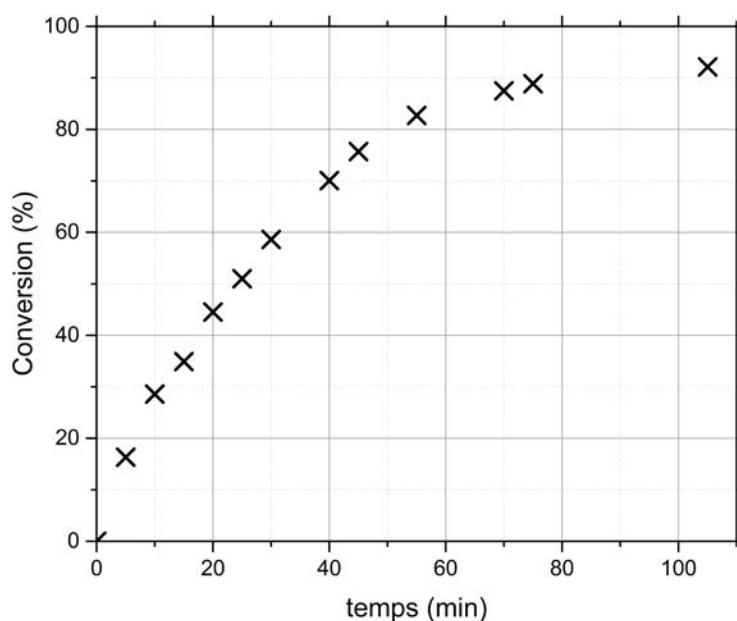


FIGURE II-8 – Taux de conversion en fonction du temps pour le système époxy/anhydride polymérisé à 100 °C.

II.3.4 Etude de la gélification du système époxy /anhydride

Les temps de gel ont été déterminés à l'aide d'un rhéomètre Ares de *TA Instruments*. Une déformation en cisaillement de 6 % à différentes fréquences (1 à 60 Hz, simulé par fonction d'ondes multiples) a été appliquée au mélange réactif.

Les réseaux polymères traversent au cours de leur polymérisation une transition de phase du liquide vers le solide, traduite par une forte augmentation de la viscosité et l'apparition progressive d'un module élastique. Cette transition s'appelle la gélification. Le temps de gel correspond à l'instant où la viscosité devient infinie, couplé à l'apparition d'un module élastique.

En pratique, lorsqu'un mélange réactif est contraint en cisaillement, son facteur de perte $\tan \delta$ devient indépendant de la fréquence au point de gel [187, 188]. Le temps de gel est donc estimé au croisement des tangentes des angles de perte $\tan \delta$ mesurées à différentes fréquences (Figure II-9). La détermination du temps de gel à 100 °C pour le système époxy /anhydride conventionnel est présenté Figure II-9. Un temps de gel d'environ 45 min est relevé et semble cohérent avec la conversion lente observée précédemment par analyse infrarouge.

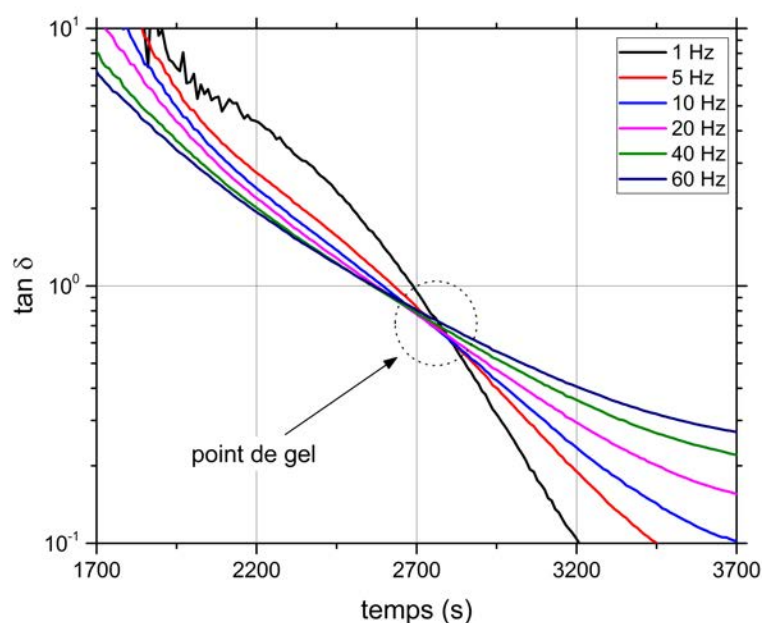


FIGURE II-9 – Estimation du temps de gel pour le système stœchiométrique époxy / anhydride, à 100 °C.

II.4 Propriétés des réseaux solides époxy/anhydride

II.4.1 Détermination de la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse a été relevée à l'aide d'un calorimètre Q10 de *TA Instruments*. Une rampe de 10 °C/min a été appliquée aux échantillons solides (3 à 5 mg) en sortie du procédé de cuisson présenté précédemment II.2. La température de transition vitreuse a été identifiée comme la température au point d'inflexion de la courbe ("onset").

Le relevé de la température de transition vitreuse du matériau solide époxy / anhydride est illustré Figure II-10. La courbe ne montre pas d'exotherme résiduel ce qui indique donc une polymérisation complète du système à l'issue du procédé de cuisson.

La température de transition vitreuse à l'issue du procédé de cuisson est supérieure à celle relevée sur le mélange époxy / anhydride réactif lors de la seconde chauffe Figure II-5 (respectivement 114 °C contre 95 °C). La première rampe de chauffage n'est donc pas représentative du protocole de réticulation effectué sous étuve. La température de transition vitreuse T_{g2} mesurée lors de la seconde rampe de température ne sera donc pas définie comme caractéristique du matériau solide. La méthode sur les mélanges réactifs liquides reste cependant indicative et utile comme moyen de comparaison des enthalpies et températures caractéristiques.

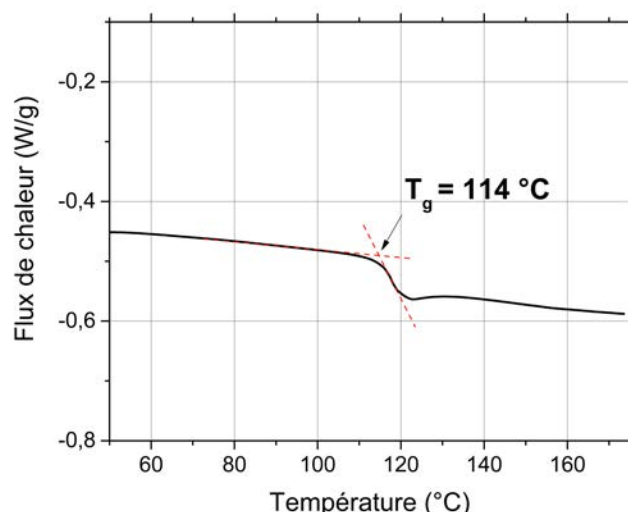


FIGURE II-10 – Détermination de la température de transition vitreuse du système solide époxy/anhydride (80 phr) réticulé en étuve.

II.4.2 Etude de la structure du réseau époxy /anhydride

Les analyses mécaniques dynamiques (Dynamic Mechanical Analysis, DMA) ont été réalisées sur un système *Mettler Toledo* (SDTA 861e). Une déformation de 3% en traction a été appliquée à 1 Hz entre 25 et 230 °C. Des essais préalables ont permis d'identifier le domaine linéaire et de déterminer ces paramètres.

Les modules (de conservation E' et de perte E'') et le facteur de perte $\tan(\delta)$ ($= E''/E'$) du système stœchiométrique époxy/anhydride (80 phr) sont tracés Figure II-11. La température de la relaxation α a été relevée au maximum du pic sur $\tan(\delta)$ (132 °C sur l'exemple). Différents régimes sont mis en évidence :

- le *régime élastique* : à température inférieure à la relaxation α , le plateau correspond à la réponse élastique du matériau.
- le *régime transitoire* : dans la zone de relaxation α l'augmentation de mobilité des chaînes et leur coopérativité induisent le désenchevêtrement et une diminution du module de conservation, également traduit par un maximum du module de perte.
- le *régime caoutchoutique* : suite à la relaxation α , les nœuds chimiques du réseau sont directement sollicités, la valeur du module à l'état caoutchoutique dépend de la densité de réticulation du réseau.

Il est important de noter que le facteur de géométrie a une influence sur le module de conservation à basse température (voir Annexe A.2). Son interprétation est donc délicate au sein du régime élastique, et aucune conclusion ne peut être avancée lorsque les écarts sont faibles entre formulations dans cette gamme de température.

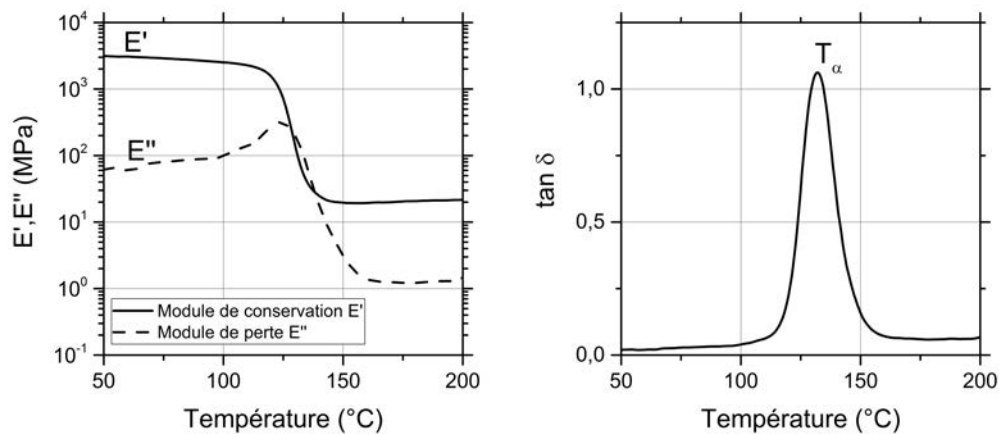


FIGURE II-11 – Modules de conservation E' et de perte E'' et facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température (1 Hz).

En considérant que le matériau se comporte comme un élastomère parfait dans le régime caoutchoutique, la masse entre nœuds de réticulation peut être calculée, selon la théorie de l'élasticité, par l'équation II-2 [189, 190].

$$M_C = \frac{\Phi \rho R T}{G'} \tag{II-2}$$

Avec ρ la densité du matériau à la température T , G' le module en cisaillement, R la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et Φ un facteur de correction.

Le facteur Φ dépend des chaînes libres ou n'ayant pas réagi. Il est considéré égal à 1 lorsque l'ensemble des fonctions époxy ont été consommées, ce qui est le cas dans la présente étude [191]. En pratique, la masse sera calculée selon l'équation II-3, en fonction du module en traction E'_R ($E' = G'/3$). La densité de points de réticulation ν correspondante est calculée selon l'équation II-4.

$$M_C = \frac{3 \rho R T_R}{E'_R} \tag{II-3}$$

Avec T_R la température à l'état caoutchoutique ($T_\alpha + 30 \text{ K}$), E'_R le module en traction à l'état caoutchoutique (relevé à T_R), R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Les résultats issus des courbes DMA sont présentés Tableau II-5.

$$\nu = \frac{E'_R}{3RT_R} \quad (\text{II-4})$$

Résultats issus des courbes DMA	
E' à 50 °C	3 138 MPa
T _α	132 °C
E' à T _α + 30 °C	20 MPa
ν _C	1 801 mol.m ⁻³
M _C	666 g.mol ⁻¹

TABLEAU II-5 – Paramètres caractéristiques du réseau époxy /anhydride.

Souvent assimilée à la température de transition vitreuse, la température au pic de relaxation α (T_α) est en réalité bien supérieure à la température T_g mesurée par DSC (de respectivement 132 °C contre 114 °C). Bien qu'elles soient toutes deux relatives à des mécanismes induits par la transition vitreuse, ces températures sont issues de deux mesures et contraintes différentes et ne doivent donc pas être confondues.

II.4.3 Comportement diélectrique du réseau époxy /anhydride

II.4.3.1 Introduction à la spectroscopie diélectrique dynamique

II.4.3.1.a Principe de la mesure

La spectroscopie diélectrique dynamique est une analyse diélectrique isotherme à travers laquelle un échantillon est soumis à une tension sinusoïdale U* de pulsation ω et d'amplitude U₀ variable.

$$U^*(\omega) = U_0 \exp j\omega t \quad (\text{II-5})$$

L'impédance Z* est déterminée par mesure du courant sinusoïdal induit, d'amplitude I₀. Ce dernier est de même pulsation ω que la tension mais présente un déphasage φ (égal à π/2 dans le cas d'un diélectrique parfait). Courant I* et impédance Z* sont respectivement déterminés par les relations II-6 et II-7.

$$I^*(\omega) = I_0 \exp j(\omega t - \phi) \quad (\text{II-6})$$

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (\text{II-7})$$

La permittivité relative complexe est déterminée selon l'équation II-8.

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*(\omega)} = \epsilon'_r + j\epsilon''_r \quad (\text{II-8})$$

Avec Z* l'impédance complexe du schéma équivalent et C₀ la capacité d'un condensateur plan dans le vide.

Le principe de la mesure est représenté Figure II-12.

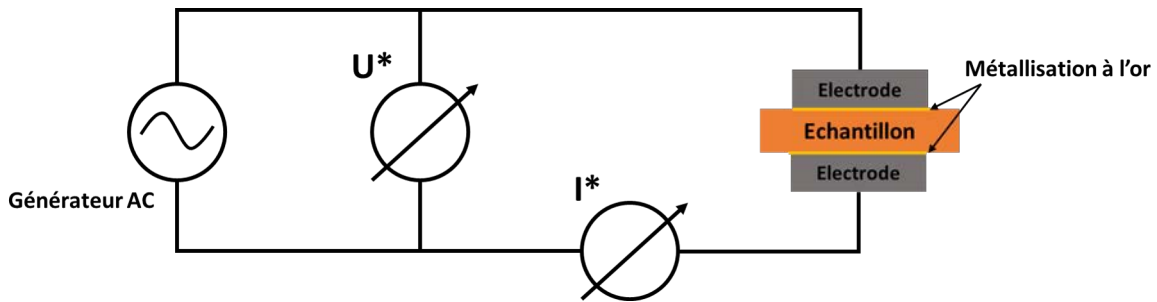


FIGURE II-12 – Schéma de mesure de la spectroscopie diélectrique dynamique.

II.4.3.1.b Système de mesure et protocole expérimental

Les mesures de spectroscopie diélectrique ont été effectuées sur un spectromètre *Ametek Solartron XM*. La cellule de mesure et le système de refroidissement ont été fournis par la société *Janis Research Company*. Une tension sinusoïdale de ± 5 V est appliquée aux bornes de l'échantillon, pour une gamme fréquentielle définie de 10^6 à 10^{-1} Hz. Deux balayages en température de -100 à 200 °C ont été appliqués successivement, avec une mesure isotherme en balayage fréquentielle tous les 3 °C. Les électrodes utilisées sont en laiton et de diamètre 25 mm. Afin d'assurer le contact électrique, les échantillons sont préalablement métallisés à l'or.

II.4.3.1.c Analyse des relaxations

Plusieurs modes de relaxation seront analysés au cours de ce manuscrit, les principaux étant les modes α et β , connus des systèmes époxy (voir 1.2.2.1). Différents modèles existent et s'appliquent aux relaxations, le modèle généralisé d'*Havriliak Négami* étant le plus utilisé. La permittivité complexe s'exprime, selon le modèle d'*Havriliak-Negami*, par la relation II-9.

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (j\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (\text{II-9})$$

Avec α et β les paramètres géométriques de la distribution des temps de relaxation, τ le temps de relaxation, ω la pulsation et $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, ϵ_∞ et ϵ_s étant respectivement les permittivités infinie et statique (à respectivement haute et basse fréquence).

Son expression englobe les modèles sous-jacent de type :

- *Debye*, avec $\alpha = \beta = 1$: modèle à temps unique de relaxation, généralement appliqué aux milieux gazeux, liquides dans lesquels les dipôles n'interagissent pas.
- *Cole-Cole*, avec $\beta = 1$: modèle à plusieurs temps de relaxation, dont la distribution est symétrique.
- *Davidson-Cole*, $\alpha = 1$: modèle à plusieurs temps de relaxation, dont la distribution est asymétrique, généralement appliqué aux liquides ou polymères en solution.

Le modèle *Cole-Cole* s'est avéré en accord avec les données expérimentales des différents modes de relaxation analysés dans l'étude. Les parties réelle et imaginaire de la

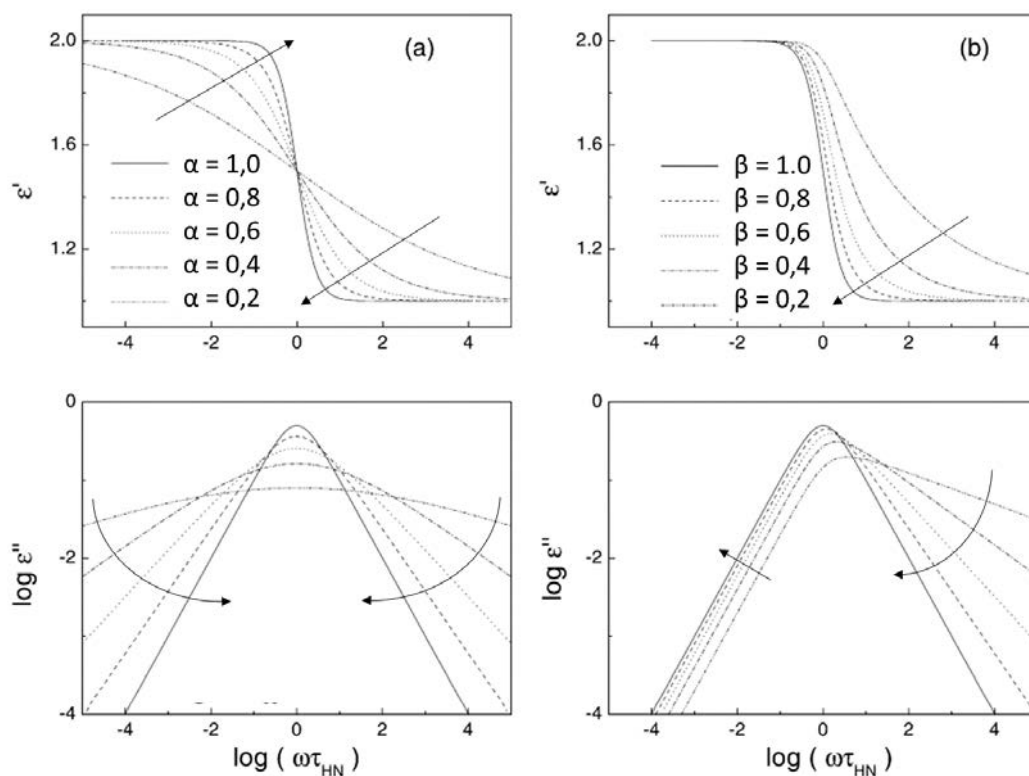


FIGURE II-13 – Variation des paramètres α (a) et β (b) du modèle d'Havriliak-Négami et influence sur la permittivité et les pertes diélectriques, avec $\tau_{HN} = 1$, $\epsilon_{\infty} = 1$ et $\Delta\epsilon = 1$ (adapté de Kremer et al. [128]).

permittivité complexe du modèle Cole-Cole s'expriment par les équations II-10 et II-11.

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \Delta\epsilon \frac{(1 + \omega\tau_{CC})^{\alpha} \cos(\alpha\pi/2)}{(1 + 2(\omega\tau_{CC})^{\alpha} \cos(\alpha\pi/2) + (\omega\tau_{CC})^{2\alpha})} \quad (\text{II-10})$$

$$\epsilon''(\omega) = \Delta\epsilon \frac{(\omega\tau_{CC})^{\alpha} \sin(\alpha\pi/2)}{(1 + 2(\omega\tau_{CC})^{\alpha} \cos(\alpha\pi/2) + (\omega\tau_{CC})^{2\alpha})} \quad (\text{II-11})$$

Les modes de relaxation α et β du système époxy/anhydride (80 phr) sont représentés sur le tracé Figure II-14, avec la permittivité relative et les pertes diélectriques en fonction de la température, pour des fréquences de 10 kHz à 1 Hz. Des phénomènes de conduction σ interviennent à haute température et basse fréquence. La discrimination du mode α des pertes liées à la conduction est indispensable pour l'exploitation des résultats.

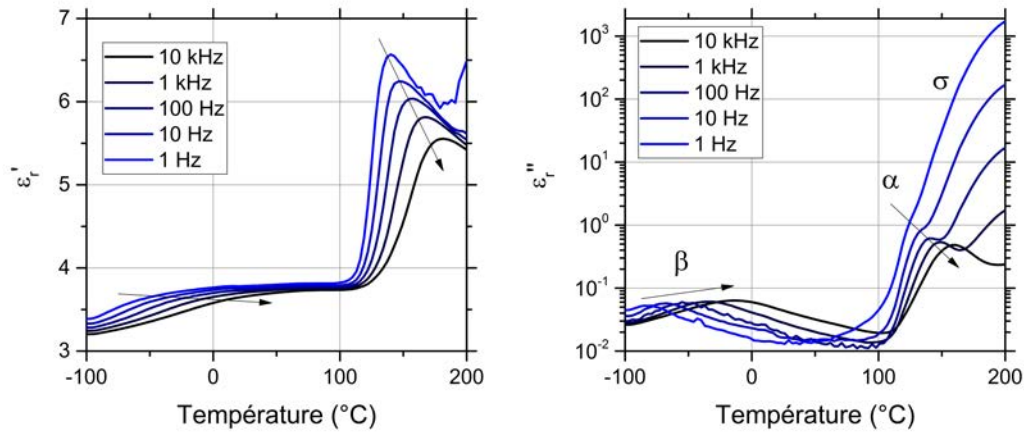


FIGURE II-14 – Permittivité relative et pertes diélectriques en fonction de la température.

i. *Mode de relaxation α*

Le mode de relaxation α est en partie masqué par les phénomènes de conduction intervenant à haute température et basse fréquence (voir Figure II-14). Les pertes diélectriques liées à la conduction (identifiables à une pente de -1) sont prises en compte dans la modélisation et ajoutées à la contribution Cole-Cole du mode de relaxation α, comme indiqué équation II-12.

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon''_{CC}(\omega) + \epsilon''_{\sigma}(\omega) = \Delta\epsilon \frac{(\omega\tau_{CC})^{\alpha} \sin(\alpha\pi/2)}{(1 + 2(\omega\tau_{CC})^{\alpha} \cos(\alpha\pi/2) + (\omega\tau_{CC})^{2\alpha})} + \frac{\sigma_{DC}}{\epsilon_0\omega} \quad (\text{II-12})$$

Avec ϵ''_{CC} et ϵ''_{σ} les contributions respectives de la relaxation α (selon le modèle Cole-Cole) et de la conductivité DC au terme de pertes diélectriques.

La Figure II-15 présente la modélisation à 170 °C du système époxy/anhydride (80 phr) des parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe, selon les équations II-10 et II-11.

Les temps de relaxation suivent généralement une loi de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) exprimée sous la forme de l'équation II-13. Cette loi est caractéristique d'un mécanisme d'activation lié au volume libre et aux phénomènes de coopérativité inter- et intra-moléculaire intervenant pendant la relaxation α.

$$\tau = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{-DT_V}{(T - T_V)}\right) \quad (\text{II-13})$$

Avec τ_{∞} un facteur pré-exponentiel, D un paramètre énergétique caractéristique de la déviation de la loi VFT vers la loi Arrhenius et T_V la température VFT, généralement inférieure de 30 à 50 °C par rapport à la température de transition vitreuse.

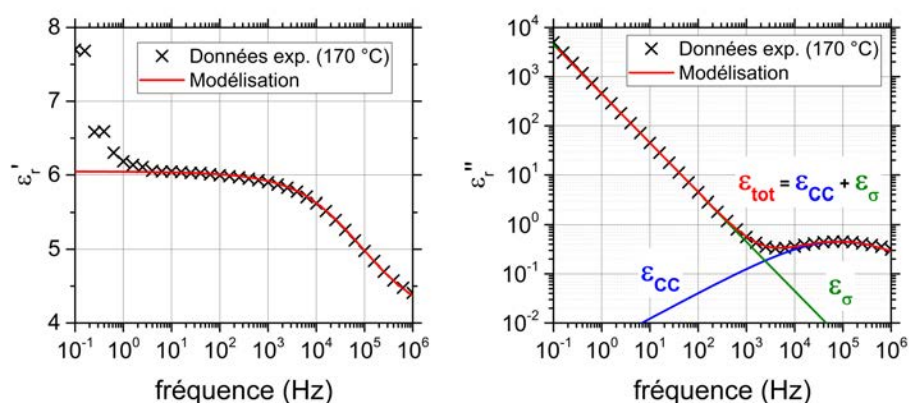


FIGURE II-15 – Contribution ϵ_{σ} de la conductivité et ϵ_{CC} de la relaxation α (selon le modèle Cole-Cole).

Angell et al. ont introduit les notions de résistance et fragilité relatives à la dégradation et sensibles à la présence de liaison inter- et intra-moléculaire. Ils traduisent ces notions par un paramètre m appelé "indice de fragilité" caractéristique de la coopérativité des chaînes macromoléculaires impliquées dans un processus comme la relaxation α . L'indice m peut être calculé selon l'équation II-14.

$$m = \left. \frac{d \log(\tau)}{d(T/T_g)} \right|_{T=T_g} \quad (\text{II-14})$$

Le paramètre $\Delta\epsilon$ et les temps de relaxation issus du modèle Cole-Cole appliqué au réseau époxy / anhydride sont présentés Figure II-16.

Les paramètres de la loi VFT appliquée aux temps de relaxation du mode α sont reportés Tableau II-6. La température du modèle T_V est inférieure de 40 °C par rapport à la transition vitreuse mesurée sur le matériau solide par DSC (114 °C). Cet écart est généralement relevé dans le cas des polymères et significatif de la dépendance au volume libre du mode de relaxation α .

Paramètres de la loi VFT	
Relaxation α	
τ_{∞}	$1,07 \cdot 10^{-11}$ s
D	3,31
T_V	348 K (75 °C)
m	61

TABEAU II-6 – Paramètres de la loi VFT et indice de fragilité associés au mode de relaxation α du système de référence époxy / anhydride.

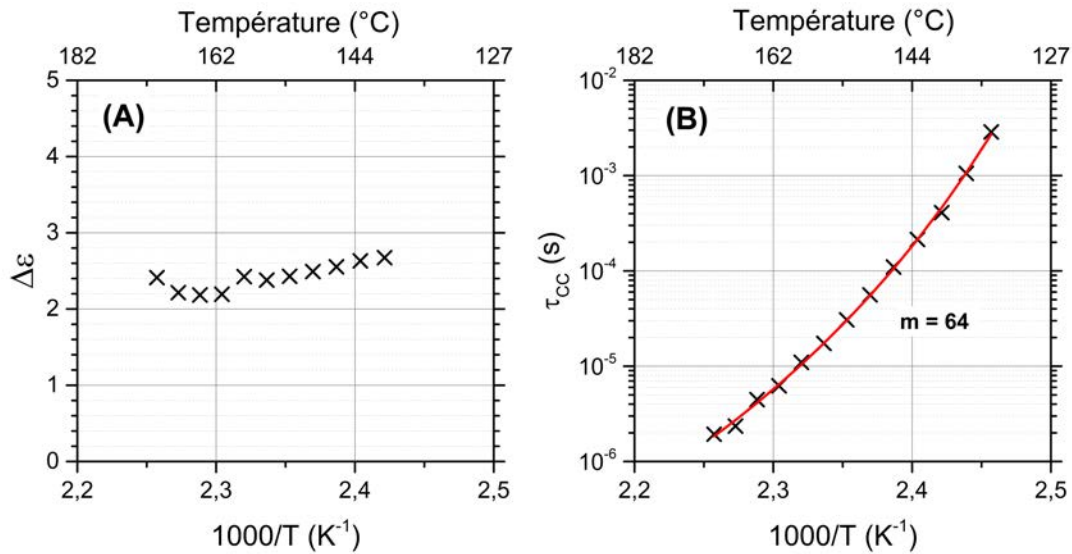


FIGURE II-16 – (A) Paramètre $\Delta\epsilon$ et (B) diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation issus du modèle Cole-Cole appliqué au système de référence époxy / anhydride.

ii. Mode de relaxation β

Le mode de relaxation β est en général visible et peu altéré par la présence d'autres mécanismes (voir Figure II-14). Une vérification aux températures extrêmes a pu démontrer qu'un modèle Cole-Cole suffisait également à l'analyse de la relaxation β . Dans le cadre de ce modèle, l'égalité $\omega\tau = 1$ est valable au maximum du pic de relaxation (voir Figure II-14). Son exploitation permet d'extraire le temps de relaxation correspondant à chaque température.

A l'inverse du mode de relaxation α , les temps de relaxation du mode β suivent un mécanisme d'activation thermique caractérisé par une loi d'Arrhenius, sous la forme de l'équation II-15.

$$\tau = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad \text{(II-15)}$$

Avec τ_{∞} un facteur pré-exponentiel, E_A l'énergie d'activation et k la constante de Boltzmann.

Le tracé des temps de relaxation est présenté Figure II-17. Une énergie d'activation de 0,69 eV a été calculée selon la loi d'Arrhenius, similaire à ce qui peut être trouvé dans la littérature sur un système époxy / anhydride (de l'ordre de 0,63 eV) [160].

II.4.3.1.d Analyse des phénomènes de conduction

Les phénomènes de conduction ont été étudiés à partir de la partie réelle σ'_{AC} de la conductivité complexe σ_* , selon l'expression II-16. Les phénomènes de conduction identifiés par une pente (-1) sur les pertes diélectriques se traduisent sur la partie réelle de la conductivité par l'apparition d'un plateau de conduction DC à basse fréquence et haute température (loi de Jonscher [129]).

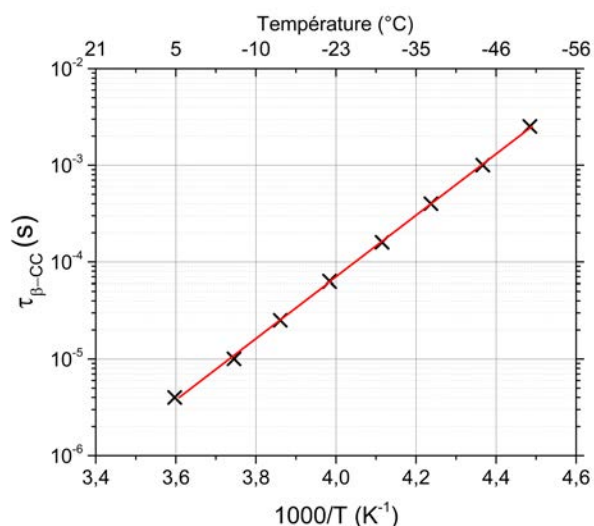


FIGURE II-17 – Tracé Arrhenius des temps de relaxation et application d'une loi Arrhenius.

$$\sigma'_{AC} = \omega \epsilon'' = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (\text{II-16})$$

Avec A et s les constantes de la loi de Jonscher.

La conductivité AC σ'_{AC} du système de référence époxy/anhydride est tracée Figure II-18(A) en fonction de la fréquence. Un plateau de conduction apparaît dès 140-155 °C.

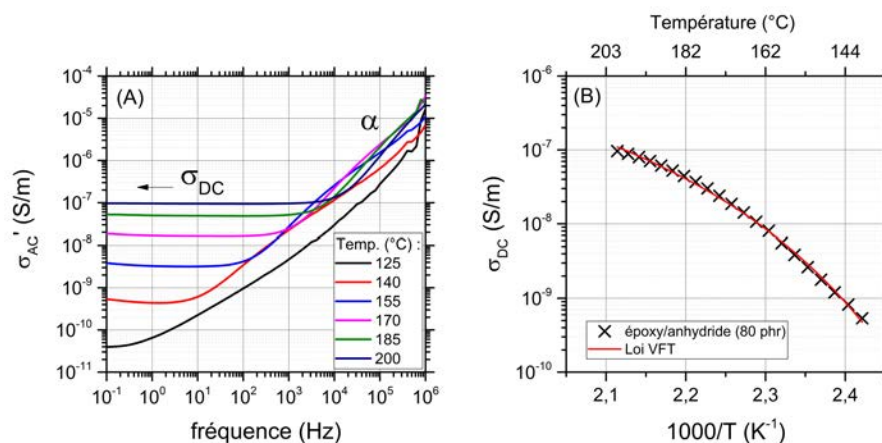


FIGURE II-18 – (A) Observation d'un plateau de conduction DC à basse fréquence, (B) tracé Arrhenius de la conductivité DC et application de la loi VFT.

La conductivité au plateau σ_{DC} (relevée à 0,1 Hz) est tracée en fonction de la température Figure II-18(B). Dans le cas du système époxy/anhydride (et de la majorité des polymères), elle est dépendante des phénomènes de volume libre, et respecte donc une loi VFT, exprimée par l'équation II-17.

Les paramètres de la loi VFT appliquée à la conductivité DC du système stœchiométrique référence époxy /anhydride sont renseignés Tableau II-7. La faible valeur du paramètre D indique bien le suivi d'une loi VFT. De même, une température de 80 °C est obtenue pour T_V , inférieure de 34 °C par rapport à la température de transition vitreuse relevée par DSC sur le matériau solide. Le mécanisme d'activation de la conductivité du

$$\sigma = \sigma_{\infty} \exp\left(\frac{-DT_V}{T - T_V}\right) \quad (\text{II-17})$$

Avec σ_{∞} un facteur pré-exponentiel, D un paramètre énergétique caractéristique de la déviation de la loi VFT vers la loi Arrhenius et T_V la température VFT, généralement inférieure de 30 à 50 °C par rapport à la température de transition vitreuse.

système époxy /anhydride est donc lié aux phénomènes de volume libre et aux mouvements des chaînes macromoléculaires pilotés par la transition vitreuse.

Paramètres de la loi VFT (Conductivité DC)	
σ_0	$2,64 \cdot 10^{-5} \text{ S/m}$
D	1,87
T_V	353 K (80 °C)

TABLEAU II-7 – Paramètres de la loi VFT associés à la conductivité DC du système référence époxy /anhydride.

Pour un paramètre D trop élevé, un mécanisme d'activation thermique peut être à l'origine de la conduction et caractérisé par une loi Arrhenius selon l'équation II-18.

$$\sigma = \sigma_{\infty} \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) \quad (\text{II-18})$$

Avec σ_{∞} un facteur pré-exponentiel, E_A l'énergie d'activation et k la constante de Boltzmann.

II.4.3.2 Conductivités volumique et surfacique sous haute tension en courant continu

La spectroscopie diélectrique ne permet pas d'évaluer la conductivité DC à basse température. En effet, l'obtention d'un plateau de conduction à basse température nécessite d'atteindre des fréquences particulièrement faibles induisant des temps longs de mesure, couplés à un bruit élevé.

Des mesures de résistivité volumique et surfacique ont été réalisées à 40, 60 et 80 °C, pour des champs électriques de 1,5 à 10 kV/mm. Les échantillons sont installés dans une enceinte sous 4 bars de diazote (N_2). La température est contrôlée par l'intermédiaire d'une ceinture chauffante enroulée autour de l'enceinte, présentée Figure II-19. La température et l'humidité relative sont relevées dans l'enceinte. L'humidité est limitée par l'ajout de dessicant.

Le système de mesure illustré Figure II-20 est constitué de deux électrodes (Haute Tension et Masse) auxquelles vient s'ajouter un anneau de garde : (i) utilisé pour limiter les courants de fuite en volume; (ii) ou en tant qu'électrode positive pour la mesure de conductivité de surface. L'appareil de mesure reste donc le même, le choix de la mesure en surface ou en volume est réalisé par modification du montage :

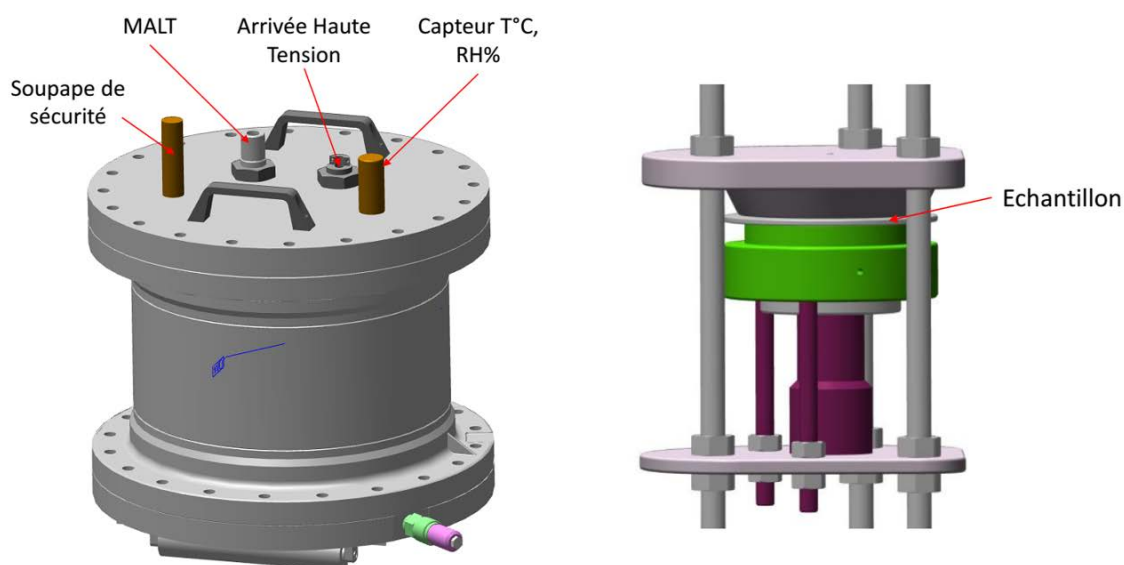


FIGURE II-19 – Appareil de mesure de la conductivité DC : enceinte (à gauche), et porte échantillon (à droite).

- *Volume* : la tension continue est appliquée entre l'électrode supérieure (+) et inférieure (-) ;
- *Surface* : la tension continue est appliquée entre l'anneau de garde (+) et l'électrode centrale inférieure (-). Ces mesures ne seront faites que sur les formulations composites, dans le cadre de l'application industrielle présentée dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

Les échantillons ont une épaisseur de 2 mm et le contact électrique est assuré par une métallisation à l'or. Avant chaque série de mesure, les échantillons sont électriquement déchargés (mise à la masse) et séchés en étuve pendant 48 h à 75 °C, sous atmosphère inerte (N₂). La tension est appliquée jusqu'à obtention d'un plateau de courant stable (courant d'absorption). L'échantillon est déchargé entre chaque application de tension pendant un minimum de 12h (courant de désorption) par mise à la terre de l'électrode positive.

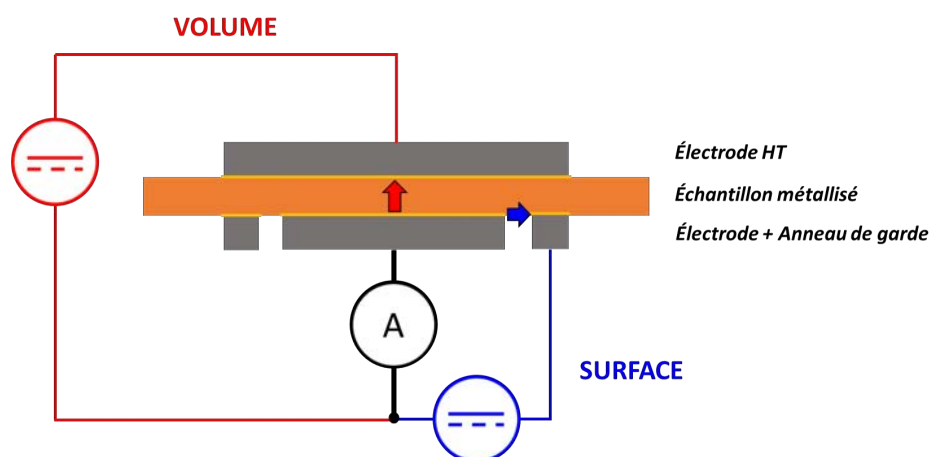


FIGURE II-20 – Principe des mesure de conductivité en volume et en surface à partir d'un montage avec anneau de garde.

Les courants d'absorption du système conventionnel époxy/anhydride (80 phr) en volume sont présentés Figure II-21. La limite de bruit se situe aux alentours de 0,1 pA et rend les courants particulièrement bruités dans cette gamme de réponse. La valeur du courant au plateau est estimée par moyennage des données suite à la stabilisation du plateau, généralement obtenue au bout de 2 à 5h. Par précaution, la tension a été appliquée pendant un minimum de 10h.

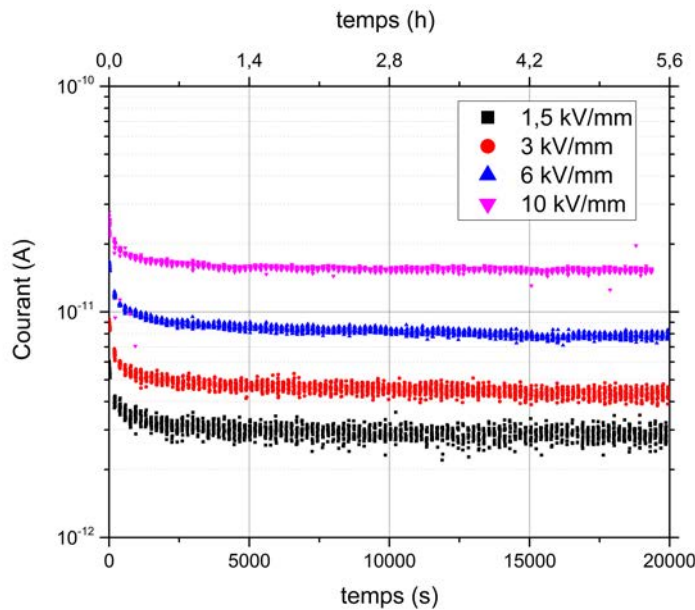


FIGURE II-21 – Principe des mesures de conductivité de volume et de surface à partir d'un montage avec anneau de garde.

La densité de courant en volume J peut être calculée selon l'équation II-19.

$$J = \frac{I_V}{\pi r^2} \quad (\text{II-19})$$

Avec I_V le courant volumique et r le rayon de l'électrode inférieure centrale.

La densité de courant relevée pour le système époxy /anhydride est tracée Figure II-22 en fonction du champ électrique appliqué. Une variation de la densité de courant entre 10^{-9} et 10^{-8} A.m^{-2} selon une pente de 1,1 est observée. La pente indique le suivi d'un régime probablement ohmique sur la majorité de la gamme de champ. Néanmoins, la littérature a démontré l'apparition d'un régime dominant de courant limité par charges d'espace à partir de 5-10 kV/mm (environ 7 kV/mm selon Desmars *et al.*, représenté par des pointillés sur la Figure II-22) [127, 192]. Le dernier point proche de 10 kV/mm est probablement à inclure dans ce régime. La pente calculée sur les trois premiers points (< 7 kV/mm) est de 0,95 et davantage en accord avec la loi d'Ohm. L'étude des régimes de conduction ne sera pas effectuée au cours des prochains chapitres. Afin de rester dans le régime ohmique, l'ensemble des résultats de conductivité DC seront présentés de manière comparative (entre formulations) à 3 kV/mm pour des températures de 40 à 80 °C.

Les conductivités DC volumique et surfacique sont respectivement calculées selon les équations II-20 et II-21.

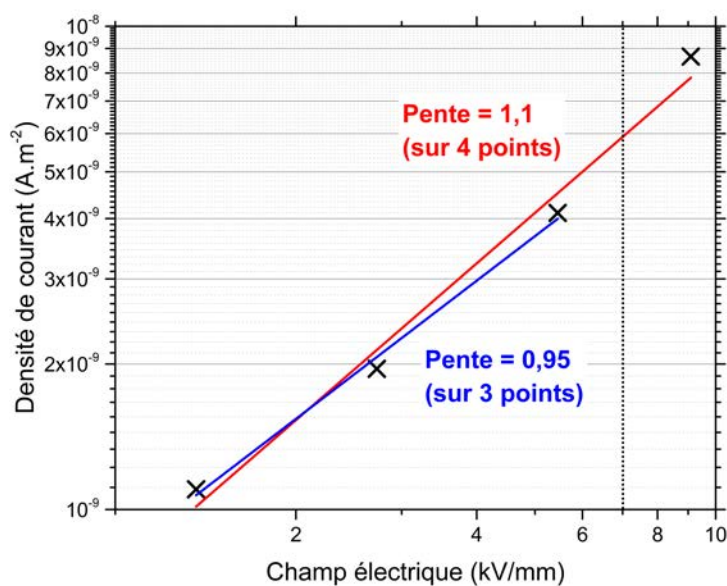


FIGURE II-22 – Densité de courant du système époxy / anhydride en fonction du champ électrique appliqué ($T = 60\text{ °C}$).

$$\sigma_{\text{DC-V}} = \frac{J}{E} \quad (\text{II-20})$$

$$\sigma_{\text{DC-S}} = \frac{I_S}{U} \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi} \quad (\text{II-21})$$

Avec I_S le courant surfacique, U la tension entre l'électrode inférieure centrale et l'anneau de garde, r_1 le rayon de l'électrode inférieure centrale, et r_2 le rayon interne de l'anneau de garde ($r_2 > r_1$).

La conductivité DC du système époxy / anhydride stœchiométrique est tracée Figure II-23. Une augmentation de quasiment une décade de la conductivité DC est observée entre $1,8 \cdot 10^{-16}$ et $8,7 \cdot 10^{-15}$ S/m. Malgré le nombre de points limité, l'application d'une loi d'Arrhenius peut permettre de déterminer une énergie d'activation, d'environ 0,93 eV dans le cas du système référence. Une énergie d'activation supérieure à 1 est généralement caractéristique d'une conduction ionique [129, 134]. Dans le cas actuel, la valeur inférieure à 1 ne permet pas de conclure quant à une origine ionique de la conduction.

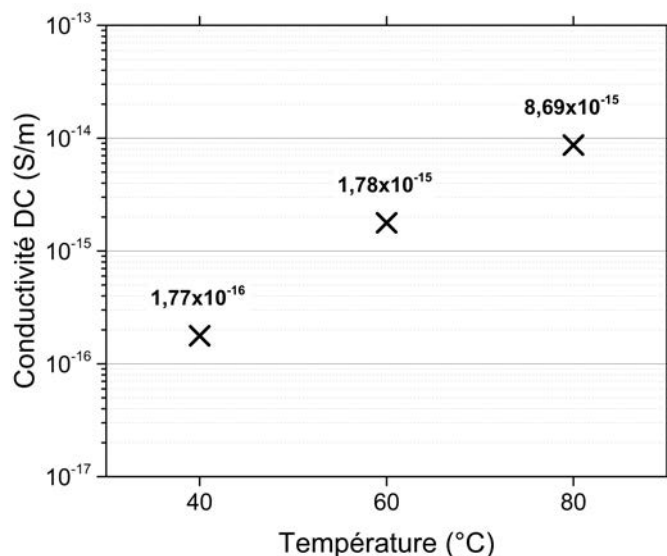


FIGURE II-23 – Digramme d'Arrhenius de la conductivité DC du système époxy /anhydride ($E = 3$ kV/mm).

II.5 Conclusions du chapitre

Ce premier chapitre expérimental a permis d'introduire la formulation référence, à base d'un réseau époxy /anhydride. Différents points sont à retenir de ce chapitre. Tout d'abord, il est important de noter la présence de groupements hydroxyle dans la structure du prépolymère ($n > 0$). Ces derniers peuvent en effet intervenir dans la polymérisation (en tant que catalyseur ou fonction réactive), et peuvent être, à terme s'ils n'ont pas réagi, source d'un mécanisme de conduction protonique. L'étude de la polymérisation a permis de vérifier le rapport stœchiométrique de l'anhydride, établi à 80 phr. Le taux de conversion et la gélification ont pu être suivis au cours du temps et seront comparées aux futures formulations de l'étude. Ces paramètres ont un impact sur le procédé industriel qu'il est nécessaire d'estimer. De même, les propriétés du réseau comme sa masse entre nœuds et sa température de transition vitreuse (114 °C, ou 132 °C pour la température au pic de relaxation α) ont été relevées et seront établies comme référence pour la suite de l'étude. Enfin, le comportement diélectrique a été introduit, à travers l'étude des relaxations α et β , et de la conductivité DC à haute température. La spectroscopie diélectrique étant limitée pour évaluer la conductivité DC à basse température ($< T_g$), des mesures de conductivité DC à haute tension ont été menées entre 40 et 80 °C. Ces données seront également utilisées comme base de travail. La compréhension des mécanismes de conduction sera un point essentiel de ce manuscrit. Ces résultats ont régulièrement été mis en parallèle de la littérature, et semblent cohérents avec elle.

Ce chapitre fut également prétexte à présenter les protocoles de mise en œuvre et de caractérisation des échantillons, sur lesquels se baseront les prochains chapitres.

Chapitre III

Etude d'un polyépoxyde obtenu par association de prépolymère époxy et de liquide ionique

Sommaire

III.1 Présentation du liquide ionique réactif	85
III.2 Polymérisation d'un prépolymère époxy amorcée par un liquide ionique	85
III.2.1 Etude de la réactivité du système époxy /LI	86
III.2.2 Etude de la gélification du système époxy /LI	88
III.2.3 Comparaison avec le système époxy/anhydride de référence	89
III.3 Etude du mécanisme réactionnel à l'origine de la polymérisation sur un système modèle à base d'époxy monofonctionnel	91
III.3.1 Présentation de la méthodologie et du système modèle étudié	91
III.3.2 Polymérisation et consommation des groupements époxy	92
III.3.3 Influence de la polymérisation sur les résonances des noyaux phosphore	92
III.3.4 Estimation de la structure chimique	94
III.3.5 Etude du réseau par RMN du solide	96
III.4 Morphologie et microstructure des réseaux époxy-liquide ionique obtenus	97
III.4.1 Morphologie	98
III.4.2 Détermination de la température de transition vitreuse	98
III.4.3 Analyse mécanique dynamique et architecture du réseau	100
III.4.4 Proposition d'architecture moléculaire	102
III.5 Propriétés diélectriques	103
III.5.1 Comportement général	103
III.5.2 Analyse des relaxations	105
III.5.3 Etude des mécanismes de conduction	110
III.5.4 Discussion	113
III.5.5 Conclusions	116
III.6 Influence d'un traitement thermique	116
III.6.1 Influence sur la morphologie	116
III.6.2 Stabilité thermique	118
III.6.3 Influence sur les propriétés diélectriques	119

III.6.4 Discussion	121
III.6.5 Conclusion	123
III.7 Conclusions du chapitre	124

Introduction

Ce second chapitre expérimental porte sur l'étude d'un polyépoxyde polymérisé à partir d'un liquide ionique à base d'un cation phosphonium associé à un anion phosphinate (IL-TMP). L'objectif de cette étude est de caractériser le réseau époxy /LI et d'identifier les mécanismes de polymérisation associés. L'influence du liquide ionique sur la cinétique de réaction sera traitée dans un premier temps par DSC (III.2.1). Afin de mettre en avant les mécanismes réactionnels, la spectroscopie RMN en phase liquide sera utilisée sur un modèle époxy monofonctionnel (III.3). La morphologie du réseau obtenu, en fonction du taux de LI, sera abordée à la fois par microscopie électronique en transmission et par analyse mécanique dynamique (III.4). La spectroscopie diélectrique permettra l'analyse du comportement diélectrique, à travers une étude des relaxations et des processus de conduction à haute température (III.5). La connaissance de la valeur de la conductivité électrique à basse température ($T < T_g$) est indispensable pour l'application et sera estimée par mesure de courant sous haute tension (III.5.3.2). Dans le cadre de l'application, les résultats obtenus sur ce nouveau réseau seront régulièrement comparés au système référence époxy/anhydride issu de la formulation industrielle d'isolant pour PSEM. Certaines analyses ont mis en évidence une modification de la morphologie du matériau suite à l'application d'un traitement thermique. Une seconde partie s'intéressera donc à la compréhension de ce phénomène, en se consacrant à l'influence d'un traitement thermique sur les propriétés du matériau (III.6).

III.1 Présentation du liquide ionique réactif

Le liquide ionique réactif (IL-TMP) utilisé au sein de ce chapitre a été fourni par *Solvay*. Il est composé d'un cation phosphonium quaternaire et dispose d'un anion 2,4,4-(triméthylpentyl)phosphinate. Sa masse molaire est égale à 772 g.mol^{-1} . Les formules chimiques développées du cation et de l'anion sont présentées Figure III-1.

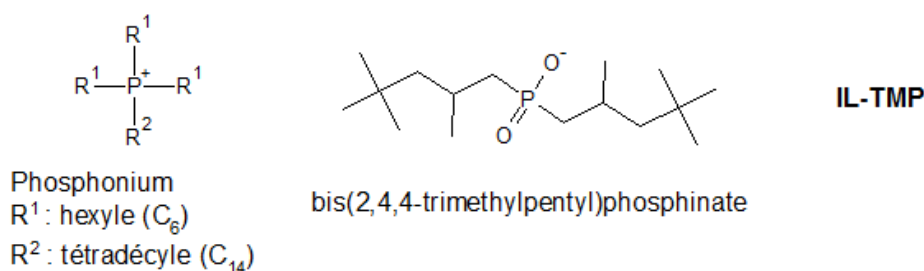


FIGURE III-1 – Structure chimique du liquide ionique employé.

III.2 Polymérisation d'un prépolymère époxy amorcée par un liquide ionique

L'étude du mélanges réactif a été menée suite au protocole de mélange présenté en partie II.2. Cette partie s'intéressera à : (i) l'influence du LI sur la polymérisation et sa cinétique; (ii) la concentration nécessaire à la conversion complète du réseau; (iii) la com-

paraison avec le système référence époxy/anhydride. Dans une étude modèle, le mécanisme d'amorçage par le LI initialement proposé par la littérature sera vérifié par RMN, sur un époxy monofonctionnel.

III.2.1 Etude de la réactivité du système époxy /LI

La cinétique de réaction a été évaluée par DSC réalisée à 10 °C/min de -50 à 250 °C. Le thermogramme reporté Figure III-2 présente les enthalpies de réaction obtenues sur les systèmes époxy/LI, pour différentes concentrations (de 4 à 14 phr). Le Tableau III-1 reporte les températures et enthalpies relevées pour chaque quantité de LI (à comparer aux données présentées partie II.3.1). Un pic exotherme représentatif de la polymérisation apparaît pour l'ensemble des concentrations. L'enthalpie ΔH associée augmente avec l'augmentation de la quantité de LI et atteint un maximum de 81 kJ/ee dès 10 phr de LI, qui semble être le taux optimal requis pour amorcer la polymérisation. La seconde montée en température n'induit pas de pic exothermique résiduel. La température de transition vitreuse T_{g2} la plus élevée (110 °C) est également obtenue pour 10 phr. Ces valeurs sont en accord avec la littérature [110–112]. Aucune température de transition vitreuse n'a été décelée pour 4 et 6 phr de LI. Cela suggère une polymérisation incomplète, due à une quantité insuffisante de LI dans le mélange réactif.

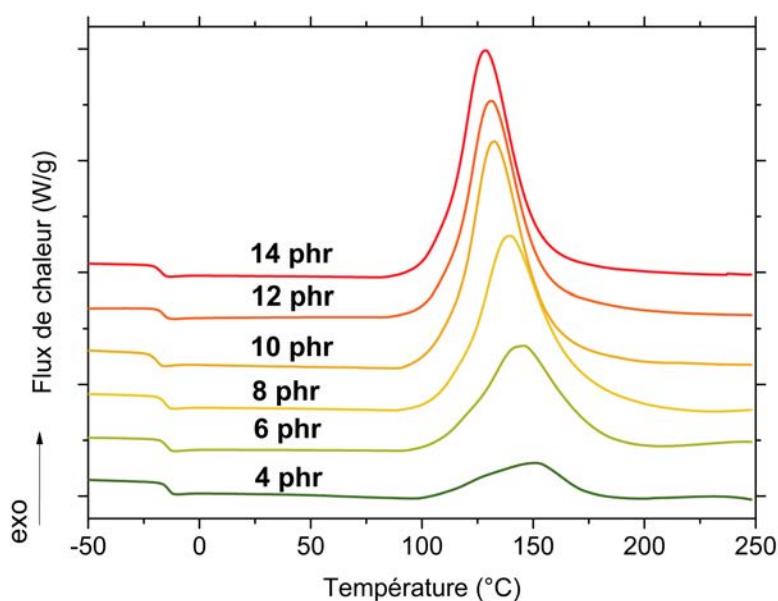


FIGURE III-2 – Thermogrammes DSC sur mélanges réactifs époxy/LI en fonction de la teneur en LI réalisés à 10 °C/min.

Une diminution de la température au maximum du pic T_p est constatée lorsque le taux de LI augmente. Ce comportement peut s'expliquer par un effet catalytique du cation phosphonium, phénomène déjà reporté dans la littérature. Smith *et al.* ont en effet pu démontrer que les sels phosphonium pouvaient agir comme catalyseurs de la polymérisation des époxydes, à travers la formation d'espèces actives, issues des interactions hydrogène de complexes époxy/phosphonium [193]. Cette diminution n'est en revanche pas suivie par la température de début d'enthalpie T_{onset} , qui ne présente pas de tendance particulière avec le taux de LI.

Taux IL-TMP (phr)	T_{onset} (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/g)	ΔH (kJ/ee)	T_{g2} (°C)
4	106	151	82	16	-
6	105	146	229	46	-
8	104	140	364	75	99
10	111	136	388	81	110
12	102	131	369	79	103
14	98	129	372	81	96
20	99	125	342	78	95

TABLEAU III-1 – Températures caractéristiques et enthalpies issues des courbes DSC pour différents taux de LI.

L'enthalpie ΔH de réaction et la température de transition vitreuse T_{g2} en fonction du taux de LI sont représentées Figure III-3. Ce tracé met en évidence le taux optimal de 10 phr, à partir duquel une stabilisation est observée. Une diminution significative de la température de transition vitreuse est également observée au-dessus de 10 phr. Elle peut être attribuée à un effet plastifiant du LI en excès, qui n'aurait pas participé à la polymérisation.

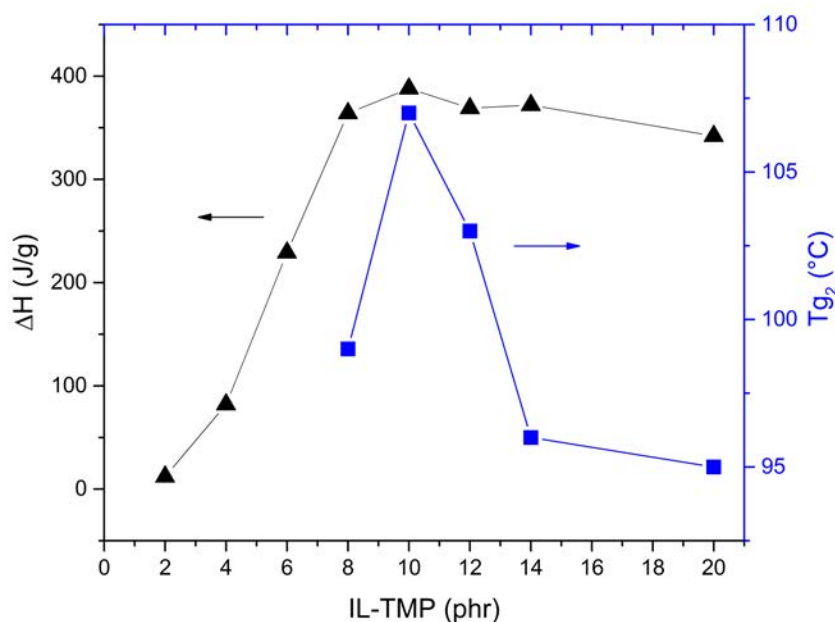


FIGURE III-3 – Enthalpies de réactions et température de transition vitreuse (2^{nde} montée en température) en fonction du taux de LI.

Ces premiers résultats montrent clairement la capacité du LI à amorcer la polymérisation du prépolymère jusqu'à la gélification et l'obtention d'une température de transition vitreuse. La rhéologie permet de quantifier la réactivité et la gélification, à travers l'estimation du temps au point de gel, ce qui sera l'objet de la prochaine partie.

III.2.2 Etude de la gélification du système époxy /LI

L'influence de l'ajout de LI sur les temps de gel a été évaluée par chemiorhéologie selon le protocole présenté au chapitre II.3.4. Les temps de gel ont été déterminés à 100 °C en fonction du taux de LI et sont présentés Figure III-4. Une diminution significative du temps de gel est clairement visible lorsque la concentration en LI augmente. Ce phénomène est à la fois dû à l'augmentation de la concentration en amorceur (et donc de centres actifs initiant la réaction) mais aussi à l'effet catalytique supposé du cation phosphonium [193]. Des faibles valeurs de temps de gel (< 15 min) sont obtenus dès 6 phr de LI introduit. Le temps de gel se stabilise entre 4 et 7 min pour des concentrations supérieures à 10 phr.

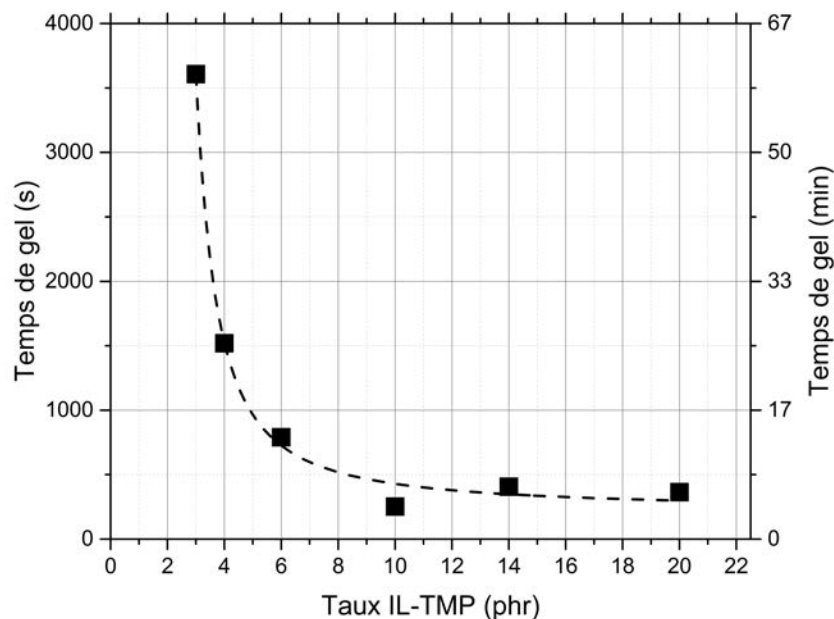


FIGURE III-4 – Temps de gel des systèmes époxy/LI pour différents taux de LI à 100 °C. La courbe pointillée n'est qu'un guide pour l'œil.

La dépendance en température du temps de gel pour 10 phr de LI est présentée Figure III-5. Alors qu'une augmentation modérée du temps de gel de 4 à 22 min est observée lorsque la température est baissée à 80 °C, un temps de gel beaucoup plus long de 151 min est obtenu quand la température de polymérisation est portée à 60 °C.

Ces remarques illustrent la forte réactivité des systèmes époxy/LI. La polymérisation et la gélification sont des points essentiels dans la mise en œuvre de la formulation commerciale. Une comparaison avec le système de référence époxy/anhydride (80 phr) s'impose alors.

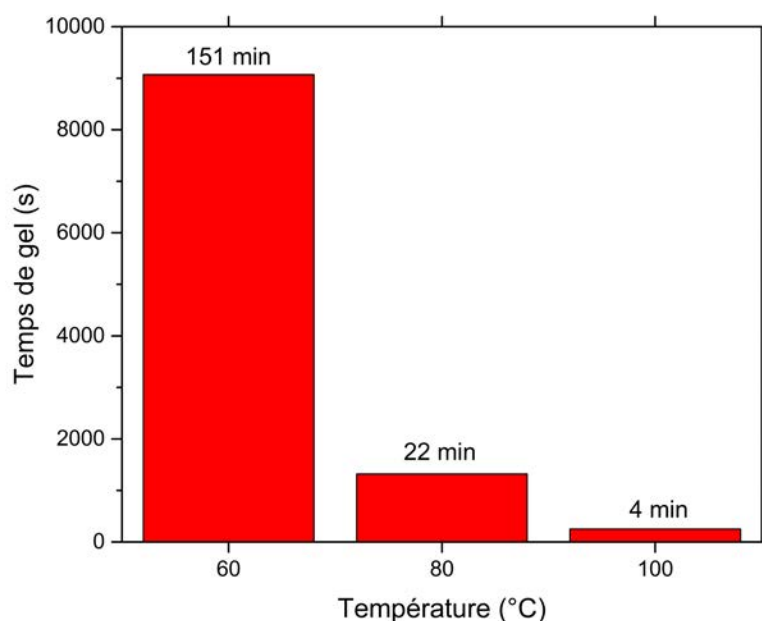


FIGURE III-5 – Temps de gel pour différentes températures de cuisson en présence de 10 phr de LI.

III.2.3 Comparaison avec le système époxy/anhydride de référence

La comparaison de la réactivité des deux systèmes, anhydride *versus* LI est présentée Figure III-6. Les paramètres résultant de l'analyse DSC, ainsi que les temps de gels sont présentés dans le Tableau III-2.

Les exothermes démontrent une cinétique de réaction plus rapide en présence de LI, avec une température de début de réaction à 111 °C pour le LI contre 130 °C pour l'anhydride. Cela se traduit en chemiorhéologie par un temps de gel à 100 °C largement diminué lorsque l'anhydride est remplacé par le LI, passant respectivement de 45 min à 4 min. Une différence d'enthalpie est également à noter, avec un dégagement de chaleur évalué à 388 J/g pour la réaction époxy/LI, contre 297 J/g pour la réaction époxy/anhydride. Rapporté à la masse équivalente d'époxy, l'enthalpie associée à la polymérisation semble néanmoins plus élevée dans le cas du système époxy /anhydride.

		Anhydride (80 phr)	IL-TMP (10 phr)
Rhéologie	Temps de gel (min)	45	4
	100 °C		
DSC	T_{onset} (°C)	130	111
10 °C/min	T_{max} (°C)	167	136
	ΔH (J/g)	297	388
	ΔH (kJ/ee)	102	81
	T_{g2} (°C)	95	110

TABLEAU III-2 – Réactivité des systèmes et temps de gel d'un système époxy /LI comparé au système référence époxy /anhydride.

La comparaison du taux de conversion en fonction du temps pour 10 phr de LI est proposée Figure III-7. Le taux de conversion a été relevé par suivi de la réaction par spec-

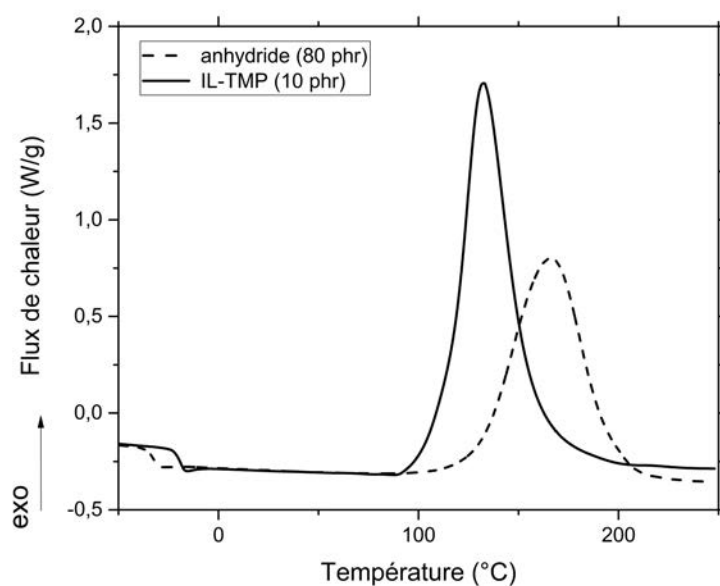


FIGURE III-6 – Thermogrammes DSC d'un système époxy /LI (10 phr) comparé au système référence époxy /anhydride.

troscopie infrarouge, selon le protocole de mesure défini au précédent chapitre (II.3.3). En accord avec les temps de gel, la conversion du réseau époxy /LI est significativement plus rapide que celle du système référence, avec un taux de conversion de 80 % atteint sous les 10 min.

La réactivité des systèmes époxy/LI ne semble pas être un frein à l'échelle du laboratoire. En revanche, elle introduit d'ores et déjà une problématique industrielle qui devra être considérée pour une adaptation de la réactivité au procédé d'injection (optimisation des paramètres : température, viscosité et pression).

L'amorçage d'une polymérisation par l'intermédiaire du LI a bien été mis en évidence au cours des précédentes parties. En revanche, les origines chimiques et les mécanismes précis d'amorçage n'ont jamais été démontrés. La prochaine partie s'attachera donc à déterminer ces mécanismes à travers une étude RMN en phase liquide.

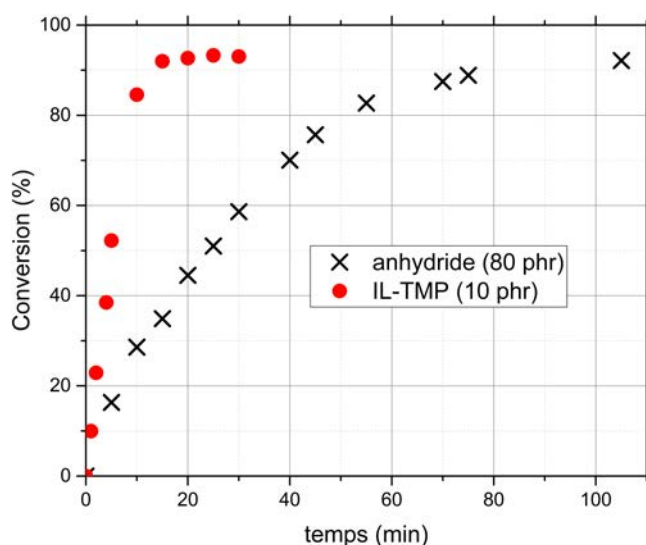


FIGURE III-7 – Taux de conversion en fonction du temps d'un système époxy /LI (10 phr) comparé au système référence époxy /anhydride (évalué à partir du suivi de polymérisation par spectroscopie IR à T = 100 °C).

III.3 Etude du mécanisme réactionnel à l'origine de la polymérisation sur un système modèle à base d'époxy monofonctionnel

Le mécanisme d'amorçage proposé par la littérature a été développé au paragraphe III.2 [110]. Silva *et al.* suggèrent une attaque nucléophile par ouverture du cycle oxirane par l'anion phosphinate, où le cation phosphonium devient le contre-ion de l'ion O⁻ généré par l'ouverture du cycle époxy. La polymérisation se déroule ensuite par propagation de l'anion O⁻ par ouvertures successives de cycles époxy. Le mécanisme d'amorçage et plus particulièrement la formation d'une liaison covalente entre l'ex-anion phosphinate et le prépolymère n'ont jamais pu être vérifiées et confirmées.

Les objectifs de cette partie seront :

- de contribuer à la compréhension des mécanismes d'amorçage de l'homopolymérisation;
- d'évaluer la structure du réseau et la localisation précise du couple cation/anion en sortie de polymérisation.

III.3.1 Présentation de la méthodologie et du système modèle étudié

La spectroscopie RMN des noyaux ¹H, ¹³C et ³¹P a été réalisée sur un appareil Bruker Avance III (400 MHz) équipé d'une sonde BBFO+ 5mm dans le chloroforme deutéré (CDCl₃). Les analyses RMN en phase liquide requièrent une solubilisation totale du composé dans un solvant, avant et après polymérisation. Un réseau thermodurcissable issu de la polymérisation d'un prépolymère bifonctionnel est par définition non soluble et ne répond pas à cette exigence. L'étude a donc été réalisée avec un monomère modèle époxy monofonctionnel phényl glycidyl ether (PGE) et le liquide ionique IL-TMP, dont les

structures chimiques sont présentées Figure III-8. Les résultats seront ensuite comparés à la polymérisation du système d'étude à base de DGEBA analysé par RMN du solide.

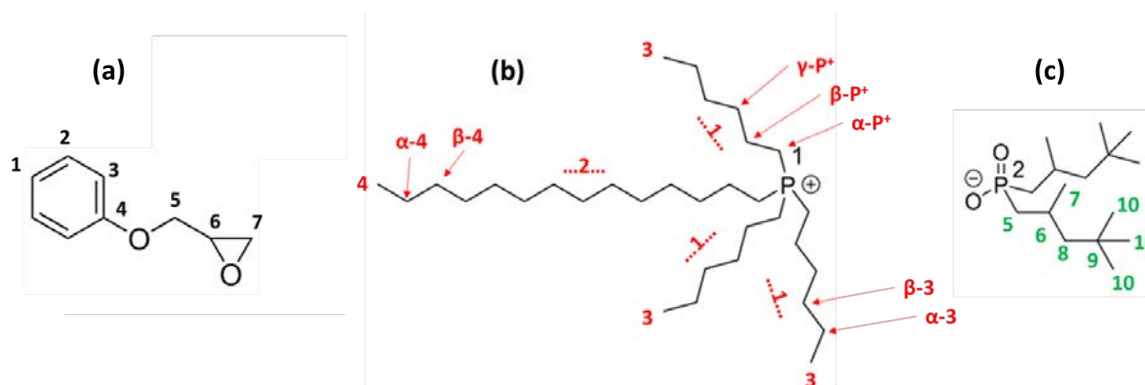


FIGURE III-8 – Structures chimiques du monomère modèle époxy (a), du cation (b) et de l'anion (c) de l'IL-TMP.

Une étude RMN préliminaire sur la concentration du LI dans le CDCl_3 (proposée en Annexe B.1) a été menée afin de définir les meilleures conditions d'analyse. Un traitement thermique de 4h à 100 °C suivi 8h à 140 °C a été appliqué aux mélanges PGE/IL-TMP pour différentes concentrations de LI, exprimées en phr (*per hundred resin*, par rapport au PGE). Les mélanges obtenus ont ensuite été solubilisés dans le chloroforme. Les analyses ont été réalisées avant et après traitement thermique, à 298 K.

III.3.2 Polymérisation et consommation des groupements époxy

Les spectres RMN ^1H pour les mélanges à 5, 10 et 30 phr avant et après traitement thermique sont présentés Figure III-9. Les pics repérés par des flèches correspondent aux déplacements chimiques des protons notés 6 et 7 du groupement époxy. La quantité de groupements époxy après traitement thermique diminue lorsque la quantité de LI augmente et une disparition complète des pics est constatée pour 30 phr. Cette diminution est associée à la polymérisation en présence du LI. Elle se traduit également par un déplacement des pics de 3,5 à 4,3 ppm et de 6,7 à 7,4 ppm dû au changement d'environnement chimique des protons du modèle époxy suite à la polymérisation. Ces remarques sont également valables pour les spectres RMN ^{13}C avant et après polymérisation (voir Annexe B.2).

Les signaux observés entre 0,8 et 2,5 ppm correspondent aux protons des cations et anions du LI. Leur intensité relative augmente logiquement avec l'augmentation de leur concentration. Le détail de l'attribution des déplacements (avant et après polymérisation) est donné en Annexes B.3, B.4. L'attribution des signaux a été réalisée par l'intermédiaire de la bibliographie et d'expériences 2D HSQC et HMBC [181, 182, 194–196]. Le reste de l'étude se basera sur une concentration de 10 phr, soit une teneur pour laquelle le LI est supposé avoir totalement réagi, et n'est a priori pas en excès.

III.3.3 Influence de la polymérisation sur les résonances des noyaux phosphore

Les spectres RMN ^{31}P réalisés sur les mélanges avec 10 phr de IL-TMP avant et après polymérisation de l'époxy monofonctionnel sont présentés Figure III-10. Deux pics (I)

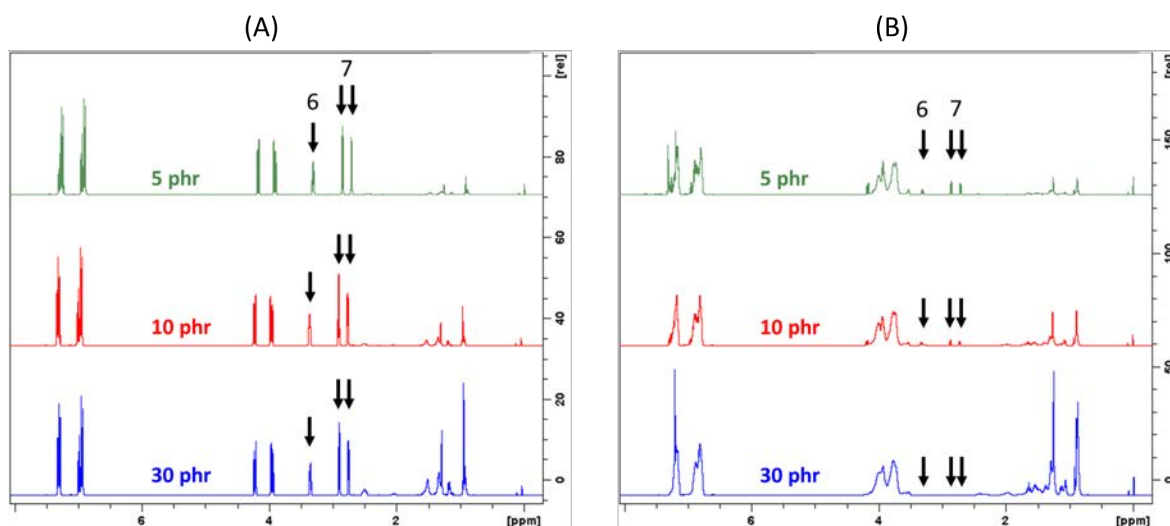


FIGURE III-9 – Spectres RMN ^1H avant (A) et après (B) polymérisation, les flèches correspondent aux déplacements chimiques des protons du groupement époxy, pour 80 mg/ 0,8 g CDCl_3 .

et (II) apparaissent avant polymérisation à respectivement 32,9 et 33,2 ppm. Ils correspondent aux déplacements chimiques des noyaux phosphore du cation phosphonium (I) et de l'anion phosphinate (II). L'attribution a été réalisée par comparaison avec le spectre d'un LI composé du même cation trihexyl(tetradecyl)phosphonium, mais d'un anion chlorure (voir Annexe B.5). Les pics observés à plus hauts déplacements chimiques (45 et 48,5 ppm) sont probablement liés à la présence d'impuretés issues de la préparation du LI [197].

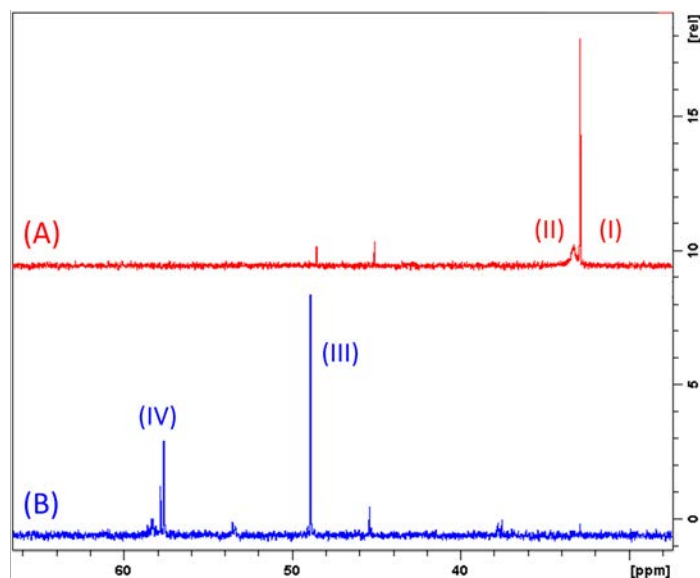


FIGURE III-10 – Spectres RMN ^{31}P avant (A) et après (B) polymérisation, pour 10 phr IL-TMP.

Une disparition complète des pics (I) et (II) sous leur forme initiale est observée suite à la polymérisation, probablement décalés à plus haut déplacement chimique (III) et (IV) (à 48,9 et autour de 58 ppm). Cette augmentation des déplacements chimiques suggère une modification drastique de l'environnement des noyaux phosphore. L'analyse des spectres ^1H et ^{13}C proposée en Annexe B.4 met également en évidence une modification des fréquences de résonance et de la forme des signaux des noyaux proches des phosphores, dont celui du carbone en position α du cation phosphonium, qui semble le plus affecté

par la polymérisation. Des expériences complémentaires $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ HMBC et $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ HOESY ont été réalisées et sont présentées au paragraphe suivant.

III.3.4 Estimation de la structure chimique

L'expérience HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*) permet de mettre en évidence, sous la forme d'une carte de corrélation 2D, le couplage scalaire à longue distance (2 à 3 liaisons) entre un proton et un hétéronoyau. La carte de corrélation $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ est présentée Figure III-11 pour 10 phr de IL-TMP. Une corrélation apparaît entre le pic (III) et les protons en position α du phosphonium. Le pic (III) est donc caractéristique du noyau phosphore du cation phosphonium. Bien qu'aucune corrélation n'ait pu être détectée par HMBC (signaux ^1H larges et superposés), la contribution (IV) semble (par élimination) associée à la nouvelle forme du phosphore de l'anion initialement phosphinate.

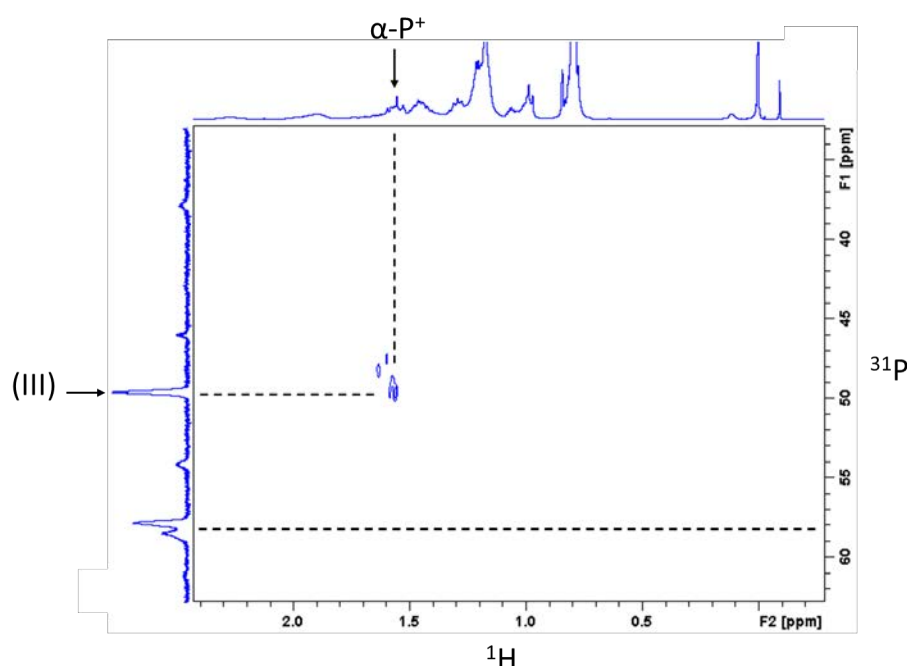


FIGURE III-11 – Spectre de corrélation HMBC $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ après polymérisation, pour 10 phr IL-TMP.

L'expérience HOESY (*Heteronuclear Overhauser Effect Spectroscopy*) permet de détecter la proximité spatiale entre hétéro-noyaux. La détection en HOESY s'appuie sur les interactions dipolaires et ne nécessite pas de liaisons covalentes entre hétéro-atomes. La Figure III-12 présente l'analyse HOESY appliquée à 10 phr de IL-TMP après polymérisation. Plusieurs corrélations apparaissent. Les premières, à environ 1,7 ppm du spectre ^1H , correspondent à la corrélation logique entre les noyaux phosphore et les protons respectifs du LI et impuretés associées. Comme les signaux des protons en α des phosphores sont superposés, cette expérience ne permet pas de différencier les deux noyaux. En revanche, une corrélation entre le noyau phosphore issu du phosphinate et des protons à environ 4,2 ppm du spectre ^1H (identifié par une flèche) est détectée. Elle indique une proximité spatiale entre le phosphore (IV) et des protons déblindés dans la zone où sont observés les protons CHO et CH_2O . Cette corrélation vient appuyer l'hypothèse faite de l'amorçage de la polymérisation par l'anion phosphinate avec formation d'un lien $\text{R-CH}_2\text{O-P}$. Le proton à 4,2 ppm corrèle sur le spectre HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ (Annexe B.6) avec un carbone $-\text{CH}_2-$ dont le déplacement (62 ppm) coïncide avec les valeurs trouvées pour des ester phosphate [198].

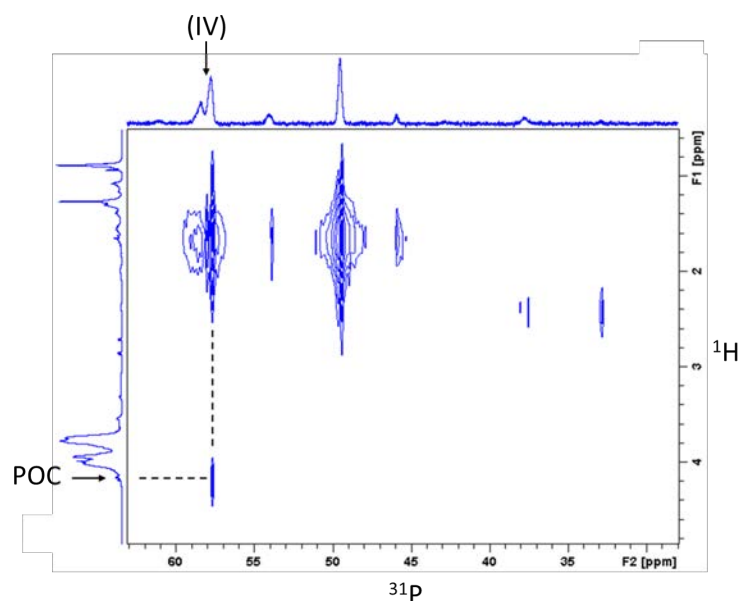


FIGURE III-12 – Spectre de corrélation HOESY $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ après polymérisation, pour 10 phr IL-TMP.

Ces analyses sont en accord avec les mécanismes de polymérisation proposés par Silva *et al.* [110] et semblent confirmer :

- Le changement d'environnement du cation phosphonium : installé en contre-ion d'un anion O^- en fin de chaîne générée par l'ouverture de cycle oxirane et la propagation de la polymérisation ;
- L'implication de l'anion phosphinate dans la polymérisation et sa présence en bout de chaîne polymère.

La structure chimique proposée après polymérisation de l'époxy monofonctionnel est présentée Figure III-13.

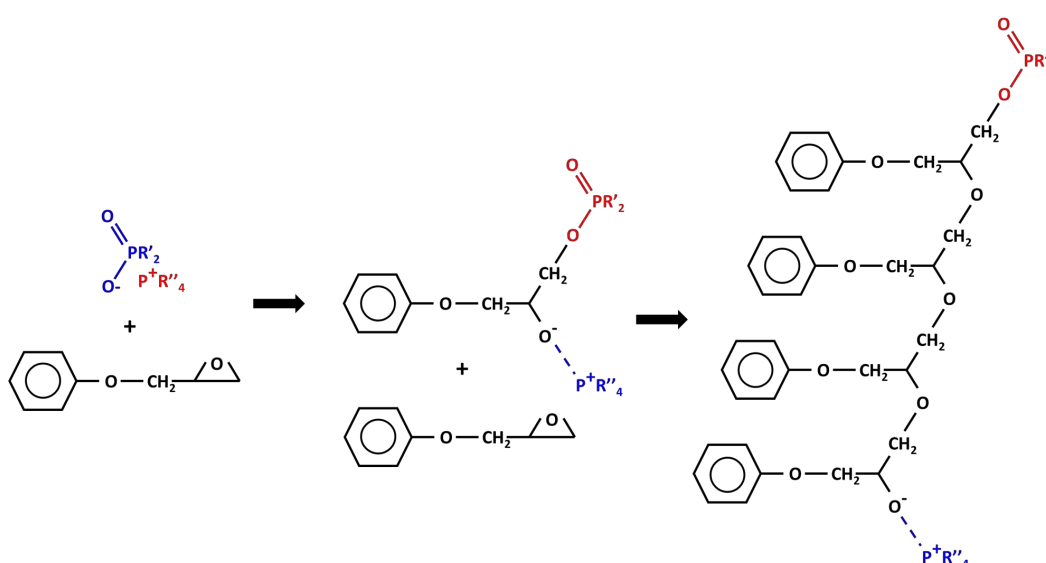


FIGURE III-13 – Structure chimique proposée pour la polymérisation du modèle époxy, en accord avec la littérature [110].

III.3.5 Etude du réseau par RMN du solide

Des spectres de RMN du solide ont été obtenus à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCE Lyon), sur un appareil Bruker Avance III 500 MHz, muni d'une sonde triple. Ces analyses ont permis de vérifier si les mêmes déplacements ^{31}P étaient observés dans le cas d'un réseau tridimensionnel solide DGEBA/LI entièrement réticulé. La résolution des spectres en RMN du solide est nettement inférieure, seule une étude qualitative est proposée ici.

Les déplacements chimiques des noyaux ^{31}P suite à la polymérisation d'un système DGEBA/LI (10 phr) ont été comparés sur la Figure III-14 à ceux obtenus précédemment en RMN du liquide. Deux déplacements majeurs sont identifiables en RMN du solide, à 32,5 et 56,5 ppm. Le premier à 32,5 ppm est proche de celui trouvé pour le noyau phosphore du cation phosphonium avant polymérisation du modèle époxy. Le second à 56,5 ppm est retrouvé dans la zone de déplacement du noyau phosphore issu du phosphinate et lié à la chaîne polymère dans le cas du modèle.

Deux types d'effets peuvent influencer les déplacements chimiques en RMN : les *effets environnementaux* et les *effets intrinsèques* à la structure chimique du composé. La modification du déplacement du noyaux phosphore issu du phosphonium est moins importante en RMN du solide qu'en RMN du liquide. Cette différence peut être due aux conditions d'analyses drastiquement différentes :

- Le déplacement chimique en phase liquide est sensible au solvant et aux interactions en solution;
- La structuration à l'état solide influence les déplacements mesurés en RMN du solide.

En résumé, un effet intrinsèque pourrait être dominant dans le cas des noyaux phosphore issu du phosphinate, dû à un changement de sa structure chimique, tandis qu'un effet environnemental, différent dans les deux modes d'analyses, aurait davantage d'influence sur le noyau phosphore issu du phosphonium.

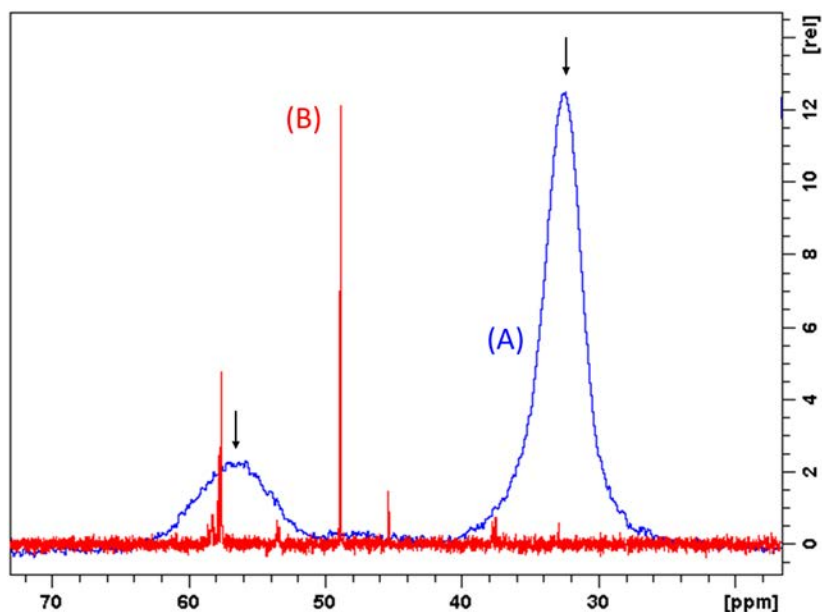


FIGURE III-14 – Comparaison des spectres ^{31}P obtenus pour 10 phr de LI en RMN du solide suite à la réticulation du prépolymère DGEBA (A) et en RMN du liquide suite à la polymérisation du modèle époxy PGE (B).

Cette analyse ne permet pas de conclure sur la transposition stricte des mécanismes observés sur le modèle au système solide à base de DGEBA. Elle apporte néanmoins des indices qui laissent penser que les phénomènes sont proches, particulièrement pour l'amorçage de la polymérisation par l'anion phosphinate.

III.3.5.1 Conclusions

Les composés phosphorés sont particulièrement sensibles à l'environnement de leurs noyaux. Leur étude s'est avérée complexe et de nombreuses techniques d'analyse RMN ont été employées pour l'attribution et l'interprétation des mécanismes (^1H , ^{13}C , ^{31}P , DEPT-135, HSQC, HMBC, HOESY, DOSY). Parmi celles-ci, l'expérience HOESY met en avant la présence du phosphore phosphinate à l'extrémité de la chaîne polymère formée par polymérisation du modèle époxy. Des analyses complémentaires (MALDI-TOF, FTIR, XPS) ont été menées mais n'ont pas été suffisamment fiables ou précises pour apporter davantage de preuves. Les mécanismes proposés jusqu'alors semblent donc être vérifiés, par l'intermédiaire de ce monomère modèle époxy monofonctionnel. En revanche, par manque de moyens de caractérisation structurale à l'état solide, la transposition au système DGEBA est difficile. Quelques indices obtenus en RMN du solide vont néanmoins dans la même voie. Le mécanisme d'amorçage est probablement similaire, mais des réactions secondaires, liées notamment à la présence de groupements hydroxyle, pourraient intervenir et complexifier le système (voir chapitre I.1.1.1). Une représentation sera proposée dans une prochaine partie, suite à l'étude de la morphologie des réseaux époxy / LI.

Dans le reste de l'étude, la liaison entre l'ex-anion phosphinate et le prépolymère sera considérée comme covalente suite à l'amorçage de la polymérisation par ouverture du cycle oxirane.

Les mécanismes d'amorçage et de polymérisation étant connus, il est maintenant essentiel d'évaluer l'architecture et la morphologie des réseaux époxy obtenus, à l'échelle micro/nano-métrique par observation au microscope électronique en transmission, mais également à l'échelle macromoléculaire avec une estimation de la masse entre nœuds de réticulation par analyse mécanique dynamique.

III.4 Morphologie et microstructure des réseaux époxy-liquide ionique obtenus

La microstructure et la morphologie des réseaux formulés ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission (MET) et par analyse mécanique dynamique (DMA).

Dans le cadre de ce manuscrit et selon la définition de l'IUPAC (*International Pure and Applied Chemistry*), la *microstructure* fait référence à l'architecture moléculaire du réseau. La morphologie correspond à l'organisation de cette structure à plus grande échelle (organisation observée à l'échelle micro- et/ou nano-métrique par SEM, TEM, AFM, etc.).

III.4.1 Morphologie

La morphologie des réseaux a été évaluée par microscopie électronique à transmission (Philips CM120). Des échantillons de 60 nm d'épaisseur ont été préalablement découpés par ultramicrotomie et déposés sur une grille de cuivre pour analyse.

Les analyses ont été effectuées sur les échantillons solides contenant 6, 12 et 20 phr de IL-TMP. Des amas, probablement dus à l'agglomération de LI, sont visibles Figure III-15 pour 6 et 12 phr. La taille de ces amas (de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns) et leur répartition ne semblent pas varier avec la concentration en LI. En revanche, la taille des nodules qui les composent paraît augmenter entre 6 et 12 phr. Une microstructure biphasée est par contre observée avec 20 phr de LI. La phase sombre diminue en contraste au cours de l'observation et semble donc particulièrement instable sous le faisceau d'électrons. Il pourrait s'agir d'une phase riche en LI (excédentaire par rapport à la polymérisation). Néanmoins, les analyses dispersives en énergie des rayons X (EDX) n'ont pas mis en évidence une plus forte présence de phosphore dans la phase sombre.

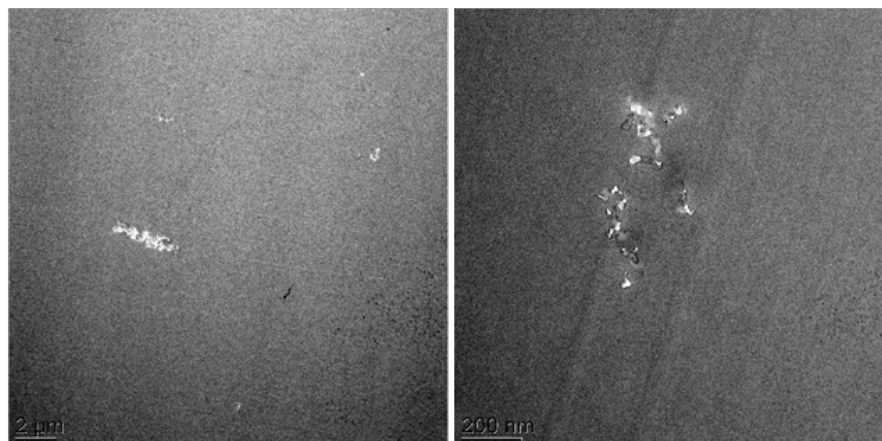
III.4.2 Détermination de la température de transition vitreuse

La détermination de la température de transition vitreuse des réseaux époxy /LI par DSC (selon le protocole défini partie II.4.1) s'est avérée plus complexe que dans le cas du système référence présenté au précédent chapitre. En effet, les thermogrammes présentés Figure III-16 montrent un épaulement diffus, dont le début (onset) paraît difficile à identifier. Les analyses sont trop approximatives pour distinguer une réelle différence de températures de transition vitreuse pour différents taux de LI.

Il peut malgré tout être constaté que, à l'image du système référence, aucun exotherme résiduel n'apparaît sur les thermogrammes, signifiant ainsi une polymérisation complète du réseau époxy /LI en sortie du protocole de cuisson.

Etant donné la complexité des analyses par DSC, le phénomène de transition vitreuse sera par la suite rattaché à la température au pic de relaxation α T_{α} , déterminée au prochain paragraphe.

6 phr ILTMP



12 phr ILTMP



20 phr ILTMP

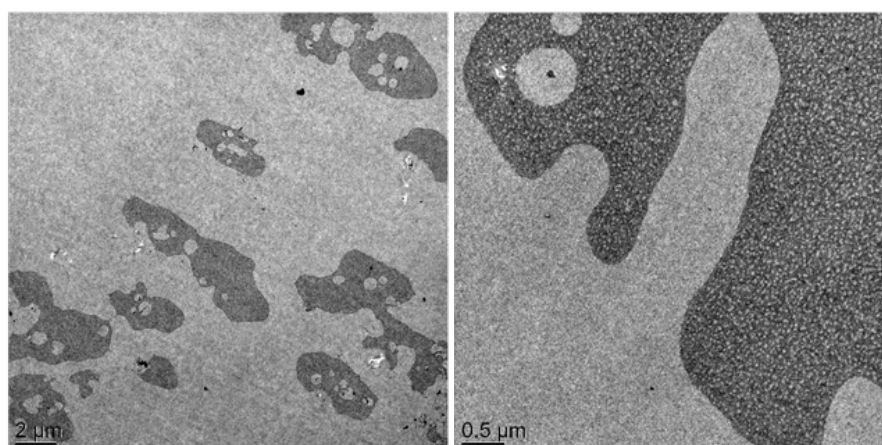


FIGURE III-15 – Observations MET pour 6, 12 et 20 phr de LI.

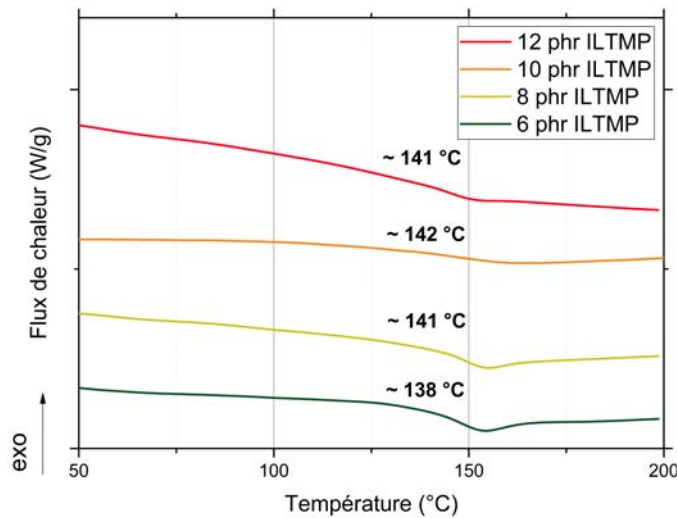


FIGURE III-16 – Thermogrammes DSC des réseaux solides époxy/LI et détermination de la température de transition vitreuse pour différentes quantités de LI.

III.4.3 Analyse mécanique dynamique et architecture du réseau

L'analyse mécanique dynamique a été réalisée selon le protocole décrit chapitre II.4.2. Le module de conservation E' , le module de perte E'' et le facteur de dissipation $\tan \delta$ sont représentés Figure III-17 et Figure III-18 en fonction du taux de LI, pour des températures de 50 à 200 °C.

La concentration en LI ne semble pas avoir d'effet sur le module de conservation à l'état vitreux (proche de 2 GPa), qui paraît donc peu sensible à la microstructure du réseau. Une diminution plus prononcée du module de conservation entre 50 et 100 °C est observée pour 20 phr de LI et sera expliquée plus tard, à travers l'étude du facteur de dissipation. Le système époxy/anhydride de référence présente un module de conservation proche de 3 GPa pour $T < T_{\alpha}$. L'écart étant faible, des précautions sont à prendre sur l'interprétation du module de conservation à basse température ($T < T_{\alpha}$), il est difficile de conclure sur une réelle différence dans cette gamme de température (voir influence du facteur de géométrie de l'échantillon en Annexe A.2). Le module au plateau caoutchoutique E'_R à haute température est une grandeur pertinente pour l'évaluation quantitative de la masse entre nœuds de réticulation en considérant le réseau homogène. Cette dernière a été calculée selon l'équation II-3. Les résultats ont été répertoriés Tableau 3. Aucune différence notable de masse entre nœuds de réticulation n'est distinguée entre 6 et 12 phr, avec des valeurs avoisinant 80 g.mol^{-1} . Ces valeurs sont en accord avec la littérature [110–112]. Une augmentation de la masse à 100 g.mol^{-1} est observée pour 20 phr. Elle pourrait être associée à un effet d'encombrement stérique du LI au cours de la conversion, limitant la formation de chaînes courtes entre points de réticulation.

Le module de perte n'est jamais égal ou supérieur au module de conservation pour l'ensemble des systèmes époxy/LI, ce qui se traduit par un facteur de dissipation inférieur à 1 quelle que soit la concentration de LI. Cela implique une faible dissipation d'énergie lors de la déformation, et donc un comportement fragile des systèmes époxy/LI, contrairement au système référence époxy/anhydride. Ce caractère fragile n'a pas été mesuré, mais a été constaté lors de la manipulation des échantillons.

Des températures de relaxation α proches de 160 °C sont relevées Figure III-18(A) pour les systèmes époxy/LI, avec un maximum de 165 °C pour 8 phr. Une diminution de la

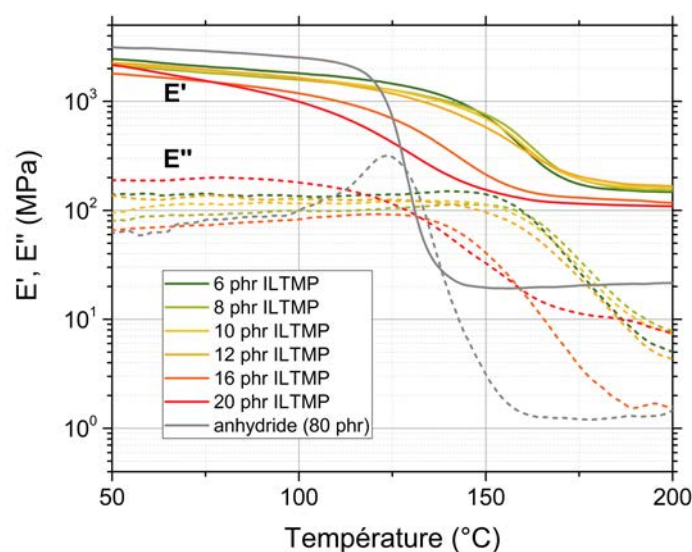


FIGURE III-17 – Module de conservation (trait plein) et module de perte (pointillés) en fonction de la température, pour différentes concentrations de LI (1 Hz).

Taux IL-TMP (phr)	T_{α} (°C)	E'_{R} (MPa)	ν_C $mol.m^{-3}$	M_C ($g.mol^{-1}$)
6	160	151	13 097	88
8	165	154	13 210	87
10	162	164	14 152	81
12	159	173	15 027	77
16	144	131	11 786	98
20	132	125	11 529	100
anhydride (80 phr)	132	20	1 801	666

TABLEAU III-3 – Température de relaxation α , module à l'état caoutchoutique ($T_{\alpha} + 30$ °C), et masse entre nœuds de réticulation.

température de relaxation est observée pour des concentrations supérieures à 8 phr (respectivement 165 °C pour 8 phr, contre 132 °C pour 20 phr de LI). Cela s'explique par le caractère "plastifiant" apporté par le LI présent en excès après la polymérisation. Le taux de 8 phr diffère de celui estimé par DSC, qui était de 10 phr. Le protocole de cuisson appliqué par la DSC (rampe de 10 °C/min de -100 à 250 °C) est significativement différent de celui appliqué en étuve au cours du protocole de cuisson (100 °C pendant 4h puis 140 °C pendant 8h). En conséquence, les températures de relaxation α induites ne sont plus les mêmes, ce qui influe sur l'estimation du taux optimal de LI qui se situe probablement entre 8 et 10 phr selon la méthode d'analyse.

Le caractère compact du réseau résultant de l'homopolymérisation anionique se traduit par de faibles valeurs de M_C et des températures T_{α} élevées : 8 phr de LI suffisent pour une homopolymérisation et un réseau compact ($M_C = 87 g.mol^{-1}$) avec une T_{α} élevée (165 °C). Les masses entre nœuds en présence de LI sont nettement inférieures aux masses relevées dans la littérature pour des systèmes époxy/anhydride, époxy/amine ou à base d'époxy cycloaliphatique [191, 199–201].

Aucune relaxation additionnelle sur la gamme de température 50-200 °C ne semble

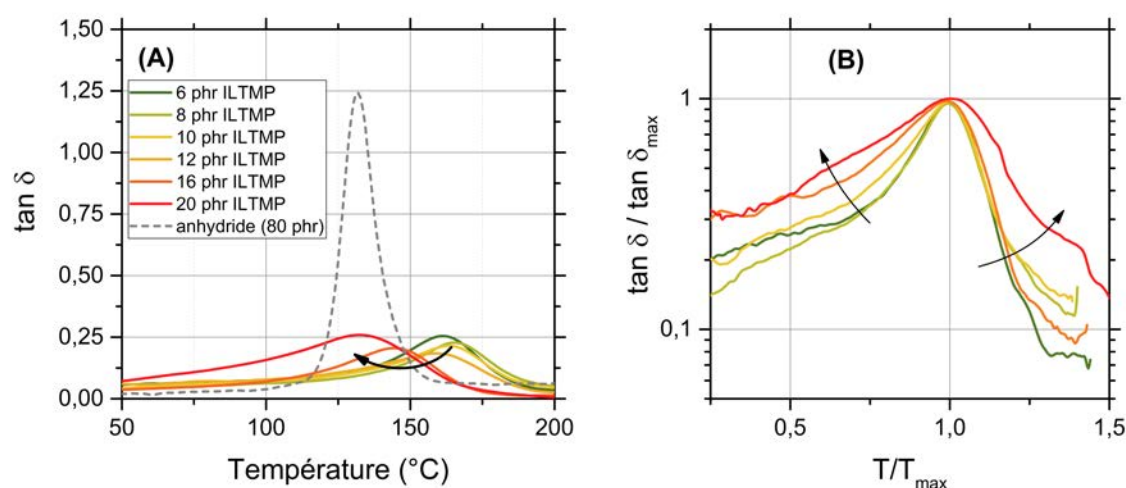


FIGURE III-18 – (A) Tangente de l'angle de perte en fonction de la température pour différentes concentrations de LI. (B) Normalisation du pic de relaxation α et mise en évidence de l'homogénéité du réseau pour différentes concentrations de LI.

témoigner de la présence d'une seconde phase pour 20 phr de LI (précédemment observée au MET). L'homogénéité du réseau peut être évaluée par la normalisation du facteur de dissipation reportée Figure III-18(B) par rapport à l'amplitude maximale et la température au maximum du pic de relaxation α . Un élargissement du facteur de dissipation à faible et haute température apparaît clairement pour 20 phr et confirme l'hétérogénéité du réseau. Un épaulement entre 0.5 et 0.75 pourrait être associé à la seconde phase observée au MET, mais son amplitude semble insuffisante pour conclure.

III.4.4 Proposition d'architecture moléculaire

Une schématisation 2D du réseau est proposée Figure III-19, en accord avec les précédentes analyses sur la polymérisation et les mécanismes d'amorçage confirmés par RMN. En réalité, 10 phr de LI (proche du taux optimal, entre 8 et 10 phr) correspondent à 1 mole de LI pour 20 moles de prépolymère DGEBA, soit 1 anion phosphinate pour une ouverture successive de 20 cycles époxy. De plus, le prépolymère DGEBA contenant des groupements hydroxyle (pour $n > 0$) n'a pas été représenté. Dans le cas actuel (*i.e.* un prépolymère avec $n > 0$), des réactions et/ou interactions avec les groupements hydroxyle devraient être considérées. Néanmoins, deux points sont à retenir de cette illustration simplifiée : (i) la forte densité de réticulation, et par conséquent le nombre important de points de réticulation, (ii) le positionnement et l'encombrement stérique du LI (échelle approximative des tailles de cations et anions par rapport au prépolymère).

La prochaine partie s'intéressera aux propriétés diélectriques de ces matériaux, à travers l'étude des mécanismes de relaxation, et enfin des phénomènes de conduction visés en réponse au cahier des charges.

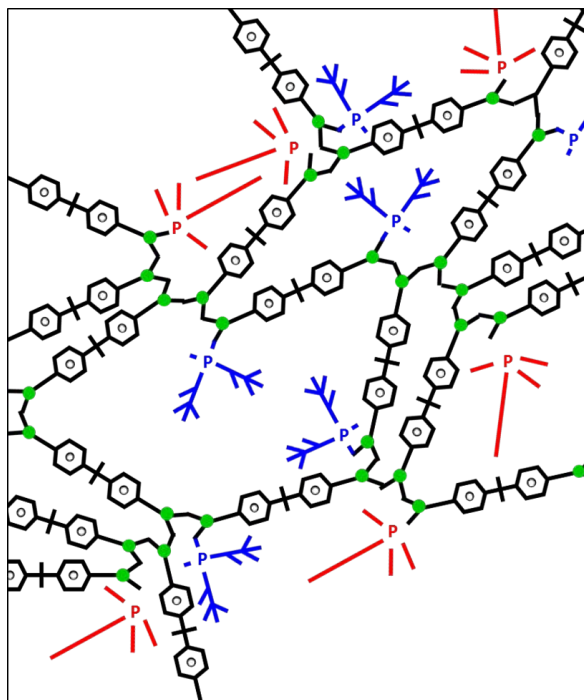


FIGURE III-19 – Schématisation 2D d'un réseau époxy/LI : l'anion phosphinate (bleu) réagit par ouverture de cycle époxy (noeuds de réticulation en vert) et transmet sa charge pour la polymérisation, le cation phosphonium (rouge) s'installe en contre-ion de l'anion O^- généré par l'époxy suite à la propagation.

III.5 Propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques ont été évaluées d'une part par spectroscopie diélectrique, de -100 à 200 °C dans une gamme fréquentielle de 1 MHz à $0,1$ Hz. D'autre part des mesures de conductivité DC ont été menées à basse température ($T < T_g$) selon le protocole décrit chapitre II.4.3.1. Les résultats seront dans un premier temps traités à travers l'analyse des différentes relaxations. Les mécanismes de conduction seront explorés dans un second temps. Pour terminer, une discussion sera amorcée, afin de déterminer les relations entre la structure précédemment définie, et les propriétés diélectriques, et plus particulièrement les mécanismes de conduction.

III.5.1 Comportement général

La permittivité relative et les pertes diélectriques sont présentées Figure III-20 pour une fréquence de 10 Hz. La permittivité relative est stable et égale à environ $3,5$ en dessous de 0 °C quelle que soit la concentration en LI. Une augmentation significative est observée au delà de 0 °C pour l'ensemble des échantillons. La permittivité maximale atteinte à l'épaule augmente avec la quantité de LI. Cette augmentation correspond à l'orientation globale des dipôles dans la zone de la transition vitreuse.

Les pertes diélectriques mettent en évidence différents mécanismes :

- La relaxation sous vitreuse β est visible quelle que soit la formulation. Excepté pour 20 phr de LI, sa température semble peu affectée par la teneur en LI et est comparable à celle du système époxy/anhydride.
- La relaxation α qui apparaissait clairement pour le système époxy/anhydride n'est plus visible en présence de LI.

- L'ajout de LI implique une augmentation importante des pertes dans la zone de relaxation α (aux alentours de 150-160 °C selon la DMA), due à l'apparition de mécanismes de conduction σ . Ces phénomènes de conduction sont également à l'origine de l'augmentation de permittivité observée à haute température (> 175 °C).
- Un épaulement apparaît entre -25 et 25 °C pour les plus fortes concentrations en LI (16 et 20 phr). Il pourrait s'agir de la manifestation diélectrique de la séparation de phase, précédemment observée au MET.

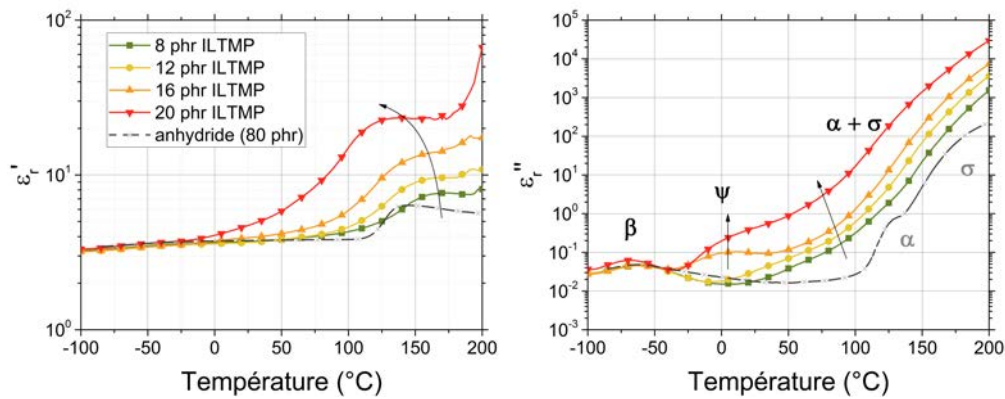


FIGURE III-20 – Dépendance en température de la permittivité relative et des pertes diélectriques pour différents taux de LI ($f = 10$ Hz).

Ces différents mécanismes sont résumés Figure III-21 pour 16 phr IL-TMP, seule formulation faisant clairement apparaître l'ensemble des relaxations.

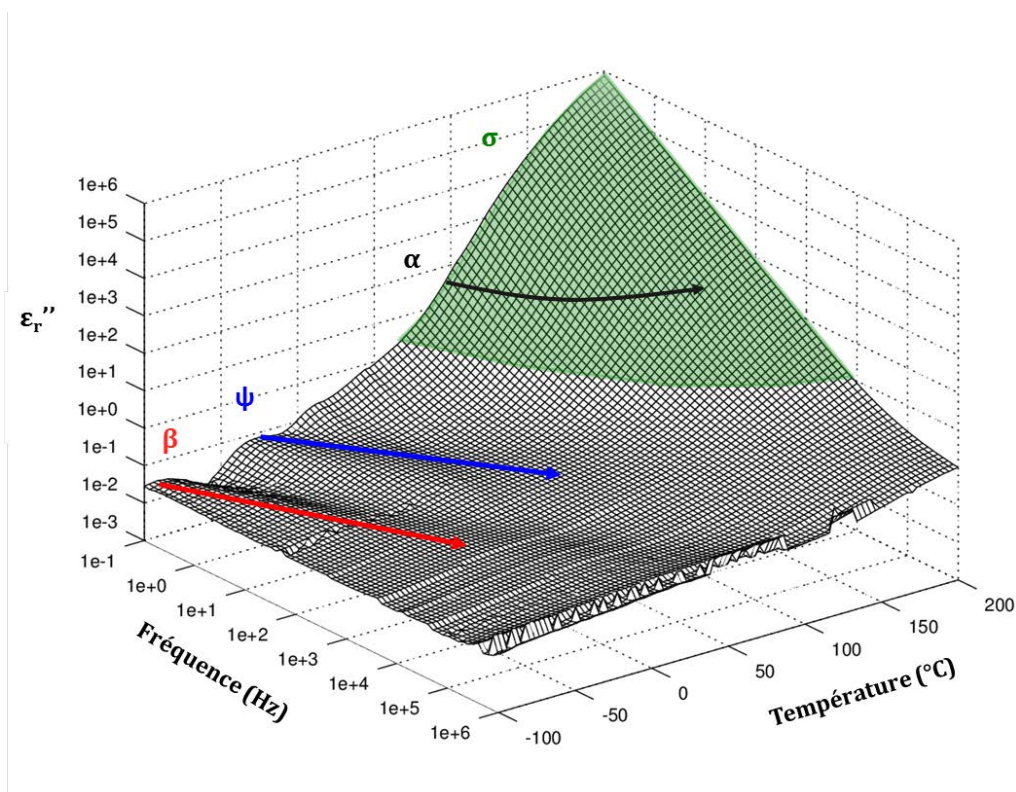


FIGURE III-21 – Pertes diélectriques en fonction de la fréquence et de la température pour 16 phr de LI ($f = 10$ Hz).

Les prochaines sections proposent une analyse détaillée du comportement diélectrique de ces systèmes époxy/LI, à travers l'étude des différentes relaxations, suivie d'une analyse des mécanismes de conduction observés à haute température, puis basse température ($T < T_g$) par mesure de conductivité DC sous haute tension.

III.5.2 Analyse des relaxations

III.5.2.1 Mode de relaxation α

Le mode de relaxation α est la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Il est généralement assimilé au mouvement coopératif et délocalisé des chaînes macromoléculaires du réseau époxy. La dépendance en fréquence de la permittivité relative et des pertes diélectriques entre 80 et 200 °C pour 10 et 20 phr de LI est présentée Figure III-22. Un saut en température de la permittivité relative, associé au phénomène de relaxation α , est observé sur la Figure III-20 et semble plus important pour 20 phr de LI. La forte augmentation de permittivité à basse fréquence est due à la contribution de la conduction, identifiable à une pente de (-1) sur les pertes diélectriques. La contribution de la relaxation α aux pertes diélectriques n'est pas visible à l'œil nu (contrairement au cas époxy/anhydride, présenté Figure II-14).

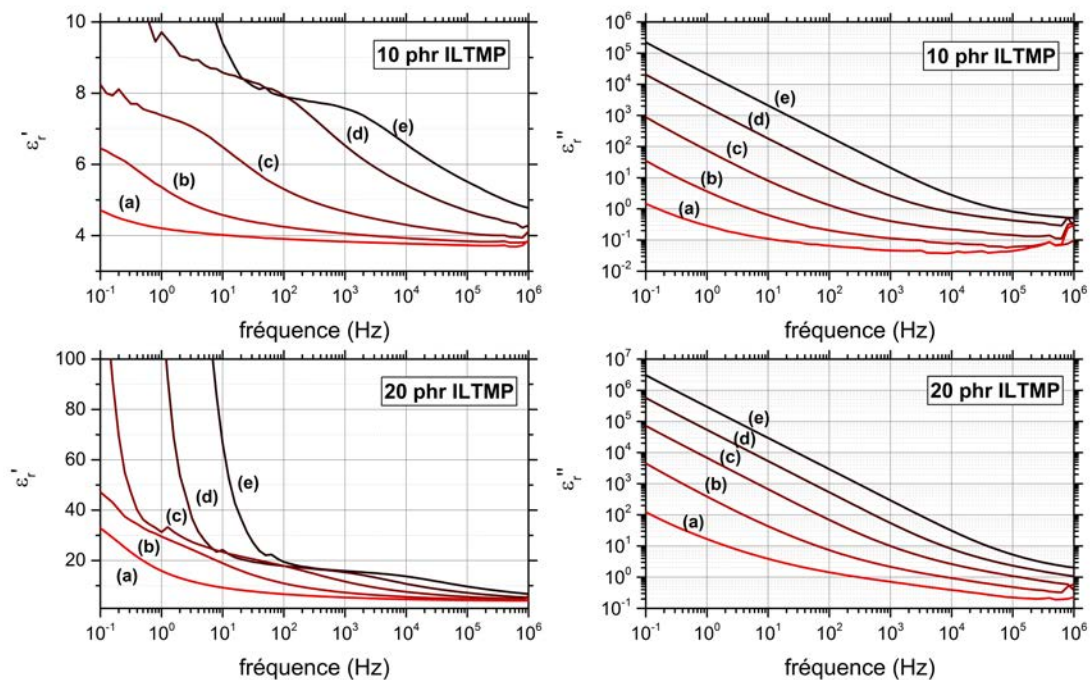


FIGURE III-22 – Permittivité relative et pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour 10 et 20 phr de LI, à (a) 80, (b) 110, (c) 140, (d) 170 et (e) 200 °C .

L'application d'un modèle Cole-Cole additionné à la pente de conduction permet de discriminer les deux contributions (voir II.4.3.1).

Le paramètre α , caractéristique de la largeur de distribution des temps de relaxation, est généralement indépendant de la température [128]. Sa valeur pour différents taux de LI est présentée Tableau III-4. La largeur de la distribution ne semble pas varier avec la quantité de LI (environ 0,40). Elle est en revanche plus grande que celle du système stœchiométrique époxy/anhydride ($\alpha = 0,50$). Ces résultats sont en accord avec l'analyse mé-

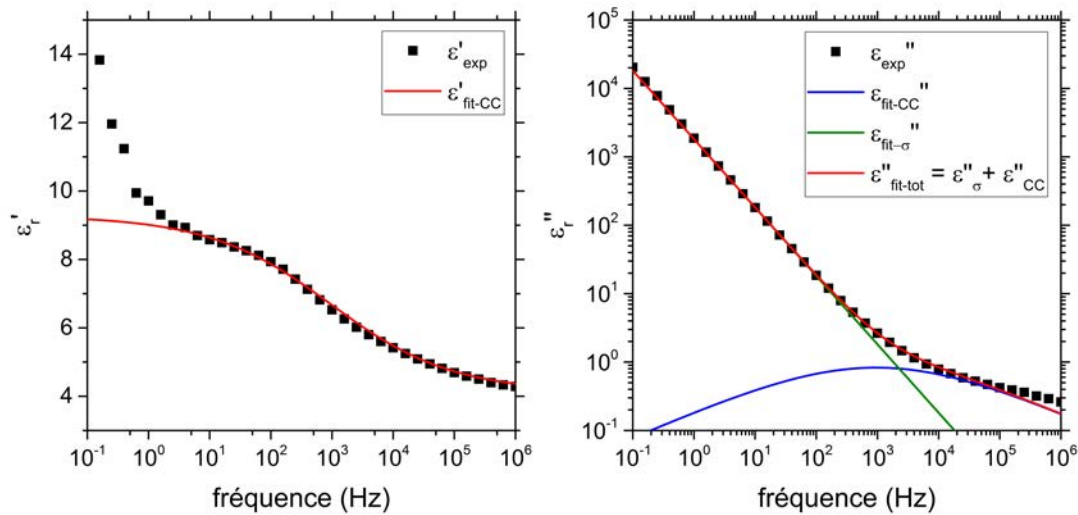


FIGURE III-23 – Discrimination des pertes liées à la conduction et application du modèle Cole-Cole à la relaxation α , exemple pour 10 phr de LI à 170 °C.

canique dynamique, pour laquelle un pic de relaxation α plus large est également observé pour les systèmes époxy/LI (voir Figure III-18).

Taux IL-TMP (phr)	α
8	0,424
10	0,401
12	0,402
16	0,407
20	0,396
anhydride (80 phr)	0,504

TABLEAU III-4 – Paramètre α issu du modèle Cole-Cole pour différentes concentrations de LI.

Le diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation et le paramètre $\Delta\epsilon$ en fonction de la température sont présentés Figure III-24. Le facteur $\Delta\epsilon$ et sa dépendance en température augmentent avec la quantité de LI. Une forte dépendance est observée pour 20 phr de LI, avec un saut de permittivité supérieur à 20. Cette dépendance en température accrue lorsque la quantité de LI augmente coïncide avec le saut de permittivité relative ϵ'_R observé Figure III-20. Le facteur $\Delta\epsilon$ du modèle Cole-Cole est proportionnel au nombre de dipôles impliqués dans le processus de relaxation [128]. Il est donc sensible à la concentration, la nature et l'environnement de ces dipôles. L'augmentation du facteur $\Delta\epsilon$ va dans le sens d'une mobilité accrue du réseau en présence de LI. A une température donnée, cette mobilité se traduit également sur la Figure III-24 par une diminution des temps de relaxation lorsque le taux de LI augmente (ou par un décalage des temps vers les basses températures). La dépendance en température du paramètre $\Delta\epsilon$, accrue lorsque la quantité de LI augmente, pourrait s'expliquer par l'intervention de mécanismes de conduction dans lesquels les dipôles associés au mode de relaxation α seraient impliqués. Ils ne contribueraient donc plus au saut de permittivité.

Les résultats issus de la loi VFT appliquée pour 8 et 20 phr sont renseignés Tableau III-5. Les températures T_V s'écartent légèrement du cas $T_g - T_V = 50$ °C traditionnellement

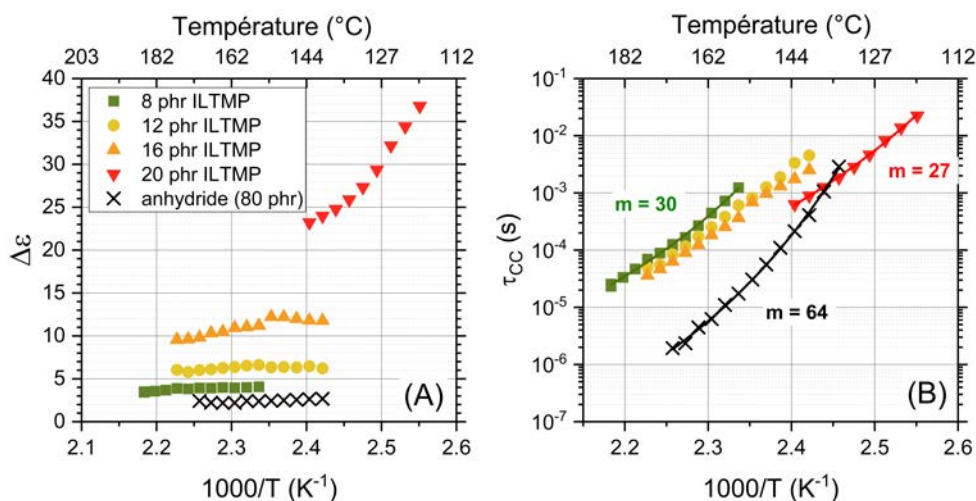


FIGURE III-24 – Diagrammes d'Arrhenius du paramètre $\Delta\epsilon$ (A) et des temps de relaxation (B) issus du modèle Cole-Cole appliqué à la relaxation α , pour différents taux de LI. Les lignes continues sont l'application du modèle VFT, associées à l'indice de fragilité m respectif.

observé pour les polymères, et qui semble s'appliquer au système époxy/anhydride proposé dans la présente étude. Le paramètre D est caractéristique de la déviation d'une loi VFT vers une loi Arrhenius. Dans le cas présent, il semble suffisamment faible (proche de 1) pour exprimer le suivi d'un comportement VFT. En revanche, l'indice de fragilité m des systèmes époxy/LI est bien inférieur au système époxy/anhydride (respectivement de l'ordre de 30 contre 64). Il semble donc indiquer une plus faible coopérativité des chaînes macromoléculaires au cours de la relaxation α .

Taux IL-TMP (phr)	τ_{∞} (s)	D	T_V (K)	m
8	$1,6 \cdot 10^{-9}$	2,88	353	30
20	$9,4 \cdot 10^{-9}$	3,38	319	27
anhydride (80 phr)	$1,07 \cdot 10^{-11}$	3,31	348	61

TABEAU III-5 – Paramètres des lois VFT et indice de fragilité m appliqués au mode de relaxation α .

III.5.2.2 Mode de relaxation β

Le mode de relaxation β correspond aux mouvements localisés des groupements latéraux de la chaîne principale époxy, à savoir les groupements hydroxyle initialement présents dans la structure du prépolymère (voir chapitre II.1.1). En présence de LI, les groupements polaires P=O de l'anion phosphinate sont également susceptibles de contribuer à ce mode de relaxation. Contrairement au mode de relaxation α , ce mode est visible sans post-traitement, pour des fréquences de 1 Hz à 10 kHz, quelle que soit la teneur en LI (Figure III-25). Une vérification aux températures extrêmes a pu démontrer qu'un modèle Cole-Cole suffisait à l'analyse de la relaxation β . Selon ce modèle, l'égalité $\omega\tau = 1$ peut s'appliquer au pic de relaxation. Le tracé d'Arrhenius des temps de relaxation est présenté sur la Figure III-26.

La dépendance en température des temps de relaxations semble proche du système

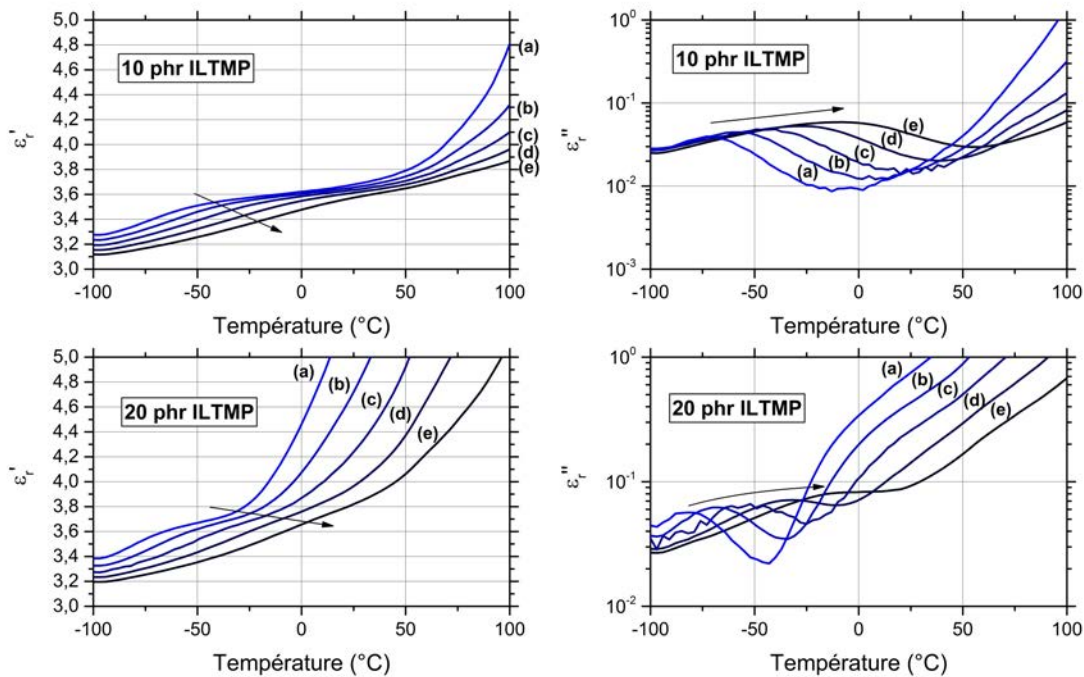


FIGURE III-25 – Permittivité relative et pertes diélectriques en fonction de la température pour (a) 1 Hz, (b) 10 Hz, (c) 0.1 kHz, (d) 1 kHz et (e) 10 kHz.

conventionnel époxy/anhydride et suggère une sollicitation similaire des groupements hydroxyle latéraux. Les paramètres issus de la loi d'Arrhenius sont reportés Tableau III-6. Selon la loi d'Arrhenius, une diminution de l'énergie d'activation avec la teneur en LI apparaît : de 0,66 à 0,53 eV pour respectivement 8 et 20 phr d'IL-TMP. Une valeur d'énergie d'activation proche du système époxy/anhydride est obtenue pour de faibles quantités de LI (8 phr). La sollicitation des groupements latéraux semble donc similaire et peu altérée lorsque le LI n'est pas en excès. En présence d'un excès de LI, la mobilité plus élevée du groupement P=O associé à l'anion libre pourrait expliquer la diminution de l'énergie d'activation lorsque le taux de LI augmente.

Taux IL-TMP (phr)	τ_{∞} (s)	E_A eV
8	$3,9 \cdot 10^{-18}$	0,66
10	$1,3 \cdot 10^{-17}$	0,63
12	$2,3 \cdot 10^{-17}$	0,62
16	$3,8 \cdot 10^{-16}$	0,57
20	$6,7 \cdot 10^{-16}$	0,53
anhydride (80 phr)	$9,3 \cdot 10^{-19}$	0,69

TABLEAU III-6 – Loi Arrhenius appliquée à la relaxation β .

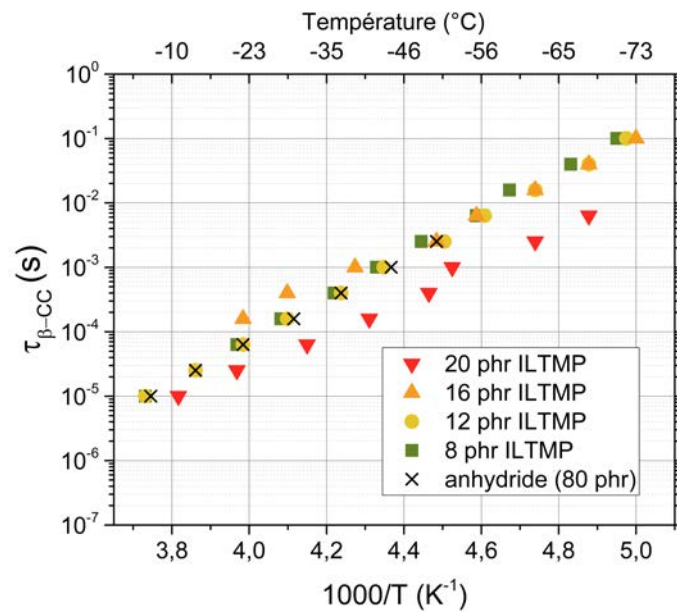


FIGURE III-26 – Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation du mode de relaxation β pour différents teneurs en LI.

III.5.2.3 Mode de relaxation ψ

Ce mode de relaxation n'est pas observé dans la littérature sur les système époxy/anhydride, et pourrait être l'expression diélectrique de la séparation de phase, observée pour les fortes teneurs en LI (16 et 20 phr). La complexité du spectre de pertes diélectriques, ainsi que la faible gamme fréquentielle exploitable n'ont permis d'analyser ce mode que pour 16 phr de LI. L'égalité $\omega\tau = 1$ respective du modèle Cole-Cole a été appliquée au pic de relaxation afin de déterminer les temps de relaxation correspondants. Comme le montre la Figure III-27, cette relaxation s'installe entre les modes α et β .

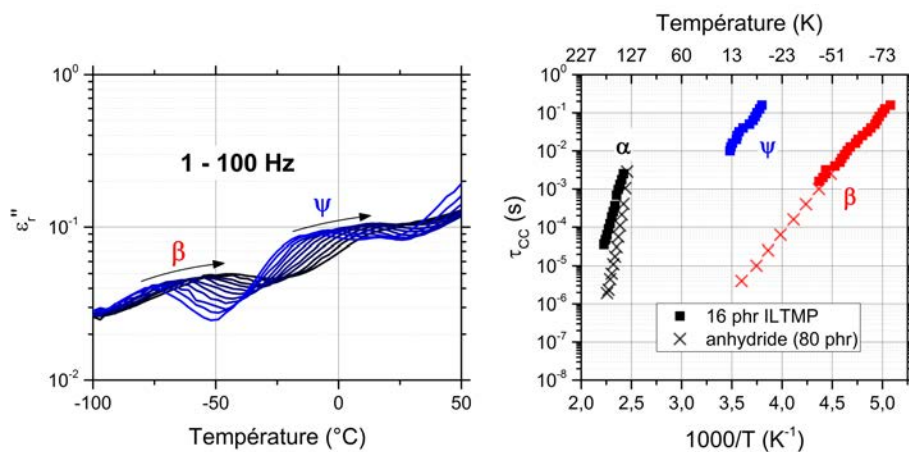


FIGURE III-27 – Observation du mode de relaxation ψ entre 1 et 100 Hz, pour 16 phr de LI.

Une énergie d'activation de 0,67 eV a été déterminée par la loi d'Arrhenius. Cette valeur est du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation liée au mode β , de 0,66 eV pour 8 phr de LI, et 0,69 eV pour le système référence époxy/anhydride (voir Tableau III-6). Elle est en revanche supérieure à l'énergie d'activation initialement calculée pour 16 phr de LI (0,57 eV). Un mode de relaxation similaire à un type β semble donc à privilégier.

III.5.3 Etude des mécanismes de conduction

Les mécanismes de conduction à haute ($T > T_g$ °C) et basse température pour ($T < T_g$ °C) ont été respectivement étudiés par spectroscopie diélectrique et mesure de conductivité sous haute tension en courant continu (voir protocoles respectifs en partie II.4.3.1 et II.4.3.2).

III.5.3.1 Conductivité à haute température

La conductivité AC en fonction de la fréquence a été tracée selon l'équation $\sigma'_{AC} = \omega \epsilon''$. La Figure III-28 présente la conductivité AC en fonction de la fréquence pour différents teneurs en LI, au delà de 80 °C. La formation d'un plateau de conduction DC à basse fréquence est observée pour l'ensemble des formulations. La conduction DC intervient pour des températures inférieures à T_α : un plateau stable est observé à partir d'environ 110 °C pour 8 phr de LI pour une T_α respective de 162 °C (mesurée par DMA). Des phénomènes de conduction interviennent donc dès les plus basses températures.

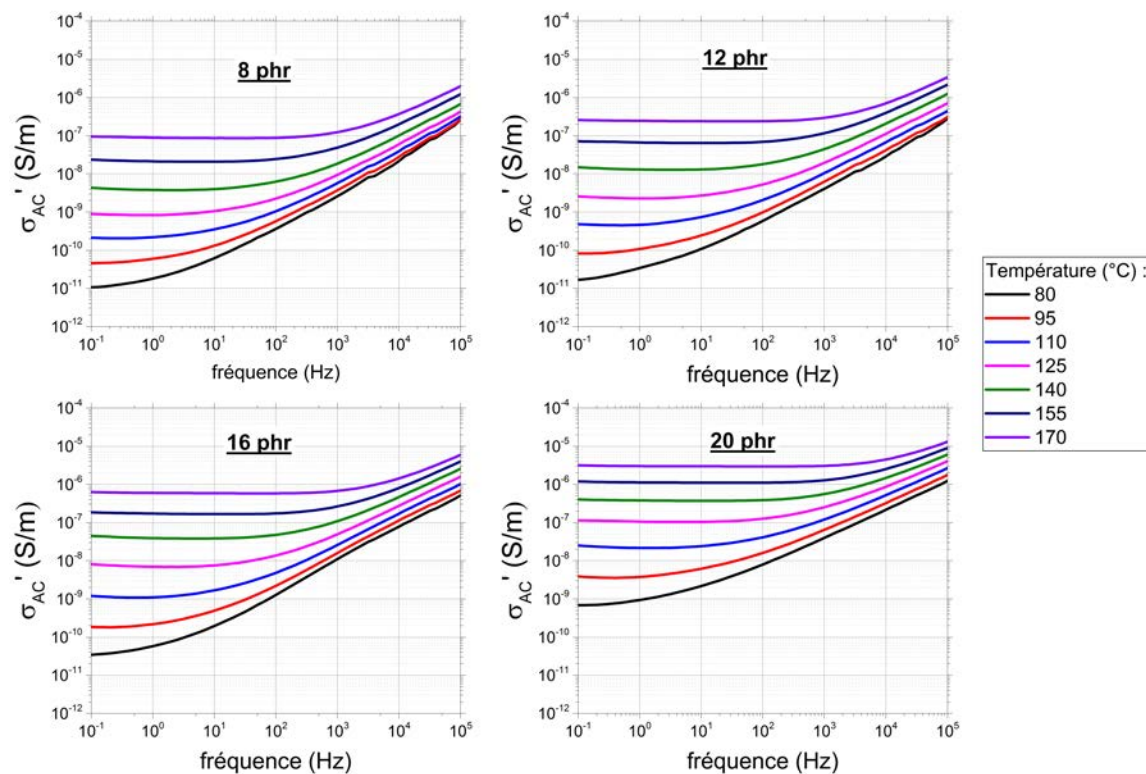


FIGURE III-28 – Tracé de la conductivité à haute température, pour différents teneurs en LI.

La conductivité DC a été relevée au plateau de conduction à basse fréquence pour chaque température de 140 à 200 °C. Le diagramme d'Arrhenius résultant de la conductivité DC est présenté Figure III-29. Une augmentation significative de la conductivité est observée sur l'ensemble de la gamme de température lorsque la teneur en LI augmente. Contrairement au système époxy/anhydride conventionnel, les courbes de conductivité en présence de LI ne semblent pas prendre la courbure d'une loi VFT. La loi VFT est caractéristique d'un mécanisme d'activation lié à la mobilité du réseau, et donc à la transition vitreuse. Il pourrait être pensé que la perte de courbure soit due à la forte température de transition vitreuse des systèmes époxy/LI, qui repousserait le comportement VFT sur une

gamme de températures plus élevées. Or la T_{α} d'un réseau époxy comprenant 20 phr de LI est de 132 °C et égale à celle du système époxy/anhydride pour lequel le comportement VFT est bien visible. Cette hypothèse n'est donc pas valable. D'autres interprétations seront proposées au cours de la discussion.

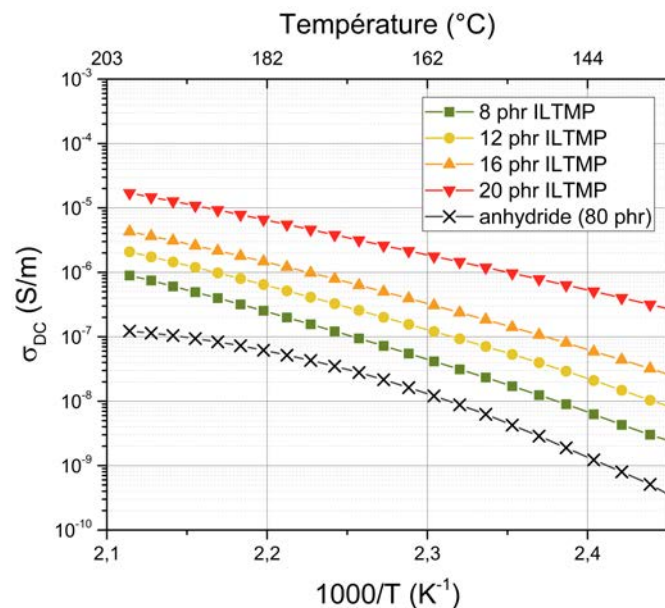


FIGURE III-29 – Diagramme d'Arrhenius de la conductivité DC.

Les paramètres de la loi VFT appliquée aux différentes formulations sont présentés en Annexe B.7. Les hautes valeurs de D (> 10), caractéristique de la déviation de la loi VFT vers une loi Arrhenius, semblent soutenir les précédentes hypothèses et indiquer un comportement arrhenien de la conductivité en présence de LI. L'écart des températures T_V par rapport aux températures de transition vitreuse respectives est bien supérieur à 50 °C, écart généralement retrouvé pour les polymères. La conduction en présence de LI semble donc suivre un mécanisme d'activation thermique. Plusieurs auteurs trouvent un comportement similaire dans le cadre de liquides ioniques ammonium, imidazolium ou phosphonium polymérisés. Ils notent un écart entre T_g et T_V supérieur à 50 °C, de l'ordre de 100 à 130 °C [202–205], mais n'expliquent pas l'origine de ce résultat. Le paramètre de fragilité m ne varie pas ou peu avec la quantité de LI (entre 14 et 18). De faible grandeur, il traduit également la perte du comportement VFT précédemment observé. De toute évidence, la mobilité du réseau ne semble pas à l'origine de la conduction ionique. La loi VFT n'est donc plus pertinente.

Le Tableau III-7 présente les résultats issus de la loi d'Arrhenius appliquée à la relaxation α et la conductivité haute température des formulations époxy/LI. Une diminution de l'énergie d'activation liée à la conductivité DC est relevée avec l'augmentation de LI. Ces valeurs supérieures à 1 eV semblent indiquer une conductivité d'origine essentiellement ionique, favorisée par la présence de LI.

De prime abord, la conductivité DC à haute température ne semble pas essentielle pour l'application (température maximale 105 °C au contact des isolants). Néanmoins, les résultats mettent en évidence un comportement des réseaux époxy /LI bien différent du système époxy /anhydride. En effet, une perte du comportement VFT est observée, attribuable à un mécanisme d'activation thermique plutôt que dépendant du volume libre et donc de la température de transition vitreuse. La compréhension de ces phénomènes semble donc essentielle et sera développée au cours de la discussion et mise en lien avec

Taux IL-TMP (phr)	σ_0 (S/m)	$E_{A-\sigma}$ (eV)
8	$7,3 \cdot 10^9$	1,49
10	$2,9 \cdot 10^9$	1,45
12	$1,2 \cdot 10^9$	1,38
16	$2,5 \cdot 10^8$	1,29
20	$3,2 \cdot 10^6$	1,06

TABLEAU III-7 – Loi Arrhenius appliquée à la relaxation α et la conductivité DC.

la conductivité DC obtenue à basse température, dont l'étude est proposée dans le paragraphe suivant.

III.5.3.2 Conductivité à basse température

La conductivité à basse température ($T < T_g$) a été mesurée sous haute tension en courant continu selon le protocole décrit chapitre II.4.3.2. Les courants d'absorption à 40 °C sous haute tension en courant continu sont présentés Figure III-30 pour 1,5 et 3 kV/mm. Une augmentation du courant au plateau est observée avec l'augmentation de la teneur en LI, soit une augmentation d'une décade entre 10 et 20 phr (d'environ $1 \cdot 10^{-11}$ à $1 \cdot 10^{-10}$ A pour 1,5 kV/mm). Ces courants sont bien supérieurs à la référence époxy/anhydride pour laquelle des courants proche de $2 \cdot 10^{-13}$ A sont relevés au plateau.

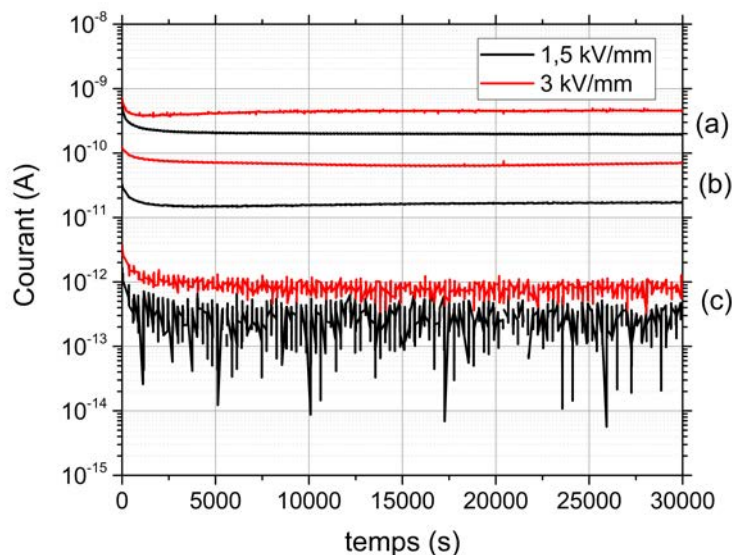


FIGURE III-30 – Courant d'absorption à 40 °C pour 1,5 et 3 kV/mm pour (a) 20 phr IL-TMP, (b) 10 phr IL-TMP, (c) 80 phr d'anhydride.

Les densités de courant et conductivités DC correspondantes sont reportées dans le Tableau III-8. Une augmentation de conductivité de deux à trois décades par rapport au système référence est rapportée pour 10 à 20 phr de LI, avec une conductivité maximale relevée à $1,1 \cdot 10^{-13}$ S/m à 40 °C avec 20 phr de LI (contre $1,8 \cdot 10^{-16}$ S/m pour le système référence époxy/anhydride).

La dépendance en température du système époxy/LI (10 phr) présentée Figure III-31 est plus importante que pour le système époxy/anhydride, avec un écart de l'ordre

	1,5 kV/mm		3 kV/mm	
	J $A.m^{-2}$	σ_{DC} S/m	J $A.m^{-2}$	σ_{DC} S/m
10	$1,0.10^{-8}$	$7,7.10^{-15}$	$4,0.10^{-8}$	$1,5.10^{-14}$
20	$1,2.10^{-7}$	$9,1.10^{-14}$	$2,7.10^{-7}$	$1,1.10^{-13}$
anhydride (80 phr)	$1,6.10^{-10}$	$1,2.10^{-16}$	$4,7.10^{-10}$	$1,8.10^{-16}$

TABLEAU III-8 – Densité de courant J et conductivité DC à 40 °C pour 10 et 20 phr de LI comparées au système référence époxy/anhydride.

de deux décades à 40 °C (respectivement $1,5.10^{-14}$ contre $1,77.10^{-16}$ S/m), et supérieur à deux décades à 80 °C ($2,45.10^{-12}$ contre $8,69.10^{-15}$ S/m). Des énergies d'activation de 1,21 eV pour 10 phr IL-TMP, et 0,93 eV pour 80 phr d'anhydride ont été calculées par la loi d'Arrhenius. Des précautions restent à prendre sur l'exploitation de ces énergies évaluées pour seulement 3 températures.

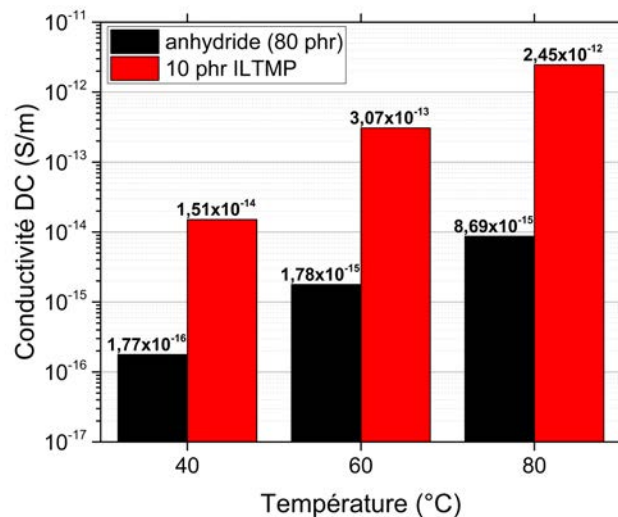


FIGURE III-31 – Dépendance en température de la conductivité DC pour des systèmes époxy/LI et époxy/anhydride, à 3 kV/mm.

Ces mesures démontrent l'apport du LI sur la conductivité dès les plus faibles températures. Cette information est particulièrement importante pour l'application industrielle, la température au sein des postes sous enveloppe métallique excédant rarement 90 °C en service. L'énergie d'activation supérieure à 1 semble indiquer un mécanisme de conduction ionique pour les formulations avec LI dans la gamme 40-80 °C.

III.5.4 Discussion

Un réseau époxy optimal est obtenu par homopolymérisation anionique pour environ 8 à 10 phr de LI, teneur pour laquelle une enthalpie de réaction (DSC) et une température de relaxation α (DMA) maximales ont été relevées. Les analyses RMN confirment les hypothèses des mécanismes proposées dans la littérature, avec un amorçage provoqué par l'anion phosphinate, et le positionnement du cation phosphonium en contre-ion de l'O⁻ généré par l'ouverture de cycle. Ce dernier suit la propagation jusqu'à consommation complète des groupements époxy. Les réseaux obtenus présentent de fortes densités

de réticulation qui semblent diminuer en présence d'un excès de LI (16 et 20 phr IL-TMP). Elles s'accompagnent d'une diminution de la température de relaxation α et de l'apparition d'une séparation de phase, avec une phase minoritaire supposée riche en LI.

Différentes manifestations diélectriques liées aux modes de relaxations des réseaux époxy/LI ont été relevées :

- Une augmentation de la mobilité des chaînes participant au processus de relaxation α est observée avec l'augmentation du taux de LI. Ce comportement est la conséquence directe d'un effet plastifiant du LI en excès (< 10 phr) ne participant pas à la polymérisation (observé en DMA).
- L'activation du mode de relaxation β semble être légèrement facilitée par la présence de LI. Un encombrement stérique du LI pourrait favoriser localement l'orientation des dipôles latéraux (-OH) dans le sens du champ. Les dipôles P=O du LI pourraient également contribuer à ce mode.
- Le mode de relaxation ψ s'apparente à un mode de type β . Afin d'enrichir la discussion, des analyses infrarouges (FTIR-ATR) ont été réalisées dans la zone d'apparition des hydroxyles et liaisons hydrogène (entre 3000 et 3700 cm^{-1}). Le spectre infrarouge proposé Figure III-32 met en évidence plusieurs populations de groupements hydroxyle. En effet, une contribution supplémentaire semble apparaître à 3300 cm^{-1} lorsque la quantité de LI augmente. L'implication des groupements -OH du réseau époxy dans des interactions avec le LI pourrait être à l'origine de ce pic d'absorption [206]. L'implication des hydroxyles n'est cependant pas triviale puisque le pic d'absorption est également observé pour le LI seul. Il pourrait donc également être attribué à des interactions cation/anion intrinsèques au LI. Ces pistes ne permettent néanmoins pas de conclure, et n'indiquent de toute évidence pas si ces interactions se situent en volume ou à l'interface de la phase minoritaire observée au MET (Figure III-15). Aucun lien concret n'est donc réellement établi entre la séparation de phase et la relaxation ψ . L'étude d'un système époxy /LI à base d'un prépolymère DGEBA pur ($n = 0$), ne possédant pas de groupement hydroxyle dans sa structure, pourrait aider à la compréhension et indiquer si ces groupements et leurs interactions sont réellement impliqués dans la relaxation.

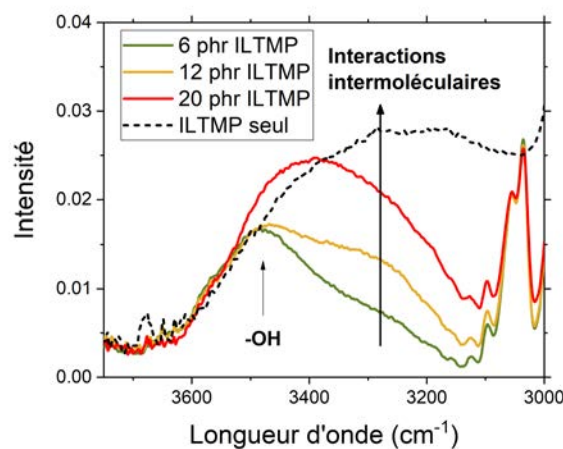


FIGURE III-32 – Spectre FTIR de la zone de contribution des groupements hydroxyle.

L'analyse des plateaux de conduction à basse fréquence a mis en évidence l'intervention de phénomènes de conduction à faible température, jusqu'à 50 °C en dessous de

la température de relaxation α . Les systèmes époxy/LI ne semblent pas suivre le comportement VFT traditionnellement attendu des polymères. Un mécanisme d'activation thermique est donc privilégié, contrairement au système époxy/anhydride pour lequel un mécanisme d'activation lié au volume libre intervient. L'identification du porteur de charge est particulièrement complexe :

- Il pourrait être pensé que les cations et anions du LI contribuent directement à la conduction. Or, comme l'illustre la Figure III-33, le LI semble trop volumineux pour se déplacer au sein du réseau tridimensionnel majoritaire composé de DGEBA initialement pur ($n=0$). En effet, la masse molaire du cation et de l'anion sont respectivement de 483 et 289 $g.mol^{-1}$, soit du même ordre de grandeur que celle du prépolymère époxy (340 $g.mol^{-1}$ pour un prépolymère DGEBA pur), et bien plus élevée que la masse moyenne calculée entre nœuds de réticulation (environ 80 à 100 $g.mol^{-1}$).
- Une conduction protonique paraît probable et favorisée par la présence de groupements -OH et potentiellement de nouvelles liaisons hydrogène [149, 207], mises en évidence par analyse FTIR (Figure III-32). L'étude à partir d'un prépolymère DGEBA pur ($n = 0$), ne disposant pas de groupement hydroxyle dans sa structure chimique permettrait de conclure sur l'amplitude de cette contribution.
- La présence d'impuretés ioniques (par exemple Na^+ ou Cl^-) suite à la synthèse du prépolymère ou du LI pourrait également contribuer à la conduction [147, 148].

Le LI ne serait donc pas directement impliqué dans la conduction, mais agirait comme promoteur des mécanismes par : (i) *effet plastifiant et augmentation de mobilité du réseau au cours de la relaxation α et aux températures supérieures*; (ii) *orientation des interactions ioniques du LI dans le sens du champ*, privilégiant dans un sens la migration des ions réellement impliqués dans la conduction.

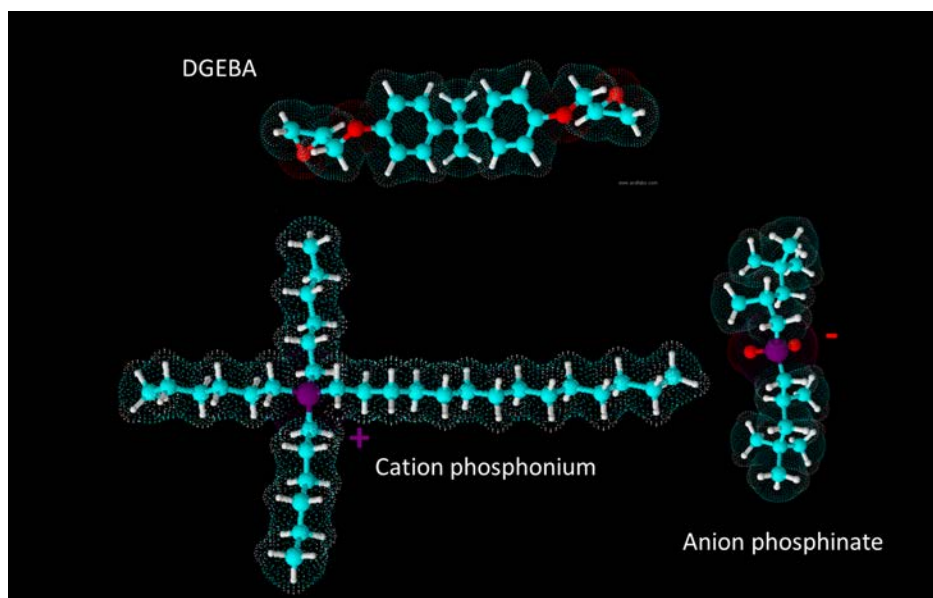


FIGURE III-33 – Représentation 3D de la molécule DGEBA ($n=0$) et du couple cation/anion du LI.

La diminution du caractère coopératif des chaînes macromoléculaires se traduit par une faible valeur de l'indice de fragilité m (pour la relaxation α ou la conductivité à haute température). Dans le cas de la conductivité, la signification de l'indice m peut se rapporter au mécanisme de solvation-désolvation au cours duquel la relaxation des chaînes macromoléculaires est nécessaire pour qu'un ion migre et contribue à la conduction (voir

I.2.1.2.b). Les phénomènes de coopérativité décrits par Angell *et al.* s'appuient sur la présence ou non d'interactions inter- et intra-moléculaires. La coopérativité au sein d'un système dénué d'interaction serait limitée, et décrit comme "résistant" (indice m faible). A l'inverse, un système comprenant de nombreuses interactions sera décrit comme "fragile" [208]. L'application de ce raisonnement aux systèmes époxy/LI semble limitée. En effet, différents types d'interactions semblent présents au sein des systèmes époxy/LI et n'expliquent donc pas la faible valeur de l'indice m . De plus, les LIs semblent favoriser de nouvelles interactions, ce qui à nouveau ne va pas dans le sens du raisonnement d'Angell. En revanche, la masse entre nœuds est quasiment invariante avec la concentration en LI, tout comme l'indice de fragilité. Une hypothèse serait, qu'en présence de fortes densités de réticulation, les interactions ne soient plus réellement un facteur déterminant de la coopérativité. En d'autres termes, la coopérativité pourrait perdre de son sens dans le cadre de réseaux polymères à forte densité de réticulation.

III.5.5 Conclusions

Les réseaux époxy/LI apparaissent comme des matériaux prometteurs pour la réduction de l'accumulation de charge au sein d'isolant. Ils présentent l'intérêt d'atteindre des conductivités intéressantes pour des températures de transition vitreuse élevée (de l'ordre de 150 °C). L'apport est perceptible à partir de températures bien inférieures à la transition vitreuse, avec une conductivité à 40 °C de l'ordre de 10^{-14} S/m pour 10 phr IL-TMP contre 10^{-16} S/m pour la référence époxy/anhydride. Bien que les porteurs de charges ne soient pas clairement identifiés, l'amélioration semble essentiellement d'origine ionique. Un mécanisme d'activation thermique a en revanche été mis en évidence. Le point faible de ces systèmes réside dans l'incompréhension partielle de leur comportement, et notamment leur instabilité suite à l'application d'un traitement thermique.

III.6 Influence d'un traitement thermique

Dans le cadre du développement du protocole de cuisson, l'ajout d'un palier de température à 200 °C suite au protocole de cuisson basique a été proposé. Curieusement, l'application de ce traitement thermique supplémentaire à haute température (200 °C pendant 2 h) a mis en évidence l'apparition d'objets initialement non identifiés, visibles à l'œil nu. Ce qui semblait s'identifier à la croissance de bulles au sein du matériau s'avère en réalité plus complexe. L'observation des objets par microscopie optique montre clairement des formes géométriques angulaires, plus proches d'une structure cristalline que de simples bulles. Pour une meilleure compréhension de ces systèmes, il est donc intéressant de traiter l'influence d'un traitement thermique sur la morphologie, la microstructure et le comportement diélectrique résultant de systèmes époxy/LI. L'observation de la microstructure a été effectuée par microscopie électronique à balayage et microscopie optique (III.6.1). La stabilité en température du matériau en fonction du taux de LI a été étudiée au paragraphe III.6.2 par analyse thermogravimétrique (ATG). Enfin, l'influence sur le comportement diélectrique a été étudiée (III.6.3).

III.6.1 Influence sur la morphologie

L'apparition d'objets a été mise en évidence lors de l'application d'un traitement thermique à 200 °C pendant 2h (suite au procédé de cuisson initial présenté chapitre II.2). Les clichés de microscopie optique proposés sur la Figure III-34 montrent des objets de

forme angulaire, d'une taille variable d'environ 100 μm , et répartis de manière homogène en volume. La réponse de ces objets en lumière polarisée semble indiquer une structure cristalline. L'isolation d'un objet par découpe au scalpel n'a pu aboutir pour mettre en évidence une structure cristalline par diffraction des rayons X (tentative réalisée à l'Institut des Sciences Analytiques de Lyon). Seule une contribution de la phase amorphe est apparue lors de l'analyse d'un échantillon brut. L'isolation d'un objet (qui nécessiterait en contre-partie une préparation plus longue, plus complexe et plus coûteuse) pourrait améliorer la qualité de l'analyse et permettre d'évaluer une structure cristalline. De même, aucun pic de fusion/cristallisation n'a été observé par analyse DSC sur la gamme de température de -50 à 200 $^{\circ}\text{C}$. En revanche, une modification de certains objets est clairement observée au microscope optique lorsqu'une rampe de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 20 et 250 $^{\circ}\text{C}$ est appliquée (voir Annexe B.9).

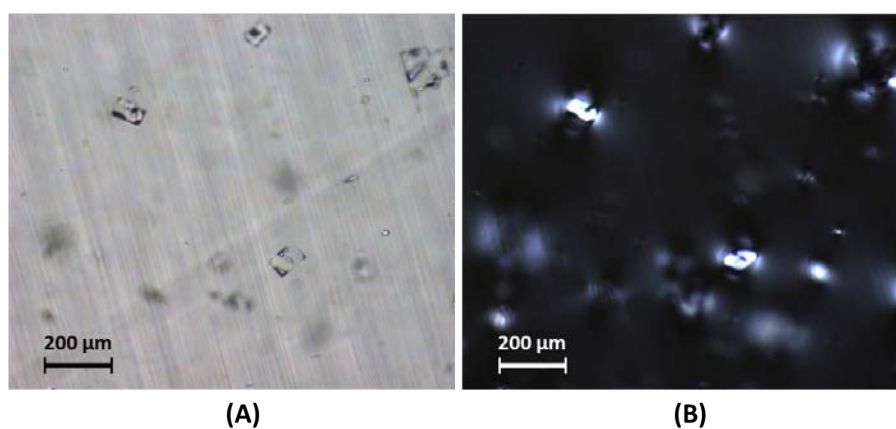


FIGURE III-34 – Observation de cristaux après traitement thermique à 200 $^{\circ}\text{C}$ pendant 2h, pour 10 phr de LI, en lumière non polarisée (A) et lumière polarisée (B).

Des observations par microscopie électronique à balayage en électrons secondaires (SEM) ont été réalisées après fracture à froid sur des systèmes époxy contenant 10 phr de IL-TMP. Les clichés avant et après traitement thermique sont présentés Figure III-35. Ce qui s'apparente avant traitement à une dispersion homogène du LI au sein de la matrice (Figure III-35 (A)) se transforme après traitement en objets massifs de plusieurs dizaines voire centaines de microns (Figure III-35 (B)). Ces zones semblent bien plus sensibles à la déformation que la matrice, et se retrouvent étirées après la fracturation. Des formes filamentaires ont également été observées et sont présentées en Annexe B.8. Les mêmes structures ont été relevées pour 20 phr de LI. Des analyses EDX ont été effectuées afin d'estimer si la concentration de LI était plus importante au sein des objets, mais aucune de ces analyses n'a pu démontrer une plus forte teneur en phosphore au sein de ces objets.

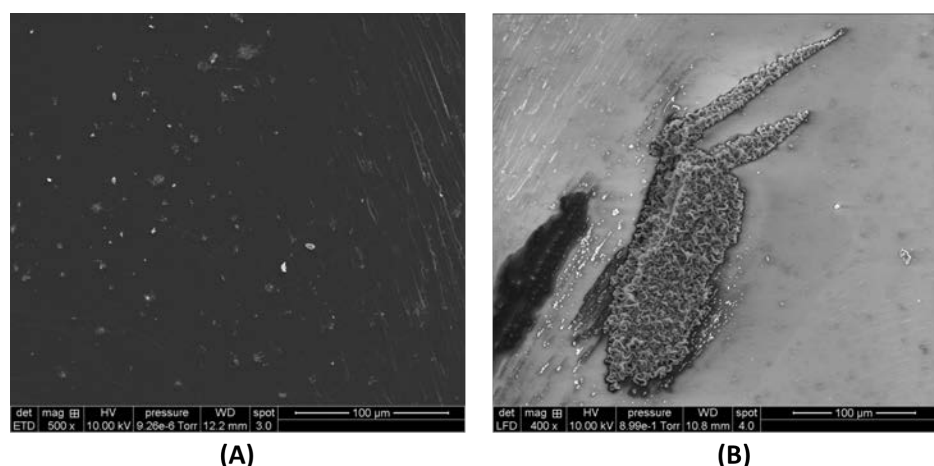


FIGURE III-35 – Observations au SEM avant (A) et après (B) traitement thermique pendant 2h à 200 °C, pour 10 phr IL-TMP.

III.6.2 Stabilité thermique

La stabilité thermique des formulations a été évaluée sur un appareil TGA Q500 de TA Instrument, à 20 °C/min entre 25 et 700 °C, sous flux d'azote N₂.

La Figure III-36 présente les courbes de perte de masse et la dérivée associée en fonction de la température (à 20 °C/min). Une amélioration de la stabilité thermique par rapport au système époxy/anhydride est rapportée pour les faibles teneurs en LI, avec une température de dégradation de 430 °C pour le réseau époxy contenant 8 phr de LI contre 392 °C pour le système référence époxy/anhydride. Deux étapes de dégradation sont observées pour les fortes teneurs en LI (> 8 phr). La première intervenant entre 300 et 400 °C coïncide avec la courbe de dégradation de l'IL-TMP seul. Elle semble donc correspondre à la dégradation thermique du LI laissé libre dans le réseau pour des taux supérieurs à 10 phr. La seconde dégradation est associée au réseau époxy homopolymérisé.

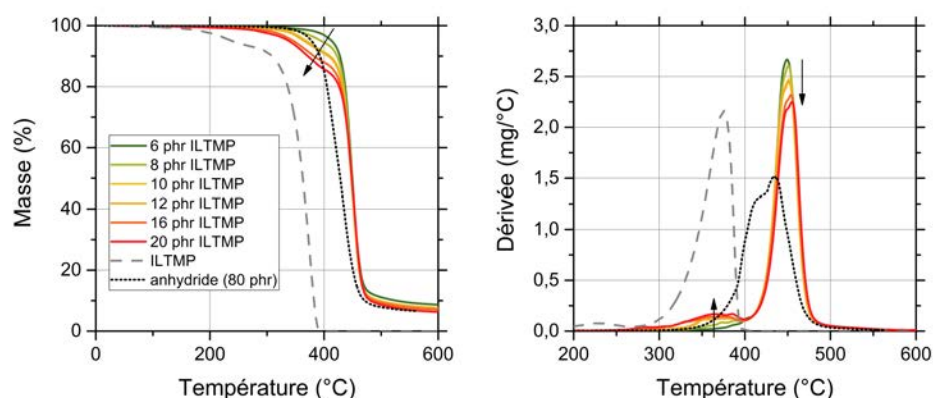


FIGURE III-36 – Analyse thermogravimétrique de systèmes époxy/IL-TMP pour différents taux de LI.

La température de dégradation du LI est élevée et supérieure à 300 °C. Cette dégradation n'est pas à l'origine de l'apparition des objets. En revanche, elle est probablement significative de l'agglomération du LI en excès, précédemment identifiée par une hétéro-

généité du réseau et une séparation de phase pour les fortes concentrations (III.4).

III.6.3 Influence sur les propriétés diélectriques

III.6.3.1 Comportement diélectrique général après recuit

L'influence du recuit et de l'apparition des structures supposées cristallines sur le comportement diélectrique a été évaluée par spectroscopie diélectrique. La Figure III-37 présente la permittivité relative et les pertes diélectriques en fonction de la température pour deux rampes en température successives de -100 °C à 200 °C . Une augmentation significative des pertes entre la première et la seconde rampe est observée entre -50 et 125 °C . Ces pertes augmentent avec l'augmentation de la teneur en LI. Différents phénomènes se cachent sous la courbe de pertes et seront traités ultérieurement. Une augmentation forte de permittivité entre la première et la seconde montée en température est observée pour 20 phr de LI. La permittivité pour les taux inférieurs en LI ne semble pas affectée.

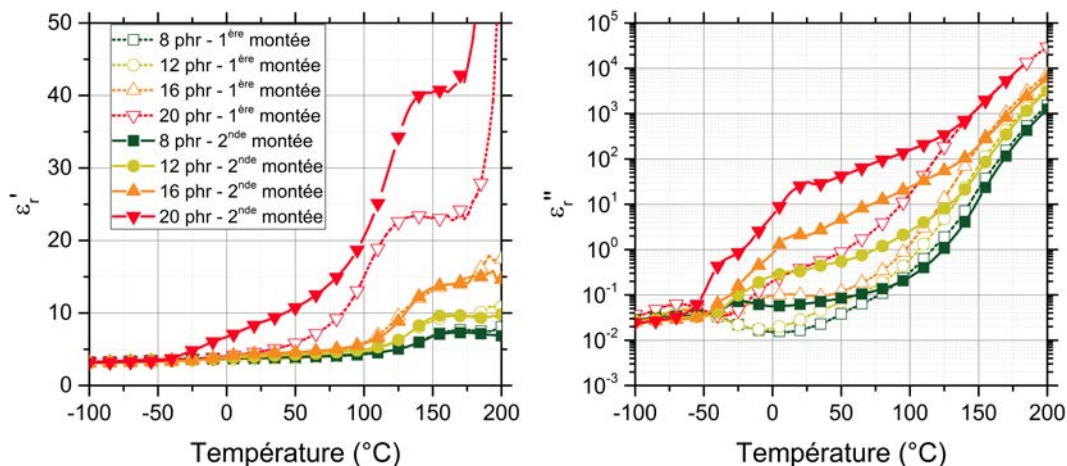


FIGURE III-37 – Comparaison de la permittivité et des pertes diélectriques en première et seconde montée en température, pour différents taux de LI ($f = 10\text{ Hz}$).

L'absence de relaxation visible dans le spectre rend son analyse complexe sur une grande gamme de température. Il est néanmoins possible d'en extraire des informations à basse température dans la zone de relaxation β , et à haute température dans la zone de conduction.

L'observation dans la gamme de température du mode de relaxation β est proposée Figure III-38 pour 10 et 20 phr, à différentes fréquences. Le mode de relaxation β est moins visible au cours de la seconde montée en température que ce soit pour 10 ou 20 phr. En revanche, une nouvelle relaxation apparaît pour 10 phr IL-TMP, semblable au mode ψ précédemment étudié (voir III.5.2.3). L'analyse des temps de relaxation pour 10 phr a pu définir des énergies d'activation similaire, de 0,65 et 0,66 eV respectivement calculées pour les modes β et ψ . Ces valeurs sont proches des énergies calculées avant traitement thermique (0,67 eV pour le mode ψ , avec 16 phr IL-TMP). Leur origine pourrait donc être identique, à savoir la sollicitation des groupements hydroxyle et la formation de nouvelles liaisons hydrogène. Le mode de relaxation β semble complètement disparaître pour 20 phr IL-TMP et laisser place à une relaxation à plus haute température (pic de -50 à 0 °C). Elle est

néanmoins difficilement identifiable. Les précédents chapitres (III.5) ont pu montrer que la relaxation ψ gagnait en intensité avec l'augmentation en LI. L'attribution du pic à une relaxation ψ pour 20 phr de LI serait donc à privilégier.

Un nouveau mécanisme (χ) est visible sur la Figure III-38 à environ 30 °C pour des concentrations supérieures à 10 phr. Ce phénomène χ semble indépendant de la fréquence. La littérature a pu montrer que les transitions de phase de premier ordre type fusion/cristallisation pouvaient être indépendantes de la fréquence [209–211]. Ce mécanisme pourrait donc correspondre à la manifestation diélectrique du changement d'état (fusion/cristallisation) des cristaux précédemment observés.

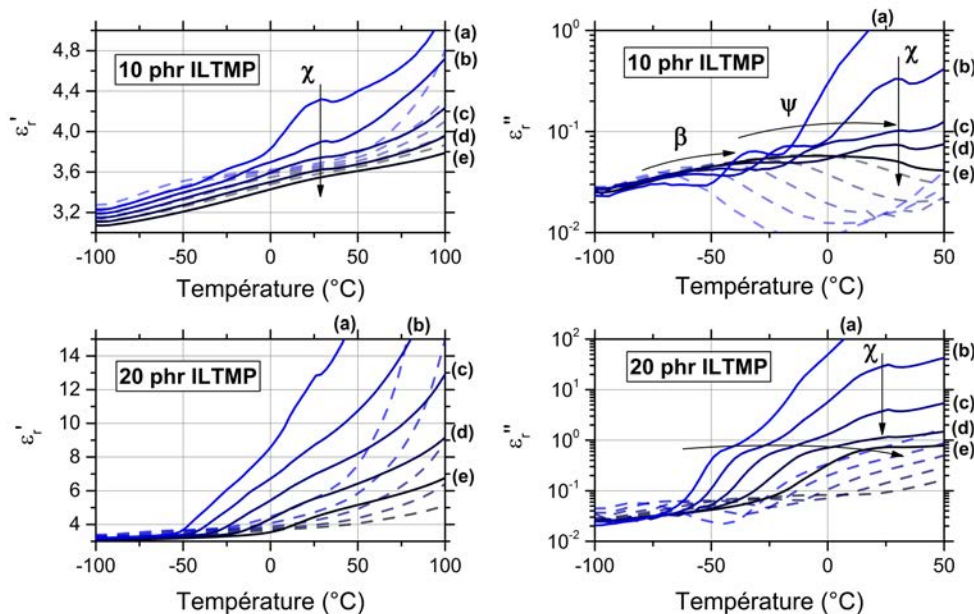


FIGURE III-38 – Comparaison de la permittivité et des pertes diélectriques dans la zone de relaxation β en première montée (traits pointillés) et seconde montée en température (trait plein), à 1 Hz (a), 10 Hz (b), 0,1 kHz (c), 1 kHz (d) et 10 kHz (e) (augmentation de la fréquence dans le sens des flèches).

III.6.3.2 Influence du recuit sur la conductivité DC

Les Figures III-37 et III-38 ont montré que le traitement thermique a un impact considérable sur les pertes diélectriques entre 50 et 100 °C. Cette augmentation des pertes semble être la conséquence de phénomènes de conduction intervenant dès les plus faibles températures. La partie réelle de la conductivité AC au cours de la seconde montée en température (comparée à la première) est présentée Figure III-39, pour différentes températures de -10 à 140 °C. Le plateau de conduction DC à basse fréquence est visible dès 20 °C pour 10 phr IL-TMP alors qu'il n'apparaissait qu'à partir de 80 °C lors de la première montée en température. La température d'apparition du plateau semble diminuer lorsque la teneur en LI diminue : le plateau est visible dès -10 °C pour 20 phr IL-TMP. L'épaule observée à 10³ Hz pour -10 °C correspond à la relaxation (ψ et/ou β) précédemment observée Figure III-38 au niveau des pertes diélectriques. La conductivité au plateau augmente lorsque la teneur en LI augmente, de 10⁻⁸ à 10⁻⁷ S/m à 140 °C pour respectivement 10 et 20 phr de LI.

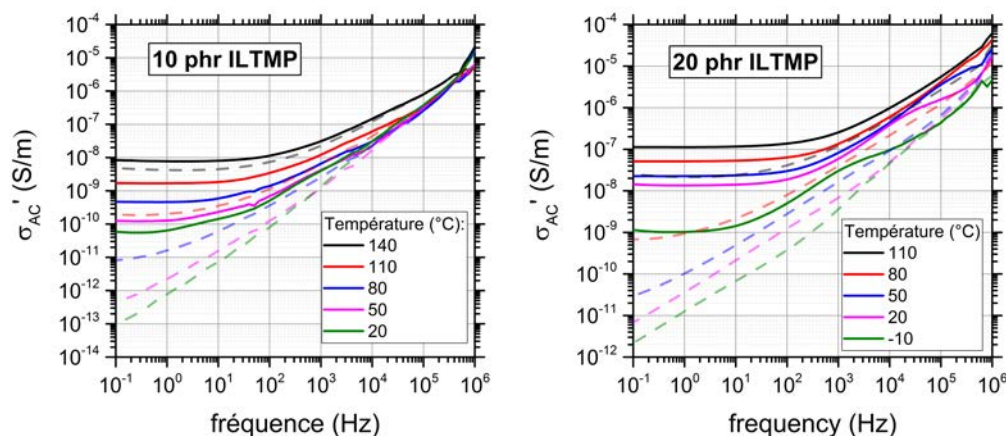


FIGURE III-39 – Comparaison de la conductivité en première montée (traits pointillés) et seconde montée en température (traits pleins) pour 10 et 20 phr de LI, à différentes températures.

III.6.4 Discussion

L'application de la post-cuisson au delà de la température de transition vitreuse (à hauteur de 200 °C) affecte significativement la microstructure et le comportement des systèmes époxy/LI. La présence de cristaux est observée par microscopie optique, et semble se manifester en spectroscopie diélectrique par un mécanisme χ indépendant de la fréquence. Les observations SEM suite à la fracturation à froid démontre que les cristaux sont plus sensibles à la déformation que la matrice, et disposeraient potentiellement d'une température de transition vitreuse plus faible. Les cristaux ne semblent pas plus nombreux lorsque la concentration en LI augmente. Deux pistes sont proposées quant à la nature de ces cristaux :

- La cristallisation des LIs a déjà été rapportée dans la littérature [212–214]. Weiss *et al.* ont étudié la cristallisation de LI disposant d'un cation quaternaire phosphonium comportant trois chaînes alkyles identiques [214]. Il rapportent les températures de fusion de 30 à 120 °C pour des phosphonium à trois chaînes de C₁₀ à C₁₄. Les auteurs proposent une organisation lamellaire des chaînes phosphonium (phase smectique). Le phosphonium trihexyl(tétradécyle) n'est pas traité dans l'étude. Bien que les températures de fusion soient compatibles avec le mécanisme χ , le trihexyl(tétradécyle) est constitué de trois chaînes C₆ et d'une chaîne C₁₄, qui ne semblent a priori pas favorables à la cristallisation [215].
- Le monomère diglycidylether de bisphénol A ($n = 0$) est connu pour cristalliser [216–218]. Sa température de fusion est d'environ 42 °C. Cette température est proche de celle du mécanisme χ . Le traitement thermique supérieur à la température de transition vitreuse pourrait provoquer une réorganisation des chaînes DGEBA sous la forme de structures cristallines. Morgan *et al.* observent des cristaux DGEBA sous forme de plaquettes carrées, similaires aux objets présentés Figure III-34. Les précédents chapitres ont mis en évidence une augmentation de la mobilité des chaînes et groupements polaires en présence de LI. La réorganisation des chaînes sous forme cristalline nécessite une liberté de mouvement des chaînes que le LI semble donc capable de lui accorder. Une température de transition vitreuse plus faible des éléments de chaînes potentiellement inclus dans le cristal expliquerait également la plus forte sensibilité à la déformation présente dans ces zones. L'isolation précise

de ces objets pourrait apporter davantage d'information, à travers notamment la mesure de leur température de transition vitreuse et leur température de fusion.

Lors de la seconde montée en température par spectroscopie diélectrique, un plateau de conduction apparaît à plus basse température qu'au cours de la première montée. Le diagramme d'Arrhenius de la conductivité DC déterminée au plateau à basse fréquence est présenté Figure III-40 pour différentes concentrations en LI. Le plateau semble être observé dès la température du supposé changement d'état (fusion). Deux mécanismes de conduction apparaissent pour 12, 16 et 20 phr.

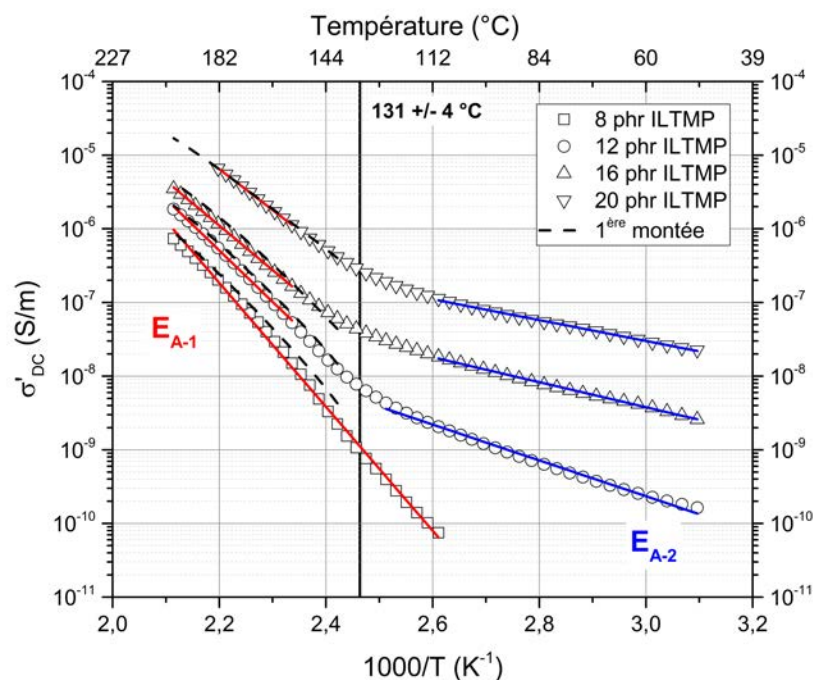


FIGURE III-40 – Diagramme d'Arrhenius de la conductivité DC pour la seconde montée en température.

Les énergies d'activation associées (respectivement E_{A-1} et E_{A-2} à haute et basse température) ont été calculées par la loi d'Arrhenius et rapportées dans le Tableau III-9. La température de rupture de pente, en moyenne de 131 °C, ne semble pas varier avec la proportion en LI. Le comportement de la conduction à haute température est identique à celui étudié au cours de la première montée. Les énergies d'activation sont du même ordre de grandeur, et diminuent lorsque la concentration en LI augmente. En revanche, l'énergie d'activation à basse température est inférieure à 1, et ne permet donc pas de conclure sur une origine ionique ou électronique de la conduction. L'énergie d'activation à basse température diminue également avec la quantité de LI, de 0,48 à 0,28 eV pour respectivement 12 et 20 phr de LI, soit respectivement 47 et 27 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Des énergies d'activation de l'ordre de 30 à 60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ont été déterminées dans la littérature pour la conduction intrinsèque de LI à base phosphonium [205, 219]. De plus, une énergie d'activation de 0,36 eV a été déterminée entre 30 et 60 °C pour le LI seul. Les courbes d'impédance et l'application de la loi Arrhenius sont données en Annexe B.10. Ce mécanisme de conduction pourrait correspondre à une conduction ionique du LI en excès, intervenant dans la phase "cristalline" au delà de son point de fusion.

Taux IL-TMP (phr)	E_{A-1} (eV)	E_{A-2} (eV)
8	1,67	-
12	1,38	0,48
16	1,20	0,34
20	1,10	0,28

TABLEAU III-9 – Énergies d'activation (loi d'Arrhenius) à haute (E_{A-1}) et basse (E_{A-2}) température.

III.6.5 Conclusion

L'application d'un recuit à haute température provoque une réorganisation interne des réseaux époxy/LI avec l'apparition de supposés cristaux répartis de manière homogène dans le volume. La cristallisation du prépolymère semble être la piste à privilégier. Le traitement thermique affecte également les propriétés diélectriques, avec l'apparition d'un mécanisme indépendant de la fréquence, et d'un processus de conduction à basse température. Ce dernier semble se rapprocher de la conduction du liquide ionique à travers la structure cristalline liquide au delà de son point de fusion. Ces phénomènes ne sont néanmoins pas simples à appréhender, et les quelques preuves apportées au cours de ce chapitre ne répondent pas de manière claire et évidente aux interrogations qu'ils suscitent.

L'influence d'un traitement thermique ne semble pas être une problématique dans le cadre d'une application d'isolant de PSEM. En effet, la permittivité relative entre 50 et 105 °C (températures d'utilisation de l'isolant solide) n'est affectée qu'au delà de 16 phr IL-TMP. Les pertes sont en revanche augmentées mais permettent d'atteindre de plus hautes conductivités à basse température. A l'inverse, le recuit n'affecte pas les pertes diélectriques pour de faibles quantités de LI c'est à dire ne conduisant pas à un excès de LI résiduel dans le réseau (8-10 phr). Une étude du vieillissement sous tension et en température sera toutefois intéressante et indispensable à mener.

III.7 Conclusions du chapitre

Les réseaux époxy/LI sont de nouveaux systèmes dont la compréhension n'est pas encore entière. Ce chapitre a pu contribuer aux précédentes recherches, par la confirmation du mécanisme d'amorçage anionique de la polymérisation. La polymérisation anionique des polyépoxydes est connue depuis plusieurs dizaines d'années, mais ne semble pas avoir été exploitée sans durcisseur. L'homopolymérisation anionique du prépolymère par le LI génère un réseau à forte densité de réticulation et une température de transition vitreuse élevée. La température de transition vitreuse est néanmoins affectée par la plastification en présence d'un excès de LI, qui tend également à augmenter la masse entre nœuds de réticulation et provoquer à terme la création d'une microstructure biphasée (pour les fortes teneurs). La conductivité des systèmes époxy/LI est particulièrement élevée en rapport à leur haute température de transition vitreuse. L'apparition d'une conduction DC suivant un mécanisme d'activation thermique pour des températures inférieures à la T_g semble particulièrement innovante vis à vis de la littérature. Les mesures de conductivité de 40 à 80 °C démontrent le potentiel des LIs pour une application d'isolation sous haute tension en courant continu : la conductivité DC est augmentée tout en maintenant le caractère isolant.

La compacité du réseau époxy/LI se traduit par un comportement fragile qui peut rendre complexe son utilisation dans le cadre d'une application d'isolant pour PSEM. De plus, l'étude de l'influence d'un post-traitement thermique démontre une instabilité structurale suite au protocole de cuisson initial, avec l'apparition de structures cristallines. La nature de ces cristaux reste toujours indéterminée même si la cristallisation des segments DGEBA est la piste privilégiée. Une isolation précise (mais complexe) des cristaux pourrait faciliter leur analyse par diffraction des rayons x, infrarouge ou RMN. Les processus de conduction sont affectés et un nouveau mécanisme est observé à basse température. Un traitement thermique de 2h à 200 °C n'est pas identique à une simulation de vieillissement mais peut être indicatif. Une étude de vieillissement serait intéressante à mener : (i) afin d'estimer si ces phénomènes sont susceptibles d'apparaître ou non au cours du temps; (ii) et définir quel serait leur impact sur la durée de vie et le fonctionnement des PSEM.

Chapitre IV

Etude d'un polyépoxyde obtenu par polymérisation avec un anhydride et un liquide ionique

Sommaire

IV.1 Présentation des liquides ioniques	126
IV.2 Polymérisation d'un polyépoxyde par combinaison d'un durcisseur anhydride et d'un liquide ionique	127
IV.2.1 Analyse de la double polymérisation induite par la combinaison anhydride/LI	127
IV.2.2 Identification des mécanismes	128
IV.2.3 Influence de l'addition de liquide ionique sur la polymérisation d'un mélange stœchiométrique époxy/anhydride	130
IV.2.4 Conclusion	131
IV.3 Morphologie et microstructure des réseaux en présence d'anhydride et de liquide ionique	132
IV.3.1 Morphologie	132
IV.3.2 Analyse mécanique dynamique et architecture du réseau	132
IV.3.3 Influence de l'addition de liquide ionique sur un réseau stœchiométrique époxy/anhydride	136
IV.4 Propriétés diélectriques	137
IV.4.1 Comportement général	137
IV.4.2 Analyse des relaxations	139
IV.5 Discussion	144
IV.6 Conclusions du chapitre	148

Introduction

Le précédent chapitre s'intéressait à l'influence d'un LI sur la polymérisation, la morphologie et les propriétés diélectrique d'un réseau époxy/LI. La formulation de référence de l'isolant comprend une concentration stœchiométrique d'anhydride (80 phr). D'un point de vue industriel, il peut être intéressant d'envisager un retrait complet de l'anhydride, le LI pouvant s'y substituer et potentiellement répondre au cahier des charges. Toutefois, la solution comporte différentes problématiques dont l'impact final reste à estimer (temps de gel courts, séparation de phase, phénomènes de restructuration). Une autre voie serait donc d'ajouter le LI à la formulation époxy/anhydride en quantités stœchiométriques, ce qui pourrait limiter la modification du procédé de mise en œuvre industriel des mélanges. Enfin, une solution intermédiaire est de partiellement substituer l'anhydride, et d'évaluer l'incidence du ratio anhydride/LI sur la polymérisation et sur les propriétés induites par le réseau nouvellement constitué. Le présent chapitre s'intéressera donc à l'intégration de LI dans un système époxy/anhydride en quantité stœchiométrique et sous-stœchiométrique (prépolymère en excès). Dans le cas des systèmes époxy/anhydride stœchiométriques, l'influence du liquide ionique IL-TMP sera régulièrement comparée à celle du liquide ionique IL-Cl. Tous deux composés du même cation phosphonium mais d'un anion différent, la comparaison de ces deux liquides ioniques apportera davantage d'informations et de compréhension sur les rôles respectifs du cation et de l'anion dans le comportement final de ces réseaux.

Les mécanismes de polymérisation seront traités dans un premier temps par analyse DSC (IV.2). La morphologie et la microstructure des réseaux obtenus seront ensuite évaluées par DMA et microscopie TEM (IV.3). Enfin, le comportement diélectrique sera rapporté, avec une attention particulière portée sur les mécanismes de conduction, mis en lien avec les précédentes analyses (IV.4).

IV.1 Présentation des liquides ioniques

En présence d'anhydride, un liquide ionique non réactif (IL-Cl), également fourni par *Solvay*, sera régulièrement comparé au liquide ionique réactif IL-TMP décrit dans le chapitre précédent. Il est composé du même cation phosphonium quaternaire, mais dispose d'un contre-ion chlorure. Sa masse molaire est de 519 g.mol^{-1} . Les structures chimiques des liquides ioniques sont présentées et comparées Figure IV-1.

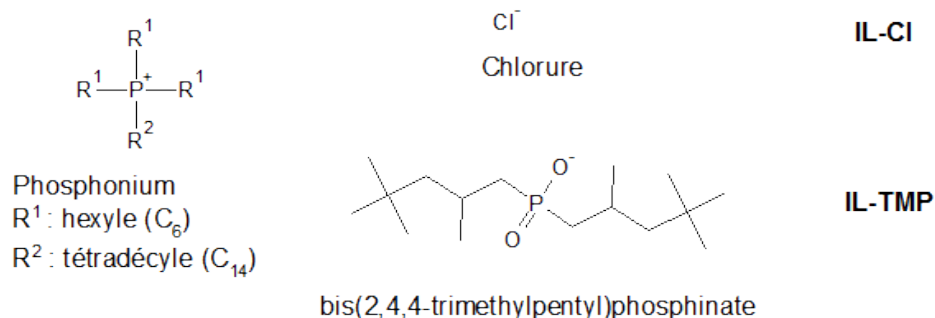


FIGURE IV-1 – Structures chimiques des liquides ioniques utilisés.

IV.2 Polymérisation d'un polyépoxyde par combinaison d'un durcisseur anhydride et d'un liquide ionique

L'influence de la combinaison anhydride/LI en tant que durcisseur sur la polymérisation a été étudiée par DSC selon le protocole décrit partie II.3.1. Cette étude exploitera certains résultats obtenus séparément sur les systèmes époxy/anhydride et époxy/LI présentés au cours des précédents chapitres (respectivement II.3.1 et III.2.1).

Au sein de ce chapitre, le ratio anhydride/liquide ionique sera noté $x:y$ avec x et y les quantités respectives de durcisseur anhydride et de liquide ionique exprimées en *phr* (per hundred resin, pour cent parts massiques de prépolymère époxy)

IV.2.1 Analyse de la double polymérisation induite par la combinaison anhydride/LI

La combinaison du LI (IL-TMP) avec le durcisseur anhydride en quantité stœchiométrique (80 phr) ou sous-stœchiométrique (de 0 à 80 phr) a été étudiée pour 10 phr IL-TMP. Les thermogrammes DSC présentés Figure IV-2 montrent l'apparition d'un double pic exothermique pour des quantités d'anhydride comprises entre 20 et 60 phr.

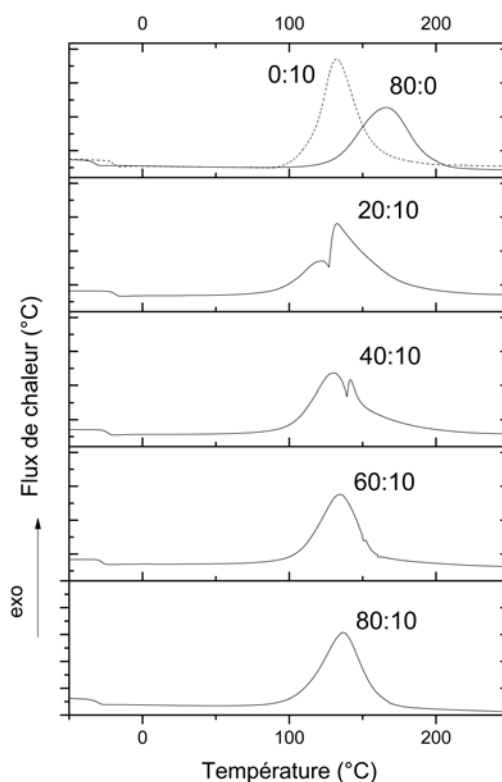


FIGURE IV-2 – Thermogrammes DSC sur les systèmes réactifs époxy/anhydride/IL-TMP pour différentes concentrations en anhydride pour 10 phr de LI (même échelle sur chaque thermogramme).

Les aires associées aux enthalpies ΔH_A et ΔH_B respectives ont été délimitées par le point d'inflexion, comme illustré sur la Figure IV-3. La superposition possible des deux

mécanismes n'a pas été prise en compte, considérant que l'erreur serait négligée par annulation mutuelle des aires dans la zone commune. De plus, la Figure II-6 montrait une décroissance forte de la chaleur dégagée en fin de réaction pour les plus faibles concentrations d'anhydride (20 et 40 phr). Les pics n'étant donc probablement pas symétriques, il paraît difficile d'envisager une modélisation fiable.

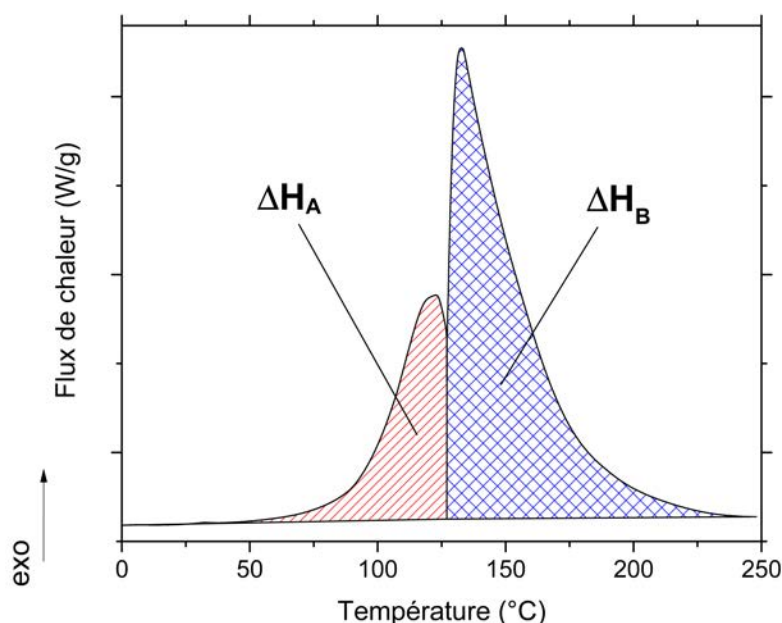


FIGURE IV-3 – Détermination des enthalpies A et B issues de la double polymérisation.

IV.2.2 Identification des mécanismes

Afin d'appréhender les mécanismes induits par la combinaison anhydride/LI avec le prépolymère époxy, les enthalpies et concentration ont été exprimées en terme de ratio molaire, selon les équations IV-1 et IV-2 (respectivement r_{LI} et r_A pour le LI et l'anhydride).

$$r_{LI} = \frac{n_{LI}}{n_E + n_A + n_{LI}} \quad (IV-1)$$

$$r_A = \frac{n_A}{n_E + n_A + n_{LI}} \quad (IV-2)$$

Avec n_E , n_A et n_{LI} les nombre de moles respectifs de prépolymère époxy, anhydride et liquide ionique.

Le Tableau IV-1 répertorie les températures et enthalpies correspondantes à chaque pic (respectivement ΔH_A et ΔH_B pour le premier et second pic exotherme). Une augmentation de l'enthalpie ΔH_A est observée avec le ratio molaire croissant d'anhydride. A l'inverse, l'enthalpie ΔH_B diminue avec lorsque le ratio molaire d'anhydride augmente. les

tendance opposées sont relevées avec le ratio molaire croissant de LI : à savoir une augmentation de l'enthalpie ΔH_B et une diminution de ΔH_A . En conséquence, l'enthalpie A pourrait être associée à la copolymérisation époxy/anhydride et l'enthalpie B à l'homopolymérisation induite par le LI pour finalement générer un réseau via un mécanisme dual de polymérisation. Il a été précédemment vu qu'une homopolymérisation pouvait intervenir en complément de la copolymérisation de système époxy/anhydride en quantité sous-stœchiométrique (lorsque le prépolymère est en excès). L'homopolymérisation ne permettait pour autant pas de finaliser le réseau, et de faibles T_g étaient obtenues. Dans le cas présent, l'ajout de 10 phr de LI complète probablement le processus de cuisson par homopolymérisation anionique.

<i>anhydride:LI</i> (<i>phr:phr</i>)	r_A	r_{LI}	T_{onset} (°C)	ΔH_A (kJ/ee)	ΔH_B (kJ/ee)	T_{g2} (°C)
0:10	-	0,047	111	-	81	110
20:10	0,304	0,033	95	22	61	101
40:10	0,467	0,025	102	52	38	97
60:10	0,567	0,020	102	81	15	94
80:10	0,636	0,017	107	109	-	96
80:0	0,647	-	130	102	-	95

TABLEAU IV-1 – Températures et enthalpies caractéristiques en fonction du ratio molaire d'anhydride et de LI.

Un effet catalytique de LI pour une quantité stœchiométrique d'anhydride (80 :10) est également à retenir, avec une diminution notable de la température de début de réaction (T_{onset}), de 130 à 107 °C respectivement sans (80:0) et avec LI (80:10). Cet effet peut s'expliquer par la présence de complexes phosphonium/époxy et phosphonium/anhydride (associés par liaisons hydrogène) provoquant la formation d'espèces actives et l'accélération de la polymérisation [193]. L'enthalpie unique et proche du système référence époxy/anhydride suggère que la polymérisation, en présence de LI et d'anhydride ajouté en quantité stœchiométrique, emprunte le même mécanisme de copolymérisation, le LI n'intervenant probablement pas en tant qu'amorceur mais plutôt en tant que catalyseur des réactions. L'influence de l'ajout de LI dans un mélange époxy/anhydride stœchiométrique sera traitée en détail en IV.2.3. Les temps de gel ne semblent pas varier quelque soit le ratio anhydride/LI, de 20 à 80 phr d'anhydride pour 10 phr de LI (C.1). Ils restent cependant intermédiaires entre ceux obtenus pour les systèmes époxy/anhydride et époxy/LI.

Dans le but de renforcer l'attribution des enthalpies, les données provenant des polymérisations époxy/anhydride (Tableau II-4) et époxy/LI (III.2.1) ont été superposées aux résultats issus de la combinaison époxy/anhydride/LI (Tableau IV-1). La Figure IV-4 présente les enthalpies ΔH_A et ΔH_B en fonction des ratios molaires en anhydride et LI pour chaque formulation. La superposition des enthalpies semble quasi-parfaite et suit dans les deux cas une pente commune avec les données relevées précédemment pour les systèmes époxy/anhydride et époxy/LI. L'origine des mécanismes est donc confirmée :

- Le premier pic exothermique correspond à la copolymérisation anionique alternée avec le durcisseur anhydride.
- Le second pic est associé à l'homopolymérisation amorcée par le LI, intervenant en complément de la copolymérisation lorsque l'anhydride est présent en quantité sous-stœchiométrique.

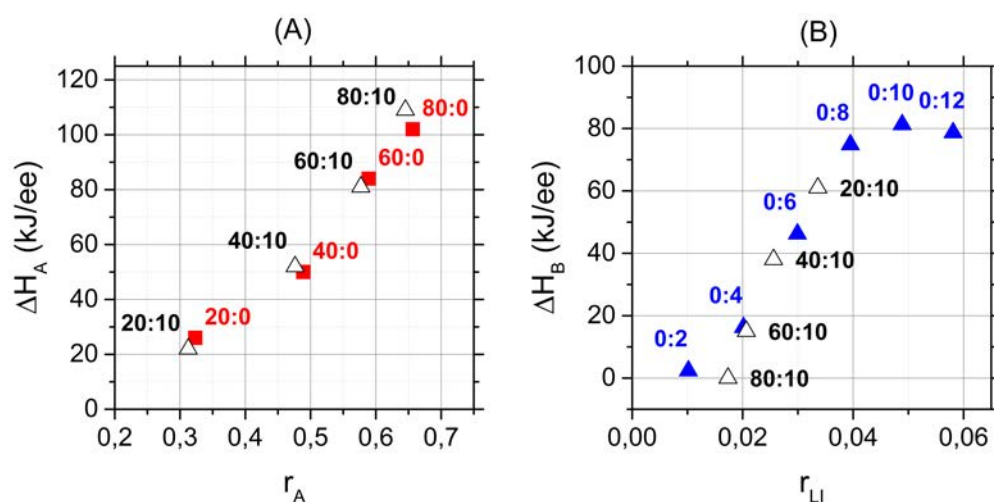


FIGURE IV-4 – (A) Enthalpies issues du premier pic en fonction du ratio molaire d'anhydride, avec et sans liquide ionique. (B) Enthalpies issues du second pic en fonction du ratio molaire de liquide ionique, avec et sans anhydride.

Lorsque l'anhydride est ajouté en quantité stœchiométrique, le LI ne semble intervenir qu'à travers un effet catalytique de la polymérisation. Cependant, cet effet et ses origines (cation ou anion) n'ont été interprétés qu'à travers la bibliographie. Il est proposé d'étudier dans la prochaine partie l'influence de la concentration et de la nature du LI (comparaison de deux LI de type phosphonium) lorsque celui-ci est ajouté à un mélange stœchiométrique époxy / anhydride.

IV.2.3 Influence de l'addition de liquide ionique sur la polymérisation d'un mélange stœchiométrique époxy/anhydride

La Figure IV-5 présente l'influence sur le pic d'enthalpie de polymérisation de l'ajout de LI au système époxy/anhydride stœchiométrique. Les données caractéristiques des thermogrammes sont répertoriées Tableau IV-2 et comparées à l'ajout d'un autre liquide ionique, disposant du même cation : le chlorure de phosphonium trihexyl(tétradécyle) (IL-Cl). Une diminution de la température au pic T_p est relevée lorsque la teneur en liquide ionique IL-TMP augmente et illustre à nouveau l'effet catalytique du LI sur la polymérisation époxy/anhydride (vu pour 80:10). Une diminution significative de l'enthalpie est également rapportée et indique probablement la non-participation de l'anion phosphinate au processus de polymérisation lorsque l'anhydride est ajouté en quantité stœchiométrique. En effet, la masse de LI non réactif est à retrancher de la masse liée à l'enthalpie, exprimée en J/g. L'expression en équivalence époxy (voir II.3.1) permet de s'affranchir de cette problématique et confirme la similarité des mécanismes de réactions, avec une valeur d'enthalpie proche de 109 kJ/ee quelle que soit la teneur en LI.

Les mêmes phénomènes sont observés avec le second liquide ionique (IL-Cl), à savoir un effet catalytique (diminution des températures T_{onset} et T_p), ainsi qu'un effet plastifiant (diminution de T_{g2}). Les temps de gel suite à l'ajout de 10 phr de chaque LI sont renseignés en Annexe C.2. L'effet catalytique induit un temps de gel à 100 °C divisé par 4 à 5 par rapport au système époxy/anhydride (temps de gel d'environ 10 min).

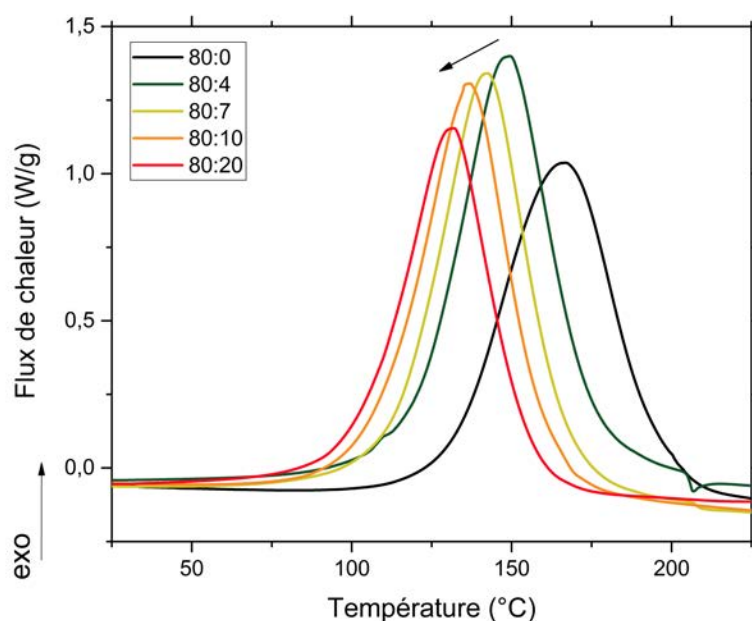


FIGURE IV-5 – Thermogramme DSC pour différentes concentrations de LI (IL-TMP) ajoutées au mélange stœchiométrique époxy/anhydride (80 phr).

LI	<i>anhydride:LI</i> (<i>phr:phr</i>)	r_{LI}	T_{onset} (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/g)	ΔH (kJ/ee)	T_{g2} (°C)
IL-TMP	80:4	0,007	119	150	311	109	104
	80:7	0,012	113	143	305	109	100
	80:10	0,017	107	137	300	109	96
	80:20	0,034	102	132	272	104	85
IL-Cl	80:10	0,026	100	130	284	103	100

TABLEAU IV-2 – Températures et enthalpies caractéristiques pour différents LI ajoutés au mélange stœchiométrique époxy/anhydride

IV.2.4 Conclusion

En conclusion, il a été montré que la combinaison anhydride/liquide ionique en tant qu'agents de réticulation peut conduire à une double polymérisation. Bien que les systèmes époxy/LI soient plus réactifs que les systèmes époxy/anhydride, il semble que pour un couple de durcisseur anhydride/LI, la copolymérisation époxy/anhydride soit privilégiée dans un premier temps. La copolymérisation est immédiatement suivie d'une étape d'homopolymérisation amorcée par le LI. Dans le cas des mélanges stœchiométriques, le LI se limite à un effet catalytique et ne participe pas à la polymérisation. Le ratio anhydride/LI est donc un paramètre discriminant de contrôle, de définition et d'équilibre des deux processus de polymérisation différents pendant la cuisson. La prochaine partie se concentrera sur l'incidence de ces mécanismes sur la morphologie et la structure du réseau obtenu.

IV.3 Morphologie et microstructure des réseaux en présence d'anhydride et de liquide ionique

IV.3.1 Morphologie

La Figure IV-6 présente les clichés TEM pour deux formulations contenant anhydride et LI (20:10 et 80:10). Le protocole d'analyse a été défini à la partie III.4.1. Contrairement aux systèmes époxy/LI, aucune séparation de phase n'apparaît quel que soit le ratio anhydride/LI. De plus, aucun cluster de LI n'a été mis en évidence. Ces observations indiquent à la fois une bonne réactivité du LI ainsi qu'une bonne solubilisation du LI lorsqu'il se trouve en excès au sein du réseau époxy partiellement ou intégralement copolymérisé avec l'anhydride.

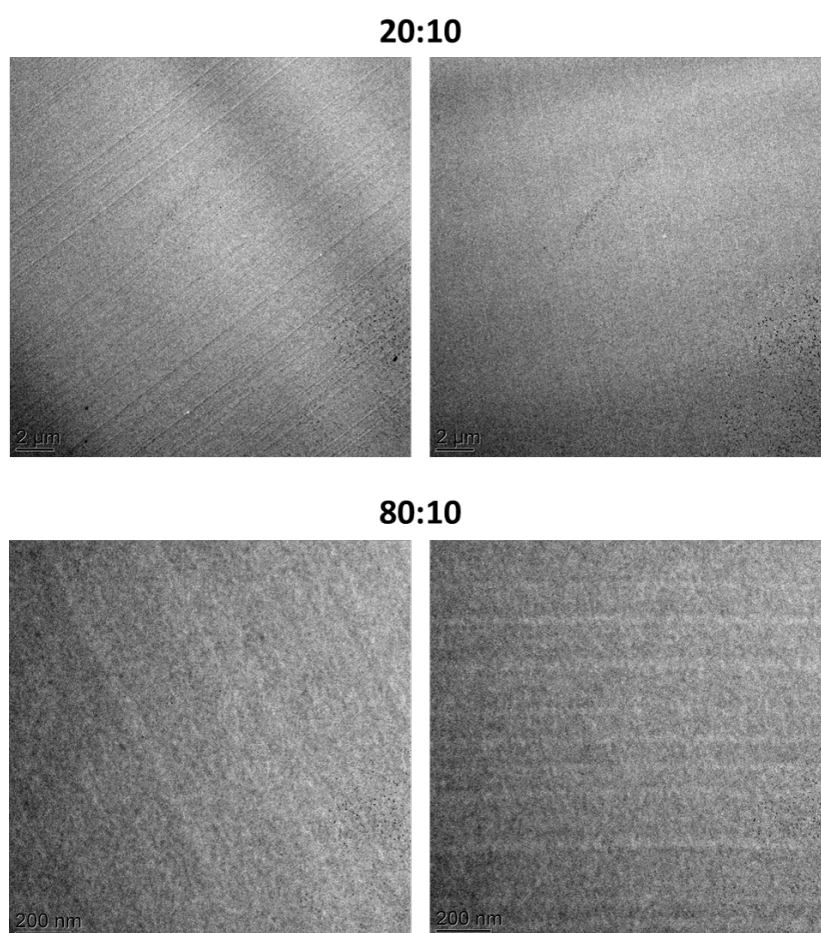


FIGURE IV-6 – Observations TEM de systèmes époxy/anhydride/LI.

Tout comme au cours du précédent chapitre, l'analyse mécanique dynamique permet d'évaluer la morphologie du réseau, notamment à travers le calcul de la masse entre noeuds de réticulation.

IV.3.2 Analyse mécanique dynamique et architecture du réseau

Cette partie se concentre sur le comportement mécanique et la structure finale du réseau obtenu en fonction du ratio anhydride/LI de la formulation. Les modules de conservation et de perte E' et E'' sont présentés Figure IV-7 en fonction de la température. Le

facteur de dissipation est introduit Figure IV-8. Le module au plateau caoutchoutique, la température de relaxation α , la masse entre nœuds et la densité de réticulation sont répertoriés Tableau IV-3. Tout comme dans le précédent chapitre, les modules à l'état vitreux n'ont pas été traités, et considérés comme identiques. En revanche, une différence notable est constatée entre les plateaux caoutchoutiques à haute température, ce qui n'était pas le cas des systèmes époxy/LI pour lesquels le plateau variait peu avec la teneur en LI. En effet, dans le cas présent, le module au plateau caoutchoutique diminue lorsque la concentration en anhydride augmente, et atteint un minimum pour une quantité stœchiométrique d'anhydride (80 phr).

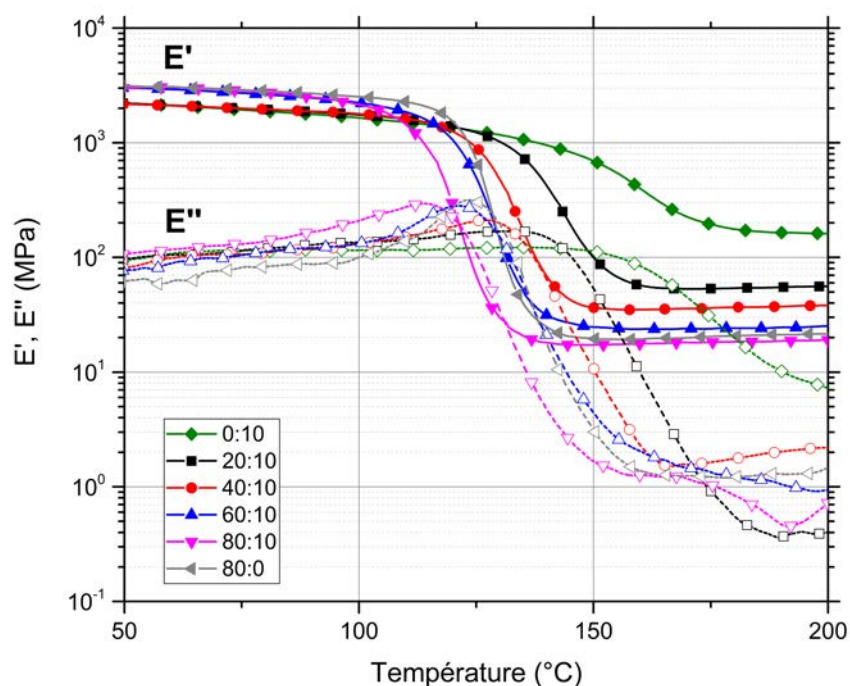


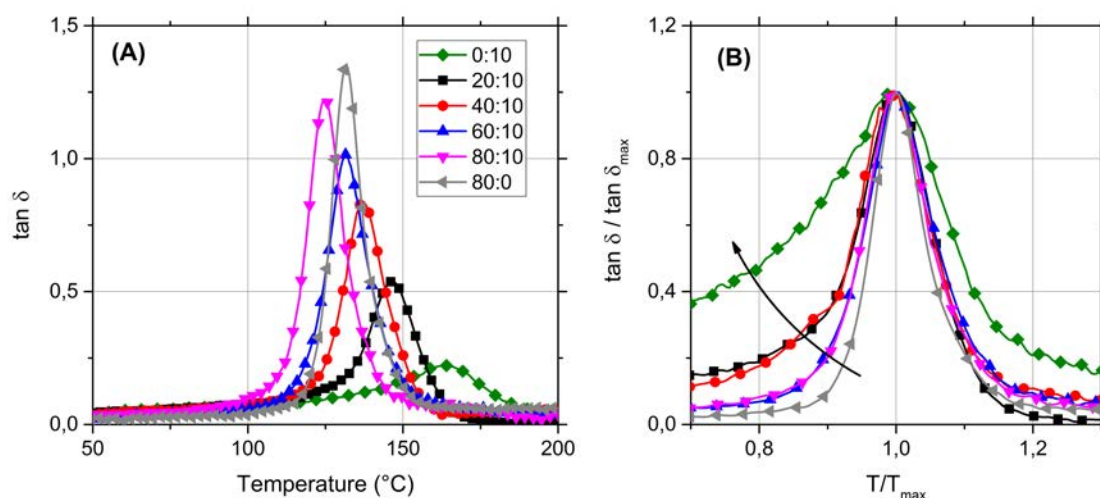
FIGURE IV-7 – Module de conservation E' et module de perte E'' en fonction de la température, pour différentes teneurs en anhydride et LI.

Les formulations à 60 et 80 phr d'anhydride présentent une gamme de température pour laquelle le module de perte est plus élevé que le module de conservation. Cela se traduit par une tangente de l'angle de perte supérieure à 1 sur la Figure IV-8(A). En revanche, le module de perte reste inférieur au module de conservation pour toutes les autres formulations à faible concentration d'anhydride (≤ 40 phr). Ce phénomène était également rapporté au précédent chapitre pour les formulations époxy/LI, quelle que soit la concentration de LI.

<i>anhydride:LI</i> (<i>phr:phr</i>)	T_{α} (°C)	E'_R (MPa)	ν_C ($mol.m^{-3}$)	M_C ($g.mol^{-1}$)
0:10	162	163	14 008	82
20:10	147	54	4 778	251
40:10	139	35	3 213	373
60:10	131	23	2 196	546
80:10	125	17	1 634	734
80:0	132	20	1 801	666

TABLEAU IV-3 – Comportement thermomécanique de réseaux époxy/anhydride/LI.

Une augmentation progressive de l'amplitude du pic de relaxation α est relevée Figure IV-8(A) de 0 à 80 phr d'anhydride pour 10 phr de LI et exprime la capacité croissante de la formulation à dissiper l'énergie de déformation lorsque la concentration en durcisseur anhydride augmente. Augmenter la quantité d'anhydride de 0 à 80 phr (pour 10 phr de LI) provoque également la diminution de la température au pic de relaxation α de 164 à 125 °C. Un effet "plastifiant" semble apparaître lorsque 10 phr de LI sont ajoutés à une quantité stœchiométrique d'anhydride (80:10). Ces phénomènes seront traités plus en détails dans la prochaine partie. L'hétérogénéité du réseau suite à la double polymérisation se traduit par un élargissement du pic de relaxation α , Figure IV-8(B).

FIGURE IV-8 – (A) Tangente de l'angle de perte en fonction de la température pour différents te-neurs en anhydride et LI. (B) Normalisation du pic de relaxation α et évaluation de l'homogénéité du réseau.

Le module au plateau caoutchoutique E'_R est un paramètre pertinent dans l'évaluation qualitative de la structure du réseau, et le calcul de la masse entre nœuds de réticulation M_C (voir Tableau IV-3). En accord avec la littérature [110, 111] et le précédent chapitre, la polymérisation amorcée par le LI sans anhydride induit un réseau compact, caractérisé par une faible masse entre nœuds de 82 $g.mol^{-1}$ et une T_{α} élevée de 162 °C. Un faible ajout d'anhydride (20 phr) augmente significativement la masse entre nœuds, à 251 $g.mol^{-1}$. La masse M_C augmente ensuite progressivement avec la quantité d'anhydride, de 20 à 80 phr, jusqu'à une valeur proche du système référence époxy/anhydride (80:0) à hauteur de 666 $g.mol^{-1}$.

Ces données ont été superposées aux résultats issus de l'analyse DSC. La Figure IV-9 présente la masse entre nœuds de réticulation M_C en fonction des enthalpies ΔH_A et ΔH_B rapportées dans le Tableau IV-1. La corrélation met en évidence une augmentation de la densité de réticulation (diminution de M_C) lorsque l'enthalpie ΔH_B , associée à l'homopolymérisation amorcée par le LI, augmente et domine le processus de réticulation. Un point d'intersection apparaît, (proche de 40:10), pour lequel la copolymérisation et l'homopolymérisation semblent participer de manière équitable dans la formation du réseau.

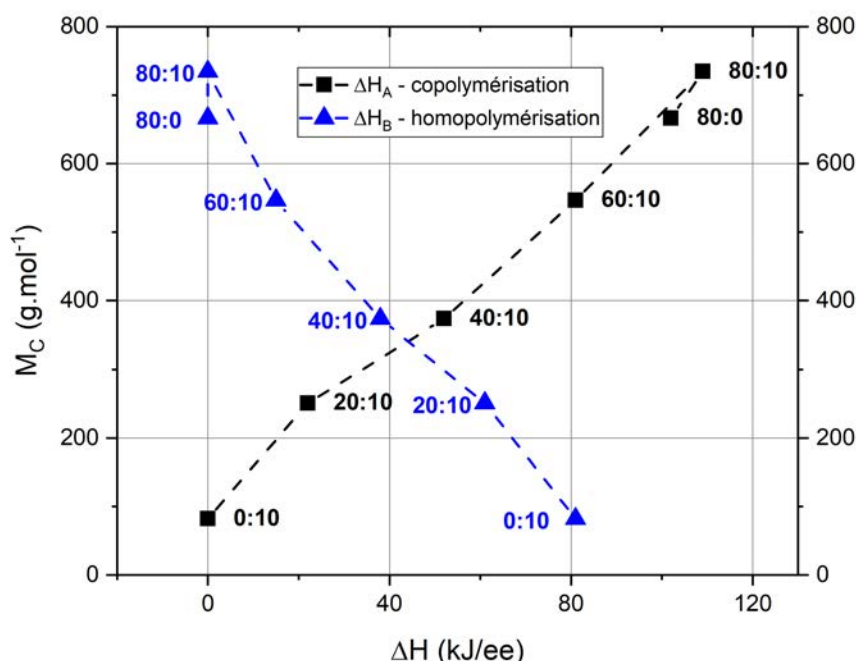


FIGURE IV-9 – Corrélation entre les enthalpies de réactions ΔH_A et ΔH_B (DSC) et la masse entre nœuds de réticulation M_C .

Pour conclure, une solide relation a été mise en évidence entre la structure du réseau tridimensionnel et le mécanisme de polymérisation emprunté lors de l'étape de réticulation. Les analyses ont pu confirmer les conclusions du précédent chapitre, en démontrant qu'une forte densité de réticulation était obtenue lorsque l'homopolymérisation domine le processus de réticulation. L'ajustement du ratio anhydride/LI est donc un moyen intéressant pour contrôler la structure du réseau, et donc les propriétés finales (mécaniques, thermiques ou électriques). L'ajout de LI au système stœchiométrique époxy /anhydride ne semble pas significativement modifier la masse entre nœuds. Une diminution de la température T_α est néanmoins relevée et expliquée par un effet plastifiant du LI en excès. L'influence de la teneur en LI et de sa nature (comparaison de deux LI de type phosphonium) sur la morphologie et les propriétés du réseau semble donc pertinente et sera l'objet de la prochaine partie.

IV.3.3 Influence de l'addition de liquide ionique sur un réseau stœchiométrique époxy/anhydride

L'impact de l'ajout de liquide ionique dans un système stœchiométrique époxy/anhydride est présenté Figure IV-10. Les températures et modules caractéristiques pour deux LI à différentes concentrations sont présentés Tableau IV-4. Une légère diminution du module au plateau caoutchoutique est relevée lorsque la teneur en LI augmente, ce qui est représentatif d'une augmentation de masse entre nœuds de réticulation. Une diminution de la température de relaxation α est clairement mise en évidence suite à l'ajout de LI, avec une diminution de 132 à 107 °C pour respectivement 0 et 20 phr IL-TMP. Ces phénomènes sont probablement dus à un effet d'encombrement moléculaire et de plastification par les LI lorsqu'ils ne participent pas à la polymérisation.

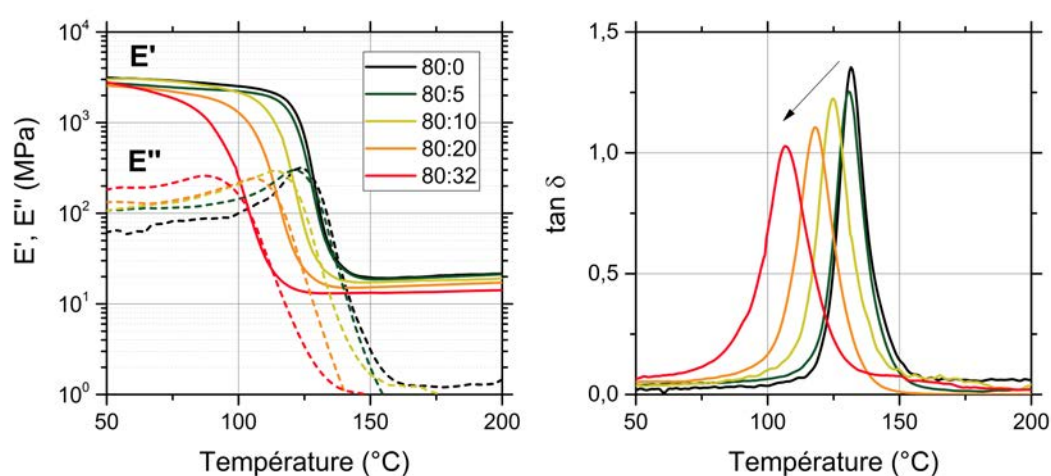


FIGURE IV-10 – Module de conservation, module de perte et facteur de dissipation pour différentes concentrations de LI ajoutées au système stœchiométrique époxy/anhydride.

Des grandeurs similaires de températures et modules sont relevées pour les deux LI. La proximité des comportements quelque soit l'anion témoigne de l'influence majoritaire du cation sur la plastification.

LI	<i>anhydride:LI</i> (<i>phr:phr</i>)	T_{α} (°C)	E'_R (MPa)	ν_C ($mol.m^{-3}$)	M_C ($g.mol^{-1}$)
-	80:0	132	20	1 801	666
<u>IL-TMP</u>	80:5	131	20	1 824	658
	80:10	125	17	1 634	734
	80:15	118	15	1 445	830
	80:20	107	13	1 283	935
<u>IL-Cl</u>	80:10	124	18	1 714	700
	80:20	115	16	1 548	775

TABLEAU IV-4 – Comportement thermomécanique des réseaux pour différents LI ajoutés au système stœchiométrique époxy/anhydride (80 phr).

Un effet plastifiant est clairement mis en évidence après l'ajout croissant de LI au le système stœchiométrique époxy /anhydride. Dans un réseau stœchiométrique, le LI est

confiné et modifie le volume libre du réseau. Cette structuration du LI dans le réseau doit modifier les propriétés diélectriques du matériau. L'étude des propriétés diélectriques est proposée dans la prochaine partie, à travers une analyse des relaxations observées par spectroscopie diélectrique, et finalement la compréhension des phénomènes de conduction observés à haute ($T > T_g$) et basse ($T < T_g$) température. A l'image du précédent chapitre, l'ensemble des éléments de ce chapitre feront l'objet d'une discussion sur la relation structure /propriétés.

IV.4 Propriétés diélectriques

IV.4.1 Comportement général

La Figure IV-11 présente la permittivité relative et les pertes diélectriques à 10 Hz en fonction de la température pour différents ratio anhydride/LI. La permittivité relative n'est pas significativement modifiée de -100 à 100 °C. Tout comme les systèmes époxy/LI précédemment étudiés, l'épaule observé pour chaque formulation aux alentours de 150 °C correspond à la manifestation de la relaxation α . Les valeurs de permittivité relative dans la gamme de température de la relaxation α augmentent avec l'augmentation de la proportion d'anhydride pour 10 phr de LI. Ces valeurs sont de toute évidence plus élevées dans le cas des formulations avec LI, par rapport au système référence époxy/anhydride (80:0). Une augmentation significative de la permittivité à partir de 180 °C est également observée et probablement due aux phénomènes de conduction intervenant à haute température (phénomène déjà rapporté au chapitre précédent). L'épaule de permittivité relative semble suivre la tendance de la T_α observée en DMA, avec une diminution de la température au "pic" de l'épaule lorsque la proportion en anhydride augmente. L'augmentation de permittivité due à la relaxation α ne dépend pas uniquement de l'addition des groupements polaires du LI, mais aussi de la capacité de chaque formulation à permettre l'orientation des dipôles qu'elle contient dans le sens du champ électrique. En effet, la relaxation α induit de plus hautes valeurs de permittivité lorsque la proportion en anhydride augmente, autrement dit lorsque la masse entre nœuds de réticulation augmente.

Tout comme dans le précédent chapitre, la relaxation α n'est pas visible sur les pertes diélectriques (Figure IV-11) lorsque la formulation contient le LI. Elle est en effet dissimulée sous les pertes associées à la conduction à haute température. La relaxation β , à environ -60 °C, est visible et ne semble pas significativement affectée par le ratio anhydride/LI. Une inversion de la tendance des pertes est observée en fonction de la proportion d'anhydride aux environs de 125 °C. En effet, parmi les formulations contenant le LI, le système époxy/LI (0:10) présente les pertes les plus élevées entre 0 et 125 °C, puis les plus faibles à haute température, au delà d'un point d'inversion à 125 °C. Le raisonnement opposé s'applique pour 10 phr de LI ajouté à la quantité stœchiométrique d'anhydride de 80 phr (80:10).

L'ajout de LI en présence de 80 phr d'anhydride est présenté Figure IV-11 pour 10 phr de LI, et Figure IV-12 pour des concentrations plus élevées. Une augmentation de la permittivité et des pertes diélectriques est observée à l'approche de la relaxation α et à haute température. Cela s'explique par :

- un caractère plastifiant du LI lorsqu'il n'intervient pas dans la polymérisation (voir précédemment IV.3.3).
- des phénomènes de conduction augmentés à haute température en présence de LI.

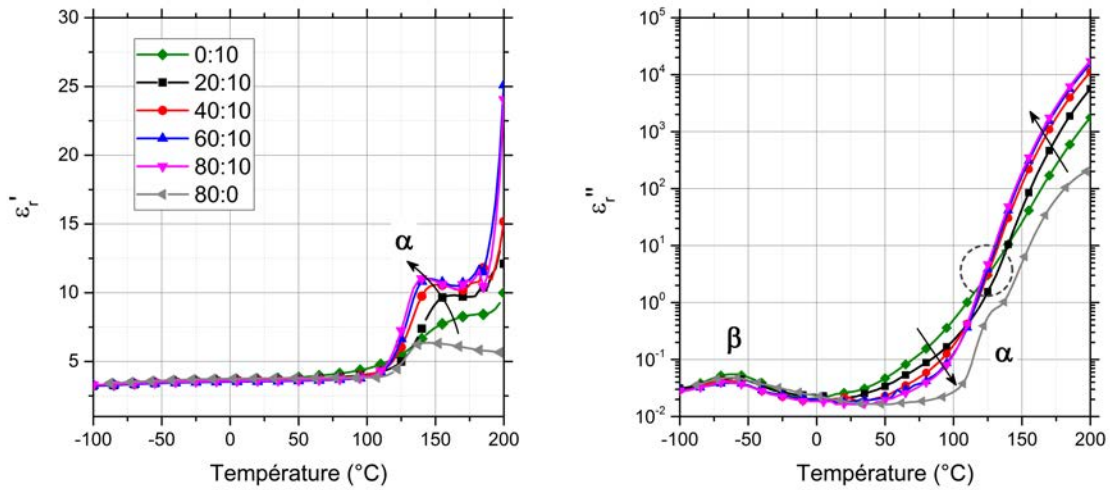


FIGURE IV-11 – Permittivité relative et pertes diélectriques en fonction de la température pour différents ratio anhydride/LI ($f = 10$ Hz).

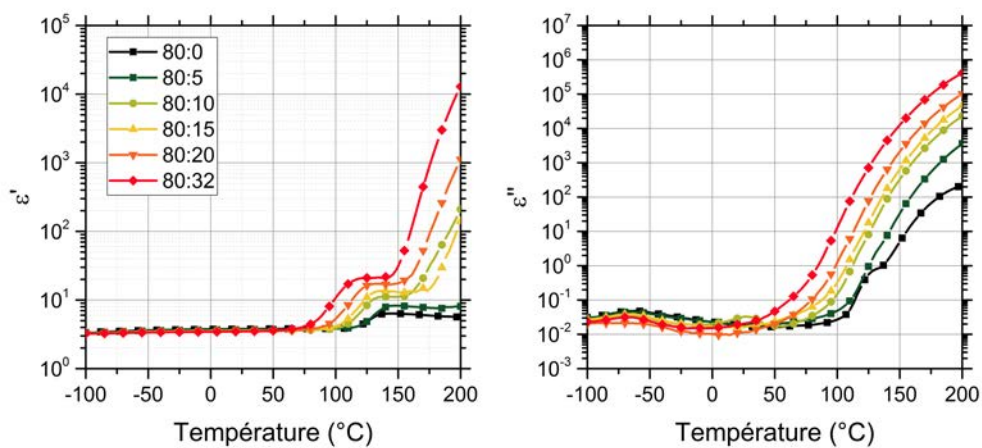


FIGURE IV-12 – Permittivité relative et pertes diélectriques en fonction de la concentration en LI ajoutée au système époxy/anhydride stœchiométrique (80 phr) ($f = 10$ Hz).

Contrairement au système époxy/LI, aucune relaxation intermédiaire de type ψ n'est observée, quelle que soit la formulation ou la teneur en LI. De plus, aucune incidence significative n'a été relevée sur les propriétés diélectriques suite à l'application d'un traitement thermique : aucun changement significatif de comportement n'a été observé pour deux rampes en température successives (voir Annexe C.4).

IV.4.2 Analyse des relaxations

IV.4.2.1 Mode de relaxation α

Un modèle Cole-Cole a été appliqué à la relaxation α , isolée des pertes diélectriques liées à la conduction à basse fréquence. Les temps de relaxation et le paramètre $\Delta\epsilon$ ont été tracés en fonction de la température Figure IV-13. Le Tableau IV-5 répertorie les paramètres de la loi VFT appliquée aux temps de relaxation.

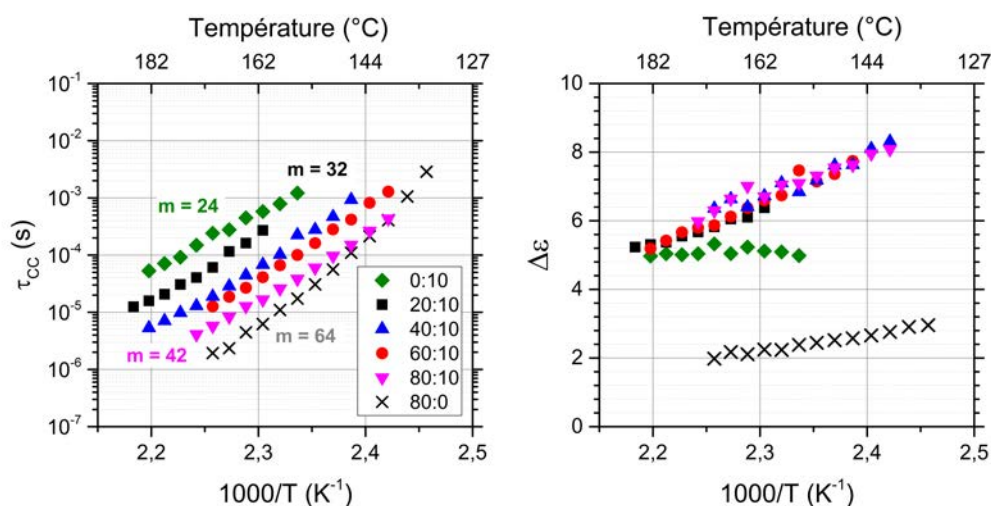


FIGURE IV-13 – Diagramme d'Arrhenius du paramètre $\Delta\epsilon$ et des temps de relaxation issus du modèle Cole-Cole appliqué à la relaxation α , pour différents ratios anhydride/LI.

Une augmentation des temps de relaxation est observée lorsque la teneur en anhydride diminue, pour 10 phr de LI. Elle est synonyme d'une diminution de la mobilité moléculaire lors de la relaxation α , comme conséquence probable de la domination du processus d'homopolymérisation lors de la phase de réticulation (diminution de la masse entre nœuds de réticulation).

Le paramètre énergétique D , caractéristique de la déviation d'une loi VFT vers une loi Arrhenius semble trop élevée ($5 < D < 12$) en présence d'anhydride pour clairement représenter un mécanisme d'activation lié à la mobilité du réseau et donc à sa transition vitreuse. Des températures particulièrement faibles sont relevées pour ces échantillons (de l'ordre de 300 K). La variation du paramètre $\Delta\epsilon$ avec la température est similaire pour l'ensemble des formulations contenant anhydride et liquide ionique en tant qu'agents durcisseurs (voir Figure IV-13). Plus sensible à la température que les systèmes époxy/anhydride ou époxy/LI, le $\Delta\epsilon$ révèle, dans le cas des systèmes mixtes, une sollicitation comparable des groupements impliqués dans la relaxation.

L'indice de fragilité m augmente avec la teneur en anhydride, et semble indiquer une coopérativité des chaînes macromoléculaires favorisée par une masse entre nœuds de réticulation élevée (suite à une copolymérisation majoritaire lors du processus de réti-

<i>anhydride:LI</i> (<i>phr:phr</i>)	τ_{∞} (s)	D	T_V (K)	m
0:10	$2,0 \cdot 10^{-14}$	17,5	250	24
20:10	$3,6 \cdot 10^{-11}$	4,87	302	32
40:10	$1,2 \cdot 10^{-11}$	4,92	299	43
60:10	$1,32 \cdot 10^{-14}$	12,0	195	39
80:10	$5,6 \cdot 10^{-13}$	7,66	299	42
80:0	$1,1 \cdot 10^{-11}$	3,31	348	61

TABLEAU IV-5 – Paramètres des lois VFT et indice de fragilité m du mode de relaxation α .

ulation). La présence de LI limite la coopérativité, en comparaison au système époxy/anhydride pur (80:0), puisque l'indice m se stabilise entre 42 et 47 quelle que soit la quantité de LI entre 10 et 32 phr pour 80 phr d'anhydride (voir Tableau IV-6).

La Figure IV-14 trace les temps de relaxation du mode α suite à l'ajout de LI dans un système stœchiométrique époxy/anhydride. Une comparaison des liquides ioniques (IL-TMP vs IL-Cl) est également proposée pour l'addition d'un même ratio molaire (environ 0,025). Le Tableau IV-6 répertorie les paramètres correspondants de la loi VFT appliquée aux temps de relaxation.

Une diminution des temps de relaxation est observée lorsque la concentration en LI augmente de 0 à 32 phr en IL-TMP et s'explique par l'augmentation de mobilité des chaînes du réseau en présence de LI (effet plastifiant). Des temps de relaxation proches sont observés pour les formulation contenant les mêmes proportions époxy/anhydride/LI en changeant la nature du LI, avec des paramètres issus de la loi VFT quasi-identiques. L'indice de fragilité est également du même ordre de grandeur. L'anion ne semble donc pas jouer un rôle essentiel dans le processus de la relaxation α .

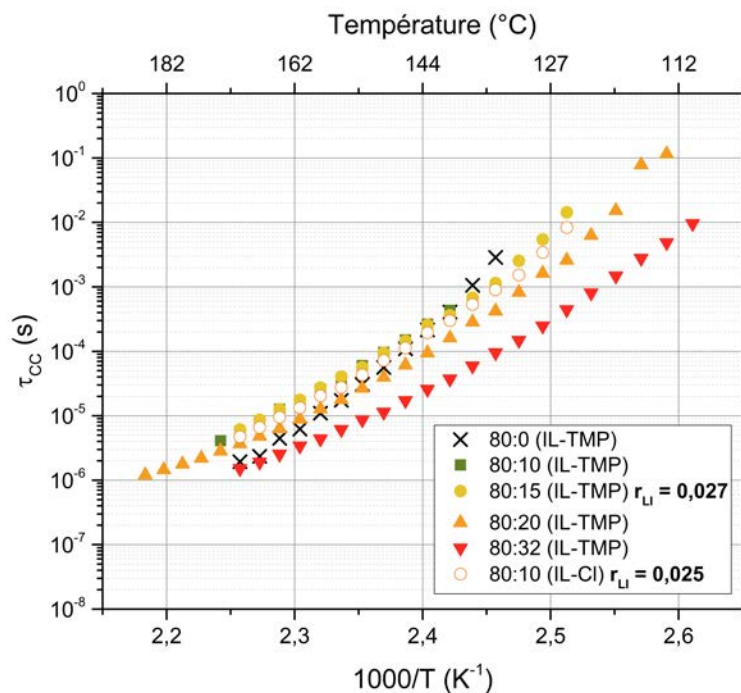


FIGURE IV-14 – Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation associés au mode α .

LI	<i>anhydride:LI</i> (<i>phr:phr</i>)	τ_{∞} (s)	D	T_V (K)	m
	80 : 0	$1,1 \cdot 10^{-11}$	3,31	348	64
<u>IL-TMP</u>	80 : 10	$5,6 \cdot 10^{-13}$	7,66	301	42
	80 : 15	$2,3 \cdot 10^{-11}$	4,72	323	47
	80 : 20	$4,5 \cdot 10^{-13}$	7,95	294	42
	80 : 32	$6,6 \cdot 10^{-12}$	5,71	302	47
<u>IL-Cl</u>	80 : 10	$7,9 \cdot 10^{-12}$	5,36	316	45

TABLEAU IV-6 – Paramètres des lois VFT et indice de fragilité m appliquées au mode de relaxation α .

IV.4.2.2 Mode de relaxation β

La Figure IV-15 présente le diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation du mode β . Le mode de relaxation β semble peu affecté et présente des temps de relaxation proches quelle que soit la formulation. L'énergie d'activation issue de la loi d'Arrhenius, Tableau IV-7, ne semble pas varier (environ 0,60 eV) lorsque l'anhydride est ajouté en quantité sous-stœchiométrique.

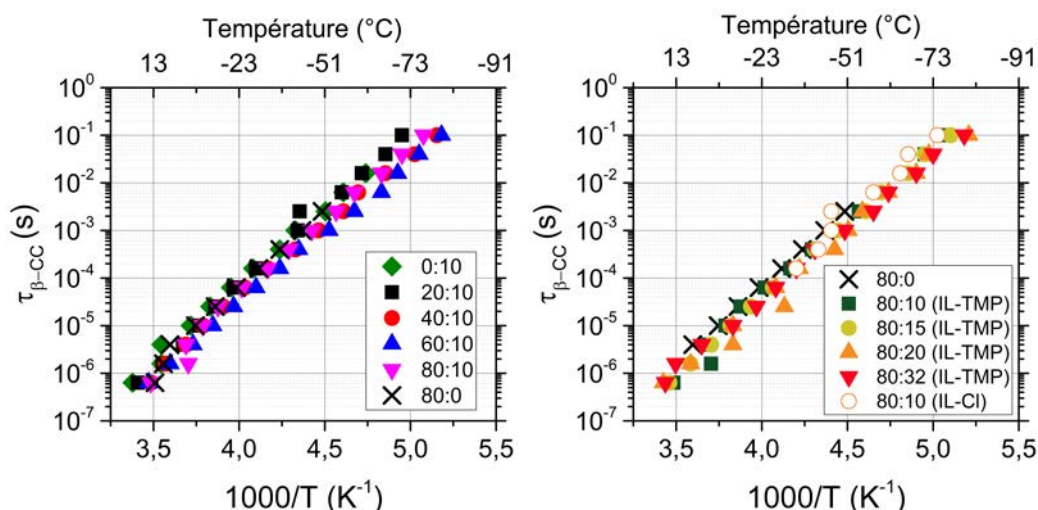


FIGURE IV-15 – Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation du mode de relaxation β pour différents ratios anhydride/LI.

En revanche, augmenter la proportion de LI dans un système époxy/anhydride stœchiométrique semble diminuer l'énergie d'activation du mode de relaxation β . La diminution est peu visible à l'œil Figure IV-15 mais semble pourtant progressive avec une énergie de 0,59 eV pour 32 phr (80:32), contre 0,69 eV pour le système époxy/anhydride initial (80:0). A l'instar du dernier chapitre, les groupements -OH de la matrice époxy et P=O de l'anion en excès participent probablement à ce mode de relaxation.

LI	<i>anhydride:LI</i> (<i>phr:phr</i>)	τ_{∞} (s)	E_A (eV)
	80:0	$9,3 \cdot 10^{-19}$	0,69
<u>IL-TMP</u>	0:10	$1,3 \cdot 10^{-17}$	0,63
	20:10	$1,7 \cdot 10^{-18}$	0,67
	40:10	$2,4 \cdot 10^{-17}$	0,60
	60:10	$3,0 \cdot 10^{-17}$	0,59
	80:10	$4,1 \cdot 10^{-18}$	0,64
	80:15	$8,0 \cdot 10^{-18}$	0,63
	80:20	$1,2 \cdot 10^{-17}$	0,61
	80:32	$6,0 \cdot 10^{-17}$	0,59
<u>IL-Cl</u>	80:10	$3,1 \cdot 10^{-18}$	0,65

TABLEAU IV-7 – Loi d'Arrhenius appliquée à la relaxation β .

IV.4.2.3 Étude des mécanismes de conduction

IV.4.2.3.a Conductivité à haute température

Les mécanismes de conduction ont été évalués à partir de la conductivité DC σ'_{DC} obtenue au plateau basse fréquence de la partie réelle σ'_{AC} de la conductivité complexe (équation II-16). Les plateaux obtenus sur plusieurs formulations pour des températures de 80 à 170 °C sont présentés Figure IV-16. A l'instar des systèmes époxy/LI présentés au précédent chapitre, des plateaux de conduction sont obtenus pour des températures bien inférieures à la T_{α} relevée en DMA pour les formulations contenant du LI (164 °C et 147 °C pour les formulations 0:10 et 20:10 respectivement).

Le diagramme d'Arrhenius de la conductivité DC à haute température est présenté Figure IV-17. L'ordre des valeurs de conductivité associées à chaque formulation semble être le même que les pertes à haute température, à savoir, pour 10 phr de LI, une conductivité plus élevée à mesure que la proportion en anhydride augmente (de 10^{-6} à 10^{-5} S/m pour respectivement 0:10 et 80:10).

Un accroissement supplémentaire de la teneur en LI dans un système époxy/anhydride stœchiométrique est présenté en Annexe C.5. Une augmentation logique de la conductivité à haute température est induite par l'ajout de LI. A l'instar du mode α , peu de différence sont observées entre les deux liquides ioniques : même si une conductivité légèrement supérieure est relevée pour le liquide ionique IL-Cl, les valeurs et tendances des conductivités restent proches. Ces résultats seront davantage interprétés et mis en lien avec les précédentes analyses au cours de la discussion (voir IV.5).

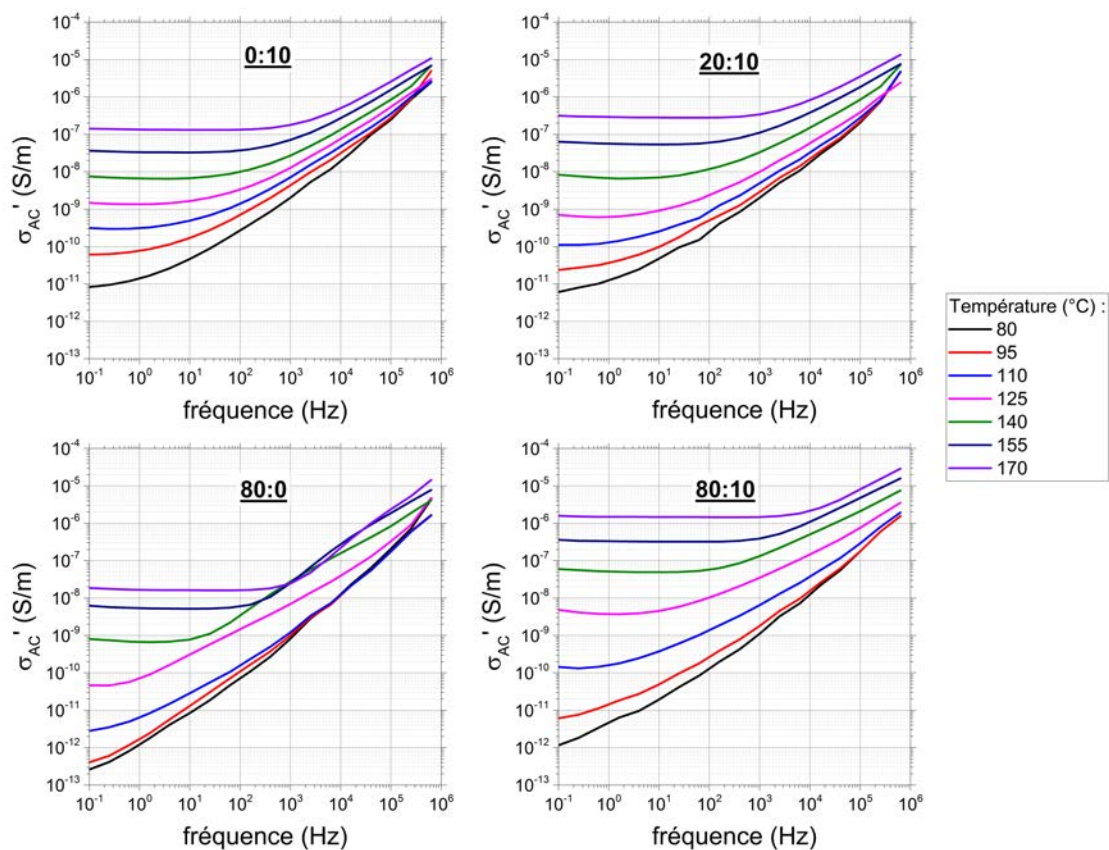


FIGURE IV-16 – Tracé de la conductivité AC à haute température pour différents ratios anhydride/LI.

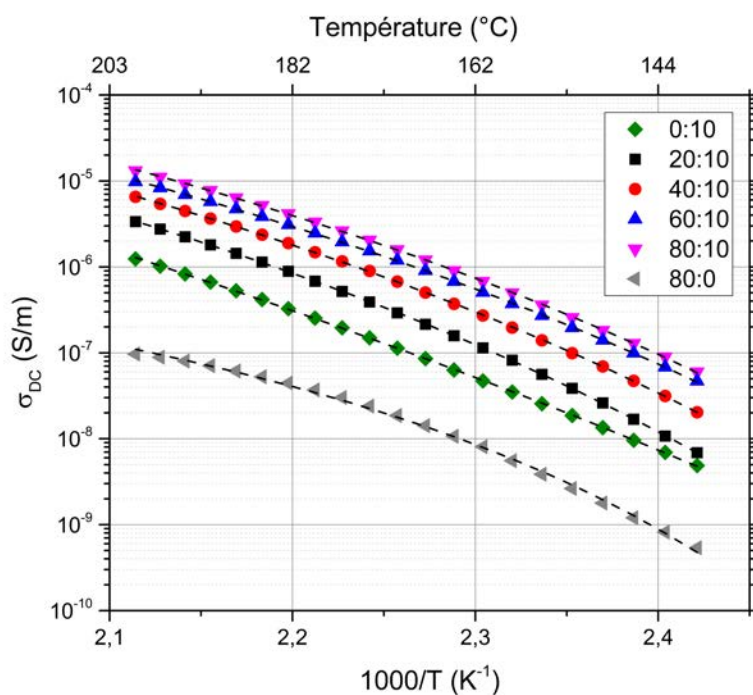


FIGURE IV-17 – Tracé de la conductivité DC à haute température pour différents ratios anhydride/LI.

IV.4.2.3.b Conductivité à basse température

La conductivité à basse température a été mesurée sous haute tension en courant continu selon le protocole décrit chapitre II.4.3.2. Les valeurs obtenues au plateau d'absorption sous 3 kV/mm sont présentées Figure IV-18 pour des températures de 40, 60 et 80 °C.

Contrairement aux résultats à haute température, la conductivité de 40 à 80 °C ne suit plus la même tendance selon le ratio anhydride/LI. En effet, la hiérarchie est inversée : une conductivité plus élevée pour le système époxy/LI sans anhydride (0:10), de l'ordre de 10^{-14} S/m contre 10^{-15} S/m pour le ratio 80 : 10, à 40 °C. Cette inversion de tendance est en accord avec le point de croisement observé à 125 °C sur les pertes diélectriques Figure IV-11

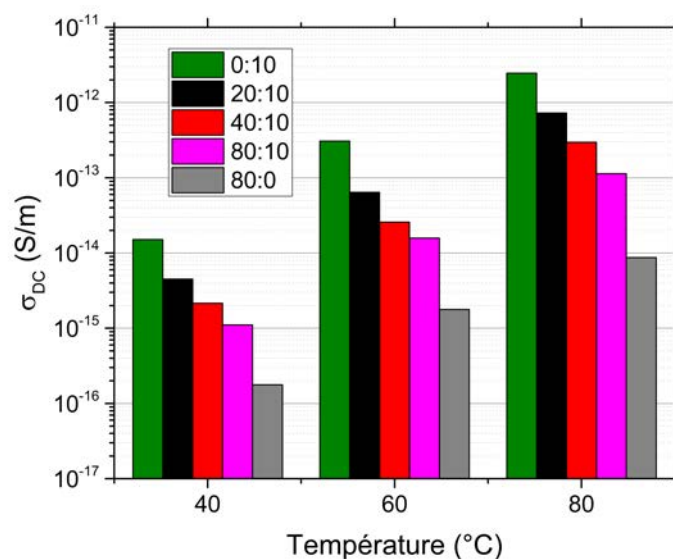


FIGURE IV-18 – Dépendance en température de la conductivité DC pour différents ratios anhydride/LI, à 3 kV/mm.

La modification du ratio anhydride/LI semble idéale pour l'ajustement de la conductivité de une à deux décades au dessus du cas époxy/anhydride (80:0). L'inversion des tendances à haute et basse température est en revanche une problématique importante, dont les origines sont à discuter.

IV.5 Discussion

Les analyses DSC et DMA ont mis en évidence que la structuration des réseaux époxy dépend du mécanisme de polymérisation qui leur donne naissance : l'homopolymérisation induit un réseau de densité de réticulation plus importante que la copolymérisation. Le ratio anhydride/LI permet d'ajuster cette structure, par l'intermédiaire d'une double polymérisation (réseau généré par la copolymérisation époxy/anhydride suivie d'une homopolymérisation amorcée par le LI). La présence de LI en tant qu'amorceur de polymérisation ou plastifiant modifie significativement les propriétés diélectriques et plus particulièrement les phénomènes de conduction électrique. Ces derniers doivent être distingués selon la gamme de température étudiée (inférieure ou supérieure à la T_α), puisque

des comportements bien différents ont été mis en évidence par les résultats de conductivité DC. Sur la base des précédents résultats, cette discussion cherchera donc à estimer les origines des phénomènes de conduction électrique, à haute et basse température.

Plusieurs paramètres semblent contribuer aux mécanismes de conduction à haute température.

- *La teneur en LI.* Une contribution du LI en tant que porteur de charge à haute température est probable, en particulier pour les plus hautes teneurs en anhydride, pour lesquelles la masse entre nœuds de réticulation est la plus élevée. Néanmoins, la formulation contenant le ratio molaire de LI le plus élevé (sans anhydride, 0 :10) dispose de la conductivité la plus faible à haute température. La concentration en LI n'est donc pas le seul paramètre pilotant les mécanismes de conduction à haute température. En revanche, le taux molaire de LI pourrait être le paramètre dominant de la conduction à basse température, ce qui sera discuté plus tard.
- *La structure macromoléculaire du réseau.* Il a été vu précédemment que la densité de réticulation augmentait lorsque le taux d'anhydride diminuait, *i.e.* lorsque l'homopolymérisation devient le mécanisme de polymérisation majoritaire devant la copolymérisation. Cette contribution est probablement la plus importante à haute température, avec une mobilité des charges favorisée par une masse élevée entre nœuds de réticulation.
- *La disponibilité du LI.* Le LI, et plus particulièrement l'anion phosphinate est susceptible de contribuer à la formation du réseau par un mécanisme d'homopolymérisation anionique, à la suite duquel l'anion se retrouve lié de manière covalente au réseau (voir chapitre III). Sa contribution aux mécanismes de conduction en tant que charge libre est donc impossible.

La Figure IV-19 illustre l'incidence de la densité de réticulation sur la conductivité en fonction de la température. Pour un même ratio molaire, de 0,033 environ (obtenue pour les formulations 80:20 et 20:10), une conductivité supérieure est relevée à haute température (mesures par spectroscopie diélectrique) pour la formulation conduisant à une masse élevée entre nœuds de réticulation (80:20). A l'inverse, une conductivité plus faible est observée à basse température (mesure de conductivité DC) pour cette même formulation. Ce comportement est probablement à l'origine de l'inversement de tendance observé pour les pertes diélectriques Figure IV-11. Il reste cependant complexe de distinguer de manière quantitative les contributions respectives du LI (en tant que porteur de charge) et du réseau, la densité de réticulation étant directement liée au ratio anhydride/LI.

La Figure IV-16 mettait en avant l'apparition d'un plateau de conduction à des températures bien inférieures à la T_{α} pour les plus faibles taux d'anhydride. A l'image des systèmes époxy/LI étudiés au précédent chapitre, un mécanisme d'activation lié au volume libre ne semble pas adapté à ces systèmes et se confirme dans le Tableau IV-8 par un paramètre de déviation élevé en comparaison au système référence époxy/anhydride et des températures T_V ne respectant pas le cas usuel $T_V - T_{\alpha} \sim 30$ à 50 °C. L'application d'une loi d'Arrhenius met en avant une diminution de l'énergie d'activation lorsque la teneur en anhydride augmente (de 1,66 à 1,50 eV pour les formulations respectives 20:10 et 80:10). Une masse entre nœuds de réticulation plus faible (due à une copolymérisation dominante lors de la réticulation) favorise donc l'activation thermique de la conduction. Une augmentation de la teneur en LI jusqu'à 32 phr pour une quantité stœchiométrique d'anhydride induit une diminution supplémentaire de l'énergie d'activation (présenté Annexe C.5).

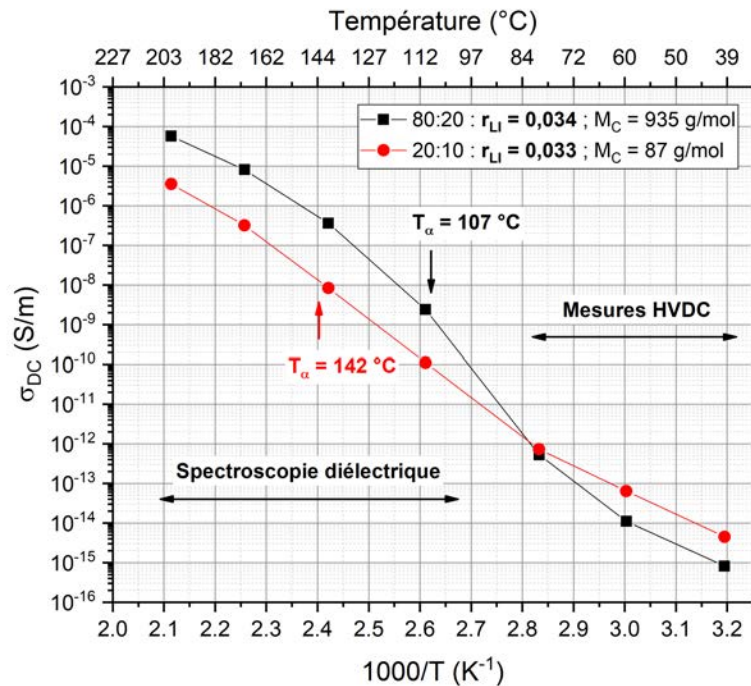


FIGURE IV-19 – Comparaison des conductivités DC à haute et basse température (issues respectivement des mesures de spectroscopie diélectrique et des mesures de conductivité HVDC) pour deux formulations à même ratio molaire de LI (80:20 et 20:10).

L'origine de la conduction et la nature précise des porteurs de charges sont complexes à appréhender, et les études sont rares à les identifier précisément dans le cadre des polyépoxydes. Plusieurs auteurs mentionnent la présence d'ions libres issus de la formation d'impuretés résiduelles suite à la polymérisation ou la préparation de ses constituants [148, 149]. Une autre contribution peut venir d'une conduction protonique due à la formation d'un réseau de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyle du prépolymère initial DGEBA. Cette contribution semble néanmoins négligeable, les groupements hydroxyle étant normalement consommés suite à la polymérisation.

Tout comme dans le précédent chapitre, la contribution directe du LI en tant que porteur de charge est difficile à considérer. Les densités de réticulation semblent toujours trop faibles, particulièrement lorsque l'homopolymérisation domine le processus de réticulation. La comparaison en Annexe C.5 de la conductivité suite à l'ajout du même ratio

<i>anhydride:LI</i> (<i>phr:phr</i>)	VFT			Arrhenius	
	σ_0 (S/m)	D	T_V (K)	σ_0 (S/m)	E_A (eV)
0:10	$1,3 \cdot 10^2$	22,2	215	$2,9 \cdot 10^9$	1,45
20:10	$3,3 \cdot 10^{-1}$	6,51	302	$9,1 \cdot 10^{11}$	1,66
40:10	$4,1 \cdot 10^{-1}$	6,43	299	$3,0 \cdot 10^{11}$	1,59
60:10	$4,3 \cdot 10^{-1}$	6,46	195	$3,8 \cdot 10^{10}$	1,49
80:10	$4,3 \cdot 10^{-1}$	6,05	299	$6,3 \cdot 10^{10}$	1,50
80:0	$2,64 \cdot 10^{-5}$	1,87	353	$1,75 \cdot 10^7$	1,34

TABEAU IV-8 – Application des lois VFT et Arrhenius à la conductivité DC de réseaux époxy pour différents ratios anhydride/LI.

molaire (environ 0,025) de deux LI différents disposant d'un cation identique mais d'un anion différent (IL-Cl et IL-TMP) semble confirmer cette hypothèse. En effet, des conductivités du même ordre de grandeur sont obtenues quel que soit l'anion. Son rôle dans le mécanisme de conduction paraît donc négligeable. De même, la comparaison des formulations 0:12 et 80:32, pour lesquelles le ratio molaire en IL-TMP est proche, démontre l'influence majoritaire du réseau dans les mécanismes de conduction à haute température, et la différence de comportement (changement de mécanisme d'activation) qu'il induit.

La Figure IV-20 présente les conductivités DC relevées pour l'ensemble des formulations à respectivement $T_{\alpha} + 30$ °C en fonction du ratio molaire en LI. Le graphe démontre clairement une tendance de la conductivité au delà de la température de relaxation α .

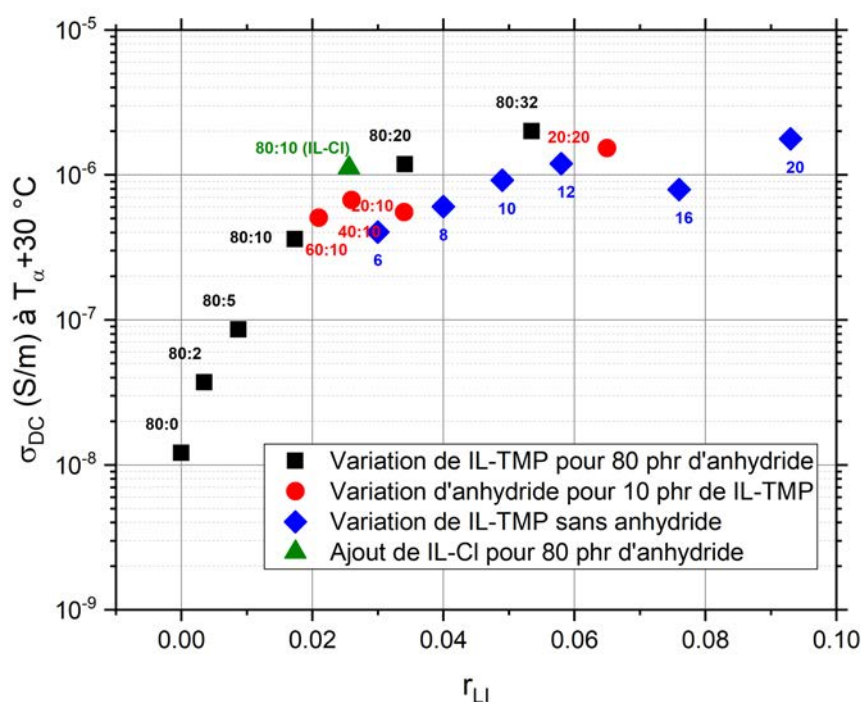


FIGURE IV-20 – Conductivité DC pour différentes formulations et ratios anhydride/LI en fonction du ratio molaire en LI, relevées à $T_{\alpha} + 30$ °C.

Les formulations à faible masse entre nœuds de réticulation présentent néanmoins les plus fortes conductivités à basse température (en dessous de leur température de transition vitreuse). La compacité du réseau facilite probablement la conduction électronique, et la conduction ionique des espèces les plus légères et mobiles (en réduisant la longueur de saut entre deux sites).

IV.6 Conclusions du chapitre

La combinaison d'anhydride et de liquide ionique (LI-TMP) utilisés en tant qu'agents de réticulation permet d'obtenir un mode dual de polymérisation. En présence du mélange durcisseur anhydride, la copolymérisation anionique époxy/anhydride intervient en priorité. La polymérisation est complétée par homopolymérisation amorcée par le LI lorsque l'anhydride est en quantité sous-stœchiométrique. Ces mécanismes aboutissent à la formation d'un réseau tridimensionnel dont la densité de réticulation est régie par le ratio anhydride/LI, et la proportion des mécanismes (copolymérisation et homopolymérisation) intervenant lors du processus de réticulation. Un réseau à forte masse entre nœuds de réticulation est obtenu lorsque la copolymérisation est dominante, tandis qu'un réseau plus "dense" à faible masse entre nœuds est induit par l'homopolymérisation. L'ajustement du ratio anhydride/LI permet d'atteindre des densités de réticulation intermédiaires entre les systèmes époxy/anhydride et époxy/LI. En présence d'une quantité stœchiométrique d'anhydride, le liquide ionique joue le rôle de plastifiant et n'intervient qu'en tant que catalyseur (et non amorceur) des réactions de réticulation. Son incidence sera principalement une diminution de la température de transition vitreuse. Peu de différences ont été constatées dans cette situation entre les deux LI (LI-TMP et LI-Cl), ce qui indique le rôle prédominant du cation, que ce soit dans les mécanismes de catalyse des réactions de copolymérisation, ou dans les valeurs de masse entre nœuds et température de transition vitreuse finalement obtenues.

Les réseaux à forte proportion d'homopolymérisation (pour lesquels la teneur en anhydride est faible) permettent d'atteindre les conductivités électriques les plus élevées à basse température malgré la haute densité de réticulation et la température de transition vitreuse plus élevée. Plusieurs mécanismes ont été proposés à base d'une conduction électronique ou ionique favorisée dans le cas de réseaux fortement compacts : pour une même densité de réticulation, la conductivité semble principalement pilotée par la quantité d'ions présente au sein du matériau. A l'inverse, les réseaux principalement issus de la copolymérisation (à forte teneur en anhydride) présentent une conductivité plus élevée à haute température. Cette inversion de comportement semble due à la masse entre nœuds de réticulation plus grande favorisant la conduction ionique, et ce malgré la faible teneur en LI que ces réseaux contiennent. Ainsi, pour un même ratio en liquide ionique, le réseau à plus faible densité de réticulation présentera une forte conduction ionique à haute température.

Pour conclure, ce chapitre a établi une compréhension des paramètres de structure contrôlant les propriétés et plus particulièrement les mécanismes de conduction intervenant au sein de systèmes époxy/liquide ionique contenant un durcisseur anhydride. L'expression théorique de la conductivité ionique (équation I-8), dépendante de la concentration en ion et de leur mobilité prend tout son sens au sein de ce chapitre, la mobilité étant conditionnée par la configuration du réseau et de ses mécanismes initiaux de réticulation. Les valeurs limites d'une gamme de conductivité électrique ont ainsi été définies par les systèmes époxy/LI et époxy/anhydride (entre 2.10^{-15} et 3.10^{-13} S/m à 60 °C par exemple). Le ratio anhydride/LI permet ensuite d'ajuster avec précision la valeur jusqu'à 2 décades au dessus de la formulation de référence, en accord avec le cahier des charges. Des conductivités supérieures peuvent être atteintes, au détriment toutefois d'une diminution de la température de transition vitreuse. Un système privilégiant l'homopolymérisation serait donc à privilégier, afin de travailler dans une gamme de température sans risque de modification irréversible (haute T_g), tout en apportant la conductivité nécessaire. Le comportement à haute température ne paraît pas essentiel vis à vis du cahier des

charges mais il apporte néanmoins des informations sur le rôle joué par le LI au sein du réseau, et permet d'anticiper d'éventuelles problématiques de contraintes en température, en cas d'échauffement localisé de l'isolant, voire de vieillissement à long terme.

La compréhension fondamentale de ces systèmes étant apportée, il est finalement nécessaire d'étendre ces études au cas concret du matériau composite actuellement utilisé au sein des PSEM. Le prochain et dernier chapitre s'intéressera donc à vérifier la validité de ces résultats en présence de fortes teneurs en charges inorganiques. L'influence de l'ajout de charge inorganique sera étudiée, et des analyses complémentaires de diverses propriétés nécessaires vis à vis de l'application seront également présentées (conductivité thermique, tenue diélectrique, propriétés mécaniques, etc.).

Conclusion générale et perspectives de recherche et développement

Rappel du contexte

L'intégration des énergies renouvelables au réseau électrique actuel implique une restructuration complète du transport de l'énergie, à travers l'utilisation d'un nouveau réseau de transport, superposé au réseau actuel, le supergrid. L'utilisation de la technologie HVDC est essentielle pour la minimisation des pertes en transmission. Les équipements actuels ont été conçus et dimensionnés spécifiquement pour le HVAC et ne sont pas préparés pour ces nouvelles contraintes générées par le HVDC à grande échelle.

L'accumulation de charge induit par le courant continu au sein des isolants est une problématique essentielle, susceptible de fortement dégrader le fonctionnement des postes sur le long terme. Avec comme fonction principale le support mécanique du conducteur, les isolants solides présents au sein des PSEM font partie des matériaux à développer, dont les contraintes électriques et thermiques deviennent de plus en plus exigeantes. L'accumulation de charge doit se résoudre par une évacuation de ces charges à travers le volume ou le long de la surface. La solution réside donc dans l'augmentation des conductivités de volume et de surface, tout en gardant une isolation électrique suffisante pour l'application.

Une solution prometteuse : les liquides ioniques

Parmi les solutions envisagées, les liquides ioniques s'avèrent prometteurs, disposant de nombreuses propriétés intéressantes pour l'application (conductivité électrique, stabilités thermique et chimique, compatibilité avec les réseaux époxy, etc.). De plus, de récentes études ont pu démontrer leur apport au sein des réseaux époxy, en tant qu'amorceur de la polymérisation ou ajouté pour des applications électrolytes dans le but d'améliorer la conduction ionique.

Ces éléments ont permis d'envisager différents axes de recherches et de développements liés à l'addition de liquide ionique au sein d'une formulation commerciale connue d'isolant pour PSEM. Composée d'un prépolymères DGEBA, d'un mélange durcisseur anhydride et d'une forte teneur en charges inorganiques, il était essentiel de décomposer le problème, et d'estimer l'apport relatif qui serait apporté par les liquides ioniques en présence des différents constituants. Deux liquides ioniques à base phosphonium ont été choisis pour l'étude. Le premier, connu comme réactif vis à vis des époxy, dispose d'un anion phosphinate capable d'amorcer la polymérisation de prépolymères époxy. Le second dispose d'un anion chlorure, supposé non réactif, principalement utilisé à titre comparatif.

Les liquides ioniques comme substituant de l'anhydride

Le premier chapitre s'est concentré sur l'ajout de LI réactif au prépolymère époxy seul. L'analyse de la polymérisation (amorcée par l'anion phosphinate du LI) et de la morphologie du réseau a mis en évidence de fortes densités de réticulation couplées à une température au pic de transition α élevée (> 150 °C). Un excès de LI (> 10 phr) s'est traduit par une diminution de la température de transition vitreuse, et une séparation de phase pour les fortes concentrations. Les réseaux époxy/LI ont été étudiés par spectroscopie diélectrique et mesures de conductivité DC. L'analyse des relaxations a démontré une mobilité accrue des chaînes macromoléculaires lorsque la concentration en LI augmente, ainsi que l'apparition d'une nouvelle relaxation probablement liée à la séparation de phase observée pour les forts taux. L'analyse de la conductivité à haute température (par spectroscopie diélectrique) indique une augmentation nette des phénomènes de conduction en présence de LI, mais surtout la perte d'un mécanisme d'activation lié au volume libre, qui est traditionnellement observé au sein des polyépoxydes (et polymères en général). Un mécanisme d'activation thermique serait donc à l'origine d'une conduction ionique dont le porteur de charge reste complexe à identifier : le réseau étant probablement trop dense pour permettre la migration d'un ion du LI. Les mesures de conductivité à basse température ont pu établir l'apport positif du LI sur la conductivité dans la gamme de température de fonctionnement des PSEM, avec une augmentation conforme au cahier des charges, d'environ deux décades (sur la gamme 40-80 °C) par rapport à la formulation commerciale.

Traitement thermique et restructuration, un point limitant ?

L'application d'un traitement thermique (200 °C pendant 2h) a mis en évidence une restructuration fine du matériau, avec l'apparition de cristaux répartis de manière homogène dans le volume. L'incidence sur la conduction et le comportement diélectrique général a été évaluée par spectroscopie diélectrique. Les résultats ont mis en évidence l'apparition d'un nouveau mécanisme de conduction à basse température. Disposant d'une faible énergie d'activation, ce dernier semble correspondre à la conduction ionique du LI s'effectuant au sein des cristaux. L'origine des cristaux est discutable, et les arguments bibliographiques semblent davantage orientés vers une cristallisation de l'époxy plutôt que du LI.

Cette modification suite au traitement thermique pourrait être problématique pour le bon fonctionnement du matériau sur le long terme. L'isolant n'est normalement pas amené à atteindre des températures si élevées. Cependant, cette restructuration pourrait être indicative du vieillissement vers lequel le matériau pourrait s'orienter et les propriétés qu'il pourrait à terme présenter, avec par exemple une conductivité significativement augmentée à basse température. De plus, l'activation thermique de la conduction signifie que la transition vitreuse (liée au volume libre) n'est plus pilote des mécanismes, il n'est donc probablement plus nécessaire d'agir au delà de la transition vitreuse pour que des phénomènes de vieillissement accéléré soient constatés. En perspective, la validation de ce type de formulation devra en priorité passer par une étude de vieillissement (sous tension).

La compétition entre anhydride et liquide ionique : un facteur d'ajustement des propriétés

L'anhydride a été intégré à la formulation à partir du second chapitre. La compétition entre anhydride et LI en tant qu'agent durcisseur a permis de développer un réseau à double polymérisation, intermédiaire entre la copolymérisation époxy/anhydride et l'homopolymérisation anionique époxy/LI. En conséquence, des densités de réticulation et températures au pic de relaxation α intermédiaires ont été obtenues, le ratio anhydride/LI étant le facteur clé de leur ajustement. L'ajout d'anhydride à la formulation époxy/LI a mis en avant les différents paramètres à l'origine des mécanismes de conduction, évalués par spectroscopie diélectrique à haute température, et mesures de conductivité DC à basse température. Le premier paramètre est la densité de réticulation du réseau, définissant la mobilité des ions participants à la conduction. Le second est la concentration en ions libres. Mais là aussi, l'identification précise des porteurs est complexe. Néanmoins, deux comportements bien distincts ont été identifiés à basse et haute température, avec une plus haute conductivité DC observée à basse température dans le cas d'un réseau homopolymérisé, à l'inverse de la haute température, où l'ajout de LI à un système époxy/anhydride copolymérisé induit la conductivité DC la plus élevée.

En conclusion, les formulations sans anhydride présentent donc les conductivités les plus élevées dans la gamme de fonctionnement des PSEM. Cependant, ce chapitre a établi les éléments essentiels à la compréhension de cette augmentation, en démontrant que le simple ajout de LI jouait de différentes manières sur la conductivité selon la gamme de température visitée : par la promotion des mécanismes de conduction en agissant sur la structure du réseau, ou l'ajout de porteurs de charges libres et mobiles.

Les problématiques de vieillissement sont à nouveau essentielles, puisqu'un mécanisme d'activation thermique de la conduction est à nouveau mis en évidence pour certaines formulations en présence d'anhydride.

Etude des formulations composites et validation de la solution

Le dernier chapitre a pu rassembler l'ensemble des constituants, à travers l'addition de LI au sein du matériau composite hautement chargé en alumine. L'ensemble des précédentes observations a pu être confirmé, validant ainsi les tendances et le jeu de paramètres agissant sur la conductivité DC en volume. Une augmentation ajustable de une à deux décades est retrouvée, et conforme au cahier des charges établi en début d'étude. Une étude préliminaire de plusieurs propriétés indispensables à l'application a également été menée. Une augmentation limitée de conductivité DC de surface a été rapportée mais doit être confirmée par davantage de mesure et de compréhension sur les origines de la conduction mesurée au cours de ce type de mesure. A prime abord, les formulations avec LI ne semblent pas affecter la tenue diélectrique ou les propriétés mécaniques, ce qui doit également être confirmé par des analyses complètes. L'adhésion auprès de l'insert est une problématique et semble être altérée par le LI. Rien n'indique en revanche que la diminution devient critique pour l'application. Des études de simulation, et de mise sous pression à échelle réelle doivent être engagées pour estimer l'aspect critique de la modification.

Enfin, les réseaux époxy/LI présente une conductivité thermique plus élevée que les systèmes époxy/anhydride, due à une densité de réticulation plus importante favorisant

le transport thermique des phonons. Cette propriété est intéressante et pourrait affecter le gradient thermique et donc l'accumulation de charge au sein des PSEM.

Choix d'une formulation

En pratique, la conductivité volumique DC peut être ajustée à travers la modification du ratio anhydride/LI. Cependant, le ratio induit également une modification de la température de transition vitreuse ou de la conductivité thermique. La température de transition vitreuse a son importance, puisque les tensions et température de fonctionnement des PSEM tendent à augmenter, et les matériaux devront donc répondre à des contraintes plus exigeantes. L'addition d'un LI à un système époxy/anhydride stœchiométrique serait donc à exclure (effet plastifiant du LI diminuant la température de transition vitreuse). Un exercice de simulation serait intéressant, afin d'estimer l'influence sur l'accumulation de charge des conceptions électriques et thermiques (dans la gamme de valeurs proposée par la solution), en fonction de la température, de la tension, etc. Il permettrait de définir des valeurs idéales de fonctionnement, dans le but d'estimer à terme la formulation adéquate.

D'un point de vue mise en œuvre, les températures de procédés devraient également être affectées. En effet, des temps de gel particulièrement faibles sont observés en présence de LI, et pourraient poser problème aux températures d'injection actuellement employées (de l'ordre de 160 °C). Les impacts économique et énergétique seraient donc également affectés. En considérant le coût des LIs plus élevé que celui de l'anhydride, même totalement substitué, la diminution en parallèle du coût énergétique doit être prise en compte, à travers une diminution des températures et temps de mise en œuvre.

Enfin, l'influence de la structure du LI n'a pas été évaluée. De nouvelles recherches pourraient être envisagées : (i) avec un LI non réactif et moins volumineux, ce qui permettrait d'augmenter la conductivité par l'apport d'ions libres et mobiles à basse température, sans affecter la température de transition vitreuse ; (ii) en présence d'un ion amorceur, couplé à un contre ion peu volumineux capable de contribuer à la conduction à basse température ; (iii) à travers la variation de la longueur de chaîne alkyle, de la taille générale du LI ou de sa nature.

Vers d'autres applications ?

Pour terminer, cette étude a montré la capacité des LIs à ajuster les propriétés diélectriques et plus particulièrement la conductivité électrique en réponse à une problématique d'accumulation de charge. De manière générale, cette solution pourrait être transposée à tout type d'application nécessitant des matériaux aux propriétés antistatiques. De même, l'ajustement de la conductivité thermique à travers la modification de la masse entre nœuds du réseau est une piste de recherche intéressante qui pourrait être exploitée dans le cadre d'applications sous contraintes thermiques.

Annexe A

Annexes - Chapitre II

A.1 Estimation du degré de polymérisation du prépolymère par RMN

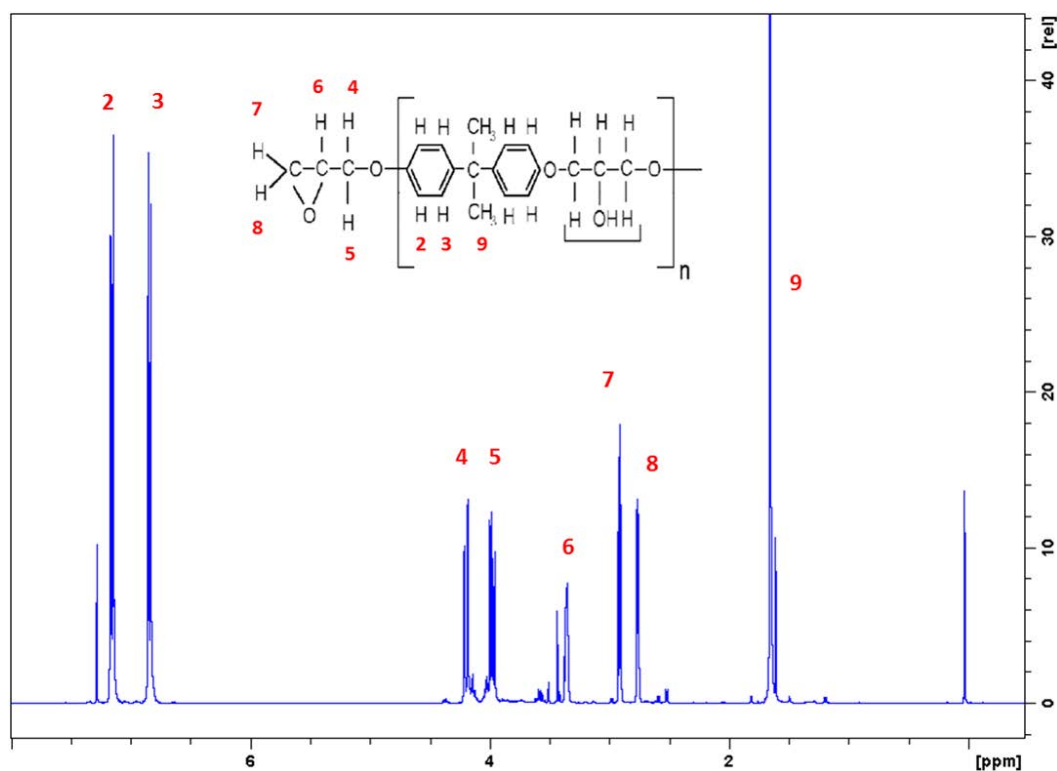


FIGURE A-1 – Spectre et attribution RMN ^1H du prépolymère type DGEBA.

La relation théorique entre la masse molaire et le degré de polymérisation n s'exprime par l'équation A-1.

$$\overline{M}_n = 284n + 340 \quad (\text{A-1})$$

Avec 340 la masse molaire de l'oligomère DGEBA ($n=0$) et 284 la masse molaire de l'unité de répétition.

La masse équivalente époxy m_{eq} correspond à la masse de prépolymère contenant un gramme d'équivalent époxy. Elle est déterminée par la relation A-2.

$$m_{eq} = 142n + 170 \quad (A-2)$$

Le degré de polymérisation n est déterminé par résonance magnétique nucléaire selon l'équation A-3. La fonctionnalité F_n résultante est déterminée par la relation A-4. Les

$$n = \frac{R_p - R_t}{R_t} \quad (A-3)$$

Avec R_t le ratio $\frac{I_{2,3}}{I_{6,7,8}}$, $I_{2,3}$ et $I_{6,7,8}$ étant les intensités respectives des pics 2 et 3 des 8 protons de groupes aromatiques, et 6, 7 et 8 des 6 protons de groupes époxy. R_t correspond au même ratio appliqué au prépolymère pur ($n=0$), soit égal à $8/6 = 1,33$.

$$\overline{F}_n = \frac{1}{R_p} \frac{8(n+1)}{3} \quad (A-4)$$

résultats pour le prépolymère type DGEBA de la présente étude sont présentés Tableau A-1.

R_p	n	M_n (g.mol ⁻¹)	meq (g)	F_n
1,62	0,22	403	201	2,00

TABLEAU A-1 – Données calculées pour le prépolymère type DGEBA, issues de l'analyse RMN.

A.2 Influence du facteur de géométrie de l'échantillon sur le module à l'état vitreux

Le facteur de forme de l'échantillon est calculé selon l'équation A-5.

$$f = \frac{L}{l \times e} \quad (\text{A-5})$$

Avec L la longueur, l la largeur et e l'épaisseur de l'échantillon.

Son influence sur la rigidité à savoir le module élastique à l'état vitreux est non négligeable. La Figure A-2 illustre la dépendance du module au facteur de forme pour différentes formulations étudiées au cours du manuscrit. Le changement de formulation n'explique pas toujours la modification du module à l'état vitreux. En effet, pour une même formulation, un facteur de géométrie élevé induit un module élastique faible à basse température.

Le contrôle du facteur de géométrie est donc essentiel pour l'exploitation des modules à basse température.

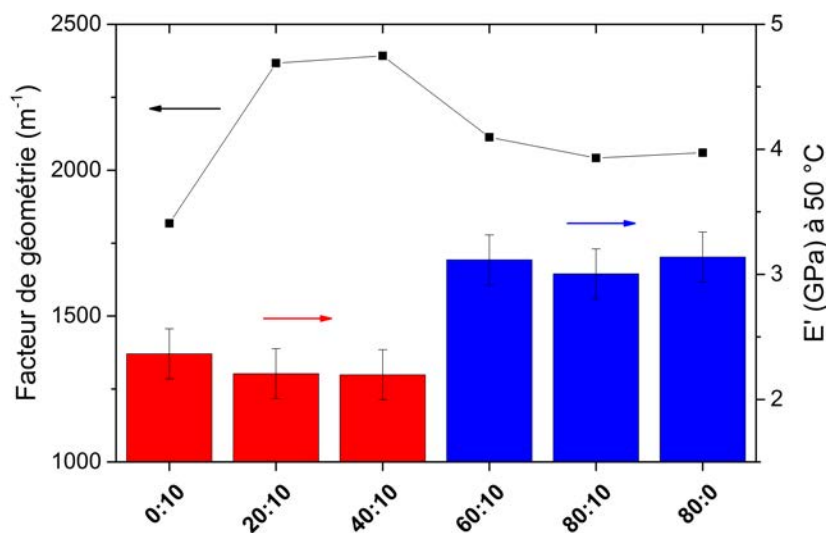


FIGURE A-2 – Impact du facteur de forme de l'échantillon sur la plupart des formulations étudiées au cours de l'étude : un faible facteur de forme induit en général un module élevé.

Annexe B

Annexes - Chapitre III

B.1 Influence de l'environnement chimique sur les déplacements ^{31}P

L'environnement chimique a un fort impact sur les déplacements chimiques ^{31}P du liquide ionique IL-TMP. Un décalage vers de plus faibles déplacements est observé Figure B-1 lorsque la concentration du LI dans le CDCl_3 augmente. La complexité fut de mettre en évidence la présence du pic associé à l'anion phosphinate (P^-) qui n'est pas visible à faible concentration ($< 40 \text{ mg} / 0,8 \text{ g } \text{CD}_3\text{Cl}_3$). La Figure B-1 montre en effet qu'à faible concentration, la contribution du pic associé au noyau phosphore de l'anion phosphinate (P^-) est dissimulée sous la contribution du noyau phosphore du cation phosphonium (P^+). Lorsque la concentration augmente, les deux contributions se distinguent progressivement, jusqu'à séparation complète pour les plus fortes concentrations. La concentration a donc un impact significatif sur le déplacement chimique du noyau phosphore de l'anion phosphinate et doit donc être judicieusement choisie pour discriminer les différentes contributions.

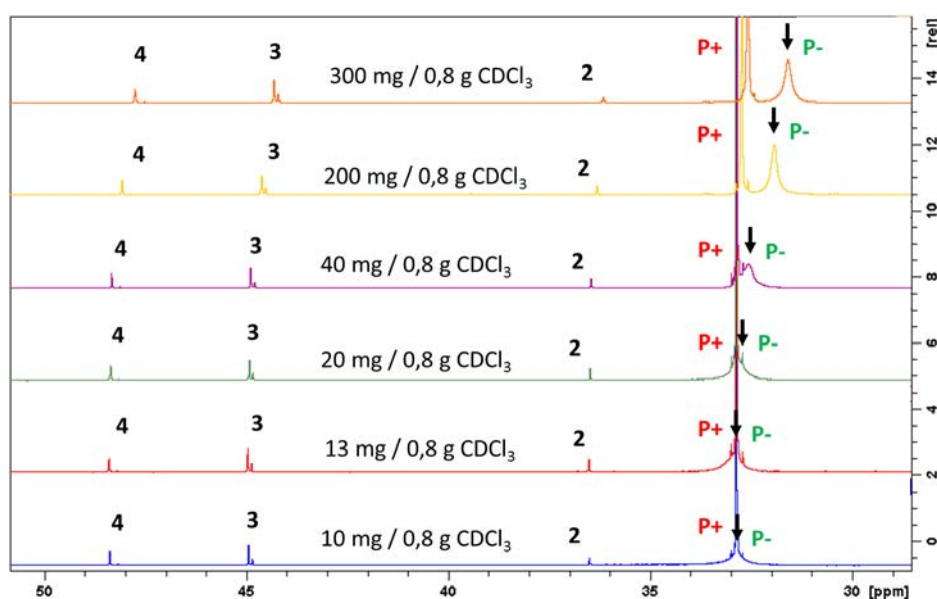


FIGURE B-1 – Influence de la concentration dans le solvant CDCl_3 sur les déplacements chimiques ^{31}P du liquide ionique IL-TMP.

De même, le choix d'un autre solvant comme le CD_2Cl_2 montre à nouveau l'influence

de l'environnement chimique sur le déplacement du noyau phosphore (P^-). Pour une même concentration, la Figure ?? montre que l'utilisation de différents solvants joue sur les déplacements chimiques et la distinction du pic associé à l'anion (P^-).

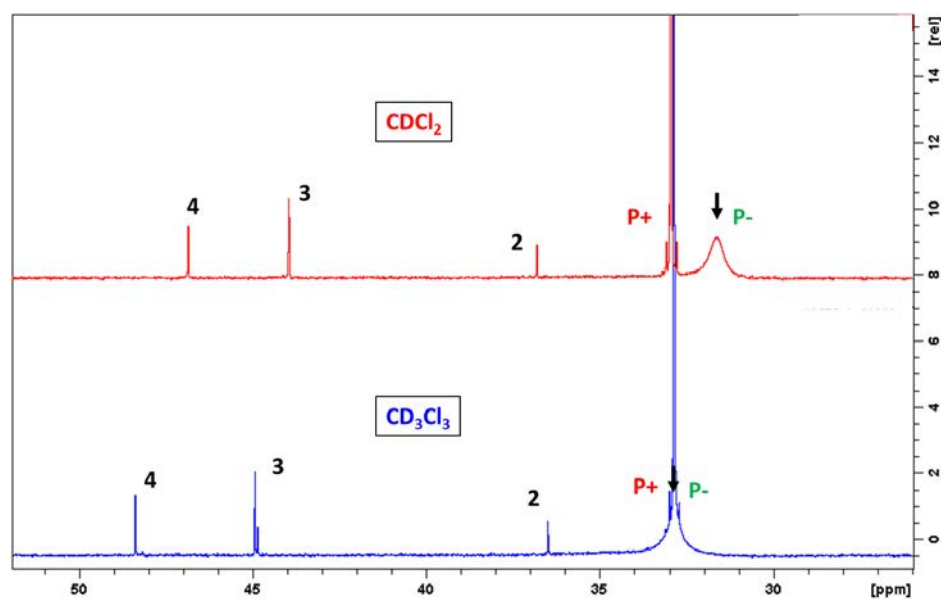


FIGURE B-2 – Influence du solvant sur les déplacements chimiques ^{31}P du liquide ionique IL-TMP, à 10 mg/0,8 g $CDCl_3$.

B.2 Influence de la polymérisation sur les noyaux ^{13}C des groupes époxy

Les spectres présentés Figure B-3 sont obtenus pour différentes quantités de LI avant et après traitement thermique de cuisson. Ils mettent en évidence la présence significative de groupements époxy résiduels pour 5 phr de LI suite au traitement thermique. Cette quantité de groupements résiduels diminue lorsque la teneur en LI augmente. Pour 30 phr de LI, les groupements ont complètement disparus.

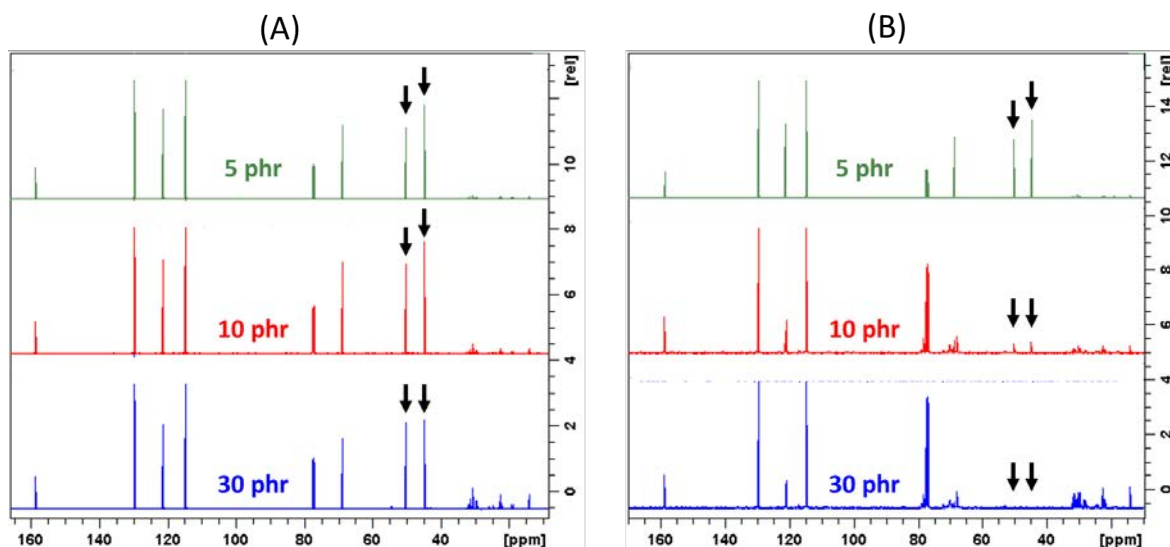


FIGURE B-3 – Spectres RMN ^{13}C avant (A) et après (B) traitement thermique, les flèches correspondent aux déplacements chimiques des noyaux carbone du groupe époxy, pour 80 mg/0,8 g CD_3Cl_3 .

B.3 Déplacements chimiques ^1H et ^{13}C du modèle époxy et du liquide ionique ILTMP

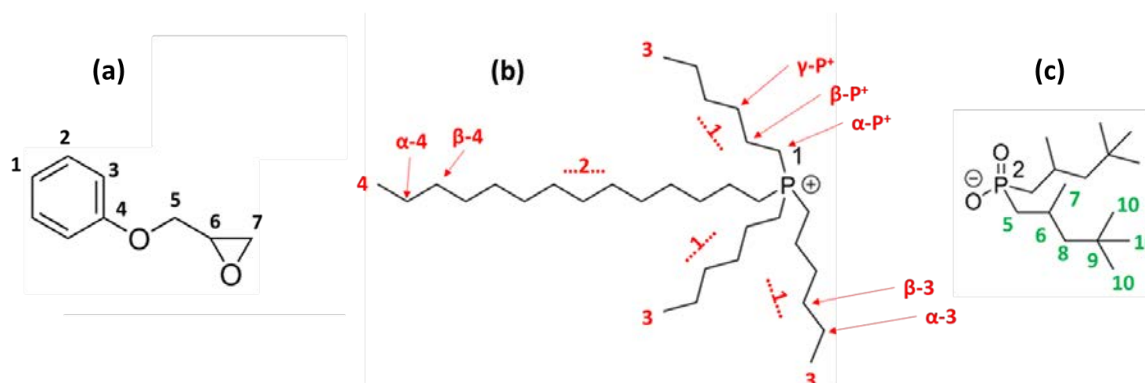


FIGURE B-4 – Structure chimique du modèle époxy (a), du cation (b) et de l'anion (c) de l'IL-TMP.

Les attributions des différents pics sont proposées sur les spectres suivants, en accord avec la structure chimique présentée Figure B-4.

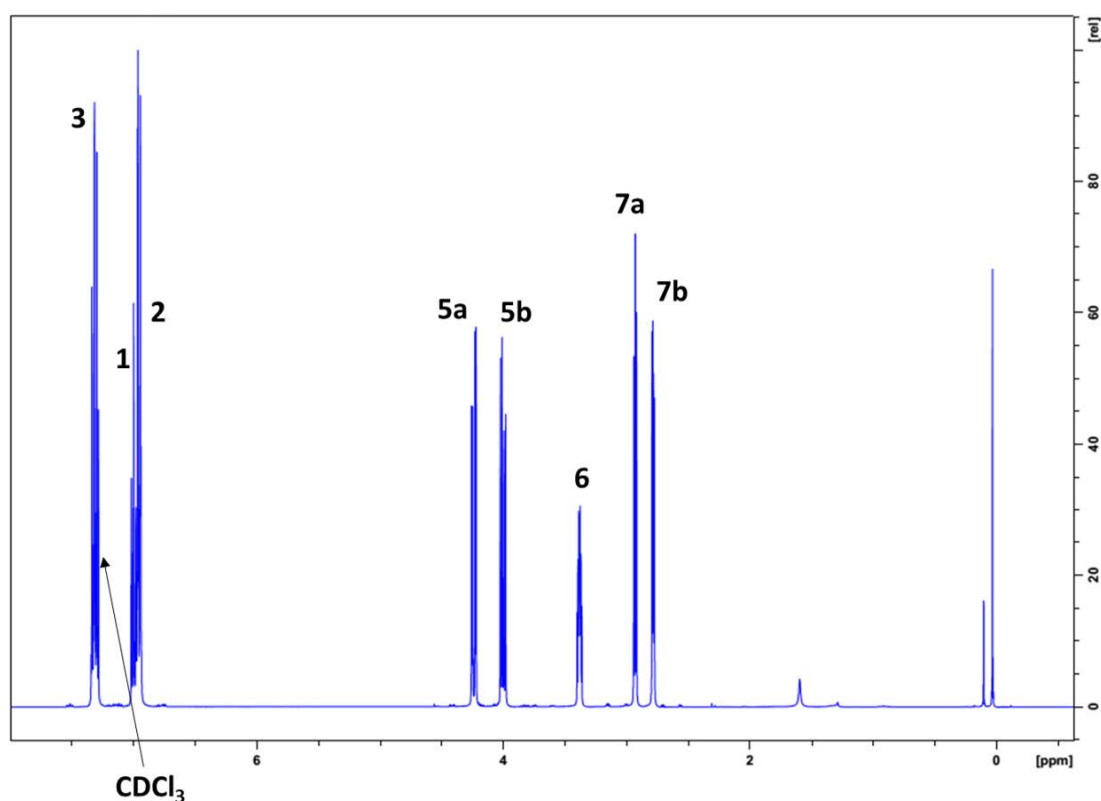
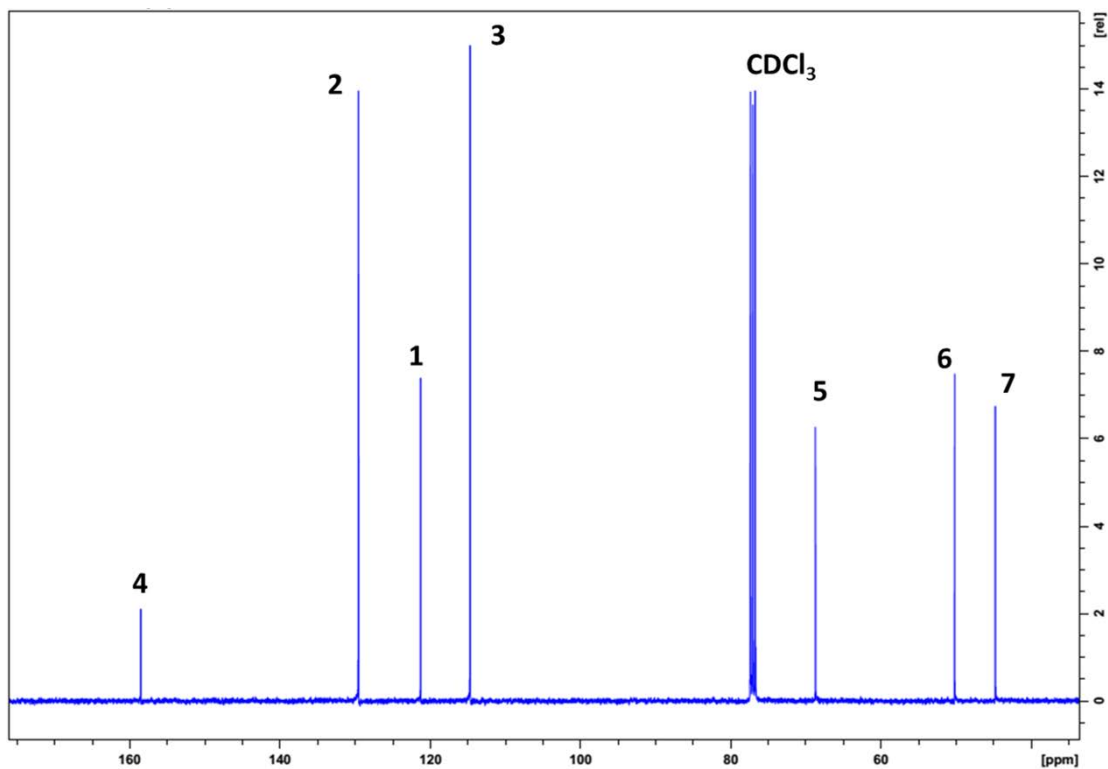
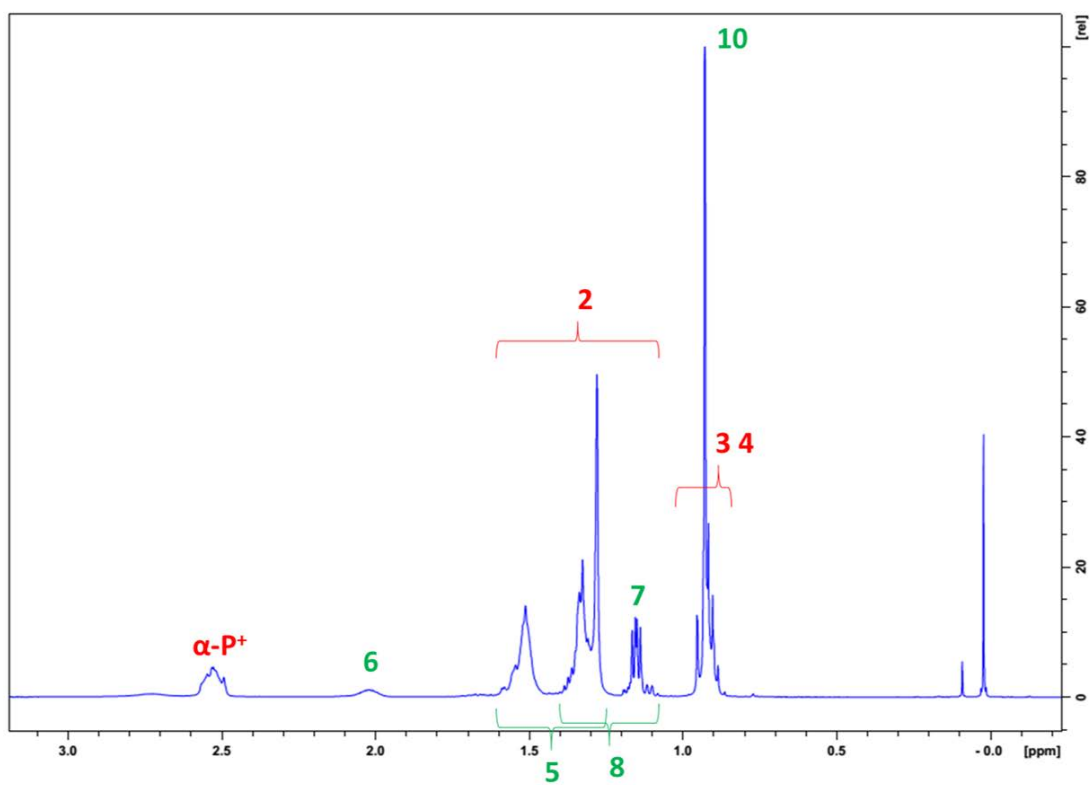


FIGURE B-5 – Spectres RMN ^1H et attributions pour le modèle époxy monofonctionnel PGE.

FIGURE B-6 – Spectres RMN ¹³C et attributions pour le modèle époxy monofonctionnel PGE.FIGURE B-7 – Spectres RMN ¹H et attributions pour le liquide ionique IL-TMP.

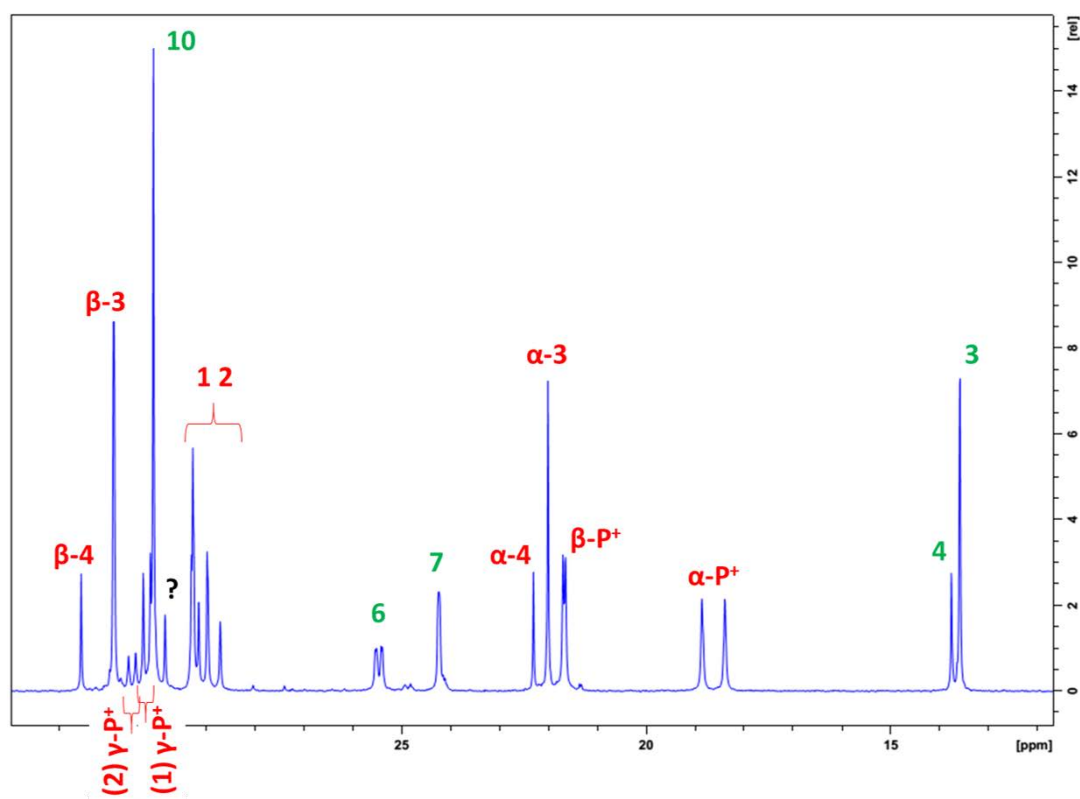


FIGURE B-8 – Spectres RMN ^{13}C et attributions pour le liquide ionique IL-TMP.

B.4 Déplacements chimiques ^1H et ^{13}C après polymérisation

En accord avec les structures chimiques proposées Figure B-4, une attribution avant et après polymérisation est proposée sur les spectres suivants. Les déplacements les plus significatifs sont observés au niveau du carbone en position α du cation phosphonium ($\alpha - \text{P}^+$).

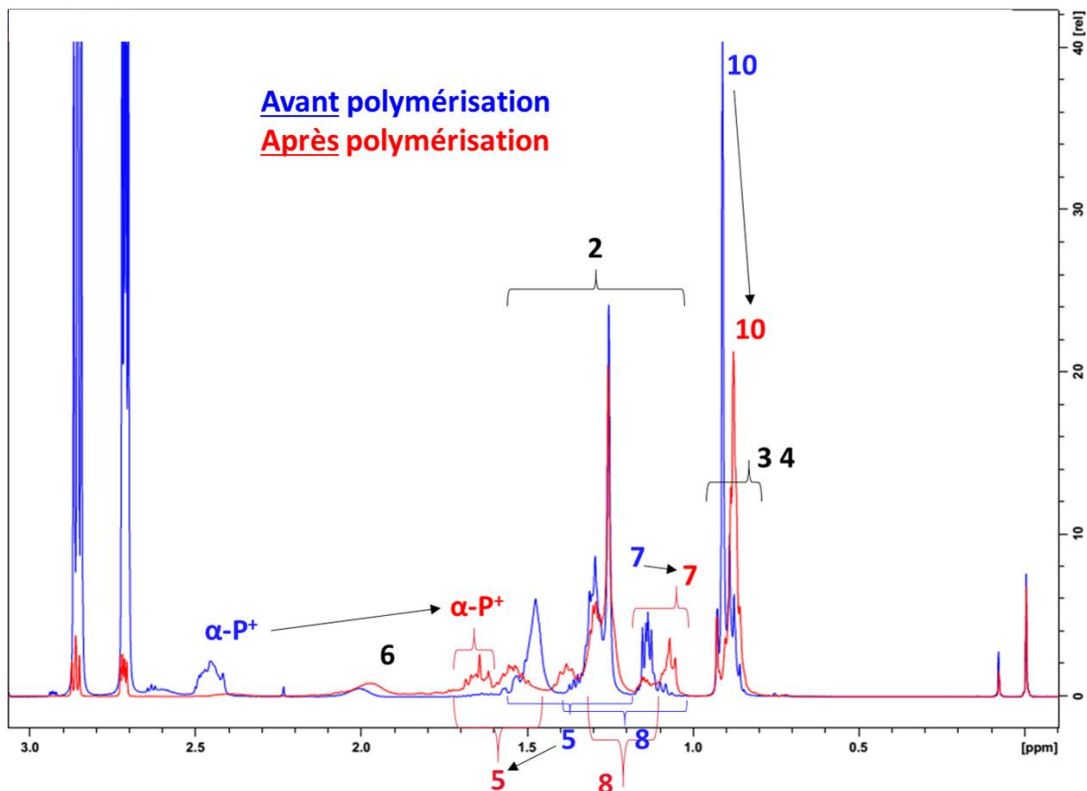


FIGURE B-9 – Spectres RMN ¹H et attributions pour 10 phr IL-TMP.

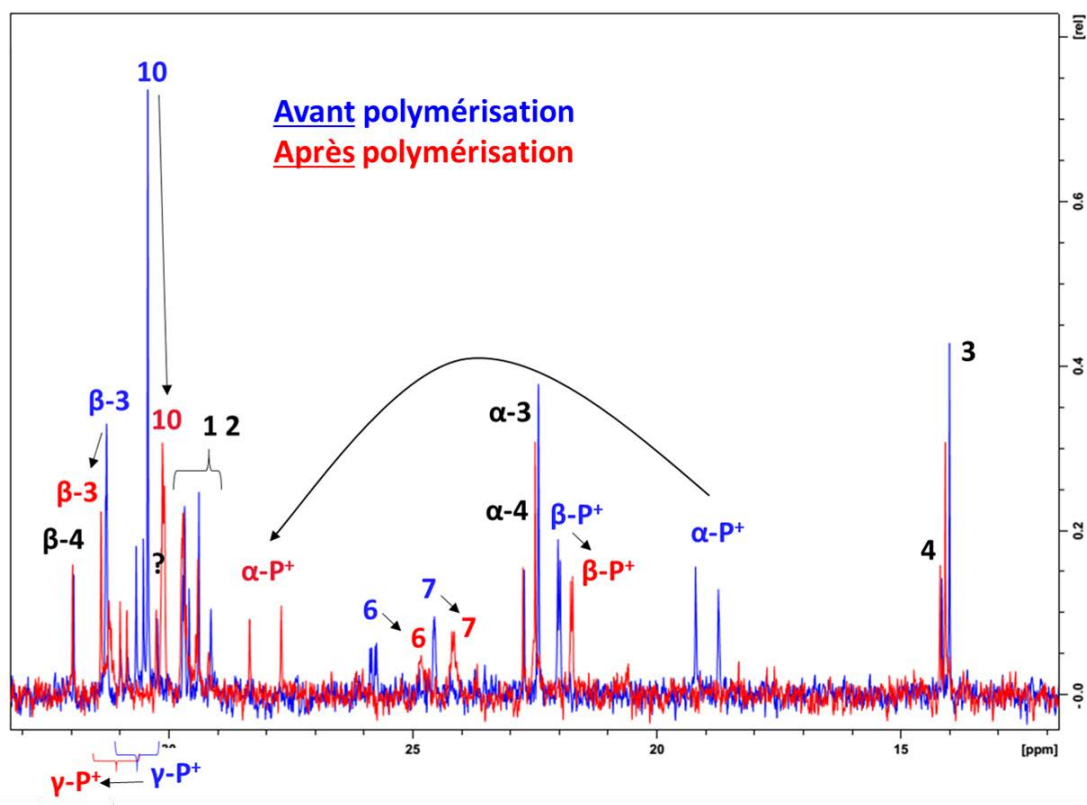


FIGURE B-10 – Spectres RMN ¹³C et attributions pour 10 phr IL-TMP.

B.5 Déplacements chimiques ^{31}P des liquides ioniques IL-TMP et IL-Cl

La comparaison des spectres ^{31}P des LI IL-TMP et IL-Cl sur la Figure B-11 a permis d'attribuer le pic à plus forte intensité au cation phosphonium.

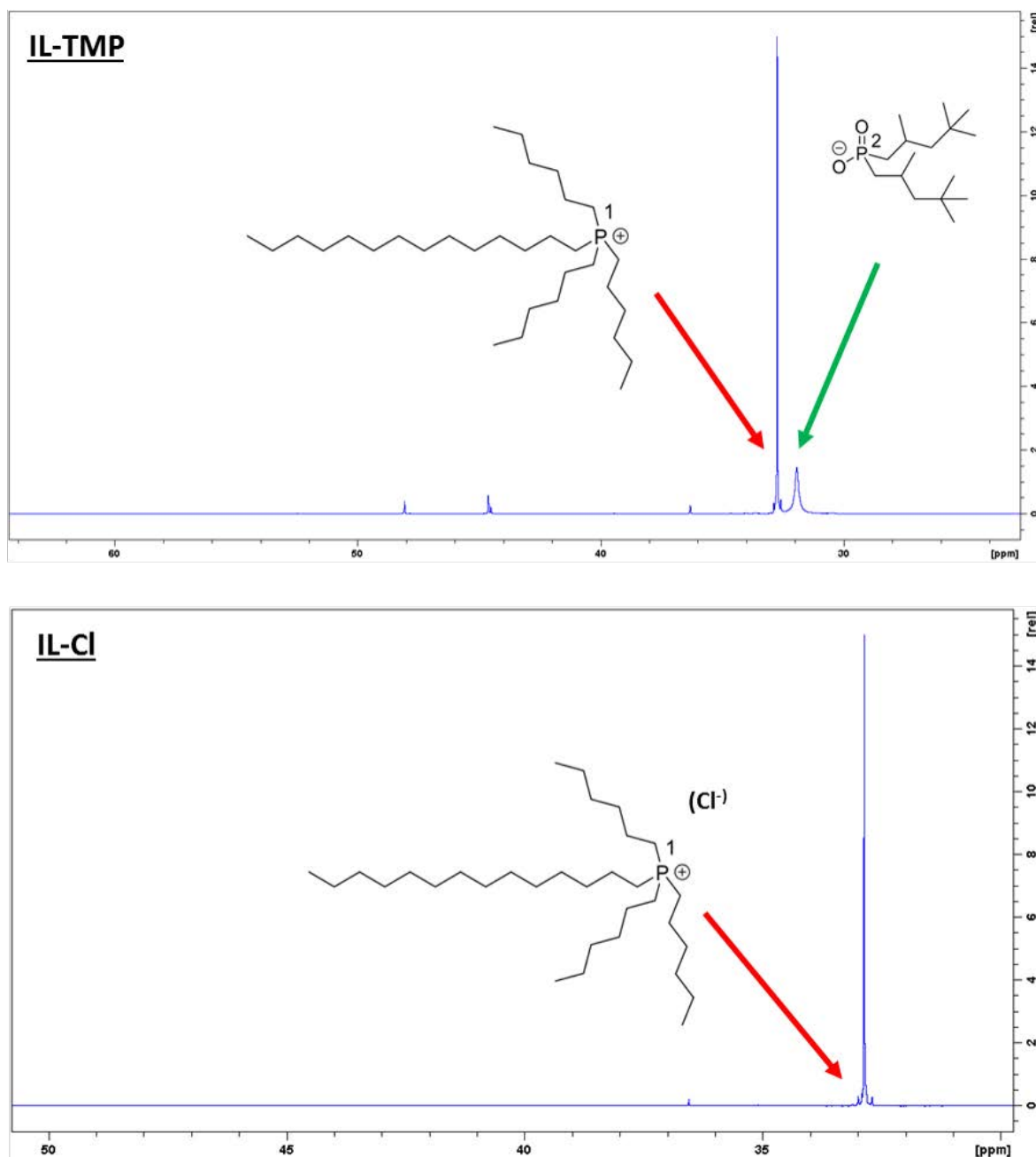


FIGURE B-11 – Comparaison des spectres RMN ^{31}P des liquides ioniques IL-TMP et IL-Cl.

B.6 Corrélation ^{13}C du déplacement ^1H associé à la liaison entre liquide ionique et modèle époxy

La corrélation en HSQC du proton du lien R-CH₂O-P avec un carbone à 62 ppm semble correspondre à un déplacement d'ester phosphate retrouvé dans la littérature [198].

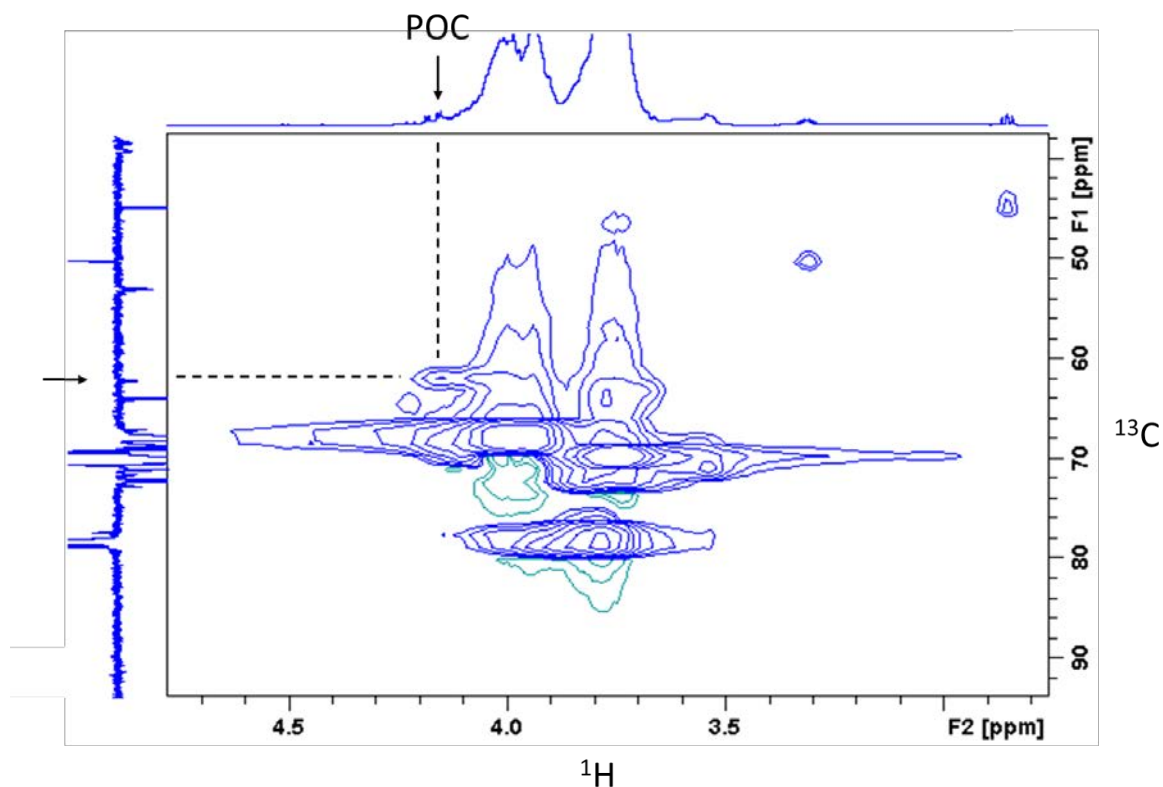


FIGURE B-12 – Corrélation entre noyaux carbone et proton, et identification de la correspondance ^{13}C associée à la liaison entre liquide ionique et modèle époxy (projection dept-135 des déplacements ^{13}C).

B.7 Paramètres de la loi VFT appliquée à la conductivité DC

Les paramètres de la loi VFT appliquée aux systèmes époxy/LI sont renseignés Tableau B-1. La paramètre de déviation D élevé indique qu'une loi Arrhenius serait plus approprié au traitement de ces données.

Taux IL-TMP (phr)	σ_0 (S/m)	D	T_V (K)	m
8	$2,2 \cdot 10^0$	13,4	248	17
10	$1,3 \cdot 10^2$	22,2	215	17
12	$2,0 \cdot 10^0$	12,7	246	17
16	$7,7 \cdot 10^{-1}$	10,2	256	18
20	$4,6 \cdot 10^2$	40,4	141	14
anhydride (80 phr)	$2,64 \cdot 10^{-5}$	1,87	353	42

TABLEAU B-1 – Paramètres des lois VFT et indice de fragilité m appliquées à la conductivité DC.

B.8 Influence d'un traitement thermique sur la morphologie

L'apparition de filaments orientés dans le sens de la fracture indique la présence d'objets particulièrement sensibles à la déformation.

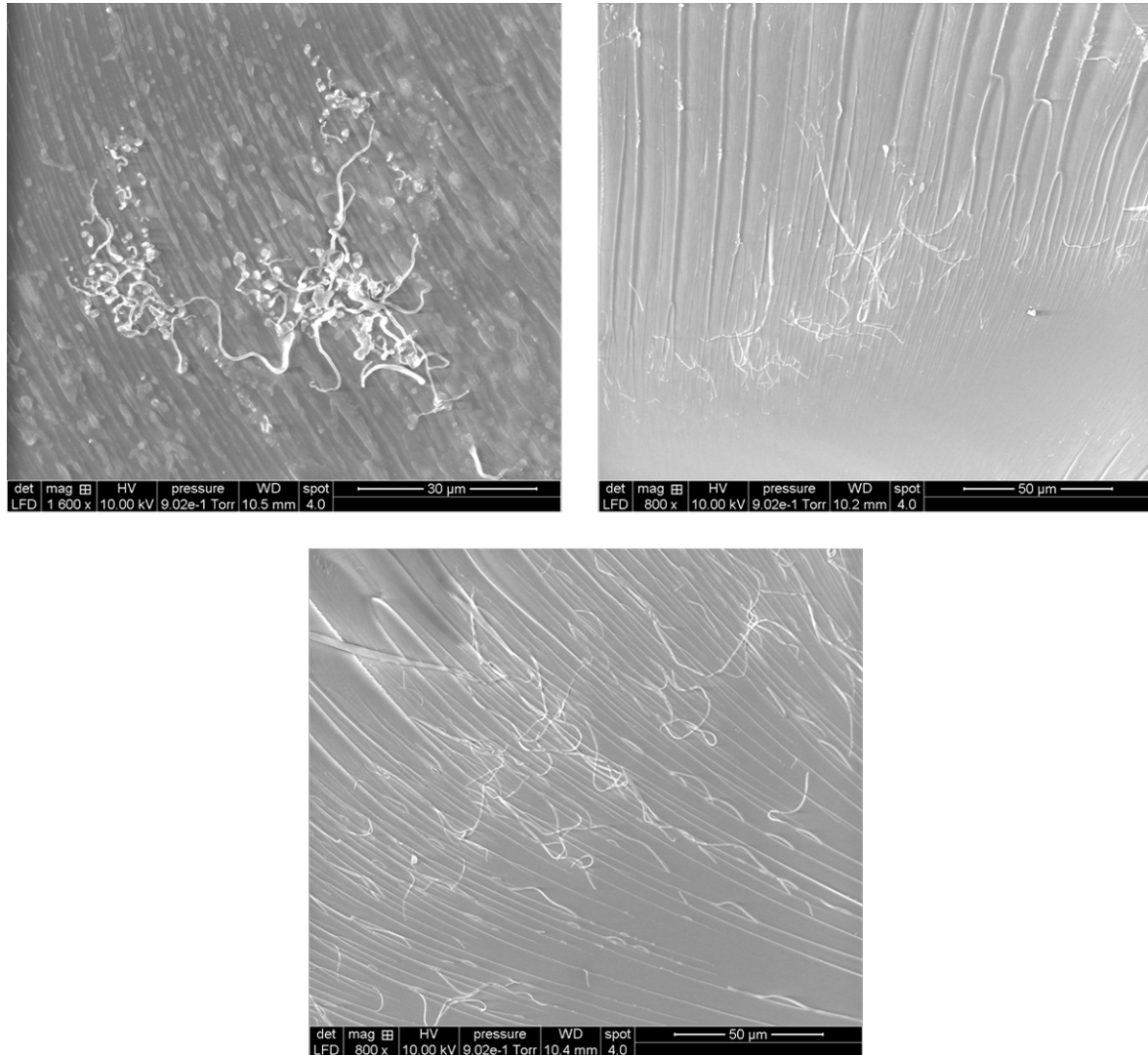


FIGURE B-13 – Observations MEB de filaments après traitement thermique à 200 °C, et fracturation à froid pour 10 phr ILTMP.

B.9 Modification des objets sous l'influence d'une rampe en température

Lors de l'application d'une rampe en température entre 20 et 250 °C, un front de modification apparaît sur la plupart des objets. Un phénomène de fusion peut en être à l'origine.

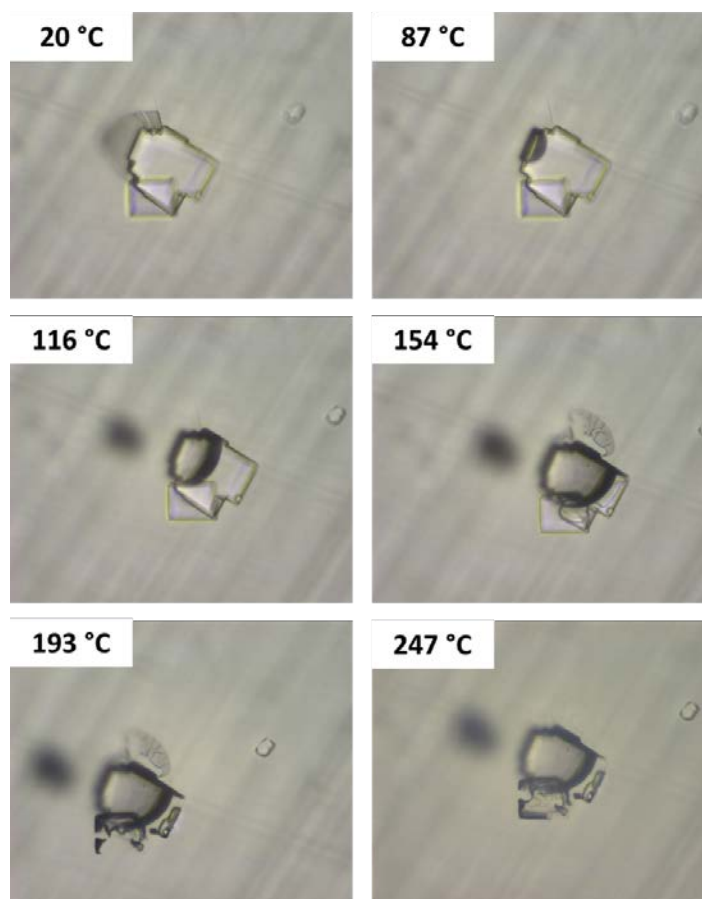


FIGURE B-14 – Apparition d'un front de modification sous l'influence d'une rampe en température entre 20 et 250 °C.

B.10 Etude de la conduction du liquide ionique IL-TMP

La Figure B-15 présente l'impédance du liquide ionique IL-TMP en fonction de la fréquence pour différentes températures entre 30 et 60 °C. Le plateau correspond à la résistance de l'électrolyte (liquide ionique), qui diminue lorsque la température augmente. Un domaine à basse fréquence (pente de -1) est observé et correspond à l'apparition d'une double couche à l'interface électrolyte/électrode. La conductivité du liquide ionique est présentée Figure B-16 en fonction de la température et semble clairement suivre une loi Arrhenius.

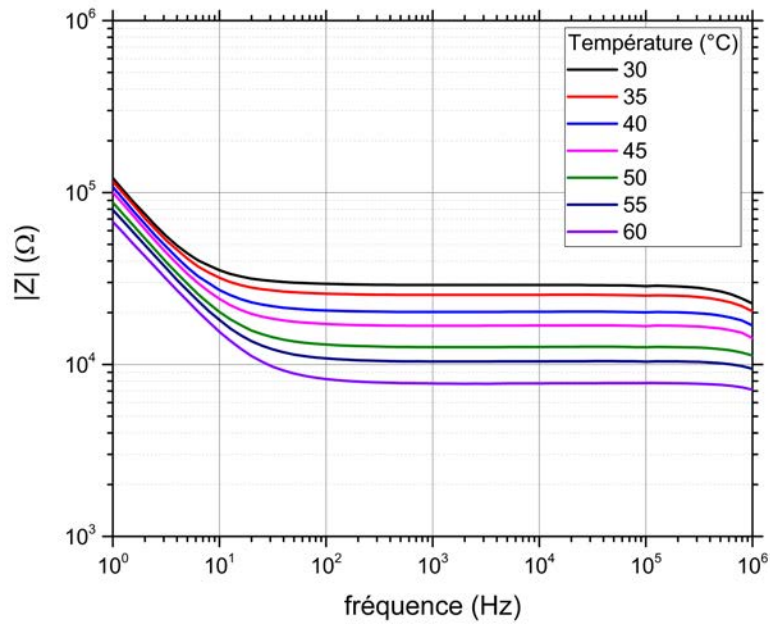


FIGURE B-15 – Dépendance en fréquence de l'impédance du liquide ionique, pour différentes températures entre 30 et 60 °C.

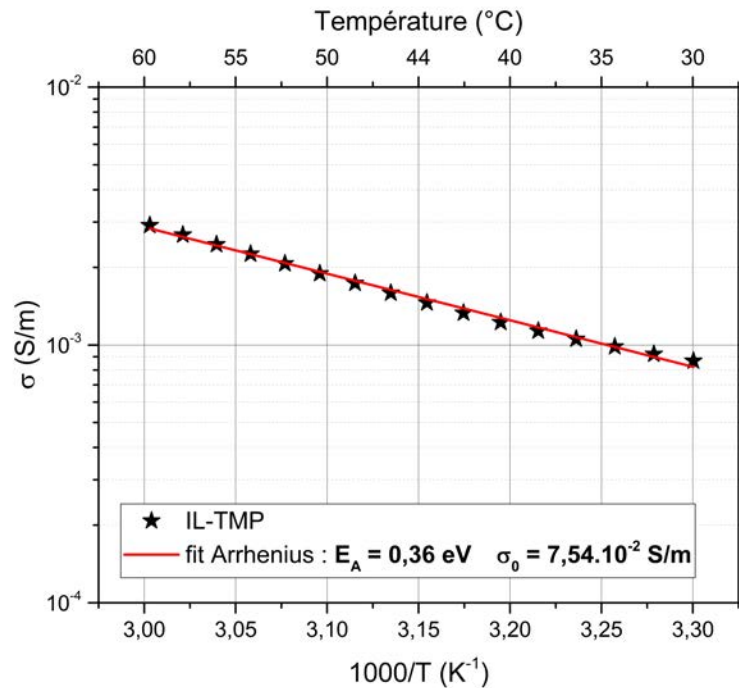


FIGURE B-16 – Conductivité du liquide ionique IL-TMP et application d'une loi d'Arrhenius entre 30 et 60 °C.

Annexe C

Annexes - Chapitre IV

C.1 Temps de gel pour différents ratios anhydride/liquide ionique

Le rôle catalytique du liquide ionique apparaît également en présence d'anhydride. Néanmoins, aucune tendance claire n'est mise en évidence pour différents ratios anhydride/LI.

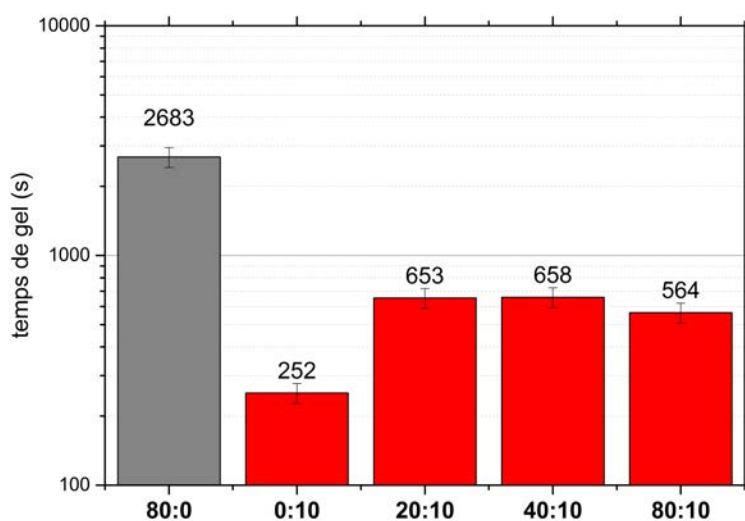


FIGURE C-1 – Temps de gel pour différents ratios anhydride :LI.

C.2 Temps de gel pour différentes natures de LI

Pour une quantité stœchiométrique d'anhydride, l'ajout de liquide ionique IL-Cl semble davantage diminuer les temps de gel que le IL-TMP, pour 10 phr. Le cation étant présent en plus forte proportion molaire dans le liquide ionique IL-Cl, il est également présent en plus grande quantité suite à l'ajout de 10 phr de LI par rapport au liquide ionique IL-TMP. Le caractère catalytique est probablement davantage dépendant du cation phosphonium que de les anions phosphinate ou chlorure.

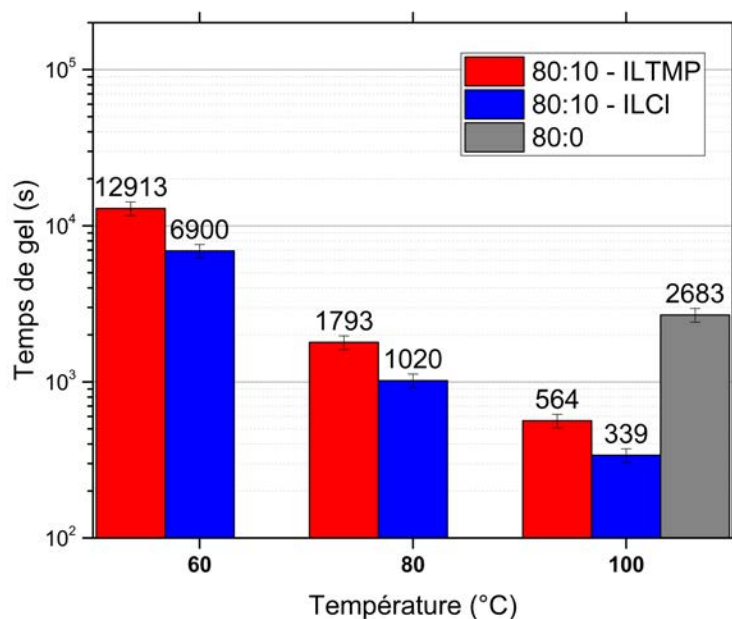


FIGURE C-2 – Temps de gel en fonction de la température, pour différentes natures de LI (IL-Cl et IL-TMP).

C.3 Analyse mécanique dynamique suite à l'addition d'IL-Cl au système stoechiométrique époxy/anhydride

Le caractère plastifiant est également démontré sur la Figure C-3 en présence de liquide ionique IL-Cl. Des résultats similaires au liquide ionique IL-TMP sont retrouvés dans le Tableau C-1 pour un système époxy/anhydride stoechiométrique. Cela indique donc le rôle majeur qu'a le cation phosphonium sur la plastification du système.

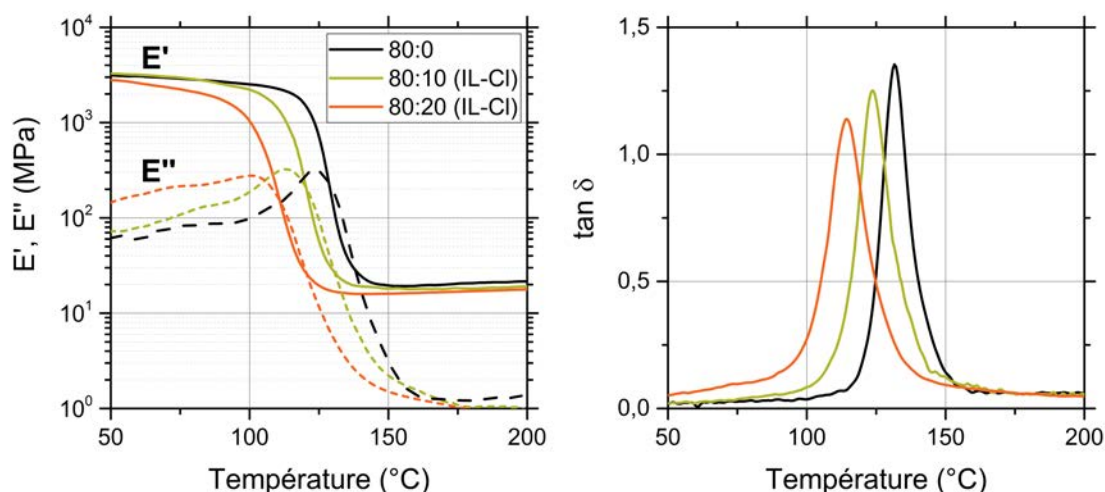


FIGURE C-3 – Modules et facteur de perte suite à l'addition d'IL-Cl au système époxy/anhydride (80 phr).

anhydride :LI (phr :phr)	T_{α} (°C)	E'_R (MPa)	ν_C ($mol.m^{-3}$)	M_C ($g.mol^{-1}$)
80 :10 (IL-Cl)	124	18	1714	700
80 :20 (IL-Cl)	115	16	1548	775
80 :0	132	20	1 801	666

TABEAU C-1 – Comportement thermomécanique de réseaux époxy/anhydride/LI.

C.4 Influence d'un traitement thermique en présence d'anhydride

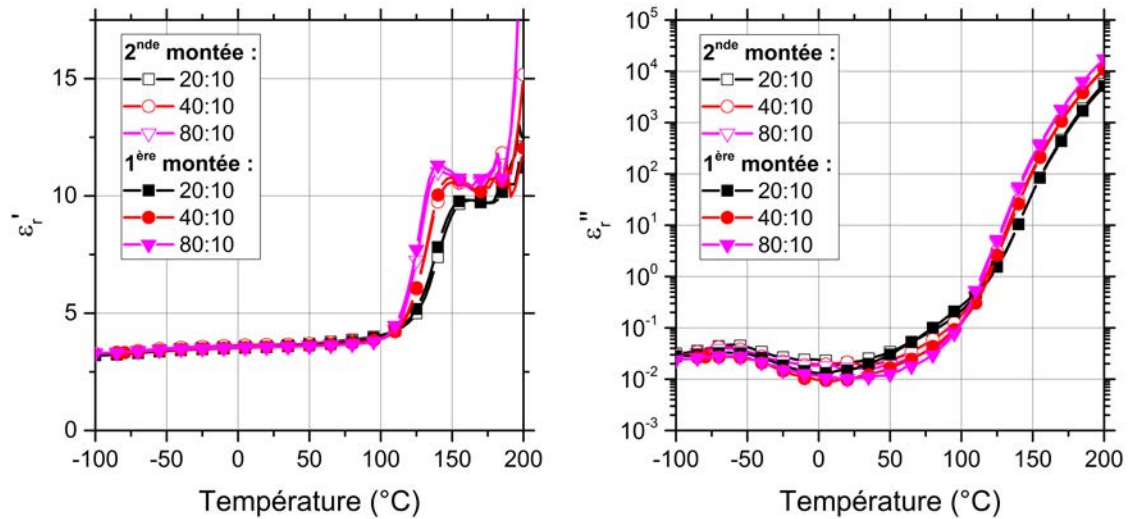


FIGURE C-4 – Influence d'un traitement thermique sur la permittivité relative et les pertes diélectriques pour différents ratios anhydride/LI.

C.5 Conductivité DC à haute température pour différents taux de LI ajoutés au système stœchiométrique époxy/anhydride

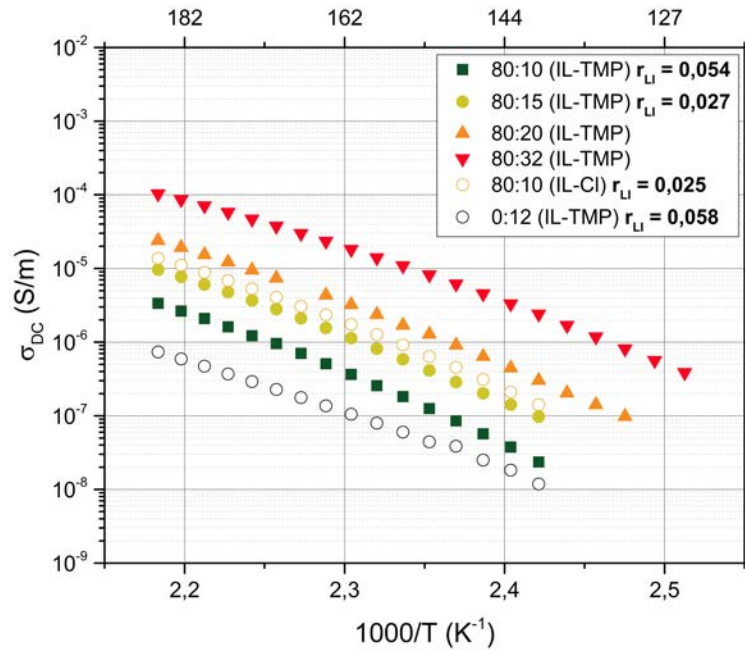


FIGURE C-5 – Conductivité DC à haute température pour différents taux de LI ajoutés au système stœchiométrique époxy/anhydride (80 phr).

LI	<i>anhydride</i> :LI (<i>phr</i> : <i>phr</i>)	VFT			Arrhenius	
		σ_0 (S/m)	D	T_V (K)	σ_0 (S/m)	E_A (eV)
IL-TMP	80 :5	$4,3 \cdot 10^{-2}$	5,01	314	$1,4 \cdot 10^{12}$	1,66
	80 : 10	$4,3 \cdot 10^{-1}$	6,05	299	$2,0 \cdot 10^{11}$	1,51
	80 : 15	$7,8 \cdot 10^{-1}$	5,92	300	$4,3 \cdot 10^{11}$	1,51
	80 : 20	$5,2 \cdot 10^{-1}$	4,92	307	$9,5 \cdot 10^{10}$	1,42
	80 : 32	$1,1 \cdot 10^0$	5,14	296	$2,4 \cdot 10^9$	1,22
IL-Cl	80 :10	$4,0 \cdot 10^{-1}$	4,92	309	$1,75 \cdot 10^7$	1,48

TABEAU C-2 – Comportement thermomécanique de réseaux époxy/anhydride/LI.

Bibliographie

- [1] E. Pierri, O. Binder, N. G. Hemdan, and M. Kurrat, “Challenges and opportunities for a european hvdc grid,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70, pp. 427 – 456, 2017. [3](#), [4](#)
- [2] C. W. Mangelsdorf and C. M. Cooke, “Bulk charging of epoxy insulation under dc stress,” in *1980 IEEE International Conference on Electrical Insulation*, pp. 146–149, June 1980. [7](#)
- [3] T. Nitta and K. Nakanishi, “Charge accumulation on insulating spacers for hvdc gis,” *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 26, pp. 418–427, Jun 1991. [7](#)
- [4] F. Messerer, M. Finkel, and W. Boeck, “Surface charge accumulation on hvdc-gis-spacer,” in *Electrical Insulation, 2002. Conference Record of the 2002 IEEE International Symposium on*, pp. 421–425, Apr 2002. [7](#)
- [5] L. Zavattoni, *Conduction phenomena through gas and insulating solids in HVDC gas insulated substations, and consequences on electric field distribution*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2014. Thèse de doctorat dirigée par Lesaint, Olivier et Gallot-Lavallée, Olivier. [7](#)
- [6] O. Lasabi, A. Swanson, and I. Davidson, “Surface charge accumulation on dc insulators : An overview,” in *25th Southern African Universities Power Engineering Conference, Stellenbosch*, pp. 38–43, 2017. [7](#)
- [7] V. V. Akimov, V. N. Varivodov, and E. Volpov, “An approach to the spacer design of hvdc sf6 gas insulated equipment,” in *Proceedings of the 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, 1991*, pp. 525–528 vol.1, 1991. [9](#)
- [8] T. Hasegawa, K. Yamaji, M. Hatano, H. Aoyagi, Y. Taniguchi, and A. Kobayashi, “Dc dielectric characteristics and conception of insulation design for dc gis,” *IEEE Transactions on Power Delivery*, vol. 11, no. 4, pp. 1776–1782, 1996. [9](#)
- [9] S. Imihazri, S. Sapuan, and E. Zainudin, “A review of the effect of moulding parameters on the performance of polymeric composite injection moulding,” *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, vol. 30, no. 1, pp. 23–34, 2006. [9](#)
- [10] S. S. Katti and M. Schultz, “The microstructure of injection-molded semicrystalline polymers : A review,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 22, no. 16, pp. 1001–1017, 1982. [9](#)
- [11] J. Karger-Kocsis and I. Csikai, “Skin-core morphology and failure of injection-molded specimens of impact-modified polypropylene blends,” *Polymer Engineering & Science*, vol. 27, no. 4, pp. 241–253, 1987. [9](#)
- [12] X. Wu, Y. Wang, L. Xie, J. Yu, F. Liu, and P. Jiang, “Thermal and electrical properties of epoxy composites at high alumina loadings and various temperatures,” *Iranian Polymer Journal*, vol. 22, pp. 61–73, Jan 2013. [9](#), [45](#)

- [13] C.-M. Chan, T.-M. Ko, and H. Hiraoka, "Polymer surface modification by plasmas and photons," *Surface Science Reports*, vol. 24, no. 1, pp. 1 – 54, 1996. [9](#)
- [14] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmanson, and P. Leprince, "Atmospheric pressure plasmas : A review," *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, vol. 61, no. 1, pp. 2 – 30, 2006. [9](#)
- [15] N. Vandencastele and F. Reniers, "Plasma-modified polymer surfaces : Characterization using xps," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 178–179, pp. 394 – 408, 2010. Trends in X-ray Photoelectron Spectroscopy of solids (theory, techniques and applications). [9](#)
- [16] D. M. Svirachev and N. A. Tabaliyov, *Plasma Treatment of Polymer Surfaces in Different Gases*, pp. 475–476. Dordrecht : Springer Netherlands, 1999. [9](#), [10](#)
- [17] B. N. Laniog, H. J. Ramos, M. Wada, M. G. Mena, and R. E. Flauta, "Surface modification of epoxy resin based pcb substrates using argon and oxygen plasmas," in *Electronic Materials and Packaging, 2006. EMAP 2006. International Conference on*, pp. 1–6, Dec 2006. [9](#)
- [18] Z. Fang, Z. Ding, T. Shao, and C. Zhang, "Hydrophobic surface modification of epoxy resin using an atmospheric pressure plasma jet array," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 23, pp. 2288–2293, August 2016. [9](#)
- [19] R. Sharma, R. A. Sims, and M. K. Mazumder, "Modification of surface properties of polymeric materials," *Journal of the Arkansas Academy of Science*, vol. 56, 2002. [9](#)
- [20] Y. Lee, S. Han, H. Lim, Y. Kim, and H. Kim, "Surface analysis of polymers electrically improved by plasma-source ion-implantation," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 373, no. 7, pp. 595–600, 2002. [10](#)
- [21] H. Lim, Y. Lee, S. Han, Y. Kim, J. Cho, and K. jin Kim, "Reduction in surface resistivity of polymers by plasma source ion implantation," *Surface and Coatings Technology*, vol. 160, no. 2–3, pp. 158 – 164, 2002. [10](#)
- [22] C. Li, J. Hu, C. Lin, and J. He, "The control mechanism of surface traps on surface charge behavior in alumina-filled epoxy composites," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 49, no. 44, p. 445304, 2016. [10](#)
- [23] C. Li, J. Hu, C. Lin, B. Zhang, G. Zhang, and J. He, "Fluorine gas treatment improves surface degradation inhibiting property of alumina-filled epoxy composite," *AIP Advances*, vol. 6, no. 2, 2016. [10](#)
- [24] A. Mohamad, G. Chen, Y. Zhang, and Z. An, "Surface fluorinated epoxy resin for high voltage dc application," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 22, pp. 101–108, Feb 2015. [10](#)
- [25] Y. Liu, Z. An, Q. Yin, F. Zheng, and Y. Zhang, "Effective modulation of surface conductivity of epoxy resin insulators by direct fluorination," in *2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*, pp. 1072–1075, June 2013. [10](#)
- [26] J. Guo, Y. Chen, Z. Jia, T. Tanaka, J. Wu, and Y. Cheng, "Study on electrical properties of micro-nano structured epoxy composites," in *Proceedings of the International Symposium on Electrical Insulating Materials*, pp. 441–444, 2014. [10](#)
- [27] J. Castellon, H. N. Nguyen, S. Agnel, A. Toureille, M. Frechette, S. Savoie, A. Krivda, and L. E. Schmidt, "Electrical properties analysis of micro and nano composite epoxy resin materials," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 18, pp. 651–658, June 2011. [10](#)

- [28] T. Imai, G. Komiya, K. Murayama, T. Ozaki, F. Sawa, T. Shimizu, M. Harada, M. Ochi, Y. Ohki, and T. Tanaka, "Improving epoxy-based insulating materials with nano-fillers toward practical application," in *Electrical Insulation, 2008. ISEI 2008. Conference Record of the 2008 IEEE International Symposium on*, pp. 201–204, June 2008. [10](#), [49](#)
- [29] T. Imai, F. Sawa, T. Nakano, T. Ozaki, T. Shimizu, M. Kozako, and T. Tanaka, "Effects of nano- and micro-filler mixture on electrical insulation properties of epoxy based composites," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 13, pp. 319–326, April 2006. [10](#)
- [30] E. Amendola, A. M. Scamardella, C. Petrarca, and D. Acierno, "Epoxy-nanocomposites with ceramic reinforcement for electrical insulation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 122, no. 6, pp. 3686–3693, 2011. [10](#)
- [31] J. Katayama, Y. Ohki, N. Fuse, M. Kozako, and T. Tanaka, "Effects of nanofiller materials on the dielectric properties of epoxy nanocomposites," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 20, pp. 157–165, February 2013. [10](#), [49](#)
- [32] J. Katayama, N. Fuse, M. Kozako, T. Tanaka, and Y. Ohki, "Comparison of the effects of nanofiller materials on the dielectric properties of epoxy nanocomposites," in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2011 Annual Report Conference on*, pp. 318–321, Oct 2011. [10](#)
- [33] R. R. Patel, B. Kishorekumar, and N. Gupta, "Effect of filler materials and pre-processing techniques on conduction processes in epoxy-based nanodielectrics," in *2009 IEEE Electrical Insulation Conference*, pp. 392–396, May 2009. [10](#)
- [34] S. Singha and M. J. Thomas, "Influence of filler loading on dielectric properties of epoxy-zno nanocomposites," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 16, pp. 531–542, April 2009. [10](#), [45](#)
- [35] S. Singha and M. J. Thomas, "Dielectric properties of epoxy nanocomposites," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 15, pp. 12–23, February 2008. [10](#), [49](#)
- [36] M. Zhang, Z. Zhai, M. Li, T. Cheng, C. Wang, D. Jiang, L. Chen, Z. Wu, and Z. Guo, "Epoxy nanocomposites with carbon nanotubes and montmorillonite : Mechanical properties and electrical insulation," *Journal of Composite Materials*, vol. 50, no. 24, pp. 3363–3372, 2016. [10](#), [39](#), [45](#)
- [37] I. Sauers, "By-product formation in spark breakdown of sf6/o2 mixtures," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 8, pp. 247–262, Jun 1988. [10](#)
- [38] P. Mancinelli, D. Fabiani, A. Sacconi, M. Toselli, and M. F. Fréchet, "Electrical ac and dc behavior of epoxy nanocomposites containing graphene oxide," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, no. 18, pp. n/a–n/a, 2015. [10](#), [39](#), [45](#)
- [39] P. Tsotra and K. Friedrich, "Electrical and mechanical properties of functionally graded epoxy-resin/carbon fibre composites," *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, vol. 34, no. 1, pp. 75 – 82, 2003. [10](#), [39](#), [45](#)
- [40] M. F. Fréchet, E. Zribi, C. Vanga-Bouanga, and E. David, "Effect of various parameters on the dielectric behavior of an epoxy composite containing 10 wt of carbon black," in *2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)*, vol. 1, pp. 10–14, July 2016. [10](#), [39](#), [45](#)
- [41] L. Donzel, F. Greuter, and T. Christen, "Nonlinear resistive electric field grading part 2 : Materials and applications," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 27, no. 2, pp. 18 – 29, 2011. [10](#)

- [42] L. Donzel and M. Hagemester, "Nonlinear field control of high voltage bushings," in *Proceedings of the 15th International Symposium on High Voltage Engineering*, pp. 119–122, 2007. [10](#)
- [43] H. Ye, M. Clemens, J. Schulte-Fischedick, and J. Seifert, "Investigation of electrical field grading of bushings with microvaristor filled epoxy resin components," in *2014 IEEE International Power Modulator and High Voltage Conference (IPMHVC)*, pp. 153–156, June 2014. [10](#)
- [44] K. Kato, M. Kurimoto, H. Shumiya, H. Adachi, S. Sakuma, and H. Okubo, "Application of functionally graded material for solid insulator in gaseous insulation system," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 13, pp. 362–372, April 2006. [10](#)
- [45] M. Kurimoto, K. Kato, M. Hanai, Y. Hoshina, M. Takei, and H. Okubo, "Application of functionally graded material for reducing electric field on electrode and spacer interface," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 17, pp. 256–263, February 2010. [10](#)
- [46] H.-J. Ju, K.-C. Ko, and S.-K. Choi, "Optimal design of a permittivity graded spacer configuration in a gas insulated switchgear," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 55, no. 5, pp. 1803–1807, 2009. [10](#)
- [47] H. Okubo, K. Kato, N. Hayakawa, M. Hanai, and M. Takei, "Functionally graded materials and their application to high electric field power equipment," in *Performance of Conventional and New Materials for High Voltage Apparatus, Cigre SC D1-Colloquium in Hungary, Budapest, Citeseer*, 2009. [10](#)
- [48] S. Livi, J.-F. Gérard, and J. Duchet-Rumeau, *Ionic Liquids as Polymer Additives*, pp. 1–21. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2015. [11](#), [28](#)
- [49] B. Ellis *et al.*, *Chemistry and technology of epoxy resins*. Springer, 1993. [15](#), [17](#), [18](#), [19](#), [20](#)
- [50] H. Q. Pham and M. J. Marks, "Epoxy resins," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000. [16](#), [17](#)
- [51] N. Enikolopyan, M. Markevitch, L. Sakhonenko, S. Rogovina, and V. Oshmyan, "Kinetics of epoxide resins formation from epichlorohydrin and bisphenol-a," *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, vol. 20, no. 5, pp. 1231–1245, 1982. [16](#)
- [52] M. Ogata, N. Kinjo, and T. Kawata, "Effects of crosslinking on physical properties of phenol–formaldehyde novolac cured epoxy resins," *Journal of applied polymer science*, vol. 48, no. 4, pp. 583–601, 1993. [16](#)
- [53] S. V. Levchik and E. D. Weil, "Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins—a review of the recent literature," *Polymer International*, vol. 53, no. 12, pp. 1901–1929, 2004. [16](#)
- [54] R. S. Gorur and J. Montesinos, "Electrical performance of cycloaliphatic epoxy materials and insulators for outdoor use," *IEEE Transactions on Power Delivery*, vol. 15, pp. 1274–1278, Oct 2000. [16](#), [24](#)
- [55] C. Beisele and B. Kultzow, "Experiences with new hydrophobic cycloaliphatic epoxy outdoor insulation systems," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 17, pp. 33–39, July 2001. [16](#)
- [56] T. Vidil, F. Tournilhac, S. Musso, A. Robisson, and L. Leibler, "Control of reactions and network structures of epoxy thermosets," *Progress in Polymer Science*, vol. 62, pp. 126 – 179, 2016. Topical Volume on Polymer chemistry. [17](#), [18](#), [22](#)

- [57] Y.-L. Liu, G.-H. Hsiue, Y.-S. Chiu, R.-J. Jeng, and L.-H. Perng, "Phosphorus-containing epoxy for flame retardant. i. synthesis, thermal, and flame-retardant properties," *Journal of applied polymer science*, vol. 61, no. 4, pp. 613–621, 1996. [17](#)
- [58] F.-L. Jin, X. Li, and S.-J. Park, "Synthesis and application of epoxy resins : A review," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 29, pp. 1 – 11, 2015. [17](#)
- [59] E. W. Flick, *Epoxy resins, curing agents, compounds, and modifiers : an industrial guide*. William Andrew, 2012. [17](#)
- [60] J.-P. Pascault and R. J. Williams, *Epoxy polymers*. Wiley Online Library, 2010. [18](#), [19](#), [21](#)
- [61] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, and R. J. Williams, *Thermosetting polymers*, vol. 64. CRC press, 2002. [19](#), [20](#)
- [62] S. Penczek, P. Kubisa, and R. Szymański, "Activated monomer propagation in cationic polymerizations," in *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, vol. 3, pp. 203–220, Wiley Online Library, 1986. [19](#)
- [63] L. Matějka, P. Chabanne, L. Tighzert, and J. P. Pascault, "Cationic polymerization of diglycidyl ether of bisphenol a," *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, vol. 32, no. 8, pp. 1447–1458, 1994. [19](#), [20](#)
- [64] J. Libiszowski, R. Szymanski, and S. Penczek, "On the cationic polymerization of oxirane with triphenylmethyl salts," *Die Makromolekulare Chemie : Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 190, no. 6, pp. 1225–1232, 1989. [19](#)
- [65] A. N. Mauri and C. C. Riccardi, "The effect of epoxy excess on the kinetics of an epoxy–anhydride system," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 85, no. 11, pp. 2342–2349, 2002. [21](#), [64](#)
- [66] B. Dewprashad and E. J. Eisenbraun, "Fundamentals of epoxy formulation," *Journal of Chemical Education*, vol. 71, no. 4, p. 290, 1994. [21](#)
- [67] V. Jisova, "Curing mechanism of epoxides by imidazoles," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 34, no. 7, pp. 2547–2558, 1987. [22](#)
- [68] R. Arora and W. Mosch, *High voltage and electrical insulation engineering*, vol. 69. John Wiley & Sons, 2011. [22](#), [23](#)
- [69] A. Roche, P. Dole, and M. Bouzziri, "Measurement of the practical adhesion of paint coatings to metallic sheets by the pull-off and three-point flexure tests," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 8, no. 6, pp. 587–609, 1994. [22](#), [168](#)
- [70] T. Hanley, R. Burford, R. Fleming, and K. Barber, "A general review of polymeric insulation for use in hvdc cables," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 19, no. 1, pp. 13 – 24, 2003. [23](#), [25](#)
- [71] D. A. Bolon, "Epoxy chemistry for electrical insulation," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 11, pp. 10–18, July 1995. [23](#)
- [72] M. Vanlandingham, R. Eduljee, and J. Gillespie Jr, "Relationships between stoichiometry, microstructure, and properties for amine-cured epoxies," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, no. 5, pp. 699–712, 1999. [24](#)
- [73] A. Moser and M. Feuchter, "Mechanical properties of composites used in high-voltage applications," *Polymers*, vol. 8, no. 7, 2016. [24](#)
- [74] P. Walden, "Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts," *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, vol. 1800, 1914. [24](#)

- [75] F. H. Hurley and T. P. Wier, "The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 98, no. 5, pp. 207–212, 1951. [24](#)
- [76] S. E. Fry and N. J. Pienta, "Effects of molten salts on reactions. nucleophilic aromatic substitution by halide ions in molten dodecyltributylphosphonium salts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 107, no. 22, pp. 6399–6400, 1985. [24](#)
- [77] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, and J. S. Wilkes, "Friedel-crafts reactions in ambient-temperature molten salts," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 51, no. 4, pp. 480–483, 1986. [24](#)
- [78] J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, "Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 965–967, 1992. [24](#)
- [79] S. Handy, *Ionic Liquids : Classes and Properties*. BoD–Books on Demand, 2011. [24](#)
- [80] C. M. Roland, S. Bair, and R. Casalini, "Thermodynamic scaling of the viscosity of van der waals, h-bonded, and ionic liquids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 12, p. 124508, 2006. [26](#)
- [81] S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J.-E. Gérard, and T. N. Pham, "Polymers and ionic liquids : A successful wedding," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 216, no. 4, pp. 359–368, 2015. [26](#), [28](#)
- [82] M. Rahman and C. S. Brazel, "Ionic liquids : New generation stable plasticizers for poly (vinyl chloride)," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, no. 12, pp. 3371–3382, 2006. [26](#)
- [83] M. P. Scott, C. S. Brazel, M. G. Benton, J. W. Mays, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers, "Application of ionic liquids as plasticizers for poly (methyl methacrylate)," *Chemical Communications*, no. 13, pp. 1370–1371, 2002. [26](#)
- [84] K. Park and M. Xanthos, "A study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, no. 5, pp. 834–844, 2009. [26](#)
- [85] M.-D. Bermúdez, A.-E. Jiménez, J. Sanes, and F.-J. Carrión, "Ionic liquids as advanced lubricant fluids," *Molecules*, vol. 14, no. 8, pp. 2888–2908, 2009. [26](#)
- [86] L. Weng, X. Liu, Y. Liang, and Q. Xue, "Effect of tetraalkylphosphonium based ionic liquids as lubricants on the tribological performance of a steel-on-steel system," *Tribology Letters*, vol. 26, pp. 11–17, Apr 2007. [26](#)
- [87] I. Minami, M. Kita, T. Kubo, H. Nanao, and S. Mori, "The tribological properties of ionic liquids composed of trifluorotris(pentafluoroethyl) phosphate as a hydrophobic anion," *Tribology Letters*, vol. 30, pp. 215–223, Jun 2008. [26](#)
- [88] H. Xiao, D. Guo, S. Liu, G. Pan, and X. Lu, "Film thickness of ionic liquids under high contact pressures as a function of alkyl chain length," *Tribology Letters*, vol. 41, pp. 471–477, Feb 2011. [27](#)
- [89] A. E. Somers, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, "A review of ionic liquid lubricants," *Lubricants*, vol. 1, no. 1, pp. 3–21, 2013. [27](#)
- [90] I. Minami, "Ionic liquids in tribology," *Molecules*, vol. 14, no. 6, pp. 2286–2305, 2009. [27](#)
- [91] A.-E. Jiménez and M.-D. Bermúdez, "Imidazolium ionic liquids as additives of the synthetic ester propylene glycol dioleate in aluminium–steel lubrication," *Wear*, vol. 265, no. 5, pp. 787 – 798, 2008. [27](#)

- [92] B. Yu, D. G. Bansal, J. Qu, X. Sun, H. Luo, S. Dai, P. J. Blau, B. G. Bunting, G. Mordukhovich, and D. J. Smolenski, "Oil-miscible and non-corrosive phosphonium-based ionic liquids as candidate lubricant additives," *Wear*, vol. 289, pp. 58 – 64, 2012. [27](#)
- [93] J. Sanes, F.-J. Carrión-Vilches, and M.-D. Bermúdez, "New epoxy-ionic liquid dispersions. room temperature ionic liquid as lubricant of epoxy resin-stainless steel contacts," *e-Polymers*, vol. 7, no. 1, 2007. [27](#), [33](#), [169](#)
- [94] J. Sanes, F. Carrión, A. Jiménez, and M. Bermúdez, "Influence of temperature on pa 6–steel contacts in the presence of an ionic liquid lubricant," *Wear*, vol. 263, no. 1, pp. 658 – 662, 2007. 16th International Conference on Wear of Materials. [27](#)
- [95] F. Carrion, J. Sanes, and M. Bermudez, "Effect of ionic liquid on the structure and tribological properties of polycarbonate–zinc oxide nanodispersion," *Materials Letters*, vol. 61, no. 23-24, pp. 4531–4535, 2007. [27](#)
- [96] H. Kreyenschulte, S. Richter, T. Götze, D. Fischer, D. Steinhauser, M. Klüppel, and G. Heinrich, "Interaction of 1-allyl-3-methyl-imidazolium chloride and carbon black and its influence on carbon black filled rubbers," *Carbon*, vol. 50, no. 10, pp. 3649 – 3658, 2012. [28](#)
- [97] A. Laskowska, A. Marzec, G. Boiteux, M. Zaborski, O. Gain, and A. Serghei, "Effect of imidazolium ionic liquid type on the properties of nitrile rubber composites," *Polymer International*, vol. 62, no. 11, pp. 1575–1582, 2013. [28](#)
- [98] K. Subramaniam, A. Das, F. Simon, and G. Heinrich, "Networking of ionic liquid modified cnts in ssbr," *European Polymer Journal*, vol. 49, no. 2, pp. 345 – 352, 2013. [28](#)
- [99] X. Zhang, X. Xue, H. Jia, J. Wang, Q. Ji, and Z. Xu, "Influence of ionic liquid on the polymer–filler coupling and mechanical properties of nano-silica filled elastomer," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 134, no. 7, pp. n/a–n/a, 2017. [28](#)
- [100] L. C. Lins, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, and J.-F. Gerard, "Phosphonium ionic liquids as new compatibilizing agents of biopolymer blends composed of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)/poly(lactic acid) (pbat/pla)," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 59082–59092, 2015. [28](#)
- [101] B. Megevand, S. Pruvost, L. C. Lins, S. Livi, J.-F. Gerard, and J. Duchet-Rumeau, "Probing nanomechanical properties with afm to understand the structure and behavior of polymer blends compatibilized with ionic liquids," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 96421–96430, 2016. [28](#)
- [102] P. Kubisa, "Ionic liquids as solvents for polymerization processes—progress and challenges," *Progress in Polymer Science*, vol. 34, no. 12, pp. 1333 – 1347, 2009. [28](#)
- [103] K. Kowalczyk and T. Szychaj, "Ionic liquids as convenient latent hardeners of epoxy resins," *Polimery*, vol. T. 48, nr 11-12, pp. 833–835, 2003. [29](#)
- [104] M. A. M. Rahmathullah, A. Jeyarajasingam, B. Merritt, M. VanLandingham, S. H. McKnight, and G. R. Palmese, "Room temperature ionic liquids as thermally latent initiators for polymerization of epoxy resins," *Macromolecules*, vol. 42, no. 9, pp. 3219–3221, 2009. [29](#)
- [105] F. Liebner, I. Patel, G. Ebner, E. Becker, M. Horix, A. Potthast, and T. Rosenau, "Thermal aging of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids and its effect on dissolved cellulose," *Holzforschung*, vol. 64, no. 2, pp. 161–166, 2010. [30](#)
- [106] B. G. Soares, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, and J.-F. Gerard, "Synthesis and characterization of epoxy/mcdea networks modified with imidazolium-based ionic liquids,"

- Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 296, no. 9, pp. 826–834, 2011. [30](#), [32](#), [33](#)
- [107] B. G. Soares, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, and J. Gerard, “Preparation of epoxy/mcdea networks modified with ionic liquids,” *Polymer*, vol. 53, no. 1, pp. 60 – 66, 2012. [30](#), [32](#), [33](#), [53](#)
- [108] H. Maka, T. Szychaj, and R. Pilawka, “Epoxy resin/ionic liquid systems : The influence of imidazolium cation size and anion type on reactivity and thermomechanical properties,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 51, no. 14, pp. 5197–5206, 2012. [30](#)
- [109] Y. Yin, M. Liu, W. Wei, C. Zheng, J. Gao, W. Zhang, C. Zheng, P. Deng, and Y. Xing, “Dgeba/imidazolium ionic liquid systems : the influence of anions on the reactivity and properties of epoxy systems,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 32, no. 10, pp. 1114–1127, 2018. [30](#)
- [110] A. A. Silva, S. Livi, D. B. Netto, B. G. Soares, J. Duchet, and J.-F. Gérard, “New epoxy systems based on ionic liquid,” *Polymer*, vol. 54, no. 8, pp. 2123 – 2129, 2013. [30](#), [31](#), [86](#), [91](#), [95](#), [100](#), [134](#)
- [111] T. K. L. Nguyen, S. Livi, S. Pruvost, B. G. Soares, and J. Duchet-Rumeau, “Ionic liquids as reactive additives for the preparation and modification of epoxy networks,” *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, vol. 52, no. 24, pp. 3463–3471, 2014. [30](#), [86](#), [100](#), [134](#)
- [112] T. K. L. Nguyen, S. Livi, B. G. Soares, S. Pruvost, J. Duchet-Rumeau, and J.-F. Gérard, “Ionic liquids : A new route for the design of epoxy networks,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 4, no. 2, pp. 481–490, 2016. [30](#), [31](#), [33](#), [86](#), [100](#)
- [113] T. K. L. Nguyen, S. Livi, B. G. Soares, H. Benes, J.-F. Gérard, and J. Duchet-Rumeau, “Toughening of epoxy/ionic liquid networks with thermoplastics based on poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene ether)(ppe),” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, no. 1, pp. 1153–1164, 2016. [31](#), [33](#)
- [114] B. G. Soares, A. A. Silva, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, and J.-F. Gerard, “New epoxy/jeffamine networks modified with ionic liquids,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, no. 3, pp. n/a–n/a, 2014. [32](#), [33](#), [53](#)
- [115] B. G. Soares, A. A. Silva, J. Pereira, and S. Livi, “Preparation of epoxy/jeffamine networks modified with phosphonium based ionic liquids,” *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 300, no. 3, pp. 312–319, 2015. [32](#), [33](#), [53](#), [54](#), [56](#)
- [116] B. Guo, J. Wan, Y. Lei, and D. Jia, “Curing behaviour of epoxy resin/graphite composites containing ionic liquid,” *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 42, p. 145307, jul 2009. [32](#), [33](#)
- [117] M. S. Fedoseev, M. S. Gruzdev, and L. F. Derzhavinskaya, “1-butyl-3-methylimidazolium salts as new catalysts to produce epoxy-anhydride polymers with improved properties,” *International Journal of Polymer Science*, vol. 2014, 2014. [32](#)
- [118] J. A. Throckmorton, A. L. Watters, X. Geng, and G. R. Palmese, “Room temperature ionic liquids for epoxy nanocomposite synthesis : Direct dispersion and cure,” *Composites Science and Technology*, vol. 86, pp. 38 – 44, 2013. [33](#)
- [119] M. Jaiswal and R. Menon, “Polymer electronic materials : a review of charge transport,” *Polymer International*, vol. 55, no. 12, pp. 1371–1384, 2006. [39](#)

- [120] W. Y. Hsu, W. G. Holtje, and J. R. Barkley, "Percolation phenomena in polymer/carbon composites," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 7, pp. 459–462, May 1988. [39](#)
- [121] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, and H. Arai, "Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 52, no. 1, pp. 165 – 172, 1992. [39](#)
- [122] S. Badwal, "Zirconia-based solid electrolytes : microstructure, stability and ionic conductivity," *Solid State Ionics*, vol. 52, no. 1, pp. 23 – 32, 1992. [39](#)
- [123] M. A. Ratner, P. Johansson, and D. F. Shriver, "Polymer electrolytes : ionic transport mechanisms and relaxation coupling," *Mrs Bulletin*, vol. 25, no. 3, pp. 31–37, 2000. [40](#), [51](#)
- [124] T. Miyamoto and K. Shibayama, "Free-volume model for ionic conductivity in polymers," *Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp. 5372–5376, 1973. [40](#)
- [125] M. Armand, "Polymers with ionic conductivity," *Advanced Materials*, vol. 2, no. 6-7, pp. 278–286, 1990. [40](#), [50](#), [51](#)
- [126] J. K. Nelson *et al.*, *Dielectric polymer nanocomposites*. Springer, 2010. [42](#)
- [127] H. Yahyaoui, *Matériaux isolants pour appareillages haute tension dans le domaines du courant continu*. PhD thesis, Université de Montpellier, 2015. [44](#), [80](#)
- [128] F. Kremer and A. Schönhals, *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2012. [44](#), [45](#), [73](#), [105](#), [106](#)
- [129] A. Jonscher, "Electronic properties of amorphous dielectric films," *Thin Solid Films*, vol. 1, no. 3, pp. 213 – 234, 1967. [44](#), [76](#), [81](#)
- [130] H. Maka, T. Sychaj, and M. Zenker, "High performance epoxy composites cured with ionic liquids," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 31, pp. 192 – 198, 2015. [45](#)
- [131] K. P. Donnelly and B. R. Varlow, "Nonlinear dc and ac conductivity in electrically insulating composites," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 10, pp. 610–614, Aug 2003. [45](#)
- [132] H. Gu, C. Ma, J. Gu, J. Guo, X. Yan, J. Huang, Q. Zhang, and Z. Guo, "An overview of multifunctional epoxy nanocomposites," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, no. 25, pp. 5890–5906, 2016. [45](#), [46](#)
- [133] N. Halawani, J. L. Auge, S. Pruvost, and O. Gain, "Epoxy composites for insulating properties," in *2015 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC)*, pp. 547–550, June 2015. [45](#)
- [134] K. Abdelkader, R. Pascal, L. Olivier, and R. Céline, "Dielectric relaxation and ionic conduction in 66%silica/cw229-3/hw229-1 microcomposite polymer," *Composites Part B : Engineering*, vol. 78, pp. 488 – 496, 2015. [45](#), [46](#), [47](#), [48](#), [49](#), [81](#)
- [135] N. Tagami, M. Okada, N. Hirai, Y. Ohki, T. Tanaka, T. Imai, M. Harada, and M. Ochi, "Dielectric properties of epoxy/clay nanocomposites - effects of curing agent and clay dispersion method," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 15, pp. 24–32, February 2008. [46](#), [47](#), [48](#)
- [136] M. Chevalier, E. Dantras, C. Tonon, P. Guigue, C. Lacabanne, C. Puig, and C. Durin, "Correlation between sub-tg relaxation processes and mechanical behavior for different hydrothermal ageing conditions in epoxy assemblies," *Journal of applied polymer science*, vol. 115, no. 2, pp. 1208–1214, 2010. [46](#), [47](#), [48](#)

- [137] L. Zavattoni, O. Lesaint, and O. Gallot-Lavallee, "Surface resistance measurements on epoxy composites : Influence of surrounding gas, pressure, temperature, and analysis of the origin of measured currents," in *2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*, pp. 370–373, 2013. [46](#), [48](#), [49](#), [163](#)
- [138] J. Mijovic and H. Zhang, "Local dynamics and molecular origin of polymer network-water interactions as studied by broadband dielectric relaxation spectroscopy, ftir, and molecular simulations," *Macromolecules*, vol. 36, no. 4, pp. 1279–1288, 2003. [46](#), [47](#), [48](#)
- [139] J. G. Williams, "The beta relaxation in epoxy resin-based networks," *Journal of applied polymer science*, vol. 23, no. 12, pp. 3433–3444, 1979. [46](#)
- [140] J. D. Keenan, J. C. Seferis, and J. T. Quinlivan, "Effects of moisture and stoichiometry on the dynamic mechanical properties of a high-performance structural epoxy," *Journal of applied polymer science*, vol. 24, no. 12, pp. 2375–2387, 1979. [46](#)
- [141] M. Ochi, H. Kageyama, and M. Shimbo, "Mechanical and dielectric relaxations of poly(hydroxy ethers) : 1. low-temperature relaxations," *Polymer*, vol. 29, no. 2, pp. 320 – 324, 1988. [46](#)
- [142] C. Maggana and P. Pissis, "TsdC studies of the effects of plasticizer and water on the sub-t g relaxations of an epoxy resin system," *Journal of Macromolecular Science, Part B : Physics*, vol. 36, no. 6, pp. 749–772, 1997. [46](#)
- [143] J. P. Foreman, D. Porter, S. Behzadi, K. P. Travis, and F. R. Jones, "Thermodynamic and mechanical properties of amine-cured epoxy resins using group interaction modelling," *Journal of materials science*, vol. 41, no. 20, pp. 6631–6638, 2006. [46](#)
- [144] M. Ochi, M. Okazaki, and M. Shimbo, "Mechanical relaxation mechanism of epoxide resins cured with aliphatic diamines," *Journal of polymer science : polymer physics edition*, vol. 20, no. 4, pp. 689–699, 1982. [46](#)
- [145] V. Bershtein, N. Peschanskaya, J. Halary, and L. Monnerie, "The sub-tg relaxations in pure and antiplasticized model epoxy networks as studied by high resolution creep rate spectroscopy," *Polymer*, vol. 40, no. 24, pp. 6687 – 6698, 1999. [46](#)
- [146] S. A. Bidstrup, N. F. Sheppard, and S. D. Senturia, "Dielectric analysis of the cure of thermosetting epoxy/amine systems," *Polymer Engineering & Science*, vol. 29, no. 5, pp. 325–328, 1989. [47](#)
- [147] S. A. Bidstrup and J. O. Simpson, "The effect of stoichiometry on chain segment and ion mobility in partially polymerized epoxy systems," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 33, no. 1, pp. 43–54, 1995. [47](#), [115](#)
- [148] R. A. Fava and A. E. Horsfield, "The interpretation of electrical resistivity measurements during epoxy resin cure," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 1, no. 1, p. 117, 1968. [47](#), [115](#), [146](#)
- [149] M. B. M. Mangion and G. P. Johari, "Relaxations in thermosets. ix. ionic conductivity and gelation of dgeba-based thermosets cured with pure and mixed amines," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 29, no. 9, pp. 1117–1125, 1991. [47](#), [115](#), [146](#)
- [150] J. O. Simpson and S. A. Bidstrup, "Correlation between chain segment and ion mobility in an epoxy resin system. a free volume analysis," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 31, no. 5, pp. 609–618, 1993. [47](#)

- [151] H. Smaoui, M. Arous, H. Guermazi, S. Agnel, and A. Toureille, "Study of relaxations in epoxy polymer by thermally stimulated depolarization current (tsdc) and dielectric relaxation spectroscopy (drs)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 489, no. 2, pp. 429 – 436, 2010. [47](#)
- [152] W. Jilani, N. Mzabi, N. Fourati, C. Zerrouki, O. Gallot-Lavallée, R. Zerrouki, and H. Guermazi, "Effects of curing agent on conductivity, structural and dielectric properties of an epoxy polymer," *Polymer*, vol. 79, pp. 73 – 81, 2015. [47](#)
- [153] L. Desmars, *Etude des propriétés électriques et thermiques de matériaux composites à matrice époxy-anhydride pour l'isolation haute tension*. PhD thesis, INSA Lyon, 2019. [48](#)
- [154] R. Hanna, O. Lesaint, O. Gallot-Lavallée, and L. Zavattoni, "Study of surface resistivity of an epoxy/gas interface versus electric field and relative humidity," in *2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)*, vol. 1, pp. 380–383, July 2016. [48](#), [163](#)
- [155] R. Kochetov, S. Scheel, and T. Christen, "Evaluating the influence of moisture on the dielectric response of insulating organic composites," in *2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)*, vol. 1, pp. 350–354, July 2016. [48](#)
- [156] C. Zhang and G. C. Stevens, "Dielectric properties of epoxy-alumina nanocomposites : The effect of absorbed water," in *2006 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 325–328, Oct 2006. [48](#)
- [157] P. Zinck and J.-F. Gérard, "Polyepoxide–water interactions : Influence of the chemical structure of the network," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, no. 6, pp. 1231 – 1237, 2008. [48](#)
- [158] G. Capiel, L. A. Miccio, P. E. Montemartini, and G. A. Schwartz, "Water diffusion and hydrolysis effect on the structure and dynamics of epoxy-anhydride networks," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 143, pp. 57 – 63, 2017. [48](#)
- [159] Z. Guo, H. Wang, H. Li, C. Wang, L. Liu, H. Feng, and Z. Peng, "Study on electric properties of epoxy with high mass fraction of alumina fillers," in *2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)*, vol. 2, pp. 1057–1060, July 2016. [49](#)
- [160] H. Couderc, M. Frechette, E. David, and S. Savoie, "Study of dielectric relaxation of epoxy composites containing micro and nano particles," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 20, pp. 592–600, April 2013. [49](#), [76](#)
- [161] M. Kurimoto, H. Watanabe, K. Kato, N. Hayakawa, M. Hanai, Y. Hoshina, M. Takei, and H. Okubo, "Dielectric properties of epoxy/alumina nanocomposite influenced by particle dispersibility and filler content," in *2009 IEEE 9th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials*, pp. 749–752, July 2009. [49](#)
- [162] T. Andritsch, R. Kochetov, P. H. F. Morshuis, and J. J. Smit, "Dc conduction in epoxy based nano- and mesocomposites," in *2010 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 1–4, Oct 2010. [49](#)
- [163] Y. Okazaki, M. Kozako, M. Hikita, and T. Tanaka, "Effects of addition of nano-scale alumina and silica fillers on thermal conductivity and dielectric strength of epoxy / alumina microcomposites," in *2010 10th IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, pp. 1–4, July 2010. [49](#)
- [164] Q. Wang, G. Chen, and A. S. Alghamdi, "Influence of nanofillers on electrical characteristics of epoxy resins insulation," in *2010 10th IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, pp. 1–4, July 2010. [49](#)

- [165] A. Tsurumaki, J. Kagimoto, and H. Ohno, "Properties of polymer electrolytes composed of poly(ethylene oxide) and ionic liquids according to hard and soft acids and bases theory," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 22, no. 8, pp. 1223–1228, 2011. [50](#)
- [166] W. H. Meyer, "Polymer electrolytes for lithium-ion batteries," *Advanced materials*, vol. 10, no. 6, pp. 439–448, 1998. [51](#)
- [167] J. Song, Y. Wang, and C. Wan, "Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 77, no. 2, pp. 183 – 197, 1999. [51](#)
- [168] S. K. Chaurasia and R. K. Singh, "Electrical conductivity studies on composite polymer electrolyte based on ionic liquid," *Phase Transitions*, vol. 83, no. 6, pp. 457–466, 2010. [51](#)
- [169] J. F. Wishart, "Energy applications of ionic liquids," *Energy & Environmental Science*, vol. 2, no. 9, pp. 956–961, 2009. [51](#)
- [170] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B. Scrosati, "Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future," in *Materials For Sustainable Energy : A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, pp. 129–137, World Scientific, 2011. [51](#)
- [171] Y.-S. Ye, J. Rick, and B.-J. Hwang, "Ionic liquid polymer electrolytes," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 8, pp. 2719–2743, 2013. [51](#)
- [172] G.-T. Kim, G. B. Appetecchi, F. Alessandrini, and S. Passerini, "Solvent-free, pyr1atfsi ionic liquid-based ternary polymer electrolyte systems : I. electrochemical characterization," *Journal of Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 861 – 869, 2007. [51](#)
- [173] N. Nishimura and H. Ohno, "15th anniversary of polymerised ionic liquids," *Polymer*, vol. 55, no. 16, pp. 3289 – 3297, 2014. Polymerized Ionic Liquids. [51](#), [52](#)
- [174] H. Ohno, M. Yoshizawa, and W. Ogihara, "Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 2, pp. 255 – 261, 2004. Polymer Batteries and Fuel Cells :Selection of Papers from First International Conference. [52](#)
- [175] K. Matsumoto and T. Endo, "Confinement of ionic liquid by networked polymers based on multifunctional epoxy resins," *Macromolecules*, vol. 41, no. 19, pp. 6981–6986, 2008. [53](#), [56](#)
- [176] K. Matsumoto and T. Endo, "Synthesis of ion conductive networked polymers based on an ionic liquid epoxide having a quaternary ammonium salt structure," *Macromolecules*, vol. 42, no. 13, pp. 4580–4584, 2009. [53](#), [56](#)
- [177] K. Matsumoto and T. Endo, "Design and synthesis of ionic-conductive epoxy-based networked polymers," *Reactive and Functional Polymers*, vol. 73, no. 2, pp. 278 – 282, 2013. Network Polymers towards High Performance Materials. [53](#), [56](#)
- [178] N. Shirshova, A. Bismarck, S. Carreyette, Q. P. V. Fontana, E. S. Greenhalgh, P. Jacobsson, P. Johansson, M. J. Marczewski, G. Kalinka, A. R. J. Kucernak, J. Scheers, M. S. P. Shaffer, J. H. G. Steinke, and M. Wienrich, "Structural supercapacitor electrolytes based on bicontinuous ionic liquid–epoxy resin systems," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 48, pp. 15300–15309, 2013. [53](#), [56](#)
- [179] M. Leclère, S. Livi, M. Maréchal, L. Picard, and J. Duchet-Rumeau, "The properties of new epoxy networks swollen with ionic liquids," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 61, pp. 56193–56204, 2016. [54](#), [56](#)

- [180] L. C. Oliveira da Silva and B. G. Soares, "New all solid-state polymer electrolyte based on epoxy resin and ionic liquid for high temperature applications," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 135, no. 9, p. 45838, 2017. [54](#), [56](#)
- [181] D. Gulino, J. Galy, J.-P. Pascault, L. Tighzert, and Q. T. Pham, "Etude des prépolymères époxydes par chromatographie et 1h nmr à 350 mhz," *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 184, no. 2, pp. 411–429, 1983. [60](#), [92](#)
- [182] F. G. Garcia and B. G. Soares, "Determination of the epoxide equivalent weight of epoxy resins based on diglycidyl ether of bisphenol a (dgeba) by proton nuclear magnetic resonance," *Polymer Testing*, vol. 22, no. 1, pp. 51 – 56, 2003. [60](#), [92](#)
- [183] J. Galy, A. Sabra, and J.-P. Pascault, "Characterization of epoxy thermosetting systems by differential scanning calorimetry," *Polymer Engineering & Science*, vol. 26, no. 21, pp. 1514–1523, 1986. [63](#)
- [184] L. Matějka, J. Lövy, S. Pokorný, K. Bouchal, and K. Dušek, "Curing epoxy resins with anhydrides. model reactions and reaction mechanism," *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, vol. 21, no. 10, pp. 2873–2885, 1983. [64](#)
- [185] N. Bouillon, J.-P. Pascault, and L. Tighzert, "Influence of different imidazole catalysts on epoxy-anhydride copolymerization and on their network properties," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 38, no. 11, pp. 2103–2113, 1989. [64](#)
- [186] X. Fernández-Francos, A. Rybak, R. Sekula, X. Ramis, F. Ferrando, L. Okrasa, and A. Serra, "Modification of epoxy-anhydride thermosets with a hyperbranched poly(ester amide). ii. thermal, dynamic mechanical, and dielectric properties and thermal reworkability," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 128, no. 6, pp. 4001–4013, 2013. [65](#)
- [187] X. Hu, J. Fan, and C. Y. Yue, "Rheological study of crosslinking and gelation in bismaleimide/cyanate ester interpenetrating polymer network," *Journal of applied polymer science*, vol. 80, no. 13, pp. 2437–2445, 2001. [67](#)
- [188] H. H. Winter, "Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the g' - g'' crossover?," *Polymer Engineering & Science*, vol. 27, no. 22, pp. 1698–1702, 1987. [67](#)
- [189] J. D. LeMay and F. N. Kelley, "Structure and ultimate properties of epoxy resins," in *Epoxy Resins and Composites III* (K. Dušek, ed.), (Berlin, Heidelberg), pp. 115–148, Springer Berlin Heidelberg, 1986. [70](#)
- [190] T. Kaiser, "Highly crosslinked polymers," *Progress in Polymer Science*, vol. 14, no. 3, pp. 373 – 450, 1989. [70](#)
- [191] J. A. Schroeder, P. A. Madsen, and R. T. Foister, "Structure/property relationships for a series of crosslinked aromatic/aliphatic epoxy mixtures," *Polymer*, vol. 28, no. 6, pp. 929 – 940, 1987. [70](#), [101](#)
- [192] L. Desmars, J. Galy, D. Bachellerie, A. Cristiano-Tassi, S. Haller, and S. Pruvost, "High voltage electrical properties of epoxy / h-bn microcomposites," in *2018 IEEE 2nd International Conference on Dielectrics (ICD)*, pp. 1–5, July 2018. [80](#)
- [193] J. D. B. Smith, "Quaternary phosphonium compounds as latent accelerators for anhydride-cured epoxy resins. i. latency and cure characteristics," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 23, no. 5, pp. 1385–1396, 1979. [86](#), [88](#), [129](#)
- [194] D. Cholico-Gonzalez, M. Avila-Rodriguez, G. Cote, and A. Chagnes, "Chemical properties of trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride and bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid mixtures : Interaction study by ft-ir and nmr spectroscopies," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 187, pp. 165 – 170, 2013. [92](#)

- [195] S. A. Dharaskar, K. L. Wasewar, M. N. Varma, D. Z. Shende, K. K. Tadi, and C. K. Yoo, "Synthesis, characterization, and application of novel trihexyl tetradecyl phosphonium bis (2,4,4-trimethylpentyl) phosphinate for extractive desulfurization of liquid fuel," *Fuel Processing Technology*, vol. 123, pp. 1 – 10, 2014. [92](#)
- [196] E. Mertzal and J. L. Koenig, "Application of ft-ir and nmr to epoxy resins," in *Epoxy Resins and Composites II* (K. Dušek, ed.), (Berlin, Heidelberg), pp. 73–112, Springer Berlin Heidelberg, 1986. [92](#)
- [197] C. J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A. J. Robertson, and Y. Zhou, "Industrial preparation of phosphonium ionic liquids," *Green Chem.*, vol. 5, pp. 143–152, 2003. [93](#)
- [198] G. Kallinowski and W. Vogt, "13c nuclear magnetic resonance study of some phosphinolipids : Assignments and conformational studies," *Magnetic resonance in chemistry*, vol. 27, no. 7, pp. 647–652, 1989. [94](#), [XIII](#)
- [199] V. Bellenger, W. Dhaoui, J. Verdu, J. Boye, and C. Lacabanne, "Internal antiplasticization in diglycidyl ether of bisphenol a diamino diphenyl methane non-stoichiometric epoxy networks," *Polymer Engineering & Science*, vol. 30, no. 6, pp. 321–325, 1990. [101](#)
- [200] E. Crawford and A. J. Lesser, "The effect of network architecture on the thermal and mechanical behavior of epoxy resins," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 36, no. 8, pp. 1371–1382, 1998. [101](#)
- [201] R. Rahul and R. Kitey, "Effect of cross-linking on dynamic mechanical and fracture behavior of epoxy variants," *Composites Part B : Engineering*, vol. 85, pp. 336–342, 2016. [101](#)
- [202] S. T. Hemp, M. Zhang, M. H. Allen Jr, S. Cheng, R. B. Moore, and T. E. Long, "Comparing ammonium and phosphonium polymerized ionic liquids : thermal analysis, conductivity, and morphology," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 214, no. 18, pp. 2099–2107, 2013. [111](#)
- [203] Y. Ye and Y. A. Elabd, "Anion exchanged polymerized ionic liquids : High free volume single ion conductors," *Polymer*, vol. 52, no. 5, pp. 1309 – 1317, 2011. [111](#)
- [204] R. L. Weber, Y. Ye, S. M. Banik, Y. A. Elabd, M. A. Hickner, and M. K. Mahanthappa, "Thermal and ion transport properties of hydrophilic and hydrophobic polymerized styrenic imidazolium ionic liquids," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 49, no. 18, pp. 1287–1296, 2011. [111](#)
- [205] J. W. Vaughan, D. Dreisinger, and J. Haggins, "Density, viscosity, and conductivity of tetraalkyl phosphonium ionic liquids," *ECS Transactions*, vol. 2, no. 3, pp. 381–392, 2006. [111](#), [122](#)
- [206] S.-W. Kuo, C.-L. Lin, and F.-C. Chang, "The study of hydrogen bonding and miscibility in poly(vinylpyridines) with phenolic resin," *Polymer*, vol. 43, no. 14, pp. 3943 – 3949, 2002. [114](#)
- [207] K. Kreuer, "On the complexity of proton conduction phenomena," *Solid State Ionics*, vol. 136-137, pp. 149 – 160, 2000. Proceedings of the 12th International Conference on Solid State Ionics. [115](#)
- [208] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, and D. J. Plazek, "Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 99, no. 5, pp. 4201–4209, 1993. [116](#)

- [209] M. Wübbenhorst, E. M. Van Koten, J. C. Jansen, W. Mijs, and J. van Turnhout, "Dielectric relaxation spectroscopy of amorphous and liquid-crystalline side-chain polycarbonates," *Macromolecular rapid communications*, vol. 18, no. 2, pp. 139–147, 1997. [120](#)
- [210] R. A. Talja and Y. H. Roos, "Phase and state transition effects on dielectric, mechanical, and thermal properties of polyols," *Thermochimica Acta*, vol. 380, no. 2, pp. 109–121, 2001. *New Advances in Pharmaceutical Thermal Analysis*. [120](#)
- [211] S. Kalakkunnath and D. S. Kalika, "Dynamic mechanical and dielectric relaxation characteristics of poly(trimethylene terephthalate)," *Polymer*, vol. 47, no. 20, pp. 7085–7094, 2006. *Containing : Structure and Dynamics of Complex Polymeric Materials. Commemorating Tadeusz Pakula*. [120](#)
- [212] K. Binnemans, "Ionic liquid crystals," *Chemical Reviews*, vol. 105, no. 11, pp. 4148–4204, 2005. [121](#)
- [213] K. V. Axenov and S. Laschat, "Thermotropic ionic liquid crystals," *Materials*, vol. 4, no. 1, pp. 206–259, 2011. [121](#)
- [214] K. Ma, K.-M. Lee, L. Minkova, and R. G. Weiss, "Design criteria for ionic liquid crystalline phases of phosphonium salts with three equivalent long n-alkyl chains," *The Journal of organic chemistry*, vol. 74, no. 5, pp. 2088–2098, 2009. [121](#)
- [215] L. Gontrani, O. Russina, F. Lo Celso, R. Caminiti, G. Annat, and A. Triolo, "Liquid structure of trihexyltetradecylphosphonium chloride at ambient temperature : an x-ray scattering and simulation study," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 27, pp. 9235–9240, 2009. [121](#)
- [216] R. J. Morgan and J. E. O'neal, "Effect of epoxy monomer crystallization and cure conditions on physical structure, fracture topography, and mechanical response of polyamide-cured bisphenol-a-diglycidyl ether epoxies," *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 15, no. 1, pp. 139–169, 1978. [121](#)
- [217] L. V. Vladimirov and E. F. Oleinik, "Ft-ir studies of thermal history effects on molecular structure of epoxy resin systems," *Microchimica Acta*, vol. 94, pp. 329–333, Jan 1988. [121](#)
- [218] J. Flippen-Anderson and R. Gilardi, "Diglycidyl ether of bisphenol a (dgeba)," *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 37, no. 7, pp. 1433–1435, 1981. [121](#)
- [219] M. D. Green, C. Schreiner, and T. E. Long, "Thermal, rheological, and ion-transport properties of phosphonium-based ionic liquids," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 47, pp. 13829–13835, 2011. [122](#)

