



HAL
open science

Etude comparée des propriétés structurales, thermomécaniques, optiques et diélectriques de deux polymères époxydes renforcés au graphite : expérience et modélisation

Haythem Jdidi

► **To cite this version:**

Haythem Jdidi. Etude comparée des propriétés structurales, thermomécaniques, optiques et diélectriques de deux polymères époxydes renforcés au graphite : expérience et modélisation. Matériaux. Université Paris-Saclay; Université de Sfax (Tunisie), 2021. Français. NNT : 2021UPAST135 . tel-03911549

HAL Id: tel-03911549

<https://theses.hal.science/tel-03911549v1>

Submitted on 23 Dec 2022

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.

Etude comparée des propriétés structurales, thermomécaniques, optiques et diélectriques de deux polymères époxydes renforcés au graphite : expérience et modélisation

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay et de l'université Sfax

École doctorale n°575 : electrical, optical, bio : physics and engineering (EOBE) et École
doctorale Sciences Fondamentales
Spécialité de doctorat : Science des Matériaux et Physique
Graduate School : Sciences de l'ingénierie et des systèmes. Référent : ENS Paris-Saclay

Thèse préparée dans les unités de recherche **SATIE (Université Paris-Saclay, CNRS)**
et **LMEEM (Université Sfax, Faculté des sciences)**, sous la direction de **Chouki**
ZERROUKI, Maître de conférences HDR, la co-direction de **Hajer TOUNSI-**
GUERMAZI, Professeure

Thèse soutenue à Sfax, le 22/12/2021, par

Haythem JDIDI

Composition du Jury

Samir GUERMAZI Professeur, Université de Sfax	Président
Abdelillah EL HDIY Professeur, Université de Reims	Rapporteur & Examineur
Kamel ALIM Professeur, Université de Monastir	Rapporteur & Examineur
Najla ENNOURI FOURATI Maîtresse de conférences HDR, ENS Paris- Saclay, (SATIE, CNRS, Cnam)	Examinatrice
Gérard LEROY Professeur, Université du Littoral, Côte d'Opale	Examineur
Mohamed ELLOUZE Professeur, Université de Sfax	Examineur
Magali FOIS Maîtresse de conférences, Université Paris-Est Créteil	Membre invité
Chouki ZERROUKI Maître de conférences HDR, ENS Paris-Saclay, (SATIE, CNRS, Cnam)	Directeur de thèse
Hajer TOUNSI-GUERMAZI Professeure, Université de Sfax	Co-directrice de thèse

Titre : Etude comparée des propriétés structurales, thermomécaniques, optiques et diélectriques de deux polymères époxydes renforcés au graphite : expérience et modélisation.

Mots clés : Polymère époxyde, Composite, Caractérisations physiques, Transitions directe/indirecte, Relaxation, Énergie d'activation.

Résumé : Deux polymères thermodurcissables, le Bisphenol A Diglycidyl ether (DGEBA) et le Triglycidyl-p-aminophenol (TGAP), durcis par le même agent, le diéthylénetriamine (DETA), ont été caractérisés et comparés du point de vue structural (par FTIR et DRX), thermique (par DSC et ATG), thermomécanique (par DMTA), optique (par spectroscopie UV-VIS) et diélectrique (par spectroscopie d'impédance). Une différence entre les deux polymères a été mise en évidence et a permis d'établir une corrélation entre structures et propriétés. Des relaxations interfaciales identifiées par spectroscopie d'impédance uniquement dans le cas du TGAP, ont été associées à des nanostructures présentes au sein de ce polymère et révélées par DRX. Une autre différence concerne la nature de transition optique pour la bande interdite. Une nouvelle approche dérivée de la relation de Tauc, a été considérée et a permis de discriminer les deux transitions, directe pour le DGEBA et indirecte pour TGAP. Cette approche a également permis de mettre en évidence certaines singularités difficiles à distinguer sur les spectres initiaux.

Les mêmes études ont été menées sur ces deux polymères, renforcés avec du graphite à des taux inférieurs à 1% en masse. Du point de vue thermomécanique, aucune variation notable n'a été observée sur les échantillons de TGAP/graphite, alors qu'une amélioration de la rigidité du DGEBA a été constatée pour 0.1% à 0.3% de graphite, avec une augmentation de près de 50% du module de stockage. Cette augmentation, due à la densification du réseau réticulé, s'est accompagnée par un transfert entre les relaxations associées aux courtes et aux longues chaînes. Concernant les propriétés diélectriques, une augmentation de l'énergie d'activation (de l'ordre de 30%) liée au mouvement des chaînes a été observée sur les échantillons de DGEBA/graphite uniquement, en parfait accord avec les résultats thermomécaniques. Les deux composites ont également montré des dissimilarités du point de vue des distributions des temps de relaxation, de la gamme de température d'activation et du type de comportement (Arrhenius ou VFT).

Title: Comparative study of the structural, thermomechanical, optical, and dielectric properties of two graphite-reinforced epoxy polymers: experiment and modeling.

Keywords: Epoxy polymer, Composite, Physical characterizations, Direct/indirect transitions, Relaxation, Activation energy.

Abstract: Two thermosetting polymers, Bisphenol A Diglycidyl ether (DGEBA) and Triglycidyl-p-aminophenol (TGAP), cured by the same agent, diethylenetriamine (DETA), were characterized and compared from a structural (by FTIR and XRD), thermal (by DSC and TGA), thermomechanical (by DMTA), optical (by UV-VIS spectroscopy) and dielectric (by impedance spectroscopy) viewpoint. Some differences were highlighted and allowed to correlate structures to properties. Interfacial relaxations identified only for TGAP (from impedance spectroscopy), were associated with nanostructures present within this polymer, as revealed by XRD. Another difference concerns the nature of the band gap optical transition. A new approach derived from the Tauc relation, was considered, and allowed to discriminate the two transitions, direct for DGEBA and indirect for TGAP. This approach also allowed to highlight some singularities difficult to distinguish on the initial spectra.

The same studies were carried out on these two polymers, reinforced with graphite at rates lower than 1% by mass. From the thermomechanical viewpoint, no significant variation was observed on the TGAP/graphite samples, whereas a stiffness improvement was observed for the DGEBA/graphite samples, for which the storage modulus increases by nearly 50% for 0.1%-0.3% graphite. This increase due to the densification of the cross-linked network, was accompanied by a transfer between the relaxations associated with short and long chains. Concerning the dielectric properties, an increase in the activation energy (of the order of 30%) related to the chains movement was observed on the DGEBA/graphite samples only, in perfect agreement with the thermomechanical results. The two composites also showed dissimilarities in terms of relaxation time distributions, activation temperature range and type of behavior Arrhenius or VFT

En tout premier lieu, je remercie le bon **Dieu**, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Ma plus profonde gratitude va d'abord et avant tout à **Chouki ZERROUKI** mon directeur de thèse à l'ENS Paris-Saclay (Université Paris-Saclay), qui m'a dirigé tout au long de ces années de thèse et m'a aidé à surmonter de nombreuses difficultés. Il a toujours été disponible, à l'écoute de mes nombreuses questions, et s'est toujours intéressé à l'avancée de mes travaux. Les nombreuses discussions que nous avons eues ainsi que ses conseils sont pour beaucoup dans le résultat final de ce travail. Sa capacité d'analyse et son enthousiasme m'ont montré que le monde de la recherche pouvait être un univers passionnant. Enfin, ses nombreuses relectures et corrections de cette thèse ont été très appréciables. Je lui suis reconnaissant d'avoir su rester très disponible jusqu'à la fin de ma thèse, malgré une vie professionnelle chargée. Cette thèse lui doit beaucoup. Pour tout cela merci.

Je tiens à remercier **Hajer TOUNSI GUERMAZI** ma directrice de thèse à la Faculté des Sciences de Sfax (Université de Sfax). Au-delà de ses indéniables qualités scientifiques, c'est par ses qualités humaines qu'elle a su rendre ces années agréables et enrichissantes. C'est également grâce à sa collaboration que j'ai eu la chance de travailler avec deux équipes de recherche, ce qui s'est avéré une expérience très enrichissante. Elle a énormément contribué à ce travail et au cours de ce travail, elle a souvent attiré mon attention sur certains problèmes de conception et sa capacité d'analyse et son enthousiasme m'ont montré que le monde de la recherche pouvait être un univers passionnant. Elle m'a consacré beaucoup de temps, entre autres pour s'occuper de l'organisation du jury de thèse.

Je remercie vivement mes rapporteurs de thèse, notamment **Abdelillah EL HDIY** et **Kamel ALIMI** pour le temps qu'ils ont accordé à la lecture et le jugement de cette thèse ainsi qu'à l'élaboration de leurs rapports. C'est avec plaisir que je leur remercie d'avoir accepté cette charge.

Mes remerciements s'adressent encore aux examinateurs de ce travail : Je tiens à remercier **Mohamed ELLOUZE** de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury. Je tiens également à remercier **Najla ENNOURI FOURATI**, **Gérard LEROY**, **Samir GUERMAZI** et notre chère invitée **Magali FOIS** d'avoir accepté de faire partie de mon jury et d'assister à la présentation et le jugement de ce travail. Je leurs assure ma plus profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont porté à l'ensemble de mes travaux.

Je tiens également à remercier l'équipe « CERTES » à l'Université Paris Est Créteil et tout particulièrement, **Magali FOIS** et **Laurent IBOS** pour l'accueil et les conditions de travail privilégiées qui m'ont été offertes. Ils m'ont permis d'effectuer mes recherches dans les meilleures conditions possibles.

C'est avec plaisir que je remercie particulièrement **Najla ENNOURI FOURATI** pour son amabilité, sa profonde collaboration et l'intéressement à ce travail et les conseils qu'elle n'a cessé de me porter durant les années de la thèse. Également, pour sa relecture scrupuleuse du manuscrit et ses suggestions toujours avisées. Elle m'a permis de clarifier ma pensée parfois embrouillée et a souvent fait preuve d'un enthousiasme communicatif à l'égard de ma prose.

Merci à toute l'équipe du Laboratoire " **Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Energie (SATIE)** " au Conservatoire National d'Art et Métiers de Paris (Cnam) ainsi que l'équipe du laboratoire " **Matériaux pour l'Energie, l'Environnement et la Modélisation (LMEEM)** " à Sfax, qui ont été ma maison scientifique pendant ces années de thèse.

Une thèse, ce n'est pas rien, et quand la pression devient trop forte c'est important d'avoir des gens autour de soi sur qui compter. Surtout je remercie mes amis, ceux qui ont su me soutenir, me supporter, m'encourager pendant toute la durée de ma thèse et particulièrement pendant les mois de rédaction qui n'ont pas été des plus aisés.

Enfin, cette aventure n'aurait pas été possible sans mes très chers parents **Leila** et **Khaled**. Vous n'avez jamais cessé de me prodiguer votre amour, vos encouragements, votre patience infinie et votre dévouement. Je ne saurai jamais assez, vous remercier pour m'avoir montré le bon chemin quand je ne le voyais pas car sans vous à mes côtés, pour me guider, je n'aurais pas été aussi confiante, aussi sûre. Que Dieu vous procure santé, bonheur et longue vie. Ma gratitude va aussi vers mes chers frères **Nabil, Idi, Achref** et **Montasser**. Vous avez toujours été à mes côtés pour m'encourager et me soutenir. Vous n'avez ménagé aucun effort pour ma réussite. J'ai de la chance de vous avoir comme frères. Cette thèse et moi vous devons beaucoup. Merci.

Merci encore à tous et bonne lecture pour ceux qui ont le courage de continuer !

Haythem

Table des matières

Tables des matières

Titre et résumé

Title and Abstract

Introduction générale4

Chapitre 1 : État de l'art

1.1. Introduction6

1.2. Définition et classification des matériaux composites6

1.2.1. Les composites à matrice métallique.....6

1.2.2. Les composites à matrice céramique.....7

1.2.3. Les composites à matrice polymère organique7

1.3. Les polymères époxydes8

1.4. Le renfort (ou charge)10

1.4.1. Le noir de carbone.....10

1.4.2. Nanotubes de carbone.....11

1.4.3. Le graphite.....12

1.4.4. Le graphène.....13

1.4.5. Comparaison entre les différents renforts carboniques.....14

1.5. Propriétés fonctionnelles dans les matrices polymères et les composites.....16

1.5.1. Propriétés optiques.....16

1.5.2. Propriétés thermiques et mécaniques.....18

1.5.2.1. Les paramètres influençant les propriétés mécaniques.....19

1.5.2.2. Comportement du polymère et la transition vitreuse.....19

1.5.3. Propriétés diélectriques.....21

1.6. Conclusion.....22

Références23

Chapitre 2 : Techniques de préparation et caractérisations des composites

2.1. Introduction.....35

2.2. Préparation des polymères et des composites.....35

2.2.1. Matériaux utilisés.....35

a. Résines Epoxy.....35

b. Durcisseur DETA.....38

c. Le Graphite.....39

2.2.2. Méthode de préparation des polymères et des composites.....40

Table des matières

2.3.	Techniques de caractérisations.....	41
2.3.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	41
2.3.2.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	42
2.3.3.	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	43
2.3.4.	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	43
2.3.5.	Analyse dynamique thermomécanique (DMTA).....	44
2.3.6.	Spectroscopie UV-VIS-NIR.....	45
2.3.7.	Spectroscopie diélectrique.....	46
a.	Les types de polarisation.....	46
b.	Les mécanismes de relaxation.....	48
c.	Module électrique.....	52
d.	Relation entre la fréquence de la relaxation et la température.....	53
e.	La conductivité.....	54
2.4.	Conclusion.....	55
	Références	56

Chapitre 3 : Impact de la troisième fonction époxy : comparaison structurale, thermique, mécanique, optique et diélectrique des polymères DGEBA et TGAP

3.1	Introduction.....	59
3.2	Caractérisation structurale.....	59
3.2.1	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR).....	59
3.3.2	Analyse par diffraction des rayons X.....	62
3.3	Caractérisation thermique.....	62
3.3.1	Analyse par thermogravimétrie (ATG).....	63
3.3.2	Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	64
3.4	Caractérisation thermomécanique.....	65
3.4.1	Module de stockage G'	65
3.4.2	Facteur de perte mécanique $\tan(\delta)$	67
3.5	Caractérisation optique.....	68
3.5.1	Spectres d'absorption et transmission.....	68
3.5.2	Estimation d'énergie du gap.....	69
3.6	Caractérisation diélectrique.....	73
3.6.1	Permittivité.....	74
3.6.2	Facteur de perte électrique $\tan(\delta)$ et processus de relaxation.....	75

Table des matières

3.6.3	Module électrique.....	76
3.6.4	Conductivité.....	79
3.6.5	Energie d'activation.....	83
3.6.5.1	Les relaxations.....	83
3.6.5.2	La conduction.....	84
3.7	Conclusion.....	86
	Références	88
Chapitre 4 : Impact de la troisième fonction époxy : comparaison structurale, thermique, mécanique, optique et diélectrique des polymères DGEBA et TGAP		
4.1.	Introduction.....	92
4.2.	Caractérisation structurale	92
4.3.	Comportement thermique des composites.....	95
4.4.	Comportements thermomécaniques des composites.....	97
4.4.1.	Evolution du module de stockage.....	97
4.4.2.	Evolution de la perte mécanique.....	100
4.5.	Propriétés optiques des composites.....	103
4.5.1.	Spectres de transmission et d'absorption.....	103
4.5.2.	Evolution de l'énergie du gap optique.....	107
4.6.	Propriétés diélectriques des composites.....	112
4.6.1.	Processus de relaxations.....	112
4.6.2	Evolution de la permittivité réelle ϵ'	114
4.6.3.	Evolution de la conductivité.....	115
4.6.4.	Evolution d'énergie d'activation.....	117
4.6.4.1.	Processus de relaxation.....	117
4.6.4.2.	Processus de conduction.....	121
4.7.	Conclusion.....	122
	Références	125
	Conclusion générale	128

Introduction générale

Les avancées technologiques fulgurantes auxquelles nous assistons, sont accompagnées par un progrès considérable en termes de matériaux nouveaux et performants. Ces derniers sont le plus souvent des composites, avec des matrices choisies pour leurs propriétés spécifiques, que l'on vient changer ou moduler (pour partie) par un renfort approprié.

Les polymères, et plus particulièrement les époxydes, occupent une place de choix en tant que matériaux utilisés purs pour leurs propriétés thermomécaniques, ou en tant que matrice pour des composites.

D'un point de vue rationnel, à caractéristiques et propriétés comparables, il faudrait s'attacher à privilégier deux aspects importants : *i*) le coût des matériaux servant de matrices comme de renfort et *ii*) la facilité de mise en œuvre, pour qu'elle puisse être compatible avec une étude ou une application à grande échelle.

Utiliser comme matrice le Bisphenol A diglycidyl ether ($C_{21}H_{24}O_4$) par exemple, avec 2 fonctions époxyde, reviendrait pratiquement 2,6 fois moins cher que d'utiliser le N,N-Diglycidyl-4-glycidioxyaniline ($C_{15}H_{19}NO_4$) avec 3 fonctions époxyde ou encore le 4,4'-Methylenebis(N,N-diglycidylaniline) ($C_{25}H_{30}N_2O_4$) avec 4 fonctions époxydes.

La grande majorité des travaux de recherche porte sur l'étude du Bisphenol A diglycidyl ether (2 fonctions époxydes au niveau du monomère) et vise généralement à étudier l'effet du durcisseur et/ou du catalyseur sur les propriétés du polymère obtenu. La contribution et l'effet sur les propriétés du polymère du nombre de fonctions époxy sont plus rarement investigués.

Quant aux renforts et en se limitant aux seuls produits à base de carbone, il n'est même pas utile de rappeler la différence de prix entre, le graphène ou les nanotubes de carbones et le noir de carbone. Toutefois, au regard des quantités utilisées et au rapport propriétés/prix, le choix peut être largement en faveur des deux premiers pour des applications spécifiques.

Cette thèse a été entreprise avec deux finalités :

- 1) Étudier l'effet du nombre de fonctions époxydes dans le prépolymère (ou le monomère), sur les propriétés du matériau polymère final, après durcissement avec un même agent réticulant.
- 2) Comparer l'effet de l'incorporation au sein des résines choisies, d'un même renfort carboné, sur les propriétés des composites obtenus.

Cette thèse est divisée en quatre chapitres.

Introduction générale

Le premier est dédié à l'état de l'art sur les matériaux composites, les matrices et les différents types de charges spécifiquement à base de carbone, à savoir le noir de carbone, les nanotubes de carbone, le graphite et le graphène. Sans être exhaustive, cette recherche bibliographique permet de situer nos travaux et motiver notre choix sur la base des critères de coûts et de facilité de mise en œuvre.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons en détail les deux résines polymères choisies comme matrices : le Triglycidyl-p-aminophenol (TGAP) qui possède trois fonctions époxy et le Bisphenol A Diglycidyl ether (DGEBA) qui en possède deux. La méthode de préparation des échantillons y est décrite de façon explicite. S'agissant d'une étude comparée menée en utilisant plusieurs techniques de caractérisation physiques et physico-chimiques (FTIR, ATG, DSC, DMTA, spectroscopie UV-Vis et spectroscopie d'impédance), ce chapitre sera également l'occasion de revenir succinctement sur les principes de chacune de ces techniques.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude expérimentale orientée vers la comparaison des deux polymères DGEBA et TGAP, en termes de propriétés et caractéristiques structurales, thermiques, thermomécaniques, optiques et diélectriques. Ces deux dernières seront étudiées plus en détail pour essayer d'établir une corrélation structures-propriétés et déceler un effet potentiel du nombre de fonctions époxydes dans le monomère.

Le quatrième chapitre sera mené de façon quasi-symétrique au précédent, avec les mêmes techniques de caractérisation. Les deux résines précédemment étudiées seront cette fois-ci chargées avec du graphite, à de faibles taux d'incorporation. La finalité étant de mettre en évidence les changements que pourrait induire cet apport de graphite sur les propriétés intrinsèques des deux polymères purs. Il s'agit également de comparer les propriétés des deux composites pour différents pourcentages de renfort.

Nous terminons ce manuscrit de thèse par une conclusion générale, dans laquelle nous reviendrons sur les principaux résultats de ce travail en les mettant en perspective d'autres travaux futurs.

1.1. Introduction

Ce chapitre présente un état de l'art sur les matériaux à base de carbone et sur les composites résultant de l'incorporation de ces matériaux dans des matrices polymères époxydes. La première partie sera axée sur une description de quelques matériaux composites, en mettant l'accent sur les propriétés des renforts carboniques. La seconde partie est dédiée à la présentation des propriétés optique, mécanique et diélectrique des matériaux polymères, pris généralement comme matrices pour les composites.

1.2. Définition et classification des matériaux composites

Un composite est un matériau obtenu par le mélange de deux ou plusieurs composants non miscibles, dans la quête de performances supérieures à celles des composants de base pris séparément [1]. Les composites sont généralement réalisés à partir de deux composants : la matrice et le renfort. La matrice désigne la phase continue qui sert à lier les renforts répartis de façon homogène en phases discontinues. En variant la nature du renfort (particules, fibres, ...) et le type de la matrice (polymère, céramique, métallique, verre...), il est possible d'obtenir une diversité de composites dont l'utilisation concerne pratiquement tous les domaines.

Les composites présentent un intérêt majeur qui découle de leurs caractéristiques spécifiques. En les comparant aux matériaux traditionnels (les matériaux céramiques et métalliques par exemple), ils se distinguent par de nombreux avantages fonctionnels [2,3], tels que :

- Une meilleure résistance à la fatigue,
- Vieillissement moins accéléré sous l'action de l'humidité, de la chaleur, de la corrosion,
- Meilleure résistance aux produits chimiques,

On distingue, généralement, trois types de composites [4], en les classifiant selon la nature de la matrice considérée : métallique, céramique ou polymère.

1.2.1. Les composites à matrice métallique

Les composites à matrice métallique ont été mis en œuvre pour la première fois dans les années 1960. Le cuivre, l'aluminium et dans une moindre mesure l'argent, de même que leurs alliages, sont couramment utilisés comme matrices [5,6]. Ce type de composites est particulièrement utilisé dans les domaines de l'aérospatial et de l'automobile ; cependant, les applications restent relativement limitées, compte tenu du prix élevé et de la difficulté de mise en œuvre de ces matériaux.

1.2.2. Les composites à matrice céramique

Les composites à matrice céramique sont constitués de céramiques à base d'oxydes, dont le plus utilisé est l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 . Ils sont principalement utilisés dans les applications à haute température (industrie spatiale et nucléaire par exemple) pour leur bonne stabilité thermique [7]. Ils sont néanmoins fragiles ce qui limite leur utilisation à grande échelle.

1.2.3. Les composites à matrice polymère organique

Les composites à matrice polymère forment les volumes les plus importants à l'échelle industrielle, avec des applications qui concernent presque tous les domaines (transports, bâtiments, sports, électricité, électroniques, etc...) [1,8]. Ces composites sont classés selon la nature de la matrice : thermoplastiques ou thermodurcissables. Ces derniers sont généralement obtenus à partir du mélange d'un prépolymère, ou résine, et d'un durcisseur. La réaction, appelée réticulation, pouvant être initiée par un apport énergétique de chaleur ou de radiation, ou par l'addition d'un catalyseur. Différents types de résines peuvent être utilisées pour la réalisation de thermodurcissables : des époxydes des vinylesters, des phénoliques ou encore des polyamides. De même, divers types de réticulants peuvent être utilisés pour assurer le pontage du prépolymère. Les polymères ainsi formés sont des composés macromoléculaires tridimensionnels et amorphes.

Les matrices organiques les plus fréquemment utilisées dans la fabrication de composites sont à base de résines époxydes, et ce grâce à la facilité de leur mise en œuvre, leur faible retrait au cours du durcissement, la bonne résistance chimique, la stabilité thermique et leur bonne adhésion à de nombreux substrats.

Les propriétés thermiques, mécaniques, électriques, diélectriques et optiques de ces polymères époxydes peuvent cependant être améliorées par l'ajout de renforts (charges, fibres, nanoparticules ...) rendant ainsi possible leur utilisation dans divers domaines de pointes comme l'électronique flexible [9,10], l'automobile [11,12] et l'aéronautique [13,14]. Un des buts ultimes étant de réduire l'impact environnemental des produits issus de ces différents domaines.

Les équipes du LMEEM (anciennement PIMSI) et du SATIE ont acquis depuis plusieurs années une expertise et un savoir-faire dans le domaine des polymères et composites à base de résine époxyde [15-20]. Ce travail s'inscrit dans la continuité de cette thématique de recherche, et concerne la réalisation et la caractérisation de composites à base d'époxydes.

La partie suivante est donc dédiée aux polymères époxydes.

1.3. Les polymères époxydes

Les polymères époxydes résultent d'une réaction de polyaddition entre une résine époxyde qui possède des groupes oxiranes, ou époxydes, formés d'un cycle à trois atomes : un oxygène et deux carbones (comme illustré sur la figure.1.1) et d'un durcisseur, plus communément connu sous le nom d'agent de réticulation.

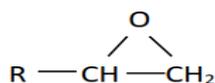


Figure.1.1 : La résine époxyde (cycle oxirane).

Dans la figure.1.2 sont représentées quelques exemples de résines époxydes : le diglycidyl éther bisphénol A (DGEBA) [21-23], le triglycidyl p-amino phénol (TGAP) [24] et le tétraglycidyl éther de 4'-4 diamino phénol méthane (TGDDM) [25,26], qui possèdent deux, trois et quatre fonctions oxirane respectivement.

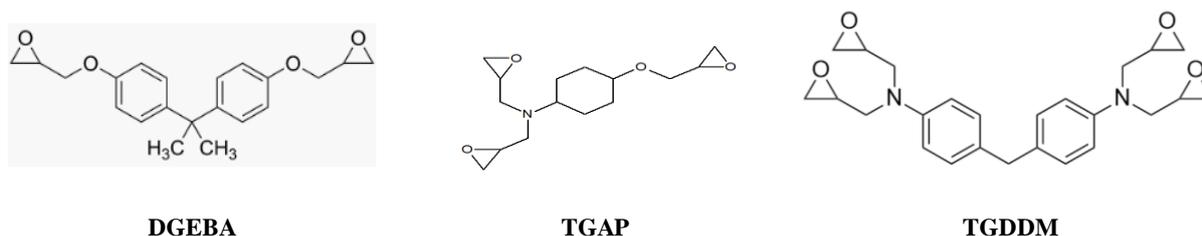


Figure.1.2 : Quelques exemples de résines époxydes.

La résine époxy la plus utilisée en industrie reste cependant le DGEBA, qui « profite » des propriétés du bisphénol A (ténacité et rigidité), des liaisons éther (résistance chimique) et des groupes hydroxyle et époxy (agents adhésifs). Les époxydes multifonctionnels, comme le TGAP ou le TGDDM, permettent quant à eux d'avoir des densités de réticulation plus élevées, ce qui se traduit par une plus grande rigidité de la matrice polymérique et des températures de transition vitreuse (T_g) plus élevées que les monomères bifonctionnels comme le DGEBA.

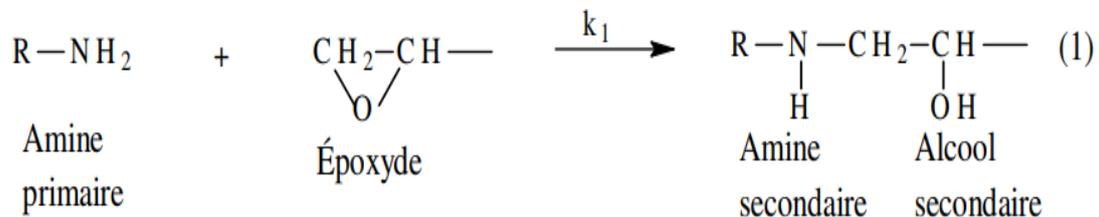
Les durcisseurs sont des composés organiques qui réagissent avec la résine pour former un polymère époxyde. Ce sont généralement des anhydrides, des mercaptans, des isocyanates, des phénols et des amines ; ces dernières étant les plus utilisées. Elles peuvent se présenter sous forme aliphatique, cyclo-aliphatique ou aromatique [8,17,27-30].

Les amines aliphatiques sont les agents les plus utilisés pour la réticulation ou le durcissement des résines époxydes, du fait de leur faible coût, mais surtout de leur faible viscosité et leur bonne réactivité qui facilitent leur mise en œuvre à température ambiante.

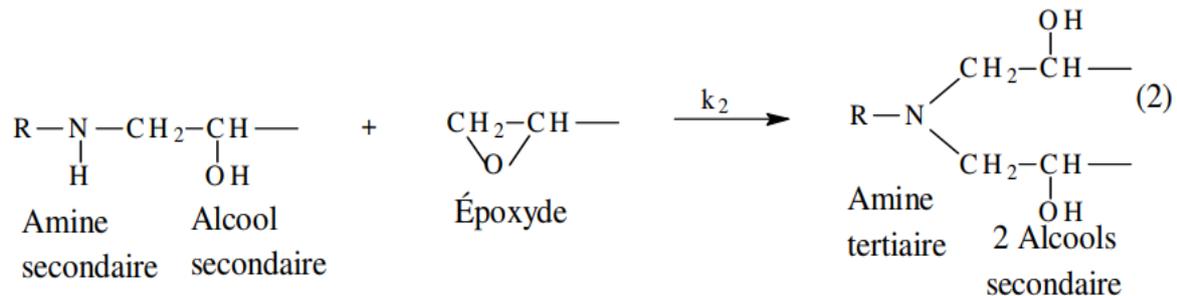
La réaction époxy-amine est une polyaddition qui s'effectue entre un monomère époxyde et la fonction amine du durcisseur. Cette réaction de réticulation permet en effet la formation d'un réseau tridimensionnel rigide.

Les mécanismes de cette réaction ont déjà été décrits par plusieurs auteurs [31-33] et peuvent se résumer en trois étapes [34] :

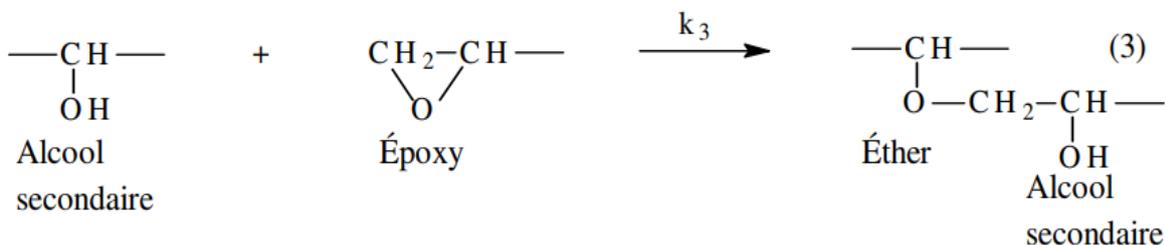
- La première réaction correspond à l'attaque du doublet d'azote de l'amine primaire sur le carbone le moins encombré de l'époxyde pour donner lieu à un groupement d'alcool secondaire et un groupement d'amine secondaire.



- La deuxième réaction a lieu entre l'amine secondaire obtenue dans la réaction (1) et un autre monomère époxyde pour donner le groupement d'une amine tertiaire et deux groupements d'alcools secondaires.



- La troisième réaction est une réaction d'éthérification entre un groupement hydroxyle, soit initialement présent dans la résine époxyde ou bien obtenu à travers la réaction (1) et/ou (2) et un cycle oxirane de la résine époxyde.



Les réactions (1), (2) et (3) ayant lieu lors de la réticulation du système époxy-amine avec k_1 , k_2 et k_3 sont les constantes caractéristiques des cinétiques des réactions.

1.4. Le renfort (ou charge)

Lorsqu'on parle de composites, deux notions doivent être prises en considération : la matrice et le renfort (ou charge). Alors que la section précédente était consacrée à une brève présentation des résines époxydes pouvant servir pour la réalisation de composites, cette section sera dédiée à la présentation de quelques renforts à base de carbone couramment utilisés dans l'industrie ou fréquemment reportés dans la littérature.

Plusieurs types de renforts peuvent être ajoutés aux polymères thermodurcissables dans l'objectif d'améliorer certaines de leurs propriétés, tout en gardant la facilité de la mise en œuvre et en réduisant les coûts de la production ou, à défaut, ne pas les augmenter. Le choix des renforts à base de carbone s'impose naturellement car ils allient la grande stabilité thermique aux faibles coûts, pour une partie d'entre eux. Le carbone peut en effet se présenter sous de nombreuses formes allotropiques, de tailles et de formes différentes, dont le noir de carbone, les nanotubes de carbone, le graphite et le graphène. Une description brève de ces composés sera présentée dans le paragraphe qui suit.

1.4.1. Le noir de carbone

Le noir de carbone est un matériau qui se présente sous la forme d'une poudre ou de granules noirs (figure.1.3) dont la taille des particules varie de 10 à 100 nm [35]. Il est formé de particules provenant de la combustion incomplète ou de la décomposition thermique d'hydrocarbures gazeux ou de liquides dans des conditions contrôlées [36].

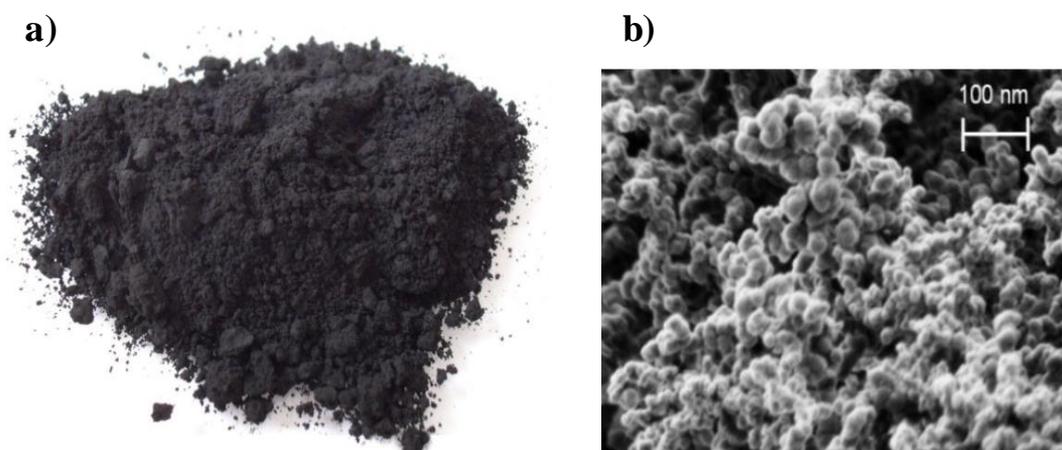


Figure.1.3 : a) une photo et b) une image MEB du noir de carbone [37]

La structure interne du noir de carbone est assez complexe. Les particules se lient en effet entre elles par des liaisons covalentes et s'organisent en agrégats, qui à leur tour s'agrègent pour former des amas, par l'action des forces attractives du type Van der Waals, dont la taille pourrait atteindre plusieurs dizaines de microns [37].

Les systèmes de composites polymère/noir de carbone peuvent être utilisés en tant que conducteurs à faible courant (interconnexions, claviers, etc....), revêtements antistatiques, électrodes pour les piles à combustible, supercondensateurs ou encore comme résistances et potentiomètres en carbone [38-43]. L'inconvénient majeur du noir de carbone reste cependant sa faible conductivité intrinsèque, qui limite la conductivité des composites obtenus.

1.4.2. Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone, découverts en 1991 par Sumio Iijima [44] sont des allotropes de carbone présentant une nanostructure cylindrique. On distingue les nanotubes à paroi simple (SWCNT pour Single Walled Carbon NanoTube) et les nanotubes à parois multiples (MWCNT pour Multi Walled Carbon NanoTube), comme illustré sur les figures.1.4a et 1.4b respectivement.

Les nanotubes de carbone peuvent être produits par trois procédés : (1) décharge en arc [46-48], (2) ablation par laser [49-51] et (3) dépôt chimique en phase vapeur [52,53].

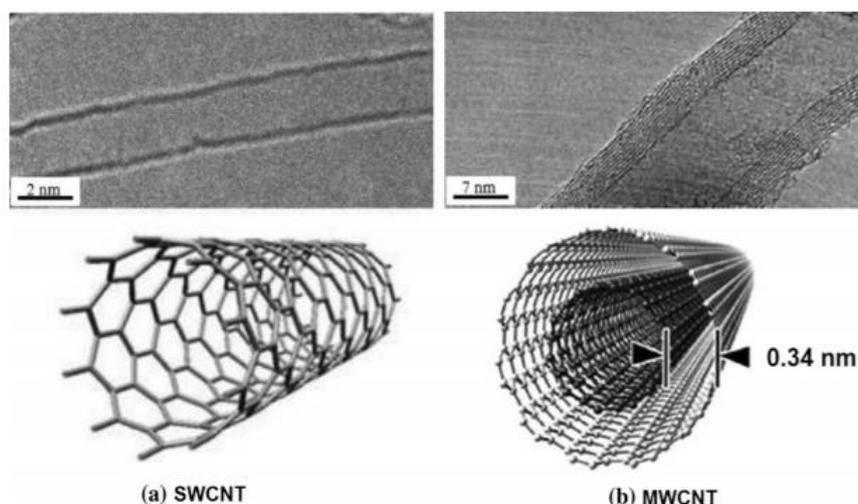


Figure.1.4 : Images par microscopie électronique à transmission et structure schématique de (a) SWCNT et (b) MWCNT [45].

La structure particulière des nanotubes de carbone leur confère des propriétés mécaniques extraordinaires, telles qu'une résistance à la traction et un module d'Young très élevé, ce qui les

rend particulièrement adaptés au renforcement des matrices polymères notamment. De plus, ils présentent une bonne conductivité intrinsèque, ce qui expliquerait leur utilisation croissante pour la réalisation de films transparents, de conducteurs d'électricité pour les écrans tactiles et pour les affichages flexibles [54-56].

Notons toutefois, que malgré le fait que la conductivité des SWCNT est supérieure à celle des MWCNT, seuls ces derniers sont utilisés dans la pratique pour fabriquer des composites. Ceci est principalement dû au fait qu'ils sont moins chers et qu'ils présentent une valeur constante de conductivité [45,57]

1.4.3. Le graphite

Le graphite est la forme la plus stable du carbone dans des conditions normales de température et de pression. Sa structure stratifiée et plane, est constituée d'un arrangement de plusieurs plans. Chaque plan est disposé en un réseau hexagonal d'atomes espacés de 1.42 Å reliés entre eux par des liaisons covalentes. Le graphite est parmi les matériaux les plus clivables puisque ses plans, espacés de 3.35 Å, sont reliés entre eux par des forces faibles de type Van Der Waals comme le montre la figure.1.5.

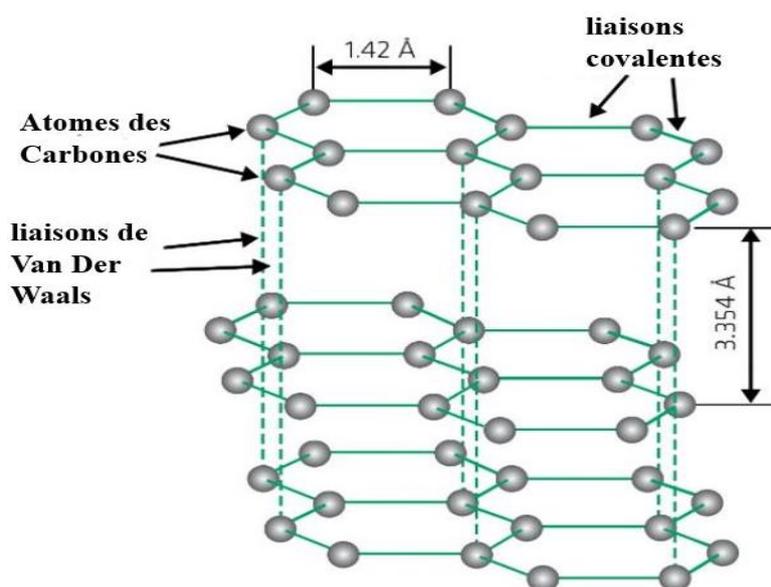


Figure.1.5 : Structure cristallographique du graphite ⁽¹⁾.

Le graphite provient de la transformation de dépôts de matières organiques, qui ont subi des pressions et des températures très élevées pendant des millions d'années. Le graphite peut aussi être obtenu par voie synthétique. On distingue ainsi : (1) le graphite primaire produit à partir de

⁽¹⁾ <https://superiorgraphite.cn/%E5%88%9B%E6%96%B0/about-graphite-demo/>

certaines précurseurs de carbone (pétrole, cokes à base de goudron de houille...) qui ont été soumis à un traitement thermique à plus de 2500°C et à l'abri de l'oxygène, (2) le graphite secondaire qui est un sous-produit de la fabrication des électrodes, et, (3) le graphite expansé [58,59].

En raison de sa stabilité à haute température en atmosphère inerte et de son inertie chimique, le graphite est un excellent candidat pour les applications réfractaires dans des environnements sans oxygène [60]. Il est aussi utilisé en tant que lubrifiant à des températures très élevées ou très basses [61-63]. Comparé au noir de carbone, le graphite présente plusieurs avantages tels qu'une conductivité électrique et thermique beaucoup plus élevée. Cependant, il présente une forte anisotropie et a tendance à avoir un faible seuil de percolation dans les polymères [64-66]. Néanmoins, les composites polymère/graphite sont largement étudiés et sont utilisés dans de nombreuses applications telles que les capteurs et les piles à combustible [64-75].

1.4.4. Le graphène

Le dernier membre de la famille, le graphène, est un allotrope du carbone. Sa structure 2D consiste en une feuille plane d'épaisseur monoatomique, composée d'atomes de carbone liés par des liaisons sp^2 , dans un réseau cristallin en nid d'abeille [76].

Le graphène est la structure de base qui conduit à la formation de toutes les formes graphitiques que nous connaissons : le fullerène (0D) lorsqu'il est enroulé, le nanotube (1D) lorsqu'il est roulé et le graphite (3D) lorsqu'il est empilé (figure.1.6).

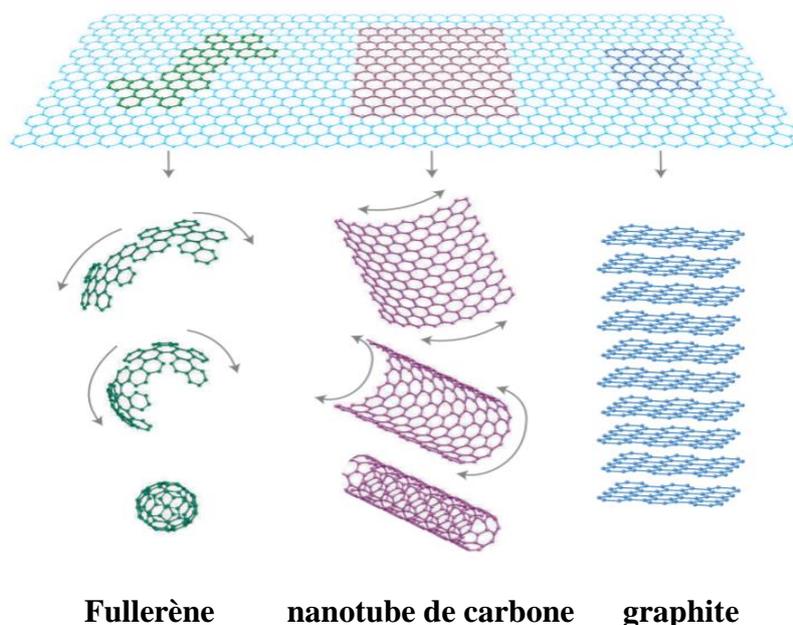


Figure.1.6 : Représentation schématique des différentes formes du graphène [76].

Différentes méthodes permettent la fabrication du graphène : l'exfoliation mécanique du graphite [75] et la croissance sur carbure de silicium [77,78] sont les deux procédés les plus connus.

Le graphène présente des propriétés électroniques extraordinaires dues à la très grande mobilité de ses électrons d'une part, et à son gap nul d'autre part [79,80]. Le graphène présente aussi des propriétés mécaniques remarquables. En effet, et avec un module d'Young de l'ordre de 1 TPa il est aujourd'hui considéré comme un des matériaux les plus résistants [81,82].

Le graphène est utilisé dans nombreuses applications allant des capteurs [83-85], transistors [86-87], cellules solaires [80,88], aux biocapteurs [89,90], dispositifs de mémoire électronique, la conversion photoélectrique et le stockage d'énergie... [91-99].

Grace à ses propriétés extraordinaires, le graphène est utilisé pour la réalisation de nombreux composites à matrices polymériques, dont les époxydes [100-103]

Cependant, le graphène est cher et relativement difficile à produire. Sa synthèse reste encore un défi, surtout à grande échelle.

1.4.5. Comparaison entre les différents renforts carboniques

Après avoir présenté succinctement les principales charges à base de carbone, nous nous intéressons dans cette section à faire une comparaison de leurs principales propriétés, que nous avons regroupé dans le tableau.1.1.

Tableau1.1 : Principales propriétés du noir de carbone, nanotube de carbone, graphite et graphène.

Type de renfort	Taille	Résistivité électrique ($\Omega.m$)	Conductivité thermique (W/mK)	Module de Young (GPa)
Noir de carbone	10-100 μm	$3.5 \cdot 10^{-5}$ ⁽²⁾	0.2-0.3 [106]	Non applicable
Nanotubes de carbone	Diamètre : 2-100 nm Longueur : 0.2-5 μm [104]	10^{-6} (SWNT) $3 \cdot 10^{-5}$ (MWNT) [57]	3500 (SWNT [107]) 3000 (MWNT [108])	1400 [109]
Le graphite	2-200 μm	$7.8 \cdot 10^{-6}$ ⁽²⁾	5 (\perp) et 400 (\parallel) [110]	1-50 [111]
Le graphène	Hauteur ≈ 1 nm Taille latérale ≈ 1 nm [105]	$3 \cdot 10^{-8}$ [112]	5300 ± 480 [113]	1000 [82]

Ce tableau permet de faire une première distinction claire entre les nanotubes et le graphène d'un côté et le noir de carbone et le graphite de l'autre côté. Cette distinction peut se faire sur

⁽²⁾ <https://hypertextbook.com/facts/2004/AfricaBelgrave.shtml>.

la base de la conductivité thermique et/ou du module de Young, dont les valeurs sont bien plus élevées dans le cas des deux premiers éléments.

En ne considérant que le paramètre conductivité électrique, nous remarquons que seul le graphène se distingue des autres renforts et que le graphite est relativement comparable aux nanotubes de carbone. Il est donc utile d'explorer d'autres points de comparaison qui permettent de pencher le choix de façon raisonnée vers l'un ou l'autre renfort.

Le point de vue en lien avec la santé publique est le plus polémique car il est basé sur des similitudes avec d'autres produits qui avaient pu générer par le passé un risque sanitaire ; ce qui alimente la peur, rationnelle ou non, de l'utilisation à grande échelle de ce genre de produits. Dans ce contexte, la taille micrométrique du noir de carbone et du graphite leur est favorable dans la mesure où la majorité des équipements de protection individuelle peuvent les filtrer. Leur inhalation, lors des manipulations à petite ou grande échelles, peut ainsi être facilement évitée. A l'inverse, la taille nanométrique des graphènes et nanotubes de carbone rend leur captation ardue. De plus, la forme « fibreuses » de ces derniers n'est pas sans rappeler les fibres d'amiantes et les conséquences que l'on connaît [114,115].

Enfin, d'un point de vue industriel, il peut être intéressant d'avoir une idée sur les coûts de ces charges, un autre point de comparaison nécessaire au choix des renforts. Les données, sont présentées dans le tableau.1.2. Aucune information n'est cependant disponible concernant la production de graphène. Les résultats semblent en effet être confidentiels ou ne sont pas encore étendus à des stades d'industrialisation.

Tableau.1.2 : Production et prix des charges carboniques.

Type de renfort	Production mondiale en tonnes	Prix
Le noir de carbone ³	12 000 000	1.35 – 4 (\$/kg)
Les nanotubes de carbone [116]	1750-2500	SWNT : 21500-264000 (€/kg) MWNT : 300-2200 (€/kg)
Le graphite [117]	2 500 000	0.7-0.75 (\$/kg)
Le graphène ⁴	-	100 000-800 000 (\$/kg)

Avec toutes ces informations recueillies dans la littérature, il en ressort que le graphène et les nanotubes de carbone sont des candidats de choix pour la formulation de composites.

³ <http://www.g3ct.com/carbon-black-market>

⁴ <http://www.g3ct.com/carbon-black-market>

Cependant, leurs prix restent, à l'heure actuelle, trop élevés et leurs formes et tailles limitent drastiquement leur mise en œuvre. Le noir de carbone est largement utilisé dans l'industrie et il présente des propriétés qui sont relativement proches de celles du graphite, même s'il est moins bien défini que celui-ci. De plus, il est un peu moins conducteur, thermiquement et électriquement que le graphite. A cet égard, ce dernier répond à la majorité des exigences pour des applications industrielles potentielles, et présente le meilleur compromis en termes de propriétés, de prix, de facilité de mise en œuvre et de sécurité sanitaire.

1.5. Propriétés fonctionnelles dans les matrices polymères et les composites

Les paragraphes précédents ont été réservés à l'introduction des composites en présentant leurs composantes. Maintenant, nous nous concentrons sur les principales propriétés concernant les polymères et les composites. Nous présentons dans cette partie les propriétés optiques, mécaniques et diélectriques de ces matériaux.

1.5.1. Propriétés optiques

Le polymère et ses composites peuvent exister sous formes cristalline ou amorphe, mais aussi, ils peuvent se présenter sous forme de matériaux à deux phases amorphe et cristalline. Ils sont généralement considérés comme des matériaux désordonnés que l'on qualifie de semi-cristallins.

Dans le cas des matériaux ordonnés, les niveaux d'énergie permis (la bande de valence, la bande de conduction et les niveaux énergétiques de transition) sont décrits par la structure de bande. Ce n'est pas le cas pour les matériaux amorphes (désordonnés). Dans ces matériaux on remplace les niveaux d'énergie par des états localisés qui sont suffisamment nombreux et peuvent être considérés comme une bande. Ces états localisés s'appellent HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et correspondent, respectivement, aux bandes de valence et de conduction [118]. Près de la bande de valence et de la bande de conduction, peuvent se former des niveaux de pièges trous et électrons, respectivement, provoquant des transitions énergétiques avec les bandes les plus proches. La figure.1.7 représente les transitions électroniques possibles entre la bande de conduction et la bande de valence.

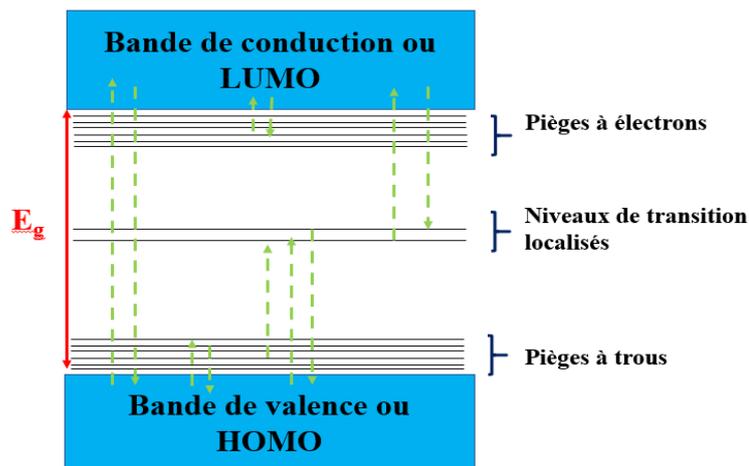


Figure.1.7 : Les transitions possibles dans un matériau.

Au moment de l'injection d'un faisceau de lumière sur un matériau solide, trois mécanismes photo-physiques peuvent être observés : (1) l'absorption, (2) la diffusion et (3) la transmission. Pendant l'absorption, certains atomes ou molécules absorbent de l'énergie et ce qui permet le déplacement des électrons de l'état fondamental à l'état excité. De manière générale, les atomes formant la molécule peuvent vibrer ou tourner les uns par rapport aux autres. Il s'en suit des niveaux énergétiques supplémentaires qui s'ajoutent aux niveaux accessibles aux électrons. Certes, certains groupes fonctionnels dans les molécules organiques ont la possibilité d'absorber la lumière ultraviolet et visible sous l'action de la transition des électrons de valence à faible énergie d'excitation. Ce qui permet plusieurs types de transitions, celles impliquant des électrons situés sur les orbitales moléculaires, ainsi que d'autres qui impliquent des électrons à transfert de charge. Plus souvent, il existe cinq types d'orbitales : (1) l'orbitale π (liaison covalente double) qui est une orbitale moléculaire construite à partir des orbitales atomiques dont le recouvrement est latéral ; (2) l'orbitale σ (liaison covalente simple) qui est une orbitale moléculaire construite à partir des orbitales atomiques dont le recouvrement est axial ; (3) l'orbitale n (doublet d'électrons libres) qui est une orbitale moléculaire non liante; (4) et (5) les orbitales π^* et σ^* qui sont les orbitales anti-liantes [118]. La figure.1.8 représente les différentes transitions qui peuvent avoir lieu lors de l'excitation.

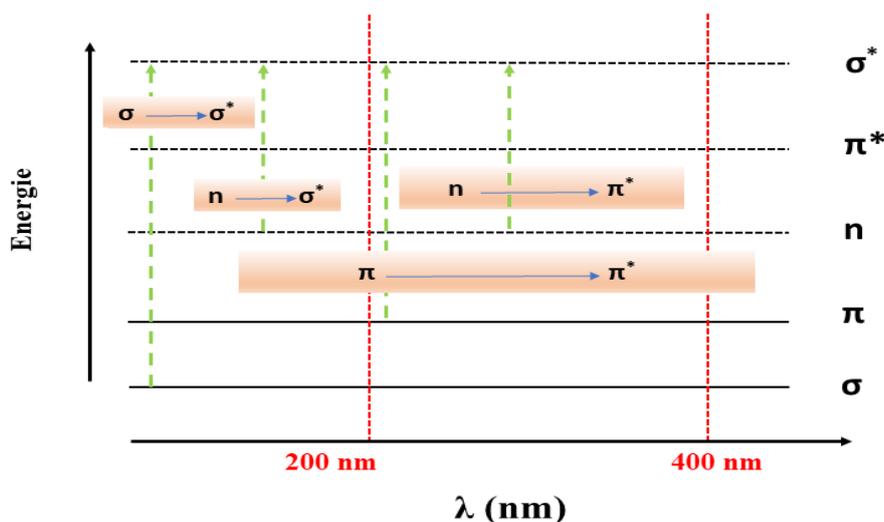


Figure.1.8 : Schéma représentatif des transitions électroniques.

La transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ est établie vers 130 nm dans le UV lointain. Elle est très difficile en raison de la stabilité de ces orbitales et de l'écart énergétique marquant qui les sépare. Le passage d'un électron de l'orbitale n à σ^* est possible pour des longueurs d'onde comprises entre 150 nm et 250 nm et d'énergie inférieure à celle de la transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$. La transition $n \rightarrow \sigma^*$ est liée à l'existence des atomes possédant des doublets électroniques dans la structure du composé à caractériser. La transition $\pi \rightarrow \pi^*$ a lieu dans les composés insaturés qui possèdent une forte bande d'absorption vers 170 nm. Enfin, la transition $n \rightarrow \pi^*$ peut avoir lieu si les molécules possèdent un atome porteur de doublet électronique libre (niveau n) appartenant à un système insaturé (niveau π^*). Cette transition est généralement active pour les longueurs d'ondes comprises entre 270 nm et 290 nm [118,119].

1.5.2. Propriétés thermiques et mécaniques

La propriété thermique est un caractère marquant qui permet la distinction des polymères époxydes des autres matériaux. Les différentes techniques de caractérisations thermiques permettent d'étudier la stabilité thermique et la détermination de la température de transition vitreuse. Cette dernière est probablement la caractéristique la plus importante pour les polymères du fait qu'elle permet de discriminer la transition de l'état vitreux à l'état caoutchouteux.

Le comportement mécanique des matériaux d'une façon générale et des polymères et leurs composites associés d'une manière plus spécifique, peut être déterminé à partir de la détermination de plusieurs paramètres, dont la rigidité, la flexibilité, la viscoélasticité, ...etc. Par ailleurs, et pour un même polymère, les propriétés mécaniques peuvent varier lors de la

modification d'une ou plusieurs de ses caractéristiques, ou simplement les conditions d'utilisation. Cela ne peut pas affirmer que le comportement d'un matériau est variable et même incontrôlé. Toutefois, les paramètres contrôlant son comportement et les processus élémentaires envisageables sont nombreux.

1.5.2.1. Les paramètres influençant les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques d'un polymère peuvent être « générées » par le polymère lui-même mais aussi par les conditions de sa mise en œuvre et/ou par les conditions de sollicitation ou d'environnement. Trois paramètres peuvent influencer, séparément ou mutuellement, la structure d'un polymère et ses propriétés mécaniques :

- L'architecture du polymère : il est en effet important de tenir compte de la nature et du nombre de monomères ainsi que de la nature du durcisseur, notamment pour les polymères époxydes. Ce sont ces éléments qui vont conditionner la longueur des chaînes, leur tacticité, leur linéarité, le taux et les longueurs de branchements et la nature des enchevêtrements. Toutes ces exigences conditionnent la souplesse (ou la rigidité) du squelette et la cohésion, qui peut avoir lieu entre les chaînes par le biais d'interactions physico chimiques.
- La formulation du polymère : qui est en étroite liaison avec l'architecture. Un polymère est généralement formulé dans le but d'être stabilisé en cours de sa mise en œuvre, de faciliter sa transformation et d'ajuster ses propriétés finales. Donc il est nécessaire de mieux connaître la nature des constituants, la dispersion des phases et aussi la nature et les taux d'additifs.
- La mise en œuvre : qui peut modifier l'architecture du polymère ; la formulation en consommant des additifs, l'organisation des chaînes en induisant la microstructure ; et même aussi sur la répartition et les orientations des charges et hétéro phases.

Les conditions d'utilisation : en général, la réponse d'un polymère dépend du type et la vitesse de la sollicitation (torsion, flexion, traction), d'un paramètre primordial : la température et leur dégradation (passage thermomécanique), de la pression et du taux de déformation.

1.5.2.2. Comportement du polymère et la transition vitreuse

Différentes relaxations peuvent se produire au sein d'un polymère donné sous l'action d'une élévation de température. De point de vue macroscopique, cela se traduit par un changement des propriétés mécaniques, comme l'illustre la Figure. 1.9.

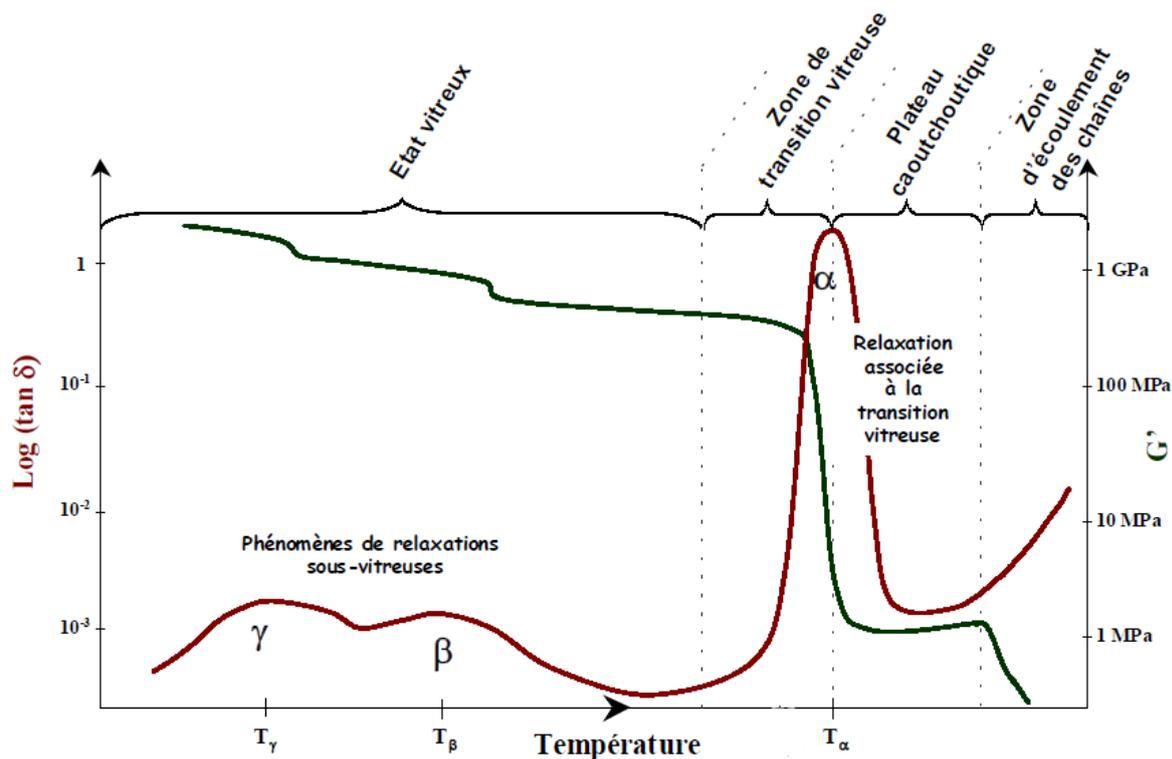


Figure.1.9 : Représentation schématique de l'évolution du comportement d'un polymère en fonction de la température [120].

En général, on peut distinguer quatre états du polymère en augmentant la température :

- La zone vitreuse : aux basses températures, le polymère se trouve à l'état vitreux. Dans cet état, les mouvements moléculaires ne peuvent pas initier des mouvements coopératifs le long du squelette de la chaîne. Les déformations sont faibles et le module d'Young est donc élevé. Dans cette zone de température, on peut avoir l'activation des relaxations secondaire (β et γ).

Dans le cas des polymères thermodurcissables, on distingue :

- La relaxation β : liée à la torsion des groupes latéraux hydroxyle et/ou carbonyle, ou, à un mouvement de type vilebrequin du groupe hydroxyéther en association avec le mouvement de friction sans rotation des segments contenant les anneaux benzéniques et au mouvement de chaîne existante dans des régions de faibles densités de réticulation (à l'époxy où l'amine qui n'ont pas réagi) ;
- La relaxation γ : liée au mouvement du groupe diphenyl propane, à la rotation de la séquence méthylène ou à la rotation du groupe hydroxyéther [121].
- La Zone de transition vitreuse, dans laquelle le comportement du polymère est viscoélastique. Le changement de conformation du polymère est global, et on lui associe l'activation de la

relaxation principale α . Le module d'élasticité décroît rapidement et le comportement est très évolutif à cause des mouvements coopératifs le long du squelette de la chaîne.

- La zone caoutchoutique : le module d'élasticité devient quasiment constant dans cette région. Les segments moléculaires des polymères sont relativement libres de bouger et par conséquent, il n'y a pas des vibrations des chaînes.

- La zone d'écoulement des chaînes (ou bien zone de fluide) : Ce phénomène est observable généralement pour les polymères thermoplastiques non réticulés, et non pour polymères thermodurcissables où on observe une dégradation du matériau dans cette gamme de température.

1.5.3. Propriétés diélectriques

Différents processus de relaxation discrets peuvent se produire dans les matériaux polymères époxydes, et ce en fonction de la fréquence du champ polarisant et de la température appliquée. On distingue ainsi (figure.1.10) :

- La relaxation γ qui peut être observée dans la gamme de température allant de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ et pour des fréquences très élevées. Cette relaxation secondaire est due aux mouvements des « petits » groupes polaires. Elle est associée à la rotation des groupements méthylène des séquences aliphatiques ou à la mobilité des groupements hydroxyether ou/et diphénylpropane [27].
- La relaxation β : active pour les températures légèrement supérieures à celle de la relaxation γ et plus basse que la température de la transition vitreuse. Elle est associée à des processus de relaxation secondaire dus à des mouvements de vilebrequin locaux des groupes hydroxyle éther ou à la mobilité des groupements hydroxyle ou des groupes latéraux carbonyle.
- La relaxation α (relaxation principale) qui est corrélée aux processus de relaxation du squelette principal du polymère en raison du mouvement des chaînes micro-browniennes résultant de la transition vitreuse.

Un autre phénomène de relaxation, appelé relaxation Maxwell-Wagner-Sillars (MWS), peut apparaître dans le domaine des hautes températures et aux faibles fréquences pour les composites polymères. Ce processus de relaxation est dû à des accumulations de charges aux interfaces d'entités ayant des permittivités complexes différentes. Cette relaxation peut être observée dans les polymères époxydes à la cause de l'accumulation de charges aux interfaces nanométriques formées dans le polymère [27].

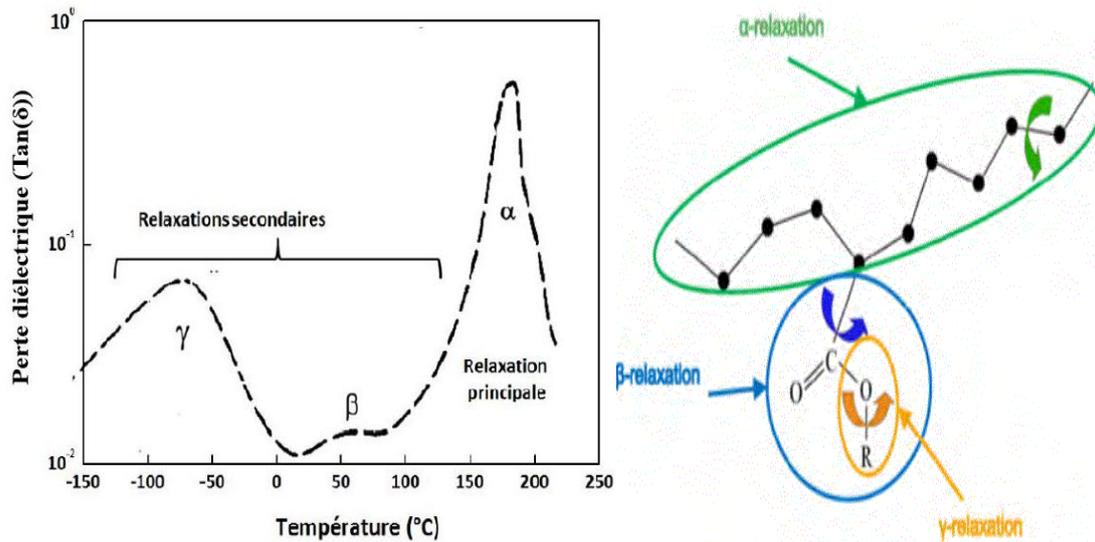


Figure.1.10 : Représentations schématiques : (à droite) des relaxations présentes dans une résine époxyde et (à gauche) des différents mouvements de chaînes qui leur sont associés [122,123].

Un des paramètres le plus important dans les caractérisations diélectriques est probablement le temps de relaxation qui est lié aux probabilités de transition entre des configurations consécutives à énergie minimale des dipôles. Le mouvement de rotation de chaque dipôle présente un temps de relaxation caractéristique, ainsi lorsque l'environnement entrave le mouvement de rotation de dipôle, le temps de relaxation est élevé.

1.6. Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis de dresser un bilan des propriétés caractéristiques des matériaux polymères, des éléments de renfort carboniques et des composites. Elle a permis principalement d'orienter notre choix vers des polymères époxydes, qui présente différents avantages en termes de propriétés structurales et mécaniques, et vers un renfort en graphite, qui constitue un bon compromis entre prix, taille des particules et propriétés intrinsèques.

Références :

- [1] J. Berthelot, "Matériaux composites, comportement et analyse des structures, Edition TEC & DOC, Cacha," 1999.
- [2] S. Gaston, "Les composites dans tous leurs états," Technol. No165, pp. 8–14, 2010.
- [3] M. Marzano and P. Celle, les matériaux composites. 2014.
- [4] N. A. Stepanishchev and B. Sketch, "NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGIES - Nanocomposites," Life Support Systems (EOLSS). .
- [5] G. Vallet and G. V. Elaboration, "Elaboration de matériaux composites à matrice métallique (Cu-NTC) ayant des propriétés électriques améliorées pour application filaire . To cite this version : HAL Id : tel-01674183 DOCTEUR DE L ' UNIVERSITÉ DE BORDEAUX Par Guy-Marie VALLET Elaboration," 2018.
- [6] J. C. Delomel, "Conducteurs métalliques – Présentation générale," Tech. l'ingénieur, vol. D2610, 2003.
- [7] B. Cantor, F. Dunne, and I. Stone, Metal and ceramic matrix composites, no. January 2004. 2003.
- [8] D. Ratna, Handbook of Thermoset Resins. 2009.
- [9] Qingshi Meng, Hao Wu, Zhiheng Zhao, Sherif Araby, Shaowei Lu, Jun Maa, Free-standing, flexible, electrically conductive epoxy/graphene composite films, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, Volume 92, Pages 42-50.
- [10] Z. A. Ghaleb, M. Mariatti, Z. M. Ariff, Graphene nanoparticle dispersion in epoxy thin film composites for electronic applications: effect on tensile, electrical and thermal properties, J Mater Sci: Mater Electron, 2017, Volume 28, 808–817.
- [11] Dmitriy O. Zinchenko, Sergey O. Smetankin Nanomodified epoxy composite materials for metal–polymer tribosystems of transport vehicles, Nanoscience and Technology An International Journal, 2018, 9(1), DOI: 10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2018025426
- [12] Nitilaksha Hiremath, Stephen Young, Hicham Ghossein, Dayakar Penumadu, Uday Vaidya, Merlin Theodor, Low cost textile-grade carbon-fiber epoxy composites for automotive and wind energy applications, Composites Part B: Engineering, 2020, Volume 198,108156.

- [13] Ramdayal Yadava, Manoj Tirumalib, Xungai Wanga, Mino Naebea, Balasubramanian Kandasubramanian, Polymer composite for antistatic application in aerospace, *Defence Technology*, Volume 16, Issue 1, February 2020, Pages 107-118
- [14] Liberata Guadagno, Marialuigia Raimondo, Vittoria Vittoria, Luigi Vertuccio, Carlo Naddeo, Salvatore Russo, Biagio De Vivo, Patrizia Lamberti, Giovanni Spinellic and Vincenzo Tuccic, Development of epoxy mixtures for application in aeronautics and aerospace, *RSC Adv.*, 2014,4, 15474-15488.
- [15] H. Medhioub, C. Zerrouki, N. Fourati, H. Smaoui, H. Guermazi, and J. J. Bonnet, "Towards a structural characterization of an epoxy based polymer using small-angle x-ray scattering," *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 4, 2007, doi: 10.1063/1.2511890.
- [16] H. Medhioub, H. Smaoui, N. Fourati, C. Zerrouki, H. Guermazi, and J. J. Bonnet, "Heat treatment effects on dielectric and physico-chemical properties of an epoxy polymer," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, no. 10, pp. 2476–2480, 2008, doi: 10.1016/j.jpcs.2008.05.002.
- [17] W. Jilani et al., "A comparative study of structural and dielectric properties of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) cured with aromatic or aliphatic hardeners," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 17, pp. 7874–7886, 2016, doi: 10.1007/s10853-016-0043-0.
- [18] W. Jilani et al., "Exploring the structural properties and enhancement of Opto-electrical investigations for the synthesized epoxy based polymers with local nanoscale structures," *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 3, 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab7b2a.
- [19] W. Jilani et al., "Study of AC electrical conduction mechanisms in an epoxy polymer," *Eur. Phys. J. Plus*, vol. 130, no. 11, pp. 1–9, 2015, doi: 10.1140/epjp/i2015-15235-9.
- [20] W. Jilani, N. Fourati, C. Zerrouki, O. Gallot-Lavallée, and H. Guermazi, "Optical, Dielectric Properties and Energy Storage Efficiency of ZnO/Epoxy Nanocomposites," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 456–464, 2019, doi: 10.1007/s10904-018-1016-3.
- [21] D. Incerti, T. Wang, D. Carolan, and A. Fergusson, "Curing rate effects on the toughness of epoxy polymers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 159, pp. 116–123, 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.11.008.
- [22] S. Kumar, S. Krishnan, S. K. Samal, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "Toughening of Petroleum Based (DGEBA) Epoxy Resins with Various Renewable Resources Based Flexible Chains for High Performance Applications: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 8,

pp. 2711–2726, 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.7b04495.

[23] S. Kumar, S. K. Samal, S. Mohanty, and S. K. Nayak, “Curing kinetics of bio-based epoxy resin-toughened DGEBA epoxy resin blend: Synthesis and characterization,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 137, no. 5, pp. 1567–1578, 2019, doi: 10.1007/s10973-019-08080-4.

[24] D. Kwon, M. Lee, W. Kwon, E. Lee, and E. Jeong, “Influence of stereoisomerism of epoxy hardeners on fracture toughness of carbon fiber/epoxy composites,” *Carbon Lett.*, vol. 29, no. 5, pp. 449–453, 2019, doi: 10.1007/s42823-019-00060-w.

[25] L. Q. Reyes, S. R. Swan, H. Gan, S. M. Seraji, J. Zhang, and R. J. Varley, “The role of β relaxations in controlling compressive properties in hyperbranched polymer-modified epoxy networks,” *Polym. J.*, vol. 53, no. 2, pp. 393–401, 2021, doi: 10.1038/s41428-020-00433-3.

[26] H. M. Siddiqi, A. Siraj, N. Khalid, Z. Akhtar, and M. Zia Ul Haq, “Thermally stable epoxy polymers from new tetraglycidyl amine-based resin: Synthesis and characterization,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 132, no. 1, pp. 205–214, 2018, doi: 10.1007/s10973-017-6949-1.

[27] W. Jilani et al., “Effects of curing agent on conductivity, structural and dielectric properties of an epoxy polymer,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 79, pp. 73–81, 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.09.078.

[28] D. Ros, C. N. Cas, F. Mustat, and C. Ciobanu, “Cure Kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data,” *Thermochim. Acta*, vol. 383, pp. 119–127, 2002.

[29] F. Delor-Jestin, D. Drouin, P. Y. Cheval, and J. Lacoste, “Thermal and photochemical ageing of epoxy resin - Influence of curing agents,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 6, pp. 1247–1255, 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.009.

[30] I. A. Saeedi, T. Andritsch, and A. S. Vaughan, “On the dielectric behavior of amine and anhydride cured epoxy resins modified using multi-terminal epoxy functional network modifier,” *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 8, 2019, doi: 10.3390/polym11081271.

[31] W. Jilani et al., “Synthèse et Caractérisation structurale et diélectrique de polymères époxydes : Corrélation Structure-Propriétés,” *Thèse Dr. Université SFAX*, 2015.

[32] M. P. Pham, M. J. Marks, H. Pham, and T. N. Truong, “Theoretical study on mechanisms of epoxy - Phenol curing reaction,” *ACS Natl. Meet. B. Abstr.*, pp. 4370–4377, 2009.

[33] C. C. Riccardi, H. E. Adabbo, and R. J. J. Williams, “Curing reaction of epoxy resins

with diamines,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 29, no. 8, pp. 2481–2492, 1984, doi: 10.1002/app.1984.070290805.

[34] G.-H. Delmas, “La Biolignine : Structure et Application à l’élaboration de résines,” Thèse Dr. Univ. Toulouse, 2011.

[35] M. Kozłowski and A. Kozłowska, “Comparison of electrically conductive fillers in polymer systems,” *Macromol. Symp.*, vol. 108, pp. 261–268, 1996, doi: 10.1002/masy.19961080121.

[36] International Carbon Black Association, *Carbon Black User’s Guide*. 2016.

[37] M. Hassar, “Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites : application au blindage électromagnétique,” Université de Technologie de Compiègne, 2013. NNT:2013COMP2088. tel-00878994.

[38] R. Ravindren, S. Mondal, P. Bhawal, S. M. N. Ali, and N. C. Das, “Superior electromagnetic interference shielding effectiveness and low percolation threshold through the preferential distribution of carbon black in the highly flexible polymer blend composites,” *Polym. Compos.*, vol. 40, no. 4, pp. 1404–1418, 2019, doi: 10.1002/pc.24874.

[39] A. I. Medalia, “Electrical conduction in carbon black composites,” *Rubber Chem. technology*, vol. 59, pp. 432–454, 1986.

[40] S. Azizi, E. David, M. F. Fréchette, P. Nguyen-Tri, and C. M. Ouellet-Plamondon, “Electrical and thermal phenomena in low-density polyethylene/carbon black composites near the percolation threshold,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 6, pp. 1–13, 2019, doi: 10.1002/app.47043.

[41] N. C. Das, T. K. Chaki, D. Khastgir, and A. Chakraborty, “Electromagnetic interference shielding effectiveness of conductive carbon black and carbon fiber-filled composites based on rubber and rubber blends,” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 20, no. 3, pp. 226–236, 2001, doi: 10.1002/adv.1018..

[42] J. M. Thomassin, C. Jérôme, T. Pardoën, C. Bailly, I. Huynen, and C. Detrembleur, “Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 74, no. 7, pp. 211–232, 2013, doi: 10.1016/j.mser.2013.06.001.

[43] J. F. Cooper and J. R. Selman, “Analysis of the carbon anode in direct carbon conversion fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 24, pp. 19319–19328, 2012, doi:

10.1016/j.ijhydene.2012.03.095.

[44] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.

[45] Y. Li et al., "A review of the electrical and mechanical properties of carbon nanofiller-reinforced polymer composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 2, pp. 1036–1076, 2019, doi: 10.1007/s10853-018-3006-9.

[46] R. Shoukat and M. I. Khan, "Carbon nanotubes: a review on properties, synthesis methods and applications in micro and nanotechnology," *Microsyst. Technol.*, vol. 6, 2021, doi: 10.1007/s00542-021-05211-6.

[47] D. Zhang et al., "Controllable synthesis of carbon nanomaterials by direct current arc discharge from the inner wall of the chamber," *Carbon N. Y.*, vol. 142, pp. 278–284, 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2018.10.062.

[48] N. Arora and N. N. Sharma, "Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 50, pp. 135–150, 2014, doi: 10.1016/j.diamond.2014.10.001.

[49] D. K. Patel, H. Kim, S. D. Dutta, K. Ganguly, and K. Lim, "Carbon Nanotubes-Based Nanomaterials and Their," no. Figure 1, pp. 1–28, 2020.

[50] E. Singh, R. Srivastava, U. Kumar, and A. D. Katheria, "Carbon Nanotube: A Review on Introduction, Fabrication Techniques and Optical Applications," *Nanosci. Nanotechnol. Res.*, vol. 4, no. 4, pp. 120–126, 2017, doi: 10.12691/nnr-4-4-1.

[51] R. Malekimoghadam and R. Rafiee, *Carbon nanotubes processing*. Elsevier Inc., 2018.

[52] Y. M. Manawi, Ihsanullah, A. Samara, T. Al-Ansari, and M. A. Atieh, "A review of carbon nanomaterials' synthesis via the chemical vapor deposition (CVD) method," *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 5, 2018, doi: 10.3390/ma11050822.

[53] V. Eckert, A. Leonhardt, S. Hampel, and B. Büchner, "Morphology of MWCNT in dependence on N-doping, synthesized using a sublimation-based CVD method at 750 °C," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 86, pp. 8–14, 2018, doi: 10.1016/j.diamond.2018.04.004.

[54] G. Lota, K. Fic, and E. Frackowiak, "Carbon nanotubes and their composites in electrochemical applications," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 5, pp. 1592–1605, 2011, doi: 10.1039/c0ee00470g.

[55] Y. J. Jung et al., "Aligned carbon nanotube-polymer hybrid architectures for diverse

flexible electronic applications,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 3, pp. 413–418, 2006, doi: 10.1021/nl052238x.

[56] K. Kim et al., “Deformable single wall carbon nanotube electrode for transparent tactile touch screen,” *Electron. Lett.*, vol. 47, no. 2, pp. 118–120, 2011, doi: 10.1049/el.2010.2717.

[57] Q. Li et al., “Structure-dependent electrical properties of carbon nanotube fibers,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 20, pp. 3358–3363, 2007, doi: 10.1002/adma.200602966.

[58] R. Gilardi, “Tribology of graphite-filled polystyrene,” *Lubricants*, vol. 4, no. 2, pp. 1–8, 2016, doi: 10.3390/lubricants4020020.

[59] A. Yasmin, J. J. Luo, and I. M. Daniel, “Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 66, no. 9, pp. 1182–1189, 2006, doi: 10.1016/j.compscitech.2005.10.014.

[60] L. I. Aksel’rod et al., “Production of refractories from graphite metallurgical waste products,” *Refractories*, vol. 28, no. 1–2, pp. 40–43, 1987, doi: 10.1007/BF01386724.

[61] A. D. Jara, A. Betemariam, G. Woldetinsae, and J. Y. Kim, “Purification, application and current market trend of natural graphite: A review,” *Int. J. Min. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 5, pp. 671–689, 2019, doi: 10.1016/j.ijmst.2019.04.003.

[62] I. G. Fuks, E. B. Ivankina, A. P. Kozlovtssev, and A. Luksa, “Lubricating oils with ultrafine molybdenum disulfide or graphite as an additive (Review),” *Chem. Technol. Fuels Oils*, vol. 11, no. 8, pp. 652–656, 1975, doi: 10.1007/BF00717299.

[63] W. Qi, P. Huang, X. Chen, J. Jin, and J. Luo, “Achieving controllable friction of ultrafine-grained graphite HPG510 by tailoring the interfacial nanostructures,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 512, no. October 2019, p. 145731, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145731.

[64] L. Zhao, W. Xia, and P. Zhang, “Economical conductive graphite-filled polymer composites via adjustable segregated structures: Construction, low percolation threshold, and positive temperature coefficient effect,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 138, no. 17, pp. 1–11, 2021, doi: 10.1002/app.50295.

[65] V. A. Bershtein, L. M. Egorova, P. N. Yakushev, P. Pissis, P. Sysel, and L. Brozova, “Conductive mechanism of polymer/graphite conducting composites with low percolation threshold,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 40, no. 10, pp. 954–963, 2002, doi: 10.1002/polb.10141.

- [66] D. Bhadra, "Low percolation threshold and enhanced electrical and dielectric properties of graphite powder/poly (vinyl alcohol) composites," *Polym. Compos.*, vol. 39, no. 12, pp. 4400–4407, 2018, doi: 10.1002/pc.24525.
- [67] M. Ando, "Influence of graphite additives on mechanical, tribological, fire resistance and electrical properties in polyamide 6," *Teh. Vjesn.*, vol. 25, no. 4, pp. 1014–1019, 2018, doi: 10.17559/TV-20160702212234.
- [68] R. Kumar and S. K. Nayak, "Fabrication of high thermal conductive epoxy composite by adding hybrid of expanded graphite, iron (III) oxide, and silver flakes," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 18, pp. 16008–16019, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-04163-3.
- [69] B. Krause et al., "Influence of graphite and SEBS addition on thermal and electrical conductivity and mechanical properties of polypropylene composites," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1914, 2017, doi: 10.1063/1.5016696.
- [70] M. Soleimani Alavijeh, H. Kefayati, A. Nozad Golikand, and S. Shariati, "Synthesis and characterization of epoxy/graphite/nano-copper nanocomposite for the fabrication of bipolar plate for PEMFCs," *J. Nanostructure Chem.*, vol. 9, no. 1, pp. 11–18, 2019, doi: 10.1007/s40097-019-0293-x.
- [71] O. A. Alo, I. O. Otunniyi, and Hc. Z. Pienaar, "Exploring the potential of polyethylene/epoxy/graphite composite as bipolar plate material for proton exchange membrane fuel cell," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2289, 2020, doi: 10.1063/5.0028258.
- [72] Y. Kim, M. Kim, H. G. Seong, J. Y. Jung, S. H. Baek, and S. E. Shim, "Roles of silica-coated layer on graphite for thermal conductivity, heat dissipation, thermal stability, and electrical resistivity of polymer composites," *Polymer (Guildf.)*, vol. 148, pp. 295–302, 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.06.056.
- [73] L. Du and S. C. Jana, "Highly conductive epoxy/graphite composites for bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 172, no. 2, pp. 734–741, 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.088.
- [74] TIMCAL Graphite and Carbon, "Carbon Additives for Polymer Compounds," pp. 4–10, 2012.
- [75] C. Cheng, P. Jia, L. Xiao, and J. Geng, "Tandem chemical modification/mechanical exfoliation of graphite: Scalable synthesis of high-quality, surface-functionalized graphene," *Carbon N. Y.*, vol. 145, pp. 668–676, 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2019.01.079.

- [76] A. K. G. and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, pp. 183–191, 2007, doi: 10.1007/978-3-319-70329-9.
- [77] N. Mishra, J. Boeckl, N. Motta, and F. Iacopi, "Graphene growth on silicon carbide: A review," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 213, no. 9, pp. 2277–2289, 2016, doi: 10.1002/pssa.201600091.
- [78] Walt A. de Heer et al., "Epitaxial graphene," *Solid State Commun.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 92–100, 2007, doi: 10.1016/j.ssc.2007.04.023.
- [79] B. Mortazavi, M. E. Madjet, M. Shahrokhi, S. Ahzi, X. Zhuang, and T. Rabczuk, "Nanoporous graphene: A 2D semiconductor with anisotropic mechanical, optical and thermal conduction properties," *Carbon N. Y.*, vol. 147, pp. 377–384, 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2019.03.018.
- [80] T. Mahmoudi, Y. Wang, and Y. B. Hahn, "Graphene and its derivatives for solar cells application," *Nano Energy*, vol. 47, no. February, pp. 51–65, 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.02.047.
- [81] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science (80-.)*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008, doi: 10.1126/science.1157996.
- [82] K. Cao et al., "Elastic straining of free-standing monolayer graphene," *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–7, 2020, doi: 10.1038/s41467-019-14130-0.
- [83] L. Lu, "Recent advances in synthesis of three-dimensional porous graphene and its applications in construction of electrochemical (bio)sensors for small biomolecules detection," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 110, no. March, pp. 180–192, 2018, doi: 10.1016/j.bios.2018.03.060.
- [84] Z. Luo et al., "Structure-property relationships in graphene-based strain and pressure sensors for potential artificial intelligence applications," *Sensors (Switzerland)*, vol. 19, no. 5, pp. 1–27, 2019, doi: 10.3390/s19051250.
- [85] B. D. Mansuriya and Z. Altintas, "Applications of graphene quantum dots in biomedical sensors," *Sensors (Switzerland)*, vol. 20, no. 4, 2020, doi: 10.3390/s20041072.
- [86] J. D. Aguirre-Morales et al., "A Large-Signal Monolayer Graphene Field-Effect Transistor Compact Model for RF-Circuit Applications," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 64, no. 10, pp. 4302–4309, 2017, doi: 10.1109/TED.2017.2736444.

- [87] C. Andronescu and W. Schuhmann, "Graphene-based field effect transistors as biosensors," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 3, no. 1, pp. 11–17, 2017, doi: 10.1016/j.coelec.2017.03.002.
- [88] D. K. Kumar et al., "Low-temperature titania-graphene quantum dots paste for flexible dye-sensitised solar cell applications," *Electrochim. Acta*, vol. 305, pp. 278–284, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.03.040.
- [89] C. Cheng, S. Li, A. Thomas, N. A. Kotov, and R. Haag, "Functional Graphene Nanomaterials Based Architectures: Biointeractions, Fabrications, and Emerging Biological Applications," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 3, pp. 1826–1914, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00520.
- [90] S. Tajik et al., "Carbon and graphene quantum dots: A review on syntheses, characterization, biological and sensing applications for neurotransmitter determination," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 26, pp. 15406–15429, 2020, doi: 10.1039/d0ra00799d.
- [91] L. Tang, L. Zhao, and L. Guan, "Graphene / Polymer Composite Materials : Processing , Properties and Applications," in *Advanced Composite Materials: Properties and Applications*, 2017.
- [92] V. B. Mohan, K. tak Lau, D. Hui, and D. Bhattacharyya, "Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations," *Compos. Part B Eng.*, vol. 142, no. December 2017, pp. 200–220, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.01.013.
- [93] O. Folorunso, Y. Hamam, R. Sadiku, S. S. Ray, and G. J. Adekoya, "Electrical resistance control model for polypyrrole-graphene nanocomposite: Energy storage applications," *Mater. Today Commun.*, vol. 26, p. 101699, 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101699.
- [94] A. M. Díez-Pascual, J. A. L. Sánchez, R. P. Capilla, and P. G. Díaz, "Recent developments in graphene/polymer nanocomposites for application in polymer solar cells," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 2, 2018, doi: 10.3390/polym10020217.
- [95] Y. Gao, "Graphene and polymer composites for supercapacitor applications: A review," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 12, no. 1, 2017, doi: 10.1186/s11671-017-2150-5.
- [96] M. Silva, N. M. Alves, and M. C. Paiva, "Graphene-polymer nanocomposites for biomedical applications," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 29, no. 2, pp. 687–700, 2018, doi: 10.1002/pat.4164.

- [97] J. Kaushal, R. Kaur, J. Sharma, and S. K. Tripathi, "Application of graphene oxide-poly (vinyl alcohol) polymer nanocomposite for memory devices," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1953, no. May, 2018, doi: 10.1063/1.5032482.
- [98] Z. Wang, H. Gao, Q. Zhang, Y. Liu, J. Chen, and Z. Guo, "Recent Advances in 3D Graphene Architectures and Their Composites for Energy Storage Applications," *Small*, vol. 15, no. 3, pp. 1–21, 2019, doi: 10.1002/sml.201803858.
- [99] Y. Teng, S. Li, C. Xue, H. Zhang, L. Zhu, and Y. Tang, "Synthesis of Polyaniline/Graphene Oxide/Azobenzene Composite and Its Adjustable Photoelectric Properties," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 2020, pp. 1–9, 2020, doi: 10.1155/2020/8730852.
- [100] R. Lv, Y. Ren, H. Guo, and S. Bai, "Recent progress on thermal conductivity of graphene filled epoxy composites," *Nano Mater. Sci.*, no. May, 2021, doi: 10.1016/j.nanoms.2021.06.001.
- [101] R. Wazalwar, M. Sahu, and A. M. Raichur, "Mechanical properties of aerospace epoxy composites reinforced with 2D nano-fillers: current status and road to industrialization," *Nanoscale Adv.*, vol. 3, no. 10, pp. 2741–2776, 2021, doi: 10.1039/d1na00050k.
- [102] S. Sasidharan and A. Anand, "Epoxy-Based Hybrid Structural Composites with Nanofillers: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 28, pp. 12617–12631, 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.0c01711.
- [103] A. Dąbrowska, "Nanocarbon/epoxy composites: Preparation, properties, and applications," *Nanocarbon its Compos. Prep. Prop. Appl.*, pp. 421–448, 2018, doi: 10.1016/B978-0-08-102509-3.00013-4.
- [104] Manoj Kumar Shukla and Kamal Sharma, "Effect of Carbon Nanofillers on the Mechanical and Interfacial Properties of Epoxy Based Nanocomposites: A Review," *Polym. Sci. - Ser. A*, vol. 61, no. 4, pp. 439–460, 2019, doi: 10.1134/S0965545X19040096.
- [105] J.-N. Fuchs, M. O. Goerbig, and B. Plaçais, "Le graphène," *Reflète la Phys.*, no. 25, pp. 4–9, 2011, doi: 10.1051/refdp/2011254.
- [106] P. E. Khizhnyak, A. V. Chechetkin and A. P. Glybin, "Thermal conductivity of carbon black," *J. Eng. Phys. Vol.*, vol. 37, no. 3, pp. 1073–1075, 1980.
- [107] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, and H. Dai, "Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 96–100, 2006, doi: 10.1021/nl052145f.

- [108] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen, "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 21, pp. 215502-1-215502-4, 2001, doi: 10.1103/PhysRevLett.87.215502.
- [109] N. Gupta, S. M. Gupta, and S. K. Sharma, "Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications," *Carbon Lett.*, vol. 29, no. 5, pp. 419-447, 2019, doi: 10.1007/s42823-019-00068-2.
- [110] M. Bonnissel, L. Luo, and D. Tondeur, "Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium," *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 14, pp. 2151-2161, 2001, doi: 10.1016/S0008-6223(01)00032-X.
- [111] J. Zhu, W. Li, Y. Xia, and E. Sahraei, "Testing and Modeling the Mechanical Properties of the Granular Materials of Graphite Anode," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 5, pp. A1160-A1168, 2018, doi: 10.1149/2.0141807jes.
- [112] P. N. Nirmalraj, T. Lutz, S. Kumar, G. S. Duesberg, and J. J. Boland, "Nanoscale mapping of electrical resistivity and connectivity in graphene strips and networks," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 16-22, 2011, doi: 10.1021/nl101469d.
- [113] H. Li et al., "Enhanced thermal conductivity of graphene/polyimide hybrid film via a novel 'molecular welding' strategy," *Carbon N. Y.*, vol. 126, pp. 319-327, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2017.10.044.
- [114] C. L. Geraci and V. Castranova, "Challenges in assessing nanomaterial toxicology: A personal perspective," *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology*, vol. 2, no. 6, pp. 569-577, 2010, doi: 10.1002/wnan.108.
- [115] D. Mohanta, S. Patnaik, S. Sood, and N. Das, "Carbon nanotubes: Evaluation of toxicity at biointerfaces," *J. Pharm. Anal.*, vol. 9, no. 5, pp. 293-300, 2019, doi: 10.1016/j.jpha.2019.04.003.
- [116] T. Ohashi, *Carbon Nanotubes*, no. 1805. 2015.
- [117] M. Leguérinel and M. Le Gleuher, "Le graphite naturel et synthétique : une offre excédentaire que la demande atone des aciéristes et la progression lente du secteur des véhicules électriques et hybrides ne suffisent pas à réduire," *Brgm*, pp. 1-12, 2017.
- [118] Silverstein, R. M., Bassler, Morrill "Spectrometric Identification of Organic Compounds". 4th Edition, John Wiley and Sons, New York, 1981.

- [119] G. Tardieu, “Apport des mesures de luminescence à la compréhension du piégeage et du transport dans les isolants synthétiques”, Université Paul Sabatier Toulouse, 2003.
- [120] L. Vignoud, “Evolution des propriétés macroscopiques de deux résines époxydes lors du vieillissement sous irradiation,” Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2001.
- [121] S. Pangrle, C. S. Wu, and P. H. Geil, “Low temperature relaxation of DGEBA epoxy resins: A thermally stimulated discharge current (TSDC) study,” *Polym. Compos.*, vol. 10, no. 3, pp. 173–183, 1989, doi: 10.1002/pc.750100305.
- [122] P. G. Babayevsky and J. K. Gillham, “Epoxy thermosetting systems: Dynamic mechanical analysis of the reactions of aromatic diamines with the diglycidyl ether of bisphenol A,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 17, no. 7, pp. 2067–2088, 1973, doi: 10.1002/app.1973.070170709.
- [123] T. Heid, “Innovative nanostructured epoxy composites for enhanced high voltage insulation system,” Université du Québec, 2015.

2.1.1. Introduction

La première partie de ce chapitre est dédiée à la présentation des matériaux qui nous ont servi pour la préparation des polymères et des composites ainsi que la méthode de réalisation des échantillons. Nous présenterons dans la deuxième partie, et de façon succincte, les différentes techniques de caractérisations que nous avons été amenés à utiliser dans le cadre de ce travail.

2.1.2. Préparation des polymères et des composites

2.1.3. Matériaux utilisés

a. Résines Epoxy

Dans ce travail nous avons utilisé deux types de résines époxy qui diffèrent par le nombre de cycles époxy.

Le premier prépolymère utilisé dans notre étude est la résine DGEBA « Bisphenol A Diglycidyl ether » fournie par Sigma Aldrich (référéncée 1675-54-3). De formule chimique $C_{21}H_{24}O_4$ et de masse molaire 340,41 g/mol, elle se présente sous la forme d'un liquide transparent visqueux (à 25°C), de densité 1,16 kg/L. Sa formule semi-développée, montrant les deux fonctions époxy est présentée sur la figure 2.1.

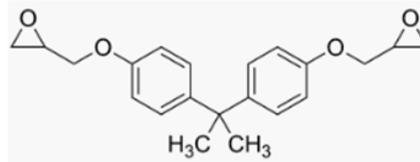


Figure.2.1 : Formule semi-développée de la résine DGEBA.

Nous avons commencé par réaliser une analyse par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), pour nous assurer de la relative pureté de la résine époxy DGEBA, mais surtout pour disposer d'un spectre de référence et pouvoir ainsi le comparer à celui du polymère après réticulation. Un exemple de spectre obtenu est représenté sur la figure 2.2.

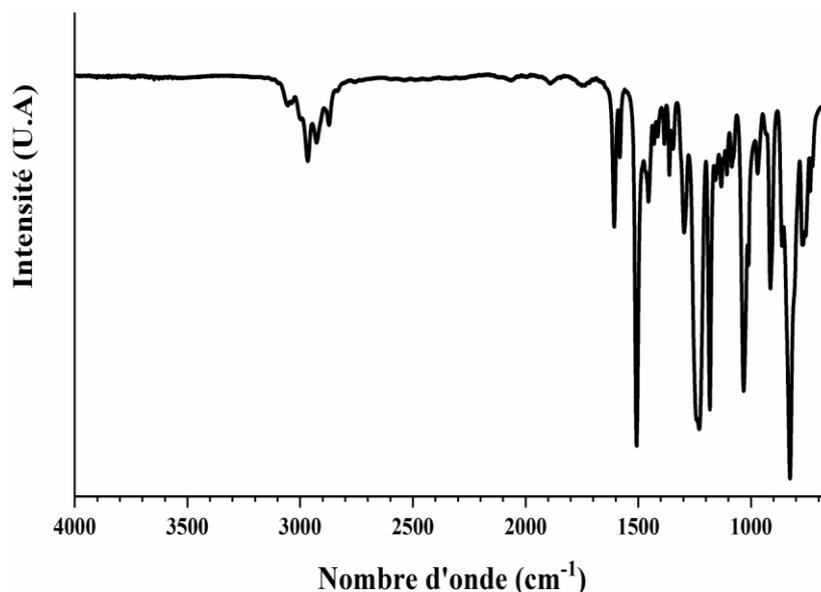


Figure.2.2 : Spectre FTIR de la résine DGEBA.

Nous avons regroupé dans le tableau 2.1 les principales bandes d'absorption de la résine DGEBA et leur assignation, sur la base des données de la littérature. [1-6].

Tableau.2.1 : Attributions des principales bandes d'absorption des spectres FTIR pour la résine DGEBA.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions
3057	ν(C-H) du cycle epoxyde à la liaison C-H aromatique	1455	δ _{as} (C-H ₃), δ _{as} (C-H ₂)
3038		1362	δ _s (C-H ₃)
2967	ν _{as} (C-H) de C-H ₃	1297	δ(C-N)
2927	ν _{as} (C-H) de C-H ₂	1230	δ(O-H)
2872	ν _s (C-H) de C-H ₂ et C-H ₃	1182	ν(C _{Ar} -C-C _{Ar})
1607	ν(C _{Ar} -C _{Ar})	1032	ν _s (C _{Ar} -O-C) des éthers aromatiques/δ(C-H) aromatique
1582		914	Cycle époxy
1507	ν(C-H) du cycle aromatique	827	δ(C-H) aromatique

La deuxième résine utilisée dans cette étude est le prépolymère Triglycidyl-p-aminophenol (TGAP) qui possède trois fonctions époxy. Ce prépolymère, de formule chimique $C_{15}H_{19}NO_4$ et de masse molaire 277,32 g/mol, est acheté chez Sigma Aldrich (sous la référence 5026-74-4). Il se présente sous la forme d'un liquide transparent visqueux (à 25°C), de densité 1,22 kg/L. Sa formule semi-développée, montrant les trois fonctions époxy est présentée sur la figure 2.3.

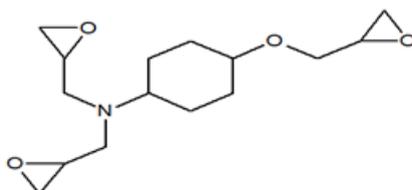


Figure.2.3 : Formule semi-développée de la résine TGAP.

De la même façon que pour le DGEBA, nous avons analysé la résine de TGAP par FTIR, et ce pour les mêmes raisons : i) nous assurer de la relative pureté de la résine et ii) disposer d'un spectre de référence pour les comparaisons ultérieures. Un exemple de spectre obtenu est représenté sur la figure 2.4.

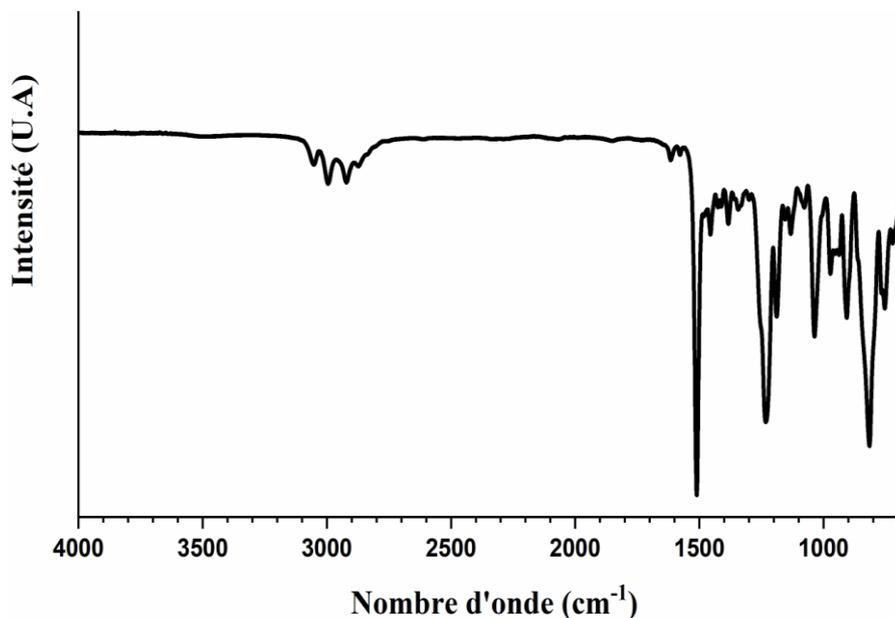


Figure.2.4 : Spectre FTIR du prépolymère TGAP.

Les différents pics identifiables ont été assignés sur la base de la littérature, et les principales bandes d'absorptions caractéristiques, regroupées dans le tableau 2.2 [3,7-9].

Tableau.2.2 : Attributions des principales bandes d'absorption des spectres FTIR pour la résine TGAP.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions
3053 2997	$\nu(\text{C-H})$ du cycle époxyde à la liaison C-H aromatique
2921	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ de C-H ₂
1615	$\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}})$
1510	$\nu(\text{C-H})$ du cycle aromatique
1455	$\delta_{\text{as}}(\text{C-H}_2)$
1343	$\delta(\text{C-N})$
1230	$\delta(\text{C-O})$
1188	$\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}-\text{C}_{\text{Ar}})$
1036	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}-\text{C})$ des éthers aromatiques/ $\delta(\text{C-H})$ aromatique
906	Cycle époxy
815	$\delta(\text{C-H})$ aromatique

b. Durcisseur DETA

Nous avons choisi d'utiliser un même durcisseur aliphatique, la diéthylénetriamine DETA, pour enclencher les réactions de réticulation avec les deux prépolymères DGEBA et TGAP. Les caractéristiques de la DETA, faible masse moléculaire, faible viscosité et bonne réactivité à température ambiante, ont motivé son choix pour une plus grande facilité de mise en œuvre des échantillons. Sa formule chimique est C₄H₁₃N₃ et sa masse molaire est de 103,17 g/mol. Ce durcisseur, dont la formule semi-développée est présentée sur la figure 2.5, est fourni par Sigma Aldrich sous la référence 111-4-0. Il se présente sous la forme d'un liquide transparent de densité 0,955 kg/L.

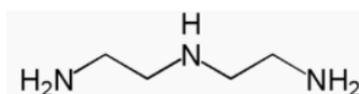


Figure.2.5 : Formule semi-développée de la DETA.

Pour les mêmes raisons que pour les deux prépolymères, une analyse FTIR a été réalisée sur un échantillon de DETA. Le spectre obtenu est présenté sur la figure 2.6 et les principales bandes d'absorptions identifiées sont regroupées dans le tableau 2.3 [10-12].

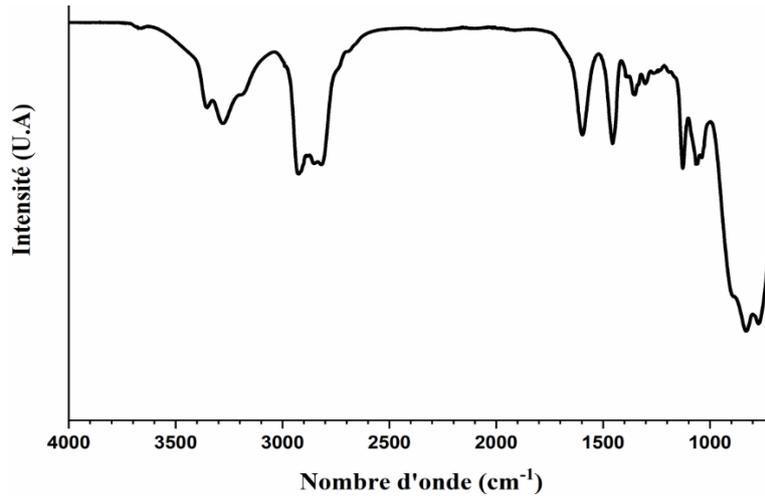


Figure.2.6 : Spectre FTIR du durcisseur DETA.

Tableau.2.6 : Attributions des principales bandes d'absorption des spectres FTIR pour le durcisseur DETA.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions
3353	ν(N-H) des amines primaire et secondaire
3278	
2925	ν(C-H) de C-H ₂
2820	
1597	δ(N-H) des amines primaire et secondaire
1456	δ (C-H) de C- H ₂
1353	ν(C-N) de C- NH ₂
1127	ν(C-N) de C-N-C

c. Le Graphite

La figure.2.7 représente le spectre de diffraction des rayons X (DRX) de la poudre du graphite utilisé comme renfort au sein des polymères. Le spectre montre un pic de diffraction intense à $2\theta = 26.5^\circ$ qui correspond à un espacement de 0.34 nm entre les couches successives de graphite [13,14].

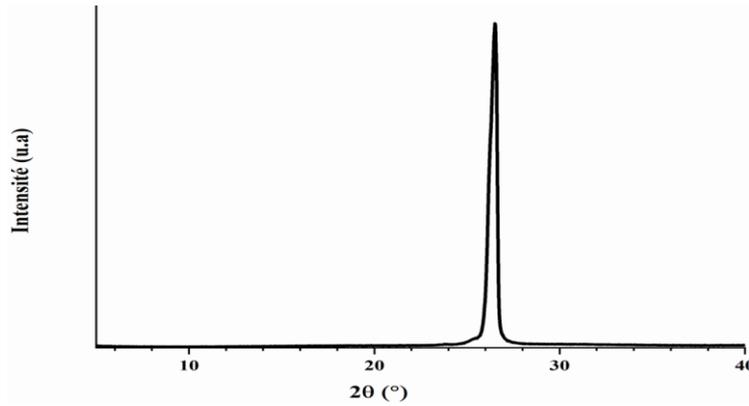


Figure 2.7 : Spectre DRX du graphite.

2.1.4. Méthode de préparation des polymères et des composites

La procédure de préparation des polymères consiste à mélanger directement la résine époxyde, DGEBA ou TGAP, avec le durcisseur DETA. Un des paramètres clés pour la réalisation d'un polymère est la proportion stœchiométrique, r , définie dans l'équation 2.1 suivante :

$$r = \frac{\text{nombre de mole de fonctions amine}}{\text{nombre de mole de fonctions époxyde}} = \frac{f_{\text{amine}} \cdot n_{\text{amine}}}{f_{\text{époxyde}} \cdot n_{\text{époxyde}}} \quad (\text{Eq.2.1})$$

avec f_* : fonction et n_* : nombre de moles de molécules.

Notre choix des proportions stœchiométriques a été fait sur la base de plusieurs études bibliographiques qui ont indiqué que le taux de réticulation est maximal pour $r = 1$ [15-18].

Nous avons donc fait le choix d'une proportion stœchiométrique (r) égale à 1 dans le cadre de ces travaux de thèse. En proportions massiques, les fonctions amines réagissant avec les groupements époxy sont : 87.88% de DGEBA avec 12.12% de DETA pour le polymère DGEBA/DETA et 62.91% de TGAP avec 37.19% de DETA pour le polymère TGAP/DETA.

La préparation des deux polymères s'est faite en trois étapes. La première consiste à minimiser la présence des bulles d'air emprisonnées dans les deux résines. Pour cela, ces deux dernières sont placées dans un bain à ultrasons pendant une heure. La deuxième étape consiste à mélanger la résine avec le durcisseur. Ce mélange est dégazé ensuite sous ultrasons pendant 10 minutes, avant d'être versé dans des moules aux dimensions souhaitées. Dans le cas du DGEBA, ces moules ont été mis dans une étuve à 60° C pendant 2 heures, pour évaporer les solvants, puis à 120 °C pendant 2 heures pour que la réticulation ait lieu. Pour le polymère TGAP, les moules ont été mis dans l'étuve à 60° C pendant 3 heures, puis à 100° C pendant une heure et enfin à 150° C pendant deux heures. La troisième et dernière étape est celle du recuit, pendant laquelle les polymères DGEBA et TGAP ont mis, respectivement, à 140 °C et à 170 °C pendant une

heure. Cette étape permet en effet de figer la structure du polymère réalisé et limite son vieillissement.

Pour réaliser les composites, nous avons utilisé le même protocole de préparation des polymères en ajoutant une étape supplémentaire qui consiste à une dispersion préalable du graphite dans la résine époxy en utilisant un agitateur magnétique pendant 10 min. Dans le cas de la résine DGEBA, plus visqueuse que le TGAP, nous avons ajouté l'acétone pour assurer une meilleure dispersion du graphite. Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons choisi les pourcentages en poids suivants, et ce pour les deux séries de composites : 0 ; 0.05 ; 0.1 ; 0.15 ; 0.2 ; 0.3 ; 0.5 ; 0.7 et 1 %

2.2. Techniques de caractérisations

Nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales complémentaires pour caractériser les échantillons préparés : Diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG), analyse thermomécanique dynamique (DMTA), spectroscopie UV/VIS/NIR et spectroscopie d'impédance. Dans les parties qui suivent, nous en ferons une présentation synthétique pour énoncer le principe de chacune d'elles et les renseignements qu'elles permettent d'obtenir.

2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive utilisée pour caractériser la structure d'un matériau (cristallin ou comportant des phases cristallines) en poudre ou en couches minces. Son principe est basé sur la diffraction de rayons X monochromatiques (issus d'une source généralement un tube à rayon X à anticathode en cuivre, doté d'un monochromateur laissant passer la raie K alpha), par les plans cristallins présents dans le matériau, selon des directions bien définies par la loi de Bragg (figure 2.8). Le spectre obtenu est alors constitué de pics intenses et bien résolus dans le cas des cristaux, ou bien d'une indicatrice de diffusion relativement large pour les matériaux amorphes. Des cas combinant les deux peuvent se rencontrer pour les matériaux amorphes comportant des phases cristallines. Il est ainsi possible de remonter à différents paramètres structuraux comme le taux de cristallinité et aux tailles des cristallites, ou encore aux contraintes au sein du matériau.

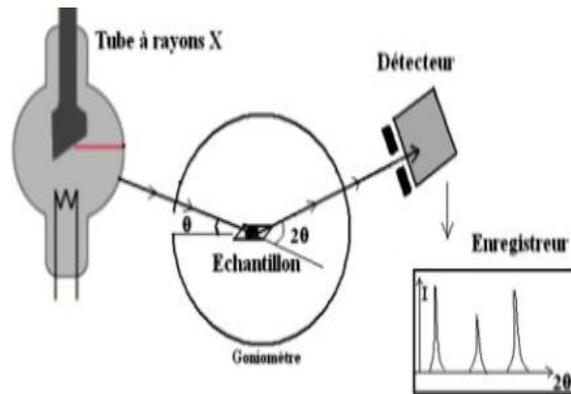


Figure.2.8 : Schéma du principe d'un diffractomètre de rayons X.

Dans ce travail, les analyses DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre « XRD D8-Advance Bruker » avec une source de radiation émettant à la longueur d'onde $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (CuK_α), sous une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 35 mA d'intensité. Les relevés de l'intensité diffractée se font généralement en fonction de l'angle 2θ , entre la direction du faisceau incident et celle du faisceau émergent. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante avec un pas de 0.135° dans le domaine angulaire compris entre 5 et 80° . Le graphite a été utilisé sous forme de poudre et les deux séries de composites ont été utilisées sous forme de plaque.

2.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La deuxième technique utilisée pour la caractérisation structurale est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Comme la DRX, la FTIR est une technique non destructive. L'étude par spectroscopie infrarouge est le moyen le plus rapide et simple pour identifier la nature des liaisons chimiques dans un matériau. Le principe de cette technique repose sur l'excitation d'un matériau par des rayonnements infrarouges de fréquences comprises entre 200 et 4000 cm^{-1} . En fait, lorsqu'on irradie un échantillon par un rayonnement IR, une quantité d'énergie absorbée est convertie en énergie de vibration ou de rotation. À l'égalité entre l'énergie absorbée et l'énergie de vibration ou de rotation de liaison chimique, nous aurons une absorption maximale sur le spectre IR. Ainsi, les bandes d'absorption ou de transmission dans spectre IR sont des caractéristiques des vibrations qui identifient les groupes d'atomes ou les liaisons chimiques du composé.

Les mesures infrarouges ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre infrarouge Frontier (Perkin Elmer) en mode transmission, dans la gamme de fréquences entre 550 - 4000 cm^{-1} (figure 2.9).

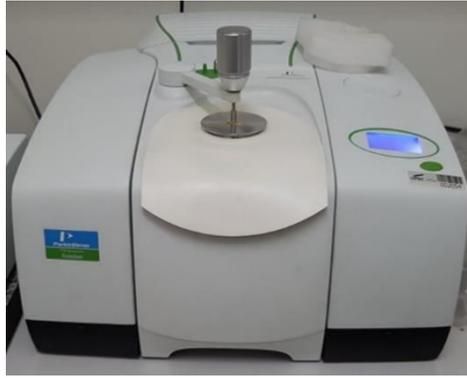


Figure.2.9 : Spectromètre infrarouge (IR) utilisé dans le cadre de ce travail.

2.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique utilisée pour déterminer le profil de la perte de masse d'un matériau dans une atmosphère contrôlée, en fonction de la température. Cette technique permet ainsi de caractériser la stabilité thermique des matériaux et leur décomposition. Elle permet également la détermination de la cinétique des processus physico-chimiques qui ont lieu au sein des matériaux.

Afin d'étudier la stabilité thermique des échantillons, nous avons utilisé un analyseur thermogravimétrique TGA 4000 (Perkin Elmer) (figure.2.10). Les mesures ont été effectuées à une vitesse de chauffe de 2 °C/min de la température ambiante à 600 °C.



Figure.2.10 : Analyseur thermogravimétrique TGA 4000 (Perkin Elmer)

2.2.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique qui permet de caractériser les transitions thermiques liées aux changements se produisant dans un matériau sous l'effet de la

température. Elle consiste à mesurer les différences d'échanges thermiques entre l'échantillon à analyser et la référence qui est généralement de l'air, lors d'un cycle de chauffage ou de refroidissement. La mesure est généralement réalisée sous balayage d'un gaz inerte pour éviter toute réaction du matériau avec l'atmosphère du four. L'analyse DSC d'un échantillon permet de déterminer divers paramètres dont les températures de transition vitreuse, de fusion et de cristallisation les enthalpies de réactions (qui permettent d'estimer les taux de réticulation des polymères) et les taux de cristallisation (pour les polymères semi-cristallins).

Le protocole adopté pour nos échantillons est le suivant :

- Un isotherme à -30°C pendant une minute,
- Un chauffage de -30°C à 190°C à une vitesse de chauffe de 10°C par minute,
- Un isotherme à 190°C pendant une minute.
- Un refroidissement de 190°C à -30°C à une vitesse de 10°C par minute.
- Un isotherme à -30°C pendant une minute.
- Un réchauffage de -30°C à 190°C à 10°C par minute.

Tous les tests DSC ont été effectués à l'aide de l'appareil Pyris PerkinElmer (figure 2.11). L'échantillon à analyser est mis dans un creuset en aluminium scellé ; la référence est l'air emprisonnée dans un second creuset identique.



Figure.2.11 : Photo du dispositif de la technique DSC.

2.2.5. Analyse dynamique thermomécanique (DMTA)

L'analyse thermique mécanique dynamique (DMTA) permet de caractériser les propriétés viscoélastiques des matériaux. Une contrainte dynamique est appliquée à un échantillon, puis la réponse est mesurée en fonction de la fréquence et de la température. Il existe plusieurs types de contraintes qui peuvent être appliquées à l'échantillon : flexion, cisaillement (torsion), compression (traction). L'analyse DMTA permet de déterminer les modules d'élasticité E' et de perte E'' et le facteur de perte $\tan(\delta) = E''/E'$.

Les mesures thermomécaniques dynamiques ont été réalisées avec un analyseur Tritec 2000 (figure.2.12), en mode flexion 3 points à une fréquence de 1 Hz et un déplacement de 0,05 mm. Nos échantillons ont été chauffés de 30 à 200 °C à une vitesse de chauffage de 2°C par minute.



Figure.2.12 : Dispositif Tritec 2000 pour la réalisation de mesures par DMTA.

2.2.6. Spectroscopie UV-VIS-NIR

La spectroscopie ultraviolet-visible est une technique d'analyse non destructive qui permet de déterminer les propriétés optiques des matériaux (transmission, absorption, gap optique, etc.). Cette technique est basée sur l'interaction du matériau avec un rayonnement électromagnétique incident qui varie généralement de l'ultraviolet (200 nm) au proche infrarouge (1400 nm).

Dans cette étude, des analyses spectroscopiques ont été effectuées en utilisant un spectrophotomètre Lambda 750S UV-VIS-NIR (Perkin Elmer) dans la gamme de longueurs d'onde 200-860 nm (figure 2.13).



Figure.2.13 : Spectrophotomètre UV-VIS-NIR Lambda 750S UV-VIS-NIR (Perkin Elmer)

2.2.7. Spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique est une technique à partir de laquelle on peut avoir des informations sur la structure et le comportement électrique des matériaux diélectriques. Elle consiste à mesurer l'impédance complexe des matériaux en faisant varier la fréquence de quelques Hz à quelques MHz. A partir de l'impédance complexe de l'échantillon, il est possible de calculer la permittivité complexe et le module électrique complexe.

Rappelons tout d'abord qu'un matériau diélectrique idéal ne contient pas de charges libres susceptibles de se déplacer de façon macroscopique, et que la permittivité est la propriété physique qui décrit la réponse d'un matériau donné suite à l'application d'un champ électrique. Cette dernière est liée à la polarisabilité électrique des molécules. La polarisation se manifeste à la suite des déplacements, sur des petites distances, de charges électriques localisées ou à la suite de vibration sous l'influence d'un champ électrique variable.

La polarisation P est proportionnelle au champ électrique E qui l'a créé [19] :

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \vec{E} \quad (\text{Eq.2.2})$$

avec : $\chi = \varepsilon_r - 1$: la susceptibilité diélectrique du matériau ; ε_r la permittivité relative ou constante diélectrique du matériau.

Dans le cas des matériaux non conducteurs, la polarisation, plus précisément, l'orientation des dipôles suivant la direction du champ appliqué, est ralentie par l'action des forces de frottement, des forces de rappel ainsi que par l'agitation thermique des atomes et des molécules. L'existence de ces forces conduit à un phénomène de dissipation d'une partie de l'énergie fournie par le champ électrique pour vaincre les forces de rappel. Cette énergie se dissipe dans le matériau sous forme de chaleur. En outre, l'orientation des dipôles se fait avec un certain retard. Ce retard est négligeable lorsque le champ varie lentement et donc le champ électrique et le déplacement sont en phase. Cependant, lorsque la fréquence augmente (le champ varie rapidement), les champs ne sont plus en phase car le retard devient significatif. Il existe donc différents types de polarisation qui sont plus ou moins importants selon la fréquence du champ polarisant [20].

a. Les types de polarisation

On peut distinguer quatre types de polarisation diélectrique : électronique, atomique, d'orientation et interfaciale. Chacune de ces polarisations contribue à la valeur de la permittivité relative et peut coexister ou apparaître séparément.

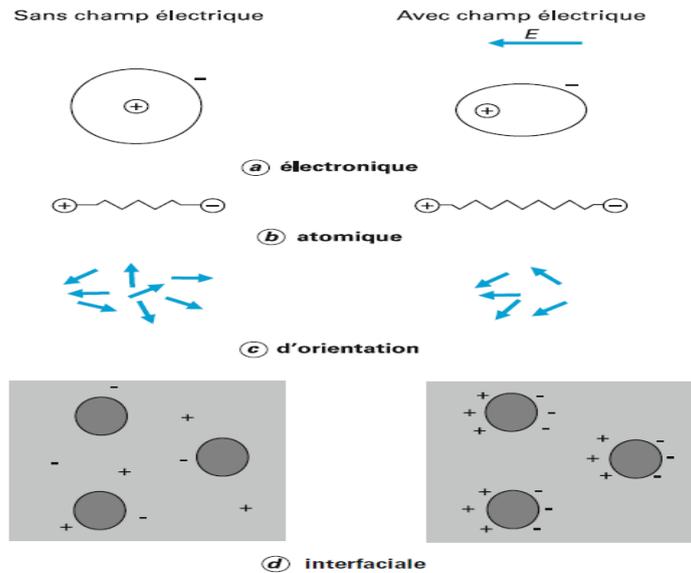


Figure.2.14 : Représentation schématique des différents types de polarisation [20].

- La polarisation électronique : quand un champ électrique constant E est appliqué, le nuage électronique dans chaque atome se déplace légèrement par rapport au noyau donnant un dipôle induit (figure.2.14(a)). Cette polarisation peut être observée pour les fréquences optiques (10^{15} Hz).
- La polarisation atomique : elle est due aux déplacements des atomes. Celle-ci cessera lors que les fréquences du champ électrique appliqué sont plus faibles que celles où disparaît la polarisation électronique. La fréquence de coupure se situe dans le domaine des fréquences optiques infrarouges vers 10^{12} Hz (figure. 2.14(b)).
- La polarisation d'orientation : elle concerne les structures atomiques ou moléculaires ayant un moment dipolaire permanent. Elle est due à l'alignement des dipôles permanents existants suivant la direction du champ appliqué (figure. 2.14(c)). Elle se manifeste dans la gamme des hautes fréquences entre 10^2 et 10^8 Hz.
- La polarisation interfaciale : un matériau hétérogène est généralement formé par des zones ayant des propriétés diélectriques et de conductions différentes. Les interfaces entre ces zones sont des lieux de concentrations de charges et de défauts dans les matériaux. Quand on applique un champ électrique E , une accumulation de ces charges peut se produire aux interfaces et donner à une polarisation interfaciale (figure. 2.14 (d)). Ce type de polarisation est encore appelé effet Maxwell-Wagner-Sillars et se manifeste en basse fréquence (10^{-1} à 10^{-2} Hz) suivant la conductivité de la charge.

Chacun de ces types de polarisation se caractérise par une constante de temps qui traduit le temps de réponse à l'alignement des dipôles. L'absorption d'énergie résultante de chacun des

mécanismes de polarisation, varie en fonction de la fréquence du champ appliqué. En effet, une résonance apparaît pour une fréquence spécifique au type de polarisation, le milieu absorbe le maximum de l'énergie électrique de l'excitation et la reproduit généralement sous forme de chaleur : c'est le phénomène de relaxation.

b. Les mécanismes de relaxation

L'analyse des processus de relaxations diélectriques se fait généralement en ayant recours à des fonctions modèles. Les plus utilisés sont ceux de Debye, Cole-Cole, Davidson-Cole et Havriliak-Negami :

- Modèle de Debye [21] : la relaxation dipolaire au sens de Debye est un processus purement visqueux sans force de rappel élastique et donc dit de premier ordre. L'équation type d'un tel phénomène est, par exemple, celle qui décrit le mouvement d'une particule de masse non négligeable après l'application d'une force constante dans un milieu visqueux exerçant sur la particule une force de freinage. Par analogie, on peut écrire que la polarisation dipolaire d'un ensemble de dipôles en équilibre thermique obéit à l'équation suivante :

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_d} \vec{P}(t) \quad (\text{Eq.2.3})$$

où τ_d désigne le temps unique de relaxation dipolaire pour le modèle de Debye. Comme les dipôles ou les particules sont dans un champ alternatif complexe de forme :

$$E(w, t) = E_0 e^{-iwt} \quad (\text{Eq.2.4})$$

Alors :

$$P(w, t) = \varepsilon_0 (\varepsilon^*(w) - 1) E(w, t) \quad (\text{Eq.2.5})$$

Donc la solution de l'équation 2.3 donne :

$$\varepsilon^*(w) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) (1 - iw \int_0^\infty e^{\frac{-t}{\tau_d}} e^{-iwt} dt) \quad (\text{Eq.2.6})$$

$$= \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + iw\tau_d} \quad (\text{Eq.2.7})$$

Cette relation constitue la formule de Debye avec : τ_d : temps de relaxation de Debye, $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$: intensité de la relaxation, $\varepsilon_s = \lim_{w\tau_d \ll 1} \varepsilon'(w)$ et $\varepsilon_\infty = \lim_{w\tau_d \gg 1} \varepsilon'(w)$.

Chapitre 2 : Techniques de préparation et caractérisations des composites

A partir de la relation de Debye, on peut déterminer les parties réelle et imaginaire de la permittivité pour ce modèle, qui sont respectivement :

$$\varepsilon'(w) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + (w\tau)^2} \quad (\text{Eq.2.8})$$

$$\varepsilon''(w) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})w\tau}{1 + (w\tau)^2} \quad (\text{Eq.2.9})$$

Les variations de ε' et ε'' en fonction de la fréquence de sollicitation sont présentées sur la figure suivante :

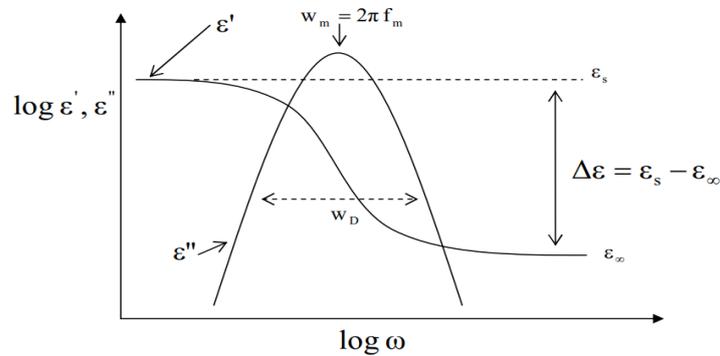


Figure. 2.15 : Variations des fonctions $\varepsilon'(w)$ et $\varepsilon''(w)$ du modèle de Debye en échelle logarithmique

La représentation de l'équation de Debye dans le plan complexe (figure 2.16), appelée diagramme d'Argand ou plus communément diagramme de Cole-Cole (lorsqu'il s'agit du diagramme $(\varepsilon', \varepsilon'')$), est un demi-cercle de rayon $((\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})/2)$ et dont le centre est placé sur l'axe des ε' à l'abscisse $((\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty})/2)$.

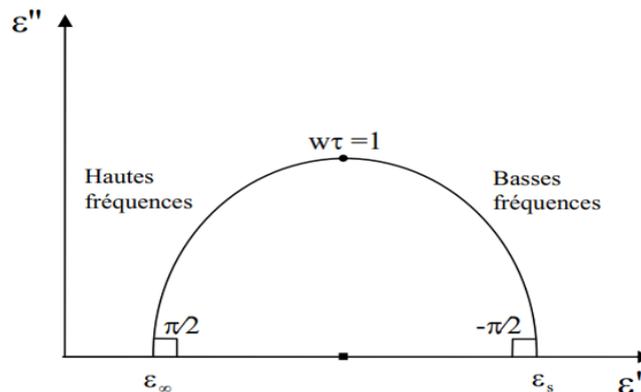


Figure. 2.16 : Diagramme Cole-Cole du modèle de Debye.

Des études sur les phénomènes de relaxation diélectrique dans différents types de matériaux solides, montrent que la réponse dynamique d'un grand nombre d'entre eux s'écarte souvent fortement des prédictions du modèle de Debye. En effet, en raison de l'hétérogénéité des molécules dans les différents milieux et environnements, les dipôles ne sont pas équivalents et les constantes de temps ne sont pas uniques. D'autres modèles doivent donc être utilisés pour mieux rendre compte de ces distributions, dont ceux de Cole-Cole, de Davidson-Cole, ou encore de Havriliak-Negami.

- Modèle de Cole-Cole [21,22] : L'expression de la permittivité proposée par Cole-Cole est :

$$\varepsilon^*(w) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + (iw\tau)^{\alpha}} \quad (\text{Eq.2.10})$$

α , dont la valeur est comprise entre 0 et 1, décrit la distribution des temps de relaxation. La décomposition de la relation 2.5 en parties réelle et imaginaire donne les expressions suivantes :

$$\varepsilon'(w) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})(1 + (w\tau)^{\alpha} \cos(\frac{\alpha\pi}{2}))}{1 + (w\tau)^{2\alpha} + 2(w\tau)^{\alpha} \cos(\frac{\alpha\pi}{2})} \quad (\text{Eq.2.11})$$

$$\varepsilon''(w) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})(w\tau)^{\alpha} \sin(\frac{\alpha\pi}{2})}{1 + (w\tau)^{2\alpha} + 2(w\tau)^{\alpha} \cos(\frac{\alpha\pi}{2})} \quad (\text{Eq.2.12})$$

Cette relation empirique permet une réponse en fréquence symétrique, mais plus plate que la réponse Debye. Elle est principalement utilisée pour les diélectriques solides amorphes et pour certains polymères.

- Modèle de Davidson-Cole [21] : Davidson et Cole ont introduit la permittivité selon l'expression suivante :

$$\varepsilon^*(w) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{(1 + iw\tau)^{\beta}} \quad (\text{Eq.2.13})$$

Le facteur β , dont la valeur est comprise entre 0 et 1, décrit la distribution des temps de relaxation.

La décomposition de la relation 2.13 en parties réelle et imaginaire donne respectivement les expressions suivantes :

$$\varepsilon'(w) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \cos(\beta\varphi) \cos(\varphi^{\beta}) \quad (\text{Eq.2.14})$$

$$\varepsilon''(w) = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \sin(\beta\varphi) \cos(\varphi^{\beta}) \quad (\text{Eq.2.15})$$

avec $\text{tg}(\varphi) = \omega\tau$.

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique (décrite par le paramètre β), qui suit la courbe de Debye aux basses fréquences et permet une pente plus faible aux hautes fréquences. Ce modèle est souvent utilisé pour les diélectriques liquides.

- Modèle de Havriliak-Negami [21,23] : Havriliak et Negami ont analysé les données de relaxation de nombreux polymères, notamment, le polycarbonate. Ils ont proposé un modèle plus général que ceux existants et ont démontré par ailleurs les limites des équations existantes. Le modèle de Havriliak-Negami est exprimé par l'équation suivante :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(1 + i\omega\tau)^\alpha}^\beta \quad (\text{Eq.2.16})$$

avec $0 < \alpha < 1$ et $0 < \beta < 1$

Les expressions de Cole-Cole et de Davidson-Cole sont retrouvées, respectivement, lorsque $\alpha = 1$ ou $\beta = 1$. L'expression simple de Debye correspond à $\alpha = \beta = 1$.

Les spectres de relaxation, dans les modèles de Havriliak-Negami, sont plus étalés que ceux prédits par Debye (comme avec l'équation de Cole-Cole) et asymétriques (comme dans le cas de l'équation de Davidson-Cole). Dans le diagramme de Cole-Cole du modèle de Havriliak-Negami (figure. 2.17), les angles d'intersection avec l'axe des ε' prennent toutes les valeurs possibles entre 0 et $\pi/2$, puisque pour les basses fréquences l'angle est de $\alpha \pi/2$ alors qu'il est de $(\alpha \beta \pi/2)$ pour les hautes fréquences.

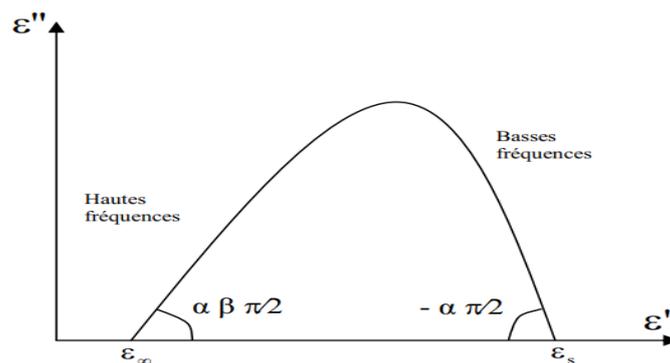


Figure. 2.17 : Représentation schématique du diagramme Cole-Cole du modèle de Havriliak Negami.

Si on introduit le terme de conduction au modèle de relaxation de Havriliak-Negami, on peut envisager l'effet de la conduction sur la permittivité et on obtient l'équation définitive suivante pour la description de la permittivité :

$$\varepsilon^*(w) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(1 + (iw\tau)^\alpha)^\beta} + \frac{\sigma^*}{i\varepsilon_0 w} \quad (\text{Eq.2.17})$$

où $\sigma^* = \sigma_1 + i\sigma_2$, le terme σ_1 représente la conductivité en courant continue " σ_{dc} " et le terme σ_2 est à l'accumulation des porteurs de charges aux interfaces entre le matériau et les électrodes de l'appareil de mesure " σ_{PE} ". Ces porteurs de charges sont responsables à la polarisation des électrodes. Les parties réelles et imaginaires de l'équation de Havriliak-Negami sont alors :

$$\varepsilon'(w) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos(\theta)}{(1 + (w\tau)^{2\alpha} + 2(w\tau)^\alpha \cos(\frac{\alpha\pi}{2}))^{\beta/2}} + \frac{\sigma_{PE}}{\varepsilon_0 w} \quad (\text{Eq.2.18})$$

Et:

$$\varepsilon''(w) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \sin(\theta)}{(1 + (w\tau)^{2\alpha} + 2(w\tau)^\alpha \cos(\frac{\alpha\pi}{2}))^{\beta/2}} + \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0 w} \quad (\text{Eq.2.19})$$

Avec :

$$\theta = \beta \operatorname{atan}\left(\frac{(w\tau)^\alpha \sin(\frac{\alpha\pi}{2})}{1 + (w\tau)^\alpha \cos(\frac{\alpha\pi}{2})}\right) \quad (\text{Eq.2.20})$$

c. Module électrique

D'une façon générale, on remarque une augmentation importante de la permittivité réelle ε' et du facteur de pertes ε'' dans le domaine de hautes températures et basses fréquences. Cette augmentation peut souvent cacher la relaxation interfaciale même si elle existe. Pour surmonter cette difficulté, nous faisons appel au formalisme du "module électrique". L'avantage d'utiliser le module électrique est de minimiser l'augmentation rapide de la permittivité et de la conductivité à basses fréquences. De cette manière, les difficultés liées aux phénomènes de polarisation des électrodes et aux effets de conduction, qui semblent masquer la relaxation en utilisant la permittivité complexe ε^* de Havriliak-Negami, peuvent être résolues [24]. Le module électrique ou l'inverse de la permittivité, est défini par l'équation suivante :

$$M^*(w) = M_\infty + \frac{(M_s - M_\infty)}{(1 + (-i(w\tau)^{-1})^\alpha)^\beta} \quad (\text{Eq.2.21})$$

Les parties réelles et imaginaires de module électrique sont :

$$M' = M_{\infty} M_S \frac{[M_S A^{\beta} + (M_{\infty} - M_S) \cos(\beta \varphi)] A^{\beta}}{M_S^2 A^{2\beta} + 2A^{\beta} (M_{\infty} - M_S) M_S \cos(\beta \varphi) + (M_{\infty} - M_S)^2} \quad (\text{Eq.2.22})$$

$$M'' = M_{\infty} M_S \frac{[(M_{\infty} - M_S) \sin(\beta \varphi)] A^{\beta}}{M_S^2 A^{2\beta} + 2A^{\beta} (M_{\infty} - M_S) M_S \cos(\beta \varphi) + (M_{\infty} - M_S)^2} \quad (\text{Eq.2.23})$$

Avec :

$$M_S = \frac{1}{\varepsilon_S}, M_{\infty} = \frac{1}{\varepsilon_{\infty}} \quad (\text{Eq.2.24})$$

$$A = \left[1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Eq.2.25})$$

$$\varphi = \arctg \left[\frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \frac{\pi\alpha}{2}}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\pi\alpha}{2}} \right] \quad (\text{Eq.2.26})$$

d. Relation entre la fréquence de la relaxation et la température

La dépendance en température du temps de relaxation est généralement observée sur un diagramme d'Arrhenius. Il s'agit d'une représentation semi-logarithmique en fonction de l'inverse de la température. On distingue généralement deux types de comportements :

- Comportement de type Arrhenius [21,24] il est généralement observé pour les relaxations secondaires lorsque la température est inférieure à la température de transition vitreuse. Le logarithme du temps de relaxation peut être représenté par une dépendance linéaire en fonction de l'inverse de la température.

La loi d'Arrhenius s'écrit sous la forme de :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left(\frac{E_a}{K_B T} \right) \quad (\text{Eq.2.27})$$

avec K_B : Constante de Boltzmann, τ_0 : Temps de relaxation et E_a : Énergie d'activation.

- Comportement de type Vogel-Fulcher Tamann [21,24] il est souvent considéré lorsque la température est supérieure à la température de transition vitreuse, quand le logarithme du temps de relaxation ne représente pas une dépendance linéaire en fonction de l'inverse de la température.

L'expression de Vogel-Fulcher-Tamann suivante décrit le comportement non linéaire du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T-T_V}\right) \quad (\text{Eq.2.28})$$

avec B : une constante, τ_0 : Temps de relaxation et T_V : Température de Vogel.

e. La conductivité

Plusieurs modèles ont été développés dans le but de caractériser la variation de la conductivité en courant alternatif. Le modèle le plus simple et le plus cité est celui de Jonscher [25] qui a proposé l'équation suivante pour σ_{ac} :

$$\sigma_{ac}(w) = \sigma_{dc} + Aw^s \quad (\text{Eq.2.29})$$

A est une constante qui dépend de la température et s est un paramètre d'ajustement généralement compris entre 0 et 1.

En général, les trois modèles (Debye, Cole-Cole et Davidson-Cole) ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux où la conductivité $\sigma_{ac}(w)$ présente des phénomènes multiples dans des fréquences intermédiaires entre celle de σ_{dc} et celle qui varient en fonction de Aw^s . Pour tenir compte des différents phénomènes, on introduit l'expression la plus générale de la conductivité en se basant sur l'équation de Havriliak-Nigami. La conductivité complexe est liée à la permittivité complexe de Havriliak-Nigami par la relaxation suivante :

$$\sigma^*(w) = i\varepsilon_0 w \varepsilon^*(w) \Leftrightarrow \sigma^*(w) = \varepsilon_0 w \varepsilon''(w) + i\varepsilon_0 w \varepsilon'(w) \quad (\text{Eq.2.30})$$

La conductivité σ_{ac} en courant alternatif a été calculée à partir de $\varepsilon''(w)$ selon la relation suivante [21,26] :

$$\sigma_{ac}(w) = \varepsilon_0 w \varepsilon_{HN}''(w) \quad (\text{Eq.2.31})$$

Donc :

$$\sigma'(w) = \sigma_{dc} + \varepsilon_0 w \left(\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \sin(\theta)}{\left(1 + (w\tau)^{2\alpha} + 2(w\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\right)^{\frac{\beta}{2}}} \right) \quad (\text{Eq.2.32})$$

Pour tenir compte de l'augmentation de la conductivité dans le domaine des hautes fréquences, nous ajoutons le terme Aw^s . L'expression finale de la conductivité en courant alternatif est donc :

$$\sigma'(w) = \sigma_{dc} + \varepsilon_0 w \left(\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \sin(\theta)}{\left(1 + (w\tau)^{2\alpha} + 2(w\tau)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)\right)^{\frac{\beta}{2}}} \right) + Aw^s \quad (\text{Eq.2.33})$$

Pour l'ensemble des mesures diélectriques, réalisés dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons utilisé un montage se composant d'un spectromètre d'impédance analytique Solartron, d'un instrument LinkamTMS94, permettant de surveiller la température, et d'une enceinte. Les mesures diélectriques ont été effectuées sous gaz inerte (hélium) dans une gamme de fréquence allant de 10^{-1} à 10^6 Hz et dans une gamme de température variant de -100 à 240 °C. La tension appliquée était de 5 Vrms.

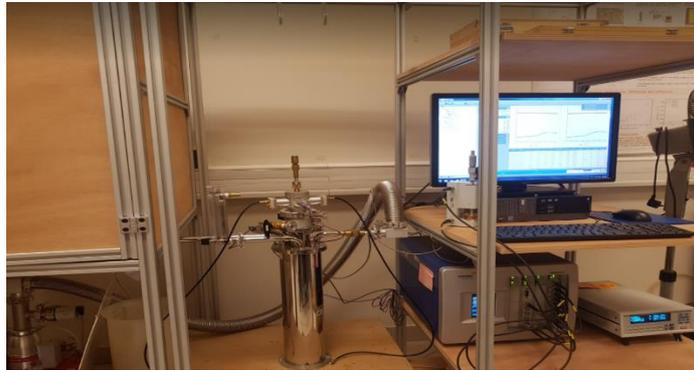


Figure.2.18 : Dispositif de mesure de la spectroscopie diélectrique.

2.3. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tout d'abord présenté les matériaux utilisés pour la réalisation de nos composites ainsi que le protocole de préparation des différents échantillons. Dans un second temps, nous avons présenté les techniques de caractérisation structurale (FT-IR, DRX), thermomécanique (DMTA), optique et diélectrique.

Le chapitre suivant est dédié à une étude comparée des polymères époxy à base de DGEBA et de TGAP.

Références :

- [1] S. Moussa, F. Namouchi, and H. Guermazi, “Elaboration, structural and optical investigations of ZnO/epoxy nanocomposites,” *Eur. Phys. J. Plus*, vol. 130, no. 7, 2015, doi: 10.1140/epjp/i2015-15152-y.
- [2] R. Li, W. Li, F. Zheng, Y. Zhang, and J. Hu, “Versatile bio-based epoxy resin: From banana waste to applied materials,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 10, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1002/app.47135.
- [3] O. Dagdag *et al.*, “Synthesis, characterization and rheological properties of epoxy monomers derived from bifunctional aromatic amines,” *Polym. Bull.*, no. 0123456789, 2018, doi: 10.1007/s00289-018-2607-4.
- [4] R. Pal, S. Sudhi, and R. Raghavan, “Fabrication and evaluation of structural film adhesive using oxazolidinone modified novolac epoxy resin,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 19, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1002/app.47520.
- [5] D. dong Hu, J. xun Lyu, T. Liu, M. dong Lang, and L. Zhao, “Solvation effect of CO₂ on accelerating the curing reaction process of epoxy resin,” *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 127, pp. 159–167, 2018, doi: 10.1016/j.cep.2018.01.027.
- [6] S. Nikafshar *et al.*, “A renewable bio-based epoxy resin with improved mechanical performance that can compete with DGEBA,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 14, pp. 8694–8701, 2017, doi: 10.1039/c6ra27283e.
- [7] D. K. Shukla, S. V. Kasisomayajula, and V. Parameswaran, “Epoxy composites using functionalized alumina platelets as reinforcements,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 14, pp. 3055–3063, 2008, doi: 10.1016/j.compscitech.2008.06.025.
- [8] Y. Martinez-Rubi *et al.*, “Toughening of epoxy matrices with reduced single-walled carbon nanotubes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 7, pp. 2309–2317, 2011, doi: 10.1021/am200523z.
- [9] J. Lu, P. Askeland, and L. T. Drzal, “Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 49, no. 5, pp. 1285–1296, 2008, doi: 10.1016/j.polymer.2008.01.028.
- [10] F. Delor-Jestin, D. Drouin, P. Y. Cheval, and J. Lacoste, “Thermal and photochemical ageing of epoxy resin - Influence of curing agents,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 6, pp. 1247–1255, 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.009.
- [11] L. Liu *et al.*, “Low-cost DETA impregnation of acid-activated sepiolite for CO₂ capture,” *Chem. Eng. J.*, vol. 353, no. July, pp. 940–948, 2018, doi:

- 10.1016/j.cej.2018.07.086.
- [12] J. Lv *et al.*, “Multi-walled carbon nanotube supported CdS-DETA nanocomposite for efficient visible light photocatalysis,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 186, pp. 372–381, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.11.008.
- [13] H. K. Jeong, B. Park, and J. Kim, “electrode X-ray absorption spectroscopy of graphite oxide,” doi: 10.1209/0295-5075/82/67004.
- [14] S. Liu, H. Yan, Z. Fang, and H. Wang, “Effect of graphene nanosheets on morphology, thermal stability and flame retardancy of epoxy resin,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 90, pp. 40–47, 2014, doi: 10.1016/j.compscitech.2013.10.012.
- [15] V. X. Moreira, F. G. Garcia, and B. G. Soares, “Conductive epoxy/amine system containing polyaniline doped with dodecylbenzenesulfonic acid,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, no. 5, pp. 4059–4065, 2006, doi: 10.1002/app.23238.
- [16] R. Rahul and R. Kitey, “Effect of cross-linking on dynamic mechanical and fracture behavior of epoxy variants,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 85, pp. 336–342, 2016, doi: 10.1016/j.compositesb.2015.09.017.
- [17] V. Nguyen, A. Vaughan, P. Lewin, and A. Krivda, “The effect of resin stoichiometry and nanoparticle addition on epoxy/silica nanodielectrics,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 22, no. 2, pp. 895–905, 2015, doi: 10.1109/TDEI.2015.7076790.
- [18] J. R. Filiberto Gonzalez Garcia, Bluma G. Soares, Victor J. R. R. Pita, Ruben Sanchez, “Mechanical Properties of Epoxy Networks Based on DGEBA and Aliphatic Amines,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, pp. 2047–2055, 2007, doi: 10.1002/app.
- [19] R. Fournié and R. Coelho, “Diélectriques - Bases théoriques Bases théoriques,” vol. 33, no. 0, pp. 0–20, 2018.
- [20] J. Bureau, “Propriétés diélectriques des polymères Propriétés diélectriques des polymères,” vol. 33, no. 0, 2016.
- [21] Y. Poplavko, *Broadband dielectric spectroscopy*. 2021.
- [22] K. S. Cole and R. H. Cole, “Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 4, pp. 341–351, 1941, doi: 10.1063/1.1750906.
- [23] S. Havriliak and S. Negami, “A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems,” *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 14, no. 1, pp. 99–117, 2007, doi: 10.1002/polc.5070140111.
- [24] W. Jilani *et al.*, “A comparative study of structural and dielectric properties of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) cured with aromatic or aliphatic hardeners,” *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 17, pp. 7874–7886, 2016, doi: 10.1007/s10853-016-0043-0.
- [25] A. K. Jonscher and M. S. Frost, “Weakly frequency-dependent electrical conductivity in a chalcogenide glass,” *Thin Solid Films*, vol. 37, no. 2, pp. 267–273, 1976, doi: 10.1016/0040-6090(76)90193-0.

- [26] W. Jilani *et al.*, “Study of AC electrical conduction mechanisms in an epoxy polymer,” *Eur. Phys. J. Plus*, vol. 130, no. 11, pp. 1–9, 2015, doi: 10.1140/epjp/i2015-15235-9.

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous consacrons à une étude comparative des propriétés de deux polymères époxydes qui diffèrent par le nombre de fonctions époxy qu'ils possèdent.

Nous nous sommes ainsi intéressés plus particulièrement aux propriétés structurale, thermique, mécanique, optique et diélectrique des deux polymères, DGEBA (deux fonctions époxy) et TGAP (trois fonctions époxy), durcis par le même agent (DETA). Ces différentes propriétés qui sont corrélées à différents degrés, peuvent être influencées par la nature de la résine de base. Mais comme l'effet ne peut être identique sur telle ou telle propriété, une caractérisation la plus complète possible nous permettrait de mettre en évidence de potentiel effet, même infime, du nombre de fonction époxy dans les résines de base.

Dans un premier temps, nous avons effectué une analyse FTIR pour identifier les différents groupements chimiques au sein des résines de départ ainsi que des polymères obtenus après durcissement avec DETA, mais surtout pour vérifier le degré de réticulation. Ensuite, nous examinerons les deux polymères d'un point de vue structural, en utilisant la diffraction des rayons X (DRX).

Ensuite, et dans le but de corréler les propriétés structurales à celles thermiques et mécaniques, nous procédons à une caractérisation thermique par une analyse thermogravimétrique (ATG) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et une caractérisation thermomécanique dynamique par DMTA.

En fin de ce chapitre, les propriétés optiques et diélectriques seront étudiées par spectroscopies optique et d'impédance, respectivement. Une analyse fine devrait nous permettre d'accéder au maximum de renseignements susceptibles d'éclairer nos investigations et d'orienter nos conclusions afin d'établir une corrélation structure/propriétés physiques des matrice époxyde, et d'envisager en conséquence des applications appropriées.

3.2 Caractérisation structurale

3.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR)

Nous avons utilisé l'analyse FTIR pour identifier les groupements chimiques dans les polymères étudiés. Les spectres d'infrarouge ont été établis en mode de transmission dans une région spectrale comprise entre 650 et 4000 cm^{-1} .

Chapitre 3 : Impact de la troisième fonction époxy : comparaison structurale, thermique, mécanique, optique et diélectrique des polymères DGEBA et TGAP

Les spectres infrarouges des deux polymères DGEBA et TGAP, et leurs résines correspondantes sont présentés sur la figure.3.1. En se basant sur les données de littérature, nous avons pu identifier l'origine vibrationnelle des différentes bandes observées dans les spectres infrarouges. Le tableau.3.1 regroupe les attributions des principales bandes caractéristiques des vibrations de différentes liaisons. Les deux spectres FTIR des deux polymères montrent, comme attendu, qu'ils possèdent pratiquement les mêmes groupements chimiques.

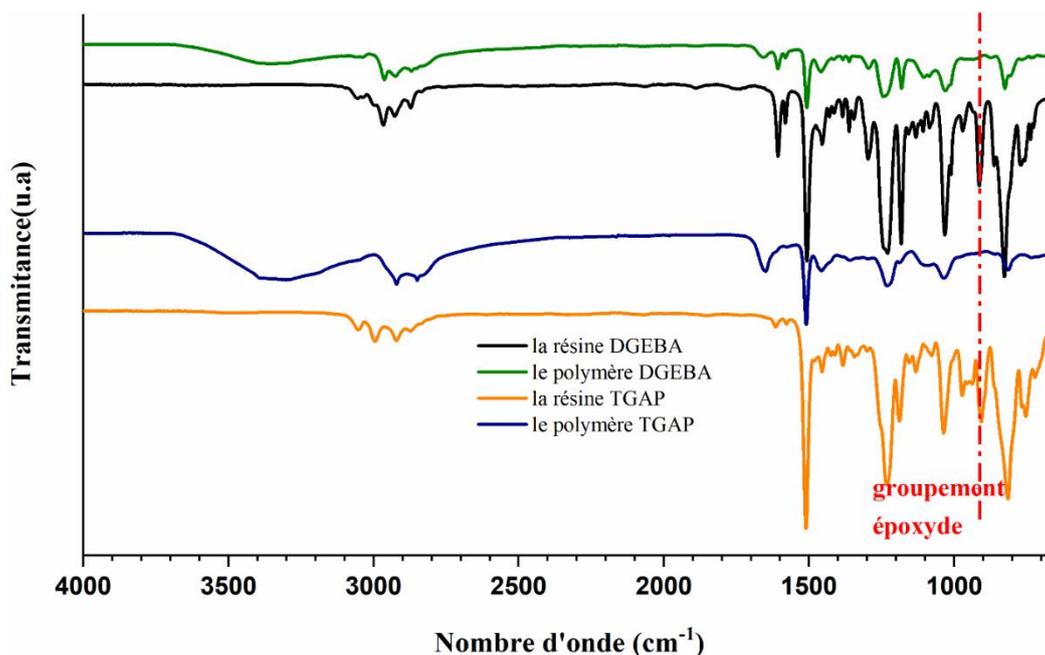


Figure.3.1 : Spectres IR des résines et des polymères DGEBA et TGAP.

Plus précisément, l'analyse FTIR montre un large pic qui est apparu dans la région 3000-3500 cm⁻¹ pour les deux spectres des polymères, probablement en raison de l'étirement de l'amine secondaire (N-H) et l'alcool (O-H) [1]. Ce pic est large et plus intense pour le polymère TGAP par rapport au polymère DGEBA, probablement en raison d'un nombre plus important de groupement OH dans le polymère TGAP.

Les pics observés à 1031 et 1035 cm⁻¹ sont dus à l'étirement des éthers aromatiques [2]. La présence de plusieurs bandes d'absorption à 826, 1181, 1508, 1581, et à 1607 cm⁻¹ indique l'existence d'un étirement des cycles aromatiques [3-6]. La vibration asymétrique (CH) de CH₂ est correspondante à 2991 et 2924 cm⁻¹, respectivement, pour le DGEBA et le TGAP. De plus, la vibration symétrique de (CH) de CH₃ est observée à 1362 et 1358 cm⁻¹. La vibration asymétrique (CH) de CH₃, correspondante à 2963 cm⁻¹, est observée uniquement pour le DGEBA. Le pic d'absorption à 1458 cm⁻¹ signale l'étirement de CH₂ et CH₃. La vibration (CN) de C-NH₂ est observée à 1295 et 1298 cm⁻¹ [2,4,7].

Chapitre 3 : Impact de la troisième fonction époxy : comparaison structurale, thermique, mécanique, optique et diélectrique des polymères DGEBA et TGAP

Tableau.3.1 : Attributions des principales bandes d'absorption des spectre FTIR.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Attributions
Le polymère DGEBA	Le polymère TGAP	
3389	3387	ν(O-H), ν(N-H)
3304	3360	
-	3296	
-	3189	
3054	3045	ν(C-H) du cycle epoxyde à la liaison C-H aromatique
3036	-	
2963	-	ν _{as} (C-H) de C-H ₃
2924	2921	ν _{as} (C-H) de C-H ₂
2849	2869	ν _s (C-H) de C-H ₂ et C-H ₃
1656	1648	Amide tertiaire
1607	1613	ν(C _{Ar} -C _{Ar})
1581	1575	
1508	1509	ν(C-H) du cycle aromatique
1458	1458	δ _{as} (C-H ₃), δ _{as} (C-H ₂)
1362	1358	δ _s (C-H ₃)
1295	1298	δ(C-N)
1243	1232	δ(O-H)
1181	1185	ν(C _{Ar} -C-C _{Ar})
1031	1035	ν _s (C _{Ar} -O-C) des éthers aromatiques/δ(C-H) aromatique
826	815	δ(C-H) aromatique

Au-delà de l'identification des différentes fonctions caractéristiques des échantillons testés, qui pourrait servir notamment à s'assurer de leur non-contamination, c'est surtout le suivi du signal autour de 914 cm⁻¹ (visible sur les spectres des deux résines, DGEBA et TGAP), caractéristique de la bande d'absorption des cycles oxirane, qui est primordial. En effet, le durcissement des résines est consécutif aux réactions de réticulations avec les durcisseurs, qui ont lieu à la suite de l'ouverture de ces cycles. Leur disparition des spectres des polymères est donc un indicateur d'une bonne réticulation, comme c'est le cas ici pour nos échantillons.

3.2.2 Analyse par diffraction des rayons X

Dans le but de déterminer l'état structural des polymères DGEBA et TGAP, nous les avons caractérisés par rayons X. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la figure.3.2.

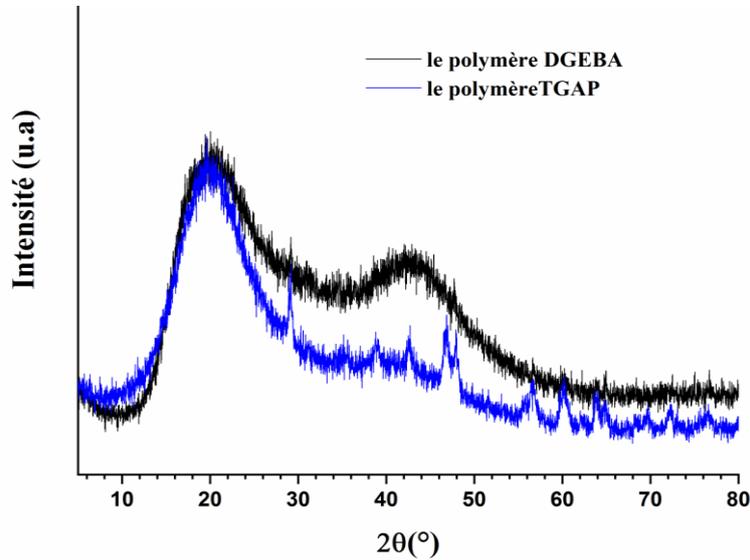


Figure.3.2 : Spectre DRX des polymères DGEBA et TGAP.

Les spectres DRX montrent un large pic de diffusion autour de $2\theta = 20^\circ$ pour les deux polymères, indiquant une structure amorphe. Néanmoins, dans le cas du TGAP, l'existence de plusieurs pics relativement bien résolus venant se superposer à la réflexion diffuse, reflète la présence de microdomaines orientés ou ordonnés, au sein de la matrice polymère amorphe. Ces microdomaines dont nous avons estimé la périodicité moyenne à $(0,59 \pm 0,02)$ nm, sont probablement dus à l'empilement des chaînes moléculaires [8].

3.3 Caractérisation thermique

Dans cette partie, nous présentons les résultats de l'étude de la stabilité thermique des deux polymères (DGEBA et TGAP) par analyse thermogravimétrique (ATG), et celle menée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour estimer leurs températures de transition vitreuse des polymères.

3.3.1 Analyse par thermogravimétrie (ATG)

Nous avons réalisé nos analyses thermogravimétriques dans une gamme de températures allant de l'ambiante à 550°C, avec une vitesse de chauffage de 2°C/min, pour les deux polymères. Les Thermogrammes obtenus sont représentés sur la figure.3.3.

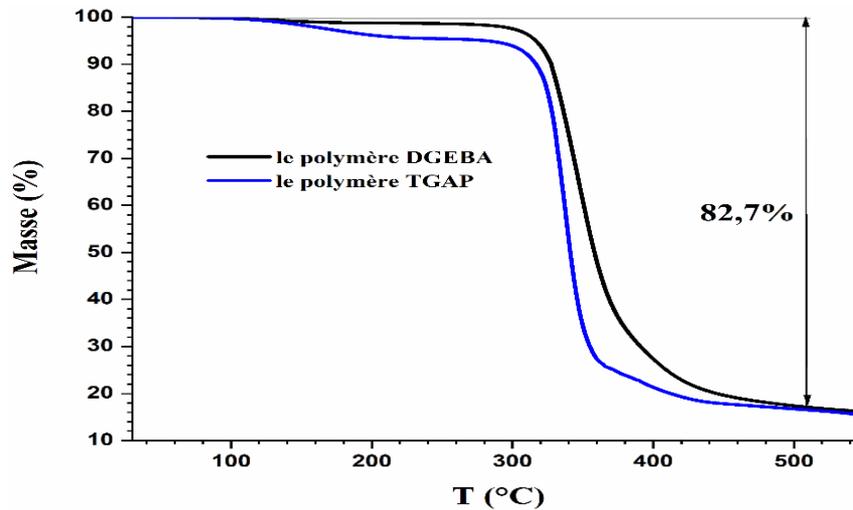


Figure.3.3 : Thermogramme de perte de masse du DGEBA et TGAP.

L'analyse thermogravimétrique montre que les deux polymères présentent deux pertes de masse à des températures différentes. La première perte de masse observée commence à partir de 60°C dans les deux polymères et s'étend jusqu'à 180°C pour le polymère DGEBA et à 230°C pour le polymère TGAP, avec une perte plus importante de 4,5% pour le TGAP et de 1,2% pour le DGEBA comme montre la figure.3.4. Ces pertes de masse sont dues à l'évaporation des molécules d'eau dans les deux polymères.

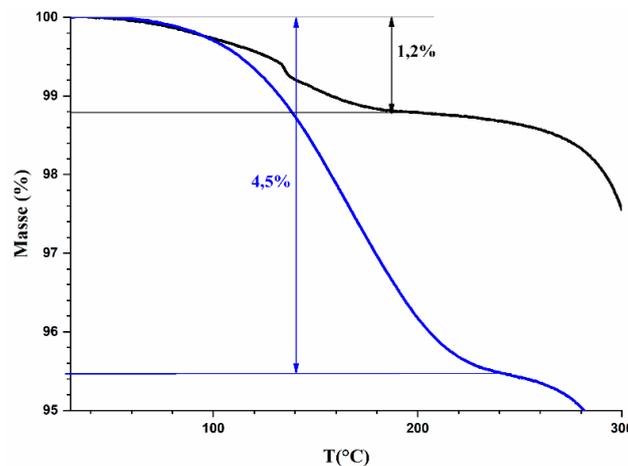


Figure.3.4 : Perte de masse du DGEBA et TGAP pour les températures inférieures à 300 °C.

Chapitre 3 : Impact de la troisième fonction époxy : comparaison structurale, thermique, mécanique, optique et diélectrique des polymères DGEBA et TGAP

Compte tenu de ces résultats, nous pouvons conclure que le polymère TGAP retient davantage de molécules d'eau que le DGEBA. Ce résultat est en accord avec ce que nous avons observé sur les spectres FTIR, où la bande d'absorption correspondant à la vibration $\nu(\text{O-H})$ était plus intense dans le cas du polymère TGAP que pour le DGEBA. La deuxième perte de masse, de l'ordre de 83%, commence vers 310°C pour les deux polymères et s'étend jusqu'à 485°C, comme conséquence de la dégradation des polymères.

La stabilité thermique qui a été mise en évidence par ATG montre un même comportement pour ces deux polymères, exception faite de la température nécessaire pour la libération totale des molécules d'eau, plus liées et en plus grande quantité au sein du TGAP.

3.3.2 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse thermique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a servi à estimer les températures de transition vitreuse et le degré de réticulation des polymères.

Les mesures ont été effectuées dans l'intervalle de température de -30 à 190°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. Les résultats obtenus pour les polymères DGEBA et TGAP sont représentés dans la figure.3.5.

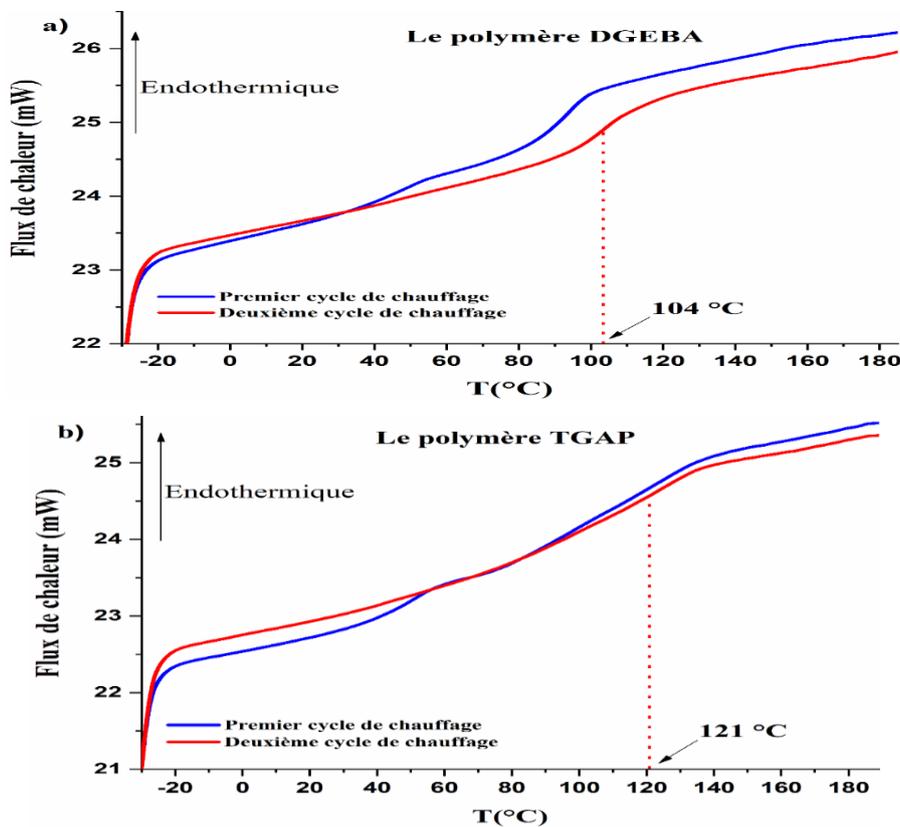


Figure.3.5 : Thermogrammes de DSC des polymères : (a) DGEBA et (b)TGAP.

Les deux courbes endothermiques enregistrées sur la figure.3.5 débutent à partir du deuxième cycle de chauffage. Les températures de transition vitreuse des polymères DGEBA et TGAP sont de l'ordre de 104 °C et 121°C, respectivement. Cet écart de l'ordre de 20°C entre les températures de transition vitreuse, s'explique par la densité de réticulation. En effet, le polymère TGAP est plus réticulé que le DGEBA, en raison du nombre plus important de fonctions époxydes, une réticulation qui a pour conséquence la réduction de la mobilité moléculaire des chaînes du polymère.

La caractérisation DSC n'a pas été seulement utilisée dans le but d'estimer les températures de transition vitreuse dans les polymères, mais aussi pour s'assurer de la bonne réticulation des polymères [9]. Ce que nous avons constaté pour les deux polymères, avec l'absence de pic caractéristique d'une réaction incomplète qui serait catalysée par effet thermique.

3.4 Caractérisation thermomécanique

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés thermomécaniques par la technique d'analyse thermique mécanique dynamique (DMTA). Elle permet notamment une comparaison de la rigidité des deux polymères et la détermination plus fine de leurs températures de transitions et des relaxations qui se produisent en leurs seins.

3.4.1 Module de stockage G'

La figure.3.6 présente la variation du module de stockage et $\tan(\delta)$ en fonction de la température pour les deux polymères DGEBA et TGAP.

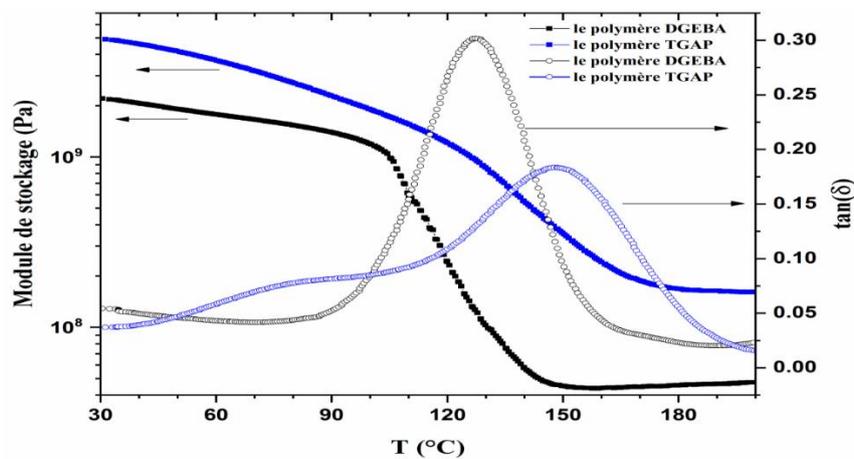


Figure.3.6 : Variation du module de stockage (G') et $\tan(\delta)$ en fonction de la température pour le polymère DGEBA et le polymère TGAP.

Chapitre 3 : Impact de la troisième fonction époxy : comparaison structurale, thermique, mécanique, optique et diélectrique des polymères DGEBA et TGAP

Le module de stockage est trouvé plus important dans les cas du polymère TGAP, comparé à celui caractérisant le polymère DGEBA, et ce sur toute la gamme de température considérée. Avec un module de stockage de l'ordre de 4.6 GPa à 40°C, deux fois plus grand que celui du DGEBA qui de l'ordre de 2.2 GPa à la même température, l'effet de la troisième fonction époxy (TGAP) dans la densification du réseau réticulé semble évident.

Lors de l'augmentation de la température, le comportement mécanique des deux polymères diffère en passant par trois états. Pour les températures inférieures à la température de transition vitreuse, l'évolution du module de stockage est plus rapide dans le cas du TGAP, comparé au DGEBA, ce qui se traduit par un pic observable dans le spectre de $\tan(\delta)$ du TGAP et qui est dû à la relaxation secondaire dans la région vitreuse (relaxation β) [10-12].

Pour les températures autour de la température de transition vitreuse (zone de transition), une forte diminution du module de stockage est observée pour les deux polymères. Cette diminution se traduit par un pic au niveau de $\tan(\delta)$, qui est dû à la relaxation principale α [13-16]. Celle-ci est attribuée à l'augmentation de la mobilité moléculaire des chaînes des polymères. En examinant plus finement la variation du module de stockage du polymère DGEBA, on remarque que la diminution se fait en deux étapes avec des pentes relativement proches. Cela se traduit par une légère dissymétrie du pic de $\tan(\delta)$, suggérant la présence de deux relaxations pour des températures suffisamment proches pour que les pics soient convolués. Cette dissymétrie semble également présente dans le cas de TGAP, même si elle est moins visible. Notons qu'à ce stade, si une présence d'une convolution est relativement claire pour le DGEBA, il n'en est pas de même pour le TGAP. Cette présence éventuelle de deux pics de relaxation corrélés, devrait être confirmée ou infirmée par des mesures complémentaires, notamment diélectriques. Pour les hautes températures (la région caoutchouteuse), le spectre du module de stockage pour les deux polymères est quasiment constant et la perte $\tan(\delta)$ est nulle. Dans cette région caoutchouteuse, les segments moléculaires sont relativement libres de bouger, et par conséquent l'amortissement est pratiquement nul et il n'y a pas des vibrations des chaînes. D'autre part, la différence entre les modules de stockage dans l'état vitreux et dans l'état caoutchoutique est plus grande pour le polymère TGAP que pour le polymère DGEBA : $\Delta G'_{TGAP} = 4.75 \cdot 10^9$ et $\Delta G'_{DGEBA} = 2.15 \cdot 10^9$. Cette différence est probablement liée à un réseau plus dense et plus réticulé pour le polymère TGAP, dont la résine de base contenait trois fonctions époxy, contre deux seulement pour DGEBA.

Quant aux températures de transition associées aux relaxations dans chaque polymère, elles ne peuvent être identifiées et déterminées finement qu'à travers la déconvolution des pics de $\tan(\delta)$.

3.4.2 Facteur de perte mécanique $\tan(\delta)$

Le facteur $\tan(\delta)$ est le rapport entre le module de perte et le module de stockage. Les propriétés d'amortissement donnent une idée sur l'équilibre entre la phase élastique et la phase vitreuse dans le polymère. La figure.3.7 présente la variation du $\tan(\delta)$ en fonction de la température pour le polymère DGEBA et le polymère TGAP, ainsi que leurs déconvolutions.

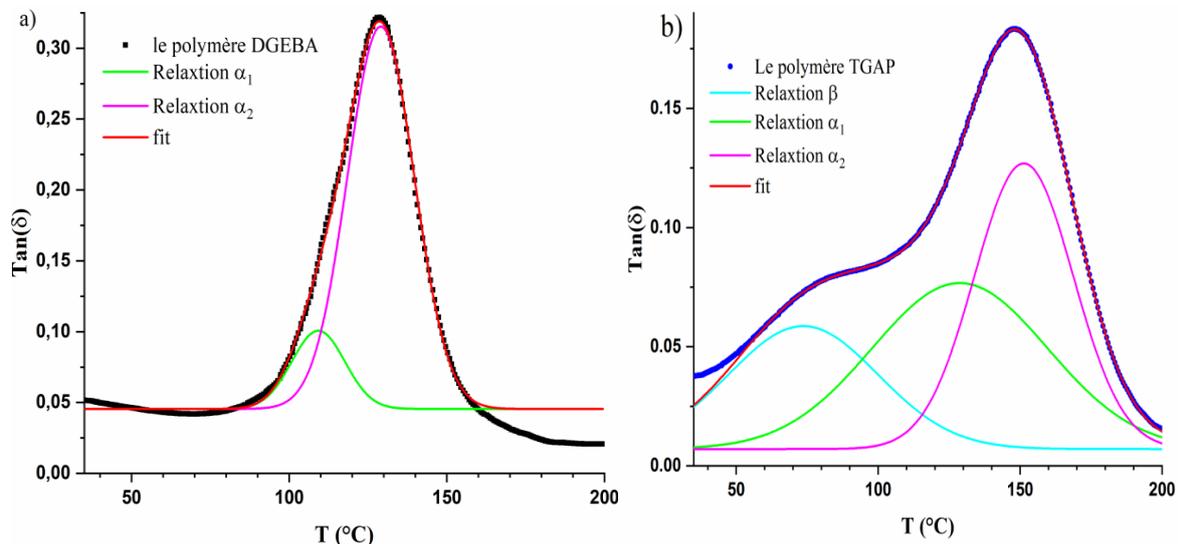


Figure.3.7 : Variation du $\tan(\delta)$ en fonction de la température pour (a) le polymère DGEBA et (b) le polymère TGAP, ainsi que leurs déconvolutions.

Avant la déconvolution des spectres de $\tan(\delta)$ pour la détermination des températures de transition, il est indispensable d'estimer le nombre des relaxations actives dans chaque polymère. D'une manière générale, au-dessous de la région vitreuse, la vibration des chaînes des polymères est faible vu que dans cette région les segments des chaînes sont à l'état figé. Par conséquent, les déformations sont principalement élastiques et les glissements moléculaires entraînant la vibration des chaînes sont faibles, ce qui est le cas du polymère DGEBA. Cependant, pour le polymère TGAP, il y a une augmentation dans la région vitreuse, attribuée à une relaxation secondaire β comme démontrée précédemment.

En se basant sur la diminution du module de stockage et l'asymétrie du spectre de $\tan(\delta)$ dans la zone de transition, deux relaxations associées au polymère DGEBA peuvent être prises en

considération. Pour le polymère TGAP, c'est davantage la largeur du pic qui suggère l'existence de deux relaxations convoluées, dans cette gamme de température.

Pour terminer l'identification, dans la région caoutchouteuse pour les deux polymères, les segments moléculaires sont relativement libres de bouger, et par conséquent, l'amortissement est pratiquement nul et il n'y a pas de vibrations des chaînes, aucune relaxation associée aux deux polymères n'existant dans cette région.

Partant de ces considérations, et afin d'identifier les températures associées aux différents processus de relaxation, les courbes de $\tan(\delta)$ sont déconvoluées par des fonctions gaussiennes, deux pour le polymère DGEBA et trois dans le cas du polymère TGAP (figure.3.7). La déconvolution des courbes $\tan(\delta)$, dans la zone de transition vitreuse, permet l'identification des deux pics pour les deux polymères. Le premier, associé à la relaxation α_1 , est attribué à la transition des longues chaînes entre les nœuds de réticulation. Les valeurs de températures T_{α_1} qui leur sont associées sont de l'ordre de 129°C pour le TGAP de 109.5°C pour le DGEBA. Les seconds pics, α_2 , peuvent être attribués au mouvement des chaînes courtes dans la phase la plus rigide [17]. Les valeurs de T_{α_2} étaient de l'ordre de 128.8°C et 151.3°C pour le DGEBA et le TGAP respectivement. Le pic de relaxation, observable uniquement sur le spectre du polymère TGAP autour de 73,6°C, est attribué à la relaxation β .

3.5 Caractérisation optique

Dans cette étude optique, les mesures effectuées sur les polymères ont été réalisées par spectroscopie UV-Vis en mode de transmittance diffuse. Ces mesures donnent des informations importantes concernant la relative transparence, qui est un caractère intéressant pour les polymères, ainsi qu'une estimation de l'énergie de la bande interdite du gap optique.

3.5.1 Spectres d'absorption et transmission

Les relevés de bases sont réalisés en mode transmittance ($T\%$), avant d'en déduire l'absorbance A par la relation suivante :

$$A = -\log\left(\frac{T\%}{100}\right) \quad (\text{Eq.3.1})$$

Les spectres d'absorbance et de transmission dans la gamme de longueur d'onde allant de 200 nm jusqu'à 860 nm pour les deux polymères sont représentés dans la figure.3.8.

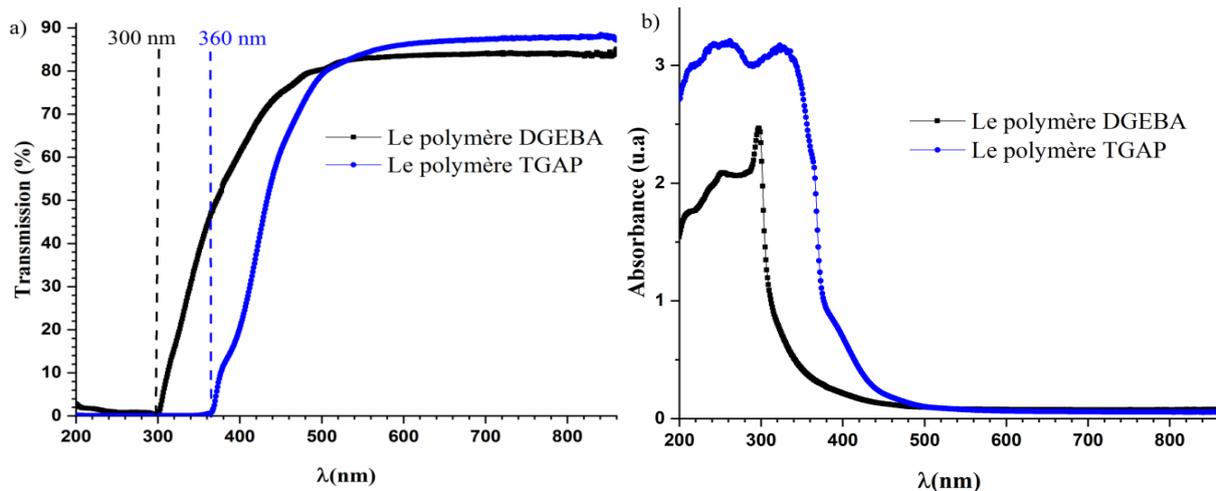


Figure.3.8 : (a) Les spectres de transmission, (b) Les spectres d'absorbance des deux polymères.

Les spectres de transmission montrent que les polymères ont une transparence très élevée dans le visible, pour des longueurs d'onde supérieures à 500 nm, de l'ordre de 82% pour le polymère DGEBA et 86% pour le polymère TGAP. Il est clair aussi que les deux polymères possèdent une transmission nulle dans la gamme 200-300 nm et 200-360 nm, respectivement, pour le polymère DGEBA et le TGAP, due au phénomène d'absorption.

Les spectres d'absorption montrent la présence des pics observés à 242, 262 et 323 nm pour le polymère TGAP et à 252 et 297 nm pour le polymère DGEBA. Ces pics correspondent aux transitions $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$ [2,18-21].

À cette phase, la principale différence entre les deux polymères est mise en évidence dans le caractère anti-UV. En effet, à 380 nm (la limite U-V/violet), le facteur de transmission du polymère TGAP est de 12 %, alors que celui du polymère DGEBA est d'environ 54 % ; À 430 nm (limite violet-indigo), le facteur de transmission ne diminue que de 16 % pour le polymère DGEBA par rapport à sa valeur à 600 nm, alors qu'il est diminué de presque 46% pour le polymère TGAP (presque la moitié de sa valeur à 600 nm). Ces propriétés de transmission du polymère TGAP sont intéressantes et pourrait être utilisée dans plusieurs applications, comme des films de protecteur d'écran et de fenêtre, filtre des rayons UV et des rayons bleus...

3.5.2 Estimation d'énergie du gap

La détermination de l'énergie du gap optique consiste à déterminer le coefficient d'absorption qui est obtenu à partir de la relation suivante [21] :

$$\alpha = \frac{2.303 * A}{e} \quad (\text{Eq.3.2})$$

où A est l'absorbance et e est l'épaisseur de l'échantillon du polymère. La figure.3.9 représente les coefficients d'absorption α en fonction de la longueur d'onde pour le TGAP et le DGEBA.

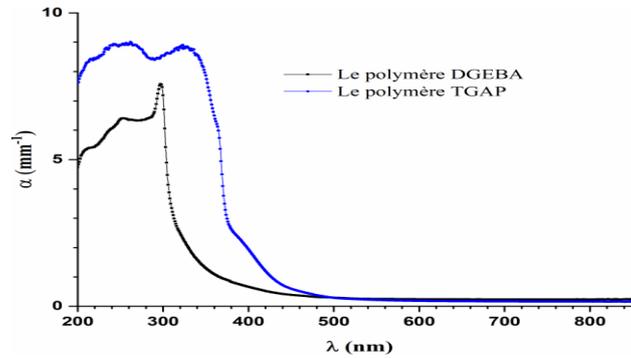


Figure.3.9 : Variation du coefficient d'absorption.

Après avoir déterminé le coefficient d'absorption, on peut également estimer l'énergie de la bande interdite optique E_g des deux polymères à partir de l'équation de Tauc [22].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{Eq.3.3})$$

avec $h\nu$ est l'énergie du photon, E_g est l'énergie du gap optique et n est un exposant caractérisant la nature de transition électronique directe ou indirecte. L'énergie du gap optique est extraite par extrapolation de la partie linéaire de la variation de $(\alpha h\nu)^n$ [23,24].

Dans notre étude, nous avons tracé les variations $(\alpha h\nu)^2$ et $(\alpha h\nu)^{0.5}$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$), pour les deux polymères. Et ce, afin de ne choisir que celui qui présente une région qui peut être ajustée linéairement avec les incertitudes associées les plus faibles. Les spectres correspondants sont indiqués sur la figure.3.10.

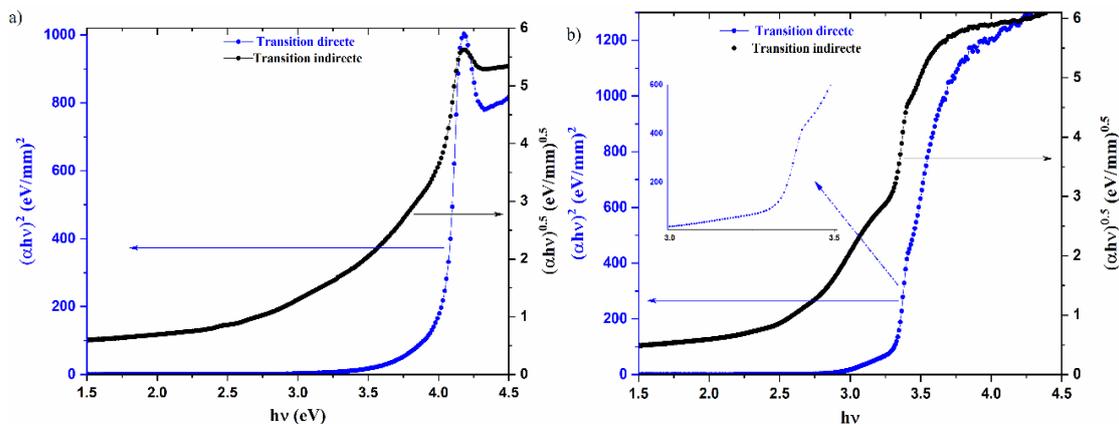


Figure.3.10 : Représentation de Tauc pour la bande interdite directe et indirecte, a) le polymère DGEBA et b) le polymère TGAP.

La figure.3.10 montre que les deux variations $(\alpha hv)^2$ et $(\alpha hv)^{0.5}$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$), tracées pour le polymère DGEBA, présentent une seule région linéaire (figure.3.10 (a)), ce qui suggère que la transition directe semble la plus appropriée. Cependant, le choix est moins évident pour le polymère TGAP, car on observe deux zones quasi-linéaires pour chaque variation (figure.3.10 (b)). Ces deux zones mettent en proposition que la transition indirecte est la plus probable dans le polymère TGAP.

Pour confirmer l'hypothèse de transition indirecte, nous rappelons que la relation de Tauc (Eq.3.3) ne prend en compte que l'absorption de bande à bande et que la plage où sa validité est supposée est trop petite pour être sûre de la valeur exacte de l'exposant n [22]. Nous avons donc choisi d'appliquer des traitements mathématiques à l'équation de Tauc, en la transformant d'abord sous forme logarithmique (Eq.3.4). Notons que l'application du logarithme à l'Eq.3.3 est possible car ses membres sont de valeurs positives et non nulles. Ensuite, en différenciant le résultat obtenu est montré dans Eq.3.5.

$$\ln(\alpha hv) = \ln(A) + n \times \ln(h\nu - E_g) \quad (\text{Eq.3.4})$$

$$\frac{d(\ln(\alpha hv))}{d(h\nu)} = \frac{n}{h\nu - E_g} \quad (\text{Eq.3.5})$$

L'avantage de la dérivée est de mettre en évidence les singularités tout en permettant une estimation plus précise de l'écart, puisque la dérivée atteindra sa valeur maximale pour l'énergie des photons proche de E_g . La figure 3.11 présente les variations de dérivé de $\ln(\alpha hv)$ en fonction de $h\nu$.

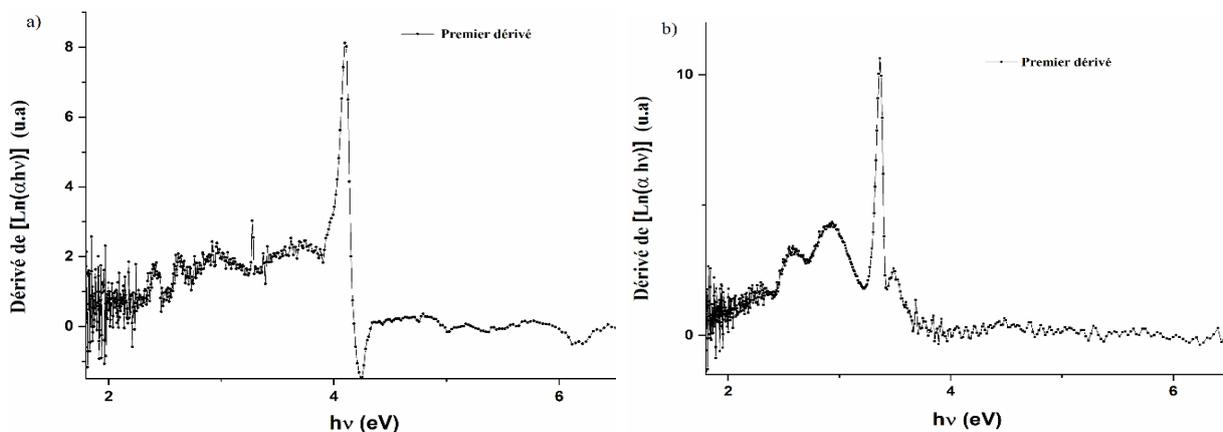


Figure.3.11 : Dérivé de $\ln(\alpha hv)$ en fonction ($h\nu$) pour : a) le polymère DGEBA et b) le polymère TGAP.

Chapitre 3 : Impact de la troisième fonction époxy : comparaison structurale, thermique, mécanique, optique et diélectrique des polymères DGEBA et TGAP

La figure.3.11(a) présente un seul extremum autour de 4,098 eV qui est attribué à la valeur E_g pour le polymère DGEBA. En considérant seulement les énergies supérieures à E_g , la fonction dérivée $\text{Ln}(\alpha h\nu)$ peut être parfaitement ajustée par une loi de puissance de : $\frac{a}{h\nu-b}$ (figure.3.12 (a)). Les paramètres d'ajustement sont regroupés dans le tableau.3.2. Nous avons montré que la valeur de le paramètre a qui est destiné à la transition directe est loin de 0.5, tandis que la valeur du paramètre b est identique à la valeur de l'énergie du gap.

Dans le cas du polymère TGAP, la fonction dérivée (figure.3.11(b)) présente deux pics très proches : un extremum autour de 3,365 eV et un extrême local à environ 3,488 eV. La présence de deux pics dans, contrairement au cas du polymère DGEBA, confirme l'hypothèse d'une transition indirecte dans le polymère TGAP. En effet, celle-ci ne se produit que lorsqu'elle est supportée par des phonons [26], chose qui entraîne une légère modification de l'équation 3.3 :

$$\alpha h\nu = A[h\nu - (E_g \pm E_p)]^n \quad \text{Pour } h\nu > (E_g \pm E_p) \quad (\text{Eq.3.6})$$

où E_p est l'énergie du phonon : $(E_g - E_p)$ en cas d'absorption et $(E_g + E_p)$ en cas d'émission.

Nous pouvons déterminer à partir de la figure.3.11(b) les énergies de 3,365 eV et 3,488 eV à $(E_g - E_p)$ et $(E_g + E_p)$ respectivement. Cela signifie que la bande interdite optique indirecte est de l'ordre de 3.427 eV et l'énergie du phonon est de l'ordre de 61,5 meV.

En utilisant la même loi de puissance, comme pour le polymère DGEBA, les deux régions caractéristiques du polymère TGAP (figure.3.12(b)) peuvent être ajustées séparément (les valeurs sont regroupées dans tableau.3.2).

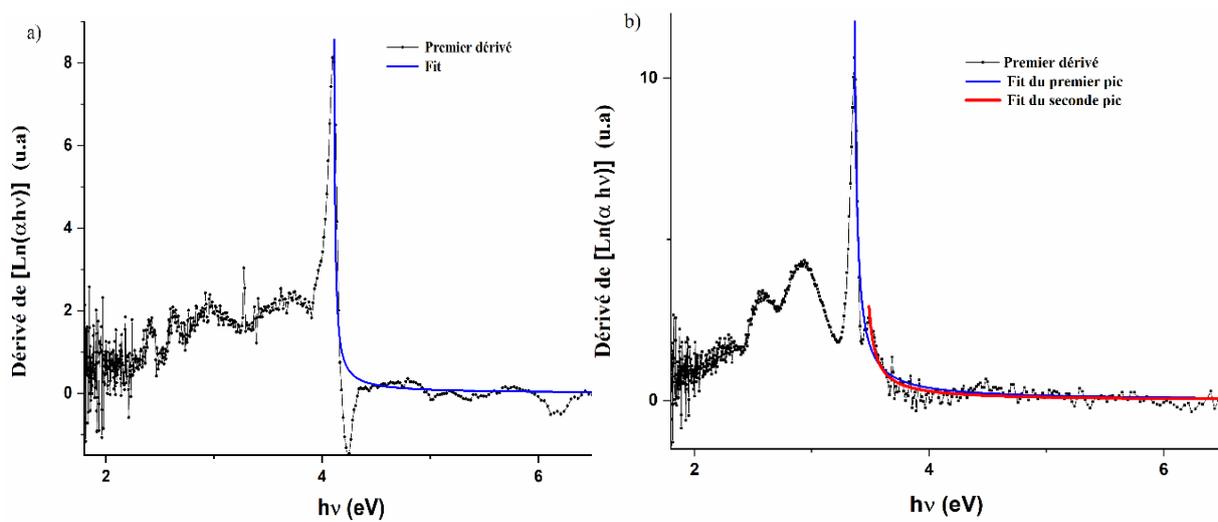


Figure.3.12 : Les ajustements correspondants : a) le polymère DGEBA et b) le polymère TGAP pour les énergies supérieures aux valeurs de E_g .

Chapitre 3 : Impact de la troisième fonction époxy : comparaison structurale, thermique, mécanique, optique et diélectrique des polymères DGEBA et TGAP

De même que le polymère DGEBA, les valeurs de b extraites de l'ajustement dans le cas du polymère TGAP sont les mêmes que celles déterminées à partir des extrema, avec des incertitudes inférieures à 1 % et 3 % pour le premier et le deuxième extrema, respectivement. Quant à la valeur du paramètre a , là encore elle est loin de la valeur égale 2 prévue pour la transition indirecte. Néanmoins, nous avons calculé les rapports des exposants (relatifs aux transitions et déterminés par l'ajustement), à savoir $2/0,5$ et $0,262/0,082$, qui est un écart acceptable (20 %), si l'on considère les différentes causes d'erreur et les différents phénomènes contribuant à l'absorption et qui ne sont pas pris en compte dans l'approche utilisant la relation de Tauc.

Tableau.3.2 : Paramètres d'ajustements de la dérivé de $\ln(\alpha h\nu)$.

	DGEBA	TGAP	
		Premier pic	Seconde pic
a	0.082 ± 0.004	0.262 ± 0.008	0.167 ± 0.012
b (eV)	4.102 ± 0.002	3.343 ± 0.001	3.431 ± 0.004

L'autre avantage de l'approche dérivée est de mettre en évidence certaines singularités difficiles, voire impossibles, à observer dans les spectres originaux à des énergies inférieures à la bande interdite optique. Dans le cas du polymère TGAP, nous avons observé des pics à 2,59 eV et 2,93 eV (figure.3.11(b)). Ces qui indiquent que des transitions optiques localisées peuvent avoir lieu dans ce polymère, comme il est le cas pour les semi-conducteurs pour lesquels un trouble localisé peut introduire des niveaux d'énergie dans la bande interdite. L'existence de nanostructures au sein de la matrice amorphe du TGAP, telle que révélée par les mesures RDX, ainsi que leur jaunissement confirmé par FTIR, sont probablement à l'origine des transitions optiques localisées et de l'absorption dans la région violet-bleu (380-490 nm).

Les différences observées entre les deux polymères étudiés doivent être mises en évidence par des études diélectriques, en termes de conductivité et/ou de relaxations.

3.6 Caractérisation diélectrique

Dans le but d'étudier les propriétés diélectriques des deux matériaux, nous avons effectué des mesures de spectroscopie d'impédance dans la gamme de fréquence allant de 0.1 à 10^6 Hz, pour différentes températures.

3.6.1 Permittivité

Comme énoncé précédemment (chapitre 2), l'un des paramètres pouvant être déduit des mesures expérimentales est la permittivité. Les variations des parties réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de cette dernière sont représentés en fonction de la fréquence et de la température pour les polymères DGEBA et TGAP dans la figure.3.13.

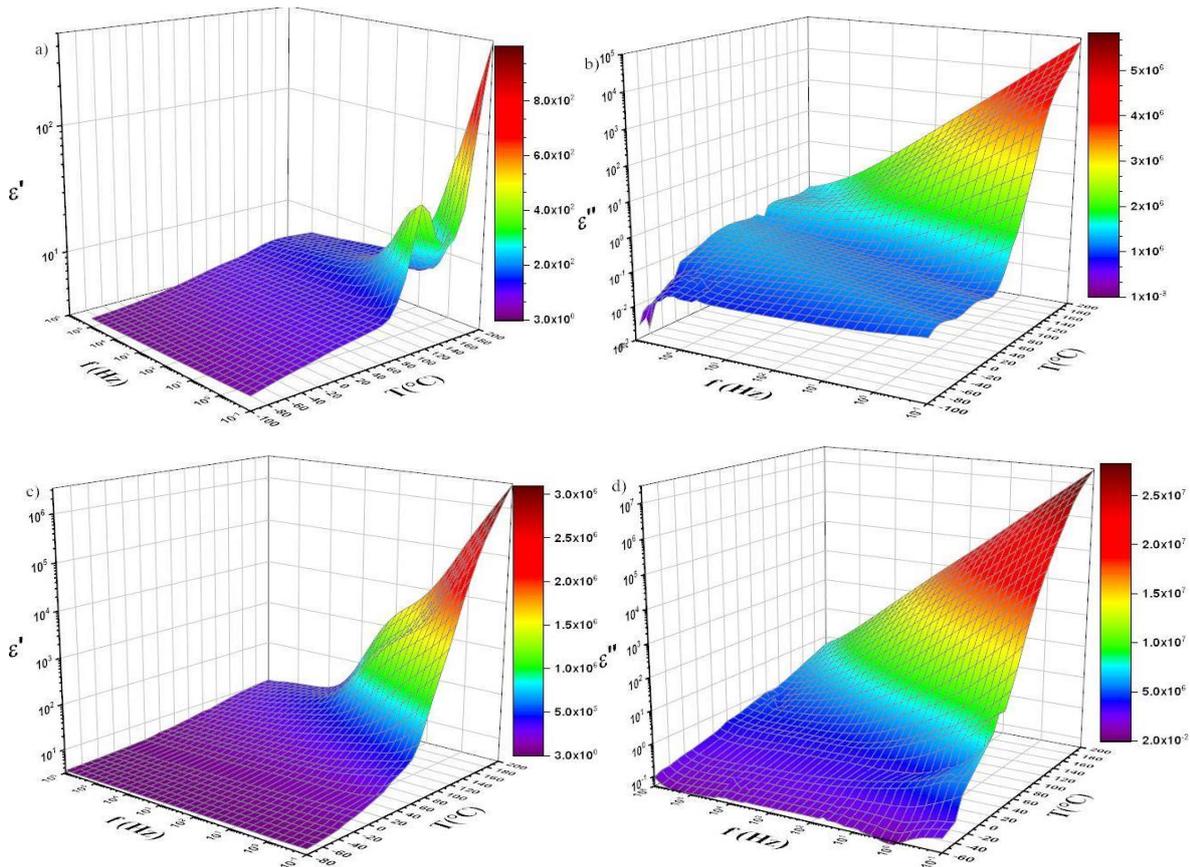


Figure.3.13 : Variations des parties réelles et imaginaires de la permittivité, ϵ' et ϵ'' en fonction de la fréquence et de la température pour : (a) et (b) le polymère DGEBA, et (c) et (d) le polymère TGAP.

Pour les deux polymères, on observe un comportement classique, à savoir, une augmentation de ϵ' en fonction de la température ainsi qu'une diminution avec l'augmentation de la fréquence. En effet, la mobilité des chaînes des polymères augmente avec la température, ce qui facilite l'orientation dipolaire avec le champ appliqué à basses fréquences.

A basses températures, les deux polymères présentent des spectres similaires de ϵ' (figure.3.13 (a et c)), et ne révèlent aucun processus de relaxation lié aux mécanismes de polarisation. En revanche, les deux polymères se distinguent l'un de l'autre en ce qui concerne le spectre de ϵ''

(figure.3.13 b et d), où seul celui du DGEBA révèle l'existence de deux processus de relaxations (les relaxations secondaires), très peu résolus. Au voisinage de la température de transition vitreuse et dans la région de basses fréquences, les deux spectre $\epsilon'(T)$ montrent également une différence, avec un pic de relaxation clairement identifiable dans le cas du DGEBA (la relaxation principale). A des températures élevées, et à basses fréquences, la permittivité ϵ' et les pertes diélectriques ϵ'' augmentent de façon monotone pour atteindre les valeurs les plus élevées pour les deux polymères. Cette augmentation peut être attribuée aux effets de la polarisation interfaciale ou/et au phénomène de conduction [26,27], qui vient souvent masquer quelques phénomènes de relaxations. La représentation du facteur de perte $\tan(\delta)$ peut alors être envisagée afin de minimiser l'effet de conduction et la polarisation pour l'identification des relaxations.

3.6.2 Facteur de perte électrique $\tan(\delta)$ et processus de relaxation

La figure.3.14 représente les variations de $\tan(\delta)$ en fonction de la température et de la fréquence pour les deux polymères.

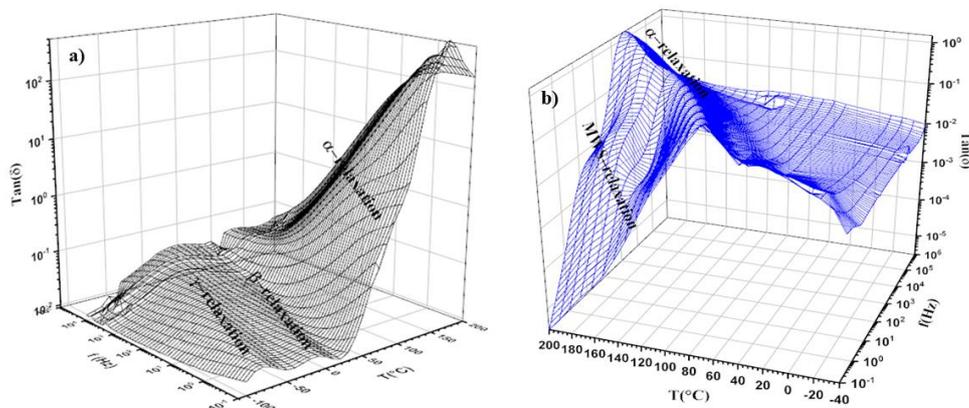


Figure.3.14 : Variations de $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence et la température pour : (a) le polymère DGEBA, et (b) le polymère TGAP (dans la configuration de TGAP les axes sont inversés dont le but d'identifier la relaxation MWS).

Dans le polymère DGEBA, trois relaxations sont observées en fonction de la température et de la fréquence (figure.3.14 (a)) :

(i) la relaxation γ qui est active pour les températures comprises entre -100 °C et -50 °C à basses fréquences. Elle se décale vers les hautes fréquences quand on augmente la température, jusqu'à se rapprocher de la relaxation β la rendant ainsi difficile à identifier. Plusieurs études ont lié cette relaxation γ au mouvement du groupe diphényl propane, à la

rotation de la séquence méthylène ou à la rotation du groupe hydroxyéther, selon le matériau étudié [8,28-29].

(ii) la relaxation β est active à température allant de -50 à 20 ° C. Cette relaxation est attribuée à la torsion des groupes latéraux hydroxyle et/ou carbonyle, ou à un mouvement de type vilebrequin du groupe hydroxyéther en association avec le mouvement de friction sans rotation des segments contenant les anneaux benzéniques [29-31]. Les relaxations γ et β sont deux relaxations secondaires puisqu'elles sont liées à des mouvements locaux restreints de la chaîne polymère [32].

(iii) La troisième relaxation du polymère DGEBA est la relaxation principale ou primaire (α), qui apparaît à des températures proches de la température de transition vitreuse et qui se décale vers des températures plus élevées avec une fréquence croissante (figure.14 (a)). Cette relaxation est liée à la dynamique segmentaire des principales chaînes polymères [13,27,33].

Concernant le polymère TGAP, nous n'avons pas observé les deux relaxations secondaires (γ et β) dans la représentation $\tan(\delta)$ (figure.3.14). Cependant, la relaxation α est visible ainsi qu'une nouvelle relaxation, Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). La relaxation MWS apparaît à des températures plus élevées que la température de transition vitreuse. Elle est attribuée à l'accumulation de charges aux interfaces des milieux hétérogènes [33-35]. Cette présence de la relaxation MWS uniquement pour le TGAP est en accord avec les résultats de DRX qui avaient révélé la présence de nanostructures localisées, au sein d'une matrice amorphe, uniquement dans ce polymère.

En comparant les résultats diélectriques trouvés avec ceux de DMTA, nous pouvons noter l'absence de la relaxation β dans le polymère TGAP et l'absence d'une relaxation à une température proche de la température vitreuse pour les deux polymères. Cela pourrait s'expliquer par l'effet de conduction qui devient dominant dans cette région.

Pour mieux caractériser et identifier les relaxations dans les deux polymères, nous avons utilisé la formule du module électrique. L'avantage d'utiliser le module électrique est d'étudier les propriétés de relaxations en volume sans tenir compte de l'effet de conduction.

3.6.3 Module électrique

Les données expérimentales diélectriques qui sont exprimées en termes de permittivité, peuvent être transformées en module électrique défini comme étant l'inverse de la permittivité complexe (voir Eq.3.7). Ce passage vers le formalisme du module électrique est séduisant car il permet

Chapitre 3 : Impact de la troisième fonction époxy : comparaison structurale, thermique, mécanique, optique et diélectrique des polymères DGEBA et TGAP

de réduire les effets de la polarisation des électrodes et la conduction, permettant ainsi de mieux identifier la présence de potentielles relaxations.

$$M^* = M' + jM'' = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + j \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (\text{Eq.3.7})$$

où M' et M'' sont respectivement les parties réelles et imaginaires du module électrique.

La figure.15 représente le diagramme Cole-Cole des parties imaginaires en fonction des parties réelles du module électrique pour les deux polymères à des différentes températures.

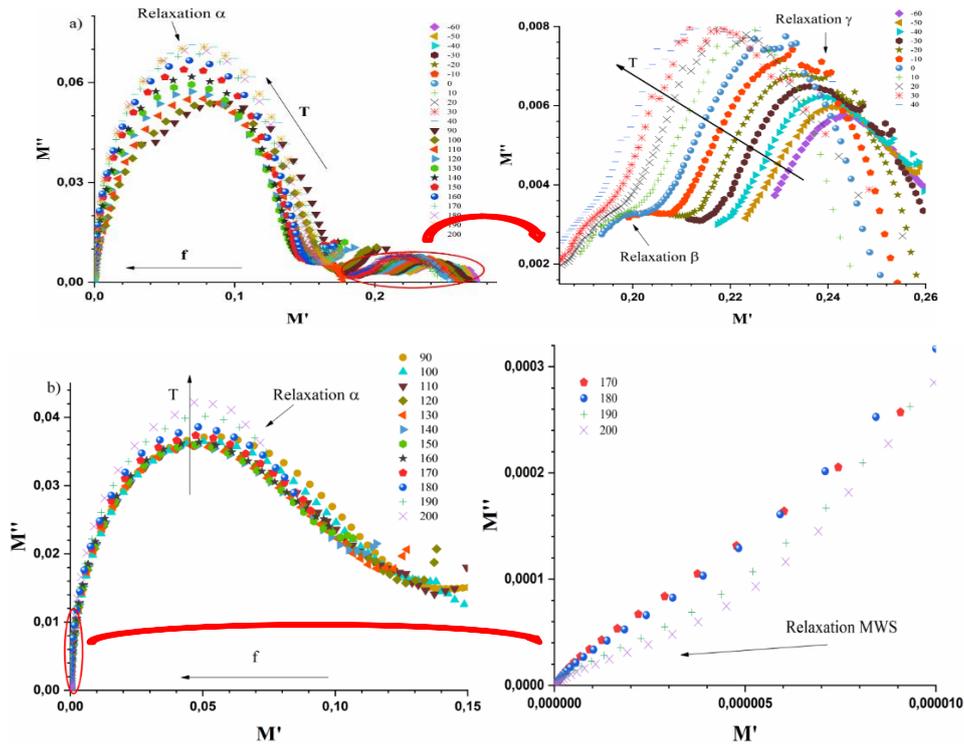


Figure.3.15 : Représentation Cole-Cole pour : a) le polymère DGEBA et b) le polymère TGAP.

Si dans le cas de ces deux polymères, le passage au module électrique n'a pas permis de révéler d'autres relaxations, il permet néanmoins une meilleure identification des relaxations que ne le permettait la représentation de la permittivité diélectrique.

Pour décrire ces relaxations, le modèle de Havriliak-Negami (H-N) est le modèle le plus général et le plus utilisé pour étudier le comportement diélectrique dans les polymères. Les variations de M'' en fonction de la fréquence ont été ajustées avec l'approche de Havriliak-Negami à l'aide de l'équation (Eq.3.8), pour les deux relaxations révélées dans le polymère DGEBA.

$$M'' = M_{\infty} M_S \frac{[(M_{\infty} - M_S) \sin(b\varphi)] A^b}{M_S^2 A^{2b} + 2A^b (M_{\infty} - M_S) M_S \cos(\beta\varphi) + (M_{\infty} - M_S)^2} \quad (\text{Eq.3.8})$$

Chapitre 3 : Impact de la troisième fonction époxy : comparaison structurale, thermique, mécanique, optique et diélectrique des polymères DGEBA et TGAP

avec

$$M_s = \frac{1}{\varepsilon_s}, M_\infty = \frac{1}{\varepsilon_\infty}$$

$$A = \left[1 + 2(\omega\tau)^{1-a} \sin \frac{\pi a}{2} + (\omega\tau)^{2(1-a)} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\varphi = \text{arctg} \left[\frac{(\omega\tau)^{1-a} \cos(\frac{\pi a}{2})}{1 + (\omega\tau)^{1-a} \sin(\frac{\pi a}{2})} \right]$$

Tableau.3. 3 : Paramètres d'ajustement théorique (le modèle de Havriliak-Negami) pour les deux relaxations révélées dans le polymère DGEBA.

Polymère	Relaxation	Température	ΔM		B	T	a
DGEBA	relaxation γ	-80	0.03898		0.18358	5.49333	0.76962
		-70	0.04224		0.41042	1.05723	0.46411
		-60	0.04467		0.65247	0.10091	0.36987
		-50	0.04993		0.37068	0.07261	0.4457
		-40	0.05572		0.23828	0.02984	0.53403
		-30	0.05643		0.35486	0.00596	0.43966
		-20	0.06481		0.27762	0.00251	0.45986
	relaxation α	90	0.14368		0.91121	0.40453	0.84752
		100	0.15174		1	0.10631	0.78196
		110	0.14576		0.83291	0.04231	0.8739
		120	0.14038		0.84081	0.01518	0.91869
		130	0.13938		0.85339	0.00603	0.94296
		140	0.14126		0.8639	0.00296	0.95534
		150	0.14438		0.83492	0.00173	0.97628
		160	0.14668		0.84389	0.00117	0.98901
		170	0.14899		0.84251	8.07E-04	0.99899
		180	0.15164		0.84123	5.41E-04	1
		190	0.15457		0.83045	3.30E-04	1
		200	0.15633		0.85557	2.37E-04	1

Les résultats rassemblés dans le tableau.3 indiquent que les paramètres d'ajustement dépendent de la température, et par conséquent de leur modèle de réponse. Il est clair que les paramètres a et b sont supérieurs à zéro et inférieurs à 1 pour la relaxation γ (basses températures). Cependant, le paramètre a converge vers 1 en augmentant la température dans le cas de la relaxation α , ce qui indique que le comportement de la relaxation α suit le modèle de Davidson-Cole dans la gamme de hautes températures, c'est-à-dire que la réponse fréquentielle est asymétrique.

Concernant le polymère TGAP, la figure.3.17 représente les variations M' et M'' , en fonction des fréquences dans la gamme de température comprise entre 80 °C et 200 °C.

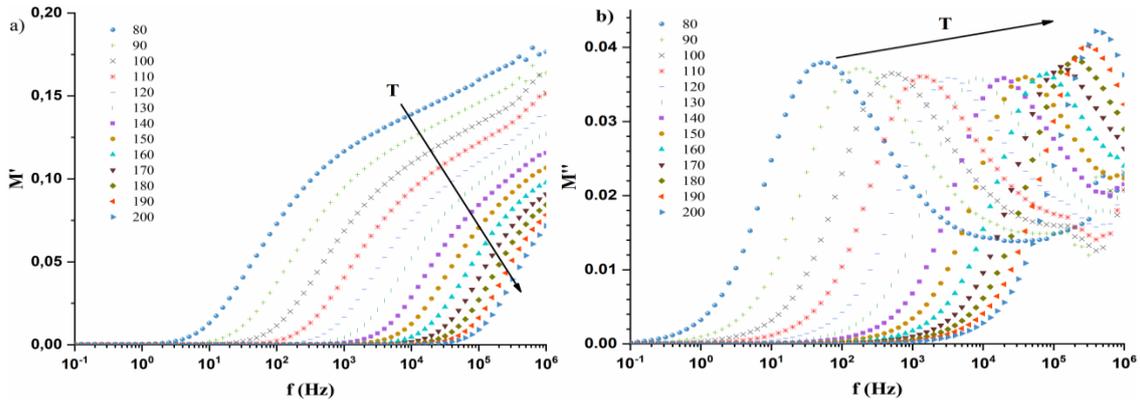


Figure.3.17 : Variation des parties réelles (a) et imaginaires (b) du module électrique, M' et M'' en fonctions de la fréquence à différentes températures (de 80 °C à 200 °C).

Contrairement au polymère DGEBA, l'identification de deux relaxations dans le polymère TGAP, ainsi que leurs ajustements est difficile à partir de la représentation du module électrique comme le montre la figure.3.17.

À ce stade, l'identification des comportements des relaxations dans le polymère TGAP est difficile. Et cela est dû au phénomène de conduction que l'on n'arrive pas à minorer même en ayant recours au module électrique.

3.6.4 Conductivité

La conductivité du courant alternatif (AC) σ' de tous les échantillons a été calculée à partir des parties imaginaires de la permittivité selon l'équation (Eq.3.9).

$$\sigma' = \varepsilon_0 \omega \varepsilon'' \quad (\text{Eq.3.9})$$

où ε_0 est la permittivité de vide ($\varepsilon_0 = 8,85410^{-12} \text{ F.m}^{-1}$), ω est la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f$) et ε'' est la permittivité relative du matériau.

La conductivité σ' est représentée en fonction de la fréquence sur la figure.3.18, pour les deux polymères aux hautes températures.

Chapitre 3 : Impact de la troisième fonction époxy : comparaison structurale, thermique, mécanique, optique et diélectrique des polymères DGEBA et TGAP

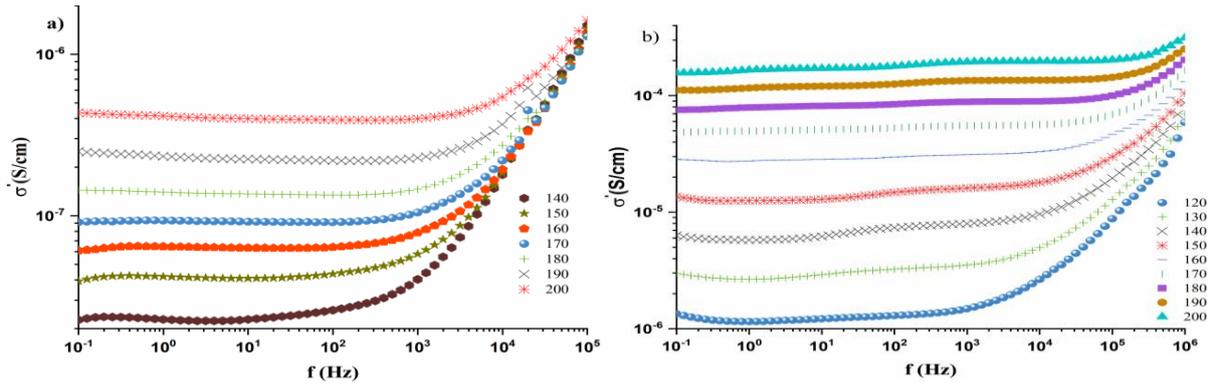


Figure.3.18 : Variation de la conductivité en fonction de la fréquence pour des températures allant de 140 à 200°C, pour (a) le polymère DGEBA et (b) le polymère TGAP.

Pour les deux polymères, une augmentation de la conductivité σ' avec la température est notamment observée aux basses fréquences. La conductivité du polymère TGAP est plus grande de deux ordres de grandeur par rapport à celle du DGEBA.

La variation de la conductivité avec la fréquence peut être divisée en trois régions distinctes impliquant l'existence de différents effets dissipés comme le montre la figure.3.19.

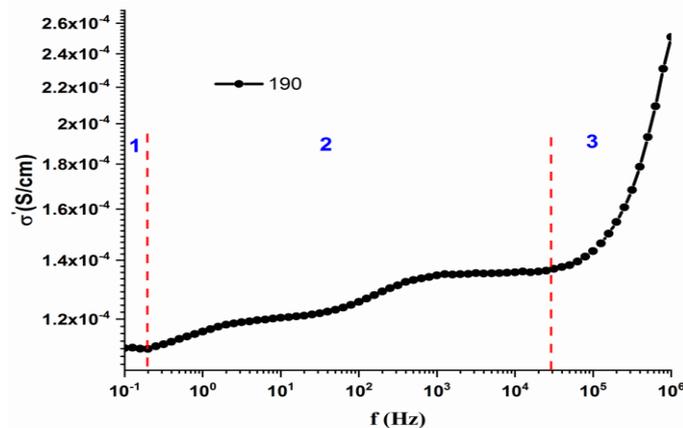


Figure.3.19 : Variation de la conductivité à 190°C en fonction de la fréquence pour le polymère TGAP.

Dans la région des basses fréquences (région 1), une stabilisation de la conductivité électrique est observée. Cela correspond à la conductivité de courant continu (σ_{dc}) des échantillons, qui augmente considérablement avec l'augmentation de la température. Dans la région à haute fréquence (région 3), la conductivité augmente avec la fréquence suivant la loi de réponse diélectrique universelle (loi de puissance), $\sigma' = A\omega^s$, où l'exposant s est un paramètre empirique. Dans la région intermédiaire (région 2), des processus de relaxation dipolaire sont présents. En rappelant les représentations de $\tan(\delta)$ et Cole-Cole du module électrique dans les

figures.3.14 et 3.15, deux modes de processus de polarisation pourraient être considérés comme responsables du comportement observé : la relaxation MWS et α pour le polymère TGAP et La relaxation principale α pour le polymère DGEBA pour les hautes températures. L'utilité de la représentation de la conductivité est qu'elle mène à l'identification des relaxations actives dans le polymère et à identifier la conductivité par l'ajustement à travers le modèle Havriliak-Negami. Les courbes de la conductivité en fonction de la fréquence peuvent être ajustées théoriquement avec l'équation (Eq.3.10) selon le nombre de relaxations observées.

$$\sigma'(f) = \sigma_{dc} + 2\pi\epsilon_0 f \sum_1^n \left(\frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \sin(\theta)}{\left(1 + (2\pi f \tau)^{2a} + 2(2\pi f \tau)^a \cos\left(\frac{\pi a}{2}\right)\right)^{\frac{b}{2}}} \right) + A\omega^s \quad (\text{Eq.3.10})$$

$$\text{avec } \theta = \arctg \left[\frac{(\omega\tau)^{1-a} \cos\left(\frac{\pi a}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{1-a} \sin\left(\frac{\pi a}{2}\right)} \right]$$

où le paramètre n décrit le nombre de relaxations ; $\epsilon_s, \epsilon_\infty$ sont des constantes diélectriques, respectivement, à basse et à haute fréquence; a et b sont des paramètres d'ajustement du modèle ; τ est le temps de relaxation central ; ω est la fréquence angulaire ; A est une constante et l'exposant s est un paramètre d'ajustement reflétant la dépendance à la fréquence; et σ_{dc} est la valeur limite de $\sigma'(2\pi f \rightarrow 0)$.

La figure.3.20 montre de façon claire comment nous sommes arrivés à modéliser (sur la base de l'équation 3.10) la variation fréquentielle empirique de la conductivité en tenant compte de façon progressive de chacun des différents phénomènes de relaxation en présence.

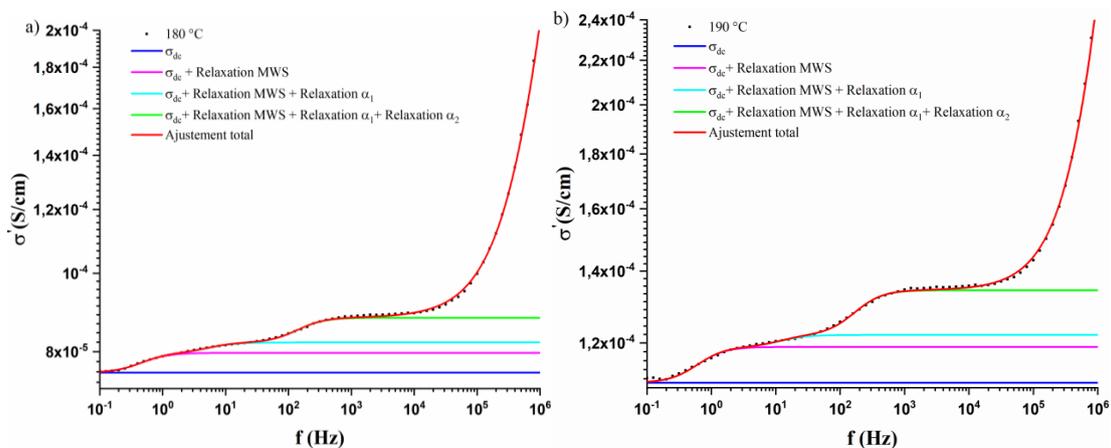


Figure.3.20 : Variation de la conductivité en fonction de la fréquence pour le polymère TGAP à deux températures différentes : a) 180°C et b) 190 °C.

Chapitre 3 : Impact de la troisième fonction époxy : comparaison structurale, thermique, mécanique, optique et diélectrique des polymères DGEBA et TGAP

À partir de cette analyse fine de la variation de la conductivité, nous avons mis en évidence les relaxations α_1 et α_2 que nous avons identifiées auparavant, à partir des mesures DMTA. Le tableau.3.4 regroupe les résultats d'ajustement théorique pour chaque relaxation pour le polymère TGAP.

Tableau.3.4 : Paramètres d'ajustement théorique pour les trois relaxations révélées dans le polymère TGAP.

T (°C)	Relaxation	$\Delta\epsilon$	b	τ	a	σ_{dc}	A	s
200	α_1	1165.89	1	5.92E-4	1	1.57E-04	7.73E-13	1.20559
	α_2	2507.07	1	0.00289	1			
	MWS	310570	1	0.20212	1			
190	α_1	1283.35	1	9.25E-4	1	1.10E-04	5.45E-12	1.08003
	α_2	4674.02	1	0.01337	1			
	MWS	255855	1	0.25717	1			
180	α_1	764.801	1	0.00113	1	7.54E-05	2.58E-11	0.97882
	α_2	7974.81	1	0.02935	1			
	MWS	167268	1	0.33851	1			
170	α_1	544.065	1	0.00139	1	4.97E-05	8.33E-11	0.9002
	α_2	7225.76	1	0.03712	1			
160	α_1	661.0853	0.8172	0.00405	1	2.72E-05	5.40E-11	0.91801
	α_2	13315.2	1	0.10203	1			
150	α_1	1097.72	1	0.00378	0.95	1.27E-5	2.40E-10	0.81836
140	α_1	1182.93	1	0.00675	0.98	5.89E-06	6.16E-10	0.73906
130	α_1	775.294	0.9676	0.01456	1	2.68E-06	4.18E-10	0.75191
120	α_1	309.899	0.8939	0.03904	1	1.15E-06	3.38E-10	0.74848

D'après l'ajustement des courbes de conductivité, les paramètres a, b sont pratiquement égaux à 1, ce que indique que le comportement des relaxations MWS, α_1 et α_2 suivent le modèle de Debye c'est-à-dire que la réponse fréquentielle est équivalente dans tous les dipôles et ces dipôles vibrent avec le même temps de relaxation.

On peut à ce stade conclure qu'en combinant les analyses du module électrique et de la conductivité, nous avons abouti à décrire toutes les relaxations observées par l'analyse DMTA sauf la relaxation α_2 (relaxation des courtes chaînes) dans le polymère DGEBA. L'absence de cette relaxation α_2 dans la caractérisation diélectrique peut s'expliquer par le fait que cette relaxation est faiblement dipolaire.

3.6.5 Energie d'activation

Un autre paramètre important dans ce genre d'études est l'énergie d'activation associée à chaque relaxation se produisant dans le matériau. Cette énergie peut être déterminée selon l'approche Arrhenius ou le modèle de Vogel-Fulcher-Tammann, VFT, faisant intervenir les temps de relaxation τ déterminés précédemment.

3.6.5.1 Les relaxations

La figure.3.18 représente les variations de $\ln(\tau)$ en fonction de $1000/T$ pour les différentes relaxations révélées dans les deux polymères.

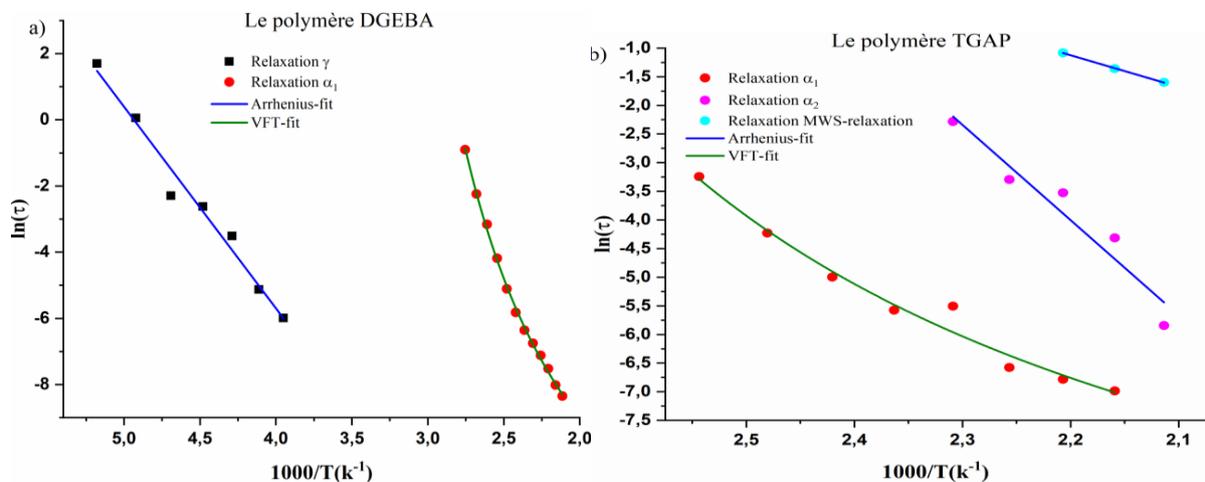


Figure.3.21 : Variations de $\ln(\tau)$ en fonction de $1000/T$ pour les relaxations révélées dans les deux polymères : a) le DGEBA et b) le TGAP.

Les variations de $\ln(\tau)$ sont ajustées théoriquement à travers la loi d'Arrhenius et selon le modèle de Vogel-Fulcher-Tamann (VFT). La relaxation γ associée au polymère DGEBA et les relaxations α_2 et MWS qui sont associées au polymère TGAP présentent un comportement linéaire que nous avons ajusté selon l'équation d'Arrhenius (Eq.3.11) [33].

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (\text{Eq.3.11})$$

où τ_0 est un facteur pré-exponentiel ; K_B est la constante de Boltzmann ; E_a est l'énergie d'activation du processus de relaxation et T est la température absolue. Concernant les relaxations principales α et α_1 des polymères DGEBA et TGAP, respectivement, les variations de $\ln(\tau)$ ne présentent pas un comportement d'Arrhenius. Elles sont ajustées à l'aide du modèle Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) selon l'équation (Eq.3.12) [33].

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T_V - T}\right) \quad (\text{Eq.3.12})$$

$$\text{avec } B = \frac{\left(1 - \frac{T_V}{T_g}\right)^2 * E_a}{R}$$

où E_a est l'énergie d'activation ; R est la constante du gaz ; T_g est la température de transition vitreuse et T_V est la température de Vogel.

Les valeurs des énergies d'activation des différentes relaxations, déduites à partir des ajustements théoriques pour les deux polymères sont regroupées dans le tableau 3.5.

Tableau.3.5 : Les énergies d'activation associées à chaque relaxation.

Polymère	γ	MWS	α_1	α_2
DGEBA	0.5 eV	-	1.39 eV	-
TGAP	-	0.43 eV	1.32eV	1.24eV

Nous pouvons noter que la valeur de l'énergie d'activation pour la relaxation principale du polymère DGEBA est légèrement supérieure à celle du polymère TGAP. Ceci est lié à la mobilité de la chaîne moléculaire [9,36]. En outre, la présence de la relaxation MWS seulement dans le polymère TGAP pourrait être liée aux nanostructures localisées (révélées par DRX) et aussi aux transitions optiques qui apparaissaient dans la caractérisation optique.

3.6.5.2 La conduction

La figure.3.22 montre les variations de $\ln(\sigma_{dc})$ en fonction de $1000/T$ pour les deux polymères.

Chapitre 3 : Impact de la troisième fonction époxy : comparaison structurale, thermique, mécanique, optique et diélectrique des polymères DGEBA et TGAP

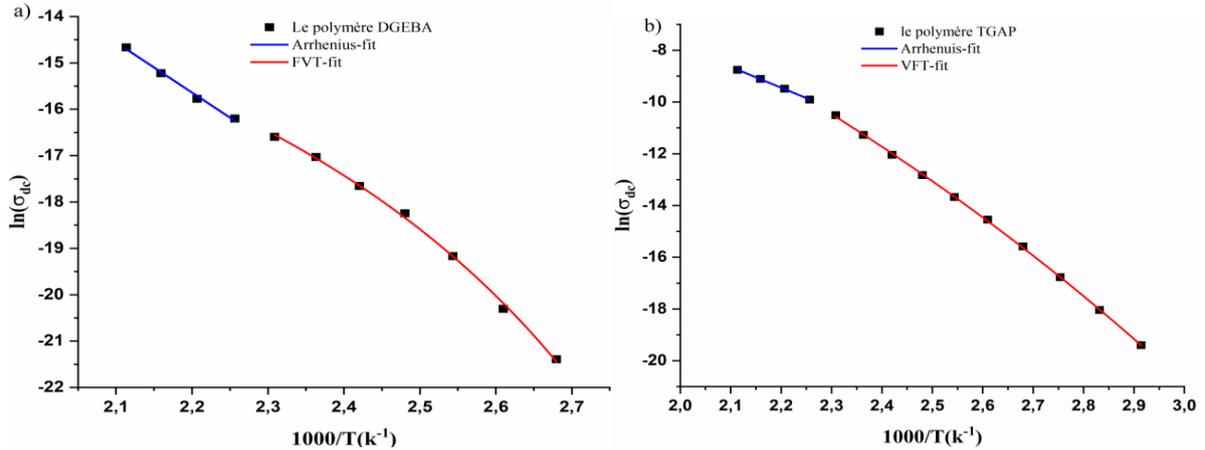


Figure.3.22 : Variations de $\ln(\sigma_{dc})$ en fonction de $1000/T$ pour : a) le DGEBA et b) le TGAP.

Les résultats obtenus montrent deux comportements pour les deux polymères en fonction de la température. Un comportement non linéaire pour les températures comprises entre 130 °C et 160°C. Dans ce domaine, le mécanisme de conduction est dominé par le mouvement des chaînes polymères. Théoriquement, le comportement non linéaire est ajusté par l'équation de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), et l'énergie d'activation de σ_{dc} n'apparaît pas directement dans l'équation VFT mais elle peut être calculée à partir de l'équation (Eq.3.13) [35].

$$\sigma_{dc}(T) = A \exp\left(-\frac{B}{T_0 - T}\right) \quad (\text{Eq.3.13})$$

où les paramètres A et B sont des paramètres indépendants de la température et T_0 est la température de Vogel-Fulcher-Tammann. L'énergie d'activation est calculée par la relation suivante :

$$B = \frac{(T - T_0)^2 * E_a}{T^2 * R} \quad (\text{Eq.3.14})$$

En revanche, un comportement linéaire est observé à des températures supérieures à 160 °C. Dans ce domaine, la conduction ionique est dominante et le comportement est ajusté par l'équation d'Arrhenius. Les valeurs obtenues de E_a sont données dans le tableau.3.6.

Tableau.3.6 : Energie d'activation de la conductivité pour les polymères : DGEBA et TGAP.

	Température	DGEBA	TGAP
Modèle de VFT	130°C	1.06eV	1.16eV
	140°C	0.94eV	1.13eV
	150°C	0.84eV	1.09eV

Chapitre 3 : Impact de la troisième fonction époxy : comparaison structurale, thermique, mécanique, optique et diélectrique des polymères DGEBA et TGAP

	160°C	0.76eV	1.06eV
Loi d'Arrhenius	160-200°C	0.62eV	0.62eV

Nos résultats ont montré que l'énergie d'activation liée au mouvement des chaînes polymères diminue en augmentant la température. Les porteurs de charges sont de plus en plus libres lorsque la température augmente. L'énergie de la conduction associée au polymère TGAP est légèrement supérieure à celle du polymère DGEBA. Ceci est dû au haut degré de réticulation du polymère TGAP en comparaison avec celui du DGEBA ce qui implique que les porteurs de charge du TGAP, liés aux mouvements des chaînes, sont plus difficiles à libérer à une température donnée.

3.7 Conclusion

Dans ce travail, nous avons caractérisé les deux polymères DGEBA et TGAP en utilisant différentes techniques permettant de récolter des informations complémentaires. Ces caractérisations avaient pour objectif de mettre en évidence un possible effet du nombre de fonctions époxy sur les propriétés des polymères.

La comparaison des propriétés structurales des deux polymères a mis en évidence une première disparité entre ces deux polymères : la troisième fonction époxy semble à l'origine de l'existence des nanostructures localisées dans une matrice amorphe. Cette différence structurale a une influence directe sur les propriétés du polymère : celle évidente de l'obtention d'un polymère plus stable thermiquement et thermo-mécaniquement (du fait d'une réticulation plus importante avec un réseau plus rigide avec trois fonctions époxydes). Mais aussi celles moins évidentes de l'augmentation de la conductivité de deux ordres de grandeur et de l'existence de transitions optiques localisées dans la bande interdite.

L'idée de pousser davantage nos investigations pour comparer ces deux polymères, nous a amenés à examiner l'effet potentiel de l'ajout d'une charge comme le graphite. Si le choix du graphite comme charge, notamment pour sa stabilité et son prix de revient, a été discuté au chapitre 1, son taux d'incorporation n'a pas été abordé. En fait, nous avons cherché ici à utiliser des pourcentages de graphite bien au-dessus des seuils de percolation en nous limitant à un pourcentage maximal de 1%. Ce choix est motivé par deux raisons ; *i*) la première est liée au nombre important d'études portant sur des composites avec des taux d'incorporation atteignant les seuils de percolations, auxquelles nous avons pensé que notre apport ne serait pas significatif ; *ii*) la seconde est liée au fait que nous cherchions à avoir des informations sur les

Chapitre 3 : Impact de la troisième fonction époxy : comparaison structurale, thermique, mécanique, optique et diélectrique des polymères DGEBA et TGAP

différences entre deux polymères sous l'effet d'une charge sans arriver au niveau où les propriétés de la charge prennent plus d'importance que celle de la matrice.

C'est à cela que nous allons nous atteler au chapitre suivant, qui sera consacré à une étude des modifications des propriétés thermomécaniques, optiques et diélectriques des polymères avec la charge « graphite ».

Références

- [1] M. Garg, S. Sharma, and R. Mehta, "Pristine and amino functionalized carbon nanotubes reinforced glass fiber epoxy composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 76, pp. 92–101, 2015, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.05.012.
- [2] S. Moussa, F. Namouchi, and H. Guermazi, "Elaboration, structural and optical investigations of ZnO/epoxy nanocomposites," *Eur. Phys. J. Plus*, vol. 130, no. 7, 2015, doi: 10.1140/epjp/i2015-15152-y.
- [3] R. Li, W. Li, F. Zheng, Y. Zhang, and J. Hu, "Versatile bio-based epoxy resin: From banana waste to applied materials," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 10, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1002/app.47135.
- [4] M. El Dagdag, O. Azzouz, E. Gana, L. El Bouchti and A. Othman, H. Cherkaoui, O. Shehdeh, J. El Harfi, "Synthesis, characterization and rheological properties of epoxy monomers derived from bifunctional aromatic amines," *Polym. Bull.*, no. 0123456789, 2018, doi: 10.1007/s00289-018-2607-4.
- [5] R. Pal, S. Sudhi, and R. Raghavan, "Fabrication and evaluation of structural film adhesive using oxazolidinone modified novolac epoxy resin," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 19, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1002/app.47520.
- [6] D. dong Hu, J. xun Lyu, T. Liu, M. dong Lang, and L. Zhao, "Solvation effect of CO₂ on accelerating the curing reaction process of epoxy resin," *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 127, pp. 159–167, 2018, doi: 10.1016/j.cep.2018.01.027.
- [7] S. Nikafshar *et al.*, "A renewable bio-based epoxy resin with improved mechanical performance that can compete with DGEBA," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 14, pp. 8694–8701, 2017, doi: 10.1039/c6ra27283e.
- [8] W. Jilani *et al.*, "A comparative study of structural and dielectric properties of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) cured with aromatic or aliphatic hardeners," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 17, pp. 7874–7886, 2016, doi: 10.1007/s10853-016-0043-0.
- [9] K. A. Masser *et al.*, "Relating structure and chain dynamics to ballistic performance in transparent epoxy networks exhibiting nanometer scale heterogeneity," *Polymer*

- (*Guildf.*), vol. 58, pp. 96–106, 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2014.12.027.
- [10] L. Heux, J. L. Halary, F. Lauprêtre, and L. Monnerie, “Dynamic mechanical and ^{13}C n.m.r. investigations of molecular motions involved in the β relaxation of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 38, no. 8, pp. 1767–1778, 1997, doi: 10.1016/S0032-3861(96)00694-5.
- [11] L. O. Alves, E. Y. Kawachi, and S. N. Cassu, “An insight into molecular relaxation of organic-inorganic hybrids based on epoxy resin,” *Polym. Test.*, vol. 78, no. July, p. 105977, 2019, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.105977.
- [12] K. Chen *et al.*, “Influence of gamma irradiation on the molecular dynamics and mechanical properties of epoxy resin,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 168, p. 108940, 2019, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.108940.
- [13] W. Jilani *et al.*, “Dielectric relaxations investigation of a synthesized epoxy resin polymer,” *Eur. Phys. J. Plus*, vol. 130, no. 4, pp. 1–10, 2015, doi: 10.1140/epjp/i2015-15076-6.
- [14] G. Cicala, S. Mannino, A. Latteri, G. Ognibene, and G. Saccullo, “Effects of mixing di- and tri-functional epoxy monomers on epoxy/thermoplastic blends,” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 37, no. 6, pp. 1868–1877, 2018, doi: 10.1002/adv.21845.
- [15] A. Tcharkhtchi, F. Nony, S. Khelladi, J. Fitoussi, and S. Farzaneh, *Epoxy/amine reactive systems for composites materials and their thermomechanical properties*, vol. 1. Elsevier Ltd., 2015.
- [16] A. Romo-Urbe, *Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Epoxy/Thermoplastic Blends*. 2017.
- [17] D. K. Chouhan *et al.*, “Laponite-graphene oxide hybrid particulate filler enhances mechanical properties of cross-linked epoxy,” *J. Polym. Res.*, vol. 25, no. 2, 2018, doi: 10.1007/s10965-018-1461-2.
- [18] Y. Feng *et al.*, “Improving thermal and flame retardant properties of epoxy resin by functionalized graphene containing phosphorous, nitrogen and silicon elements,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 103, pp. 74–83, 2017, doi:

- 10.1016/j.compositesa.2017.09.014.
- [19] Y. E. Xu and C. S. P. Sung, “UV, luminescence, and FTIR characterization of cure reaction in bisphenol a dicyanate ester resin,” *Macromolecules*, vol. 35, no. 24, pp. 9044–9048, 2002, doi: 10.1021/ma020589h.
- [20] X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen, and P. Lu, “Enhanced mechanical properties of graphene-based polyvinyl alcohol composites,” *Macromolecules*, vol. 43, no. 5, pp. 2357–2363, 2010, doi: 10.1021/ma902862u.
- [21] M. F. Al-mudhaffer, M. A. Nattiq, M. Ali, A. Appl, and S. Res, “Linear optical properties and energy loss function of Novolac : Epoxy blend film Scholars Research Library,” vol. 4, no. 4, pp. 1731–1740, 2012.
- [22] U. Kuhlmann, H. Werheit, T. Lundström, and W. Robers, “Optical properties of amorphous boron,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 55, no. 7, pp. 579–587, 1994, doi: 10.1016/0022-3697(94)90056-6.
- [23] N. A. Ali, “The effect of additive carbon nano tube on optical properties of epoxy resin,” vol. 10, no. 19, pp. 1–8, 2012.
- [24] M. Dresselhaus, “Solid State Physics Part I - Transport Properties of Solids,” *Lect. Notes*, p. 233, 1999.
- [25] A. R. Zanatta, “Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 11225, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-47670-y.
- [26] 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,” *Iran. Polym. J. (English Ed.)*, vol. 22, no. 1, pp. 61–73, 2013, doi: 10.1007/s13726-012-0104-4.
- [27] R. Zerrouki *et al.*, “Effects of curing agent on conductivity, structural and dielectric properties of an epoxy polymer,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 79, pp. 73–81, 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.09.078.
- [28] S. Pangrle, C. S. Wu, and P. H. Geil, “Low temperature relaxation of DGEBA epoxy

- resins: A thermally stimulated discharge current (TSDC) study,” *Polym. Compos.*, vol. 10, no. 3, pp. 173–183, 1989, doi: 10.1002/pc.750100305.
- [29] I. Erukhimovich and M. O. de la Cruz, “Phase equilibria and charge fractionation in polydisperse polyelectrolyte solutions,” pp. 445–454, 2004, doi: 10.1002/polb.
- [30] G. A. Pogany, “Gamma relaxation in epoxy resins and related polymers,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 11, no. 2, pp. 66–78, 1970, doi: 10.1016/0032-3861(70)90027-3.
- [31] R. G. C. Arridge and J. H. Speake, “Mechanical relaxation studies of the cure of epoxy resins: 2. Activation energy of the γ -process in amine-cured epoxy resins,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 13, no. 9, pp. 450–454, 1972, doi: 10.1016/0032-3861(72)90112-7.
- [32] G. A. Kontos *et al.*, “Electrical relaxation dynamics in TiO₂ - polymer matrix composites,” *Express Polym. Lett.*, vol. 1, no. 12, pp. 781–789, 2007, doi: 10.3144/expresspolymlett.2007.108.
- [33] O. Gallot-Lavallée, H. Guermazi, N. Fourati, C. Zerrouki, and W. Jilani, “Optical, Dielectric Properties and Energy Storage Efficiency of ZnO/Epoxy Nanocomposites,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 0, no. 0, p. 0, 2019, doi: 10.1007/s10904-018-1016-3.
- [34] H. Hammami, M. Arous, M. Lagache, and A. Kallel, “Experimental study of relaxations in unidirectional piezoelectric composites,” vol. 37, pp. 1–8, 2006, doi: 10.1016/j.compositesa.2005.05.049.
- [35] 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),” *J. Alloys Compd.*, vol. 489, no. 2, pp. 429–436, 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.09.116.

4.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les deux polymères thermodurcissables (DGEBA et TGAP) par plusieurs techniques physiques et physico-chimiques (FTIR, ATG, DSC, DMTA, spectroscopie UV-Vis et spectroscopie d'impédance), et ce, dans le but d'évaluer les différences entre les propriétés des deux polymères, qui sont principalement liées au nombre de fonctions époxy (deux pour DGEBA et trois pour TGAP) dans les mesures où le même durcisseur a été utilisé pour les deux résines. Au cours de la caractérisation des polymères, nous avons estimé une approche rationnelle discriminante pour l'identification des gap optiques directs et indirects. Cette identification du type de transition (directe/indirecte) dans les polymères et leurs composites, et dans les matériaux en général revêt un intérêt majeur dans la mesure où cette propriété conditionne de nombreuses applications.

Dans cette partie, nous avons cherché à comparer les deux polymères DGEBA et TGAP, chargés par le graphite à différents pourcentages, jusqu'à 1% en masse. Les mêmes techniques utilisées dans le chapitre précédent seront également considérées ici. Nous pourrions ainsi vérifier ce que l'incorporation du graphite au sein du polymère induit comme modifications notables, thermomécanique, optiques et/ou diélectriques.

4.2. Caractérisation structurale

Dans un premier temps, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour avoir une estimation du degré de durcissement des composites

Les spectres FTIR des deux polymères non chargés et ceux de leurs composites respectifs (DGEBA/graphite et TGAP/graphite) sont présentés sur la figure.4.1.

Une première analyse de ces spectres montre l'absence de la bande de transmission à 914 cm^{-1} associée au groupement époxy, pour l'ensemble des échantillons. Ce résultat est une première indication du bon durcissement des matrices même en présence du graphite.

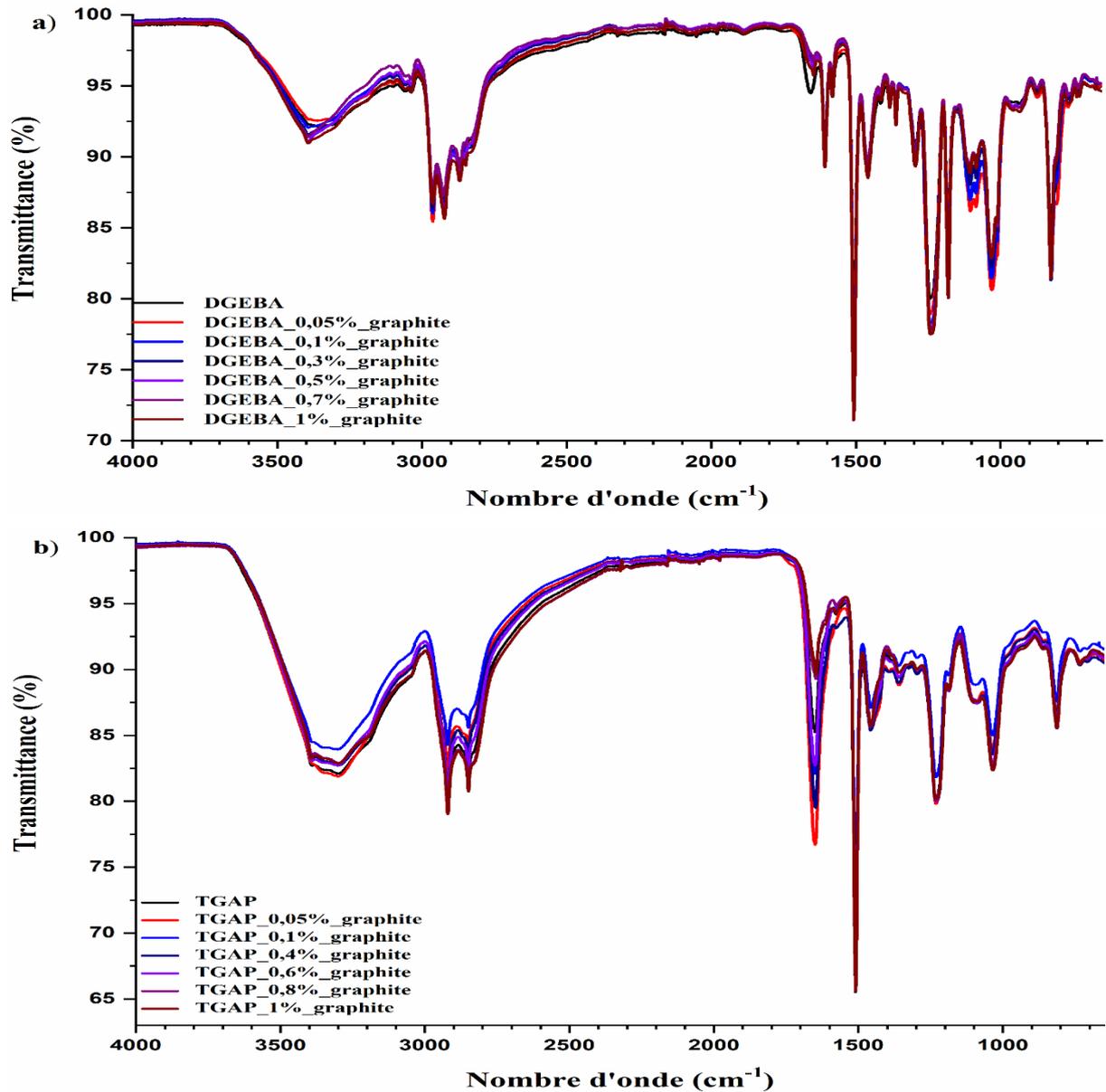


Figure.4.1 : Spectres FTIR des composites : a) à matrice DGEBA b) à matrice TGAP.

Pour investiguer sur les potentiels changements structuraux, dus à l'incorporation du graphite dans la matrice polymère, nous avons utilisé la diffraction des rayons X sur les deux époxydes DGEBA et TGAP, ainsi que sur leurs composites DGEBA/graphite et TGAP/graphite. Les différents spectres DRX ainsi obtenus sont représentés sur la figure.4.2, qui montre également le spectre du graphite.

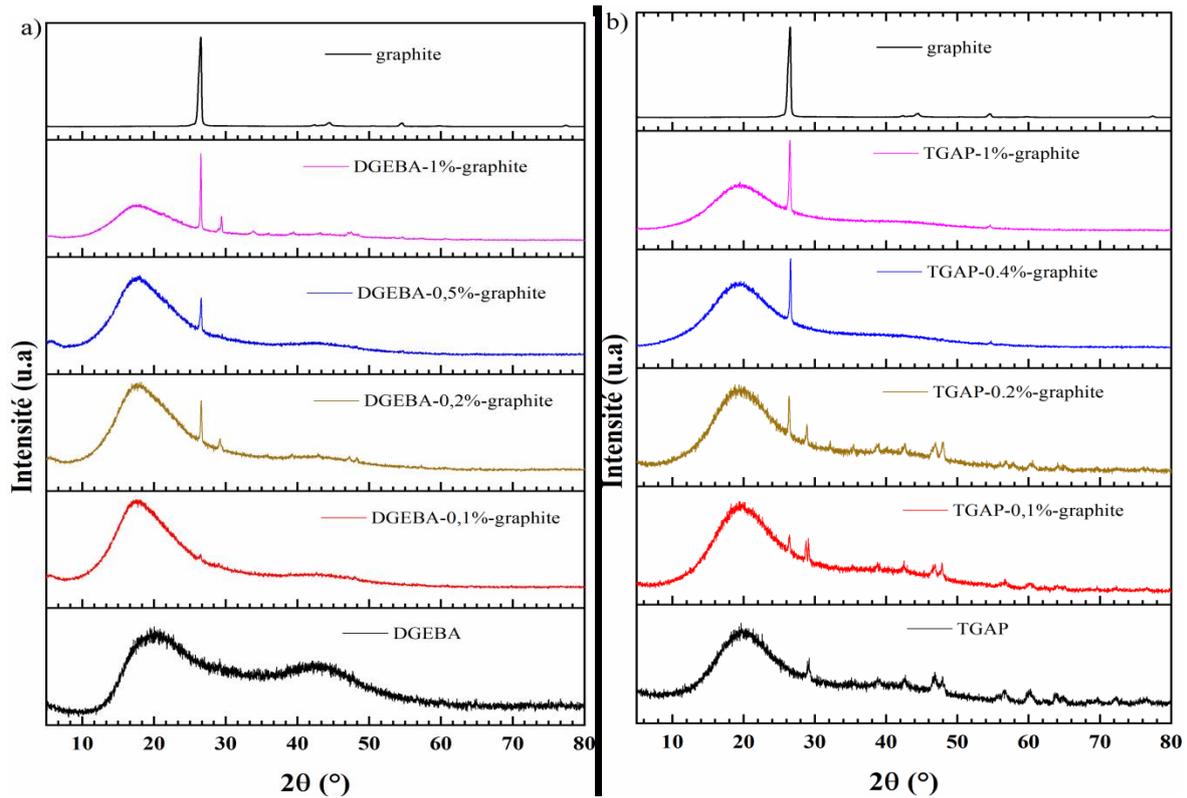


Figure.4.2 : Spectres de DRX des composites : a) à matrice DGEBA et b) à matrice TGAP.

Pour le DGEBA, les pics de diffraction caractéristiques du graphite viennent se superposer à l'indicatrice de diffusion, qui caractérise le caractère amorphe de ce polymère. L'effet est clairement visible dès 0,2% de graphite, avec un pic dont l'intensité est pratiquement du même niveau que la diffusion et qui la dépasse largement pour un pourcentage de 1%. Pour le TGAP, on observe un premier pic caractéristique du graphite dès 0,1%. Ce pic présente une intensité du même ordre de grandeur que celle attribuée aux nanostructures ordonnées, localisées au sein de la matrice amorphe. La contribution du graphite à la diffraction semble dominer celle des parties ordonnées du polymère à partir de 0,2%, jusqu'à l'estomper pour des pourcentages supérieurs. Ce comportement singulier pourrait être simplement dû au caractère extrêmement localisé des structures polymères ordonnées, dont l'effet est juste masqué devant l'importance de la diffraction par le graphite. On pourrait aussi se poser la question d'un effet du graphite incorporé dans la matrice polymère et qui pourrait estomper voire inhiber les structurations locales.

Il n'est pas possible de trancher pour l'une ou l'autre de ces deux hypothèses à l'issue de la seule caractérisation structurale. Des éléments de réponse pourraient être apportés par des investigations supplémentaires, en relevant d'éventuelles différences significatives au niveau des propriétés thermomécaniques, optiques et/ou diélectriques.

4.3. Comportement thermique des composites

Les analyses par DSC ont été entreprises sur les deux séries de composites afin d'estimer les températures de transition vitreuse de chaque composite. Les thermogrammes représentatifs obtenus sont représentés dans la figure.4.3.

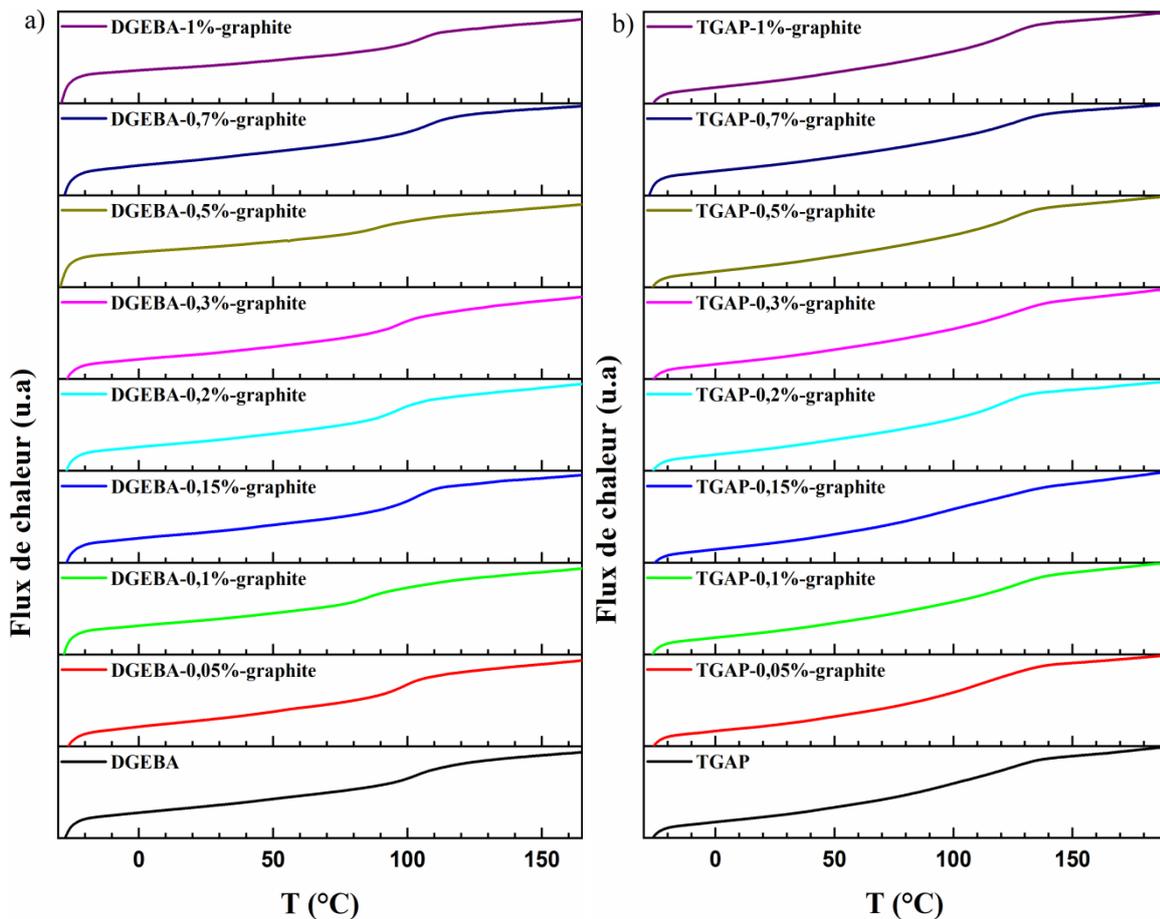


Figure.4.3 : Les thermogrammes obtenus dans le 2^{ème} cycle de chauffage pour les deux séries des composites : a) à matrice DGEBA et b) à matrices TGAP.

A partir de ces thermogrammes, nous avons pu estimer la température de transition vitreuse de chaque composite. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau.4.1.

Tableau.4.1 : Les températures de transition vitreuse en °C, estimées à partir de l'analyse DSC.

% de graphite	0%	0.05%	0.1%	0.15%	0.2%	0.3%	0.5%	0.7%	1%
DGEBA	104	99	88	103	96	98	90	107	102
TGAP	121	108	126	113	118	126	123	126	123

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

Nous avons trouvé que les températures de transition vitreuse des composites sont similaires à celles des polymères vierges, en tenant compte d'une incertitude de 15% (c'est une incertitude acceptable si on prend en considération les dimensions des échantillons). De plus, nous savons que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ne permet qu'une estimation approchée de la température de transition vitreuse, et qu'une estimation plus précise devrait se faire à partir des analyses DMTA, ce que nous ferons par la suite. Néanmoins, les thermogrammes obtenus par DSC permettent de confirmer la bonne réticulation de l'ensemble des échantillons considérés.

Toujours dans l'investigation sur les propriétés thermiques des composites polymère/graphite, nous avons étudié leur stabilité thermique par analyse thermogravimétrique. Les thermogrammes obtenus sont rassemblés sur la figure 4.4.

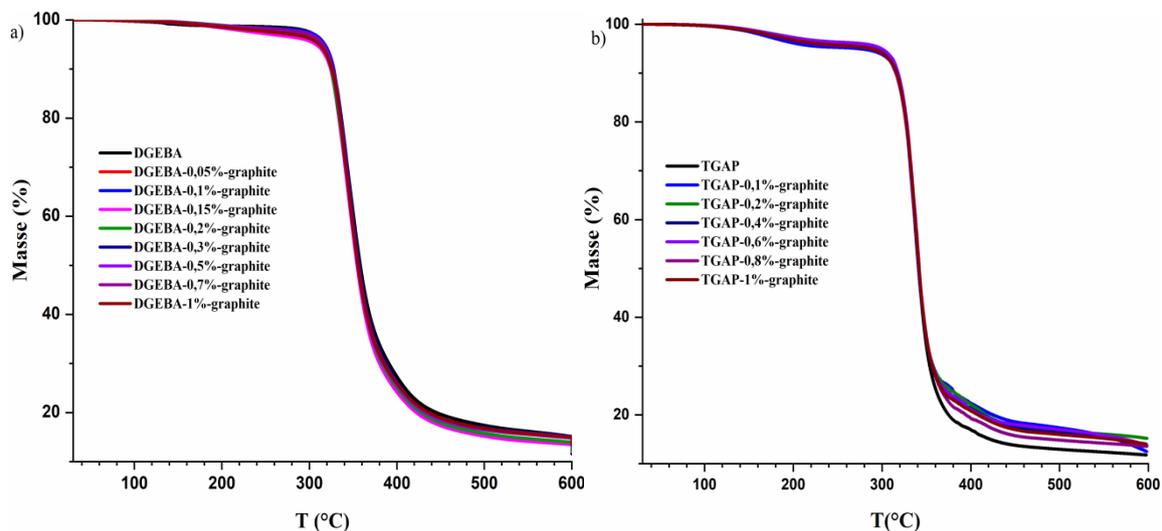


Figure.4.4 : Thermogrammes d'analyse ATG pour différents composites à matrice : a) DGEBA et b) TGAP.

Ces analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur la totalité des échantillons, en chauffant les composites à partir de la température ambiante jusqu'à 600 °C avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min. Les variations de perte de masse en fonction de la température donnent les mêmes valeurs de la température de dégradation thermique des composites par rapport à leurs matrices vierges : (1) Une perte de masse commence à partir de 60°C et se poursuit jusqu'à 180 °C et à 230 °C pour les composites à matrice DGEBA et TGAP, respectivement. (2) Une seconde perte de masse qui s'étend de 310 °C jusqu'à 485 °C pour les deux séries de composites. La première perte est liée à l'évaporation des molécules d'eau plus ou moins liée dans les différents échantillons, alors que la seconde correspond à la

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

dégradation des polymères comme nous l'avons indiqué dans la section 3.3.1 du chapitre 3. Ce résultat montre que tous les composites présentent la même stabilité thermique que les polymères vierges, indépendamment du pourcentage du graphite ajouté.

4.4. Comportements thermomécaniques des composites

Avec la même finalité, celle d'étudier l'apport du graphite en tant que charge dans des matrices polymères, nous avons procédé à une caractérisation thermomécanique des composites DGEBA/graphite et TGAP/graphite par la technique DMTA, en nous référant aux propriétés des matrices polymères vierges.

4.4.1. Evolution du module de stockage

Le module de stockage est une grandeur mécanique très importante qui peut être considérée pour suivre l'effet de la quantité de charge ou de renfort sur un matériau composite. La figure.4.5 présente la variation du module de stockage en fonction de la température, pour les deux matrices chargées à différents pourcentages de graphite.

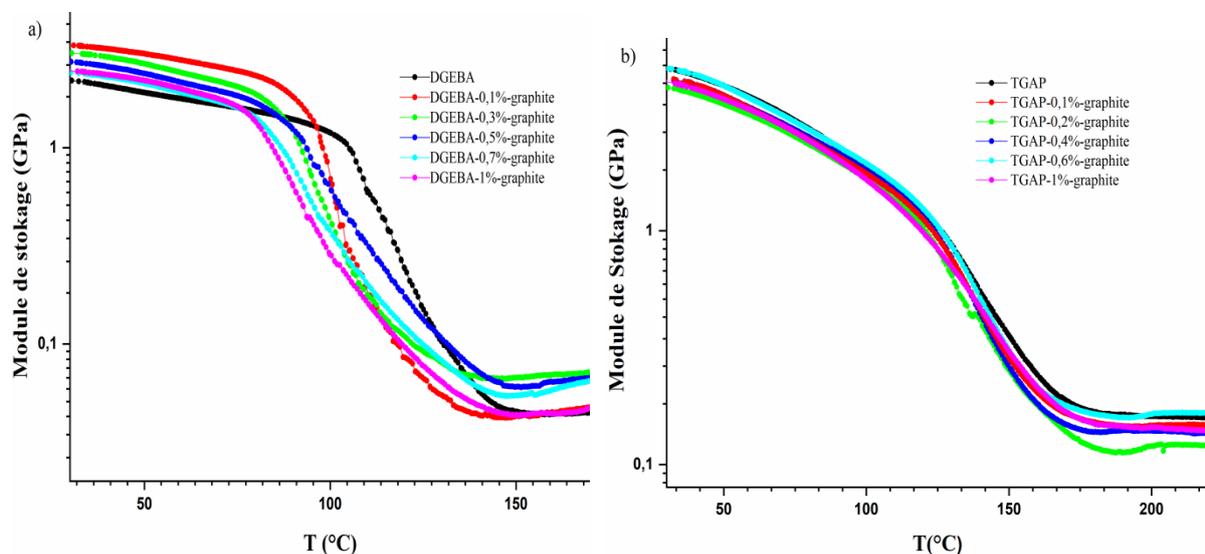


Figure.4.5 : Comportement du module de stockage en fonction de la température pour les composites à matrices : a) DGEBA et b) TGAP.

Après l'introduction du graphite dans les polymères vierges, nous observons toujours une variation par paliers divisés en trois régions pour les deux séries de composite : (1) un plateau vitreux, (2) une région de transition et (3) un plateau caoutchoutique. D'une manière générale dans les composites, le plateau vitreux renseigne sur la rigidité des composites, la chute du

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

module élastique correspond au pic de transition vitreuse et le plateau caoutchoutique permet d'avoir des informations sur l'interaction matrice-renfort [1-6].

Dans le but d'évaluer plus facilement l'effet du graphite sur la rigidité des polymères, nous avons représenté les variations du module de stockage des composites à 40°C en fonction du pourcentage de graphite (figure.4.6).

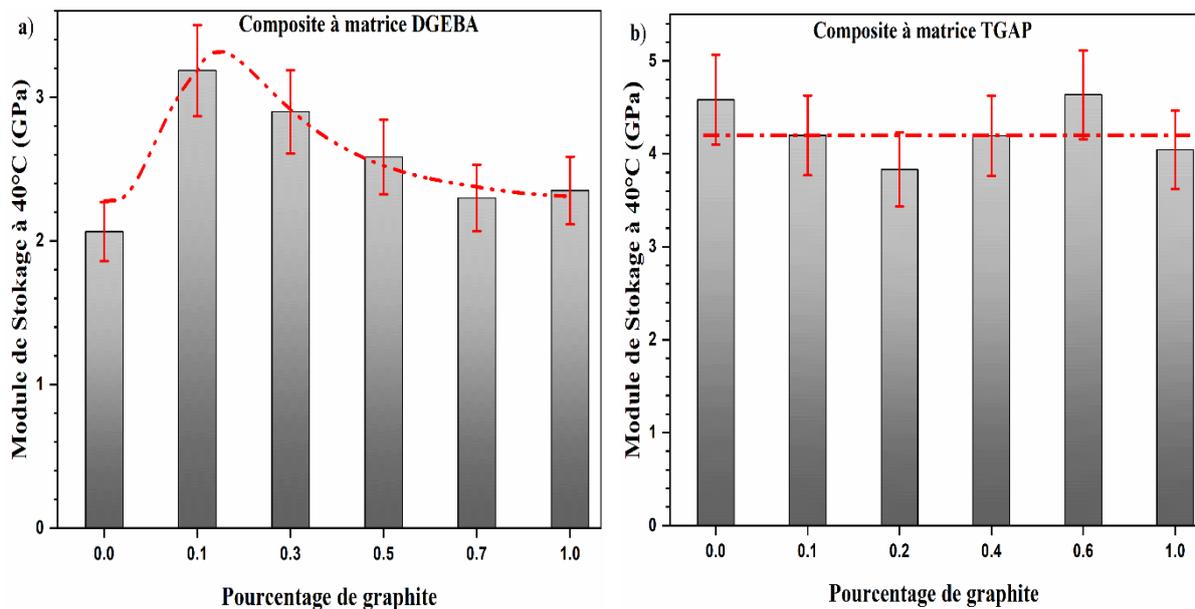


Figure.4.6 : Evolution du module de stockage à 40 °C en fonction des pourcentages du graphite dans : a) la matrice DGEBA et b) la matrice TGAP.

Du point de vue mécanique, et au regard des incertitudes de mesures, nous observons une relative stabilité du module de stockage dans la matrice TGAP avec l'incorporation du graphite (figure.4.6.(b)). Ce qui indique l'absence d'effet du graphite (aux pourcentages considérés) sur la rigidité des différents composites, en comparaison à la matrice TGAP.

Quant au DGEBA, nous avons constaté que l'incorporation du graphite améliorait la rigidité mécanique, jusqu'à 54% et 41% avec l'ajout de 0.1% et 0.3% en masse de graphite, par rapport au polymère DGEBA vierge (figure 4.6.(a)). Au-delà de ces pourcentages, cette amélioration devient moins importante et semble se stabiliser autour de 14%. Ce constat est difficile à expliquer dans la mesure où il pourrait, dans une première approche, être attribué à une amélioration du degré de réticulation, qui était déjà optimum pour le polymère vierge. Néanmoins, ce résultat est en bon accord avec la littérature où divers travaux indiquent que l'incorporation du graphite ou/et ses dérivés à différents pourcentages amélioreraient le module de stockage dans la zone vitreuse. Particulièrement, Chenhu Bao et al ont montré une augmentation du module de stockage de la matrice époxyde à 3.2 GPa avec 2% d'oxyde de

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

graphène fonctionnalisé [7]. Pour atteindre cette même valeur du module de stockage, Swetha Chandrasekaran et all, et Izzuddin Zaman et all ont incorporé, respectivement, 0.5% de nanoplaquettes de graphite et 4% de plaquette de graphène modifiée à la matrice époxyde [6,8]. Minoo Naebe et all ont eu avoir une valeur du module de stockage égale à 2.6 GPa avec 1% de graphène ajouté à la matrice époxyde [9]. D'autres équipes ont testé plusieurs ajouts (1% de l'oxyde de graphène, 1% d'oxyde de graphène réduit, ou oxyde de graphène réduit avec 0.5% de laponite) dans la matrice époxyde, mais avec des résultats n'excédant pas 1.5 GPa pour le module de stockage [2,10].

Dans notre cas, avec un apport compris entre 0,1 et 0,3% de graphite sans aucune fonctionnalisation, nous avons montré qu'une amélioration du module de stockage de l'ordre de 50% pouvait être obtenue, pour atteindre la valeur de 3.2 GPa à 40°C.

Nous avons procédé de la même façon pour la région caoutchoutique : les variations en fonction du pourcentage de graphite, du module de stockage (à 160 °C pour les composites DGEBA/Graphite et à 210 °C pour les composites TGAP/Graphite), sont relevées et portées sur la figure 4.7.

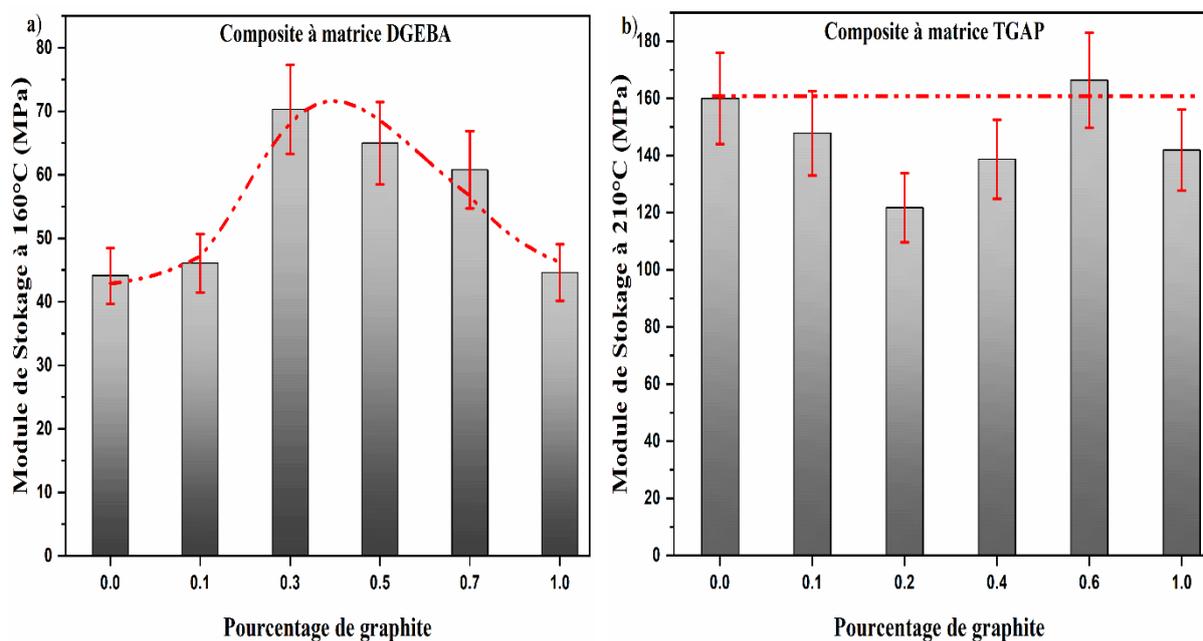


Figure.4.7 : Evolution du module de stockage en fonction des pourcentages de graphite, (a) à 160 °C pour les composites à matrice DGEBA et (b) à 210 °C pour les composites à matrices TGAP.

L'étude des comportements mécaniques dans la région caoutchoutique pour les composites, nous renseigne sur la densité de la réticulation et l'interaction charge-matrice. Pour le TGAP,

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

aucune variation importante n'a été observée en incorporant le graphite (figure.4.7(b)). Selon ce résultat, les composites à matrice TGAP sont bien réticulés et les nouvelles interfaces formées autour des particules de graphite ne semblent pas modifier la mobilité des chaînes de la matrice TGAP.

Pour le DGEBA une augmentation du module de stockage a été observée avec l'ajout de graphite (figure.4.7(a)). Cela traduit l'existence de fortes interactions entre les chaînes polymères de la matrice DGEBA et les particules de graphite [6]. Le comportement observé ici n'est pas tout à fait similaire à celui identifié dans la zone vitreuse. Si nous avons bien une augmentation de la valeur du module de stockage, celle-ci se produit pour un pourcentage de 0,3% au lieu de 0,1% avant, mais surtout on assiste à une légère réduction pour les pourcentages supérieurs jusqu'à revenir à un niveau comparable à celui de la matrice vierge, pour 1% de graphite.

4.4.2. Evolution de la perte mécanique

La figure.4.8 présente la variation de $\tan(\delta)$ en fonction de la température, pour les deux séries de composites.

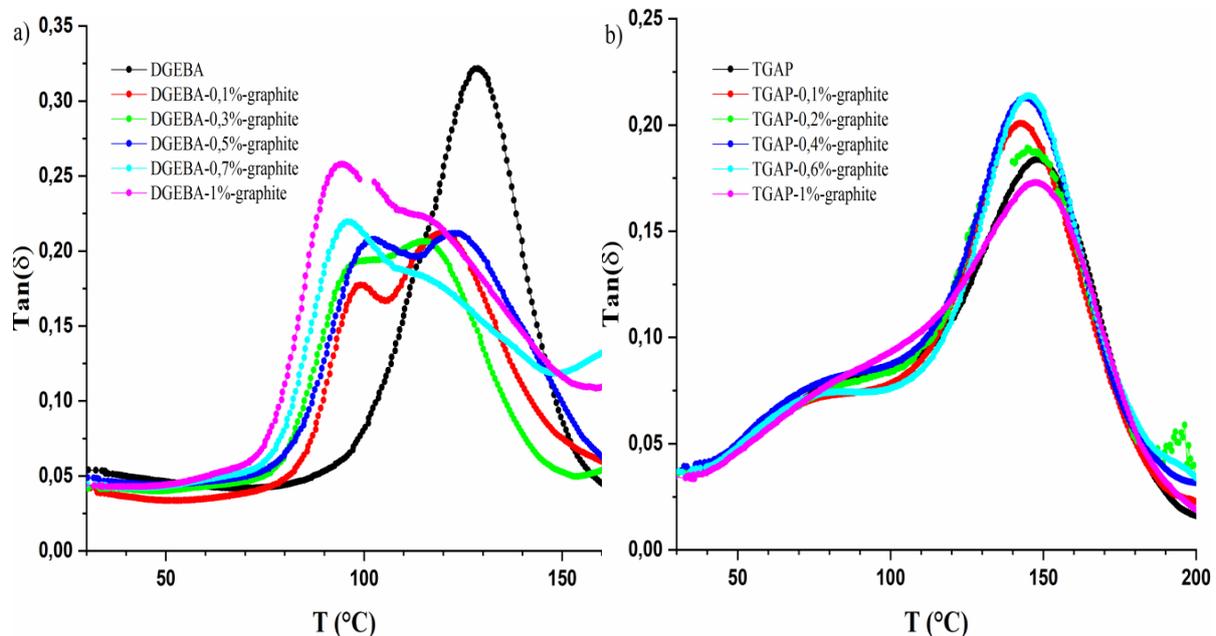


Figure.4.8 : Variation du module de perte $\tan(\delta)$ pour les composites à matrice : a) DGEBA et b) TGAP.

La détermination des températures de transition est très délicate dans les composites car il faut tenir compte de l'effet du graphite sur la matrice vierge afin d'interpréter l'évolution des

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

températures de transition. Dans notre cas, nous n'avons pas observé l'apparition de nouveaux pics, même convolués. Nous avons alors considéré que les relaxations actives des composites en fonction de la température, étaient de même nature que celles associées aux matrices vierges. Donc, similairement aux matrices vierges, les courbes de $\tan(\delta)$ sont déconvoluées par deux pics pour le DGEBA/graphite et par trois pics pour le TGAP/graphite. Le tableau.4.2 regroupe les températures et les hauteurs des pics associés aux relaxations (I_{β} , $I_{\alpha 1}$ et $I_{\alpha 2}$) qui sont extraits à partir de la déconvolution des pics de $\tan(\delta)$ pour les deux séries de composite.

Tableau.4.2 : Les températures et les hauteurs des pics de transition pour chaque échantillon caractérisé par DMTA.

% de graphite	Composite à matrice DGEBA				% de graphite	Composite à matrice TGAP					
	Relaxation α_1		Relaxation α_2			Relaxation β		Relaxation α_1		Relaxation α_2	
	T (°C)	$I_{\alpha 1}$	T (°C)	$I_{\alpha 2}$		T (°C)	I_{β}	T (°C)	$I_{\alpha 1}$	T (°C)	$I_{\alpha 2}$
0	109.5	0.1	129	0.31	0	75.3	0.06	125.9	0.07	151.5	0.14
0.1	97	0.14	119.4	0.21	0.1	85.4	0.06	143.8	0.07	153.9	0.13
0.3	94.5	0.14	115.5	0.21	0.2	69.3	0.05	131.15	0.08	147.1	0.12
0.5	102.2	0.2	123.2	0.21	0.4	69.2	0.04	117.9	0.08	146	0.16
0.7	96.1	0.2	119	0.18	0.6	67.5	0.05	141.3	0.09	145.6	0.13
1	94	0.24	118	0.2	1	86.9	0.07	142.5	0.09	152.8	0.08

D'après les valeurs extraites de la déconvolution, nous avons observé une légère diminution autour de 10 °C des températures de transition associées aux relaxations (α_1 et α_2) des composites à matrices DGEBA en incorporant le graphite où on peut considérer une incertitude de 10% par rapport aux valeurs initiales. Ce résultat indique que le graphite maintient une bonne réticulation entre la résine époxy DGEBA et le durcisseur DETA et garde également les températures de transitions de la matrice vierge DGEBA. En revanche, pour les composites à matrice TGAP, l'incorporation du graphite dans la matrice TGAP augmente la température de transition correspondante à la relaxation α_1 (longues chaînes) et maintient les températures de transitions de la relaxation β et α_2 . Comme pour les composites à matrice DGEBA, la présence du graphite dans la matrice TGAP retient la bonne réticulation entre l'époxy TGAP et le durcisseur DETA. Concernant la mobilité des chaînes dans le composite à matrice TGAP, on remarque une quasi-stabilité de l'intensité des pics de relaxation correspondant aux relaxations β , α_1 et α_2 avec le graphite, donc l'incorporation de graphite dans la matrice TGAP n'a pas d'effet notable sur la mobilité des chaînes des polymères.

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

Pour la matrice DGEBA, l'incorporation du graphite augmente la hauteur du pic de la relaxation α_1 , associée à la vibration des longues chaînes dans les composites à matrice DGEBA et en même temps elle diminue la hauteur du pic de la relaxation α_2 (I_{α_2} associée à la vibration des courtes chaînes dans les composites à matrice DGEBA). Donc l'incorporation de graphite dans la matrice DGEBA a un effet inverse sur la mobilité des chaînes de polymère où elle limite les mobilités des courtes chaînes et en même temps elle facilite la vibration des longues chaînes dans le polymère DGEBA. Pour bien illustrer l'effet du graphite sur les chaînes de la matrice DGEBA, nous avons tracé l'évolution de I_{α_1} et I_{α_2} en fonction du pourcentage de graphite ajouté (figure.4.9).

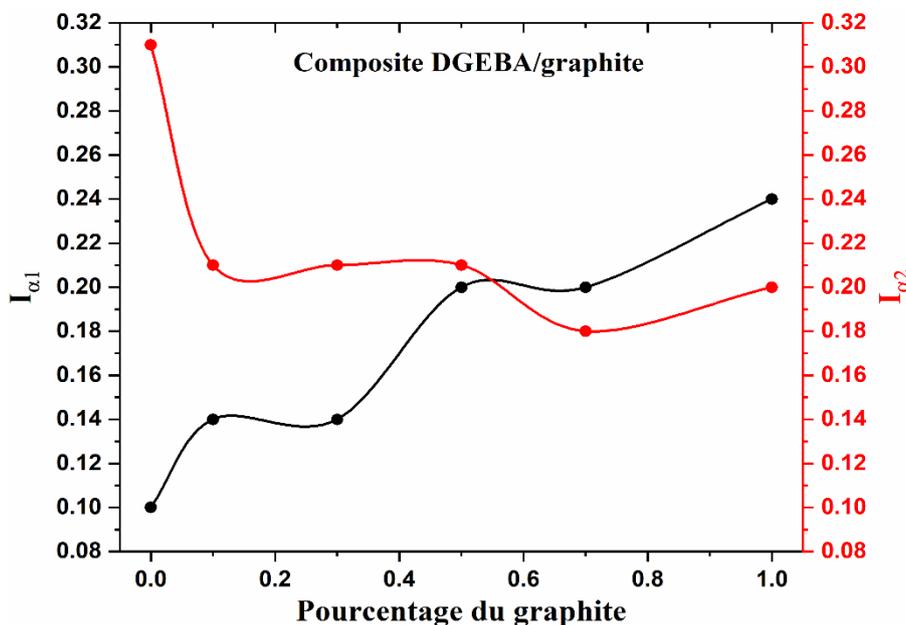


Figure.4.9 : Variation de I_{α_1} et I_{α_2} en fonction du pourcentage du graphite ajouté.

Dans le cas du DGEBA vierge, les relaxations alpha, qui renseignent sur les mouvements généralisés ou coopératifs à longue distance de la chaîne principale du polymère, sont pratiquement dominées par celles associées aux vibrations des courtes chaînes (relaxations α_2). Celles associées aux longues chaînes (relaxations α_1) étaient pratiquement invisibles et n'ont pu être mises en évidence qu'après déconvolution (donnant un écart entre les intensités d'un facteur 3). Pour les composites DGEBA/graphite, dès l'incorporation du graphite, à 0,1%, le pic associé à la relaxation α_1 devient visible, validant ainsi notre choix de départ de déconvoluer le spectre du polymère vierge pour identifier les deux relaxations. L'écart entre les intensités I_{α_1} et I_{α_2} se réduit à la moitié pour passer d'un facteur 3 à un facteur 1.5. Cet écart entre les deux intensités continue à se réduire jusqu'à s'inverser pour des pourcentages

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

supérieurs à 0,5%. En effet, pour 0,7% et 1%, l'écart entre les deux intensités est d'un facteur 1.2 en faveur de $I_{\alpha 1}$. Cette variation semble indiquer que l'énergie dissipée au sein du matériau reste constante.

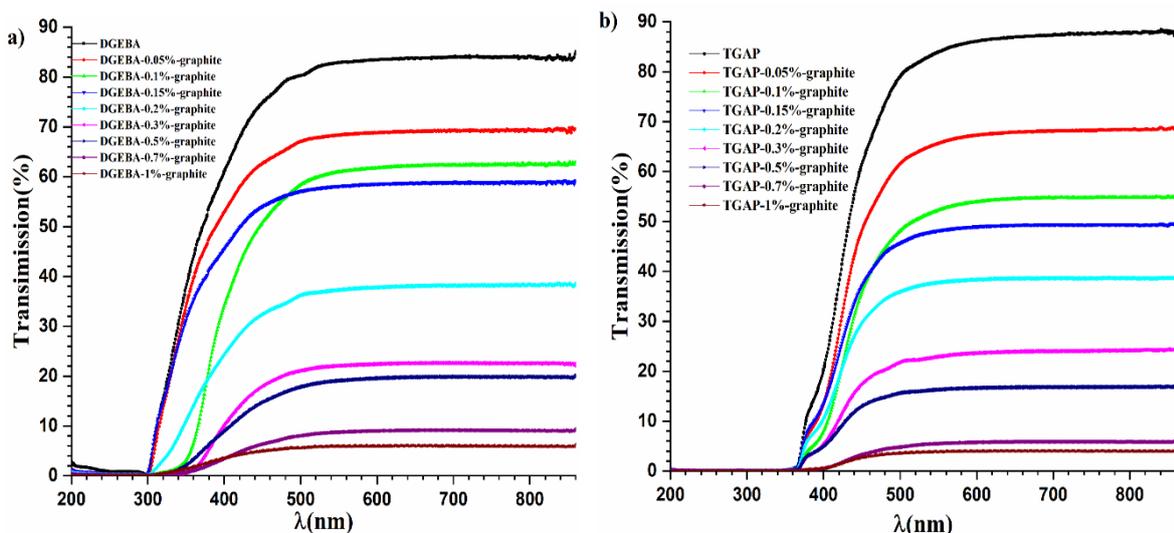
A ce stade de notre étude, nous avons remarqué que l'adjonction du graphite aux matrices DGEBA et TGAP semblait n'avoir d'effet que le premier polymère, du point de vue des propriétés thermomécaniques. Nous poursuivons donc notre étude comparative de ces deux époxydes, en explorant les propriétés optiques puis diélectriques.

4.5. Propriétés optiques des composites

Dans la mesure où nous avons observé des comportements singuliers pour les échantillons de DGEBA/graphite (pour les faibles pourcentages de charge : 0,1 et 0,3%), nous avons décidé de rajouter de nouvelles séries avec un échantillonnage plus fin quant à la proportion de graphite, à savoir, 0,05 ; 0,15 et 0,2%. Cela devrait nous permettre de focaliser davantage sur cette zone d'intérêt et ainsi confirmer ou infirmer les constats précédents.

4.5.1. Spectres de transmission et d'absorption

La transmittance et l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, sont présentées dans la figure.4.10, pour les des deux séries de composites.



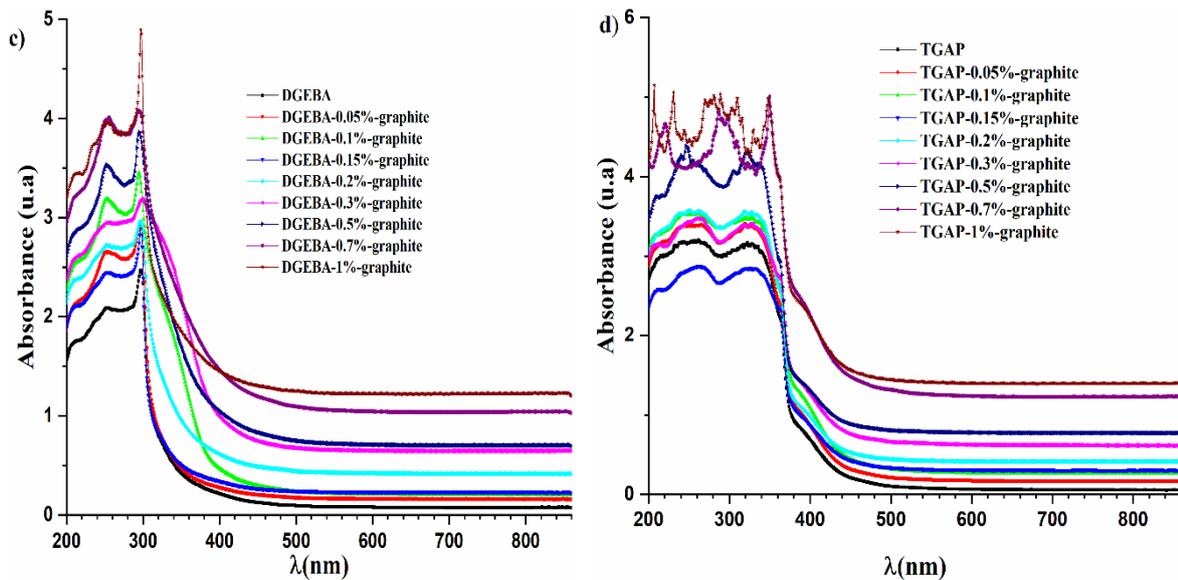


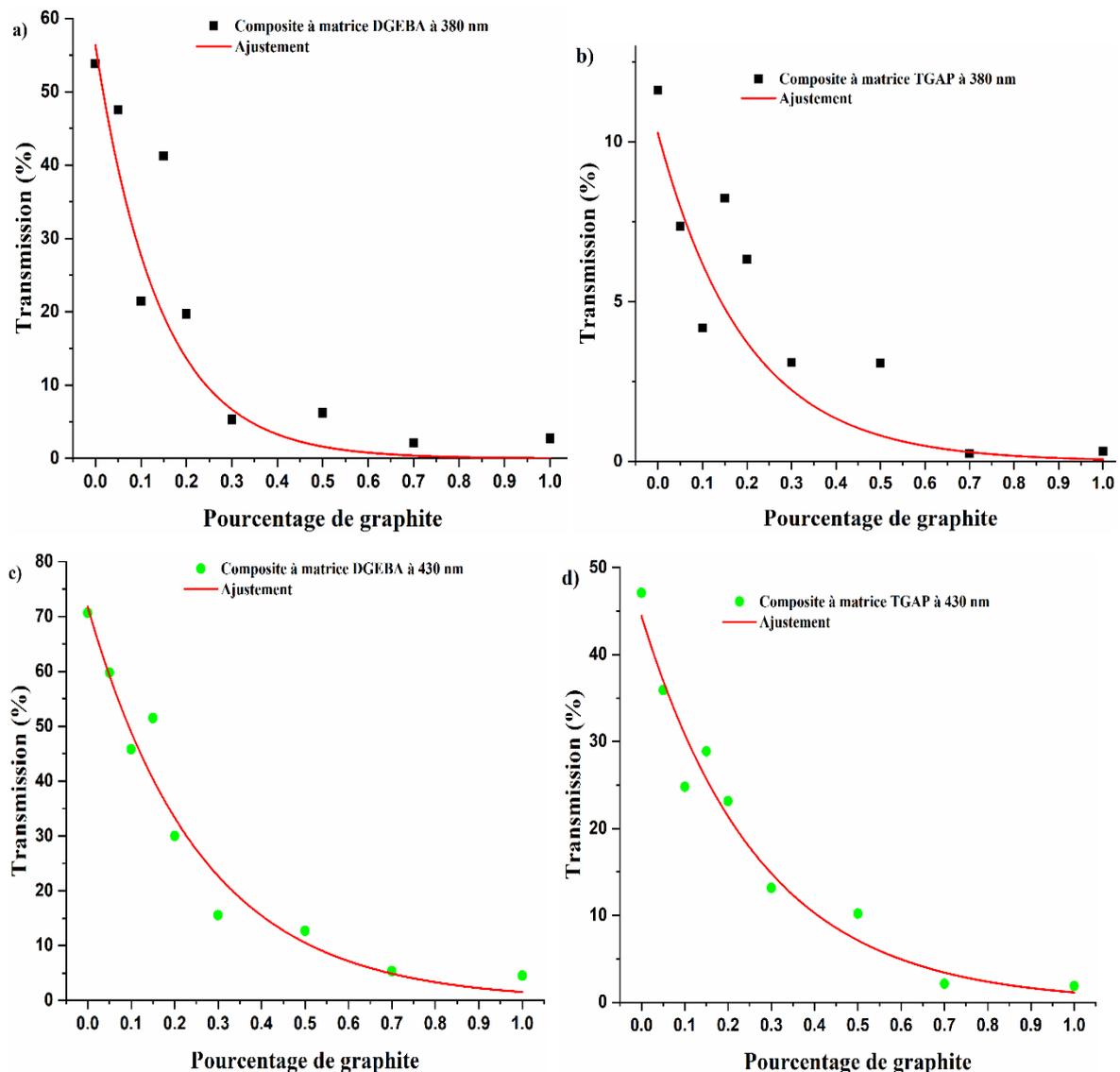
Figure.4.10 : Les Spectres de transmission et d'absorbance des composites à matrices : a) DGEBA et b) TGAP.

Nous distinguons trois régions où l'effet du graphite se manifeste d'une manière différente sur les comportements optiques des composites, en comparaison aux matrices vierges. Dans le domaine de l'UV, les spectres présentent une transmission quasi nulle dans la gamme de 200 à 300 nm pour les échantillons DGEBA/graphite et de 200 à 360 nm pour les composites TGAP/graphite. Le premier constat est que l'ajout du graphite ne semble pas affecter les transitions $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$, leurs pics caractéristiques étant toujours présents. Néanmoins, on remarque pour le TGAP, que les spectres correspondant aux plus forts pourcentages de graphite (0,7% et 1%) présentent des pics relativement bien résolus et légèrement décalés par rapport aux positions initiales. Une autre particularité, observée pour les deux composites cette fois-ci (pour les pourcentages en graphite inférieurs à 0,5%), concerne la variation de l'absorbance en fonction de la quantité de charges. En effet, là où on pouvait s'attendre à une augmentation de l'absorbance avec la quantité de graphite, on remarque qu'il n'en est rien et qu'elle semble varier de façon décorrélée du pourcentage de charge. Bien sûr avec des quantités aussi faibles de graphite, il serait légitime de penser que cette fluctuation serait simplement due à une répartition inhomogène des charges incorporées dans les matrices polymères. Cela devrait alors se retrouver sur l'ensemble du spectre ; mais comme on peut l'observer sur la partie « visible » du spectre (grandes longueurs d'ondes), l'absorbance varie de manière monotone en fonction de la quantité de graphite incorporée dans les matrices polymères. Cette réduction de la transmission (augmentation de l'absorption) de la lumière a

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

également été observée sur des polymères époxydes renforcés par d'autres types de charge [11-17].

Dans une région intermédiaire du spectre, UV proche du visible pour le DGEBA et frontière UV-Visible pour el TGAP, le comportement est différent entre les deux types de composites : une corrélation entre absorbance et pourcentage de graphite pour le TGAP/graphite et une variation de la transmittance décorrélée du taux de graphite dans le DGEBA. Pour mieux rendre compte de ces variations, nous avons porté sur la figure.4.11, l'évolution de la transmission des deux séries composites en fonction du pourcentage de graphite pour trois longueurs d'onde choisies à la limite UV-visible (380 nm), vers le violet-indigo (430 nm) et dans le visible (600 nm).



Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

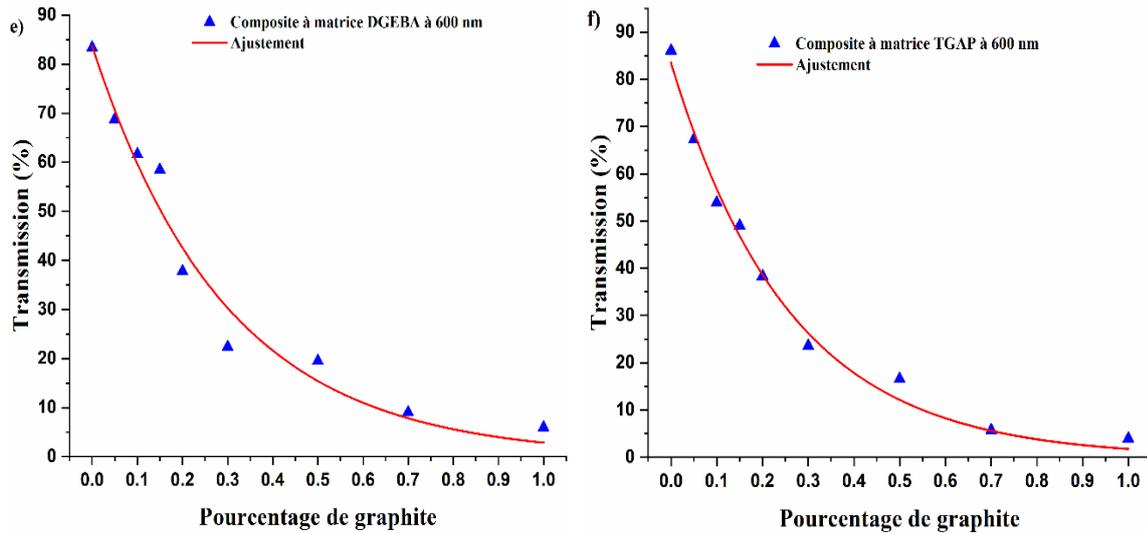


Figure.4.11 : Variation de la transmission à 380, 430 et 600 nm pour les composites à matrice DGEBA (a, c et e) et TGAP (b, d et f), en fonction des pourcentages de graphite.

Les variations de la transmission en fonction du graphite pour les trois longueurs d'onde, nous avons montré une diminution très rapide pour les faibles pourcentages et puis une quasi-stabilité de la transmission à partir de 0,7% de graphite. En effet, à 380 nm nous observons une diminution de 74% et 90% de transmission de ses valeurs initiales correspondent aux matrices DGEBA et TGAP, respectivement, avec 0.3% de graphite ajouté. Puis nous remarquons une quasi-stabilité de la transmission de l'ordre de 97% et 95% avec l'ajout 1% de graphite par rapport aux valeurs de transmission des matrices vierges TGAP et DGEBA, respectivement ; à 430 nm nous remarquons une diminution de 72% et 78% avec 0.3% de graphite ajouté et puis atteint 96% et 93% avec 1% de graphite par rapport à la transmission des matrices vierges TGAP et DGEBA, respectivement ; à 600 nm, nous avons observé le même aspect d'évolution de la transmission pour les deux composites noté pour $\lambda = 430$ nm. Pour les trois longueurs d'ondes, considérées, nous avons utilisé un modèle exponentiel décroissant (Eq.4.1) pour approcher la dépendance de la transmittance au pourcentage de graphite. Pour la longueur d'onde de 380 nm, nous n'avons pas considéré les valeurs à 0,15 et 0,2%, qui présentaient des valeurs singulièrement hautes, comparées au comportement global. Pour la longueur d'onde de 430 nm, seule la valeur à 0,15% a été exclue de l'ajustement. Déjà à ce niveau, nous remarquons que les singularités se produisent entre 0,1 et 0,3%, comme constaté auparavant au niveau des comportements thermomécaniques. Cela confirme que les constats précédents n'étaient pas fortuits mais reflétaient bien un comportement propre aux deux époxydes chargées avec du graphite.

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

$$T(\%) = T_0(\%) * e^{\left(\frac{-x}{x_c}\right)} \quad (\text{Eq.4.1})$$

où T_0 désigne la transmission de la matrice vierge à une longueur d'onde donnée et x_c le pourcentage critique correspondant à la transmission. Le tableau.4.3 regroupe les valeurs d'ajustement.

Tableau.4.3 : Les valeurs d'ajustement de l'évolution de la transmission en fonction du graphite.

	DGEBA		TGAP	
	T_0	x_c	T_0	x_c
380 nm	56.4 ± 4.9	0.14 ± 0.03	10.3 ± 1.3	0.2 ± 0.06
430 nm	71.8 ± 4.3	0.26 ± 0.03	44.5 ± 2.5	0.27 ± 0.03
600 nm	83.7 ± 4	0.29 ± 0.03	83.5 ± 2.2	0.26 ± 0.01

Sur la base des valeurs d'ajustement, nous avons remarqué une diminution significative de la transmission pour des pourcentages de graphite supérieurs à 0,25% de graphite.

A ce stade, l'effet le plus notable du graphite, se manifeste sur la réduction de la transmission des deux polymères, de l'ordre de 18% pour le DGEBA et de 22% pour le TGAP, avec l'incorporation de 0,05% de graphite. Cette réduction atteint 93% et 95% pour le DGEBA et de le TGAP respectivement, avec l'ajout de 1% de graphite.

4.5.2. Evolution de l'énergie du gap optique

Dans cette section, nous adopterons la même approche mathématique que celle avancée au chapitre précédent, sur l'équation de Tauc pour l'estimation de l'énergie de la bande interdite et sa nature (transition direct ou indirecte). La détermination de l'énergie du gap optique consiste à déterminer les coefficients d'absorption qui sont représentés dans la figure.4.12.

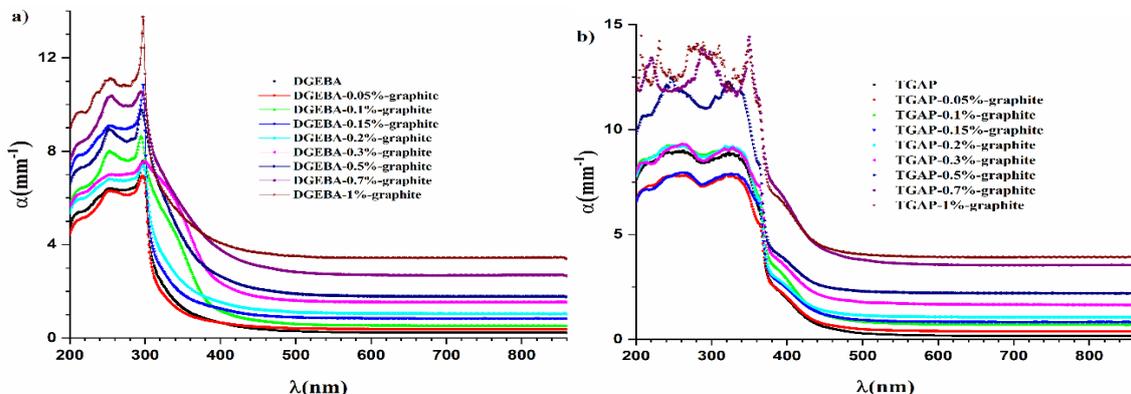


Figure.4.12 : Coefficients d'absorption des composites à matrice : (a) DGEBA et (b) TGAP.

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

De la même façon que pour les études précédentes (chapitre 3, section 3.5.2), nous avons tracé dans la figure.4.13 les variations $(\alpha h\nu)^2$ et $(\alpha h\nu)^{0.5}$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$), pour tous les échantillons des deux séries de composites.

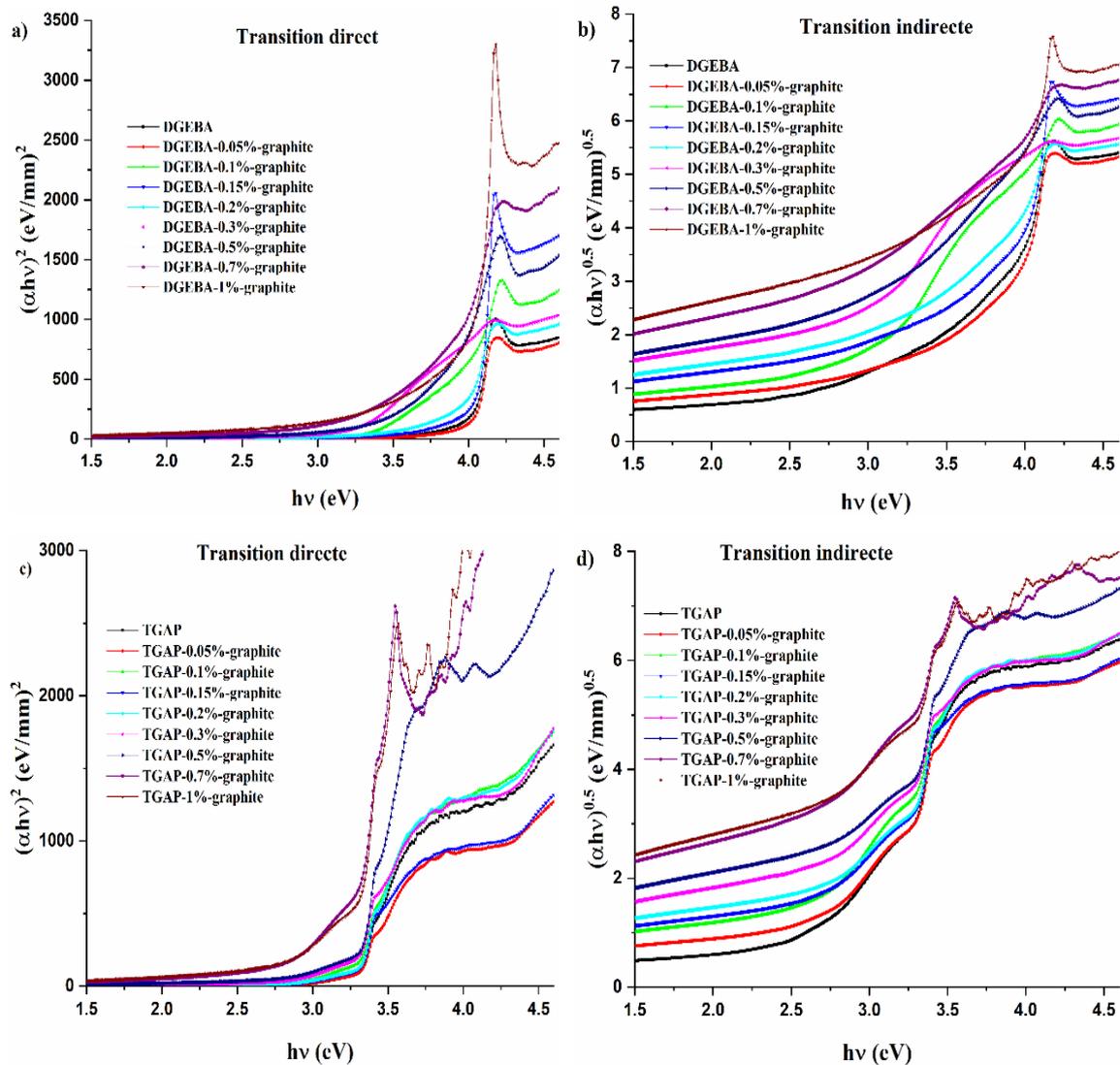


Figure.4.13 : Représentation de Tauc : la bande interdite directe et indirecte, a, b) pour les composites à matrice DGEBA et c, d) pour les composites à matrice TGAP.

Nous remarquons que la difficulté à identifier la nature du gap, rencontrée pour les matrices vierges reste toujours présente en utilisant l'approche de Tauc pour les composites. Donc, nous avons là aussi utilisé la forme logarithmique de l'équation de Tauc (figure.4.14.(a et c)), et ensuite sa différenciation comme le montre la figure.4.14.(b et d).

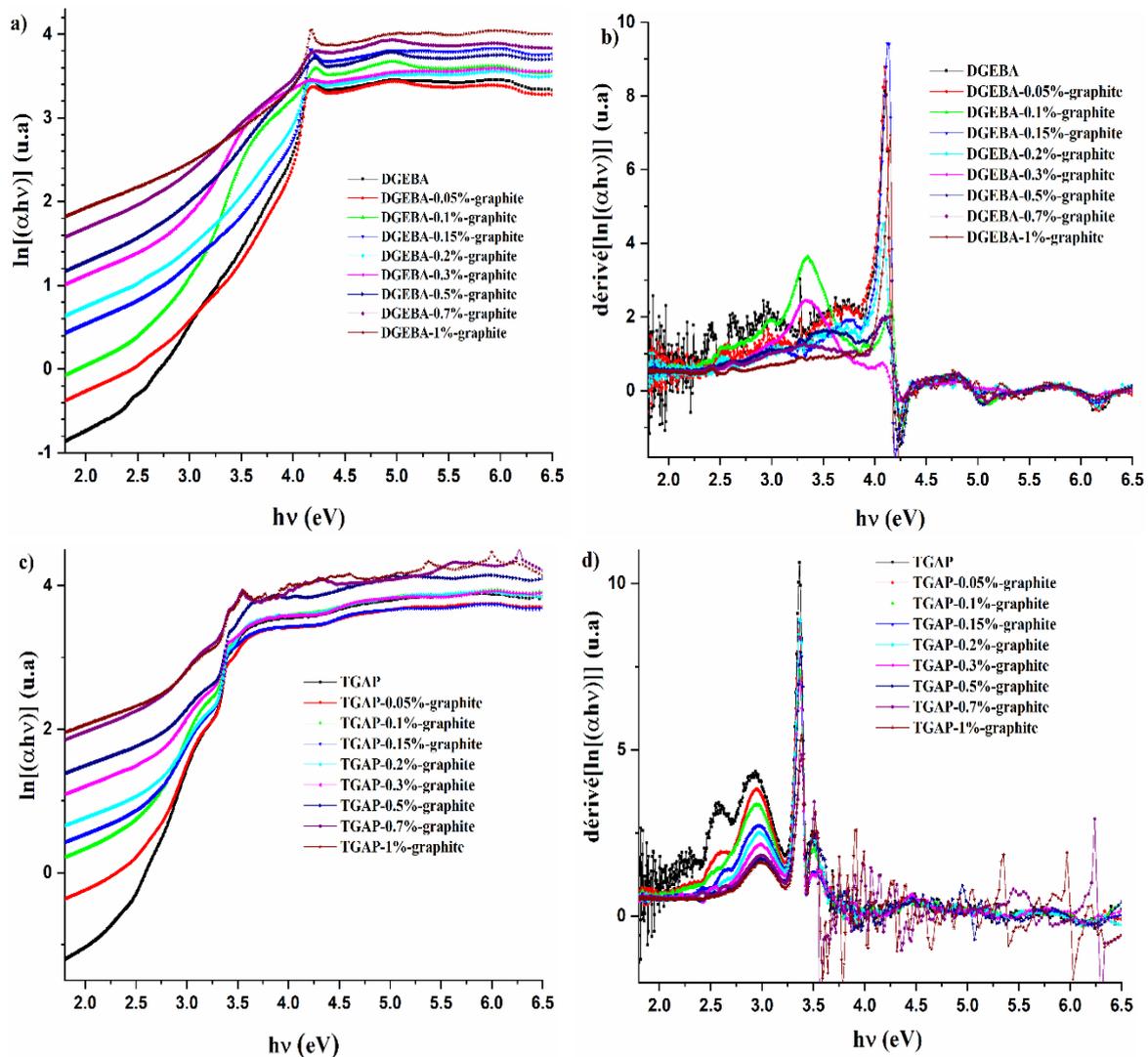


Figure.4.14 : $\ln(\alpha h\nu)$ et dérivée de $\ln(\alpha h\nu)$ en fonction ($h\nu$) pour les composites à matrice : DGEBA (a et b) et TGAP (c et d).

La figure.4.14(b) montre que tous les composites à matrice DGEBA présentent un seul extremum, ce qui indique que la transition est toujours directe dans le cas des composites à matrice DGEBA. Pour les composites à matrice TGAP, la figure.4.14(d) montre que leurs fonctions dérivées présentent deux pics très proches, ce qui indique que la transition est indirecte dans les composites de même que le polymère vierge TGAP. Cette identification de la nature du gap vient appuyer notre approche mathématique sur l'équation de Tauc. Nous pouvons donc estimer l'énergie de la bande interdite directement à partir des extremums des pics et par l'ajustement de la fonction dérivée par l'équation (Eq.3.5), comme le montre la figure.4.15. Tous les résultats extraits sont regroupés dans les deux tableaux 4.4 et 4.5.

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

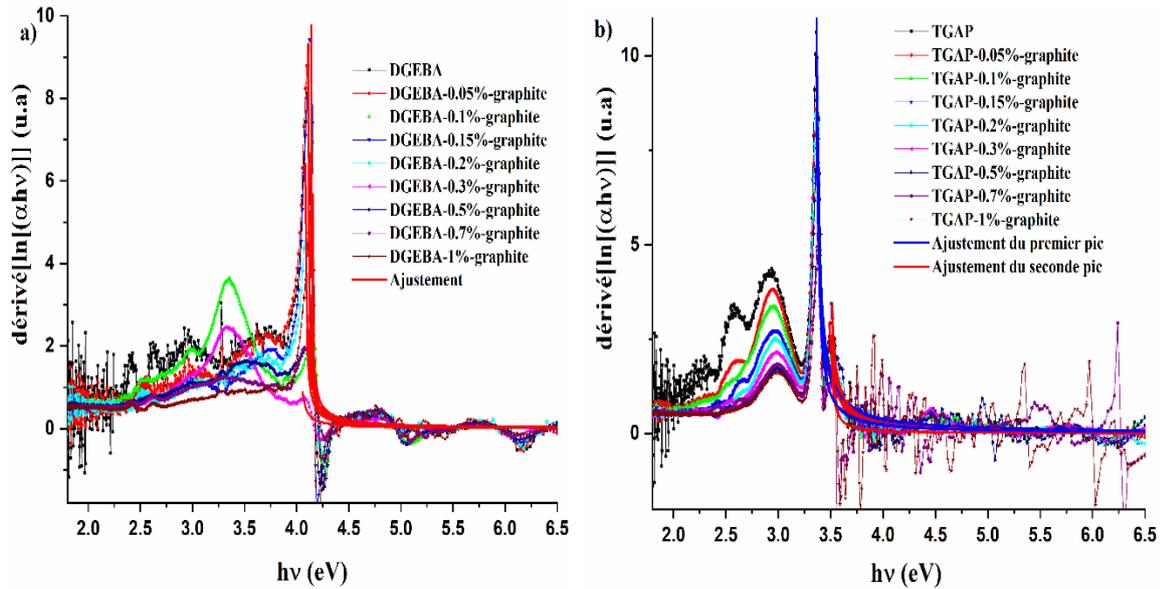


Figure.4.15 : Les ajustements de la fonction dérivé correspondants à : a) les composites à matrice DGEBA et b) les composites à matrice TGAP.

Tableau.4.4 : Les valeurs extraites pour les composites à matrice DGEBA.

DGEBA-x%-graphite	Par ajustement		Directement
	a	b (Eg (eV))	Extremum de pic (Eg) (eV)
0	0.082 ± 0.005	4.102 ± 0.002	4.098
0.05	0.064 ± 0.003	4.105 ± 0.001	4.112
0.1	0.049 ± 0.005	4.123 ± 0.001	4.139
0.15	0.06 ± 0.004	4.132 ± 0.001	4.125
0.2	0.077 ± 0.004	4.072 ± 0.001	4.084
0.3	0.034 ± 0.005	4.02 ± 0.005	4.098
0.5	0.053 ± 0.009	4.076 ± 0.001	4.098
0.7	0.047 ± 0.004	4.105 ± 0.001	4.14
1	0.038 ± 0.005	4.146 ± 0.001	4.152

Tableau.4.5 : Les valeurs extraites pour les composites à matrice TGAP.

TGAP-x%-graphite	Par ajustement					Directement (Extremum)				
	Premier pic		Seconde pic		E_phonon (meV)	Eg (eV)	Premier pic (eV)	Seconde pic (eV)	E_phonon (meV)	Eg (eV)
a1	b1	a2	b2							
0	0.26 ± 0.008	3.34 ± 0.001	0.16 ± 0.011	3.43 ± 0.004	44	3.387	3.365	3.488	61.5	3.427
0.05	0.24 ± 0.008	3.34 ± 0.001	0.14 ± 0.008	3.46 ± 0.003	60	3.4	3.365	3.517	76	3.441

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

0.1	0.23 8 ± 0.00 8	3.33 6 ± 0.00 1	0.14 8 ± 0.00 8	3.44 3 ± 0.00 4	53.5	3.38 9	3.365	3.507	71	3.43 6
0.15	0.22 1 ± 0.00 8	3.34 4 ± 0.00 1	0.13 4 ± 0.01 9	3.43 8 ± 0.00 9	47	3.39 1	3.365	3.521	78	3.44 3
0.2	0.26 ± 0.00 9	3.34 ± 0.00 1	0.16 8 ± 0.00 9	3.42 8 ± 0.00 3	44	3.38 4	3.365	3.487	61	3.42 6
0.3	0.15 8 ± 0.00 6	3.35 2 ± 0.00 1	0.12 9 ± 0.01 1	3.46 5 ± 0.00 1	56.5	3.40 8	3.365	3.547	91	3.45 6
0.5	0.25 1 ± 0.01 2	3.34 6 ± 0.00 1	0.15 7 ± 0.01 4	3.46 2 ± 0.00 5	58	3.40 4	3.374	3.557	91.5	3.46 6
0.7	0.15 1 ± 0.02 2	3.35 5 ± 0.00 2	0.04 1 ± 0.01 3	3.49 ± 0.00 1	67.5	3.42 3	3.383	3.507	62	3.44 5
1	0.14 ± 0.00 2	3.36 7 ± 0.00 2	0.03 5 ± 0.00 7	3.50 7 ± 0.00 1	70	3.43 7	3.383	3.517	67	3.45

D'après les valeurs extraites, nous avons constaté que l'incertitude est inférieure à 3 % pour les valeurs extraites directement des courbes comme celles déduites des ajustements, pour l'ensemble des échantillons des deux séries. Comme le montre les deux tableaux précédents, les valeurs que prend le coefficient a sont loin des valeurs 0.5 (transition directe) pour les composites à matrice DGEBA, et 2 (transition indirecte) pour les composites à matrice TGAP. Néanmoins, les rapports des exposants relatifs aux transitions directes et indirectes, correspondants au modèle de Tauc diffèrent de moins de 20% de ceux extraits à partir du modèle dérivé, comme le montre le tableau.4.6 ci-dessous.

Tableau.4.6 : Les rapports des exposants relatifs aux transitions.

Pourcentage de graphite	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3	0.5	0.7	1
Ecart entre $(n_{ind}/n_d)_{Tauc}$ et $(a_{ind}/a_d)_{fct-dérivée}$	20%	6.5%	20%	8%	15.5%	16%	18.5%	19%	8%

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

Ces résultats viennent soutenir l'intérêt de cette approche, comparée au modèle de Tauc, pour l'identification du type de la transition dans la bande interdite des matériaux amorphes. Il est toutefois important de tester ce modèle sur d'autres matériaux dont le type de transition est connu, afin tout d'abord de valider l'approche adoptée, puis lever le voile sur les écarts observés entre les exposants des deux modèles.

Indépendamment de la méthode d'estimation du gap optique, les variations observées au niveau des valeurs expérimentales sont liées aux incertitudes des mesures et non à un éventuel effet d'incorporation du graphite. Ce qui est attendu avec ses faibles pourcentages de renfort, qui ne changent pas radicalement la nature du matériau de base. Ils maintiennent donc les valeurs des gaps mais introduisent certainement des niveaux plus ou moins étendus, localisés dans la bande interdite.

4.6. Propriétés diélectriques des composites

De la même façon que pour les études précédentes, celle sur les propriétés diélectriques sera également menée avec toujours comme base de comparaison les polymères vierges.

4.6.1. Processus de relaxations

Les figures 4.16 et 4.17 présentent les variations de $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence et de la température, pour les composites à matrices DGEBA et TGAP respectivement.

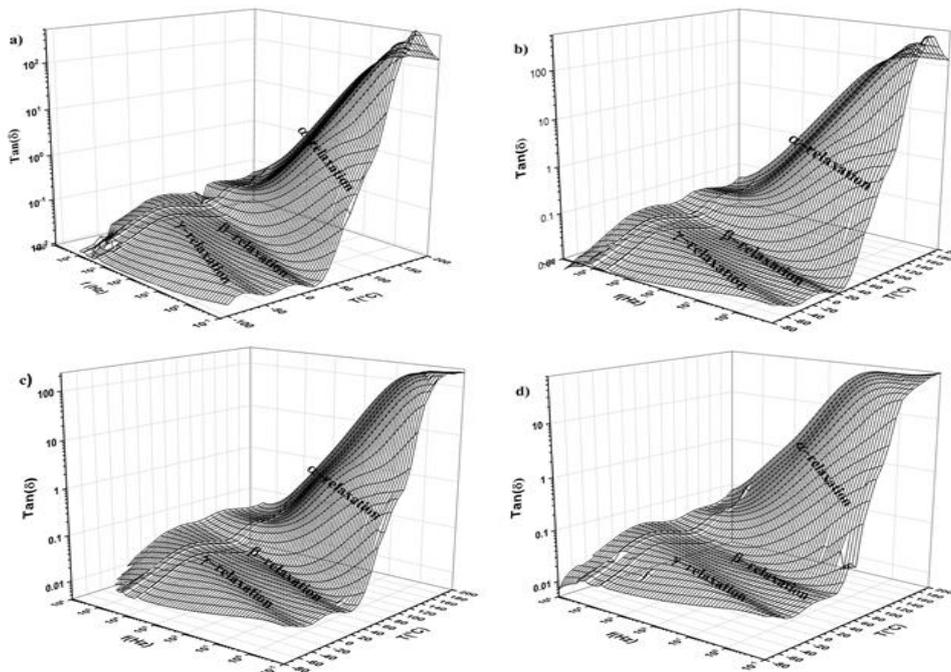


Figure.4.16 : Variation de $\tan(\delta)$ pour les composites à matrice DGEBA : (a) vierge, (b) à 0.05%, (c) à 0.2% et (d) à 1% de graphite.

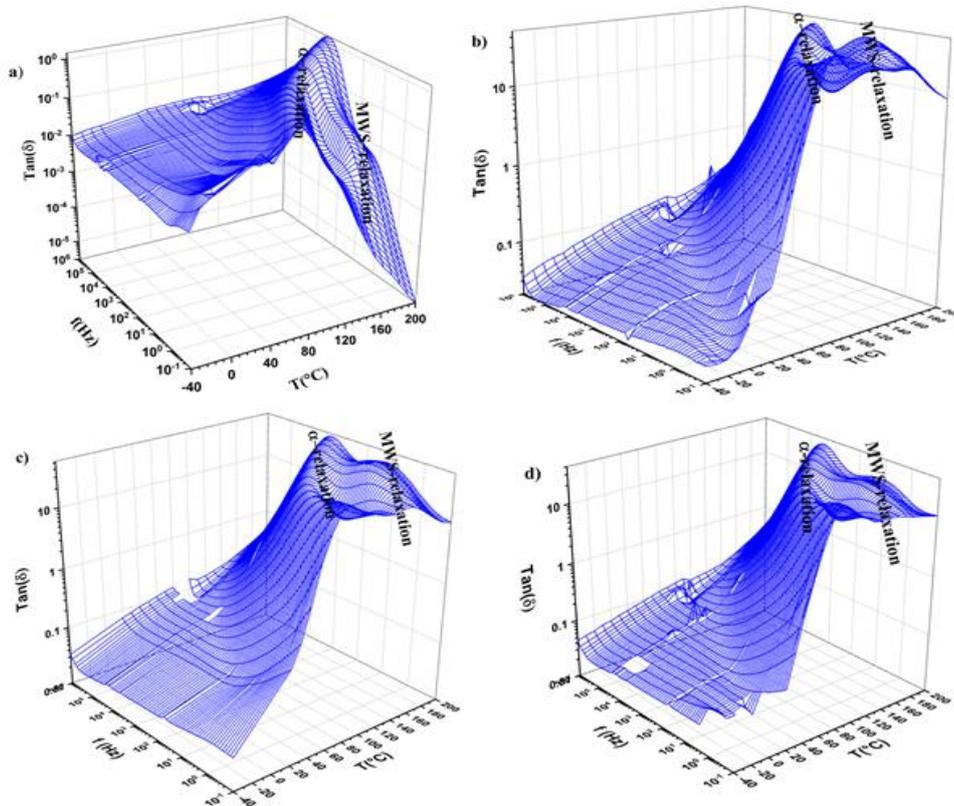


Figure.4.17 : Variation de $\tan(\delta)$ pour les composites à matrice TGAP : (a) vierge, (b) à 0.05%, (c) à 0.2% et (d) à 1% de graphite.

L'analyse de ces différentes courbes permet d'identifier clairement trois pics pour tous les composites à matrice DGEBA, qui sont associés aux relaxations γ , β et α . Dans le cas des échantillons de TGAP/graphite, seuls deux pics associés aux relaxations α et MWS, sont présents. Pour les composites à matrice DGEBA, aucune modification n'est observée sur l'évolution de $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence et de la température, avec l'ajout du graphite. A l'inverse, une augmentation de deux ordres de grandeur est observée dans l'évolution de $\tan(\delta)$ pour les composites à matrice TGAP, sous l'effet du graphite. Certaines études effectuées, ont expliqué que l'augmentation de $\tan(\delta)$ avec un renfort, provient de l'accumulation de charges aux interfaces entre la phase de la matrice et ce renfort [18-20]. Cette explication n'est probablement pas la seule cause possible, dans la mesure où les particules de graphite devraient introduire les mêmes interfaces au sein des deux polymères, qui pourraient ainsi être le siège d'accumulation de charges. Le fait de ne pas observer les relaxations interfaciales sur les spectres pourrait être dû à un recouvrement avec la relaxation α . Cela rappelle toute la complexité des phénomènes de relaxations qui peuvent avoir des causes multiples et qui peuvent être également masquées, voire inhibées, par d'autres

phénomènes. Ce résultat interpelle aussi car contrairement aux mesures thermomécaniques, l'effet notable du graphite est visible sur le TGAP et non sur le DGEBA. Un élément de réponse pourrait venir du nombre important d'interfaces au sein du TGAP, et faire écho à notre questionnement après l'analyse par DRX, sur la possible disparition des nanostructures localisées sous l'effet du graphite. L'importance des relaxations MWS semble plutôt montrer que les nanostructures étaient toujours présentes, mais juste masquées par le graphite (au niveau des diffractogrammes). L'effet combiné de ces deux types d'interfaces semble être à l'origine de cette augmentation de l'amplitude des relaxations observées.

4.6.2. Evolution de la permittivité réelle ϵ'

La figure 4.18 représente les évolutions de ϵ' en fonction de la fréquence à la température 140°C pour les deux séries de composites élaborées.

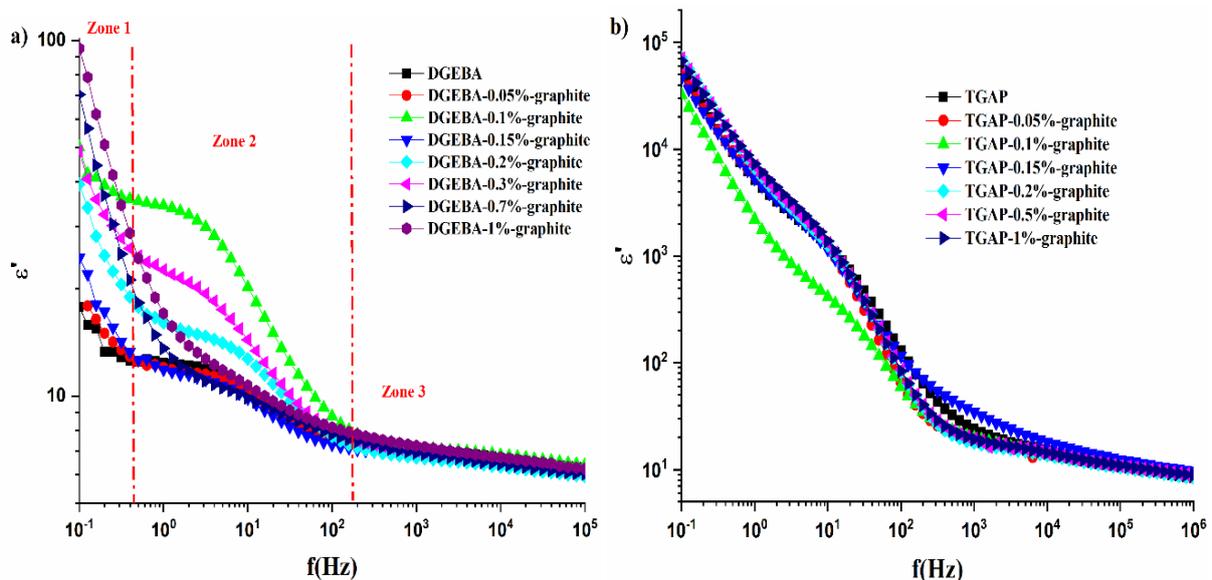


Figure.4.18 : L'évolution de la permittivité pour les composites à matrice : (a) TGAP et (b) DGEBA, à 140°C.

Dans toute la gamme de fréquences, il est observable que la permittivité des composites à matrice TGAP est indépendante de la quantité de graphite ajouté (figure 4.18.(b)). Ce n'est pas le cas des composites à matrice DGEBA, où l'effet du graphite se manifeste d'une manière différente selon la gamme de fréquence (figure 4.18.(a)). En effet, le graphite modifie la permittivité de la matrice DGEBA dans le domaine des fréquences basses et intermédiaires et n'a aucun effet pour les fréquences supérieures à 100 Hz.

Les figures 4.19.(a) et 4.19.(b) présentent l'évolution de la permittivité en fonction du graphite ajouté à 0.1 et 8 Hz, respectivement.

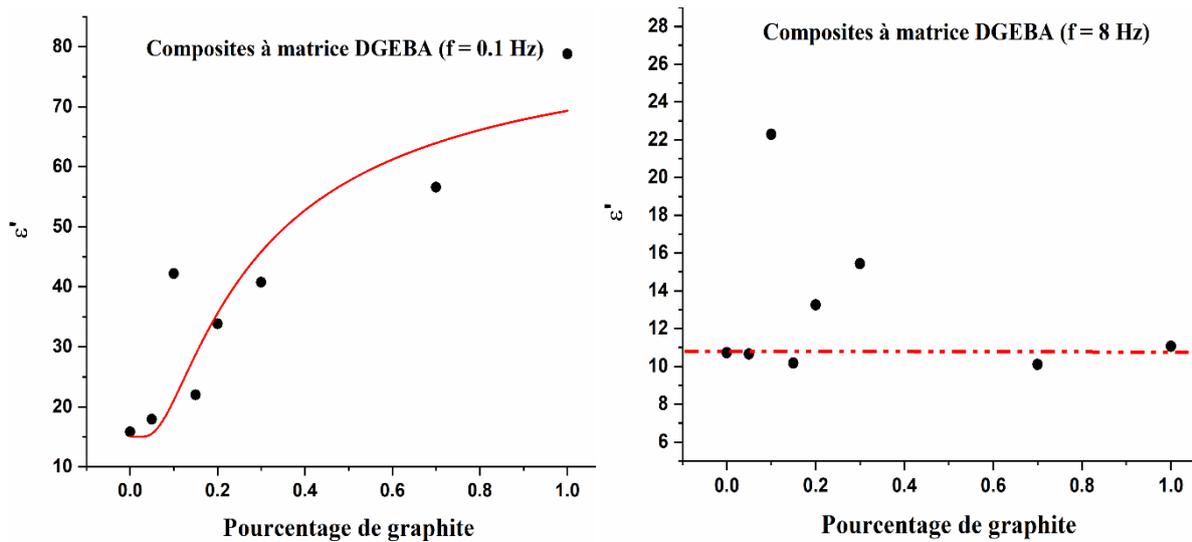


Figure.4.19 : L'évolution de la permittivité de la matrice DGEBA en fonction du graphite ajouté à 140°C : (a) 0.1 Hz et (b) 8 Hz.

À une fréquence 0.1 Hz, une augmentation exponentielle de la permittivité est observée à la suite de l'ajout du graphite (figure 4.19.(a)) ; de plus, aucune relaxation interfaciale n'est observée dans les composites à matrice DGEBA avec le graphite ajouté (figure.4.16). Ceci peut être expliqué par la libération des charges piégées dans les composites avec le graphite [21], ce que pourrait confirmer l'évolution de l'énergie d'activation de la relaxation α en fonction de la température.

À une fréquence 8 Hz (région intermédiaire) l'effet du graphite sur la permittivité n'a pas montré une variation considérable en fonction du pourcentage du graphite. Nous avons observé une augmentation de la permittivité par rapport à la matrice vierge, pour les composites à 0.1, 0.2 et 0.3% de graphite (Figure 4.19.(b)). Cette variation est sous l'effet de graphite sur la vibration des chaînes dans la matrice. En effet avec le graphite, on peut avoir une augmentation de la dépolarisation des chaînes. Ce résultat est similaire à un travail de Ayrat M. Dimiev et al [22].

4.6.3. Evolution de la conductivité

La figure 4.20 montre la variation de la conductivité des deux séries de composites à matrice DGEBA et TGAP respectivement en fonction de la fréquence.

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

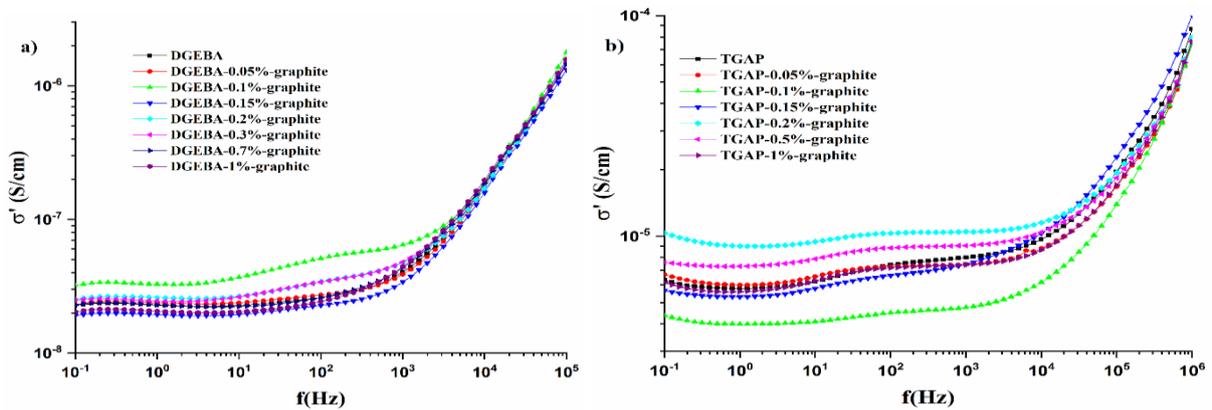


Figure.4.20 : L'évolution de la conductivité pour les composites à matrice : (a) TGAP et (b) DGEBA, à 140°C.

Comme le montre la figure 4.20, les conductivités des composites à matrice DGEBA et à matrice TGAP ne montrent pas une dépendance à la quantité du graphite ajouté pour les hautes fréquences. Cependant, une dépendance se manifeste pour les fréquences inférieures au kilohertz.

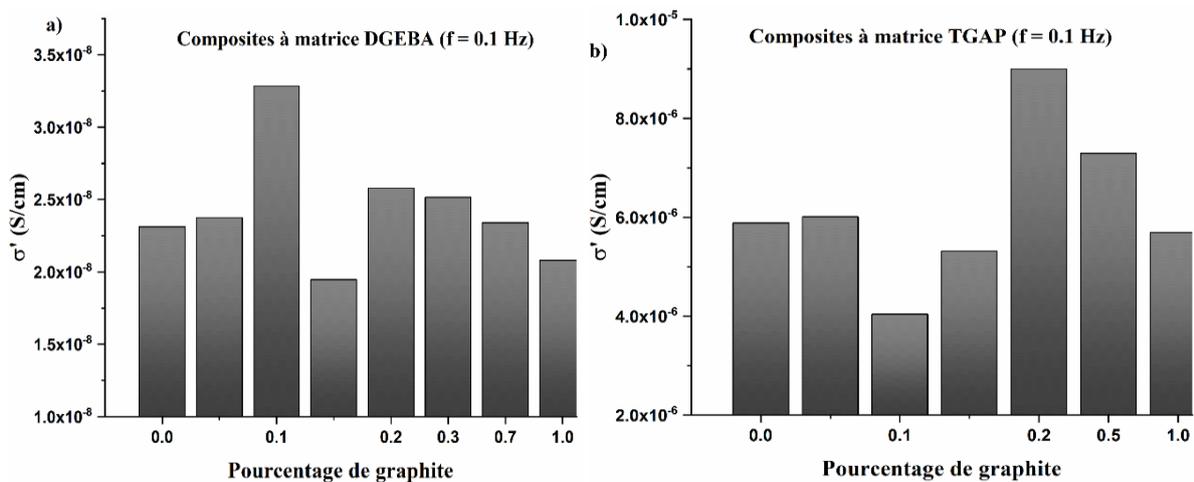


Figure.4.21 : L'évolution de la conductivité en fonction du graphite ajouté à 0.1 Hz : (a) composites à matrice DGEBA Hz et (b) composites à matrice TGAP.

L'effet du graphite sur la conductivité n'a pas montré une variation monotone en fonction du pourcentage du graphite. En effet, une singularité autour de 0.1% (figure 4.21.(a)) et 0.2% (figure 4.21.(b)) de graphite est notée pour les matrices DGEBA et TGAP, respectivement. A ces pourcentages, la conductivité a augmenté de 42% et de 50%, par rapport aux matrices DGEBA et TGAP vierges, respectivement. Au-delà de ces pourcentages de graphite, on peut avoir le phénomène d'accumulation de charge de graphite qui peut inverser l'effet de conduction sur les matrices vierges.

4.6.4. Evolution d'énergie d'activation

Les réponses diélectriques des composites ont été analysées en utilisant le formalisme de module électrique, et le modèle de Havriliak-Negammi a été considéré pour étudier la conductivité des différents échantillons. Afin d'identifier plus finement les processus des relaxations, nous avons estimé leurs énergies d'activation selon les modèles d'Arrhenius et Vogel-Flucher-Tammann.

4.6.4.1. Processus de relaxation

- **Les composites à matrice DGEBA :**

La figure.4.22 présente l'évolution de $\ln(\tau)$ en fonction de $1000/T$ pour le processus de relaxation γ . Les valeurs d'énergie d'activation extraites associées à cette relaxation pour chaque composite sont regroupées dans le tableau.4.7.

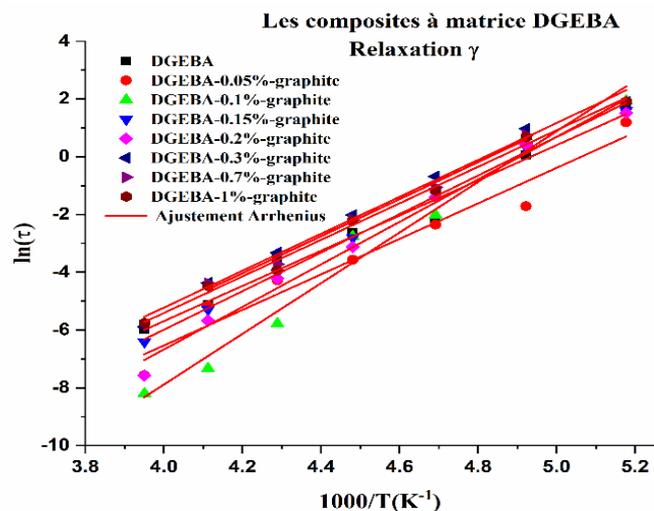


Figure.4.22 : L'évolution de $\ln(\tau)$ en fonction de $1000/T$ pour les relaxations γ dans les composites à matrice DGEBA avec leurs ajustements.

Nous remarquons que l'énergie associée à la relaxation γ ($E_a(\gamma)$) est relativement constante, excepté les cas des pourcentages de graphite, compris entre 0,1 et 0,2%. Pour ces taux de graphite, l'énergie d'activation associée à cette relaxation augmente, ce qui indique que les interactions entre le graphite et les entités moléculaires réduisent la mobilité des groupements latéraux [20].

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

La variation de $\ln(\tau)$ en fonction de $1000/T$ pour les températures aux voisinages de la température de transition vitreuse et au-delà, est représentée dans la figure.4.23. Les valeurs extraites de l'ajustement sont regroupées dans le tableau.4.7.

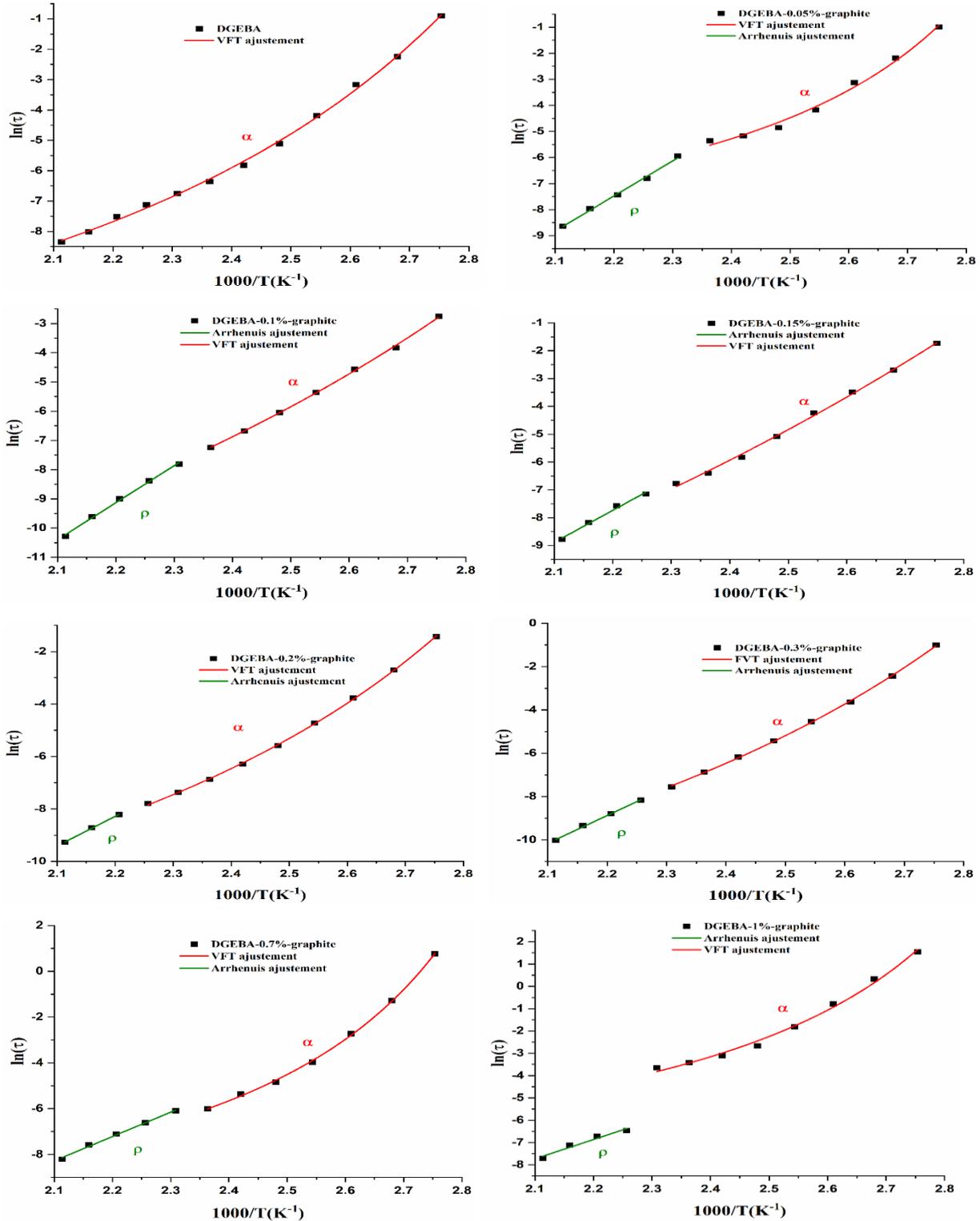


Figure.4.23 : L'évolution de $\ln(\tau)$ en fonction de $1000/T$ pour les relaxations α et ρ dans les composites à matrice DGEBA avec leurs ajustements.

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

La variation de $\ln(\tau)$ en fonction de $1000/T$ pour l'échantillon vierge, montre un comportement monotone qui peut être ajusté sur l'ensemble du domaine de température considéré par le modèle de Vogel-Flucher-Tammann. Dès l'incorporation de 0,05% de graphite, deux comportements de $\ln(\tau)$ en fonction de $1000/T$ se dessinent clairement. L'un est relié à la relaxation principale α due à la mobilité des chaînes principales, et peut être ajusté par un modèle VFT. Le second, ajusté par le modèle d'Arrhenius pour les températures plus élevées, est attribué à la libération des charges piégées aux interfaces, associé à relaxation ρ ou la polarisation interfaciale Maxwell-Wagner-Sillar (MWS) [21]. Si les énergies d'activation associées à la relaxation ρ , de l'ordre de 0.62 eV, semblent indépendantes du pourcentage de graphite, celles associées à la relaxation principale α varient de façon irrégulière avec le taux de graphite (cf. tableau.4.7).

Tableau.4.7 : Les énergies d'activations associés aux relaxations actives dans les composites à matrice DGEBA.

	DGEBA	DGEBA-0.05%-graphite	DGEBA-0.1%-graphite	DGEBA-0.15%-graphite	DGEBA-0.2%-graphite	DGEBA-0.3%-graphite	DGEBA-0.7%-graphite	DGEBA-1%-graphite
Relaxation γ (eV)	0.5	0.5	0.62	0.56	0.62	0.5	0.5	0.5
Relaxation α (eV)	1.39	1.43	1.19	1.08	1.53	1.55	1.73	1.44
Relaxation ρ (eV)	--	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62	0.62

Cette étude de la dispersion des temps de relaxation en fonction de la température a ainsi permis d'identifier la présence de relaxations interfaciales, là où les autres représentations ne le permettaient pas. Elle vient ainsi répondre à notre interrogation quant à l'absence de relaxations interfaciales pour les échantillons de DGEBA/graphite, contrairement au TGAP, alors que les deux polymères étaient chargés avec le même élément et aux mêmes proportions.

- **Les composites à matrice TGAP :**

D'après les résultats thermomécanique et optique, nous avons montré que l'adjonction de graphite au matrice TGAP n'a aucun effet remarquable avec les faibles pourcentages. De plus l'augmentation observé dans l'évolution de la perte diélectrique avec le graphite qui est dû à l'accumulation de charge, donc nous nous intéressons d'étudier l'effet sur fortes charges

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

ajoutées à la matrice TGAP (0.5 et 1%) sur les processus des relaxations. Sur la figure.4.24, nous présentons les variations $\ln(\tau)$ en fonction de $1000/T$ pour les trois relaxations actives dans les composites à matrice TGAP. Les variations de $\ln(\tau)$ ont été ajustées théoriquement au moyen de la loi d'Arrhenius et Vogel-Flucher-Tammann. Les énergies d'activation des différents processus de relaxations des composites sont regroupées dans le tableau.4.8.

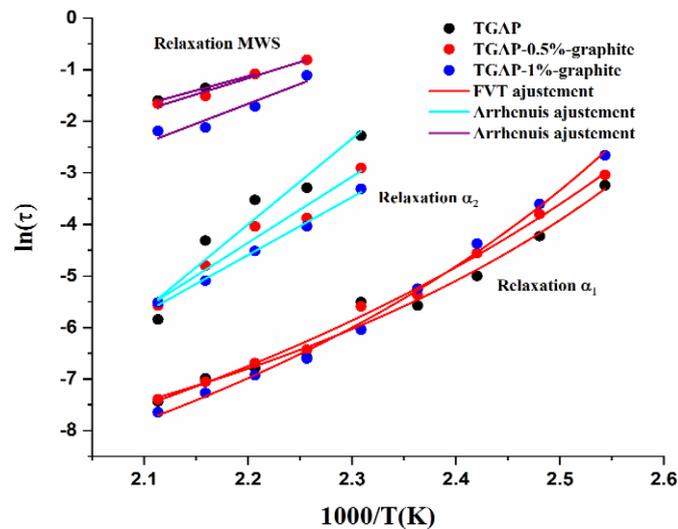


Figure.4.24 : L'évolution de $\ln(\tau)$ en fonction de $1000/T$ pour les relaxations : α_1 , α_2 et MWS dans les composites à matrice TGAP avec leurs ajustements.

Contrairement au cas du DGEBA, où les distributions des temps de relaxations se distinguaient par le type de comportement (Arrhenius ou VFT) et par la gamme de température d'activation, ici nous observons un comportement proche pour les trois relaxations (modèle de VFT dans une même gamme de température). Les trois relaxations se distinguent donc principalement par les valeurs des temps de relaxation et par leur dispersion.

Tableau.4.8 : Les énergies d'activations associés aux relaxations actives dans les composites à matrice TGAP.

Pourcentage de graphite	0	0.5	1
Relaxation α_1 (eV)	1.32	1.21	1.51
Relaxation α_2 (eV)	1.24	0.63	0.63
Relaxation MWS (eV)	0.43	0.5	0.62

Nous remarquons que l'ajout du graphite dans la matrice TGAP a une évolution quasi-stabilité de la valeur d'énergie d'activation associée à α_1 (longues chaînes) et une diminution importante pour les valeurs d'énergie associée à la relaxation α_2 (courtes chaînes). Ce résultat est bon accord avec les résultats observation avec la mesure thermomécanique DMTA pour

les vibrations des chaînes ou le graphite augmente la température de transition correspondante au relaxation α_2 (réduction de la mobilité des courtes chaînes) et garde la température associée au relaxation α_1 [23]. Cependant, nous avons montré une augmentation d'énergie d'activation associée à la relaxation MWS avec le graphite. Cette augmentation peut être liée à la présence des nanostructures au milieu des courtes chaînes dans la matrice TGAP.

4.6.4.2. Processus de conduction

Les variations de $\ln(\sigma_{dc})$ en fonction de $1000/T$ pour les deux séries de composites à matrice DGEBA et TGAP sont représentées dans la figure.4.25.

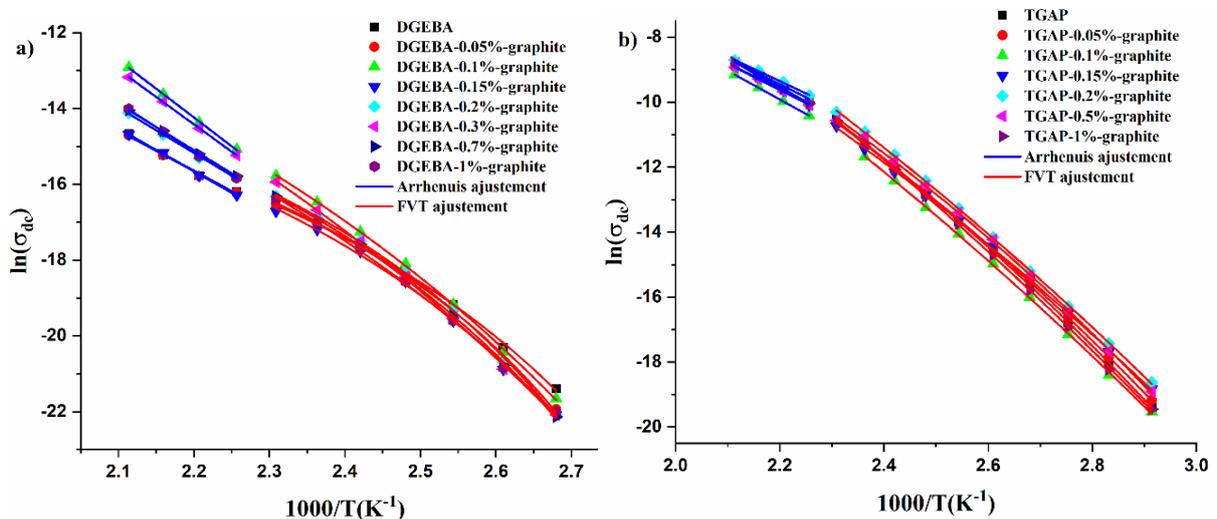


Figure.4.25 : L'évolution de $\ln(\sigma_{dc})$ en fonction de $1000/T$ pour les composites à matrice : (a) DGEBA et (b) TGAP.

Dans la gamme de températures comprise entre 130 °C et 160 °C, nous avons remarqué que la variation de $\ln(\sigma_{dc})$ en fonction de $1000/T$ pour les différents composites, était similaire à celles des matrices vierges. En effet, nous avons observé un comportement non linéaire traduisant un mécanisme de conduction lié aux mouvements des chaînes, qui a été approché par le modèle de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT). Pour les températures comprises entre 170 °C et 200 °C, nous avons observé un comportement linéaire, similaire pour tous les échantillons, relié à la conduction ionique que nous avons ajusté par l'équation de Arrhenius. Les valeurs extraites des ajustements sont regroupées dans les tableaux 4.9 et 4.10 pour les composites à matrice DGEBA et à matrice TGAP, respectivement.

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

Tableau.4.9 : Les énergies d'activations associées aux relaxations actives dans les composites à matrice DGEBA.

	T (°C)	DGEBA	DGEBA-0.05%-graphite	DGEBA-0.1%-graphite	DGEBA-0.15%-graphite	DGEBA-0.2%-graphite	DGEBA-0.3%-graphite	DGEBA-0.7%-graphite	DGEBA-1%-graphite
Modèle de VFT	130	1.06eV	1.17eV	1.34eV	1.19eV	1.25eV	1.42eV	1.28eV	1.28eV
	140	0.94eV	1.01eV	1.24eV	1.06eV	1.09eV	1.33eV	1.14eV	1.18eV
	150	0.84eV	0.89eV	1.16eV	0.91eV	0.96eV	1.26eV	1.02eV	1.09eV
	160	0.76eV	0.79eV	1.09eV	0.85eV	0.86eV	1.19eV	0.93eV	1.02eV
Loid'Arrhenius	160-200	0.62eV	0.62eV	0.62eV	0.62eV	0.62eV	0.62eV	0.62eV	0.62eV

Tableau.4.10 : Les énergies d'activations associées aux relaxations actives dans les composites à matrice TGAP.

	T (°C)	TGAP	TGAP-0.05%-graphite	TGAP-0.1%-graphite	TGAP-0.15%-graphite	TGAP-0.2%-graphite	TGAP-0.5%-graphite	TGAP-1%-graphite
Modèle de VFT	130	1.16eV	1.13eV	1.17eV	1.08eV	1.13eV	1.11eV	1.21eV
	140	1.13eV	1.09eV	1.14eV	1.05eV	1.11eV	1.07eV	1.18eV
	150	1.09eV	1.06eV	1.12eV	1.02eV	1.08eV	1.03eV	1.15eV
	160	1.06eV	1.03eV	1.10eV	0.99eV	1.06eV	1.01eV	1.13eV
Loid'Arrhenius	160-200	0.62eV	0.62eV	0.62eV	0.62eV	0.62eV	0.62eV	0.62eV

L'énergie d'activation liée à la conduction ionique des deux séries de composites à matrice DGEBA et TGAP montre une similitude de comportement vis-à-vis de ce mode de conduction, entre les deux époxydes, indépendamment de la charge de graphite incorporée. Ce résultat indique que le graphite n'a aucun effet sur le mécanisme de conduction ionique sur les deux matrices. En revanche, une augmentation de près de 30% de l'énergie liée au mouvement des chaînes dans la matrice DGEBA accompagne l'ajout du graphite. Dans le cas du TGAP, on remarque une relative stabilité de cette énergie. Cette différence de comportement entre les deux polymères peut s'expliquer par la réduction des mobilités des chaînes dans la matrice DGEBA avec le graphite [24]. Ce résultat est en accord avec celui obtenu lors de la caractérisation thermomécanique par DMTA, concernant l'évolution du module de stockage des échantillons DGEBA/graphite avec le taux de graphite.

4.7. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que le graphite influence sur les propriétés physiques des deux matrices polymères DGEBA et TGAP de manières différentes.

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

Du point de vue thermomécanique, les valeurs du module de stockage des échantillons de TGAP/graphite, n'ont montré aucune variation (au regard des incertitudes de mesures), aux pourcentages considérés (0,05 à 1%). A l'inverse, l'incorporation du graphite au sein du polymère DGEBA, améliorait la rigidité mécanique des échantillons de près de 50%, pour des pourcentages en masse de graphite compris entre 0.1% et 0.3%. Ce constat ne peut être expliqué par une amélioration du degré de réticulation, dans la mesure où celui-ci était déjà optimisé pour le polymère vierge. C'est davantage lié à la densification du réseau réticulé, qui est moindre que dans le cas du TGAP qui possède une fonction époxyde supplémentaire (comparé au DGEBA). Ce qui semble confirmer le comportement du facteur de perte mécanique ($\tan \delta$), qui montre un transfert de la relaxation α_2 (associée aux courtes chaînes) vers la relaxation α_1 (associée aux longues chaînes).

D'un point de vue optique, l'ajout du graphite, s'il ne produit pas de changements sur les valeurs du gap optique, il introduit certainement des niveaux plus ou moins étendus, localisés dans la bande interdite. Cela semble davantage affecter le TGAP, avec l'apparition de pics d'absorption plus résolus et décalés, dans la région de l'UV pour les forts pourcentages de graphite (0,7 et 1%). L'effet le plus notable du graphite, se manifeste sur la réduction de la transmission des deux polymères, de l'ordre de 26% pour le DGEBA et de 37% pour le TGAP, avec l'incorporation de 0,1% de graphite seulement. Au caractère anti-UV présenté par les deux polymères, on peut rajouter celui d'atténuation des radiations visibles avec l'adjonction du graphite.

Enfin, s'agissant des propriétés diélectriques, la différence de comportement entre les échantillons de TGAP/graphite et de DGEBA/graphite, s'est manifestée sur les types de relaxation et sur les énergies d'activations et les temps de relaxations qui leurs sont associés.

Les énergies d'activation liées à la conduction ionique étaient comparables, signe d'une similitude de comportement vis-à-vis de ce mode de conduction, pour ces deux époxydes, indépendamment de la charge de graphite incorporée. En revanche, l'ajout du graphite dans la matrice DGEBA s'accompagne d'une augmentation de l'ordre de 30% de l'énergie d'activation liée au mouvement des chaînes, alors que cette énergie reste relativement stable pour les échantillons de TGAP/graphite. Cette différence de comportement est trouvée en accord avec les résultats thermomécaniques.

L'étude de la dispersion des temps de relaxation en fonction de la température a permis d'identifier la présence de relaxations interfaciales pour le DGEBA/graphite. Celles-ci étaient complètement masquées par les relaxations α , dans les représentations de la permittivité ou du

Chapitre 4 : Etude des composites : l'effet de graphite sur les propriétés des matrices polymères

module. Pour ces composites, les distributions des temps caractéristiques des deux relaxations observées, se distinguaient par le type de comportement (Arrhenius ou VFT) et par la gamme de température d'activation. Dans le cas du TGAP/graphite, les trois relaxations observées ont montré un comportement similaire, même modèle VFT dans une même gamme de température, mais se distinguaient par les valeurs médianes des temps de relaxation et par leur dispersion.

Références

- [1] A. Lavoratti, A. J. Zattera, and S. C. Amico, “Mechanical and dynamic-mechanical properties of silane-treated graphite nanoplatelet/epoxy composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, no. 45, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1002/app.46724.
- [2] R. Aradhana, S. Mohanty, and S. K. Nayak, “Comparison of mechanical, electrical and thermal properties in graphene oxide and reduced graphene oxide filled epoxy nanocomposite adhesives,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 141, pp. 109–123, 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.03.005.
- [3] A. Yasmin and I. M. Daniel, “Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, no. 24, pp. 8211–8219, 2004, doi: 10.1016/j.polymer.2004.09.054.
- [4] C. O. Silva, G. G. Silva, P. M. Ajayan, and B. G. Soares, “Long-term behavior of epoxy / graphene-based composites determined by dynamic mechanical analysis,” pp. 6407–6419, 2015, doi: 10.1007/s10853-015-9193-8.
- [5] F. Wang, L. T. Drzal, Y. Qin, and Z. Huang, “Mechanical properties and thermal conductivity of graphene nanoplatelet/epoxy composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 3, pp. 1082–1093, 2015, doi: 10.1007/s10853-014-8665-6.
- [6] S. Chandrasekaran, C. Seidel, and K. Schulte, “Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties,” *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 12, pp. 3878–3888, 2013, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.10.008.
- [7] C. Bao, Y. Guo, L. Song, Y. Kan, X. Qian, and Y. Hu, “In situ preparation of functionalized graphene oxide/epoxy nanocomposites with effective reinforcements,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 35, pp. 13290–13298, 2011, doi: 10.1039/c1jm11434d.
- [8] I. Zaman *et al.*, “Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 7, pp. 1603–1611, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.02.003.
- [9] M. Naebe *et al.*, “Mechanical Property and Structure of Covalent Functionalised Graphene/Epoxy Nanocomposites,” *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 1–7, 2014, doi: 10.1038/srep04375.
- [10] D. K. Chouhan *et al.*, “Laponite-graphene oxide hybrid particulate filler enhances mechanical properties of cross-linked epoxy,” *J. Polym. Res.*, vol. 25, no. 2, 2018, doi: 10.1007/s10965-018-1461-2.

- [11] O. Gallot-Lavallée, H. Guermazi, N. Fourati, C. Zerrouki, and W. Jilani, "Optical, Dielectric Properties and Energy Storage Efficiency of ZnO/Epoxy Nanocomposites," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 0, no. 0, p. 0, 2019, doi: 10.1007/s10904-018-1016-3.
- [12] A. Bouzidi, K. Omri, W. Jilani, H. Guermazi, and I. S. Yahia, "Influence of TiO₂ Incorporation on the Microstructure, Optical, and Dielectric Properties of TiO₂/Epoxy Composites," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 28, no. 3, pp. 1114–1126, 2018, doi: 10.1007/s10904-017-0772-9.
- [13] I. S. Yahia *et al.*, "Design of smart optical sensor using polyvinyl alcohol/Fluorescein sodium salt: Laser filters and optical limiting effect," *J. Mol. Struct.*, vol. 1156, pp. 492–500, 2018, doi: 10.1016/j.molstruc.2017.12.008.
- [14] A. Bouzidi, K. Omri, L. El Mir, and H. Guermazi, "Preparation, structural and optical investigations of ITO nanopowder and ITO/epoxy nanocomposites," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 39, pp. 536–543, 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2015.04.051.
- [15] K. S. Hemalatha, K. Rukmani, N. Suriyamurthy, and B. M. Nagabhushana, "Synthesis, characterization and optical properties of hybrid PVA-ZnO nanocomposite: A composition dependent study," *Mater. Res. Bull.*, vol. 51, pp. 438–446, 2014, doi: 10.1016/j.materresbull.2013.12.055.
- [16] H. Guermazi, I. S. Yahia, A. Bouzidi, W. Jilani, and K. Omri, "Effect of the different concentrations of ZnO:Mn incorporation on the microstructure and dielectric properties of epoxy nanocomposites," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 7, pp. 5908–5917, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-8563-9.
- [17] G. A. Evingür and Ö. Pekcan, "Optical energy band gap of PAAm-GO composites," *Compos. Struct.*, vol. 183, no. 1, pp. 212–215, 2018, doi: 10.1016/j.compstruct.2017.02.058.
- [18] A. Sylvestre, "Apport de la spectroscopie diélectrique basse fréquence dans l'analyse de matériaux isolants à forte permittivité To cite this version : HAL Id : tel-00651493 Présenté par Alain SYLVESTRE Apport de la spectroscopie diélectrique basse fréquence dans l' ," 2011.
- [19] E. Tuncer, "Signs of low frequency dispersions in disordered binary dielectric mixtures (fifty-fifty)," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 3, pp. 334–342, 2004, doi: 10.1088/0022-3727/37/3/004.
- [20] E. Koufakis, G. N. Mathioudakis, A. C. Patsidis, and G. C. Psarras, "ZnTiO₃/epoxy

- resin nanocomposites: Development, dielectric behaviour and functionality,” *Polym. Test.*, vol. 77, no. December 2018, 2019, doi: 10.1016/j.polymertesting.2019.04.017.
- [21] F. Namouchi, W. Jilani, and H. Guermazi, “Thermally stimulated depolarization current and dielectric spectroscopy used to study dipolar relaxations and trap level distribution in PMMA polymer,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 427, pp. 76–82, 2015, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.07.004.
- [22] A. M. Dimiev, A. Surnova, I. Lounev, and A. Khannanov, “Intrinsic Insertion Limits of Graphene Oxide into Epoxy Resin and the Dielectric Behavior of Composites Comprising Truly 2D Structures,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 6, pp. 3461–3468, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b07450.
- [23] K. A. Masser *et al.*, “Relating structure and chain dynamics to ballistic performance in transparent epoxy networks exhibiting nanometer scale heterogeneity,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 58, pp. 96–106, 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2014.12.027.
- [24] S. I. Hussein, A. M. Abd-Elnaiem, T. B. Asafa, and H. I. Jaafar, “Effect of incorporation of conductive fillers on mechanical properties and thermal conductivity of epoxy resin composite,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 124, no. 7, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1007/s00339-018-1890-0.

Conclusion générale

Les travaux menés au cours de cette thèse sont orientés vers la réalisation et la caractérisation de deux matériaux composites à base de polymères thermodurcissables. Le type de résine polymère et du renfort, principalement carboné, ont été abordés de façon succincte au niveau du premier chapitre, dédié à l'état de l'art. Loin d'être exhaustive, cette recherche bibliographique nous a permis de nous situer et d'affiner notre choix selon des critères de coûts et de facilité de mise en œuvre. Dans un premier temps, nous avons opté pour deux résines polymères comme matrices : le Triglycidyl-p-aminophenol (TGAP) qui possède trois fonctions époxy et le Bisphenol A Diglycidyl ether (DGEBA) qui en possède deux. Le choix de cette dernière résine, l'une des plus étudiées au monde, s'imposait naturellement, du fait que nous l'avions déjà considérée lors d'études antérieures, dans des configurations différentes. La seconde a été retenue afin de pouvoir étudier l'effet du nombre de fonctions époxydes dans le monomère, sur les propriétés du matériau polymère final, après durcissement avec un même agent réticulant. Cette étude comparée a été menée en utilisant plusieurs techniques de caractérisation physiques et physico-chimiques (FTIR, ATG, DSC, DMTA, spectroscopie UV-Vis et spectroscopie d'impédance). Une présentation succincte de l'ensemble de ces techniques a fait l'objet du chapitre 2.

Le chapitre trois rassemble l'ensemble des résultats de cette étude comparée, avec comme objectif, celui de mettre en évidence de possibles différences en termes de propriétés, attribuée au nombre de fonctions époxy.

Une première différence entre les deux polymères a effectivement été mise en évidence par diffraction X, au niveau des propriétés structurales. Tous deux amorphes, comme l'indiquent leurs indicatrices de diffusion, le spectre du TGAP a toutefois présenté des pics de diffraction qui viennent se superposer à la partie diffuse, révélant la présence de nanostructures localisées au sein de la matrice.

Quant aux mesures de spectroscopie UV-Vis, elles ont montré une relative similitude entre les deux polymères, pour les longueurs d'ondes inférieures à 300 nm avec une transmission nulle, ainsi que pour les longueurs d'onde supérieures à 500 nm avec une transmission élevée (de l'ordre de 82% pour le DGEBA et 86% pour le TGAP). Dans le domaine de l'UV proche du visible en revanche, nous avons observé une différence de comportement avec une transmission à 380 nm très faible pour le TGAP (de l'ordre de 12%) comparée à celle du DGEBA (environ 54 %). Cette faible transmission pour le TGAP est également observée dans

Conclusion générale

la zone violet-bleu, où elle est de l'ordre de 35% à 420 nm, contre 68% pour le DGEBA à la même longueur d'onde. Cette particularité, associée à une bonne rigidité mécanique, ferait du TGAP, un bon candidat en tant que film de protection des écrans et fenêtres associant le caractère anti-UV et anti-lumière bleue.

Dans cette même partie, nous avons mis à profit les mesures optiques pour essayer de lever une partie l'indétermination associée au gap optique, quant à la nature des transitions directe ou indirecte. En effet, il est courant de voir dans des publications consacrées aux polymères, des mesures optiques présentées avec les deux transitions possibles, sans pour autant trancher en faveur de l'une ou l'autre. Nous avons ainsi montré qu'à la différence de l'approche utilisant la relation de Tauc, celle que nous avons privilégiée, à savoir une approche dérivée, s'est révélée plus appropriée. Elle nous a ainsi permis de discriminer les deux transitions, directe pour le DGEBA et indirecte pour le TGAP. En outre, elle a permis de mettre en évidence certaines singularités à des énergies inférieures à la valeur du gap optique, difficiles voire impossibles à observer sur les spectres originaux. Dans le cas du polymère TGAP par exemple, nous avons observé des pics à 2,59 eV et 2,93 eV, qui indiquent que des transitions optiques localisées peuvent avoir lieu dans ce polymère, comme il est le cas pour les semi-conducteurs pour lesquels des défauts localisés peuvent introduire des niveaux d'énergie dans la bande interdite. L'existence de nanostructures au sein de la matrice amorphe du TGAP, tel que révélé par les mesures DRX, est probablement à l'origine de ces transitions optiques localisées et de l'absorption dans la région violet-bleu (380-490 nm).

Quant aux mesures diélectriques, elles ont été effectuées dans une gamme de fréquence de 10^{-1} Hz à 10^6 Hz, à des températures allant de -70°C à 200°C . En utilisant des représentations de module électrique, de permittivité et de conductivité, nous avons mis en évidence différentes relaxations : γ , β et α_1 dans le cas du polymère DGEBA, et α_1 , α_2 et MWS dans le polymère TGAP. Nous avons constaté que le comportement diélectrique des deux polymères pouvait être décrit par le modèle de Havriliak-Negami. Conformément aux ajustements théoriques effectués selon ce modèle, du module électrique pour le polymère DGEBA et de la conductivité pour le polymère TGAP, nous avons déterminé les temps de relaxation et les énergies d'activation pour chacune des relaxations observées. La loi d'Arrhenius et le modèle VFT nous ont permis de modéliser la dispersion des temps de relaxation selon la température. Nous avons également montré que la variation de la conductivité σ_{dc} en fonction de la température pouvait suivre la loi Arrhenius ou bien le modèle VFT, selon la gamme de température considérée.

Conclusion générale

Après cette étude comparée, nous avons cherché à pousser davantage nos investigations sur ces deux polymères, en examinant l'effet potentiel de l'ajout du graphite comme charge. Si le choix du graphite s'est imposé, notamment pour sa stabilité et son prix de revient, comme discuté au chapitre 1, son taux d'incorporation n'a pas été évident. Nous avons en fin de compte opté pour des pourcentages au-dessous des seuils de percolation en nous limitant à une valeur maximale de 1%. Ce choix a été motivé par deux raisons ; *i*) la première est liée au nombre important d'études portant sur des composites avec des taux d'incorporation atteignant les seuils de percolations, auxquelles notre apport n'aurait pas été significatif ; *ii*) la seconde est liée au fait que nous cherchions à avoir des informations sur les différences entre deux polymères sous l'effet d'une charge sans arriver au niveau où les propriétés de la charge prennent plus d'importance que celle de la matrice. Les résultats de cette étude font l'objet du chapitre 4, où nous avons montré qu'aux pourcentages considérés (0,05 à 1%), l'effet du graphite sur les propriétés physiques des deux matrices polymères DGEBA et TGAP se manifestait différemment.

Du point de vue thermomécanique, les valeurs du module de stockage des échantillons de TGAP/graphite, n'ont montré aucune variation. A l'inverse, l'incorporation du graphite au sein du polymère DGEBA, améliorerait la rigidité mécanique des échantillons de près de 50%, pour des pourcentages en masse de graphite compris entre 0.1% et 0.3%. Nous avons attribué cette augmentation à la densification du réseau réticulé, ce qui était en phase avec le comportement du facteur de perte mécanique ($\tan \delta$), qui a montré un transfert de la relaxation α_2 (associée aux courtes chaînes) vers la relaxation α_1 (associée aux longues chaînes).

D'un point de vue optique, l'ajout du graphite introduit certainement des niveaux plus ou moins étendus, localisés dans la bande interdite. Cela a davantage affecté le TGAP, avec l'apparition de pics d'absorption plus résolus et décalés, dans la région de l'UV pour les forts pourcentages de graphite (0,7 et 1%). L'effet le plus notable du graphite, s'est principalement manifesté sur la réduction de la transmission des deux polymères, de l'ordre de 26% pour le DGEBA et de 37% pour le TGAP, avec l'incorporation de 0,1% de graphite seulement. Au caractère anti-UV présenté par les deux polymères vierges, on peut rajouter celui d'atténuation des radiations visibles, modulée par le taux de graphite incorporé.

Enfin, s'agissant des propriétés diélectriques, la différence de comportement entre les échantillons de TGAP/graphite et de DGEBA/graphite, s'est manifestée sur les types de relaxation ainsi que sur les énergies d'activations et les temps de relaxations qui leurs sont associés.

Conclusion générale

Les énergies d'activation liées à la conduction ionique étaient comparables pour les deux composites, signe d'une similitude de comportement vis-à-vis de ce mode de conduction, pour ces deux époxydes, indépendamment de la charge de graphite incorporée. En revanche, l'ajout du graphite dans la matrice DGEBA s'accompagne d'une augmentation de l'ordre de 30% de l'énergie d'activation liée au mouvement des chaînes, alors que cette énergie reste relativement stable pour les échantillons de TGAP/graphite. Cette différence de comportement est trouvée en parfait accord avec les résultats thermomécaniques.

Pour le DGEBA/graphite, l'étude de la dispersion des temps de relaxation en fonction de la température nous a permis d'identifier clairement des relaxations interfaciales. Celles-ci étaient complètement masquées par les relaxations α , dans les représentations de la permittivité et du module. Pour ces composites, les distributions des temps caractéristiques des deux relaxations observées, se distinguaient par le type de comportement (Arrhenius ou VFT) et par la gamme de température d'activation.

Dans le cas du TGAP/graphite, trois relaxations ont été observées et ont montré un comportement similaire avec un même modèle VFT dans une même gamme de température. Elles se distinguaient toutefois par les valeurs médianes des temps de relaxation et par leur dispersion.

Ce travail montre qu'il est possible de moduler les propriétés des échantillons à base de polymères époxydes en variant le nombre de fonctions époxydes de deux à trois seulement, et/ou en incorporant une charge comme le graphite à de très faibles taux.

Nous avons ainsi montré qu'avec un taux de graphite relativement faible, il était possible d'augmenter la rigidité du DGEBA pour la rapprocher de celle du TGAP. Dans le cas des applications où cette propriété est un paramètre clé, il serait alors près de trois fois moins onéreux et pas plus difficile, d'envisager la réalisation d'échantillons DGEBA/graphite au lieu d'échantillons de TGAP.

Les voies de poursuites de ce travail pourraient être les suivantes :

- 1) Opter pour d'autres durcisseurs, voire une mixture de durcisseurs, aromatique et aliphatique par exemple, en parallèle à l'augmentation du nombre de fonctions époxydes dans les prépolymères ;
- 2) Utiliser d'autres charges comme les oxydes par exemple, purs ou en mélanges contrôlés pour moduler quelques propriétés d'intérêt.