

# Relations structure-mobilité-propriétés dans les matériaux polymères

**Aurélien Roggero**

Éric Dantras, Nicolas Caussé, Nadine Pébère,



Thierry Paulmier,

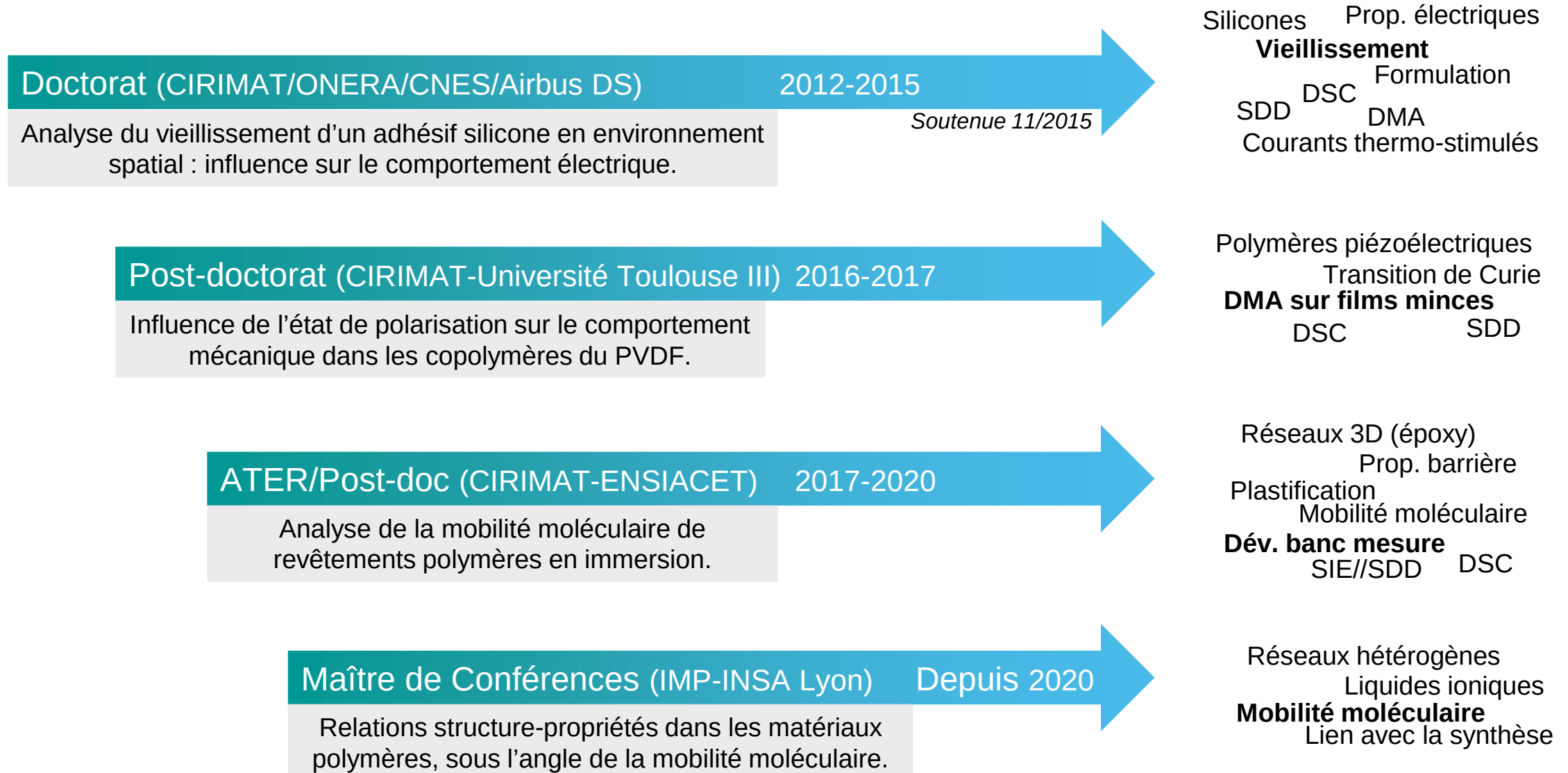


Carolina Franzon, Jean-François Gérard



# Expériences de recherche

## Relations structure-propriétés dans les matériaux polymères



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



**Éric Dantras**

Équipe Physique des Polymères

**Thierry Paulmier**

Département Physique,  
Instrumentation, Environnement,  
Espace



**Denis Payan**

**Claire Tonon**



*Satellite géostationnaire  
(Airbus Defence & Space)*

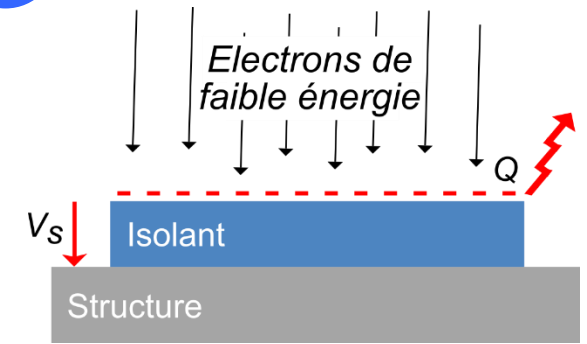
# Contexte et problématique

Adhésif silicone en environnement spatial

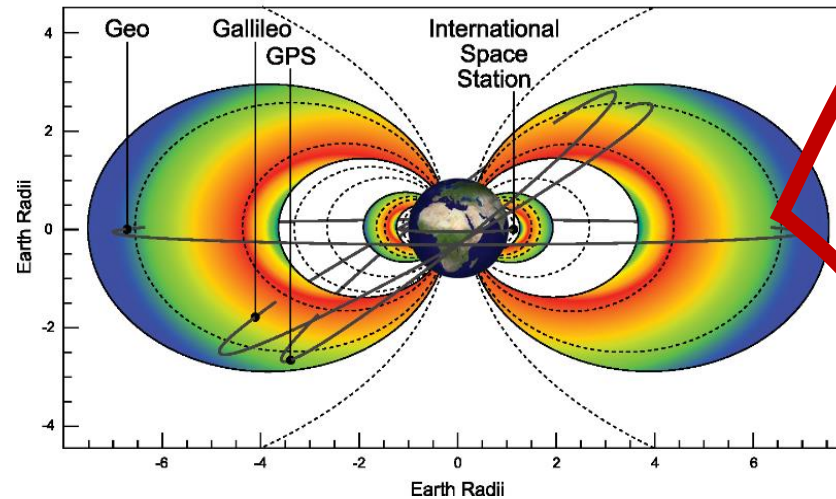
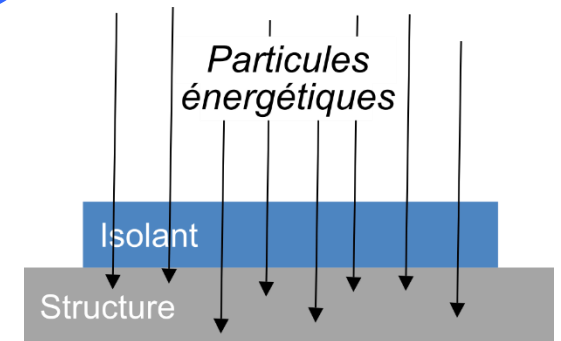
PolyMethylPhenylSiloxane (40 %m)  
+  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (60 %m)

Orbite géostationnaire  
Forte densité d'électrons

1 Décharges électrostatiques



2 Vieillissement

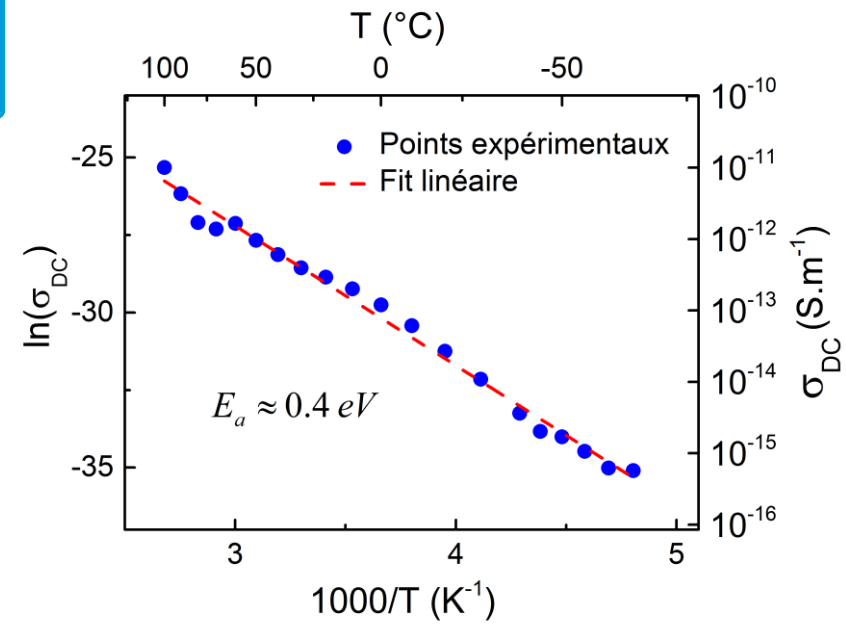
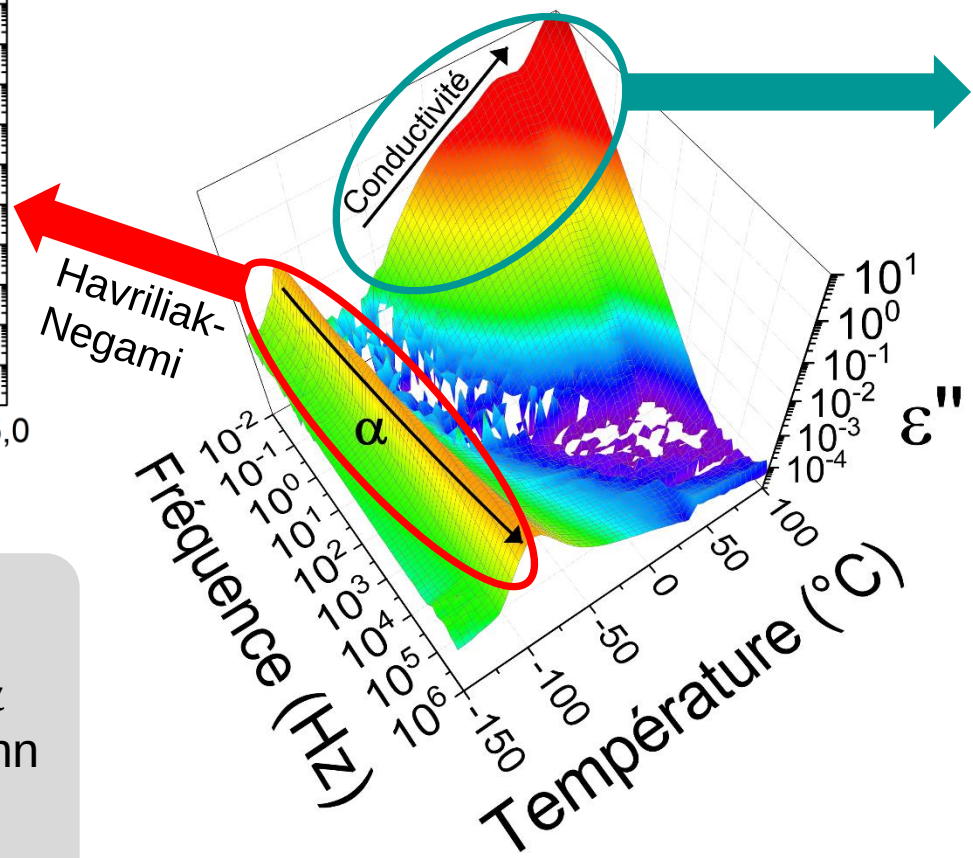
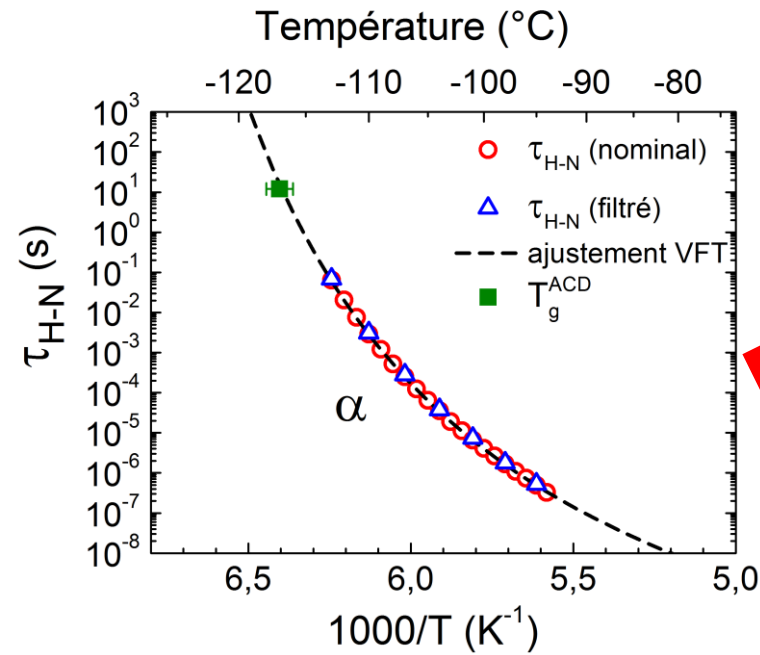


**Objectif :** étudier l'influence de l'irradiation électronique sur les relations structure-propriétés électriques d'un adhésif silicone pour applications spatiales.

# Spectroscopie diélectrique dynamique

Analyse des modes de relaxation dipolaire

## Carte des relaxations diélectriques Matrice silicone seule



### Mobilité moléculaire

Mode de relaxation dipolaire  $\alpha$   
 ⇒ loi de Vogel-Fulcher-Tammann

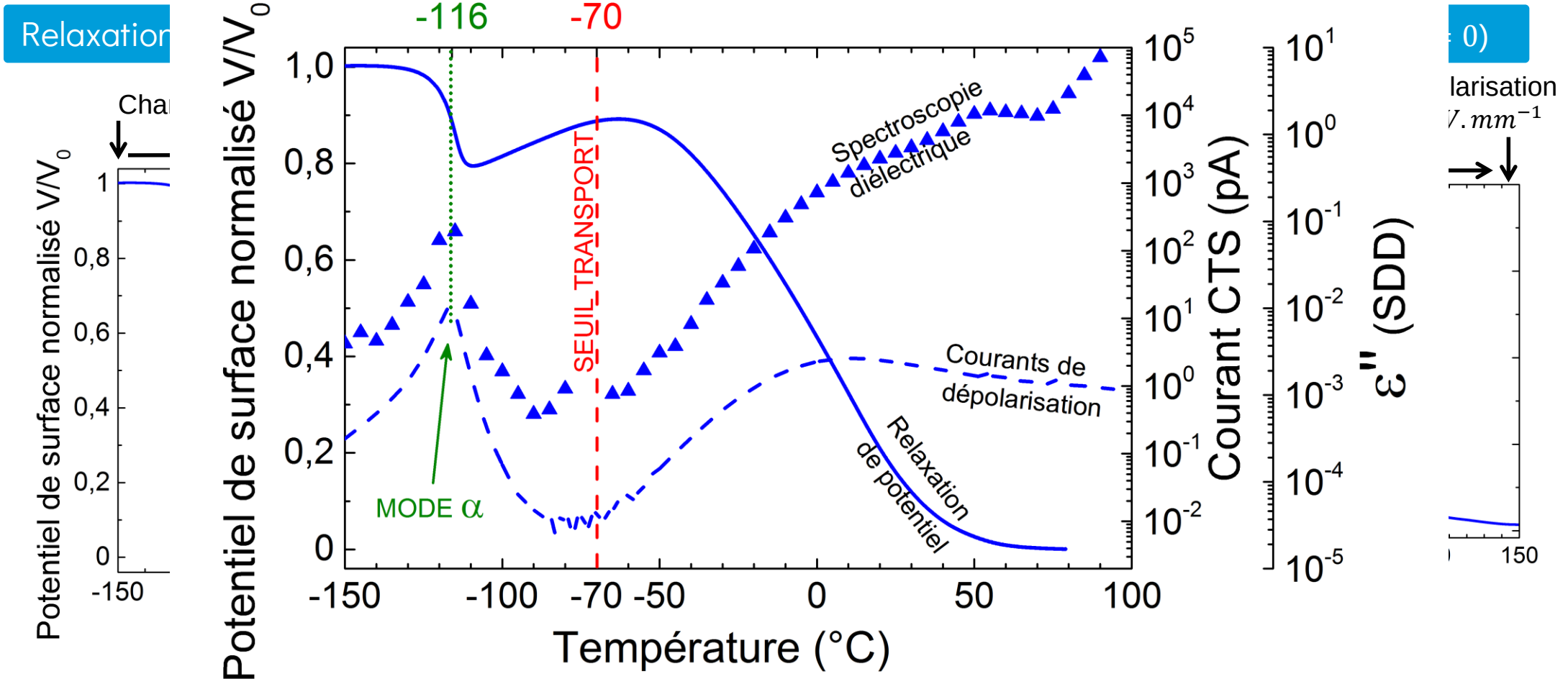
$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{1}{\alpha_f(T-T_\infty)}}$$

### Transport de charges

Activation thermique du *hopping* électronique  
 (loi d'Arrhenius)

# Techniques électriques thermostimulées

Relaxation de potentiel – courants de dépolarisation

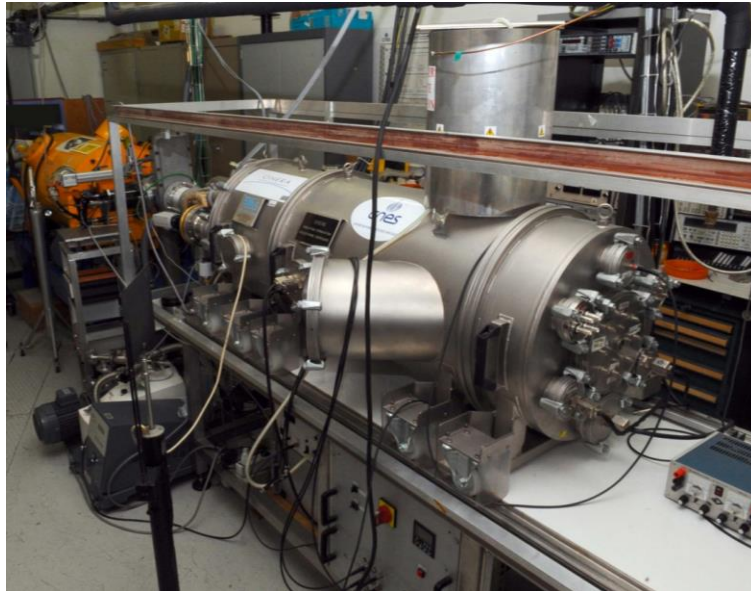


Corrélation des techniques électriques en température  
→ mode  $\alpha$  et écoulement des charges électriques piégées

# Accélération et quantification du vieillissement

Simulation expérimentale de l'environnement spatial

## Enceinte d'irradiation

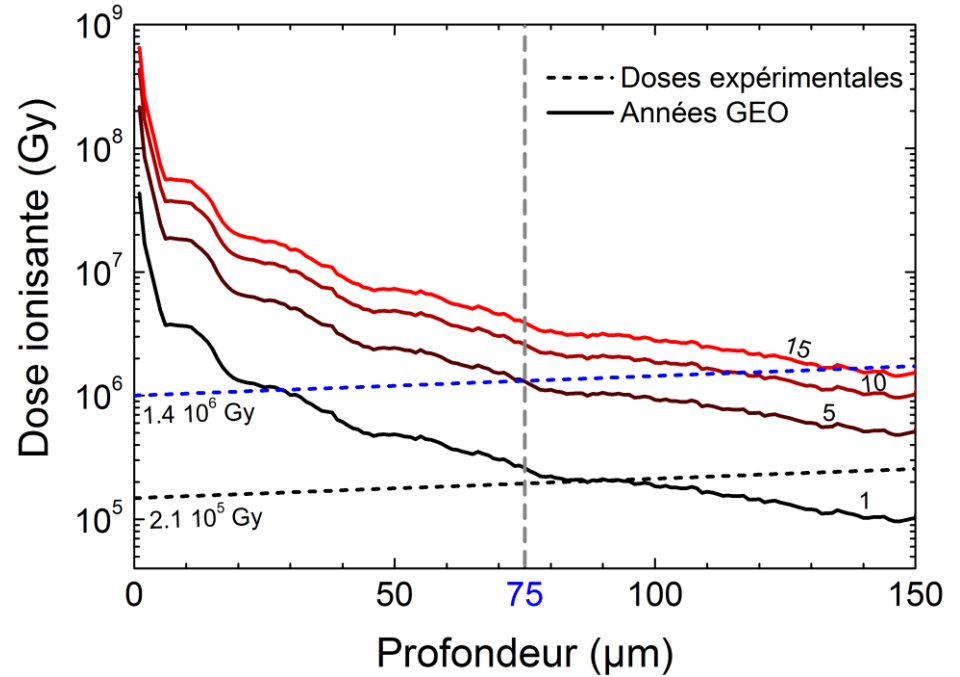


Enceinte d'irradiation électronique à l'Onera

$$Dose = \frac{1}{\rho} \left( \frac{dE}{dx} \right) \phi$$

$Gy = J \cdot kg^{-1}$       $kg \cdot m^{-3}$       $eV \cdot m^{-1}$       $electrons \cdot m^{-2}$

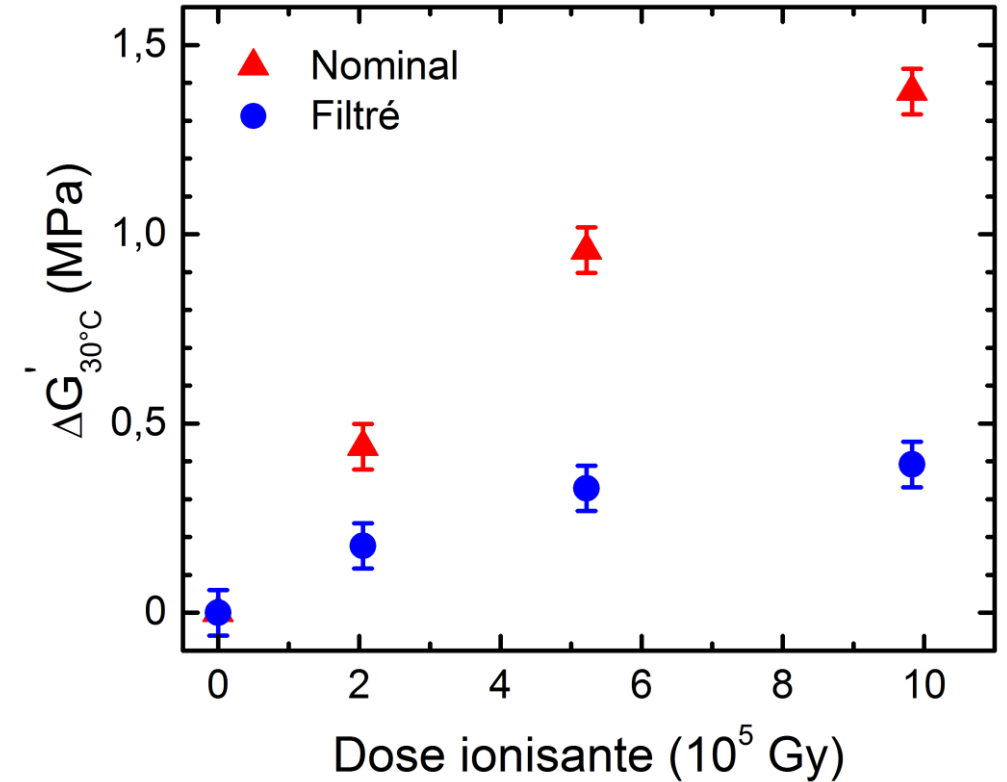
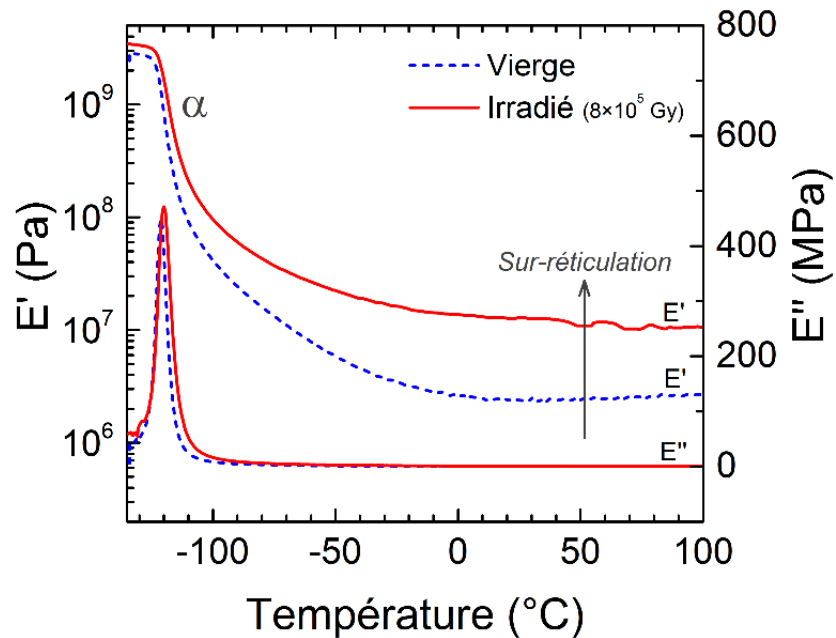
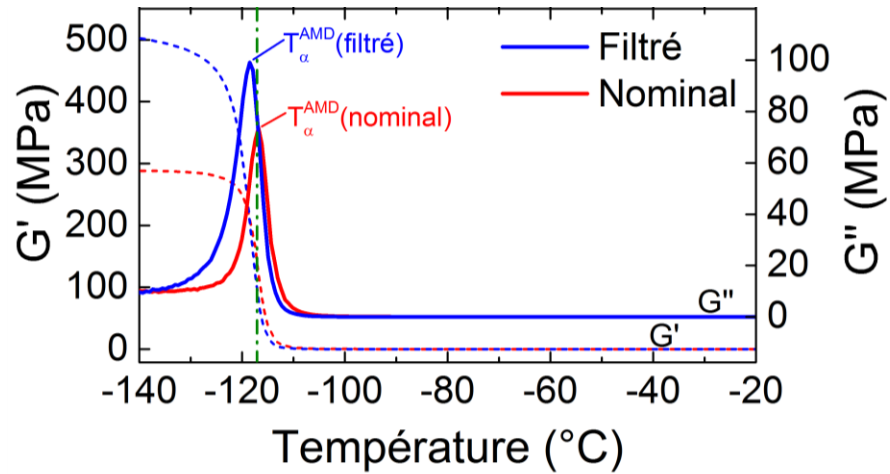
## Environnement spatial



Simulation du vieillissement subi entre 1 et 5 ans en service.

# Évolution du module mécanique

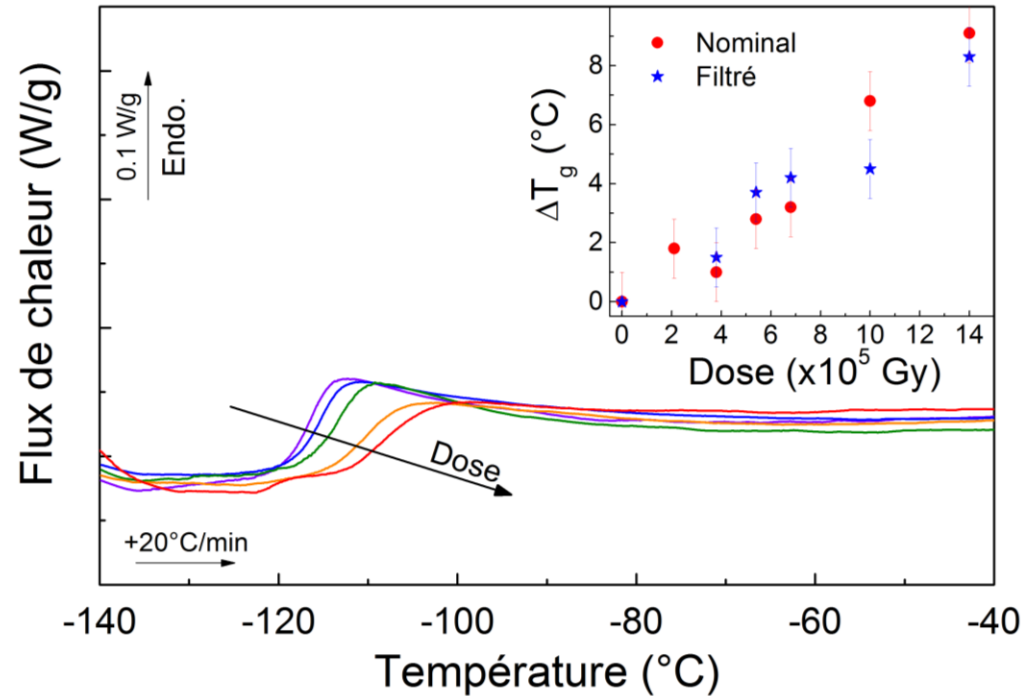
Indicateur d'un processus de sur-réticulation du réseau silicone



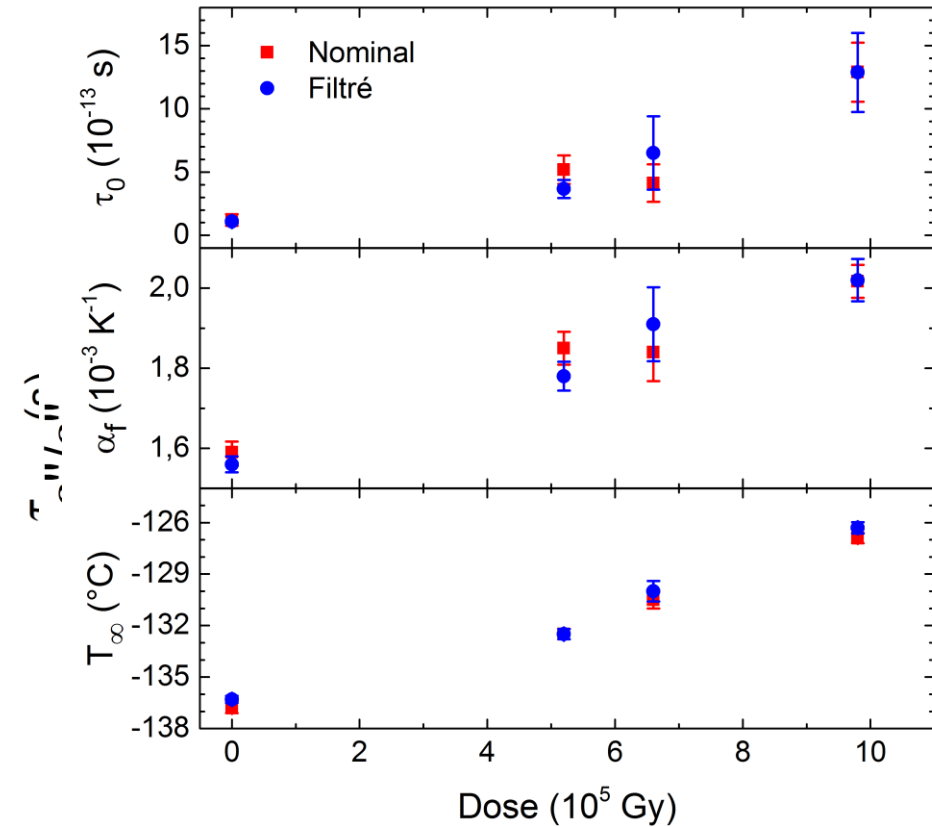
- $G'_{caoutchoutique}$   $\nearrow$  avec la dose ionisante  $\Rightarrow$  **sur-réticulation**
- Phénomène amplifié par les particules



### Transition vitreuse Analyse calorimétrique diatherme



- ❑  $T_g \nearrow \rightarrow$  phénomène de réticulation
- ❑  $\Delta C_p \searrow$  et s'étale  $\rightarrow$  rigidification et hétérogénéisation des chaînes

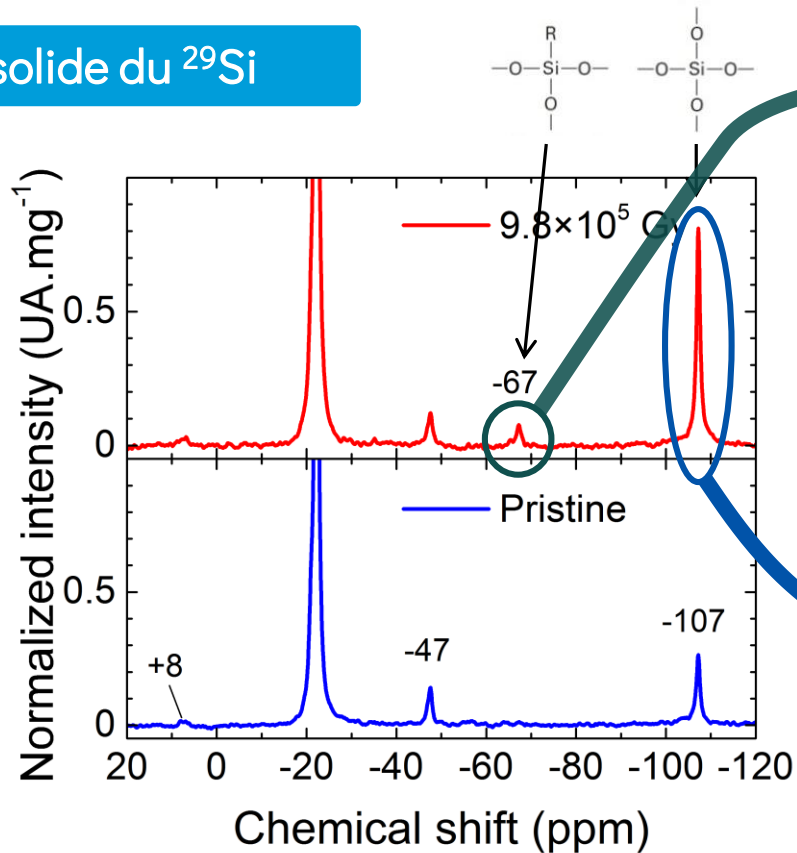


- ❑ Sur-réticulation  $\Rightarrow \tau_{H-N} \nearrow$  avec la dose
- ❑ Élargissement de la distribution du mode
- ❑ Paramètres Vogel-Fulcher-Tammann

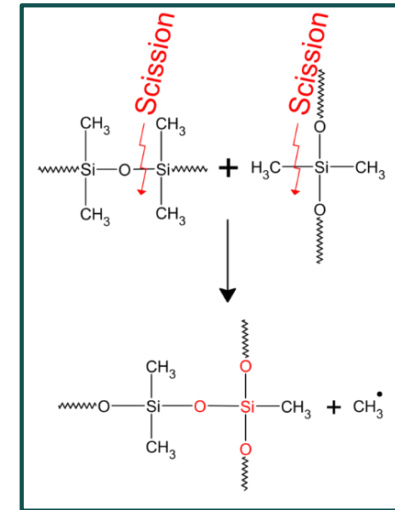
# Processus de sur-réticulation

Mise en évidence des liaisons formées et de l'influence des charges

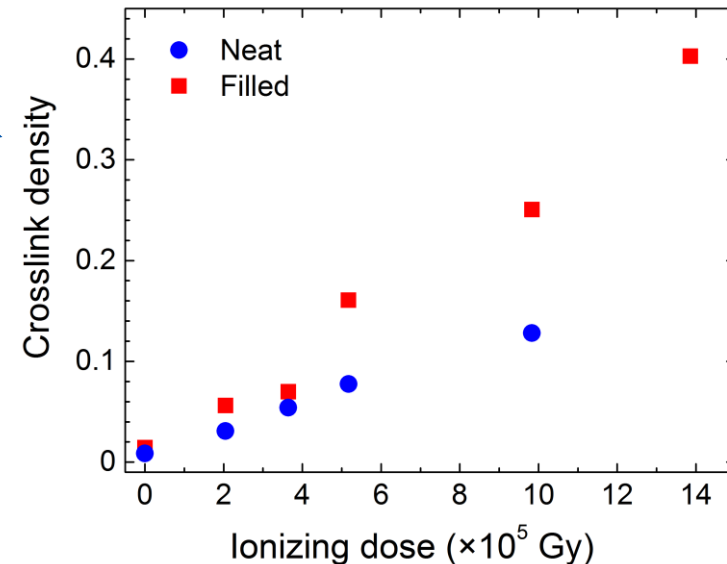
RMN du solide du  $^{29}\text{Si}$



Nouveau nœud  
de réticulation



Interactions  
matrice-charges

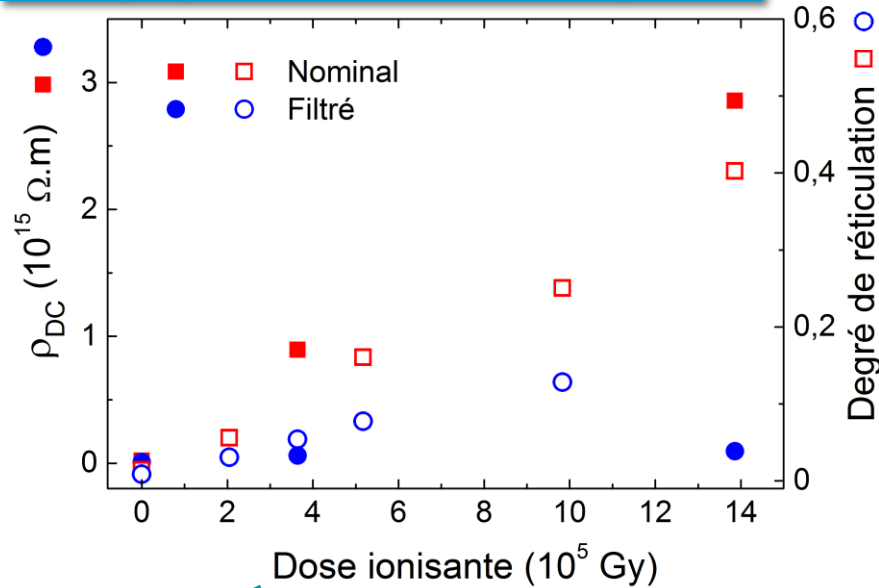


Mécanismes moléculaires du vieillissement  
identifiés par RMN du solide et tests de gonflement.

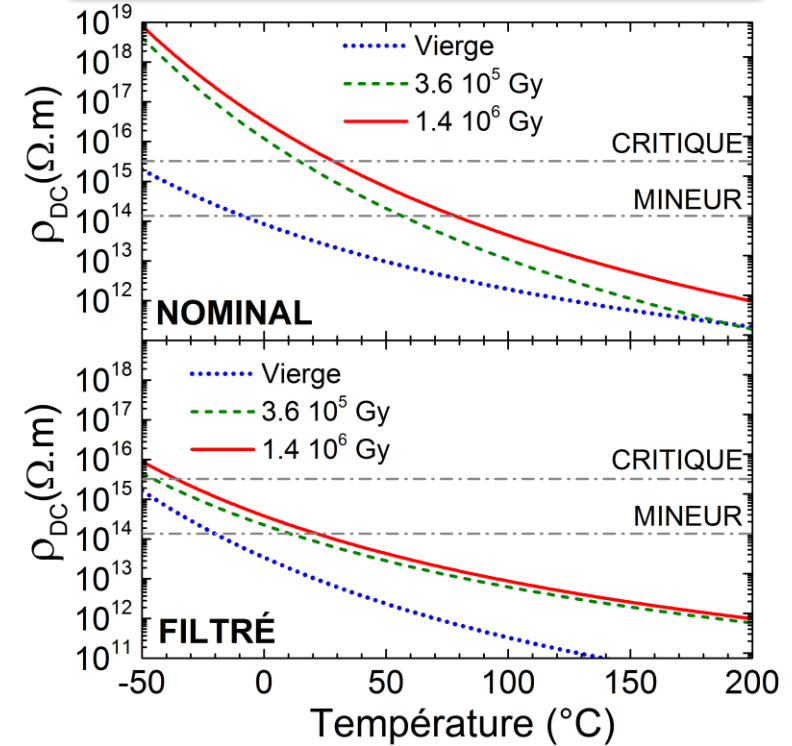
# Relations structure – propriété électrique

Corrélation entre la sur-réticulation et l'augmentation de résistivité électrique

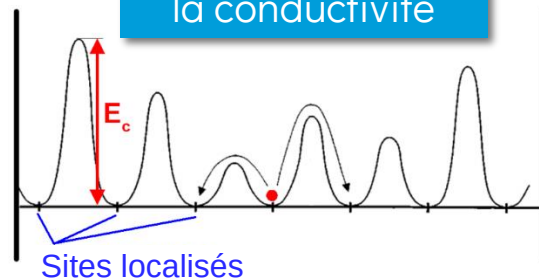
Corrélation structure (sur-réticulation)  
– propriété (résistivité électrique)



Prédiction de durée  
de vie en application



Modélisation de  
la conductivité



Prédiction de l'évolution du matériau en  
fonctionnement et **pistes d'amélioration  
de la formulation.**

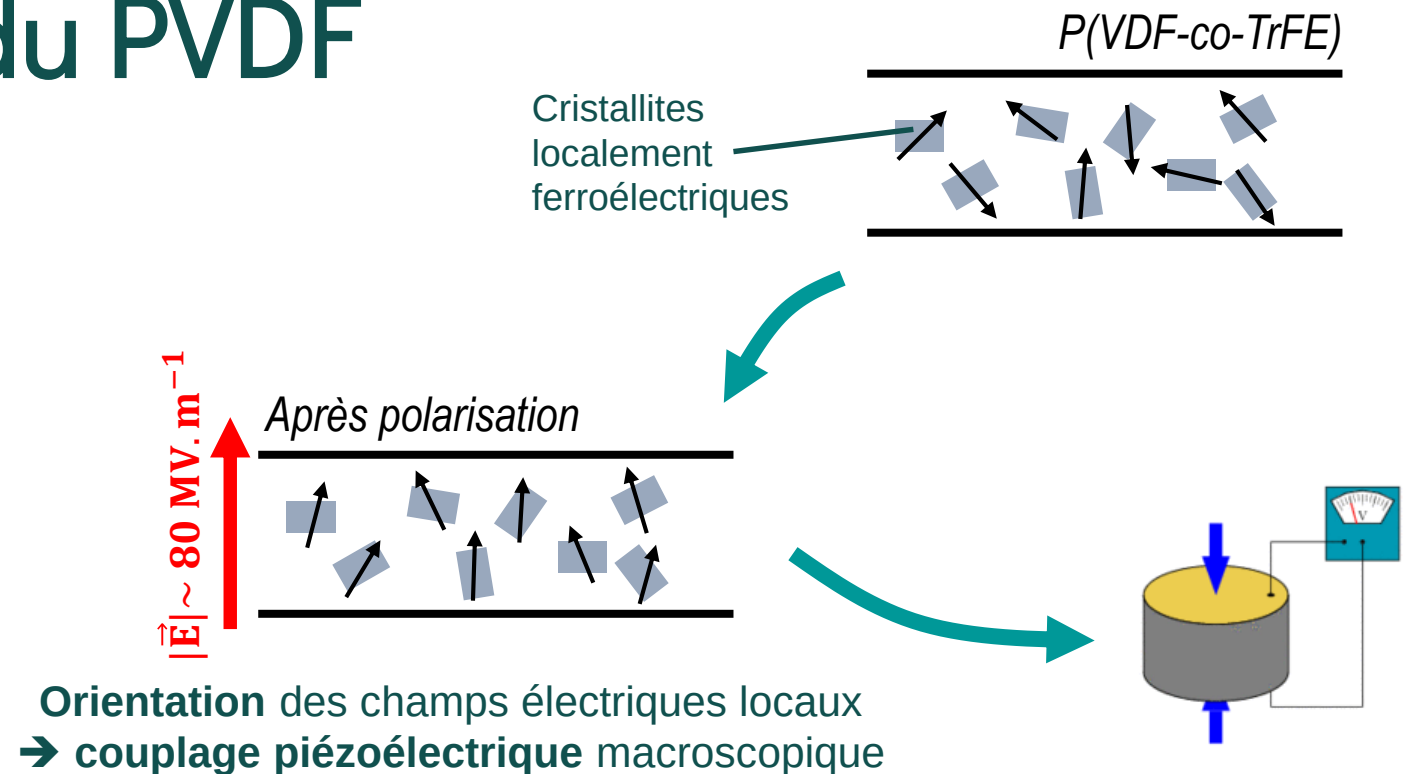
1/

## Influence de la polarisation sur le comportement mécanique dans les copolymères du PVDF



**Éric Dantras**

Équipe Physique des Polymères



2/

## Analyse de la mobilité moléculaire de revêtements polymères en immersion



**Nadine Pébère**

**Nicolas Caussé**

Équipe Surfaces : Réactivité-Protection-Fonctionnalisation

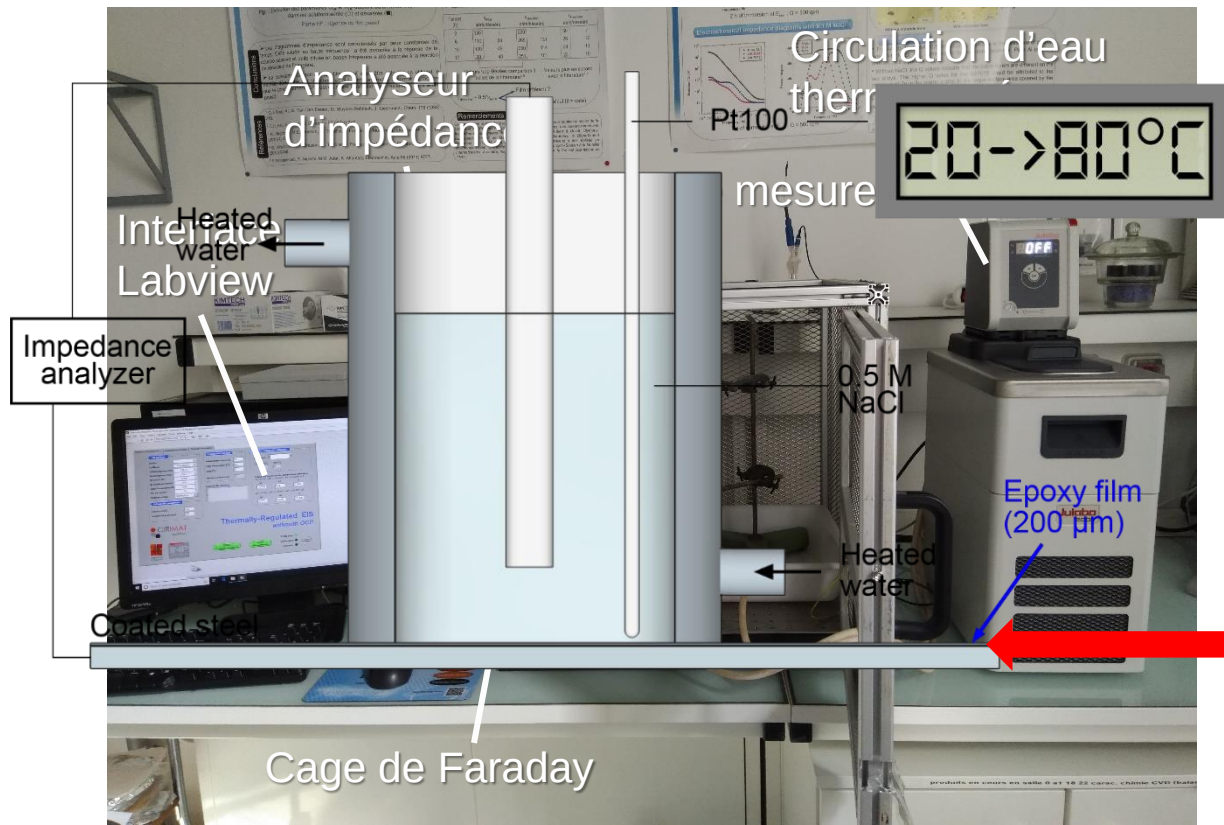
**Éric Dantras**

Équipe Physique des Polymères

# Spectroscopie d'impédance électrochimique en température

Analyse *in situ* de revêtements polymères en immersion

**Objectif** : stimuler la mobilité moléculaire d'un revêtement époxy en immersion



Banc de SIE en température

- ❑ Gamme de températures :  $[T_{\text{amb}} ; 80] \text{ } ^\circ\text{C}$
- ❑ Stabilité en température :  $\pm 0.3 \text{ } ^\circ\text{C}$
- ❑ Gamme de fréquences :  $[10^{-2} ; 10^6] \text{ Hz}$

## Matériau (peintures Maestria)

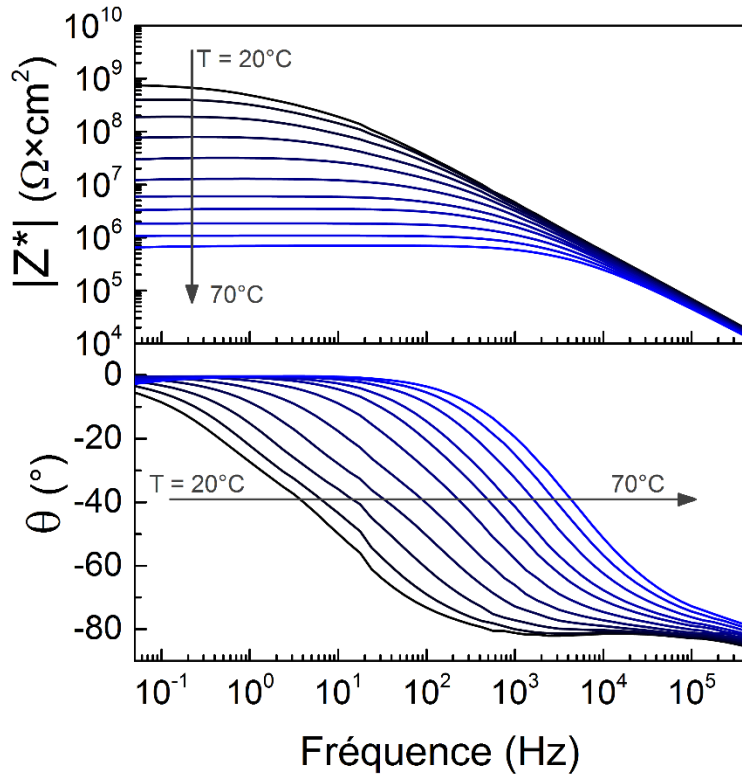
- Vernis époxy / amine pour protection contre la corrosion de l'acier
- Application au pistolet ( $e \approx 200 \text{ } \mu\text{m}$ )
- $T_g = 62 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$

# Traitement diélectrique des données

Formalismes intensifs issus des études diélectriques

## Revêtement immergé

(2 semaines dans NaCl 0.5 M)



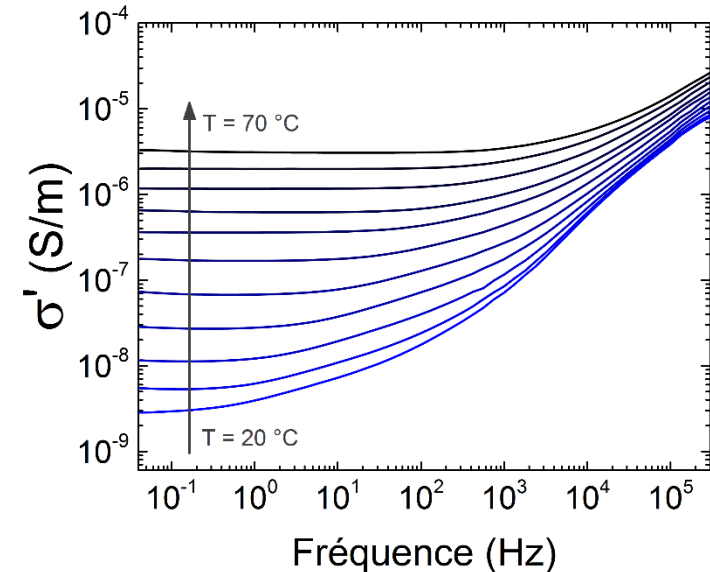
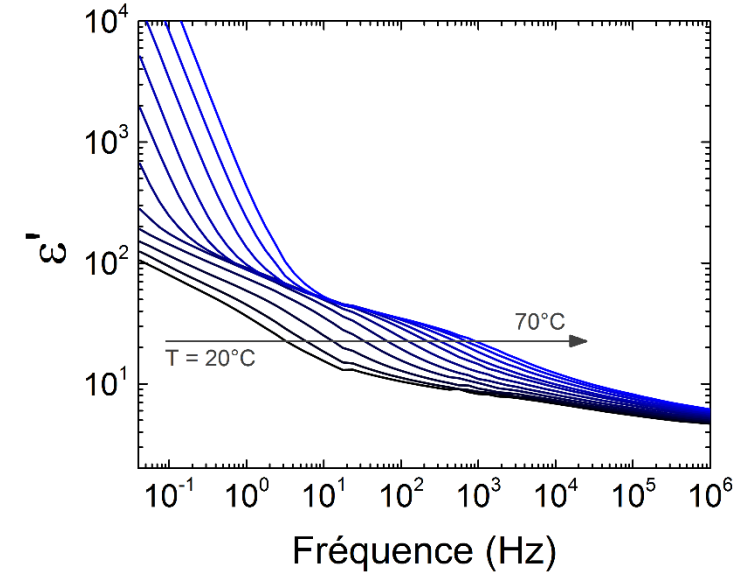
$$\epsilon' = \frac{-Z''}{\omega C_0 (Z'^2 + Z''^2)}$$

Permittivité

avec  $C_0 = \frac{\epsilon_0 S}{l}$

Conductivité

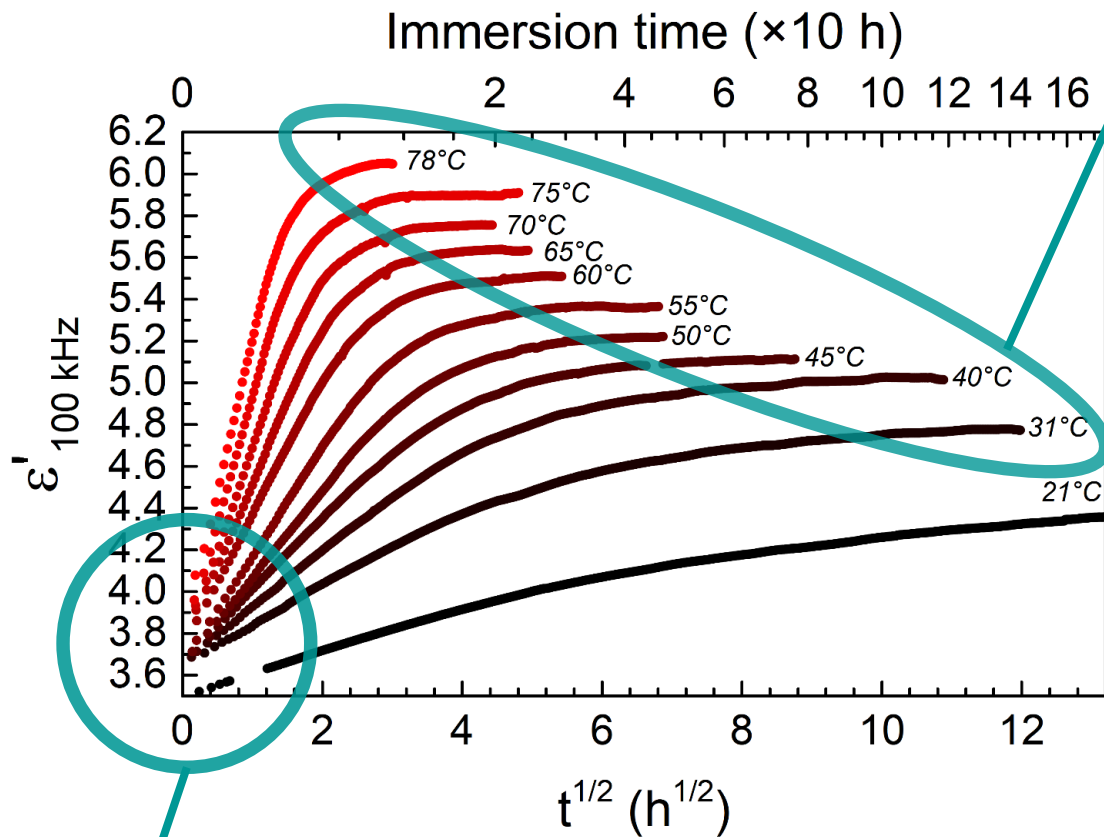
$$\sigma' = \frac{\epsilon_0 Z'}{C_0 (Z'^2 + Z''^2)}$$



Utilisation des formalismes diélectriques pour mettre en évidence la mobilité moléculaire et le transport dc.

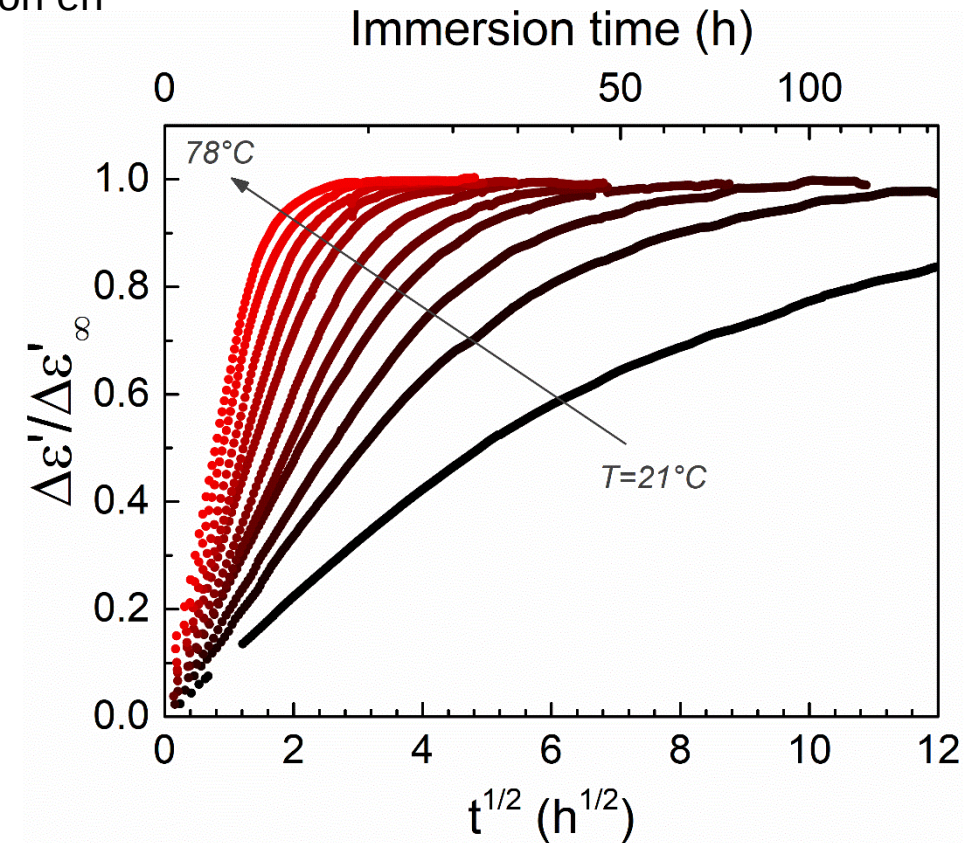
# La permittivité comme marqueur de la prise en eau

Analyse *in situ* de revêtements polymères en immersion



Plateau de saturation en eau  $\rightarrow \epsilon'_{\infty}$

Normalisation



Extrapolation à  $t = 0$   
 $\rightarrow$  permittivité « sèche »  $\epsilon'_{t=0}$

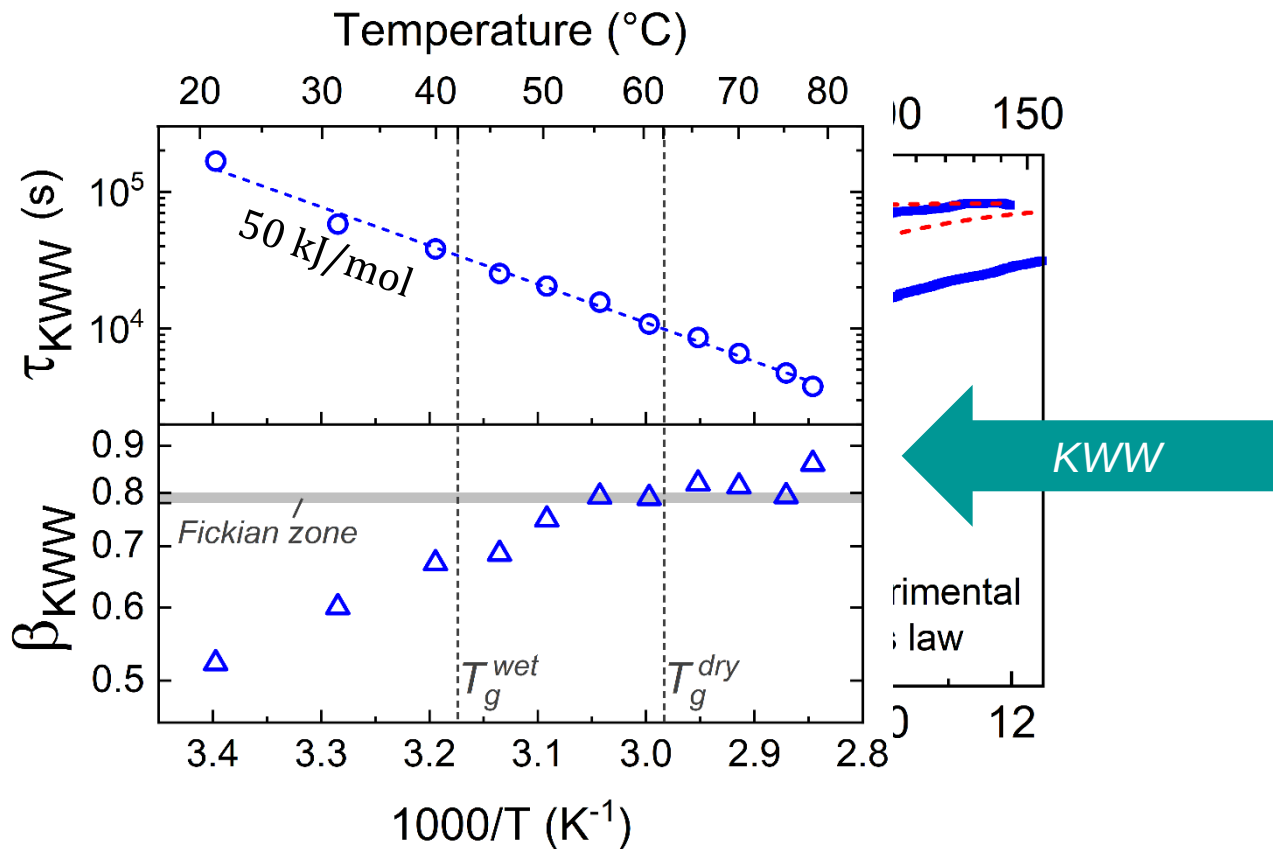
- $T \nearrow$  : cinétique accélérée et plateau de saturation augmente
- Comportement analogue aux mesures gravimétriques
- Évaluation de la fraction d'eau  $\rightarrow$  modèles (hypothèses fortes)



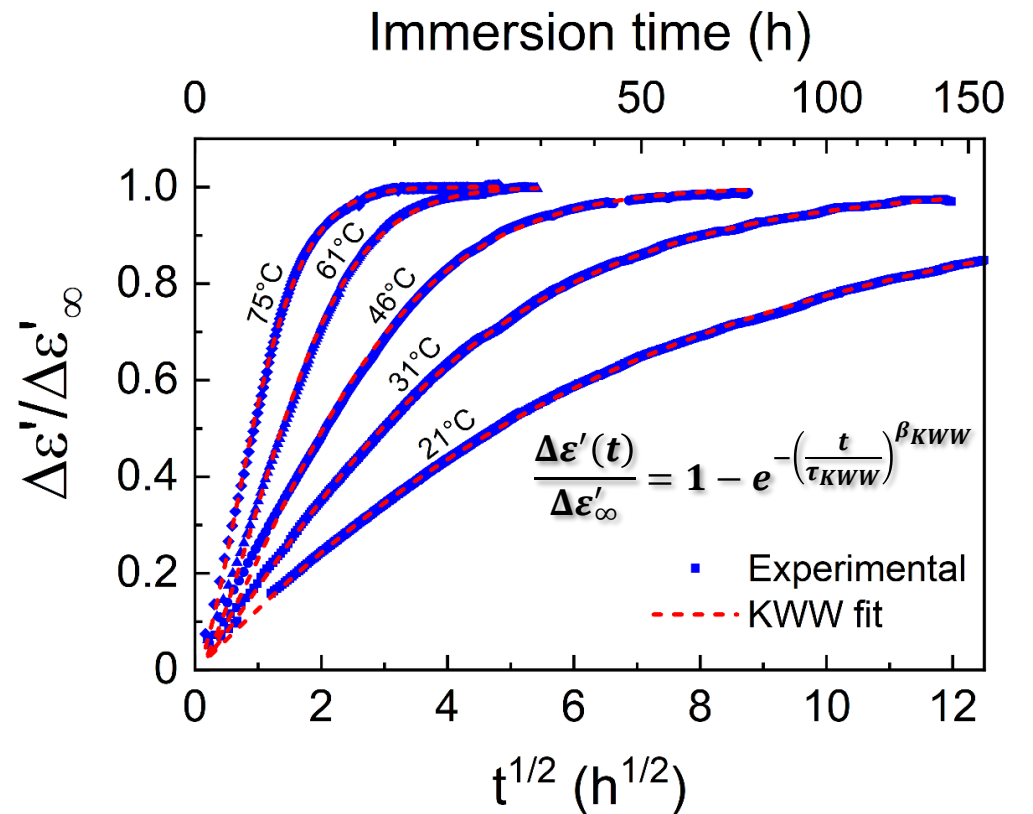
# Étude de la cinétique de prise en eau

Analyse *in situ* de revêtements polymères en immersion

Ajustement : loi de Fick  
Correct aux hautes températures



Ajustement : exponentielle étirée  
Kohlrusch-Williams-Watts



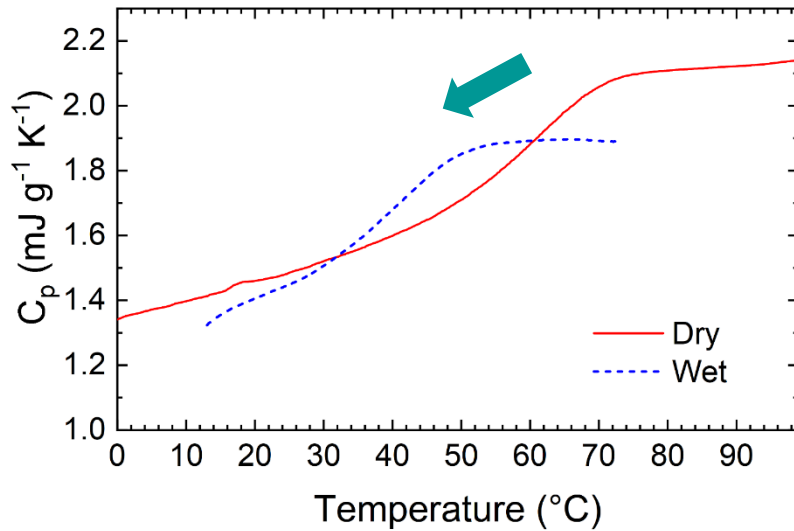
Le passage de  $T_g$  se manifeste sur l'étirement de la cinétique ( $\beta_{KWW}$  devient constant)  
 ➔ hétérogénéité des chemins de diffusion de l'eau due à la plastification progressive ( $T < T_g$ )

# Mobilité moléculaire plastifiée

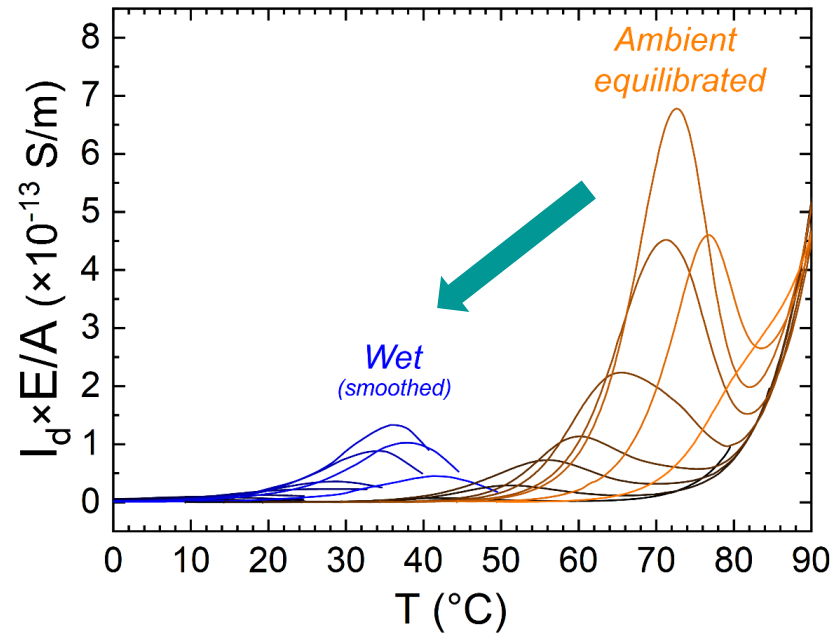
Analyse des manifestations de la transition vitreuse

## Analyse calorimétrique diatherme

Coupelle hermétique

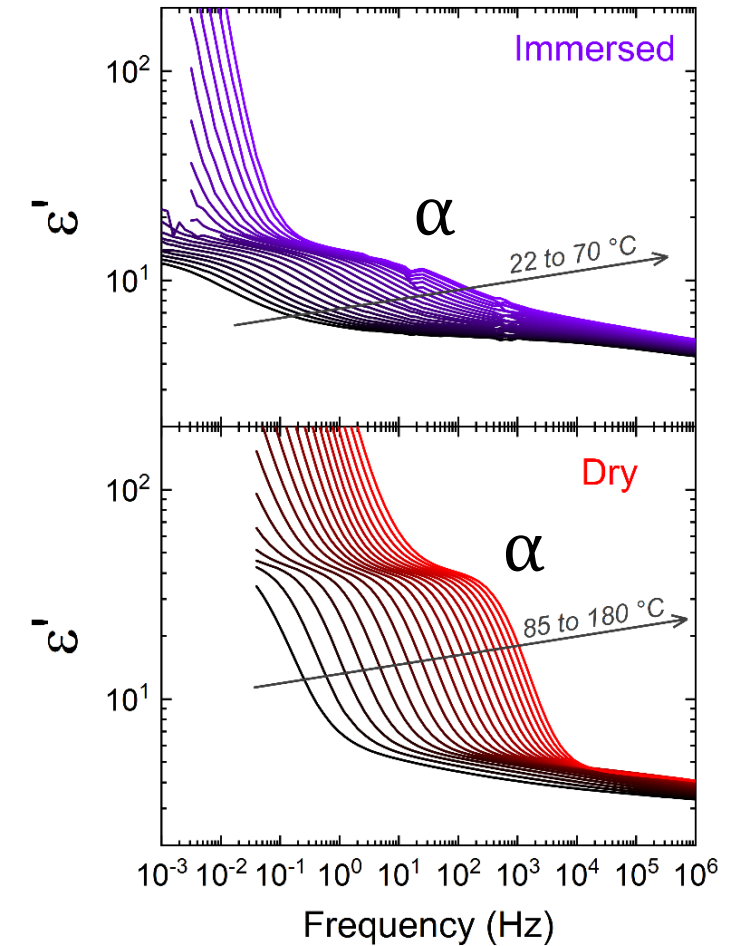


## Courants thermostimulés



## Spectroscopie diélectrique

Mesures en immersion



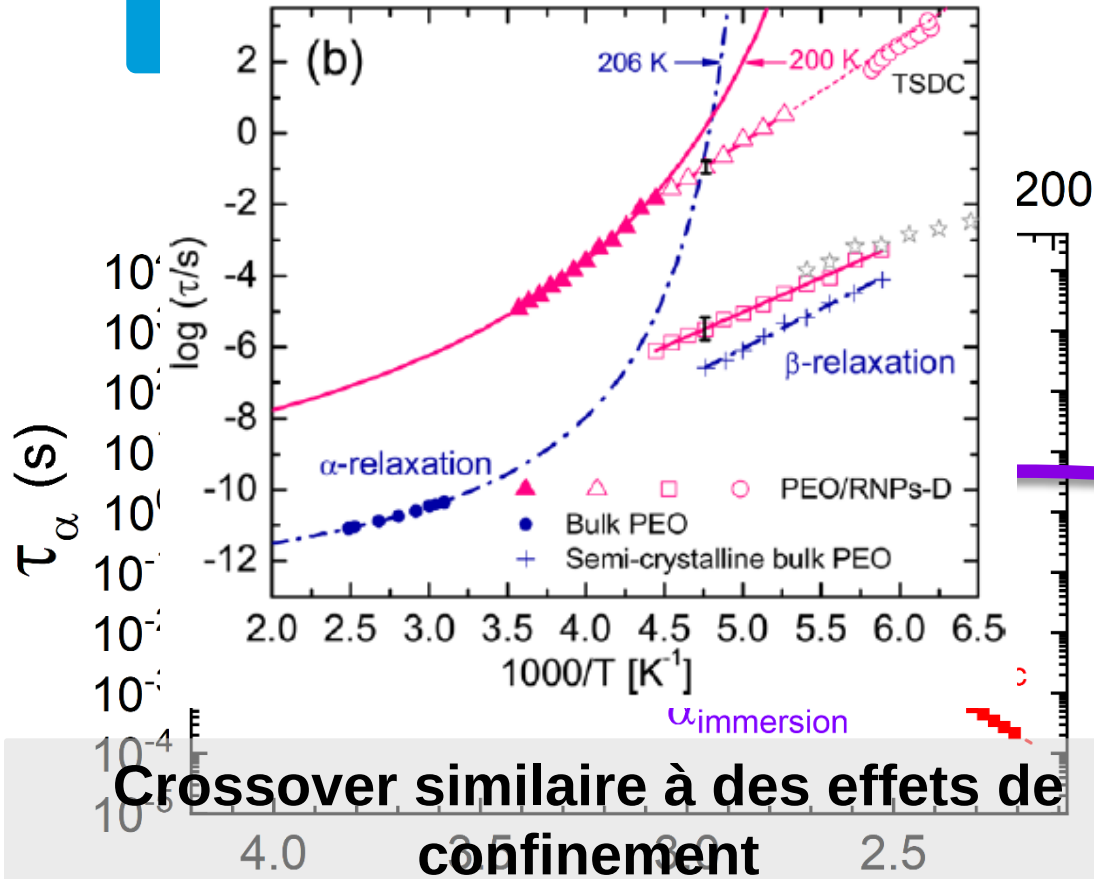
### Plastification :

- ❑ Décalage de  $T_g$  et du mode  $\alpha$  vers les basses températures
- ❑ Amplitudes diminuent

# Corrélation avec la spectroscopie diélectrique

Analyse *in situ* de l'influence de la plastification

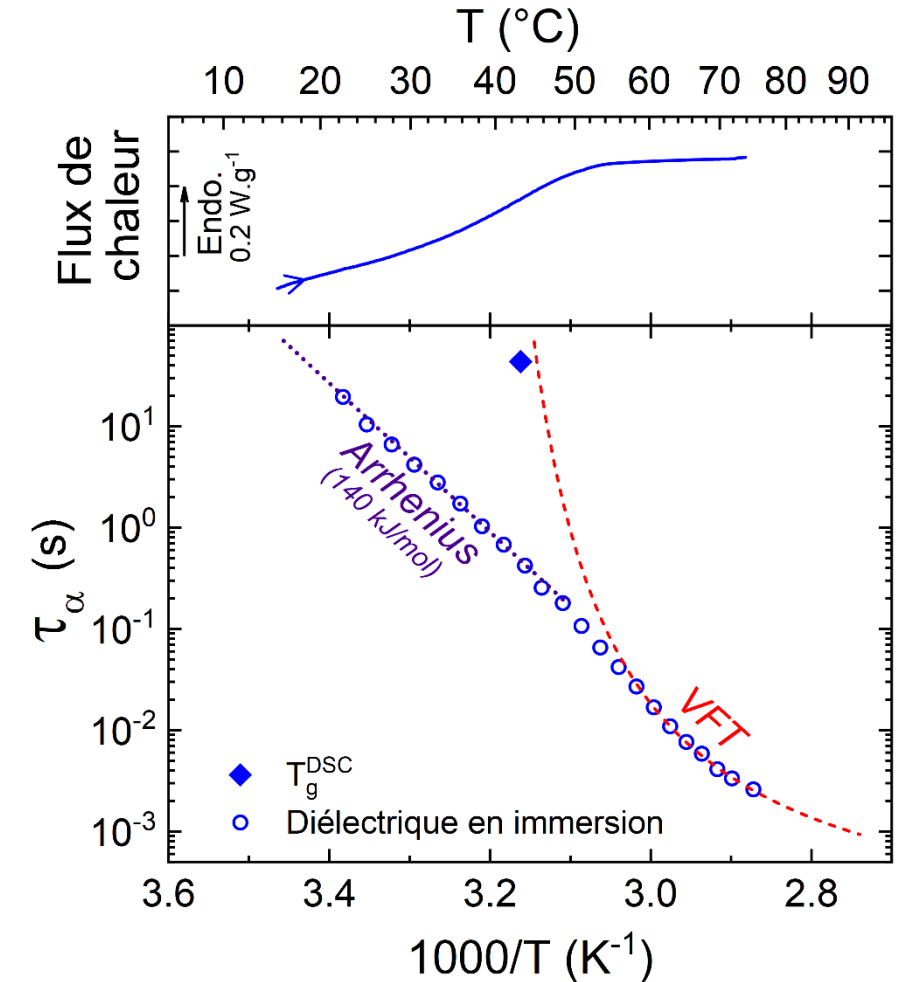
Diagramme d'Arrhenius



Crossover similaire à des effets de confinement

- Littérature : confinement de polymères dans des nanopores\* et des mélanges de polymères
- Implique les liaisons H avec les molécules d'eau

Changement d'activation à T<sub>g</sub>  
Crossover Arrhenius ↔ Vogel-Fulcher-Tammann



# Mobilité moléculaire dans des réseaux époxy hétérogènes modèles

Co-direction de la thèse de **Carolina Franzon**

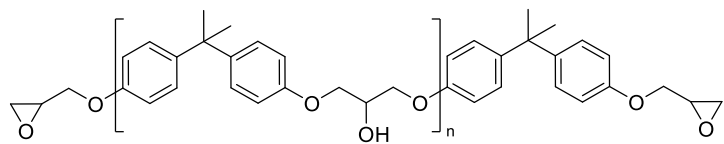
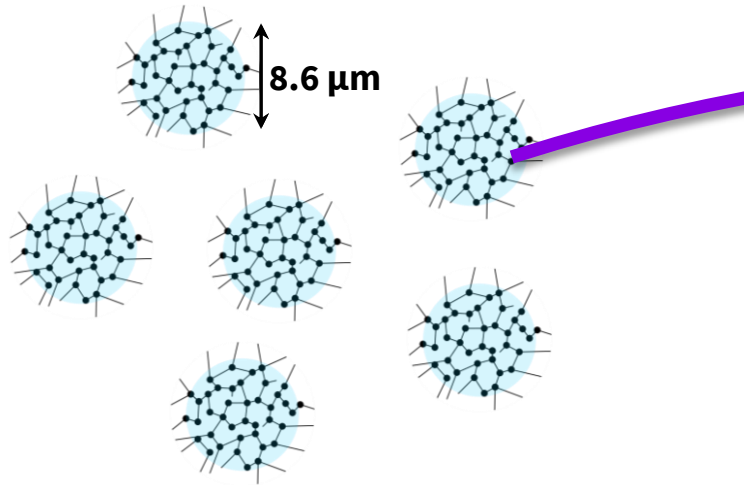


Directeur de thèse :  
**Jean-François Gérard**

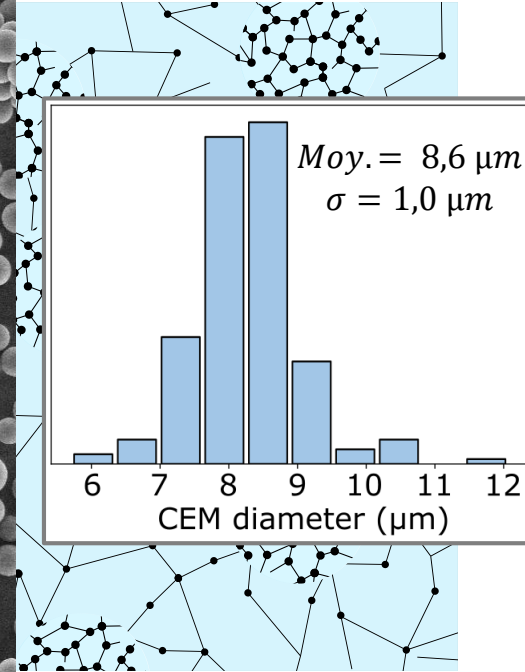
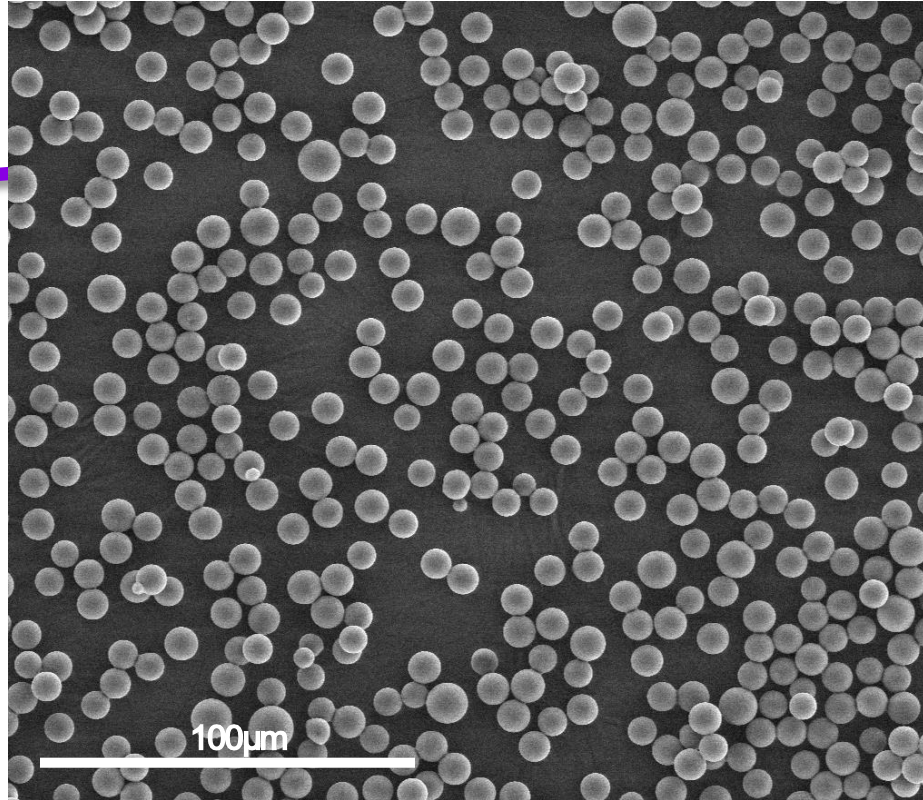
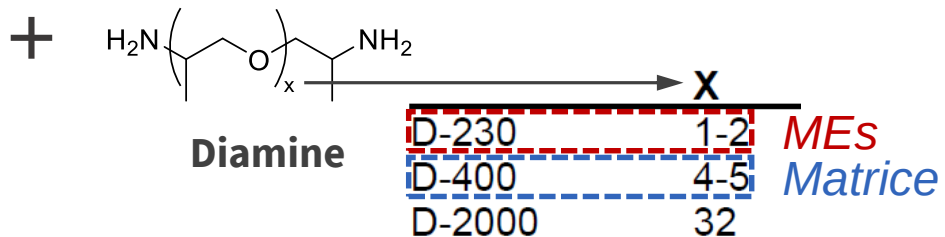
# Réseaux époxy hétérogènes modèles

Contrôle de l'hétérogénéité du degré de réticulation

Synthèse de microgels époxy réticulés (MEs) \*  
Polymérisation par précipitation (époxy-amine)



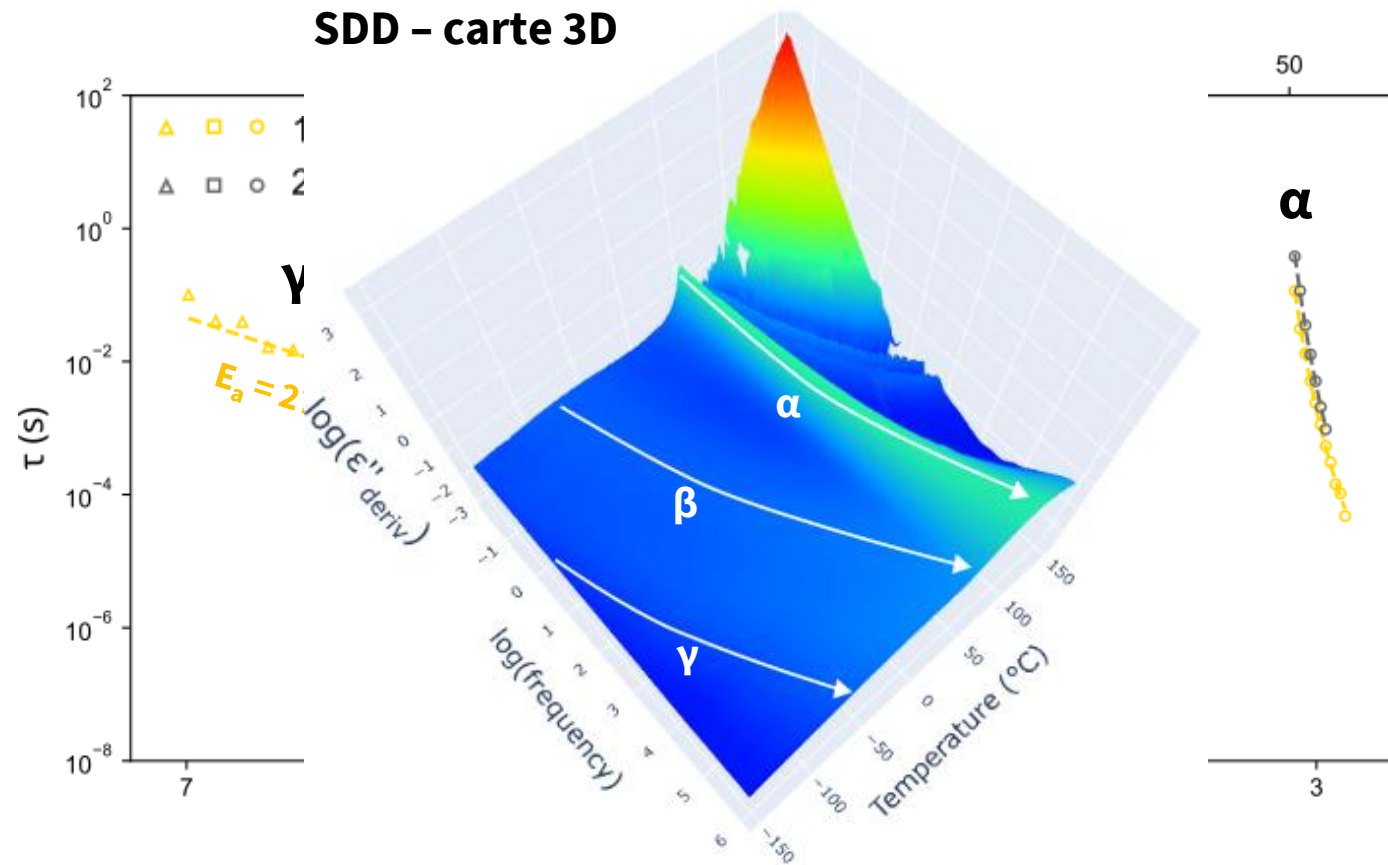
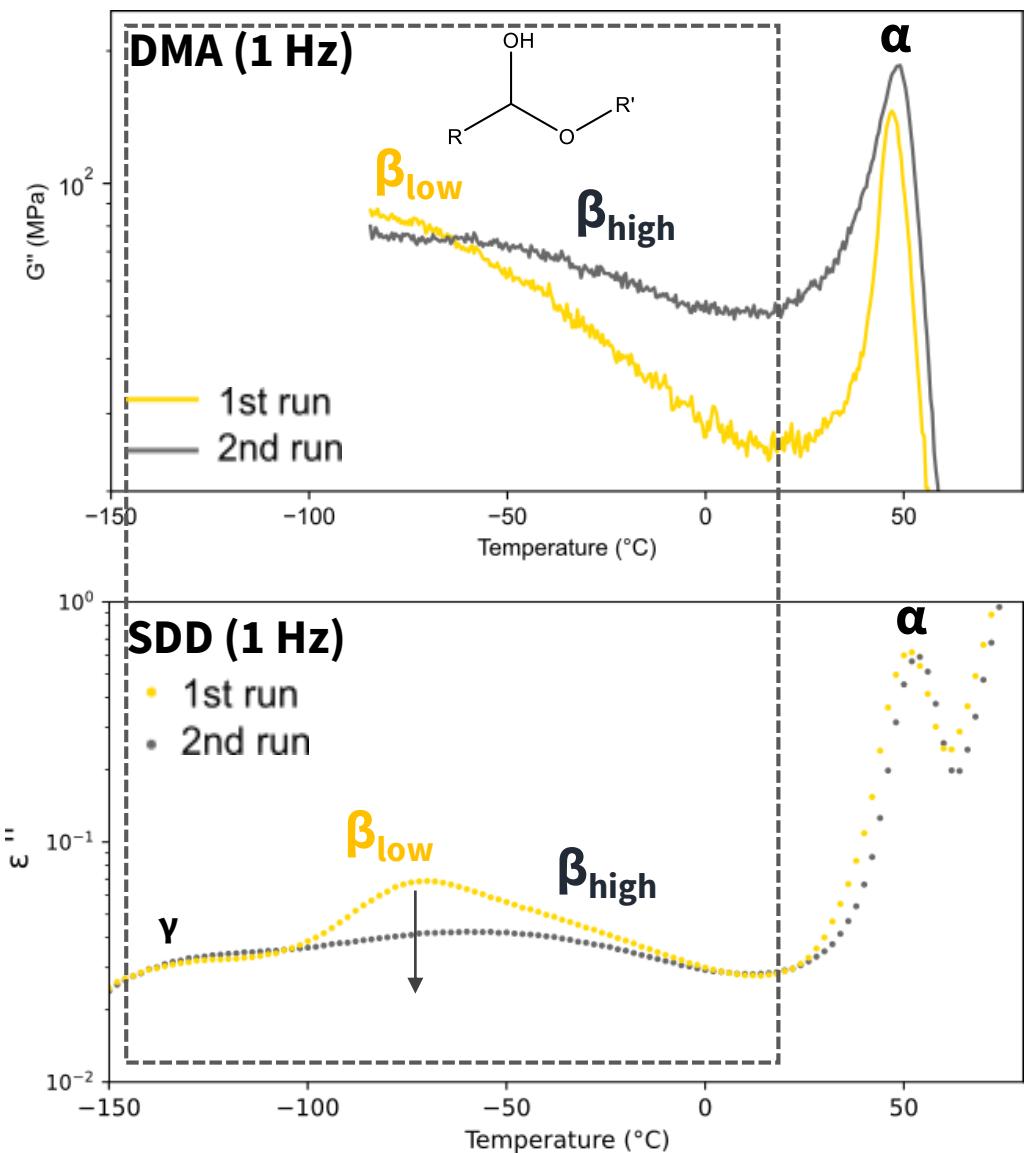
(EEW = 183 - 192 g/eq,  $n \sim 0.12$ )



Inclusions de MEs dans une matrice de nature chimique voisine  
→ réseau hétérogène modèle

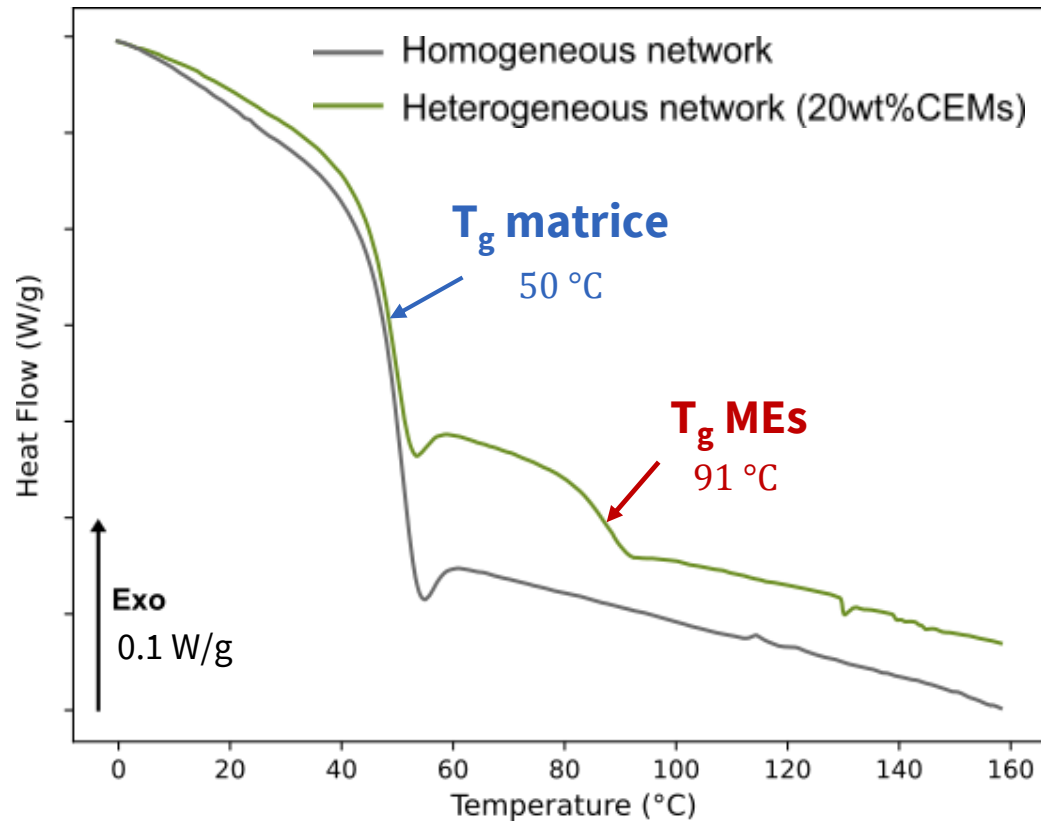
# Matrice : analyse des modes de mobilité moléculaire

Influence de l'humidité absorbée

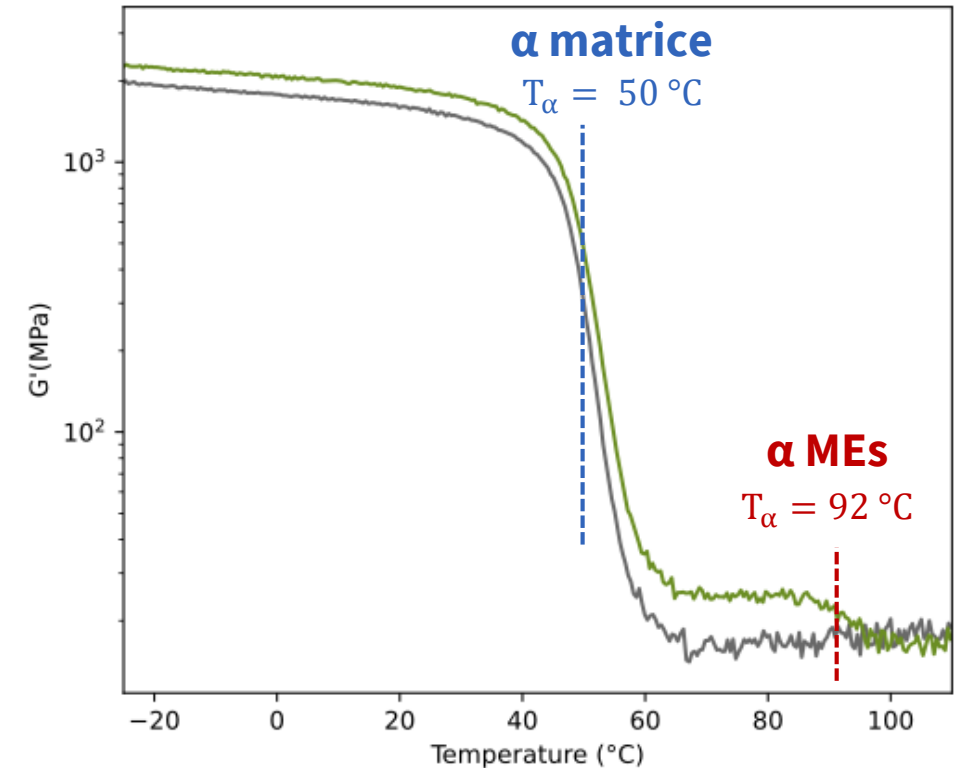


Compréhension nécessaire de l'effet de l'humidité sur les relaxations pour l'analyse des réseaux hétérogènes (complexité  $\nearrow$ ).

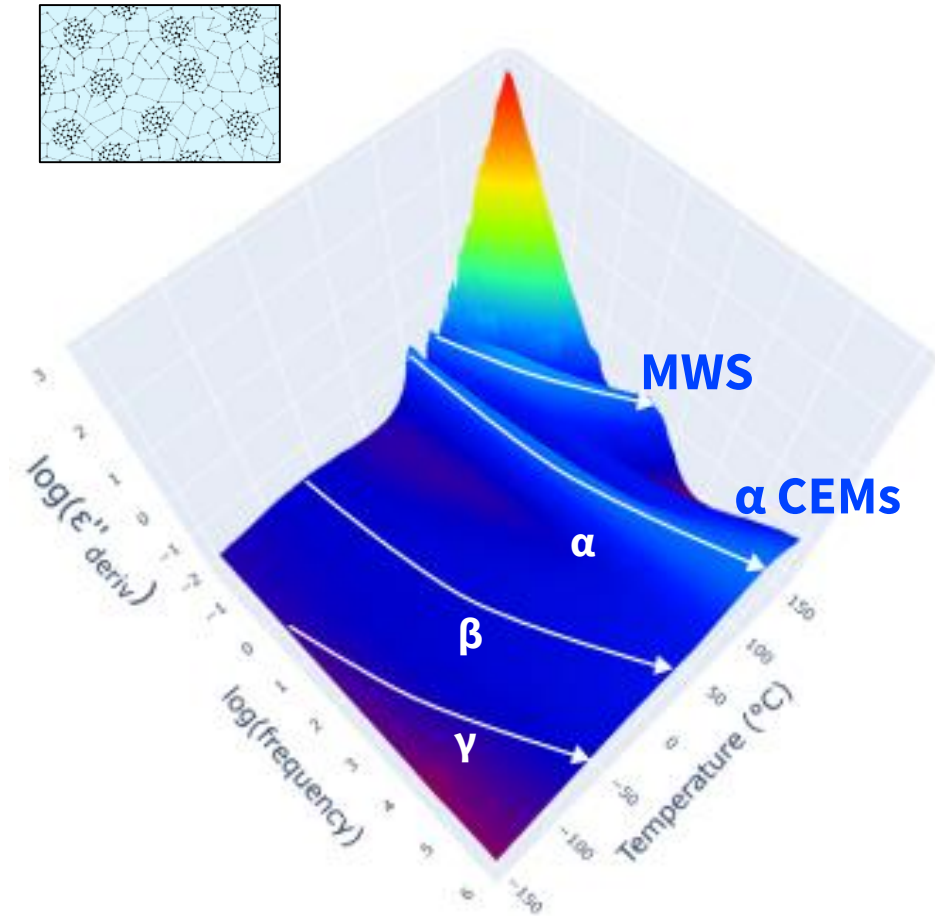
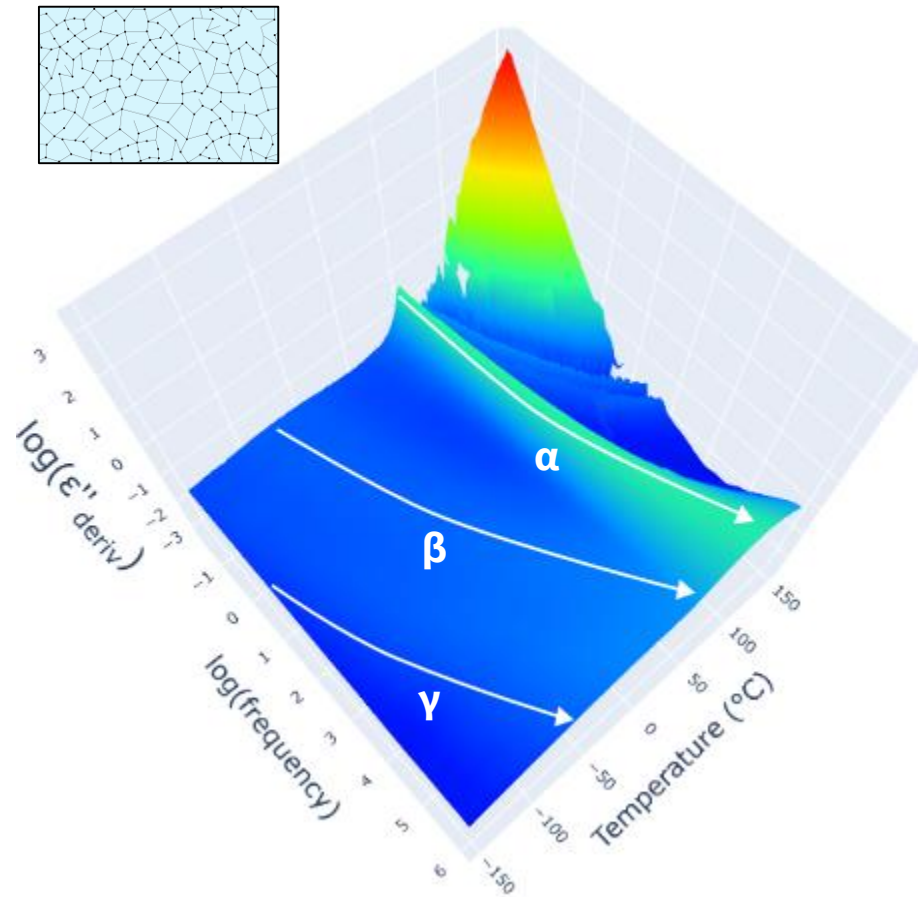
### Analyse calorimétrique diatherme 2<sup>ème</sup> passage



### Analyse mécanique dynamique 2<sup>ème</sup> passage



Manifestations des transitions vitreuses de la matrice et des microgels cohérentes avec les fractions massiques.



- ❑ Analyse de l'influence mutuelle des deux phases sur les **modes de relaxation** et la **conductivité**.
- ❑ Relaxation Maxwell-Wagner-Sillars (interface matrice / MEs) → marqueur de l'hétérogénéité ?



**Merci pour votre attention**

# Remerciements

- Depuis 2020**    **Maître de Conférences** – INSA de Lyon / IMP, Lyon
- 2017-2020**    **ATER (2 ans) puis Post-doctorat (1 an)** – INP ENSIACET / CIRIMAT, Toulouse
- 2016-2017**    **Post-doctorat** – Physique des Polymères CIRIMAT, Toulouse
- 2012-2015**    **Doctorat Science des Matériaux** – Université de Toulouse / ONERA  
/ CNES / Airbus Defence and Space
- 2006-2011**    **Diplôme d'ingénieur** – INSA Toulouse, *Génie Physique*

## Production scientifique

Articles dans revues internationales avec comité de lecture : **16**

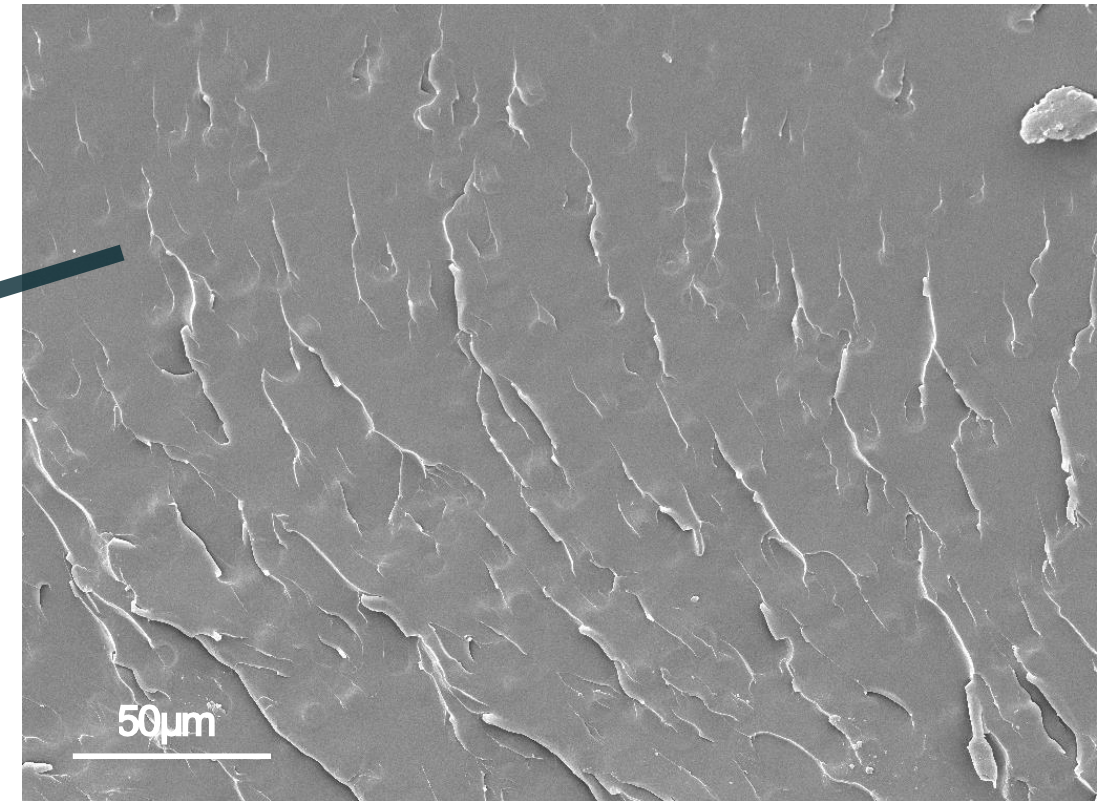
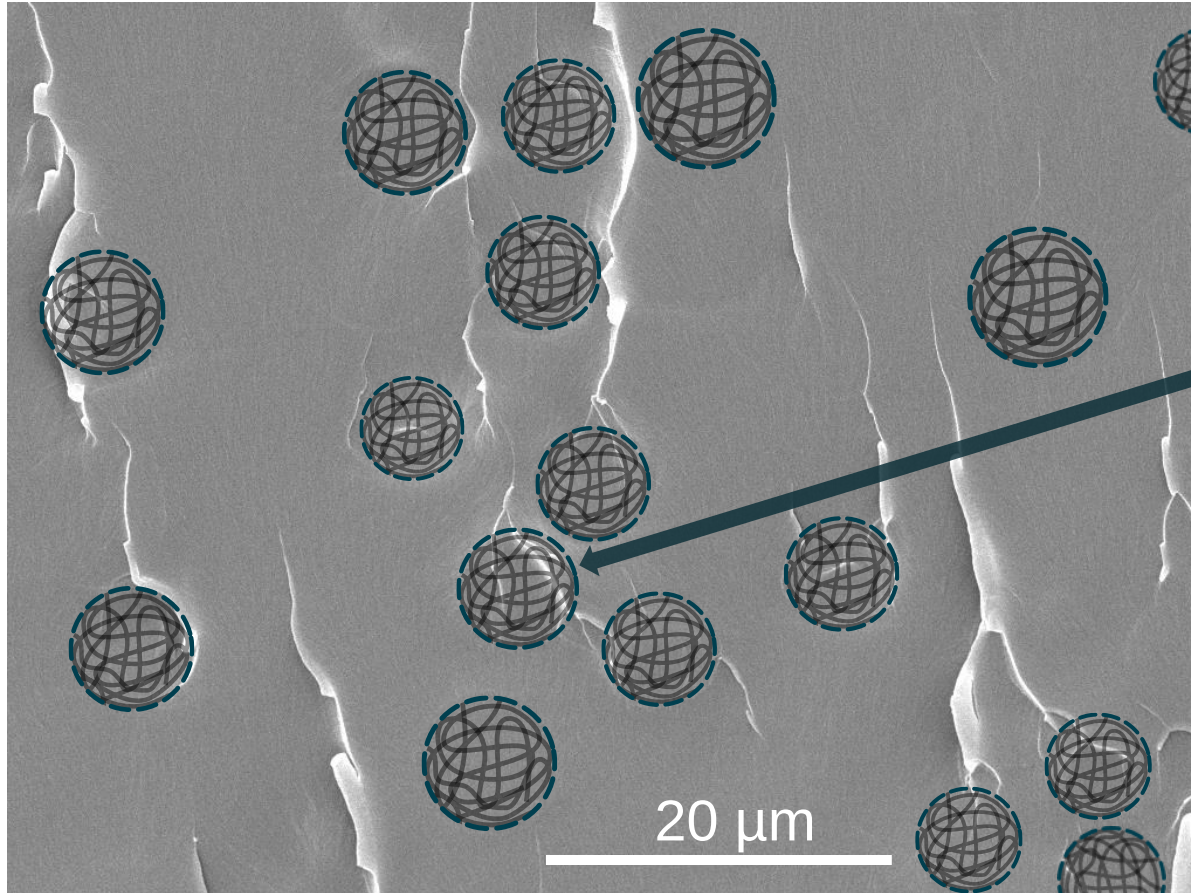
Acte de congrès avec comité de lecture : **1**

Communications en conférences internationales : **18** oraux (**2** invités), **4** affiches

Communications en conférences nationales : **17** oraux, **1** affiche

# Réseaux époxy hétérogènes modèles

Microscopie électronique à balayage sur cryofracture



Pas de déchaussement des MEs ni de concentration de fissures aux interfaces  
→ liaisons covalentes avec la matrice

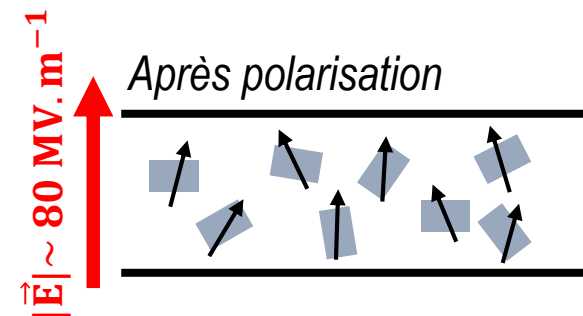
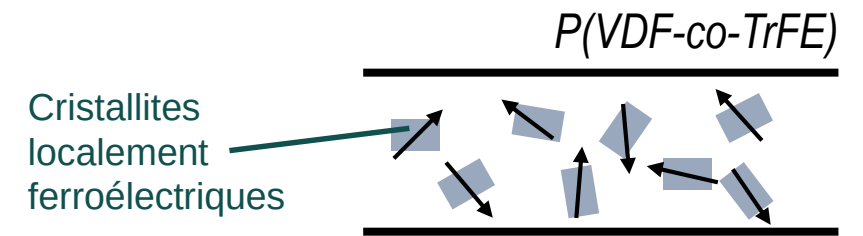
1/

## Influence de la polarisation sur le comportement mécanique dans les copolymères du PVDF

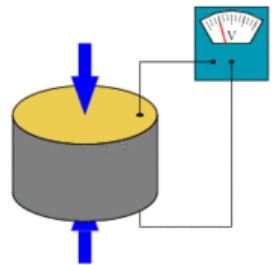


**Éric Dantras**

Équipe Physique des Polymères

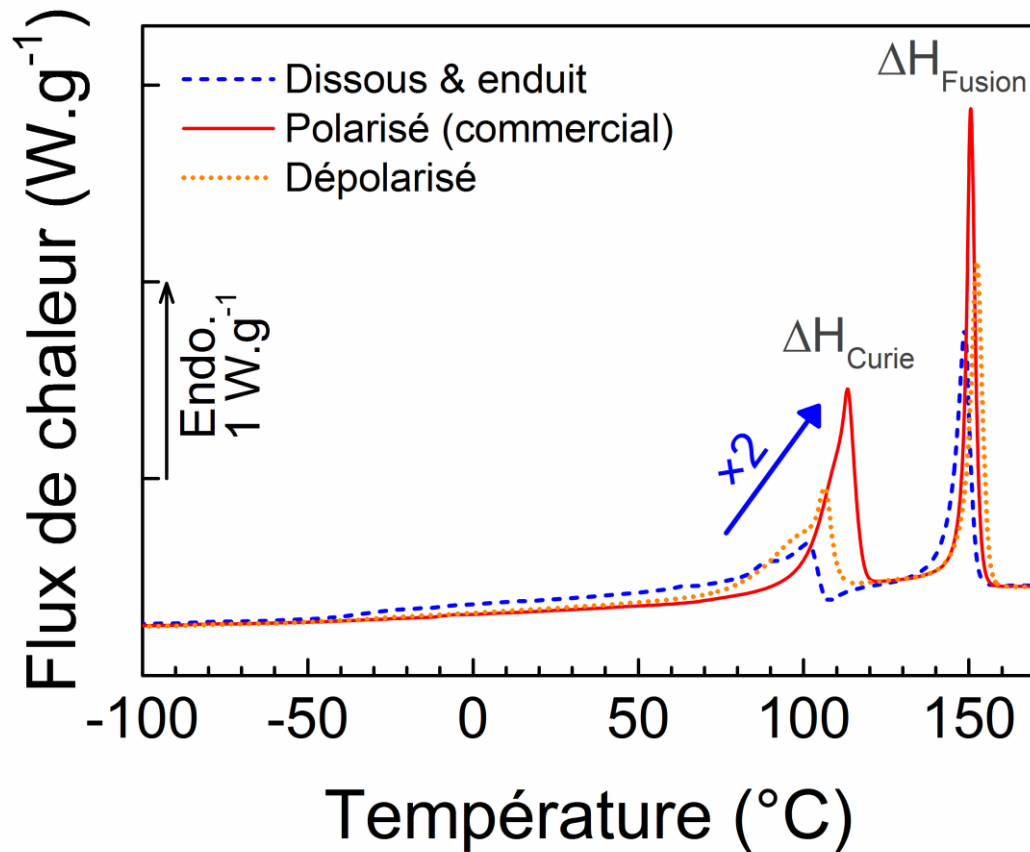


Orientation des champs électriques locaux  
→ couplage piézoélectrique macroscopique



# Enthalpie cohésive de polarisation

Analyse calorimétrique diatherme



Taux de cristallinité :

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_{\text{Fusion}} + \Delta H_{\text{Curie}}}{\Delta H_{\infty}} \times 100$$

|                 | $\Delta H_{\text{Curie}}$<br>(J.g <sup>-1</sup> ) | $\Delta H_{\text{Fusion}}$<br>(J.g <sup>-1</sup> ) | $\chi_c$<br>(%) |
|-----------------|---|--|-----------------|
| <b>Dissous</b>  | 14 ± 1  | 25 ± 1   | 40              |
| <b>Polarisé</b> | 28  | 27   | 56              |
| <b>Dépol.</b>   | 18  | 27   | 46              |

Échantillon polarisé : enduction en solution  $\Rightarrow \chi_c$  supposé  $\approx 40\%$

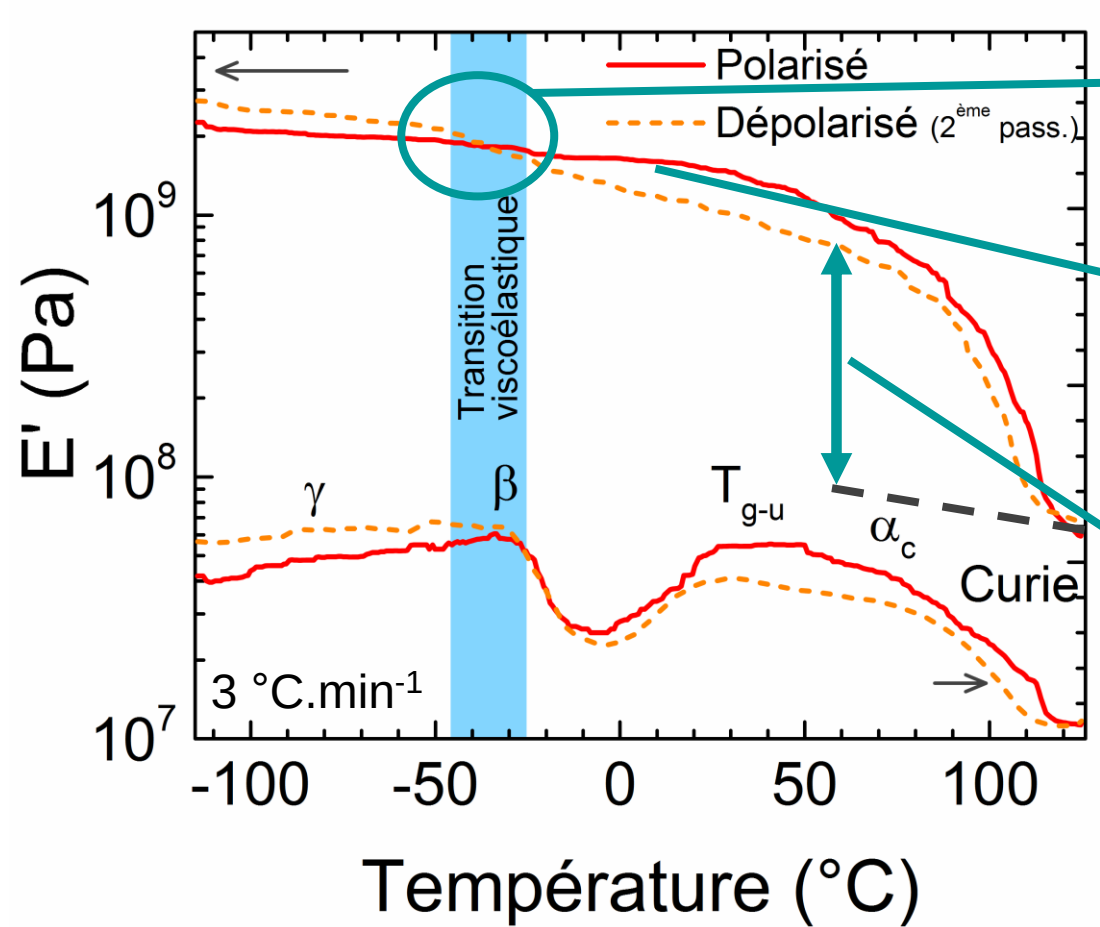
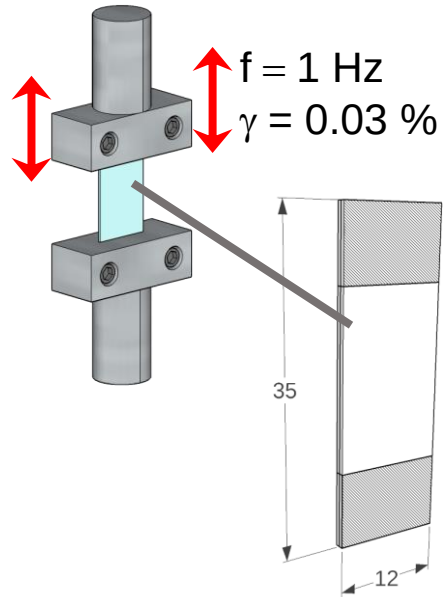
**→ enthalpie cohésive de polarisation**

$$\Delta H_{\text{pol}} = \Delta H_{\text{Curie}}^{\text{Polarisé}} - \Delta H_{\text{Curie}}^{\text{Dissous}} \approx 14 \text{ J.g}^{-1} \approx \Delta H_{\text{Curie}}^{\text{Dissous}}$$

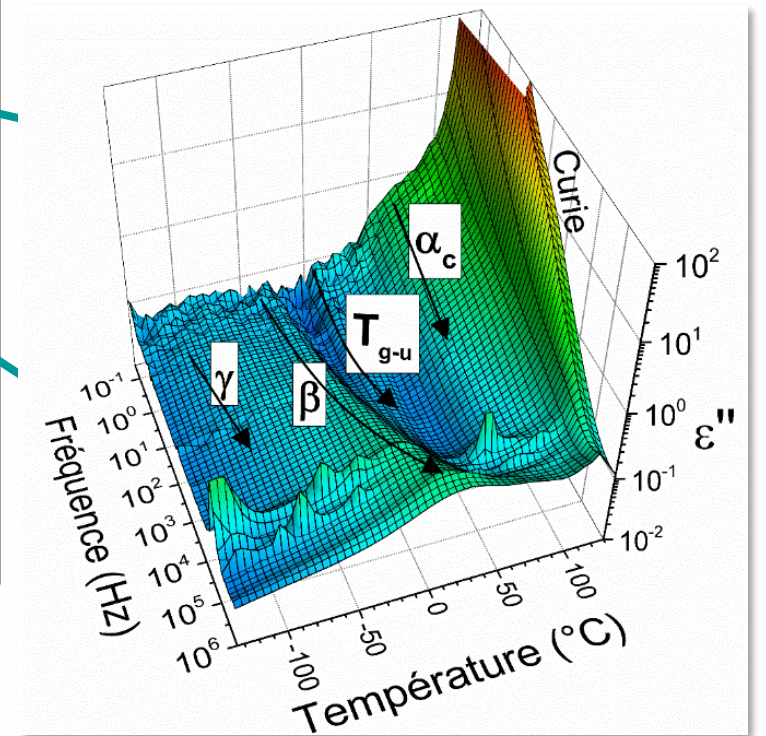
# Analyse mécanique dynamique

## Relaxations mécaniques

DMA sur films fins  
(~50  $\mu\text{m}$ )



Faible transition viscoélastique



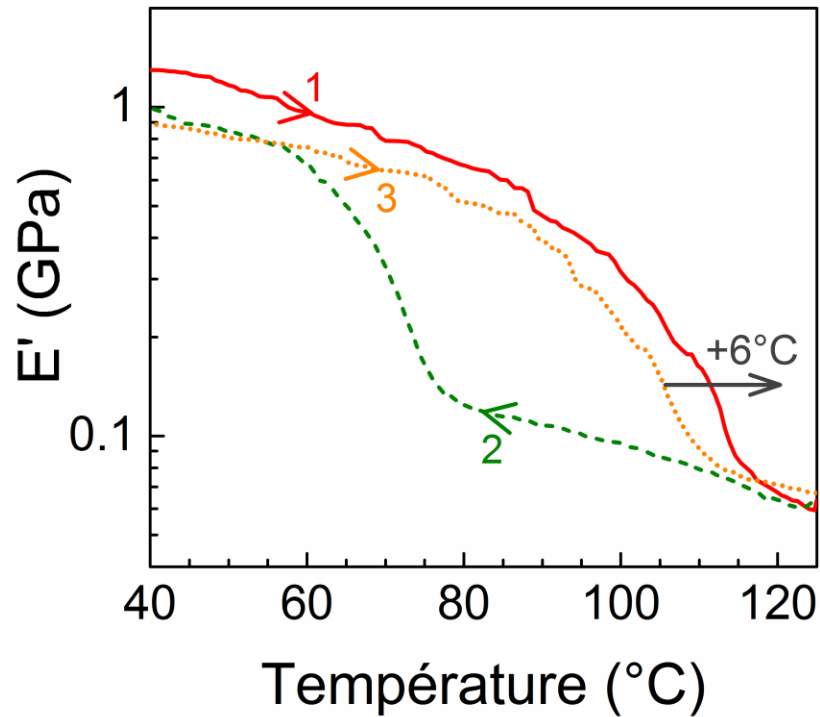
Carte des relaxations diélectriques

- Polarisation**
- ➔  $\Delta E'$  viscoélastique plus faible
  - ➔  $E'$  plus stable ( $T < T_c$ )
  - ➔ Décalage de la manifestation mécanique de la Curie

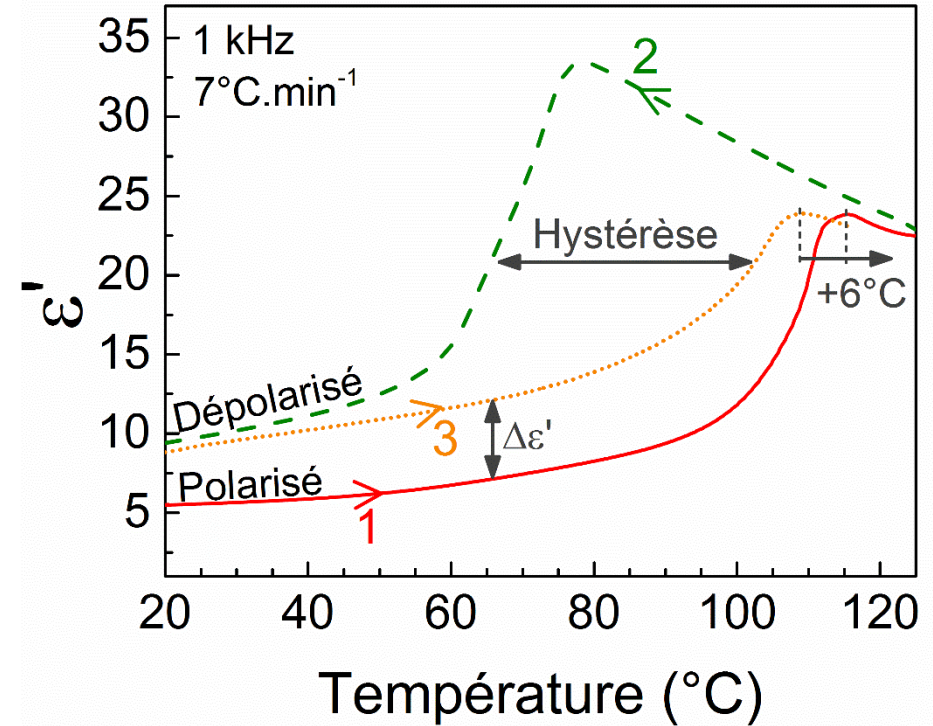
# Transition de Curie

Manifestations mécanique et diélectrique

Analyse mécanique dynamique



Spectroscopie diélectrique dynamique



□ Hystérèse mécanique

Rigidification de la phase amorphe par les champs électriques locaux de la phase cristalline ferroélectrique, à l'instar d'un verre dipolaire. Hypothèse cohérente avec calorimétrie et SDD.

□ Hystérèse diélectrique

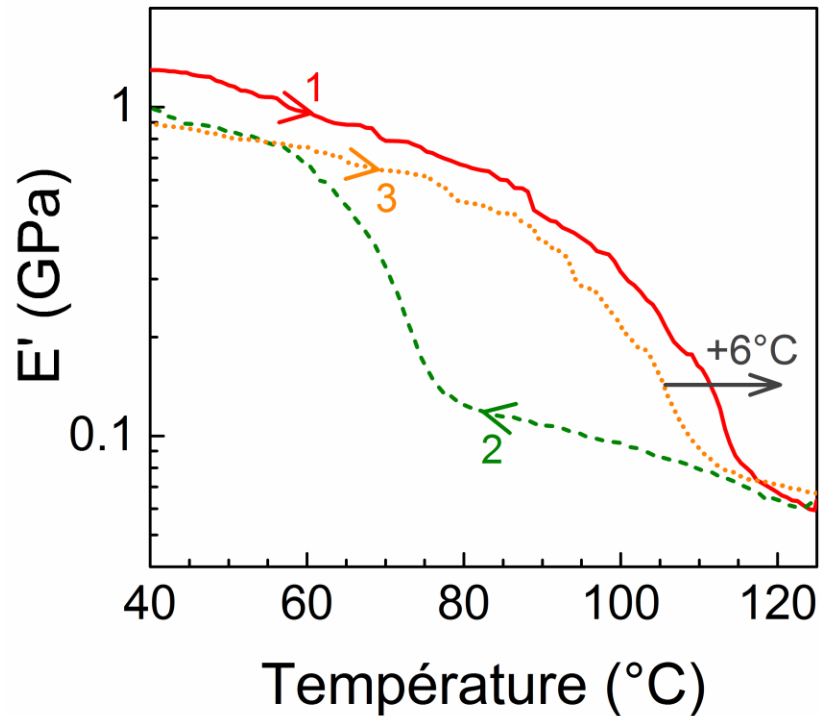
□ Décalage de  $\epsilon''$  vers hautes  $T$



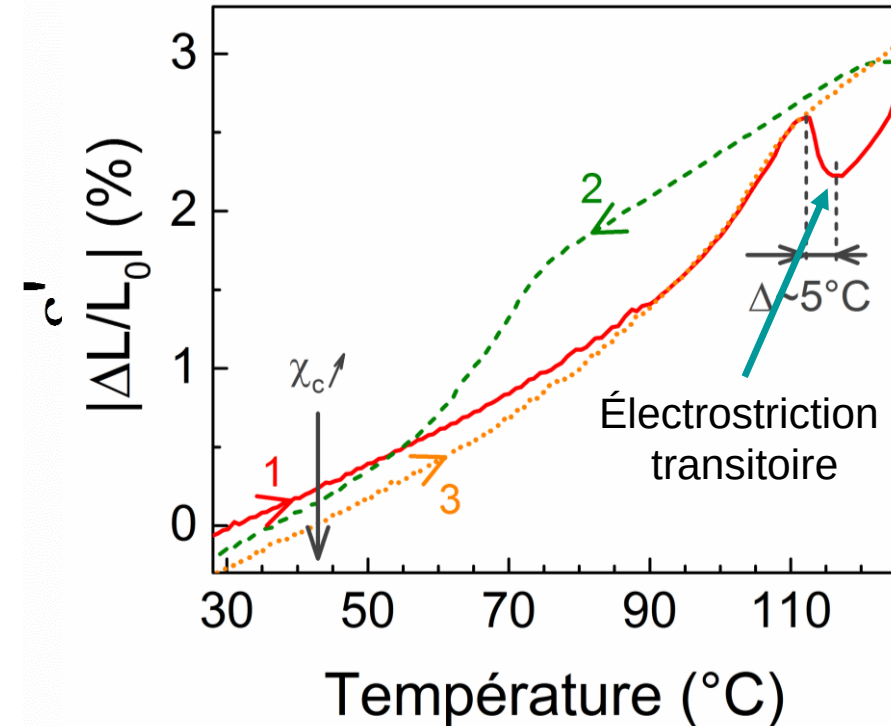
# Transition de Curie

Manifestations mécanique et diélectrique

Analyse mécanique  
dynamique



Variation dimensionnelle  
(DMA)



Hypothèse

**Phase amorphe rigidifiée** par les champs électriques locaux de la phase cristalline ferroélectrique, à l'instar d'un verre dipolaire. Cohérente avec calorimétrie et SDD.