



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Matériaux pour le génie électrique*

Présentée et soutenue par *Matthieu AMBID*
Le *25 mai 2007*

Titre : *Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate
pour l'isolation électrique :*
*Etude des phénomènes de polarisation, de conduction et
des propriétés optiques*

JURY

P. BIDAN (Professeur Université Toulouse III) Président
G. BOITEUX (Directeur de recherche CNRS) Rapporteur
C. GUERRET (Chargée de recherche CNRS) Rapporteur
C. LAURENT (Directeur de recherche CNRS) Examineur
P. TIEMBLO MAGRO (Chargée de recherche CSIC) Examineur
G. TEYSSEDRE (Chargé de recherche CNRS) Directeur de thèse
D. MARY (MCF Université Toulouse III) Codirecteur de thèse

Ecole doctorale : *Génie Electrique, Electronique, Télécommunications (GEET)*
Unité de recherche : *U.F.R Physique Chimie Automatique*
Directeur(s) de Thèse : *G. TEYSSEDRE / D. MARY*
Rapporteurs : *G. BOITEUX / C. GUERRET*

Avant - Propos

Ce travail a été effectué dans le Groupe "Diélectrique solide et fiabilité" du Laboratoire de Génie Electrique de l'Université Paul Sabatier.

J'exprime ma gratitude à M. Bidan pour la confiance qu'il m'a accordée et pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Je remercie Mme G. Boiteux et Mme C. Guerret pour avoir accepté d'en établir un rapport.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à M. C. Laurent et à Mme P. Tiemblo Magro pour avoir accepté de participer à ce jury en tant que rapporteurs.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. D. Mary et M. G. Teyssedre pour m'avoir accueilli dans leur groupe. Je les remercie pour m'avoir fait bénéficier de leurs compétences et de leurs précieux conseils.

Enfin, je ne saurais terminer sans adresser mes chaleureux remerciements à mes collègues du Laboratoire (Maria, Isabelle, Richard et David), mes parents, pour les nombreuses discussions, pour leur participation à la mise en forme de ce document et à la préparation de la soutenance de Thèse.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE I : Etat de l'art.....	17
1 Du composite au nanocomposite	18
1.1 Définition des composites.....	18
1.1.1 Composites à particules	19
1.1.2 Composites à fibres.....	19
1.2 Les Nanocomposites	19
1.2.1 Classification des renforts.....	19
1.2.2 Nanocomposites et interphases.....	21
1.2.3 Nanocomposites à renforts silicates.....	24
1.2.4 Dispersion des renforts dans une matrice thermoplastique.....	30
1.3 Propriétés	37
1.3.1 Introduction.....	37
1.3.2 Propriétés mécaniques	38
1.3.3 Propriétés de barrière aux gaz.....	40
1.3.4 Tenue au feu	41
2 Phénomènes optiques et électro-optiques dans les polymères et composites	42
2.1 Introduction.....	42
2.2 Phénomènes d'absorption et d'émission.....	43
2.2.1 Généralités	43
2.2.2 Absorption d'énergie par des atomes ou molécules	44
2.2.3 Absorption d'énergie dans l'état solide	45
2.2.4 Emission d'énergie	46
2.3 Luminescence dans les matériaux solides organiques	48
2.3.1 Photoluminescence	48
2.3.2 L'électroluminescence.....	49
2.3.3 Plasma-luminescence.....	51
2.3.4 Thermo-luminescence.....	52
2.4 Mécanisme de diffusion dans les composites	52
2.4.1 Théories de la diffusion de lumière : approximation classique	53
3 Propriétés électriques des polymères et composites	56
3.1 Introduction.....	56
3.2 Polarisation dans les diélectriques	56

3.2.1	Introduction.....	56
3.2.2	Différentes contributions à la polarisation.....	57
3.2.3	Relation temps-fréquence	60
3.2.4	Expression du courant.....	60
3.3	Relaxation diélectrique dans les matériaux.....	61
3.3.1	Relaxation de type Debye	61
3.3.2	Distribution de temps de relaxation	62
3.3.3	Fonctions de distribution empirique	62
3.3.4	Dépendance en température de la relaxation	63
3.4	Polarisation dans les composites diélectriques	64
3.4.1	Polarisation interfaciale	64
3.4.2	Loi de mélange : quelques approches	65
4	Conclusion	68
CHAPITRE II : Description des matériaux étudiés et des dispositifs expérimentaux		69
1	Présentation des matériaux étudiés	70
1.1	Introduction.....	70
1.2	Description et réalisation des matériaux	70
1.2.1	Matrice polypropylène isotactique.....	70
1.2.2	Matrice polypropylène syndiotactique.....	71
1.2.3	Les antioxydants	71
1.2.4	Modification de l'argile	72
1.2.5	Mise en œuvre et propriétés des nanocomposites.....	73
2	Dispositifs et protocoles expérimentaux	80
2.1	Spectroscopie diélectrique fréquentielle	80
2.1.1	Principe et dispositif	80
2.1.2	Appareil de mesure	81
2.1.3	Protocole expérimental	81
2.2	Spectroscopie d'absorption UV-visible	81
2.2.1	Instruments de mesure	81
2.2.2	Protocole expérimental	82
2.3	Description de l'enceinte expérimentale pour les mesures de luminescence.....	82
2.3.1	L'environnement.....	83
2.3.2	Les appareils de détection.....	83

2.3.3	Les dispositifs d'excitation	84
2.4	Mesures de photoluminescence, de plasma-luminescence et de thermoluminescence.....	85
2.4.1	Système de mesure de la photo-luminescence.....	85
2.4.2	Système de mesure de la plasma-luminescence et de la thermo-luminescence.....	86
2.4.3	Protocole expérimental des mesures de photo-luminescence.....	86
2.4.4	Protocoles expérimentaux pour les mesures de plasma- et de thermo-luminescence.....	87
2.5	Mesuresde courants et d'électroluminescence	88
2.5.1	Description du dispositif.....	88
2.5.2	Préparation des échantillons et électrodes	88
2.5.3	Protocole expérimental des mesures de courant	90
2.5.4	Protocole expérimental des mesures d'électroluminescence.....	90
 CHAPITRE III : Propriétés optiques des nanocomposites polypropylène/argile		91
1	Spectroscopie UV-visible	92
1.1	Définitions.....	92
1.2	Absorption.....	93
1.3	Diffusion	94
2	Photoluminescence	98
2.2	Mesures à température ambiante.....	98
2.3	Mesures à basse température	106
2.4	Dépendance en température de la photoluminescence.....	113
3	Luminescence issue de recombinaisons radiatives de charges	119
3.1	Mesures isothermes suite à une interaction plasma	119
3.2	Thermoluminescence	120
3.3	Electroluminescence	122
4	Conclusion	124
 CHAPITRE IV : Polarisation et conduction dans les nanocomposites polypropylène/argile		125
1	Analyse diélectrique dynamique.....	126
1.1	Réponse de la matrice isotactique.....	126
1.2	Réponse des matériaux compatibilisés	127
1.3	Influence de l'argile.....	131

2	Analyses diélectriques dans le domaine temps	139
2.1	Etude préliminaire.....	139
2.2	Courant transitoire de dépolarisation	141
2.3	Courant de conduction	144
3	Méthode d'inversion fréquence-temps par fenêtrage à pas variables	150
3.1	Estimation H.N.	150
3.2	Description de la méthode d'inversion.....	152
3.3	Dépendance en température des paramètres	154
3.4	Confrontation des mesures statiques et dynamiques.....	155
4	Conclusion	159
	CONCLUSION GENERALE	161
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	162

INTRODUCTION GENERALE

Les nanosciences se développent dans de nombreux secteurs car elles peuvent repousser certaines limites technologiques. Aujourd'hui, la difficulté est la maîtrise des forces et des lois qui s'appliquent sur des composés de la taille du milliardième de mètre. L'enjeu est l'exploitation des nouvelles propriétés du monde nanométrique. Une part importante de ces activités concerne les nanomatériaux, structures dont au moins une des phases possède une dimension inférieure à 100 nanomètres. Ils constituent une étape élémentaire vers la réalisation de nouveaux produits industriels issus des nanotechnologies.

Les industries automobile, aéronautique, spatiale recherchent des matériaux de plus en plus performants, multifonctionnels, exploitant plusieurs caractéristiques (mécanique, résistance à la chaleur, électrique...). Cela aboutit souvent à l'utilisation de composites car ils possèdent de meilleurs jeux de propriétés que les composés pris séparément. L'utilisation de renforts de taille nanométrique aboutit à l'appellation nanocomposite. Si l'appellation est nouvelle, les matériaux eux ne le sont pas nécessairement, par exemple l'utilisation du noir de carbone dans la fabrication des pneumatiques comme agent de renfort date du début du XX^{ème} siècle.

L'industrie des diélectriques et des isolants électriques recherche, selon les applications visées, des matériaux possédant des caractéristiques thermo-mécaniques spécifiques, sans pour autant négliger les caractéristiques électriques. Par le passé, elle a souvent eu recours à l'utilisation de composites. Des mélanges époxy/ mica ou époxy/silice par exemple sont utilisés dans l'isolation d'alternateurs et de transformateurs, respectivement. L'association organique/inorganique, de façon générale, améliore les propriétés thermiques et mécaniques (module mécanique, coefficient de dilatation, évacuation de la chaleur, tenue au feu) du polymère utilisé comme matrice. De plus, il est souvent possible de conserver les mêmes procédés de mise en oeuvre.

Mais si les composites isolants ont les propriétés thermo-mécaniques désirées, l'ajout d'un renfort s'accompagne en général d'une diminution des caractéristiques électriques, tel que le champ de rupture diélectrique ou/et l'apparition de pertes diélectriques. Les nanocomposites à base de matrice polymère sont potentiellement la solution à ces problèmes car grâce à l'association de la matrice et du renfort, de nouveaux matériaux présentant une grande versatilité de caractéristiques peuvent être fabriqués. Cela dépend du choix des composés et principalement de la qualité des interfaces renfort-matrice. Leur quantité dans les nanocomposites est prépondérante et conduit au développement de nouvelles propriétés.

Notre objectif dans ce travail est de contribuer à évaluer l'intérêt que peuvent apporter les nanocomposites dans des applications électriques. La famille de matériaux que nous avons étudié est une série de nanocomposites polypropylène/argile. Des résultats prometteurs ont déjà été rapportés pour ces matériaux et concernent notamment une augmentation de la tenue diélectrique et de la résistance aux décharges partielles. Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques (absorption, luminescence) et aux phénomènes de conduction et de polarisation

dans ces matériaux. Nous avons abordé en particulier l'influence de la nature de la matrice et du taux de renforts sur les propriétés ainsi que le problème délicat du rôle des interfaces.

Ce mémoire est divisé en 5 parties. Dans la première, nous ferons une description générale des nanocomposites et de leurs propriétés mécaniques habituelles et nous détaillerons les phénomènes optiques, électro-optiques et électriques à considérer. Dans la deuxième partie, nous présenterons les matériaux étudiés, leurs caractéristiques et les dispositifs expérimentaux employés pour leurs études. Dans la troisième partie, nous spécifierons les caractéristiques optiques des nanocomposites polymères/argile, en mettant l'accent sur le rôle de l'argile et des produits compatibilisants sur les mécanismes d'absorption, de diffusion et d'émission de lumière. Dans la quatrième partie, nous présenterons les caractéristiques diélectriques des matériaux étudiés et une méthode numérique d'inversion fréquence-temps permettant de calculer quantitativement les courants de polarisation. Nous montrerons l'influence de l'argile et des agents compatibilisants sur les courants de conduction et de polarisation.

CHAPITRE I :
Etat de l'art

Dans ce chapitre nous allons décrire en détail les composites et leur classification. Nous verrons qu'ils se séparent entre différentes classes selon le type de renfort et de dispersion. Leurs propriétés dépendent directement de ces caractéristiques et des matériaux constitutifs. Nous décrirons plus particulièrement les nanocomposites de type feuillets et leurs propriétés thermo-mécaniques.

1 Du composite au nanocomposite

1.1 Définition des composites

Tout matériau hétérogène pourrait être qualifié de matériau composite [1]. Néanmoins, on donne généralement une définition plus restrictive. Un composite est un matériau constitué de deux phases (ou plus) non miscibles ayant des propriétés et des rôles différents. L'une, continue, est appelée matrice et l'autre, discontinue, appelée renfort (Figure 1-1). Les composants doivent être physiquement identifiés : il doit exister une interface distincte entre eux. Ce mélange possède des propriétés nouvelles et on recherche en les associant un ensemble de performances supérieures aux composants pris séparément. Le renfort assure souvent la tenue mécanique et la matrice, la cohésion et le transfert des efforts vers le renfort. Les matériaux de renfort confèrent aux composites leurs caractéristiques mécaniques : rigidité, résistance à la rupture, dureté... Ils permettent également de modifier certaines propriétés physiques comme le comportement thermique, la résistance à l'abrasion ou les propriétés électriques.

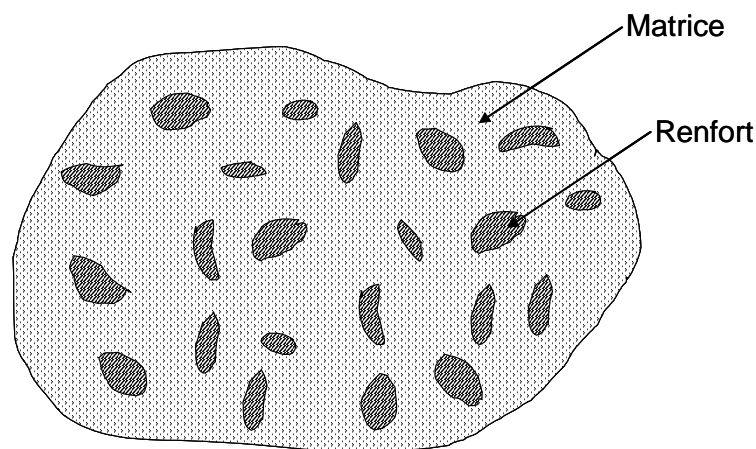


Figure 1-1 : Matériau composite

Les propriétés des matériaux composites dépendent de trois facteurs [2]:

- De la nature et des propriétés des matériaux constitutifs,
- De la géométrie et de la distribution du renfort,
- Des interactions entre constituants et de la nature de l'interface matrice-renfort.

Le renfort sera caractérisé par sa forme, sa taille, sa concentration et son orientation. La concentration en renfort est définie par la fraction volumique ou massique. Il s'agit d'un paramètre déterminant des propriétés du composite. Sa distribution dans le volume l'est aussi car de

nombreuses propriétés en dépendent comme le montre par exemple, la théorie de la percolation. Si elle est uniforme, les mesures ne dépendront pas du point de mesure.

Selon la géométrie et l'orientation du renfort, il est possible de contrôler l'anisotropie des caractéristiques souhaitées du composite.

Suivant la forme et la nature des constituants il est possible de classer les matériaux composites. En effet, en fonction de la forme nous trouvons deux grandes classes : les composites à particules et à fibres [2].

1.1.1 Composites à particules

Un matériau composite est dit à particules quand son renfort se trouve sous forme de particules ne possédant pas de dimension privilégiée. Elles sont généralement utilisées pour améliorer des caractéristiques telles que la rigidité de la matrice, la résistance à l'abrasion ou la tenue en température. Elles sont aussi souvent employées pour diminuer le coût du matériau.

1.1.2 Composites à fibres

Un composite est dit à fibres quand son renfort est sous forme de fibres, c'est à dire qu'il possède une direction privilégiée. L'arrangement des fibres, leur orientation définissent les propriétés souhaitées et peuvent rendre le matériau fortement anisotrope ou fortement isotrope dans un plan. C'est le renfort le plus fréquent. Il en existe différents types :

- Fibres minérales (verre, carbone, carbure de silicium)
- Fibres métalliques (bore, aluminium)
- Fibres organiques (Kevlar, polyamides)

Les renforts de fibres se présentent sous différentes formes commerciales :

- Formes linéiques (fils, mèches...)
- Formes surfaciques (tissus simples...)
- Formes multidirectionnelles (tresses, tissus complexes)

1.2 Les Nanocomposites

1.2.1 Classification des renforts

Un nanocomposite est un matériau composite dont le renfort possède au moins une des trois dimensions de l'ordre du nanomètre [3]. On peut les classer de la même manière que les composites, selon la morphologie du renfort qui y est dispersé et plus particulièrement selon le nombre de leur dimension nanométrique. On retrouvera en plus des composites à fibres et à particules, un nouveau type de composite dit à renforts lamellaires.

Il est nécessaire de définir, maintenant, les différentes formes de renfort. Il apparaît alors trois classes de renfort, les nanoparticules à trois dimensions nanométriques, les nanofibres et les feuillets (Figure 1-2) [3].

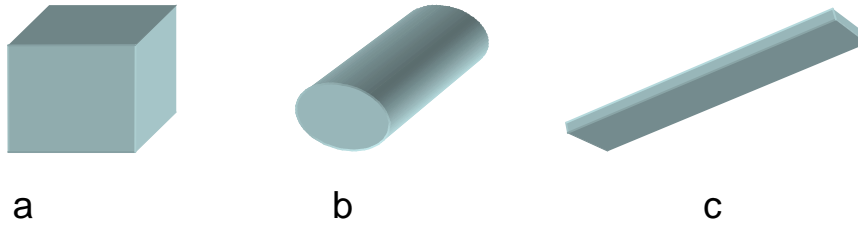


Figure 1-2 : Représentation schématique des différents renforts. (a) nanoparticule ; (b) nanofibre ; (c) feuillet

1.2.1.1 Nanoparticules à trois dimensions nanométriques

Les trois dimensions de la particule sont de l'ordre du nanomètre.

Dans cette catégorie on compte, par exemple :

- Les agrégats d'atomes
- Les nanoparticules métalliques (or, fer, cobalt, argent, platine...)
- Les fullerènes

Le gain de propriétés physiques particulières (optiques, électriques, magnétiques...) est recherché lors de l'ajout de ce type de particule ; le renfort mécanique n'est ici que secondaire.

1.2.1.2 Nanoparticules à deux dimensions nanométriques : nanofibres.

Les nanofibres sont des particules dont deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre. La troisième est beaucoup plus grande. La grandeur caractéristique est le facteur de forme. Il est défini comme le rapport de la longueur sur le diamètre de la fibre et est souvent supérieur à 100. Il existe des fibres creuses, les plus connues étant les nanotubes de carbone, et des fibres pleines (nanofils).

1.2.1.3 Nanoparticules à une dimension nanométrique : feuillets

Les feuillets possèdent deux directions privilégiées. La particule possède une dimension de l'ordre du nanomètre et les deux autres de l'ordre du micromètre. Le facteur de forme est alors défini comme le rapport de la longueur du feuillet sur l'épaisseur. L'arrangement des feuillets et leur orientation vont engendrer les propriétés souhaitées. Cette famille de particules est issue de matériaux naturellement feuilletés. Les principaux précurseurs utilisés pour la fabrication de nanocomposites à matrice polymère sont d'une part les hydroxydes doubles à feuillets et d'autre

part, les argiles gonflantes aussi appelées smectites. Ces nanofeuillets sont caractérisés respectivement par des charges positives et négatives en surface.

Les matériaux étudiés dans ce travail possèdent des renforts de type smectite. Aussi, nous traiterons en détail la structure de ce type de particule, ainsi que les interactions matrice-renfort.

1.2.2 Nanocomposites et interphases

1.2.2.1 Interphases

Dans une particule de taille nanométrique, le nombre d'atomes de cœur est comparable au nombre d'atomes de surface. L'aire spécifique de l'interface (aire de l'interface par unité de volume) devient rapidement élevée dans les nanocomposites.

L'existence d'interface modifie localement les propriétés de la matière. Elle est définie comme la zone où existent des forces issues de l'équilibre entre les atomes de chacune des deux phases avec son environnement [4]. Considérons un nanocomposite composé de particules sphériques A de diamètre d et d'une matrice B et appelons AB l'interface (ou plus rigoureusement interphase) entre les deux phases. La Figure 1-3 représente le volume de particule A occupé par l'interface AB pour des épaisseurs d'interface de 10, 1 et 0,5nm. La contribution en volume de l'interphase totale devient prépondérante quand le diamètre de la particule est faible. Si les interfaces sont contrôlées par des forces de courte portée ($\sim 0,5\text{nm}$), le volume d'interphase AB dépasse 50% du volume de la particule quand celle-ci possède un diamètre inférieur à 5nm. La surface a donc un rôle prépondérant sur les propriétés mesurées macroscopiquement. Il faudra donc définir en détail la surface matrice-renfort pour étudier le système.

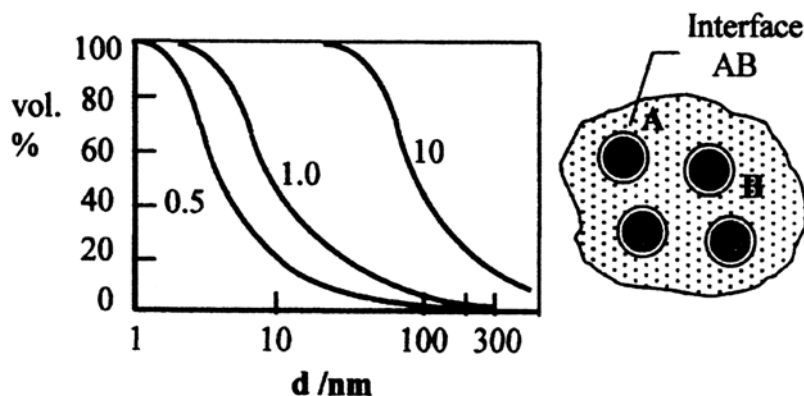


Figure 1-3 : Pourcentage du volume de la particule A occupé par l'interphase AB (d'épaisseur 0,5, 1 et 10nm) en fonction du diamètre de la particule A.

1.2.2.2 Morphologie des nanocomposites

1.2.2.2.1 Description de la matrice

Des métaux, des céramiques, des polymères thermodurcissables ou thermoplastiques sont fréquemment utilisés comme matrice. L'ajout d'un renfort est utile pour améliorer les caractéristiques mécaniques. La matrice a pour rôle de transférer des sollicitations mécaniques aux renforts. Elle protège le renfort vis-à-vis des agressions extérieures. La matrice doit donc être déformable et posséder une bonne compatibilité avec le renfort. Compte tenu de ces contraintes, les matrices utilisées sont souvent des polymères, modifiés par différents adjuvants et additifs : greffe de tête polaire, agents de moulage, stabilisants, antioxydants, pigments...[2]. Nous verrons par la suite comment ces modifications parfois importantes, conditionnent les propriétés électriques du composite.

Les polymères sont des matériaux moléculaires, c'est-à-dire que chaque chaîne de polymère est une entité individuelle et son interaction avec les autres chaînes est généralement faible. Les chaînes de polymère peuvent prendre différentes conformations et peuvent s'orienter sous contrainte mécanique. Les polymères sont caractérisés non par un poids moléculaire unique mais par un poids moléculaire moyen caractéristique de la distribution et de la moyenne du poids des chaînes.

Les polymères semi-cristallins ont une structure physique particulière qui doit être regardée à différentes échelles [5]:

- Echelle de l'Angström : il s'agit du niveau atomique, on considère chaque atome du polymère ainsi que ses liaisons. Dans le cas des polyoléfines il s'agit d'atomes de carbone, et d'hydrogène.

Un polymère qui résulte de la répétition d'unités constitutives toutes identiques et reliées entre elles de la même manière est appelé polymère régulier [6]. La tacticité est définie comme l'organisation dans la succession des motifs configurationnels de la chaîne principale d'un polymère régulier [6]. Un polymère régulier est dit atactique lorsqu'il est constitué d'unités configurationnelles élémentaires qui ne sont pas majoritairement identiques. Un polymère est dit isotactique lorsqu'un polymère tactique est constitué majoritairement d'une seule sorte d'unités configurationnelles élémentaires, généralement reliées entre elles de la même manière [6]. Il est dit syndiotactique lorsqu'un polymère tactique est constitué majoritairement d'unités configurationnelles élémentaires énantiomères¹ régulièrement alternées [6].

¹ Chacune des deux entités moléculaires qui sont des images l'une de l'autre dans un miroir et qui ne sont pas superposables sont des énantiomères.

- Echelle de quelques nanomètres : les chaînes s'organisent partiellement en une structure cristalline. Les structures formées sont des lamelles (ou cristallites) d'épaisseur de l'ordre de la dizaine de nanomètres.
- Echelle du micromètre : les cristallites peuvent s'organiser en une superstructure appelée sphérolite.

Toutes les zones non organisées sont dites amorphes. Il existe donc des interfaces séparant les phases amorphes des phases cristallines au niveau nanométrique et au niveau micrométrique. Dans les zones désordonnées (inter-cristallites ou inter-sphérolites), on distingue la phase amorphe contrainte, en interaction avec les zones organisées, de la phase amorphe libre. Cette dernière jouerait un grand rôle dans les propriétés mécaniques et électriques [5].

Dans un nanocomposite, la structure physique se complexifie à toutes les échelles.

- Echelle atomique : il existe d'autres types d'atomes et de liaisons dues à l'introduction du renfort.
- Echelle nanométrique : on trouve les renforts nanométriques ainsi que les cristallites.
- Echelle micrométrique : on trouve les sphérolites et les agrégats de renforts. En effet, les renforts ne sont pas toujours uniformément dispersés. Il est possible de définir différents types de composites selon la dispersion du renfort au sein de la matrice.

Il apparaît donc des interactions à toutes les échelles qui aboutissent à la définition de différentes interfaces qui influencent les comportements mécaniques et électriques. Voyons plus en détail les morphologies associées au renfort dans le cas de nanocomposites à feuillets qui font spécifiquement l'objet de ce travail.

1.2.2.2 Morphologie associée au renfort

Les propriétés des nanocomposites dépendent de l'organisation des feuillets dans le volume de la matrice. En considérant un large choix de polymères polaires, ou non, différents renforts, et selon les conditions de mise en œuvre des nanocomposites, on aboutit à trois catégories de matériaux qui peuvent être différenciés par la dispersion du renfort au sein de la matrice.

- Les microcomposites

Le matériau présente deux phases distinctes, une organique, le polymère et une phase inorganique, les nanocharges. Dans les nanocomposites, les nanocharges ont tendance à former des agrégats (on parle aussi d'amas ou de tactoïdes), dont la taille dans le cas des silicates de l'ordre du micromètre. Dans le cas de particules à feuillets, si la distance entre les feuillets, appelée distance interfoliaire, reste inchangée au cours de la mise en œuvre, le polymère ne s'insère pas dans cet espace. L'appellation nanocomposite est alors abusive (Figure 1-4 a).

- Les nanocomposites intercalés

La distance interfoliaire est ici suffisante pour permettre l'insertion des chaînes de polymère dans l'espace interfoliaire appelé galerie. Cependant, les feuillets ne se séparent pas complètement. Ils restent couplés, c'est-à-dire ordonnés. La distance entre feuillets est inférieure à 30Å (Figure 1-4 b).

- Les nanocomposites exfoliés

Dans cette structure, les feuillets d'argile sont séparés individuellement dans une matrice continue de polymère. Cela se produit généralement quand la distance interfoliaire est supérieure à 8nm (Figure 1-4 c).

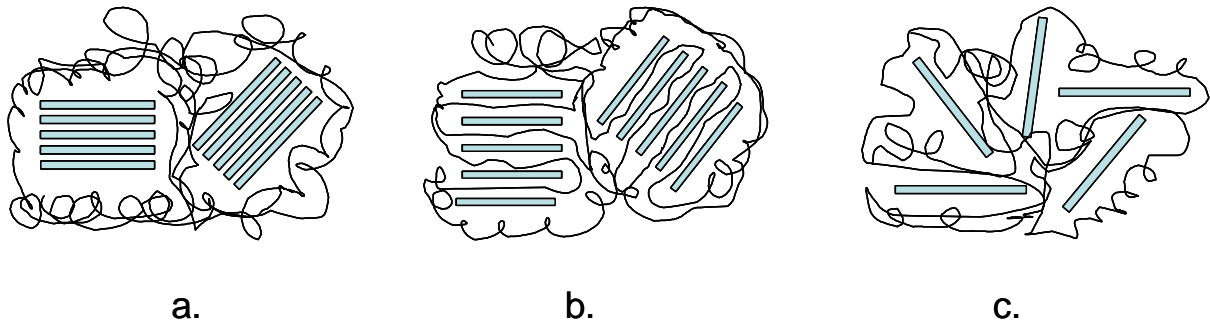


Figure 1-4 : Schéma des différentes morphologies de nanocomposites rencontrées :
(a) NC avec tactoïdes; (b) NC intercalé; NC exfolié.

Il convient de préciser que cette classification est idéalisée : la structure n'est pas forcément homogène dans tout le volume si l'on considère des échantillons de plusieurs cm³ de volume. On a effectivement souvent une coexistence entre des structures intercalées et exfoliées et des structures intercalées et microcomposites. Notons par ailleurs que la distance interfoliaire et la statistique associée sont ici les paramètres pertinents pour différencier les différentes morphologies associées au renfort.

1.2.3 Nanocomposites à renforts silicates

Une des difficultés pour diminuer la taille des renforts dans les composites est d'obtenir une dispersion homogène des feuillets sans formation d'agrégats. Les argiles présentent la particularité de gonfler spontanément dans un milieu aqueux et de pouvoir se disperser en feuillets d'épaisseur nanométrique. Cependant, elles ne présentent pas ce comportement lorsqu'elles sont immergées dans un milieu organique. Il est alors nécessaire de les modifier chimiquement pour rendre cette dispersion possible dans les polymères.

Les nanocomposites polymère/argile ont connu un essor important depuis qu'une équipe de recherche du laboratoire Toyota est parvenue à disperser des feuillets d'argile dans des polymères de type polyamide afin d'améliorer leurs propriétés thermo-mécaniques [7]. Ces premiers travaux

ont montré une amélioration globale des propriétés mécaniques, du module d'Young, de la résilience ainsi que de la tenue thermo-mécanique. Les nanocharges utilisées étaient des argiles modifiées du groupe des smectites. L'argile composant nos matériaux en fait aussi partie. Il s'agit de la fluorohectorite synthétique, un minéral composé de silicate de magnésium et de lithium appartenant à la famille des phyllosilicates et au groupe des smectites.

Dans ce qui suit nous décrivons plus précisément la structure et les propriétés de cette argile.

1.2.3.1 Classification et structure des silicates

1.2.3.1.1 Les phyllosilicates

Les phyllosilicates, aussi appelés silicates lamellaires, sont des matériaux silicatés, formés de particules idéalement considérées comme feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets - ou lamelles - sont constitués d'un empilement de couches d'atomes d'oxygène tétraédriques (T) et octaédriques (O). Un exemple de phyllosilicate est donné à la Figure 1-5. Selon le type d'empilement, il existe deux sortes de phyllosilicates :

- La famille des phyllosilicates 1:1 ou T : O
- La famille des phyllosilicates 1:2:1 ou T : O : T dont les smectites font partie.

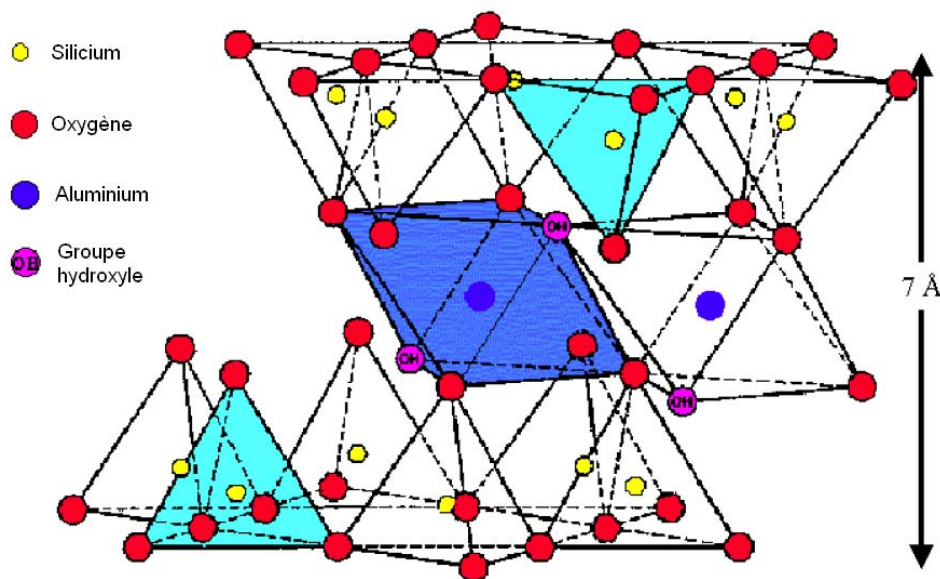


Figure 1-5 : Structure cristallographique d'un phyllosilicate : la pyrophyllite

Les différents phyllosilicates se distinguent ensuite par la localisation et le type d'atome situé au centre des tétraèdres et des octaèdres. Au centre des tétraèdres, il y a des atomes de silicium qui peuvent dans certains cas être substitués par d'autres atomes. Au centre des sites octaédriques on trouve des atomes d'aluminium qui peuvent être substitués par des anions métalliques qui sont le

plus souvent de type Li^+ , Na^+ , Ca^+ , K^+ , Mg^{2+} . Ceux-ci vont se placer dans les sites stériquement les moins encombrés et les plus proches de sites déficitaires. Quand deux tiers des sites octaédriques sont occupés par des cations, le minéral est classifié comme dioctaédrique. Il est qualifié de trioctaédrique lorsque tous les sites octaédriques sont occupés par des cations. Cette structure lamellaire est extrêmement tolérante vis-à-vis des substitutions et offre un très large choix de structure solide à travers un large éventail de compositions possibles.

Les phyllosilicates se différencient par l'existence de ces substitutions isomorphes. Le Tableau 1-1 résume la classification des phyllosilicates T : O : T.

Une conséquence importante de ces substitutions est l'apparition d'un déficit de charge au sein du feuillet qui est contrebalancé par l'apparition de cations, appelés ions compensateurs, dans la galerie. Selon le type de phyllosilicate, ces ions peuvent être hydratés ou non. On trouve en principe des cations de type Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ . Lorsqu'un type de cation est présent dans la galerie, il peut être facilement remplacé par un ion d'un autre type. La charge négative permanente du feuillet détermine la capacité d'échange cationique (CEC), qui est une caractéristique très importante de l'argile. La CEC est la quantité de cation monovalent qu'il est possible de substituer aux cations de l'espace interfoliaire pour compenser la charge de 100g d'argile. Elle est exprimée en unité de charge par masse d'argile sèche ou plus communément en milliéquivalent par 100g (meq/100g). 1 meq vaut 96.5 Coulomb.

Cette charge de surface n'est pas localement constante mais varie d'une couche à une autre et elle doit être considérée comme une valeur moyenne sur tout le cristal. Pour les smectites naturelles, elle est comprise entre 50 et 100 meq/100g.

La Figure 1-5 montre la structure cristalline de la pyrophyllite. Les cations occupant les sites octaédriques sont des atomes d'aluminium.

En considérant la charge contenue dans la cellule unité², il est possible de séparer les phyllosilicates en 4 catégories (voir Tableau 1-1) : les talc-pyrophyllites, les smectites, les vermiculites, les micas. Les membres de chaque groupe se distinguent par le type et la localisation des cations dans le réseau d'atomes d'oxygène. Les feuillets de smectite ont une charge globale variant de 0.4 à 1.2 électrons par maille.

Les phyllosilicates forment un groupe de minéraux dont les membres diffèrent par leur structure cristalline et leur morphologie. Par exemple, dans le seul groupe des smectites, la montmorillonite et l'hectorite ont leurs propres caractéristiques. La première se présente sous forme de feuillets anisotropes, souples, de grande taille (plusieurs centaines de nanomètres), alors que la seconde, plus rigide, se présente sous forme de lattes avec des dimensions latérales allant de 300 à 1000nm.

² Les phyllosilicates T : O : T peuvent être idéalisés comme un réseau d'atomes d'oxygène qui peut être décrit par la répétition d'un motif unitaire. Dans cette cellule unitaire il y a 20 atomes d'oxygène, 4 groupes hydroxyles, 8 sites tétraédriques et 6 sites octaédriques.

Charge x du feuillet (électron /maille)	Distribution des substitutions	Groupe	Sous groupe	Nom	Occupation de la couche octaédrique	Localisation des substitutions	Cations compensateurs
x>0.6	Désordonnée	Mica	Mica dur $x \approx 2$	Margarite	2	Tétraèdres	Ca^{2+} anhydre
				Clintonite	3		
			Mica $x \approx 1$	Muscovite Illite	2		K^+ anhydre
				Phlogopites Biotites	3		
		Vermiculite $0.9 < x < 0.6$	-	Vermiculite dioctaédrique	2		$\text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$, hydratés
				Vermiculite trioctaédrique	3		
x>0.25	Ordonnée	Smectite	Saponite	Saponite	3	Tétraèdres	$\text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$, K^+ hydratés
				Hectorite		Octaèdres	
		Montmorillonite	Montmorillonite	2	Octaèdres		
			Beidellite		Tétraèdres		
x=0	-	Pyrophyllite- Talc		Pyrophyllite	2	Aucune substitution	aucun
				Talc	3		
				Minnesotaite			

Tableau 1-1 : Classification des phyllosilicates T : O : T

1.2.3.1.2 La fluorohectorite

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les phyllosilicates présentent des similitudes (structure lamellaire) et chaque membre présente des spécificités. Nous allons maintenant restreindre notre étude à la fluorohectorite. Il s'agit de la smectite présente dans nos nanocomposites. La fluorohectorite $\text{Na}_x^{\text{inter}}-(\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x)^{\text{oct}}\text{Si}_4^{\text{tetra}}\text{O}_{10}\text{F}_2$, où x représente le degré de substitution d'ions Mg^{2+} par des ions Li^+ , a une formulation proche de celle de l'hectorite : $\text{Na}_x-(\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ qui est une argile naturelle. Les feuillets sont classés comme trioctaédriques car tous les sites octaédriques sont occupés par des ions lithium et magnésium. La charge du feuillet provient de ces substitutions. La fluorohectorite diffère de l'hectorite naturelle car les groupes hydroxyles (OH) ont été remplacés par des atomes de fluor (F). La charge négative des feuillets est compensée par des ions Na^+ hydratés présents dans l'espace interfoliaire. La Figure 1-6 schématise la structure de la fluorohectorite.

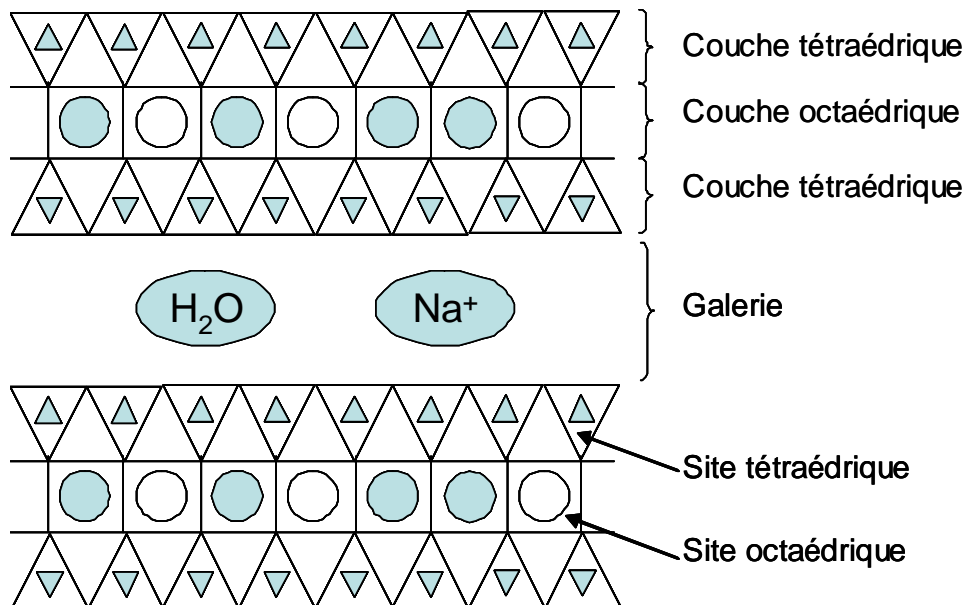


Figure 1-6 : Structure de la Na-fluorohectorite. ▲ Si ● Mg^{2+} ○ Li^+

Les particules de fluorohectorite forment des cylindres de diamètre pouvant atteindre le micromètre et d'épaisseur de 1nm. Cela engendre un facteur de forme exceptionnel (jusqu'à 2000) et les particules sont assimilables à des disques. Le feuillet possède une charge globale de 1.2 électrons par maille Si_8O_{20} . Cette charge définit le nombre x d'ions Li^+ substitués aux ions Mg^{2+} et est très supérieure à celle des smectites naturelles dont la charge est de 0.2 à 0.6 électron par maille.

Cette organisation à l'échelle atomique peut être considérée comme un premier niveau d'une structure multi-échelle (voir Figure 1-7).

1.2.3.2 Organisation des feuillets

La particule primaire est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs (Na^+) et les feuillets (Figure 1-7b). Elle fait généralement entre 8 et 10 nm d'épaisseur. La localisation des charges au sein du feuillet empêche deux feuillets adjacents de se superposer, ce qui crée un arrangement en zigzag des feuillets à l'intérieur de la particule primaire. La particule présente donc un désordre dans le plan (x,y) mais les feuillets sont tous perpendiculaires à une même direction (z).

Le niveau supérieur d'organisation est appelé agrégat (Figure 1-7c). C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à $10\mu\text{m}$.

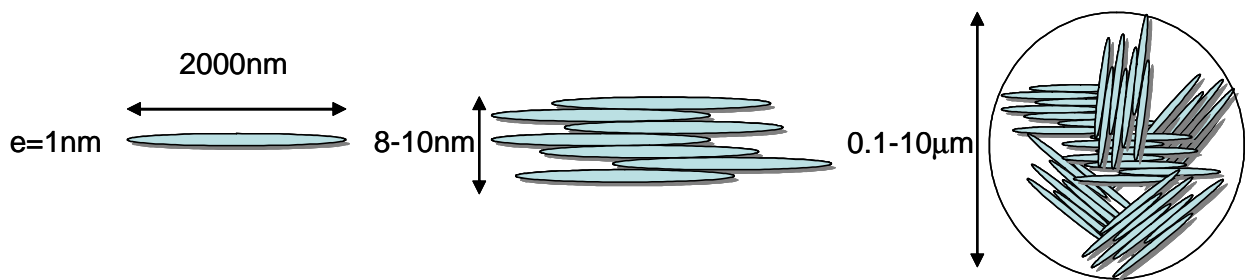


Figure 1-7 : Structure multi-échelle de la fluorohectorite. (a) le feuillet, (b) la particule élémentaire, (c) l'agrégat.

1.2.3.3 Comportement en milieu aqueux : gonflement

Une propriété importante de la fluorohectorite est sa propension à absorber une grande quantité d'eau par hydratation des ions présents dans les galeries. Elle est donc hydrophile. Une conséquence de cette aptitude est le gonflement de l'argile. Il consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. La distance peut atteindre, à pression atmosphérique, une centaine d'angströms. Cela est possible grâce aux cations compensateurs hydratés qui intercalent des couches d'eau au sein de la galerie. Il est possible de distinguer l'eau liée au feuillet, par hydratation des ions, de l'eau libre à tous les niveaux d'échelle de la structure (eau interfoliaire, eau interparticulaire, eau interagrégats).

Ces propriétés vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries. De plus, tous les phyllosilicates ne possèdent pas cette aptitude au gonflement. Les substitutions octaédriques favorisent le gonflement car l'interaction entre les feuillets et les ions compensateurs est réduite par l'écran joué par la couche tétraédrique. C'est pour cette raison que les montmorillonites et les hectorites sont les phyllosilicates possédant les meilleures propriétés de gonflement.

Les mécanismes de gonflement peuvent être décomposés en deux classes : le gonflement cristallin et le gonflement osmotique.

Le gonflement cristallin est aussi appelé hydratation initiale. Il entraîne une augmentation de la distance interfoliaire de 8 à 15 Angströms dans le cas de la fluorohectorite. Il consiste en l'hydratation des surfaces internes et des cations présents dans la galerie.

Le gonflement osmotique est aussi appelé gonflement macroscopique ou libre. Il se produit lorsque plusieurs couches d'eau se sont formées entre les feuillets. Ce sont les forces osmotiques, dues aux concentrations ioniques relativement fortes dans la galerie qui sont responsables du gonflement continu du matériau. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface du feuillet, l'eau n'est plus liée et devient libre.

L'intensité du gonflement dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des ions compensateurs, des énergies d'hydratation mises en jeu, de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau totale. Le gonflement continu des smectites résulte lui, d'un compromis entre les forces répulsives et osmotiques et les forces attractives entre les feuillets. Si les ions compensateurs sont fortement adsorbés sur chaque surface en vis-à-vis, l'attraction entre les feuillets est alors suffisante pour contrer le gonflement osmotique.

Ainsi, il a pu être établi pour la montmorillonite que le gonflement allait croissant dans l'ordre suivant des cations compensateurs : $Ba < Ca < Mg < Cs < NH_4 < Rb < K < Na < Li$

Pour des teneurs en eau plus importantes, on ne parle plus de gonflement mais de dispersion ou de suspension de l'argile dans l'eau.

1.2.4 Dispersion des renforts dans une matrice thermoplastique

1.2.4.1 Modification de surface des phyllosilicates.

L'enjeu est de disperser ces argiles dans un milieu non plus aqueux mais organique. Comme nous l'avons vu, à l'état naturel, la présence des cations compensateurs hydratables favorise le gonflement et la dispersion de la fluorohectorite en milieu aqueux. La dispersion des feuillets dans un milieu organique, comme une polyoléfine, est impossible car l'encombrement stérique et le caractère apolaire des chaînes du polymère ne permettent pas leur insertion dans l'espace interfoliaire. Il est donc nécessaire de modifier l'argile pour pouvoir la rendre organophile et augmenter la distance interfoliaire et ainsi disperser la fluorohectorite dans une matrice de polypropylène.

La méthode la plus couramment employée est l'échange cationique. Cette voie consiste à substituer les cations compensateurs par des cations porteurs de chaînes organiques, le plus souvent des chaînes alkyles.

Les substituants les plus utilisés sont les ions alkylammonium (Figure 1-8). Le rôle du cation alkylammonium dans les organosilicates, nom donné aux silicates rendus organophiles, est de diminuer l'énergie de surface des feuillets inorganiques et d'améliorer les caractéristiques de mouillage dans un polymère [8].

Cette modification se fait en milieu aqueux, dans lequel les feuillets gonflent aisément. L'échange au sein de l'espace interfoliaire des ions sodium par les ions alkylammonium est alors facilité car les distances interfoliaires augmentent.

Cette distance interfoliaire est fonction de l'organisation adoptée par les ions alkylammonium au sein de la galerie. Elle dépend elle-même du taux, du type, et de la taille de l'ion échangé ainsi que des conditions du milieu comme la température et la pression. Le taux d'ions échangés dépend lui, du type d'argile, du type d'ions compensateurs et de la concentration en ions présents dans la solution.

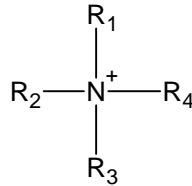


Figure 1-8 : Ions alkylammonium quaternaires. R_1, R_2, R_3, R_4 sont les radicaux possibles. Si $R_4 = H$: ions tertiaires ; si R_4 et $R_3 = H$ ions secondaires ; si R_1, R_2 et $R_3 = H$ ions primaires

1.2.4.1.1 Influence du type d'argile.

Plus l'argile a une aptitude au gonflement, plus l'échange cationique est possible. Inversement, plus les substitutions sont proches de la surface du feuillet, plus les interactions avec les cations compensateurs sont fortes. Le mica, par exemple, présente de très fortes interactions avec les cations compensateurs car les substitutions sont localisées sur la couche tétraédrique. Il présente en conséquence une faible aptitude au gonflement.

La fluorohectorite favorise l'échange cationique car les substitutions sont localisées sur la couche octaédrique et les interactions feuillets-ions compensateurs sont atténuées par la couche tétraédrique.

La capacité d'échange cationique joue un rôle important dans le gonflement car plus les feuillets possèdent de sites compensables, plus ils peuvent adsorber d'ions. Cependant, si la densité de site est trop élevée les feuillets sont trop fortement liés et le gonflement est impossible ce qui interdit tout échange cationique. La montmorillonite et l'hectorite présentent un bon compromis entre une CEC suffisamment forte pour permettre une modification organophile de l'argile et suffisamment faible pour permettre une séparation des feuillets.

1.2.4.1.2 Influence du type de cation compensateur

Le cation compensateur que l'on souhaite remplacer a également une influence. Cela est lié à son rôle lors du gonflement de l'argile en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture de la galerie et sont moins facilement échangeables. Plus le cation est mobile et facilement hydratable, plus l'échange est facile. Ainsi les cations de type K^+ , NH_4^+ , Cs^+ qui sont volumineux et peu hydratés, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à une distance interfoliaire de l'ordre du nanomètre (feuillets « *collapsés* ») alors qu'avec les cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , les distances interfoliaires correspondent à deux couches d'eau (12 à 20 Angströms) et même parfois à une dissociation complète des feuillets.

L'effet de la charge portée par le cation a été étudié. Pour un même ion alkylammonium un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70 -80% avec des montmorillonites contenant des ions magnésium ou calcium.

1.2.4.1.3 Influence de l'ion alkylammonium

Le type de fonction portée par la chaîne alkyle est un paramètre guidé par la matrice du nanocomposite. La fonction insérée dans l'espace interfoliaire est choisie en vue du type d'interaction recherchée avec les chaînes macromoléculaires de la matrice. Ces liaisons peuvent être de nature physico-chimique (Van der Waals) dans le cas des matrices peu réactives comme les polyoléfines, ou covalente lorsque l'on souhaite initier une réaction de polymérisation *in situ* [16].

Le type d'ion alkylammonium joue un rôle considérable sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire portée par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange.

Le type d'ion est un facteur crucial, les amines primaires s'échangeant plus difficilement que les amines quaternaires avec les ions sodium. La force des interactions décroît lors de l'utilisation d'amines primaires par rapport aux amines secondaires et tertiaires. Le choix pour nos matériaux d'étude est une amine primaire car le matériau final possède de meilleures caractéristiques résistance/rigidité [9] probablement dues à ces modifications de surface des phyllosilicates.

La longueur de la chaîne est un paramètre critique pour l'efficacité de l'échange. Ainsi les ions NH_4^+ , de petite taille, et ceux comportant un ou deux groupements méthyles peuvent se loger dans les cavités hexagonales de la couche tétraédrique, ce qui renforce leurs interactions avec les feuillets et rend l'échange moins réversible. Cependant, plus la chaîne carbonée est longue plus l'espace interfoliaire est important [9]. La Figure 1-9 montre les résultats issus de la diffusion aux grands angles des rayons X (WAXS). Dans une structure intercalée, il existe un pic de diffraction dû à l'interaction des rayons X avec la structure feuilletée périodique. L'exfoliation s'accompagne de la disparition de ce pic de diffraction due à la perte de périodicité.

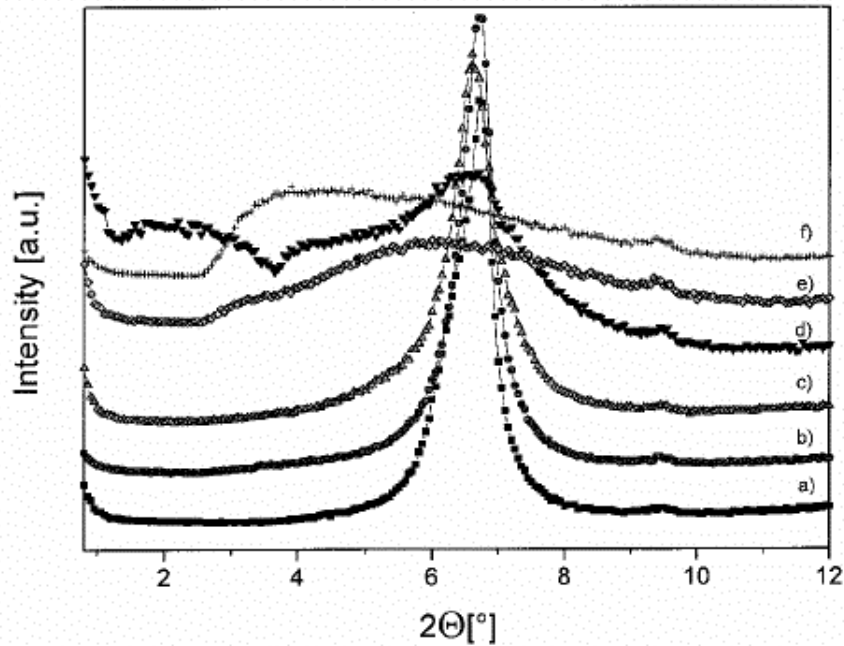


Figure 1-9 : Influence du nombre de carbone n de l'ion alkylammonium sur les figures de diffraction aux grands angles. (a) $n=4$, (b) $n=6$, (c) $n=8$, (d) $n=12$, (e) $n=16$, (f) $n=18$. [10]

Une étude de Reichert *et al.* [10] montre que pour obtenir un nanocomposite exfolié, une chaîne de 18 atomes de carbone est nécessaire. Pour ces raisons, nos argiles ont été modifiées par l'octadécylamine (Figure 1-10).

Dans nos matériaux, l'exfoliation totale est rarement atteinte : il existe toujours des parties intercalées, voire même des agrégats. Des observations ont tenté de décrire la densité de surface des particules d'argile en les classant par taille de particules [11]. Il est nécessaire de définir différentes classes de particules selon le nombre de feuillets qui composent la particule et la taille des agrégats [12]. Les différentes classes sont toutes représentées dans un même échantillon, seules leurs fréquences d'apparition changent. Ainsi, un échantillon que l'on appelle exfolié est majoritairement composé de feuillets isolés mais va posséder un certain nombre de particules micrométriques (gros tactoïdes ou agrégats de tactoïdes).

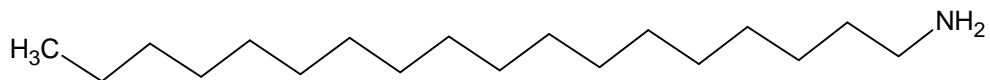


Figure 1-10 : L'octadécylamine

Pour compléter la description de nos matériaux, comme des tactoïdes sont toujours présents, il est nécessaire de décrire l'organisation des ions modifiés dans la galerie. Elle dépend de la longueur de la chaîne carbonée. A l'aide de la spectroscopie IRTF³ il est possible de sonder la structure et

³ Infrarouge à transformée de Fourier

l'organisation des molécules près de la surface du feuillet. Il apparaît [13] que plus le nombre d'atomes de carbone est élevé plus les chaînes adoptent une structure ordonnée (voir Figure 1-11). Pour les chaînes possédant un nombre d'atomes de carbone égal à 6, les molécules sont isolées les unes des autres, les fréquences de vibration des groupes CH_2 sont proches de celles d'un état gazeux. Pour les chaînes de taille intermédiaire (possédant moins de 12 atomes de carbone) les comportements sont proches d'un état liquide, et pour les chaînes longues (18 atomes de carbone) le comportement est proche d'un cristal liquide.

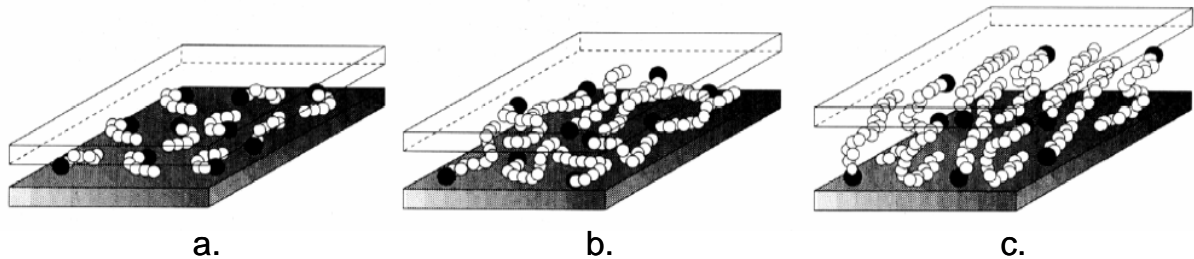


Figure 1-11 : Modèles d'organisation des chaînes alkylammonium pour la fluorohectorite pour (a) de courtes chaînes, (b) des chaînes de longueur intermédiaire, (c) de longues chaînes. Les cercles vides (\circ) représentent les segments CH_2 ; les cercles pleins (\bullet) les têtes cationiques.

De plus, les conformations adoptées par les chaînes alkyles dépendent également de la concentration en ions alkyles par rapport à la CEC de l'argile [14]. Une première couche s'adsorbe à la surface des feuillets par échange cationique puis, si la concentration est suffisante, d'autres couches s'adsorbent sur la première chaîne alkylée. Les interactions chaîne-chaîne sont alors de type Van der Waals. La Figure 1-12 résume les différents types d'organisation observés.

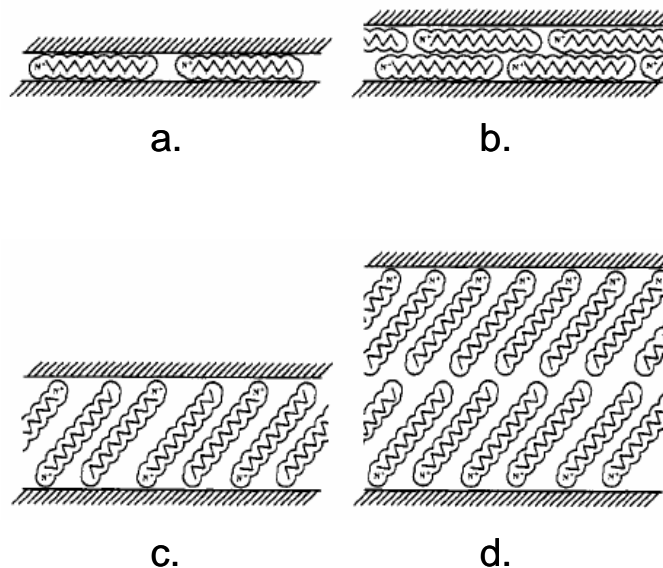


Figure 1-12 : Représentation schématique des arrangements des ions alkyles dans une galerie interfoliaire : (a) monocouche, (b) bicouche, (c) paraffinique monocouche, (d) paraffinique bicouche.

Ces conclusions sur la caractérisation structurale sont issues des analyses de diffraction des rayons X (XRD) qui sondent seulement la distance interfoliaire. Toutefois, ces organisations semblent non réalistes car elles supposent que tous les segments de la chaîne alkyle sont dans une conformation *trans*. Or, la différence d'énergie entre les conformations *trans* et *gauche* est faible (2.5kJ/mol), ce qui autorise un grand nombre de conformations possibles. Ainsi il est possible de trouver plusieurs arrangements de chaînes qui aboutissent à la même distance interfoliaire (Figure 1-13).

La température joue également un rôle dans la structure des ions [13]. L'augmentation de la température ambiante se traduit par une augmentation du désordre dans l'organisation des ions, jusqu'à passer d'une structure cristal à une structure liquide. Cette désorganisation s'accompagne d'une augmentation de la distance entre feuillets. Les analyses calorimétriques différentielles montrent la présence d'un pic pour la montmorillonite à 50°C confirmant cette hypothèse [13].

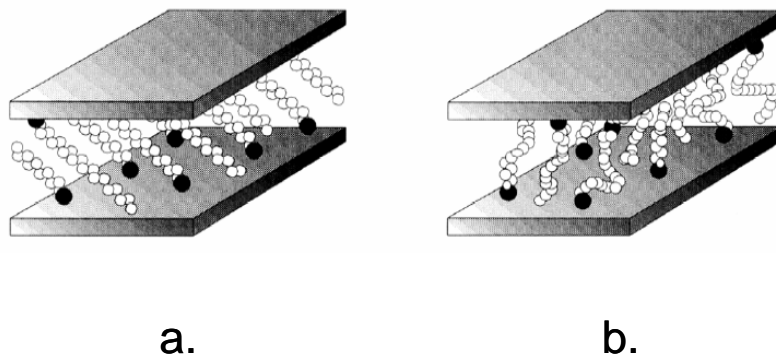


Figure 1-13 : Différents arrangements d'ions alkylammonium aboutissant sur une même distance interfoliaire : (a) tous les segments des chaînes sont en conformation *trans*, (b) chaînes avec de nombreux conformères *gauches*. Les cercles ouverts (○) représentent les segments CH₂, les cercles fermés (●) les têtes cationiques.

1.2.4.2 Utilisation d'un agent compatibilisant.

Dans le cas des polyoléfines, composés faiblement réactifs, la modification de l'argile pour augmenter les interactions organophiles ne suffit pas pour individualiser les feuillets et permettre leur dispersion. L'action des ions reste limitée à l'augmentation de la distance interfoliaire. Il faut ajouter un agent tiers, qui va permettre l'insertion des chaînes de polymère dans les galeries. Il est appelé agent compatibilisant et crée les interactions nécessaires à la dispersion des feuillets. Généralement cet agent est un polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique (Figure 1-14). Cet agent a une action double :



Figure 1-14 : Anhydride maléique

Premièrement, le groupement anhydride ou acide (lorsque l'anhydride est hydrolysé) agit comme une tête polaire capable d'interagir avec les parties polaires des ions compensateurs échangés et avec les atomes d'oxygène en surface des feuillets d'argile. Ces interactions constituent alors la force motrice nécessaire à l'insertion de chaînes de polymère dans l'espace interfoliaire. L'insertion des chaînes du polymère dans tout le volume de la galerie est alors possible.

Deuxièmement, les chaînes de polypropylène greffées interagissent avec celles de la matrice par inter-diffusion et/ou co-cristallisation si elles sont de même nature et ont une viscosité similaire. Cette action est nécessaire pour éviter l'apparition de deux phases : une renforcée et l'autre pas. En effet, toutes les chaînes ne sont pas greffées. Généralement un mélange de 20% de polypropylène greffé est ajouté à du polypropylène non greffé. De plus, dans le polypropylène greffé, toutes les chaînes ne le sont pas. Le greffage de l'anhydride maléique sur les macromolécules de polypropylène s'effectue par une réaction utilisant un peroxyde qui conduit à de nombreuses réactions rentrant en compétition. La Figure 1-15 ne présente que les principales réactions. Il peut se produire des coupures de chaînes, ce qui implique une diminution de la masse molaire avec le taux de greffage [15]. Il y a apparition de deux populations : les macromolécules greffées, de faible masse molaire, les macromolécules non greffées, de masse molaire plus élevée.

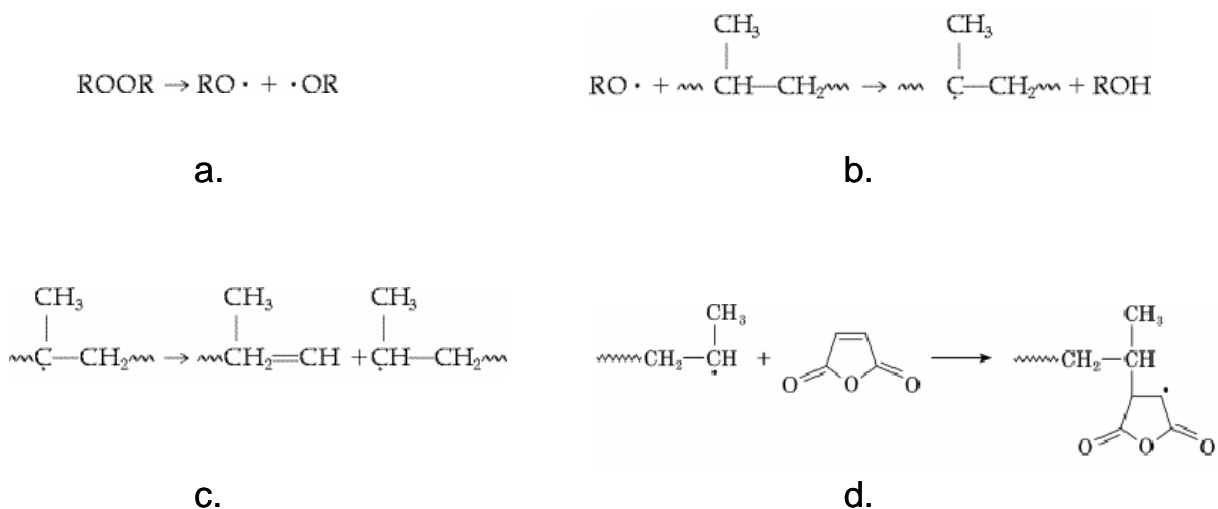


Figure 1-15 : Principales réactions apparaissant lors de la greffe de l'anhydride maléique sur le polypropylène [15] : (a) décomposition du peroxyde en deux radicaux; (b) création d'un macroradical par abstraction d'un atome d'hydrogène; (c) Coupure de chaîne (β -scission); (d) greffe sur le macroradical

Le choix de l'agent compatibilisant est important pour obtenir l'exfoliation. Les chimistes doivent donc trouver le couple (concentration en peroxyde - concentration en anhydride maléique) qui aboutit sur un couple (taux d'anhydride maléique greffé - masse molaire) permettant la séparation des feuillets. En effet, il apparaît que le taux de greffage contrôle la force motrice nécessaire à la séparation des feuillets. Cependant, il faut une masse molaire suffisante pour avoir une co-cristallisation et éviter le confinement des feuillets [16]. Un optimum est donc à déterminer entre masse molaire et taux de greffage pour permettre l'exfoliation sur tout le volume du matériau.

De plus, il faut tenir compte de la viscosité de l'agent compatibilisant :

- Les viscosités de la matrice et de l'agent compatibilisant doivent être similaires à l'état fondu afin d'obtenir un mélange homogène lors de l'extrusion (de plus, le mélange doit pouvoir co-cristalliser).
- La viscosité du compatibilisant doit permettre son insertion par diffusion dans les galeries interfoliaires.

1.3 Propriétés

1.3.1 Introduction

La recherche de matériaux électriquement isolants toujours plus performants est un challenge toujours d'actualité car les mécanismes qui aboutissent à la rupture d'un diélectrique sont encore loin d'être maîtrisés. Le moyen utilisé pour choisir et dimensionner un isolant est le test empirique de résistance à des contraintes électrothermiques. Les composites améliorent souvent les propriétés mécaniques et thermiques du matériau. Toutefois, ce gain s'accompagne en général d'une diminution du champ de rupture diélectrique. L'introduction de renfort, et par conséquent d'une seconde phase, s'accompagne de défauts, soupçonnés d'être à l'origine de la rupture. Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, la dispersion du renfort dans l'état exfolié demande un contrôle des interactions matrice-renfort à toutes les échelles pour éviter la formation d'agrégats. Elle s'accompagne d'une quasi-disparition de cette deuxième phase pour être remplacée par l'interphase. La grande surface développée par les feuillets implique une zone d'interaction avec la matrice très importante à l'origine de nouvelles propriétés. Son contrôle peut être une possibilité pour améliorer l'ensemble des propriétés électriques et thermomécaniques.

Nous allons décrire dans cette partie l'ensemble des propriétés améliorées par l'introduction d'organosilicates exfoliés dans le polypropylène.

1.3.2 Propriétés mécaniques

1.3.2.1 Rigidité

De nombreuses études sur le comportement mécanique ont montré l'intérêt d'incorporer des silicates lamellaires dans une matrice polymère pour améliorer les propriétés de résistance. Dans les composites, ce gain en rigidité est inférieur à celui obtenu dans les nanocomposites pour un même taux en renfort [17]. C'est l'exfoliation et le facteur de forme élevé des feuilletts qui sont responsables de ces gains supérieurs en propriétés mécaniques. De ce point de vue, la fluorohectorite est donc un excellent choix.

La rigidité mécanique dépend étroitement de la qualité de l'adhésion du renfort à la matrice. Dans les nanocomposites étudiés, l'utilisation de polypropylène greffé améliore l'adhésion interfaciale entre la matrice et le renfort. La Figure 1-16 montre l'évolution du module d'Young en fonction du taux de fluorohectorite dans le polypropylène. La rigidité est supérieure pour les échantillons contenant un agent compatibilisant. Dans le cas des échantillons renforcés par de l'argile, l'existence de plus fortes interactions entre la matrice et le renfort, explique l'amélioration du module d'Young observée. Par ailleurs, la Figure 1.16 montre que le module d'Young est plus important pour les argiles modifiées par des ions possédant 12 atomes de carbone, par rapport à ceux en contenant 8. Cela est dû à la dispersion des renforts au sein de la matrice. Les composites modifiés par des ions alkylammonium à 12 atomes de carbones possèdent moins de partie intercalée, les renforts sont plus exfoliés. Cela montre qu'une telle répartition du renfort au sein de la matrice augmente la rigidité.

De plus, l'utilisation de renforts exfoliés conduit à une limite élastique supérieure.

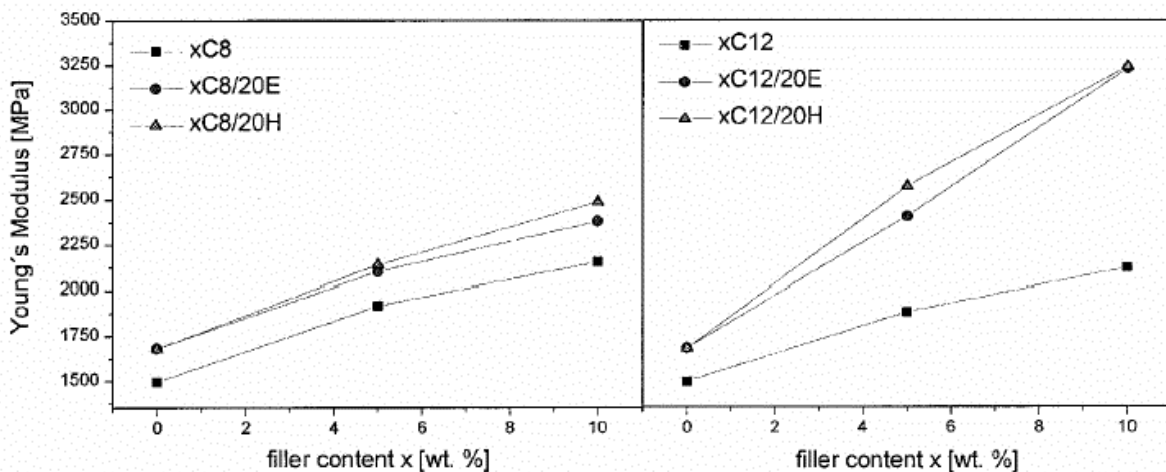


Figure 1-16 : Evolution du module d'Young pour des composites polypropylène/fluorohectorite en fonction de la concentration en fluorohectorite modifiée par des ions alkylammonium possédant 8 atomes de carbone (à gauche) ou 12 (à droite). Carrés : matériaux non compatibilisés. Cercles et triangles: matériaux compatibilisés par 20% en masse de polypropylène greffé par l'anhydride maléique (2.9% et 4.2% en masse respectivement). D'après [10].

1.3.2.2 Pertes mécaniques

L'étude du comportement viscoélastique a été réalisée par des mesures d'analyse mécanique dynamique. L'échantillon est soumis à une contrainte dynamique de forme sinusoïdale. La réponse du matériau, déphasée par rapport à la contrainte, est caractérisée par le module complexe $M^* = M' + j M''$ (avec $M = E$ ou G , E et G étant respectivement les modules en traction et en cisaillement) et le facteur d'amortissement $\tan \delta = M''/M'$. Ces mesures permettent ainsi l'étude des propriétés viscoélastiques soit en fonction de la température pour une ou plusieurs fréquences (condition isochrone), soit en fonction de la fréquence pour différentes températures (condition isotherme). Les propriétés viscoélastiques dépendent des phénomènes de relaxation, comme ceux associés à la transition vitreuse, et de façon générale de la mobilité moléculaire.

Une amélioration du module de stockage dynamique est observée pour les nanocomposites. La Figure 1-17a. montre l'évolution du module de stockage dynamique en fonction de la température pour différentes proportions de polypropylène greffé.

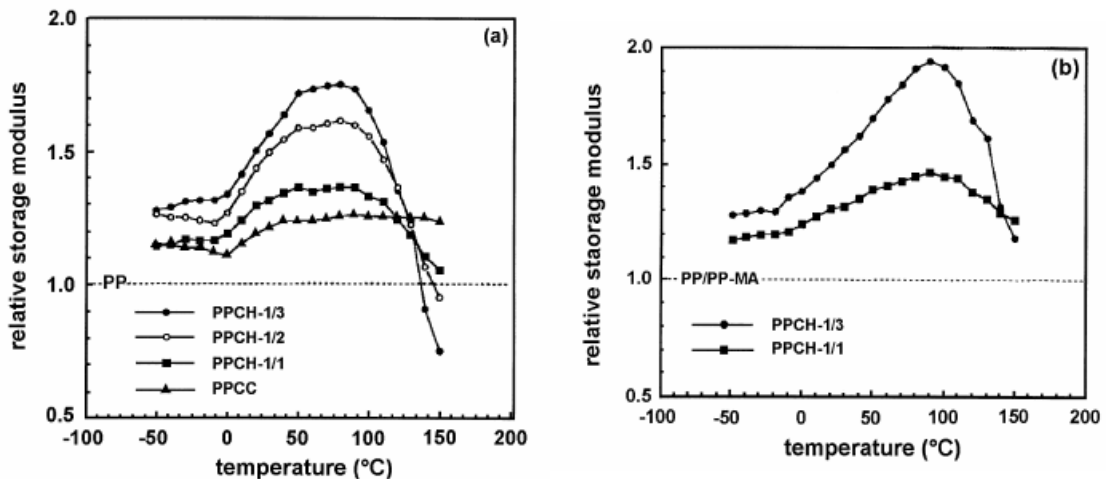


Figure 1-17 : Module mécanique de conservation rapporté à celui du PP pur (a) et rapporté à celui du mélange de polypropylène et de polypropylène greffé = (PP-PP g MA) (b). PPCC : microcomposite (6.9% argile) ; PPCH y/z nanocomposite (y/z ratio entre le taux de renfort (y) et celui de PP greffé avec MA(z)) ($f=10\text{Hz}$) [18]

En dessous de la T_g (13°C) du PP le module relatif n'est pas beaucoup amélioré dans les nanocomposites. Par contre, au-dessus de cette température, un important gain du module est observé pour atteindre un maximum autour de 80°C . Le module du microcomposite reste quand à lui relativement bas et indépendant de la température. La Figure 1-17b. montre le module de stockage dynamique relatif au mélange polypropylène-polypropylène greffé. L'augmentation très nette pour l'échantillon PPCH-1/3 est directement liée à la dispersion du renfort. Plus la proportion de polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique est importante plus l'exfoliation est atteinte. Donc, l'amélioration du module est liée à la dispersion des feuillets.

1.3.2.3 Rupture mécanique

Nous avons vu que l'incorporation de nanocharges exfoliées provoquait une augmentation de la rigidité par rapport à la matrice pure ou au microcomposite. Une étude [19] a montré que pour des nanocomposites, la contrainte à la rupture pouvait être améliorée avec de faibles taux de renfort (<5%). Cette amélioration, comme pour la rigidité, est fonction de l'état de dispersion : elle est supérieure pour des structures de types intercalées et exfoliées. Pour des taux supérieurs, une diminution de ces caractéristiques est observée.

Comme le montre l'étude faite par Reichert [10], les nanocomposites présentent une forte diminution de l'élongation à la rupture. Elle semble ici associée à l'utilisation de forts taux de renfort et de l'agent compatibilisant. Celui-ci, comme nous l'avons vu, possède une plus faible masse moléculaire, due aux coupures de chaînes lors des procédés de greffage. La présence d'oligomères peut alors affecter la résistance du matériau. De plus, la bonne adhésion interfaciale entre le renfort et la matrice, réalisée par l'agent compatibilisant, réduit la déformabilité et donc la résistance du matériau.

1.3.3 Propriétés de barrière aux gaz

Plusieurs études ont montré l'intérêt d'utiliser des nanocomposites afin d'améliorer les propriétés de barrière [20][21][22]. En introduisant une petite quantité de renforts lamellaires, la perméabilité de la matrice à l'oxygène, l'hydrogène, la vapeur d'eau a été fortement diminuée. Cet effet s'explique par un allongement du chemin de diffusion des gaz à travers le matériau. Les renforts sont alors des obstacles à la diffusion, il y a augmentation de la tortuosité. Un effet similaire est observé dans les polymères semi-cristallins où les zones cristallines sont considérées comme imperméables car plus denses, et permettent ainsi une diminution de la perméabilité.

Gorrasi et al. ont étudié les propriétés de transport de vapeurs organiques dans les nanocomposites polypropylène/argile pour des matrices syndiotactique [21] et isotactique [22]. Il apparaît dans les deux cas une baisse de la perméabilité grâce à une diminution du terme de diffusion. Pour illustrer ceci, la Figure 1-18 montre la diminution de perméabilité du dichlorométhane en fonction du taux de silicate pour la matrice syndiotactique. Cette diminution est très significative (1 à 2 décades).

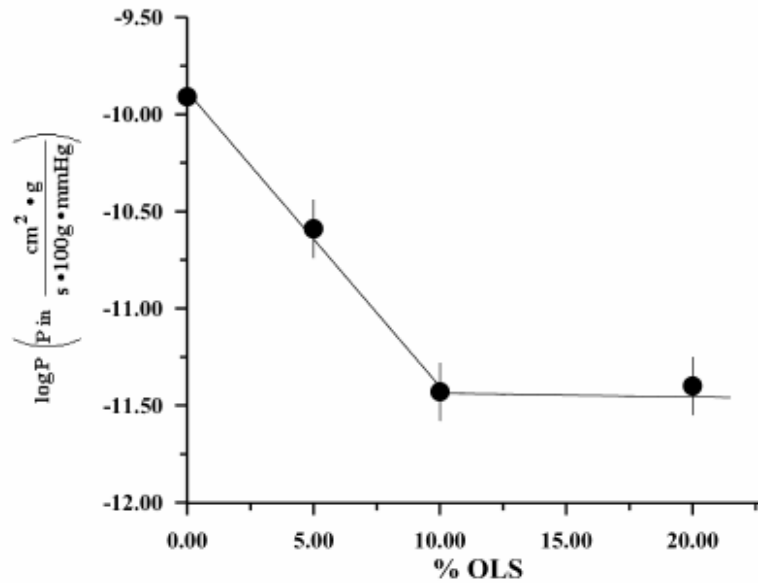


Figure 1-18 : Perméabilité du dichlorométhane dans une matrice de polypropylène syndiotactique en fonction du taux d'organosilicate (OLS) [21]

1.3.4 Tenue au feu

La tenue au feu est une caractéristique importante pour le choix d'un isolant électrique, les installations électriques étant souvent impliquées dans les incendies. Il est intéressant d'utiliser des matériaux qui se dégradent difficilement face au feu et qui ne favorisent pas sa propagation.

La stabilité chimique peut être estimée par des mesures de thermogravimétrie qui donnent accès à la perte de masse en fonction de la température. Il a été montré [23] qu'il existe une meilleure tenue en température pour les nanocomposites par rapport aux matrices PP vierges. Cela est expliqué par l'effet barrière induit par les feuillets qui ralentissent à la fois l'incorporation de l'oxygène de l'air dans le matériau et la diffusion des gaz de décomposition vers l'extérieur [24]. La combustion est ainsi plus difficile.

L'autre intérêt des nanorenforts est l'amélioration de la tenue au feu. L'ensemble des études montre une diminution de l'énergie dégagée par unité de temps avec l'ajout de renfort. Elle semble attribuable à l'apparition plus rapide d'une couche carbonisée épaisse en présence de nanosilicates [25]. De plus, les nanocomposites sont moins liquides lorsqu'ils sont brûlés, par rapport au PP pur. Une réaction de réticulation qui aboutit à la création d'un réseau entre les chaînes de polymères et les feuillets d'argile a été invoquée [26] [27]. Cela a pour conséquence une augmentation de la viscosité et un retard de la décomposition thermique de la matrice.

L'amélioration des propriétés de tenue au feu n'est pas suffisante pour qualifier le matériau de résistant au feu. Pour répondre aux spécifications des normes d'ignifugation, des agents retardateurs de flamme doivent être ajoutés, certes en concentration moindre que dans le PP pur,.

2 Phénomènes optiques et électro-optiques dans les polymères et composites

2.1 Introduction

Le but de notre travail est d'identifier les rôles de la matrice et du renfort sur les propriétés électriques et de comprendre les mécanismes de conduction et de polarisation qui y sont rattachés. L'étude des propriétés optiques est utile car elle renseigne sur la morphologie et sur les composés chimiques (antioxydant, agents de compatibilisation de la matrice et du renfort) présents dans le composite qui sont des éléments importants pour l'étude des propriétés électriques.

Cette partie traite des phénomènes optiques au sens large, à savoir des processus d'atténuation (absorption, diffusion) et d'autre part des processus d'émission optique (luminescence).

La luminescence est l'émission par un matériau de tout rayonnement électromagnétique visible, ultra-violet ou infrarouge qui n'est pas d'origine purement thermique. Toutes les mesures de luminescence peuvent être décrites comme l'étude de la lumière émise par l'échantillon lors de l'application d'une contrainte. Le processus de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases : l'excitation du système électronique et sa désexcitation, au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. L'excitation et l'émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit à deux types d'émission : la fluorescence qui suit l'excitation (durée de vie τ de l'ordre de 10^{-9} s), et la phosphorescence dont l'émission persiste au bout d'un temps beaucoup plus long (τ de la ms à plusieurs secondes). Ces deux phénomènes peuvent être distingués en étudiant leur comportement émissif en fonction de la température, en effet l'intensité de l'émission fluorescente dépend peu de la température alors que la phosphorescence en dépend fortement.

Le Tableau 2-1 résume les principales techniques de luminescence - dont dispose l'équipe - en fonction de l'excitation appliquée sur l'échantillon. Il résume aussi les éléments principaux habituellement sondés par la technique.

La technique la plus répandue est la photoluminescence. Elle renseigne sur les espèces émissives, appelées chromophores, présentes dans les matériaux. La connaissance de ces centres est indispensable pour appréhender les mécanismes de recombinaison et de piégeage de charges sondés grâce aux mesures d'électroluminescence et de plasmaluminescence par exemple.

Pour compléter cette étude, il est intéressant de la coupler à des mesures d'absorption optique, dans le but de faire ressortir les bandes d'absorption des chromophores et de mettre en évidence les mécanismes de diffusion qui sont importants dans un matériau aussi complexe qu'un nanocomposite semi-cristallin.

Types d'excitation	Mesures de luminescence	Eléments sondés
Lumineuse	Photoluminescence (fluorescence, phosphorescence...)	Chromophores
Plasma	Plasmaluminescence	Chromophores, Centres de recombinaisons de charge
Pré-excitation (rayon γ , UV, plasma, etc...) + Température	Thermoluminescence	Pièges, changement d'état
Différence de potentiel	Electroluminescence	Seuil, régimes de transport
Faisceau d'électrons	Cathodo-luminescence	Chromophores, Centres de recombinaisons de charge
Température + O ₂	Chimi-luminescence	Réactants, mécanismes de dégradation

Tableau 2-1 : Récapitulatif des techniques de luminescence en fonction du type d'excitation exercée sur le matériau.

2.2 Phénomènes d'absorption et d'émission

2.2.1 Généralités

Lorsque qu'un matériau est exposé à un rayonnement électromagnétique, il y a interaction entre le faisceau de lumière et la matière. Différents mécanismes photophysiques rentrent alors en jeu (Figure 2-1). Une partie de la lumière est absorbée par le matériau, une partie est diffusée et le reste est le faisceau transmis. Nous détaillons ces mécanismes dans les paragraphes suivants.

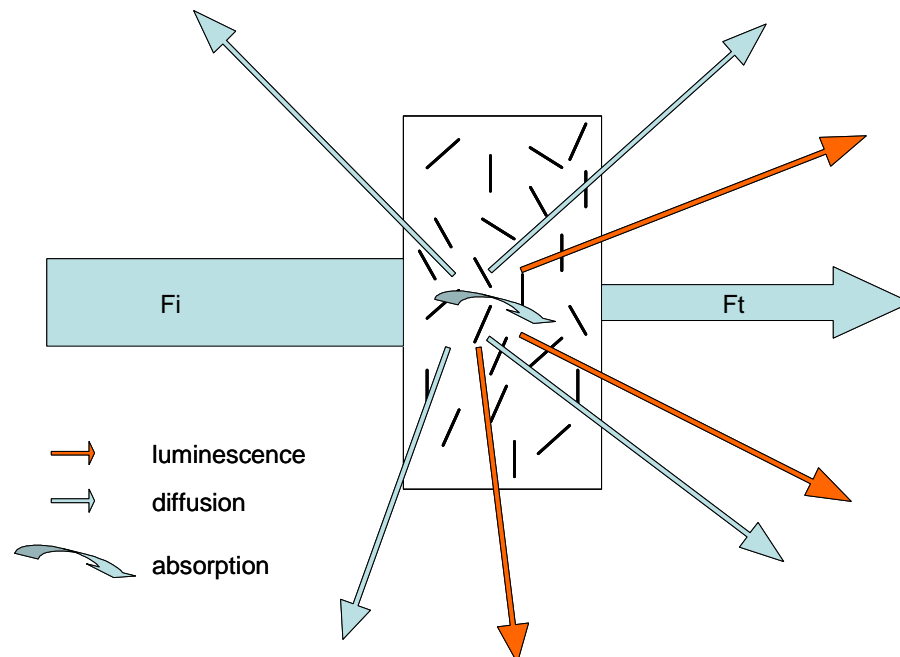


Figure 2-1 : Processus photophysiques impliqués lors de l'interaction lumière-matière : absorption, diffusion et luminescence ; Fi : faisceau incident, Ft : faisceau transmis.

2.2.2 Absorption d'énergie par des atomes ou molécules

Lorsqu'un atome ou une molécule absorbe de l'énergie, certains électrons se trouvent amenés de l'état fondamental vers un état excité. Dans une molécule, les atomes peuvent tourner et vibrer en fonction de leur environnement. Ces rotations et vibrations engendrent des niveaux électroniques vibrationnels et rotationnels (Figure 2-2). Il en résulte des niveaux énergétiques supplémentaires accessibles aux électrons. L'absorption ultraviolette ou visible dans les molécules organiques est restreinte à certains groupes fonctionnels (chromophores) qui contiennent des électrons de valence à faible énergie d'excitation. Ceci est dû à la superposition des états accessibles par les transitions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles, il en résulte une bande d'absorption.

Il existe plusieurs types de transitions électroniques, celles impliquant des électrons situés sur les orbitales π (liaison covalente double), σ (liaison covalente simple), et n (doublet d'électrons libres), ainsi que les transitions impliquant des électrons à transfert de charge. Lorsqu'un électron d'une des orbitales π , σ ou n est excité il atteint une orbitale anti-liante (état excité) de type π^* ou σ^* . Ces différentes transitions sont bien détaillées dans la thèse de G. Tardieu [28].

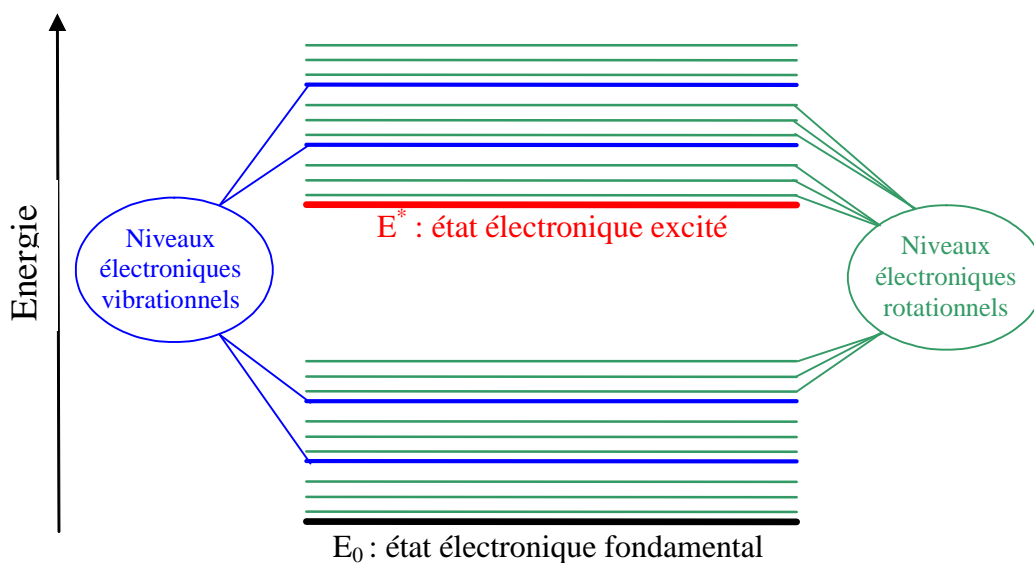


Figure 2-2 : Représentation des niveaux électroniques dans une molécule.

En spectroscopie, la plupart des absorptions des composés organiques sont basées sur des transitions d'électrons n ou π vers des niveaux excités π^* . Ces transitions ont besoin d'un groupe insaturé dans la molécule pour pouvoir fournir des électrons π .

2.2.3 Absorption d'énergie dans l'état solide

A l'état solide, un certain nombre de mécanismes de luminescence sont décrits à l'aide des diagrammes de bande d'un solide cristallin.

La périodicité de la structure cristalline entraîne la formation de bandes d'énergie. Entre ces bandes peuvent s'effectuer des transitions électroniques (Figure 2-3 a).

- Les niveaux de recombinaison électron-trou sont dus soit à des centres luminogènes, soit à des centres inhibiteurs (quencher) selon que la recombinaison s'effectue de manière radiative ou non respectivement (Figure 2-3 b).
- Les niveaux de piège à électrons (ou à trous) sont localisés près de la bande de conduction (de valence). Il existe des transitions entre ces niveaux et leur bande la plus proche (Figure 2-3 b).

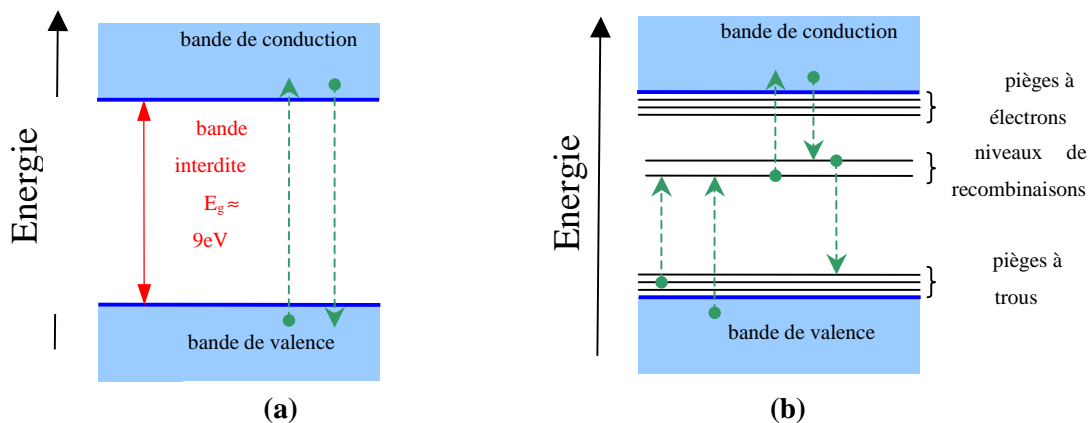


Figure 2-3 : Représentation des transitions électroniques possibles entre la bande de conduction et la bande de valence (a), et entre les bandes et des niveaux intermédiaires (b).

Les polymères peuvent exister sous formes cristalline et amorphe, mais dans la plupart des cas les phases coexistent et ils sont généralement considérés comme des matériaux désordonnés. Dans le cas d'atomes fortement liés et ordonnés formant un cristal, une structure de bande décrivant les niveaux d'énergie permis peut être décrite. Pour des matériaux désordonnés ce n'est plus le cas : on définit des états localisés qui, s'ils sont suffisamment nombreux, peuvent former éventuellement une bande. Ces bandes s'appellent HOMO (highest occupied molecular orbital) et LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) et correspondent respectivement aux bandes de valence et de conduction.

La Figure 2-4 représente le diagramme d'énergie d'un polymère semi-cristallin. Les états d'interfaces apparaissant à la limite cristal-amorphe, peuvent provenir de phénomènes d'adsorption. Par exemple ces états peuvent jouer le rôle de pièges et intervenir dans les mécanismes d'émission de lumière et de transport de charges.

Dans un composite, les renforts peuvent à leur tour jouer un rôle important en modifiant le diagramme d'énergie. Selon le type de renfort, sa taille et sa distribution il peut y avoir introduction d'une nouvelle phase et donc d'une interface.

L'ajout de renforts à trois dimensions nanométriques peut être assimilé à l'introduction de pièges pour les trous ou les électrons, de centres de recombinaison et peut aussi jouer le rôle de dopant par introduction de porteurs de charges supplémentaires.

L'ajout de renforts à deux dimensions nanométriques va introduire une anisotropie des propriétés. Dans le plan des feuillets, une structure cristalline bien ordonnée apparaît, à laquelle on peut associer une bande de conduction et une bande de valence. Dans la direction perpendiculaire aux feuillets, les renforts jouent le rôle d'états localisés : les porteurs impliqués dans la conduction devront transiter par ces pièges.

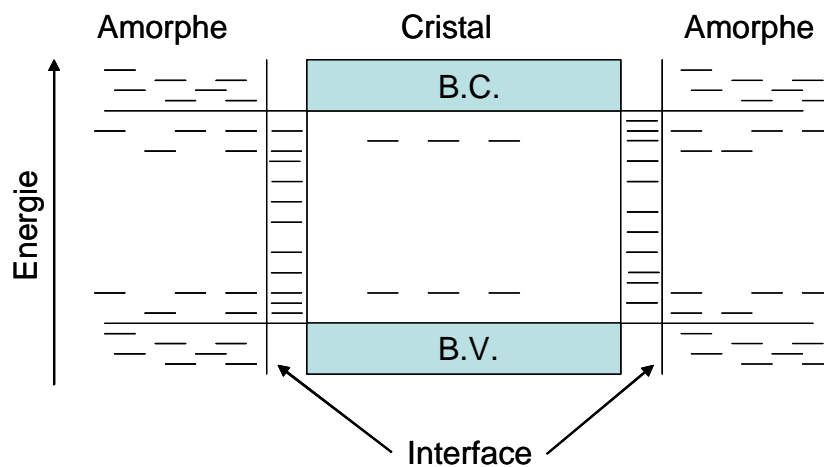


Figure 2-4 : Représentation du diagramme d'énergie d'un polymère avec des régions amorphes et cristallines (B.C. : bande de conduction, B.V. : bande de valence).

2.2.4 Emission d'énergie

Les états électroniques de la plupart des molécules organiques peuvent être séparés en états singulets (S) et états triplets (T). L'état singulet stipule que deux électrons d'un même niveau énergétique ont des spins anti-parallèles, alors que l'état triplet implique le parallélisme des spins [28] (Figure 2-5).

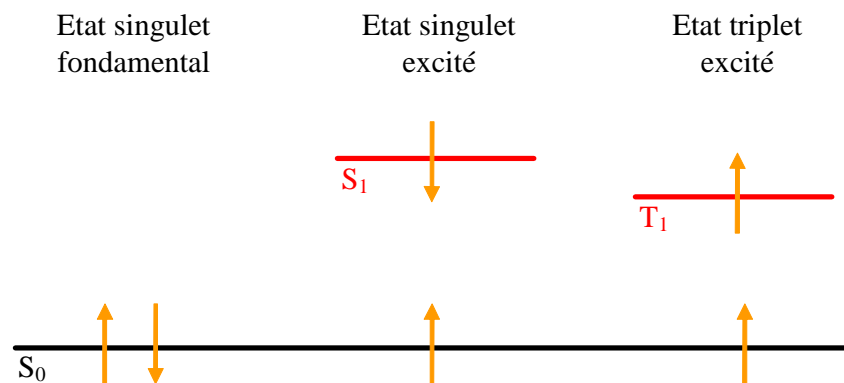


Figure 2-5 : Représentation des spins des électrons selon l'état d'excitation.

Afin de mieux appréhender les processus de conversion d'énergie au sein d'une molécule, nous nous reporterons au diagramme de Jablonsky (Figure 2-6) [28], dans lequel on retrouve les deux phases d'absorption et de relaxation de l'énergie. La durée de l'absorption est très brève (10^{-15} s) alors que la durée de la relaxation est très variable car différents mécanismes peuvent intervenir.

La molécule absorbe une énergie suffisante pour que son état passe de fondamental à excité. L'énergie de la molécule se trouve alors à un niveau électronique excité ou sur un niveau vibrationnel ou rotationnel correspondant.

Ensuite, la molécule peut relaxer l'énergie emmagasinée de plusieurs manières. Ces relaxations peuvent se faire sous deux formes : les relaxations non radiatives et les relaxations radiatives. Les relaxations non radiatives évacuent le surplus d'énergie par des conversions mécaniques et thermiques, alors que l'énergie impliquée dans les relaxations radiatives est dissipée par l'émission de photon.

- Les relaxations non radiatives :

Il existe deux cas de figure. Le premier est celui d'une redistribution de l'énergie entre états vibrationnels et électroniques (conversion interne) (cas 2 et 3 sur la Figure 2-6). Cet excès d'énergie vibrationnelle est dissipé par des collisions avec des molécules voisines.

Le deuxième cas est celui d'une redistribution d'énergie par combinaison intra- et inter-moléculaire : le spin d'un électron excité peut être renversé, laissant ainsi la molécule dans un état excité triplet (passage inter-système, cas 4). L'état triplet possède une énergie électronique inférieure à l'état singulet correspondant.

- Les relaxations radiatives :

On distingue ici la fluorescence de la phosphorescence. La fluorescence est le phénomène décrivant l'émission de lumière lors de la transition permise entre un niveau électronique singulet et l'état fondamental (cas 5). La durée d'émission est de l'ordre de la nanoseconde. Lorsque le

niveau singlet est peuplé à partir d'un niveau triplet nous parlons de fluorescence retardée (cas 7) dont la durée de vie apparente est celle de la phosphorescence.

La phosphorescence est un processus semblable à celui de la fluorescence, mis à part que la relaxation se fait à partir du premier niveau électronique triplet vers l'état fondamental. La durée de vie d'un état triplet est habituellement plus grande (jusqu'à plusieurs secondes) que celle d'un état singlet (largement inférieure à la seconde) car elle correspond à une transition interdite. De plus, les transferts non radiatifs entrent en compétition avec la phosphorescence, au point que la phosphorescence n'est couramment observée qu'à basse température.

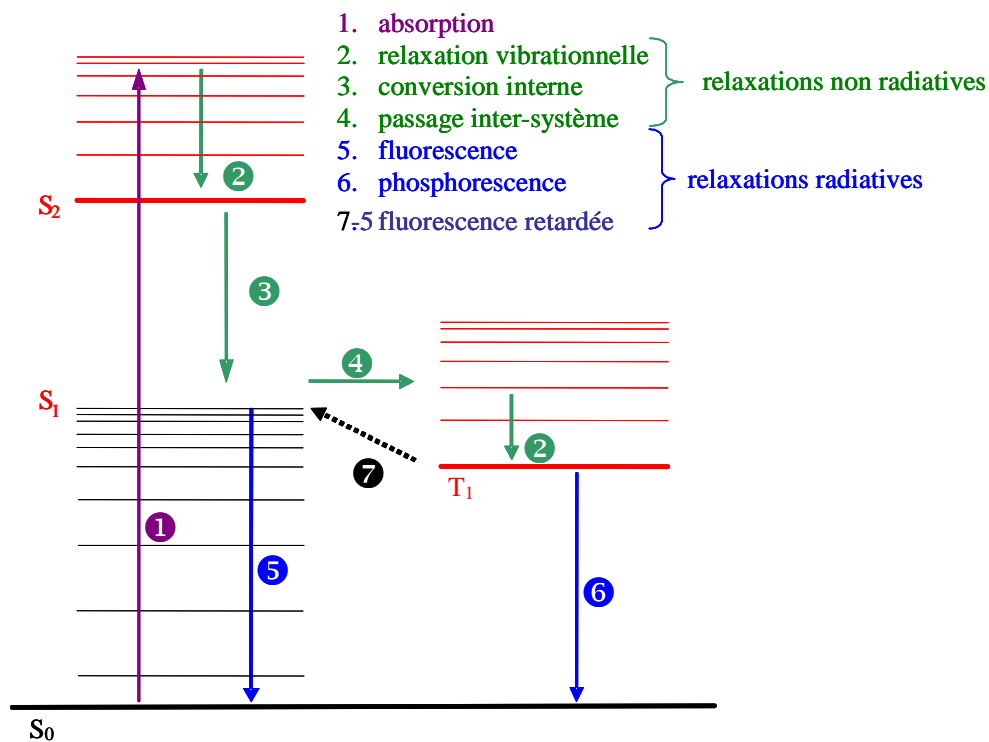


Figure 2-6 : Diagramme de Jablonsky

2.3 Luminescence dans les matériaux solides organiques

2.3.1 Photoluminescence

Nous appelons photoluminescence la lumière émise par un matériau suite à une excitation lumineuse. Nous distinguerons deux types de polymères en fonction des chromophores qu'ils contiennent, et qui sont :

- soit essentiellement isolés des chaînes du polymère (additifs, résidus, défauts liés à l'oxydation dans les polyoléfines),
- soit partie intégrante de la chaîne du polymère (groupements conjugués du motif constitutif).

Les mécanismes d'excitation de la photoluminescence sont décrits dans le paragraphe précédent. Les photons sont la source d'énergie pour créer des états excités. Cependant, un polymère ne peut pas être considéré comme un gaz ou encore une molécule isolée : ce n'est pas forcément l'espèce qui absorbe l'énergie qui va la dissiper. Outre les relaxations directes, il existe d'autres types de relaxations mises en jeu. Elles font intervenir des déplacements d'énergie qui se manifestent dans les polymères par la formation d'états excités par association de plusieurs atomes (excimères et exciplexes) ou par des phénomènes d'inhibition [28].

2.3.2 L'électroluminescence

Nous désignons par électroluminescence la lumière émise par un matériau lorsqu'il est soumis à un champ électrique. Le phénomène d'électroluminescence nécessite un apport en énergie suffisant pour pouvoir créer des états excités au sein de l'isolant. Les mécanismes d'excitation vont impliquer des porteurs de charge (électrons, trous, ions...) d'origine intrinsèque ou injectés qui vont subir successivement des accélérations et des collisions. Dans un isolant, les charges intrinsèques sont liées. Elles sont libérées par l'action combinée d'un champ électrique et de la température. Nous distinguerons deux types de mécanismes qui excitent la luminescence :

- Mécanisme d'excitation par énergie cinétique

L'application d'un champ électrique accélère les porteurs dans la bande de conduction et accroît ainsi leur énergie cinétique. Cette énergie croît jusqu'à ce qu'elle soit suffisante pour entraîner des collisions inélastiques, cédant ainsi une part de leur énergie à un centre luminescent. Ce dernier se relaxe ensuite selon les modes décrits précédemment. Nous différencierons deux processus : le régime d'ionisation par impact et celui d'excitation par impact selon que le centre est ionisé ou excité [29].

Dans le premier cas l'énergie transmise lors de la collision sur le centre est suffisante pour créer une paire électron-trou avec au moins un des deux porteurs libres. Dans les mécanismes présentés Figure 2-7 il y a formation d'une avalanche électronique et d'un courant de trou. La réalité est certainement plus complexe à cause des mécanismes de repiégeage et de dépiégeage qu'il serait nécessaire de prendre en compte.

Nous pouvons considérer le cas où seul le champ engendre des dissociations au sein du matériau. Ceci implique des transitions électroniques de la bande de valence vers la bande de conduction par effet tunnel (effet Zener). Cependant, pour les isolants polymères organiques, qui ont un gap large, cet événement paraît peu probable car les champs nécessaires (10 MV/cm) seraient alors supérieurs aux champs de rupture (0,5 - 5 MV/cm).

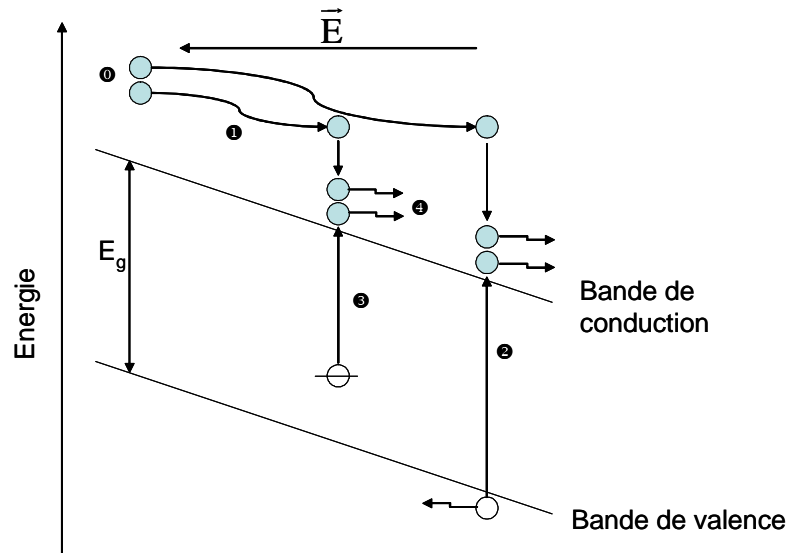


Figure 2-7 : Mécanisme d'ionisation par impact avec création d'une avalanche. (0) électrons libres injectés ou dépiégés ; (1) accélération par le champ ; (2) création d'une paire électron-trou libre par collision ; (3) création d'un électron libre et d'un trou piégé.

Dans le second cas, les charges atteignent une énergie cinétique suffisante pour créer un état excité, mais cette énergie reste toutefois insuffisante pour ioniser le matériau. Les électrons ainsi excités ne sont pas libres de se déplacer (Figure 2-8). A la suite d'une telle collision, une paire électron-trou liée par attraction électrostatique, aussi appelée exciton, est créée sur des centres profonds ou à travers la bande interdite. Du point de vue énergétique cela revient à dire qu'aucune charge n'a été transférée ni dans la bande de conduction ni dans la bande de valence.

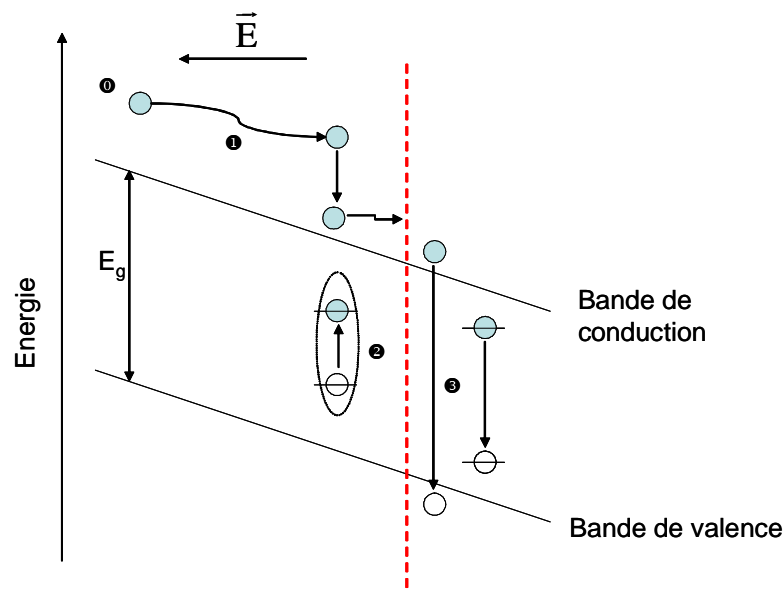


Figure 2-8 : Mécanisme d'excitation par impact, (0) électrons libres injectés ou dépiégés, (1) accélération par le champ, (2) création d'un exciton suite à une collision. (3) exemples de mécanismes de recombinaison

- Mécanisme d'excitation par énergie potentielle (recombinaison)

Dans ce cas, les porteurs de charge sont dans un régime de faible mobilité, leur énergie cinétique est négligeable. Ils sont localisés sur des niveaux de pièges. Le temps de résidence sur les niveaux est long (jusqu'à plusieurs heures). Si deux porteurs de polarités opposées ont des forces d'attraction coulombienne dominantes, la recombinaison pourra avoir lieu et générer des états électroniques excités. Il existe trois principaux types de recombinaison (2 exemples sont donnés Figure 2-8):

- transition de la bande de conduction à la bande de valence (Figure 2-8)
- transition d'un niveau de piège à la bande de valence ou de conduction
- transition entre niveaux de piège (Figure 2-8)

Nous noterons que ce mécanisme d'excitation ne requiert pas de champ seuil. Néanmoins, il faut au préalable que ces porteurs soient amenés dans une des configurations précédentes. Cela peut se produire par injection de charge aux électrodes, interaction avec un plasma, ou dépiégeage thermique par exemple. Dans le cas d'une excitation sous champ continu, il peut y avoir migration des charges injectées et ensuite recombinaison lors du recouvrement des fronts de charge.

Ces mécanismes d'électroluminescence mettent en jeu soit l'énergie potentielle des porteurs, soit leur énergie cinétique. Toutefois, une combinaison des deux mécanismes est certainement plus proche de la réalité.

2.3.3 Plasma-luminescence

L'interaction d'un plasma froid avec un polymère induit plusieurs types de transformation de surface, comme la formation de nouveaux groupes chimiques, la réticulation, et l'implantation de charge à la surface. Ces modifications peuvent être assimilées à de la dégradation.

La plasmaluminescence est une luminescence induite après une courte interaction avec une décharge plasma. Au cours du traitement, l'échantillon est soumis à de nombreuses contraintes. Il est soumis à un rayonnement UV de la décharge, des charges électriques sont implantées et éventuellement des radicaux sont créés [30]. Nous retrouverons tous ces phénomènes dans la lumière émise par l'échantillon. Ils pourront être identifiés s'ils ont des constantes de temps différentes. Ainsi, l'énergie est relaxée dans un premier temps grâce aux mécanismes de fluorescence et de phosphorescence et, dans un second temps, grâce aux mécanismes associant des recombinaisons radiatives. Nous verrons par la suite que c'est cette dernière composante qui nous intéressera.

2.3.4 Thermo-luminescence

La thermoluminescence est l'émission de lumière par un matériau lorsqu'il est chauffé mais qui n'est pas celle du corps noir. L'apport d'énergie thermique permet des transitions électroniques qui peuvent être radiatives. Cet apport d'énergie est intéressant pour décrire l'occupation de certains niveaux de pièges du matériau. Suite à une irradiation quelconque, il est possible que des électrons soient localisés sur des niveaux métastables (pièges). Ils peuvent être alors dépiégés sur un niveau excité et se relaxer à travers les mécanismes classiques de fluorescence et de phosphorescence (Figure 2-9). La probabilité de se trouver à nouveau sur un niveau métastable est faible car la transition est interdite.

Par ailleurs les pièges sont parfois de nature physique, c'est-à-dire qu'ils sont liés à une configuration particulière de la chaîne du polymère et celle-ci dépend de la température. L'apport de chaleur peut modifier cette configuration et aboutir à la destruction du piège. La thermoluminescence peut être alors un moyen de sonder les transitions physiques (primaires et secondaires) du polymère.

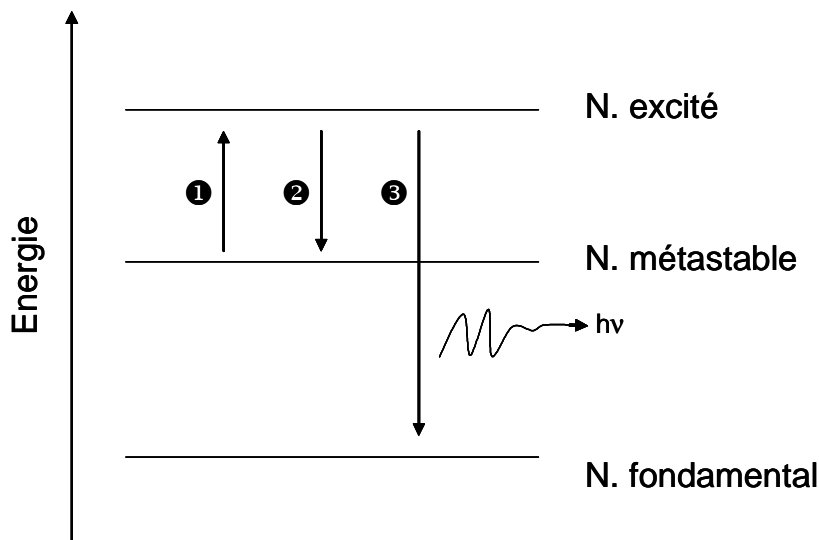


Figure 2-9 : Mécanisme de thermoluminescence. (1) stimulation thermique, (2) remplissage du niveau métastable suite à une irradiation préalable, (3) luminescence

2.4 Mécanisme de diffusion dans les composites

Les propriétés optiques des polymères semi-cristallins sont souvent étudiées pour obtenir des renseignements sur la structure complexe associée à l'aspect biphasique du matériau.

Dans le cas des polymères semi-cristallins il existe des structures à deux échelles qui dépendent fortement des conditions de cristallisation. La première échelle est celle des cristallites dont l'épaisseur est de quelques centaines d'angströms. La seconde est celle des sphérolites dont la taille

est de l'ordre du micron. La diffusion de la lumière provient de la différence d'indice de réfraction entre les parties cristallines et la matrice amorphe.

Dans les nanocomposites à base de polymère semi-cristallin, la présence du renfort implique de nouveaux centres diffusants. Ils peuvent être de taille nanométrique quand ils sont isolés ou de plus grosse taille quand il y a des agrégats.

Ainsi, les mesures utilisant la diffusion d'une onde électromagnétique permettent de décrire la structure d'un nanocomposite, en décrivant la cristallinité, la dispersion des renforts et la présence ou non d'agrégats.

2.4.1 Théories de la diffusion de lumière : approximation classique

La diffusion de la lumière sur un centre diffusant est un problème physique bien connu mais complexe à décrire. Selon l'interaction de l'onde électromagnétique sur le centre, la répartition et l'intensité des faisceaux diffusés sont différentes. Il est aussi nécessaire de prendre en compte les phénomènes d'interférence qui vont aboutir sur l'extinction de certaines longueurs d'onde. Selon la taille du centre diffusant par rapport à la longueur d'onde on peut définir plusieurs types de diffusion (Figure 2-10). La diffusion de la lumière par des centres très petits (<10% de la longueur d'onde) est dominée par la diffusion de Rayleigh [31]. Elle est fortement dépendante de la longueur d'onde (cf. Eq (2.1)). Les faibles longueurs d'onde sont plus diffusées que les grandes.

$$(2.1) \quad I_{\text{diffusée}}^{\text{Rayleigh}} \propto \frac{1}{\lambda_0^4}$$

Pour des particules plus larges, la diffusion de Mie domine. Elle est faiblement dépendante de la longueur d'onde. Ces types de diffusion produisent des schémas directionnels qui sont symbolisés sur la Figure 2-10.

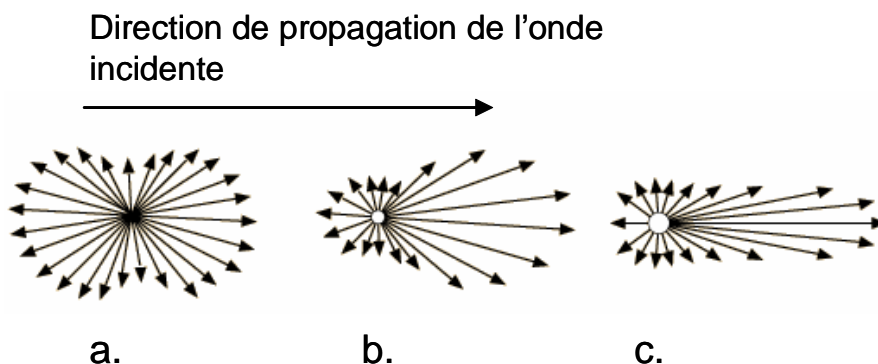


Figure 2-10 : Diffusion par une particule de type (a) Rayleigh. (b) Mie. (c) Mie avec une particule plus large.

Tous les problèmes d'optique théorique peuvent en général être traités grâce aux solutions des équations de Maxwell avec des conditions aux limites appropriées. Cette approche a été utilisée par Mie et a fourni une solution rigoureuse au problème de la lumière diffusée par une sphère. Cependant, dans les situations réelles les théories exactes sur la lumière diffusée sont inapplicables car la forme des hétérogénéités et l'anisotropie des particules diffusantes compliquent énormément le problème. Il en résulte l'utilisation d'approximations pour décrire le phénomène.

Les trois approximations les plus largement utilisées sont l'approximation de Rayleigh, l'approximation de Rayleigh-Gans-Debye (RGD) et l'approximation de diffraction anormale (AD). Le Tableau 2-2 donne les conditions de validité de chaque approximation. Ici, m représente le rapport entre l'indice optique du renfort et celui de la matrice.

Approximation	Conditions de validité
Rayleigh	$ka \ll 1$; $ m ka \ll 1$
RGD	$ m-1 \ll 1$; $2ka m-1 \ll 1$
AD	$ m-1 \ll 1$; $ka \gg 1$

Tableau 2-2 : Approximations utilisées dans les théories de la diffusion de la lumière. 'a' dimension caractéristique des unités diffusantes; m = rapport entre l'indice optique des unités diffusantes et celui de la matrice; k vecteur d'onde.

L'approximation de Rayleigh est valide pour les particules de taille très inférieure à la longueur d'onde et pourrait s'appliquer aux feuillets d'argile. L'approximation RGD a été très souvent utilisée dans le cas des rayons X car dans ce domaine fréquentiel l'indice de réfraction est très proche de l'unité pour la plupart des matériaux.

Les deux dernières approximations supposent qu'il n'y a qu'une faible différence de réfraction entre l'espèce diffusante et son environnement (condition $|m-1| \ll 1$). Pour les polymères semi-cristallins, il est souvent difficile de faire une estimation correcte de m car il existe des morphologies très différentes. Selon que nous considérons un seul sphérolite noyé dans la zone amorphe, ou un ensemble de sphérolites en contact, la condition $|m-1| \ll 1$, qui concerne les approximations RGD et AD, est plus ou moins vérifiée.

La connaissance exacte de $|m-1|$ est importante pour vérifier la seconde condition de l'approximation RGD ($2ka|m-1| \ll 1$). Cette condition implique que la différence de phase entre le rayon lumineux qui traverse l'objet diffusant et celui qui ne le traverse pas est faible. La conséquence est que, selon la valeur de $|m-1|$, un objet de taille donnée peut être diffusant ou non.

Dans le cas du polypropylène cristallisé, $|m-1|$ est de l'ordre de 10^{-2} . Il en résulte que l'approximation RGD sera valable pour des objets diffusants de l'ordre du micromètre. Selon la cristallisation, les sphérolites peuvent être de cette taille et être des objets diffusants.

Dans le cas du nanocomposite, l'argile a un indice de réfraction proche de 1.4 [32], la condition $|m-1| \ll 1$ est vérifiée en considérant la diffusion entre l'argile et la phase cristalline et la diffusion entre l'argile et la phase amorphe. Selon l'approximation RGD, la taille des objets diffusants doit être de l'ordre du micromètre. Ceci est possible dans le cas d'une mauvaise dispersion (amas) des feuillets dans la matrice.

Ces limitations ne concernent pas l'approximation AD qui considère des particules de taille très supérieure à la longueur d'onde ($ka \gg 1$). Cette dernière est appropriée pour le traitement de la lumière diffusée par de larges particules diélectriques, qui diffusent fortement dans les directions proches du faisceau incident. Elle ne concerne ni les sphérolites isolés ni les feuillets d'argile isolés au sein de la matrice de polypropylène car ces objets diffusants ont une taille inférieure au micromètre.

3 Propriétés électriques des polymères et composites

3.1 Introduction

Les matériaux composites sont, par définition, constitués d'au moins deux phases. Dans le cas des nanocomposites, les renforts sont si petits et la surface de contact avec la matrice si importante que, si la dispersion est de type exfolié, il est possible de parler de matériau homogène dominé par l'interphase. Cependant, la réalité s'éloigne de ce cas idéal et cette dispersion n'est jamais totale, il reste souvent des parties intercalées. Il est donc nécessaire de considérer les propriétés électriques des matériaux hétérogènes.

Si les propriétés mécaniques des matériaux composites ont été largement étudiées pour leur gain en résistance et rigidité mécanique et leur faible densité, les autres propriétés physiques n'ont retenu, en comparaison, que peu d'attention.

Les propriétés électriques des composites, c'est-à-dire la conductivité électrique et la permittivité, sont déterminées par les composants, les interactions qui existent entre eux, et leurs configurations géométriques.

Les propriétés diélectriques de ces matériaux sont difficilement prévisibles et ont toujours été un enjeu important d'un point de vue théorique et numérique. La polarisation d'interface due à la différence entre les propriétés électriques des constituants joue un rôle important. Maxwell a été le premier à étudier ce phénomène en considérant une structure bi-couche et à exprimer les propriétés diélectriques de ce système. D'un point de vue théorique, il a été rapidement montré que le problème d'un arrangement en couches de différentes phases n'était pas trivial. L'arrangement des inclusions et même les formes géométriques jouent un rôle très important sur les propriétés diélectriques du composite. Dans cette partie nous allons analyser les modèles qui décrivent les phénomènes de polarisation dans les composites diélectriques.

3.2 Polarisation dans les diélectriques

3.2.1 Introduction

Les propriétés diélectriques d'un matériau sont vues comme les réponses du système au champ électrique appliqué aux niveaux macroscopiques et microscopiques.

Les interactions entre un champ électromagnétique et la matière sont décrites par les équations de Maxwell. De plus, une relation qui en résulte est l'équation de continuité entre la densité de charge ρ et la densité de courant j .

$$(3.1) \quad \operatorname{div} j + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

Les vecteurs exprimant les composantes électriques (déplacement électrique D et champ électrique E) des phénomènes électromagnétiques se produisant dans un diélectrique sont reliés par

l'équation (3.2). Le déplacement électrique représente le déplacement d'une charge lorsqu'elle est soumise à une force de coulomb induite par un champ E. Dans le vide les deux grandeurs sont proportionnelles et reliées par la permittivité du vide ($\epsilon_0=1/36\pi$ nF/m). Dans un matériau diélectrique, il faut rajouter le terme de polarisation du matériau.

$$(3.2) \quad \vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

Si la polarisation est non-homogène dans le matériau, cela se traduit par l'apparition d'une charge nette ρ' . Cette densité de charge est celle associée aux dipôles présents dans le matériau. Le vecteur polarisation P peut s'écrire :

$$(3.3) \quad \text{Div } \vec{P} = -\rho'$$

Les variations locales de la polarisation sont alors issues d'une densité de charge dipolaire. La relation entre le déplacement électrique D et le champ électrique E est souvent linéaire et peut être exprimée avec un simple coefficient de proportionnalité $\epsilon_0\epsilon$:

$$(3.4) \quad \vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}$$

La constante ϵ est appelée permittivité relative. Elle décrit les propriétés diélectriques du milieu. Quand la polarisation est prise en compte, elle est aussi proportionnelle au champ E. En insérant (3.4) dans (3.2), nous obtenons :

$$(3.5) \quad \vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \vec{E}$$

La quantité χ est appelée coefficient de polarisation du matériau ou susceptibilité diélectrique. On note que dans le vide $\epsilon=1$, il n'y a pas de polarisation et $\chi=0$.

3.2.2 Différentes contributions à la polarisation

La polarisation est la résultante de tous les moments dipolaires microscopiques permanents ou induits [33]. Elle peut être séparée en plusieurs contributions : électronique, ionique (moléculaire), atomique, dipolaire (d'orientation), interfaciale et par charge d'espace. Les trois premières polarisations sont beaucoup plus rapides que les autres à s'établir. Pour cette raison, quand on étudie la polarisation d'orientation, ces phénomènes rapides sont souvent regroupés dans un seul terme appelé polarisation instantanée P_0 (cf. Eq. (3.6)). On néglige le temps nécessaire au mouvement des entités impliquées dans la polarisation instantanée.

$$(3.6) \quad P_{(t \rightarrow 0)} = P_0 = P_e + P_a + P_i = \epsilon_0 (\epsilon_\infty - 1) E$$

De plus, la polarisation aux temps très longs doit avoir une valeur finie, car un diélectrique contient un nombre fini de dipôles susceptibles de s'orienter.

$$(3.7) \quad P_{(t \rightarrow \infty)} = P_s = \epsilon_0 (\epsilon_s - 1) E$$

La Figure 3-1 montre l'évolution dans le temps de la polarisation d'un milieu quand un échelon de champ électrique E_0 , est appliqué à $t=t_0$. Les valeurs des permittivités à t_∞ et t_0 sont définies comme ϵ_s et ϵ_∞ qui sont respectivement les permittivités statique et instantanée (hautes fréquences).

La polarisation totale peut alors s'écrire en faisant apparaître les termes correspondant aux polarisations instantanée et d'orientation :

$$(3.8) \quad P(t) = P_0 + P^{or}(t) = \epsilon_0 (\epsilon_\infty - 1)E + \epsilon_0 (\epsilon(t) - \epsilon_\infty)E$$

La valeur d'équilibre de la polarisation d'orientation est :

$$(3.9) \quad P_{eq}^{or} = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty)E$$

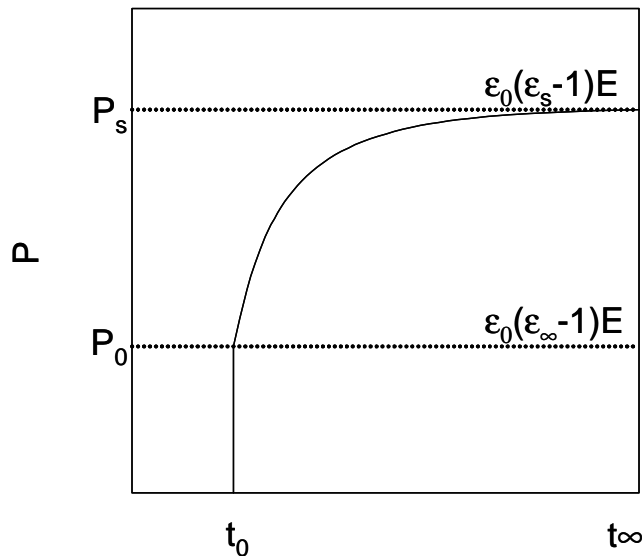


Figure 3-1 : Polarisation en fonction du temps quand un champ électrique est appliqué à t_0

Le calcul de $P(t)$, pour une dépendance en temps quelconque de E , peut être effectué à l'aide du principe de superposition. Il s'appuie sur la linéarité de la réponse du matériau par rapport au champ appliqué ainsi que sur le principe de causalité qui implique que la polarisation à l'instant t ne dépend que des sollicitations électriques antérieures. Un diélectrique linéaire est un diélectrique pour qui le principe de superposition est valide. Ainsi la polarisation à un temps t_0 due à un champ électrique décomposable en une somme $E(t) + E'(t)$, est donnée par les polarisations $P(t_0)$ et $P'(t_0)$ dues aux champs $E(t)$ et $E'(t)$ pris séparément. La plupart des diélectriques sont linéaires pour des champs électriques relativement faibles.

Le principe de superposition permet de décrire la polarisation induite par un champ électrique qui a une dépendance temporelle quelconque. Ceci est possible avec l'aide des fonctions de réponses.

Considérons un champ électrique variant d'une valeur E_1 à une valeur E_2 à l'instant t' . Ce champ s'écrit :

$$(3.10) \quad E(t) = E_1 + (E_2 - E_1) S(t - t')$$

avec S fonction échelon unité

$$(3.11) \quad S(t) = \begin{cases} 0 & t \leq 0 \\ 1 & t > 0 \end{cases}$$

La relation (3.10) peut être aussi écrite comme la superposition d'un champ statique E_2 avec le champ E' défini comme :

$$(3.12) \quad E'(t) = (E_1 - E_2) \{1 - S(t-t')\}$$

Ainsi la polarisation induite par $E(t)$ pour les temps $t \geq t'$ est donnée par la polarisation d'équilibre $\epsilon_0(\epsilon_s - \epsilon_\infty)E_2$ et la réponse à la variation du champ $E_1 - E_2$.

Pour un matériau linéaire la réponse sera proportionnelle à $E_1 - E_2$, la polarisation d'orientation est donc :

$$(3.13) \quad P^{or}(t) = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) E_2 + \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) (E_1 - E_2) \alpha(t - t')$$

$\alpha(t)$ est appelée fonction de réponse à un échelon ou fonction de relaxation de la polarisation. Les conditions aux limites de cette fonction sont : $\alpha(0)=1$ et $\alpha(\infty)=0$.

Pour décrire la polarisation d'un matériau soumis à un champ dépendant arbitrairement du temps, il est nécessaire de faire le même raisonnement mais avec des fonctions de Block.

Considérons une fonction créneau telle que le champ est égal à E_1 pour $t_1 - \Delta t < t < t_1$ et est nul pour $t \leq t_1 - \Delta t$ et $t > t_1$. Cette fonction peut être considérée grâce au principe de superposition comme une somme de deux champs échelon :

$$(3.14) \quad E(t) = E_1 S(t - t_1 + \Delta t) - E_1 S(t - t_1)$$

La polarisation résultante pour $t \geq t_1$ peut être considérée comme la superposition des effets des fonctions échelon :

$$(3.15) \quad P^{or}(t) = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) E_1 \{-\alpha(t - t_1 + \Delta t) + \alpha(t - t_1)\}$$

Un champ E ayant une dépendance temporelle arbitraire peut être discrétisé en champ E_i pour $t_i - \Delta t < t \leq t_i$. Les effets d'un de ces champs sur la polarisation sont donnés par la relation (3.15). D'après le principe de superposition il est possible d'écrire pour un champ $E = \sum E_i$:

$$(3.16) \quad P^{or}(t) = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \sum_i E_i \{-\alpha(t - t_i + \Delta t) + \alpha(t - t_i)\}$$

Passons à une forme intégrale :

$$(3.17) \quad P^{or}(t) = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_{-\infty}^t E(t') \left[-\frac{\partial \alpha(t - t')}{\partial t} \right] dt'$$

En considérant des champs de type harmonique ($E = E_0 e^{-i\omega t}$) il est possible d'écrire

$$(3.18) \quad P^{or}(t) = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_{-\infty}^t E(t') \Phi_p(t - t') dt' = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) E(t) * \Phi_p(t)$$

avec $\Phi_p(t - t') = -\frac{\partial \alpha(t - t')}{\partial t}$, fonction réponse impulsionnelle. La polarisation s'exprime alors naturellement comme la convolution entre la réponse impulsionnelle $\Phi_p(t)$ et le signal d'entrée $E(t)$.

En ajoutant la polarisation instantanée nous obtenons la polarisation totale :

$$(3.19) \quad P(t) = \epsilon_0 (\epsilon_\infty - 1) E(t) + \epsilon_0 \Delta \epsilon (E(t) * \Phi_p(t))$$

Avec $\Delta \epsilon = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)$.

D'après la relation (3.2) on peut écrire le déplacement électrique :

$$(3.20) \quad D(t) = \epsilon_0 \epsilon_\infty E(t) + \epsilon_0 \Delta \epsilon (E(t) * \Phi_p(t))$$

3.2.3 Relation temps-fréquence

En appliquant la transformée de Laplace à l'équation (3.20) on obtient la réponse en fréquence :

$$(3.21) \quad D(\omega) = \epsilon_0 \epsilon_\infty E(\omega) + \epsilon_0 \Delta \epsilon (E(\omega) \cdot \Phi_p(\omega))$$

(la notation utilisée est $TL(x(t))=x(\omega)$)

d'où

$$(3.22) \quad D(\omega) = \epsilon_0 [\epsilon_\infty + \Delta \epsilon \Phi_p(\omega)] E(\omega)$$

Le premier terme correspond au déplacement électrique induit par la capacité géométrique et les réponses définies comme instantanées et le second à la relaxation dipolaire. On peut donc écrire :

$$(3.23) \quad D(\omega) = \epsilon_0 \epsilon^*(\omega) E(\omega)$$

avec

$$(3.24) \quad \epsilon^* = \epsilon_\infty + \Delta \epsilon \Phi_p(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$$

On peut écrire en séparant les parties réelle et imaginaire :

$$(3.25) \quad \begin{aligned} \epsilon'(\omega) &= \epsilon_\infty + \Delta \epsilon \int_0^\infty \Phi_p(t') \cos(\omega t') dt' \\ \epsilon''(\omega) &= \Delta \epsilon \int_0^\infty \Phi_p(t') \sin(\omega t') dt' \end{aligned}$$

3.2.4 Expression du courant.

D'après l'équation de Maxwell-Ampère, la densité de courant totale est la somme des densités de courant de conduction et de déplacement :

$$(3.26) \quad \mathbf{J}^{\text{tot}} = \mathbf{J}^c + \mathbf{J}^d$$

avec

$$(3.27) \quad \begin{aligned} J^c &= \sigma E \\ J^d &= \frac{\partial D}{\partial t} \end{aligned}$$

σ étant la conductivité électrique du matériau ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$). Le courant de conduction correspond au mouvement de charge sous l'action d'un champ. Dans les isolants, le mouvement des charges se fait grâce à des défauts et impuretés. Ils forment des puits de potentiel, appelés pièges ou états localisés. Les porteurs de charges (électrons, trous ou même des ions) vont pouvoir traverser ces barrières (par saut et/ou effet tunnel) sous l'action combinée de la température et du champ. Ainsi, le saut des charges aboutit sur un mouvement de charge, qui constitue un courant de conduction. L'étude de ce courant considère généralement une mobilité effective des porteurs qui dépend directement du temps de résidence du porteur dans le puit [34].

Si un champ alternatif est appliqué, il existe une fréquence particulière où les porteurs vont pouvoir suivre les variations du champ et ainsi sauter dans une direction puis dans une autre. Cette caractéristique bi-polaire du saut est analogue à l'orientation d'un dipôle sous l'action d'un champ [35], si bien qu'à haute température et basse fréquence il est difficile de séparer la polarisation de la conduction. Il est alors possible d'écrire une conductivité complexe et de rajouter à la permittivité diélectrique complexe un terme lié à la conduction par saut.

$$(3.28) \quad \sigma^*(\omega) = \sigma + k(i\omega)^n$$

En dérivant l'équation (3.20) la densité de courant de déplacement s'écrit :

$$(3.29) \quad J^d(t) = \epsilon_0 \left[\epsilon_\infty \delta(t) + \Delta \epsilon \Phi_p(t) \right] E(t) \text{ avec } \delta(t) \text{ fonction de Dirac}$$

Le premier terme correspond à la densité de courant instantanée due à la composante capacitive, $\epsilon_0 \epsilon_\infty \delta(t)$, et le second correspond au courant issu de la polarisation du matériau, donné par la fonction de réponse impulsionnelle $\Phi(t)$.

3.3 Relaxation diélectrique dans les matériaux

3.3.1 Relaxation de type Debye

Debye considéra des dipôles, en excluant leurs possibles interactions, dans un milieu visqueux. Il supposa, dans le cas exposé, que la polarisation augmente de manière exponentielle avec un unique temps de relaxation, τ_D . La fonction réponse à un échelon est alors de la forme :

$$(3.30) \quad \alpha(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right)$$

et la fonction impulsionnelle s'écrit :

$$(3.31) \quad \Phi_p(t) = \frac{1}{\tau_D} \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right)$$

Le temps de relaxation τ_D , est appelé temps de relaxation de Debye, ou simplement temps de relaxation de la polarisation. La permittivité diélectrique complexe en fonction de la pulsation ω , - après utilisation de la transformée de Laplace de la réponse impulsionnelle - s'écrit d'après (3.25):

$$(3.32) \quad \begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2 \tau_D^2} \\ \varepsilon''(\omega) &= \frac{\omega \tau_D \Delta\varepsilon}{1 + \omega^2 \tau_D^2} \end{aligned}$$

3.3.2 Distribution de temps de relaxation

D'un point de vue expérimental, les caractéristiques diélectriques des matériaux solides, ne montrent que rarement des réponses de type Debye. Les relaxations s'étendent dans le domaine temporel et fréquentiel. Pour cette raison, il est usuel d'utiliser une distribution de temps de relaxation, ou des réponses empiriques de type non-Debye, ces dernières étant purement phénoménologiques.

Le modèle considère une distribution de temps de relaxation, $\Phi(\tau)$, pour un temps de relaxation τ . La réponse impulsionnelle s'écrit alors :

$$(3.33) \quad \Phi_p(t) = \int_0^\infty \Phi(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau$$

et la permittivité diélectrique complexe :

$$(3.34) \quad \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \int_0^\infty \frac{\Phi(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau$$

$\Phi(\tau)$ satisfait la relation :

$$(3.35) \quad \int_0^\infty \Phi(\tau) d\tau = 1$$

3.3.3 Fonctions de distribution empirique

Comme les méthodes pour obtenir la fonction de distribution des temps de relaxation sont des opérations complexes, il est commun d'utiliser des formules empiriques qui correspondent à des réponses impulsionnelles qui ne sont pas du type Debye.

La permittivité diélectrique complexe est alors de la forme :

$$(3.36) \quad \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{\left[1 + (i\omega\tau)^\alpha\right]^\beta}$$

Cette équation est la formule d'Havriliak-Negami, et α et β sont des paramètres dépendants de la forme de la réponse. ($0 < \alpha < 1$ et $\alpha\beta < 1$). Quand $\alpha = \beta = 1$, la réponse est celle d'un processus classique de Debye. Cette équation est la plus générale et se réduit à d'autres expressions empiriques en considérant $\alpha = 1$ et $\beta \neq 1$ (Cole-Davidson), $\alpha \neq 1$ et $\beta = 1$ (Cole-Cole).

3.3.4 Dépendance en température de la relaxation

De façon générale, les phénomènes de relaxation sont accélérés lors d'une augmentation de la température.

Dans les polymères, la dépendance en température du temps de relaxation dépend de la nature de l'entité relaxante mais également de la zone de température étudiée. Deux types de comportements sont généralement observés lors de l'analyse de la mobilité moléculaire des polymères.

Lorsque les entités relaxantes associées au mode de relaxation sont de petite dimension (mode secondaire), la dépendance en température de $\log(\tau)$ est linéaire en fonction de $1/T$, elle obéit à une loi de type Arrhenius.

$$(3.37) \quad \tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$$

où τ_0 , E et k sont respectivement le facteur pré-exponentiel, l'énergie d'activation, la constante de Boltzmann.

Pour le mode de relaxation principal, associé à la transition vitreuse T_g , la dépendance en température de $\log(\tau)$ est non linéaire en fonction de $1/T$ conduisant à l'équation de Vogel-Fulcher-Talman (VFT) :

$$(3.38) \quad \tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$

où τ_0 , B et T_0 sont des constantes.

Plusieurs théories expliquent ces dépendances en température du temps de relaxation. On explique la dépendance d'Arrhenius par la théorie des barrières. L'entité relaxante possède deux états d'équilibre. Les probabilités de transition d'un état à l'autre dépendent de la barrière de potentiel séparant ces deux états. A partir de l'évolution temporelle de la population réalisant cette transition il est possible de calculer le temps de relaxation macroscopique de l'entité relaxante. Parfois, le facteur pré-exponentiel (théorie d'Eyring) dépend de la température, il est dans ce cas interprété comme un terme d'entropie d'activation qui est une grandeur proportionnelle aux nombres d'états accessibles lors de la transition.

Dans le cas de la dépendance de type Vogel-Fulcher-Talman, il existe différentes interprétations mais celle généralement retenue est la théorie d'Adams Gibbs. Elle considère que les macromolécules qui se relaxent se décomposent en régions ou segments. Ces segments sont des entités relaxantes dont la dynamique de retour à l'équilibre dépend de l'environnement, chaque région pouvant ou non se réarranger de manière coopérative. Dans le premier cas, le mouvement moléculaire d'un segment va avoir une influence sur ses voisins. Mais dans le cas de non-coopérativité la région soumise à une fluctuation d'enthalpie peut se réarranger en une

configuration indépendante des domaines voisins. La taille des domaines est considérée comme minimale à haute température et croit lorsque la température diminue vers la T_g . Le système devient alors de plus en plus coopératif. A T_g , la coopérativité est maximale, des domaines de grande taille occupent la totalité du système et le système se fige.

Williams, Landel et Ferry ont montré que pour de nombreux polymères, lorsque l'on choisit comme référence la température de transition vitreuse, il existe une température T_0 (3.39) au dessous de laquelle la mobilité est figée. C'est ainsi que l'on associe ce type de relaxation à la transition vitreuse:

$$(3.39) \quad T_0 = T_g - 51.6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

3.4 Polarisation dans les composites diélectriques

3.4.1 Polarisation interfaciale

Quand deux milieux sont en contact, formant ainsi une interface, et qu'un champ électrique est appliqué, une charge de polarisation apparaît à l'interface. Elle est issue de la différence des propriétés électriques des milieux. Ce phénomène a été pour la première fois étudié par Maxwell.

Dans un matériau homogène il a montré qu'aucune charge ne devrait pouvoir apparaître. L'association de deux diélectriques, possédant des permittivités et des conductivités différentes, est à l'origine d'un phénomène d'adsorption. Il considéra dans un premier temps un système de deux phases, dont l'une est un isolant parfait de conductivité $\sigma_1 = 0$. Le système est décrit comme une structure feuilletée et la permittivité électrique effective du mélange est exprimée en fonction des propriétés intrinsèques des composants du matériau ($\sigma_{1,2}$ et $\epsilon_{1,2}$) et de la fraction volumique q de la phase 2. On considère dans ce qui suit que les matériaux constituant les deux phases ne font pas apparaître de pertes (i.e. $\epsilon_1 = \epsilon_{1\infty}$, $\epsilon_2 = \epsilon_{2\infty}$). La permittivité diélectrique complexe apparente ϵ^* des phases est dans ce cas :

$$(3.40) \quad \begin{aligned} \epsilon_1^*(\omega) &= \epsilon_1 \\ \epsilon_2^*(\omega) &= \epsilon_2 + \frac{\sigma_2}{i\epsilon_0\omega} \end{aligned}$$

La permittivité complexe du mélange peut être exprimée comme :

$$(3.41) \quad \epsilon_e^*(\omega) = \epsilon_e + \frac{\Delta\epsilon}{1 + i\omega\tau}$$

où $\Delta\epsilon$ est la force diélectrique de la polarisation interfaciale et τ le temps de relaxation de la polarisation. Cette expression est de la forme d'une fonction de relaxation de Debye avec :

$$(3.42) \quad \Delta\varepsilon = \frac{q\varepsilon_1\varepsilon_2}{(1+q)\varepsilon_2}$$

$$\tau = \frac{q(\varepsilon_1+\varepsilon_2)+\varepsilon_2}{(1+q)\sigma_2}$$

et ε_e est la permittivité effective aux fréquences optiques :

$$(3.43) \quad \varepsilon_e = \frac{\varepsilon_1\varepsilon_2(1+2q)}{q(\varepsilon_1+\varepsilon_2)+\varepsilon_2}$$

Si l'on considère maintenant le cas plus général où les matériaux ont des permittivités complexes, la permittivité diélectrique effective est donnée par :

$$(3.44) \quad \varepsilon_e^*(\omega) = \frac{\varepsilon_1^*\varepsilon_2^*}{q\varepsilon_1^*+(1-q)\varepsilon_2^*}$$

Quand la polarisation des deux milieux est prise en compte, il résulte de l'équation (3.3) une distribution de champ différente dans les deux milieux, et une accumulation de charge à l'interface. Ce phénomène est appelé Maxwell-Wagner-Sillars ou polarisation interfaciale. A partir des équations (3.1) et la relation $\text{div } E = \rho/\varepsilon$ et en considérant un courant ohmique ($j=\sigma E$), il est possible d'écrire les relations suivantes :

$$(3.45) \quad \text{div } \sigma E + \frac{\partial \rho(\omega)}{\partial t} = 0$$

$$\text{div } D \equiv \text{div } \varepsilon(\omega)E = \rho(\omega)$$

En résolvant ces équations, la densité de charge de polarisation à l'interface peut alors être calculée :

$$(3.46) \quad \Sigma(\omega) \propto \left[\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2^* - \varepsilon_1^*\varepsilon_2}{q\varepsilon_1^* + (1-q)\varepsilon_2^*} \right]$$

Cette approche permet d'avoir une réponse analytique au problème en considérant deux couches et est valable quelque soit la composition des constituants. Pour des systèmes plus complexes, il est nécessaire d'introduire d'autres méthodes. Il a été montré que pour des mélanges réels de diélectriques, la forme des inclusions et leur arrangement jouent un grand rôle sur les propriétés électriques.

3.4.2 Loi de mélange : quelques approches

3.4.2.1 Modèle linéaire

Le modèle linéaire est l'approche la plus simple du problème. Elle suppose que les propriétés électriques effectives des composites varient linéairement en fonction des concentrations et des permittivités diélectriques des constituants :

$$(3.47) \quad \varepsilon_e^* = (1-q)\varepsilon_1^* + q\varepsilon_2^*$$

En fait, les résultats donnés au paragraphe précédent s'approchent de ceux de l'équation (3.47) pour $q \rightarrow 0$, si les ratios des paramètres électriques ne sont pas trop importants.

3.4.2.2 Les théories des champs moyens (mean field theories)

Ces approches supposent qu'une des phases, la phase renfort, est insérée dans la matrice qui constitue l'autre phase, l'ensemble faisant lui-même partie d'un milieu effectif. Wagner a utilisé le premier cette approche et, comme Maxwell, a considéré une matrice isolante parfaite, $\epsilon_1^* = \epsilon_1$, et des renforts conducteurs sphériques, les permittivités étant celles données par l'équation (3.40). La fraction volumique des inclusions est toujours notée q . Ensuite Sillars et Fricke ont affiné la théorie en considérant non plus des sphères mais des particules ellipsoïdales. Dans ce cas, pour tenir compte de la forme des inclusions, ils ont introduit le paramètre n , appelé facteur de forme, dans la permittivité diélectrique complexe du composite. Ce facteur dépend de la direction d'étude, et des rayons de l'ellipsoïde. Le facteur de forme dans la direction i de l'ellipsoïde, s'écrit :

$$(3.48) \quad n_i = \frac{2}{x_1 x_2 x_3 L_i}$$

Avec i représentant la direction d'étude $i = \{1, 2, 3\}$. Les vecteurs $x_{1,2,3}$ sont les rayons de l'ellipsoïde dans les directions arbitraires 1, 2 ou 3 et L_i est donné par :

$$(3.49) \quad L_i = \int_0^\infty \frac{d\zeta}{\left[(x_i^2 + \zeta)^2 (x_1^2 + \zeta)^2 (x_2^2 + \zeta)^2 (x_3^2 + \zeta)^2 \right]^{1/2}}$$

où ζ est la variable d'intégration. La valeur de L_i est comprise entre 1 et l'infini. Pour des formes de type feuillets, assimilables à de larges disques, dans la direction perpendiculaire au feuillet le facteur de forme est égal à 1. La valeur effective de la permittivité complexe du milieu est alors égale à celle trouvée par Maxwell pour une structure feuilletée. Ces approximations des champs moyens sont valables pour de faibles fractions volumiques de renfort, car dans ce cas les interactions entre deux particules voisines sont négligeables.

3.4.2.3 Théorie de la percolation (forte concentration)

Pour de fortes concentrations en renfort ou dans le cas d'importants ratios entre les propriétés électriques des constituants, il est nécessaire d'introduire la théorie de percolation pour des systèmes désordonnés. Cette théorie prend en compte l'influence du taux de renfort et de la structure du réseau formé par les particules sur les propriétés électriques. La taille des particules, leur forme, leur distribution de taille, leurs forces de cohésion influencent la concentration maximum de renforts incorporable dans la matrice et l'anisotropie du composite. Ceci a un impact important sur les propriétés macroscopiques. Pour une concentration en renforts donnée, les particules sont organisées et forment un réseau. Elles peuvent former des chaînes conductrices qui

modifient les propriétés électriques. Dans ce cas il y a un changement abrupt de certains paramètres macroscopiques mesurables. Le système peut être habituellement décrit par une loi en puissance avec un seuil de percolation dont l'exposant dépend de la géométrie et des mécanismes de conduction du système. Les théories décrivant les relaxations diélectriques exposées précédemment ne sont plus valables. Cependant, les formules données peuvent être utilisées pour trouver le seuil de percolation, car le facteur de forme est lié au seuil.

3.4.2.4 Méthodes numériques

De nombreuses résolutions du problème de la polarisation des composites diélectriques ont été réalisées par des méthodes numériques. Une des manières de procéder consiste à résoudre les équations de Maxwell en utilisant différents maillages (spatiaux et temporels). Le champ ou le potentiel électrique sont alors connus pour chaque maille. La limite de cette méthode est que la maille élémentaire doit être plus petite que les dimensions caractéristiques associées aux phases. Une fois que la distribution de ces grandeurs est connue il existe différentes méthodes pour calculer les paramètres effectifs du matériau. La plus utilisée est la méthode des éléments finis.

Il a été démontré que toutes ces méthodes (analytiques et numériques) donnent des résultats très proches tant que la concentration volumique d'inclusion est faible [36]. Pour des valeurs importantes de q (0.7), les méthodes analytiques (champs moyens et autres) divergent des méthodes numériques. A faible concentration, la réponse du système est de type Debye et toutes les formules analytiques des mélanges sont alors en accord avec les résultats des méthodes numériques. A fort taux d'inclusion, des écarts au comportement de Debye sont observés. Les modèles analytiques ne sont pas capables de reproduire les résultats produits par la méthode des éléments finis car ils ne sont pas basés sur un calcul du champ et négligent les interactions entre les particules.

L'analyse des réponses diélectriques par des techniques numériques de Monte Carlo, de structures ordonnées ou désordonnées a donné des résultats intéressants. Outre l'importance des propriétés électriques des constituants et de la concentration en renforts, la distribution des renforts, et leur forme, jouent un rôle crucial sur la réponse diélectrique. Les réponses sont généralement de type non-Debye et nécessitent alors la prise en compte de distributions de temps de relaxation.

4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit de manière détaillée les matériaux de notre étude. Il apparaît qu'ils ont une structure complexe de par la nature semi-cristalline de la matrice et de par la présence de renforts nanométriques. De plus, leur fabrication implique l'utilisation d'espèces chimiques spécifiques nécessaires pour rendre compatibles les différents constituants. Ces espèces sont de nature polaire et ionique.

L'objet de notre travail est d'étudier l'impact de ces spécificités sur les propriétés électriques. Quels sont les rôles de la compatibilisation et des renforts sur ces caractéristiques ? Sont ils reliés à une modification de structure de la matrice ?

Pour répondre à ces questions nous disposons de différentes techniques de mesures. Nous avons élaboré des approches et des protocoles expérimentaux, afin d'apporter les moyens nécessaires à cette étude.

Les techniques optiques apparaissent adaptées pour la caractérisation des polymères et des composites et pour traduire leur complexité :

- La photoluminescence est un élément utile pour la description et l'identification des centres luminescents présents dans les matériaux. Elle permet aussi l'identification des signatures liées aux phénomènes d'oxydation mais aussi à celles des agents antioxydants, et de compatibilisation.
- La luminescence induite par recombinaison de charges (RIL) est appliquée pour déterminer si certaines de ces espèces peuvent jouer le rôle de centre recombinant.
- L'électroluminescence (EL) est indispensable pour déterminer les seuils en champ caractéristiques des interactions entre les charges et le matériau.
- La spectroscopie d'absorption UV-visible est une technique permettant de séparer la contribution des espèces chimiques précitées à l'absorption et la diffusion par les renforts ou les zones cristallines.

Les mesures électriques mises en œuvre pour répondre à la problématique se scindent en deux catégories :

- L'étude des phénomènes de conduction, pour caractériser la non-linéarité des réponses de nos matériaux.
- La spectroscopie diélectrique pour décrire les pertes diélectriques et la relation entre les phénomènes interfaciaux et la présence d'ions.

CHAPITRE II :

Description des matériaux étudiés et des dispositifs expérimentaux

1 Présentation des matériaux étudiés

1.1 Introduction

Nous avons vu au chapitre I que la mise en œuvre de nanocomposites est délicate, particulièrement dans le cas des matrices non polaires comme le PP, ou des étapes de compatibilisation sont nécessaires. Aussi, nous nous sommes appuyés sur un laboratoire maîtrisant ces techniques pour la partie synthèse et mise en œuvre des films.

Les matériaux nous sont fournis par l'équipe du Pr. Mülhaupt, du « *Freiburger materialforschungszentrum und institut für makromolekulare chemie* » à Freiburg (Allemagne). La réalisation des nanocomposites nécessite différentes étapes dont les principales sont les suivantes :

- Préparation des organosilicates.
- Mélange des composants et extrusion des nanocomposites.

La matrice est à base de polypropylène. Il existe plusieurs voies de synthèse qui permettent d'obtenir différentes tacticités (isotactique, atactique, syndiotactique). Sa température de fusion se situe entre 125 et 170°C et sa température de transition vitreuse est autour de 0°C.

Le polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique est fourni par les sociétés Clariant et Atofina. L'étape de greffage (décrite au chapitre I) sur le polypropylène n'est donc pas réalisée au laboratoire.

Les matériaux étudiés sont principalement divisés en deux catégories : les matériaux possédant une matrice polypropylène isotactique et ceux possédant une matrice polypropylène syndiotactique.

Dans ce chapitre nous allons dans un premier temps, fournir les caractéristiques des polymères et des argiles utilisés et décrire les étapes de fabrication. Puis, nous allons détailler les dispositifs et les protocoles expérimentaux.

1.2 Description et réalisation des matériaux

1.2.1 Matrice polypropylène isotactique

Les matériaux composites de cette catégorie ont une matrice qui est constituée d'un mélange de polypropylène isotactique (iPP) (80% en masse) et de polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique (iPPg) (20% en masse). Ce mélange est nommé iPPc, la notation 'c' signifiant compatibilisé.

Le poids moléculaire (poids moyen d'une mole de macromolécules de polymère), la température de fusion, et la vitesse d'écoulement à l'état fondu (MFI) sont donnés pour chacun des composés dans le Tableau 1-1 ci-dessous.

Nom	Fournisseur	Nom commercial	% Acide maléique (masse)	Poids moléculaire (10^3 g.mol^{-1})	MFI (g/10min)	Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)
iPP	Borealis	HC 001 A-B1	0	350	3.2	163
iPPg	Clariant	Licomont AR 504	3.5	2.9	N.C.	156

Tableau 1-1 : caractéristiques de la matrice isotactique

Les propriétés mécaniques du polypropylène pur et du mélange sont données au Tableau 1-2.

Nom	Module d'Young (MPa)	Limite élastique (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Résistance à l'impact -Notched Izod- (kJ.m^{-2})
iPP	1490	33.3	321	1.7
iPPc	~1690	~33.2	~9	1.3

Tableau 1-2 : Propriétés mécaniques de la matrice isotactique

1.2.2 Matrice polypropylène syndiotactique

Contrairement à la matrice isotactique qui est un mélange, la matrice syndiotactique est compatibilisée dans son ensemble. Cependant, la répartition des chaînes greffées et non greffées est inconnue. Cette matrice contient 0.4% en masse d'anhydride maléique, ce qui correspond à une quantité inférieure à celle que contient iPPc (0.7% en masse en moyenne). Les données de cette matrice sont fournies dans le Tableau 1-3 . Elle est dénommée sPPc.

Nom	Fournisseur	Nom commercial	% Acide maléique (masse)	Poids moléculaire (10^3 g.mol^{-1})	MFI (g/10min)	Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)
sPPc	Atofina	OREVAC SM7-001	0.4	N.C.	16	127

Tableau 1-3 : Caractéristiques de la matrice syndiotactique.

1.2.3 Les antioxydants

Tous les matériaux sont stabilisés grâce à un mélange d'antioxydants (0.25% en masse): Irganox1010/Irgafos168 (20/80%) fourni par Ciba.

Irganos1010 est un antioxydant de type phénol. Il protège les matériaux contre une oxydation thermique durant le procédé de fabrication. Irgafos168 réagit au cours du procédé de fabrication avec les hydro-péroxydes et prévient des modifications de masse moléculaire (scission de chaînes, réticulation). Les structures correspondantes sont représentées Figure 1.1 et Figure 1.2

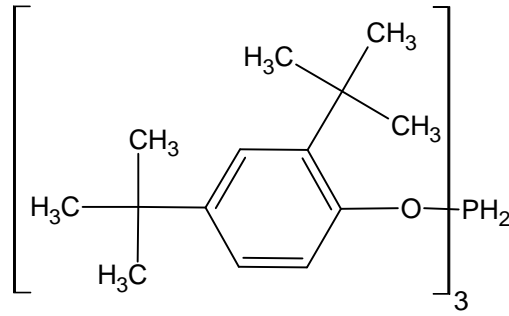


Figure 1-1 : Formule chimique de l'antioxydant Irgafos 168

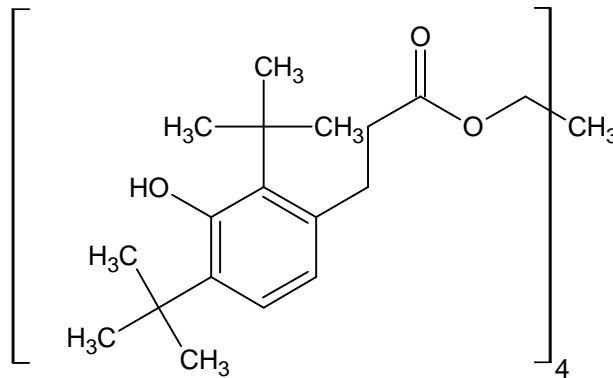


Figure 1-2 : formule chimique de l'antioxydant Irganox 1010

1.2.4 Modification de l'argile

L'argile synthétique utilisée est une fluorohectorite produite par CO-OP CHEMICAL Co, Japon. Son nom commercial est SOMASIF ME100. Sa capacité d'échange cationique –CEC- est comprise entre 0.7-0.8meq.g⁻¹. Dans son état non modifié, la distance interfoliaire est de 0.95nm. La modification de l'argile a été décrite au chapitre I. Expérimentalement, l'échange cationique est réalisé en mélangeant 1.2mol d'octadécylamine avec 1.2mol d'acide chlorhydrique (HCl) dans 20L d'eau à 80°C. Ensuite, 1kg d'argile non modifiée est dispersé dans la solution qui est mélangée pendant 30min dans le réacteur de la Figure 1-3. Le précipité formé par les ions compensateurs et l'acide chlorhydrique est filtré et rincé avec 100L d'eau chaude. Les silicates sont ensuite séchés pendant 24h à 80°C, puis mixés dans un broyeur (Figure 1-4).

Après modification, la distance interfoliaire est de 1.98nm et l'argile contient 26.3% en masse d'amine.

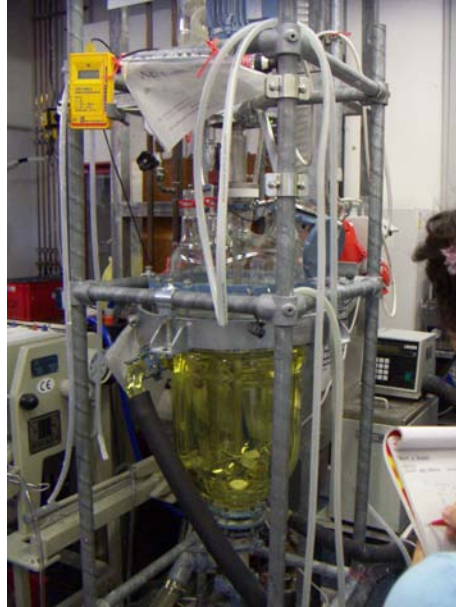


Figure 1-3 : Réacteur pour l'échange cationique



Figure 1-4 : Broyeur utilisé pour les organosilicates.

1.2.5 Mise en œuvre et propriétés des nanocomposites

1.2.5.1 Procédé de fabrication

Il existe plusieurs méthodes de réalisation des nanocomposites.

- i) La voie *in situ* où l'argile est dispersée dans le monomère et ensuite incorporée dans une réaction classique de polymérisation [37].
- ii) Le procédé de réalisation par voie fondue (le plus courant) où les renforts sont introduits dans un mélangeur ou une extrudeuse avec les autres composants. La greffe de l'anhydride maléique sur les macromolécules de polypropylène est aussi possible *in situ* [16].

- iii) La voie solvant où l'argile est dispersée dans un solvant du polymère [38]. Le solvant organique est un milieu de faible viscosité qui va permettre le gonflement de l'argile et sa dispersion. Le nanocomposite est obtenu après évaporation du solvant. Cette méthode présente deux problèmes majeurs : l'utilisation de produits volatils toxiques et la perte de la dispersion après l'évaporation du solvant.
- iv) La voie de précipitation où les feuillets sont synthétisés in situ en présence du polymère. Carrado et al [39] ont ainsi cristallisé des feuillets d'hectorite à partir de gel de silice et d'hydroxydes métalliques dans une solution aqueuse de poly-(vinylalcool), et ont obtenu ainsi un nanocomposite.

La méthode utilisée par l'équipe de Mülhaupt est celle par voie fondue. Elle nécessite l'utilisation d'une extrudeuse.

Elle consiste à utiliser deux sources d'énergie, la température et/ou le cisaillement, dans le but de mélanger les matériaux à l'état fondu. L'énergie thermique est fournie par des éléments chauffants situés dans le fourreau entourant la vis (voir Figure 1-5). L'autre apport provient du cisaillement imposé par le mouvement de rotation des vis sans fin (Figure 1-6). Ces vis assurent par ailleurs le transport de la matière vers la sortie de l'extrudeuse. La géométrie des vis est d'une importance capitale et fait l'objet de confidentialités.

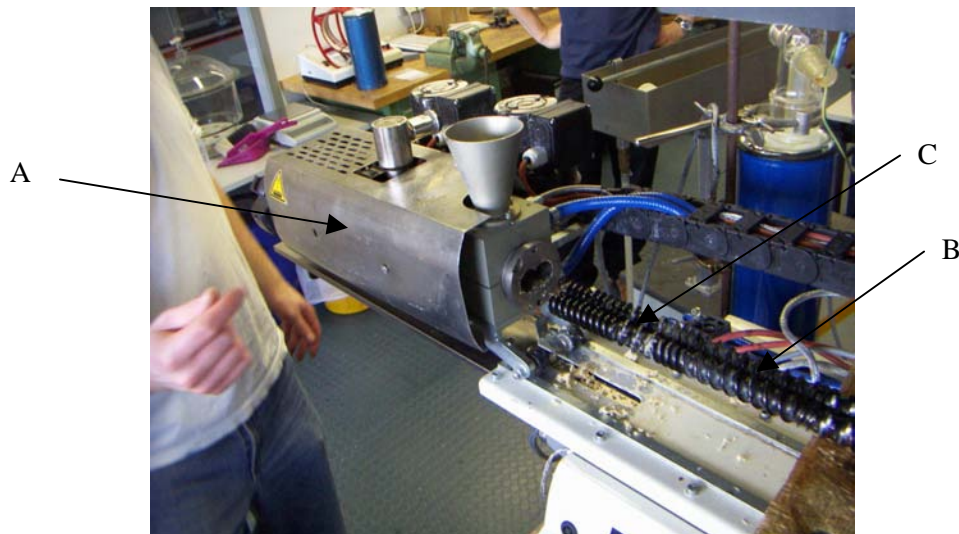


Figure 1-5 : Photo de l'extrudeuse ouverte pour le nettoyage de la vis. A : fourreau et éléments chauffants, (B) : Vis corotative, (C) : éléments cisailants

Dans le cas des extrudeuses biviales, les deux vis peuvent tourner dans le même sens (extrudeuses corotatives) ou dans le sens contraire (contrarotatives). Ensuite, les filets peuvent être interpénétrés ou non, et le pas peut aussi varier en fonction de la position. Toutes ces spécificités influencent le travail mécanique exercé sur la matière fondue. Des filets profonds permettent l'alimentation de matière, des filets fins favorisent la montée en pression. De plus, il est possible de rajouter des éléments de transport, malaxeurs ou dispersifs. Les éléments cisailants sont composés de

géométrie mono, bi ou tri-lobes associés les uns aux autres avec un angle de décalage. Ce type de géométrie provoque un cisaillement et une accélération des flux de matière lors du passage d'une vis à l'autre, représenté schématiquement sur la Figure 1-6. L'ensemble de ces éléments constitue le profil de la vis. Il est déterminant pour le temps de passage de la matière dans l'extrudeuse. Pour disperser les nanocharges il est nécessaire d'adapter le profil pour obtenir une bonne dispersion des feuillets.

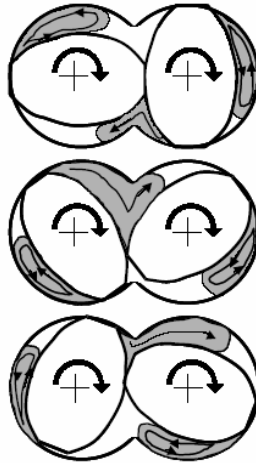


Figure 1-6 : Mouvement de matière entre deux éléments cisaillants bi-lobes dans une extrudeuse bi-vis[16]

Le procédé de fabrication se décompose en deux étapes. Dans un premier temps l'argile modifiée et le polypropylène sont mixés avec les antioxydants. Ensuite, ce mélange est incorporé à l'état fondu au polypropylène compatibilisé (cas de iPP), dans une extrudeuse (Colin ZK25T) équipée d'une vis corotative à double vis. La vitesse des vis est de 120 tours/minutes. Au cours de cette étape la température du mélange est maintenue à 220°C. A la sortie de l'extrudeuse, le cordon est refroidi dans un bain d'eau (voir Figure 1-7) et est découpé en granulés.



Figure 1-7 : Etape de refroidissement du cordon extrudé

La deuxième étape est la fabrication des films au moyen d'une extrudeuse (collin CR72T) équipée d'un dispositif donnant la forme des films en rouleau d'une dizaine de centimètres de largeur (voir Figure 1-8). L'épaisseur des films à la sortie du procédé est de 400 μ m.



Figure 1-8 : Dispositif donnant la forme aux films.

1.2.5.2 Caractéristiques

La nomenclature utilisée pour les échantillons fabriqués est la suivante :

- iPP : PP isotactique pur
- iPPc : iPP + iPPg (80:20) (iPPg : PP isotactique greffé)
- sPPc : PP syndiotactique avec 0.4% de MA greffé sur toutes les chaînes de PP
- iPPc-x% : iPPc + fluorohectorite (x%)
- sPPc-x% : sPP + fluorohectorite (x%)

Pour caractériser la morphologie de nos matériaux, nous avons enregistré des thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle à l'aide d'un dispositif DSC 2010 de TA instrument. Nous avons procédé à deux balayages allant de la température ambiante jusqu'à 200°C suivis d'un retour à la température ambiante. Au cours de ces cycles, la variation de température est maintenue à 10°C/min. Les diagrammes sont donnés pour la matrice isotactique (Figure 1-9) et syndiotactique (Figure 1-10). Il apparaît clairement que les matrices ont des comportements très différents, ceci est évident lorsque l'on compare les températures de fusion et de cristallisation (cf ci-dessous). Les taux de cristallinité ont été calculés en considérant la masse totale de polymère dans le composite (ainsi, dans le cas de iPPc, nous avons considéré la masse de iPP pur et la masse de iPP greffé). Nous avons supposé que ni l'argile, ni la compatibilisation n'affectaient la fusion du polypropylène. Nous avons considéré 209J/g [40] pour l'enthalpie de fusion du polypropylène

isotactique et 166J/g [41] pour le polypropylène syndiotactique. Les résultats sont donnés dans les Tableau 1-4 et Tableau 1-5.

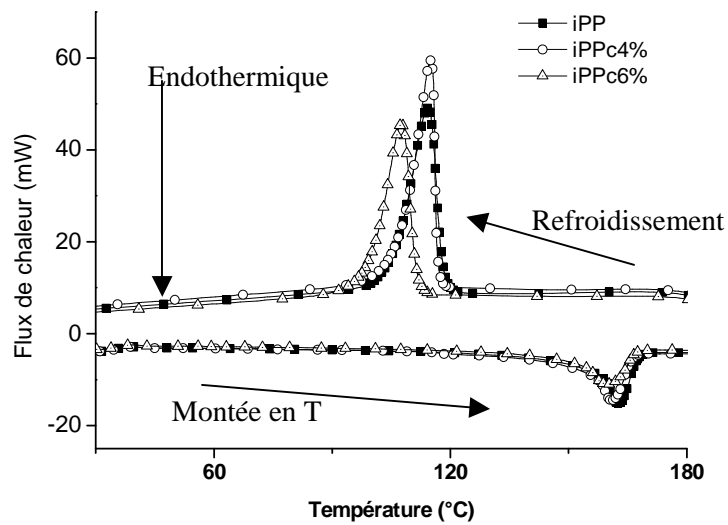


Figure 1-9 : Diagramme d'analyse enthalpique différentielle pour les échantillons iPP, iPPc4%, iPPc6% (seul le premier balayage est représenté).

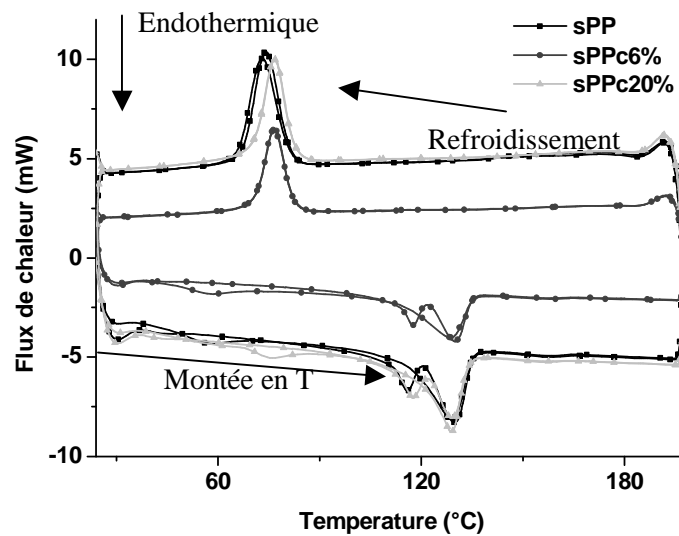


Figure 1-10 : Diagramme d'analyse enthalpique différentielle pour les échantillons sPPc (■) et sPPc20% (▲) (les deux balayages successifs sont représentés).

Nom	Taux de cristallinité (%) +/-5%	Température de fusion (°C)	Température de cristallisation (°C)
iPP	48	162	114
iPPc	46	160	118
iPPc2%	44	163	120
iPPc4%	45	163	115
iPPc6%	38	160	107

Tableau 1-4 : Température de fusion et taux de cristallinité estimés pour les NC basés sur une matrice isotactique (1^{er} balayage), la variation de température est maintenue à 10°C/min.

Dans le cas de la matrice isotactique, la température de cristallisation augmente lorsque iPP est modifié par MA. Elle augmente aussi lors d'ajout de 2% d'argile, elle diminue ensuite pour des concentrations d'argile plus importantes (4% et 6%). Ce type de comportement a déjà été observé dans du PP chargé avec de la montmorillonite [42]. L'augmentation de la température de cristallisation peut s'expliquer en considérant que l'anhydride maléique et l'argile (à faible concentration) jouent le rôle d'agents de nucléation hétérogènes. Il a été montré que les cinétiques de cristallisation augmentent (d'un facteur 8 avec 3% d'argile comparé à du PPc) avec la présence d'argile [43] [11]. Ces études ont aussi montré que la taille des sphérolites diminue lorsque des agrégats sont présents [44]. Pour de plus grandes concentrations en argile, la cinétique de cristallisation peut être modifiée à travers une influence du renfort sur la viscosité.

Excepté pour iPPc6% et sPPc6%, les taux de cristallinité sont peu affectés par la compatibilisation et le renfort. Cela peut signifier que les renforts sont bien dispersés dans la matrice et ne perturbent pas la cristallisation. Sur le premier balayage il y a toujours eu un unique pic de fusion et de cristallisation ce qui indique que le mélange de polymères est homogène, mais pas forcément co-cristallisé [16].

Dans le cas de la matrice syndiotactique, les températures de cristallisation augmentent même pour les fortes concentrations en argile (Tableau 1-5). L'argile joue le rôle d'agent de nucléation hétérogène. Lors du premier passage nous avons toujours observé un seul pic de fusion, cependant, lors du deuxième balayage, il apparaît un dédoublement du pic (voir Figure 1-10). Ceci indique que lors de la précédente cristallisation il est soit apparu une deuxième phase, soit le mélange des chaînes greffées et non greffées n'a pas co-cristallisé.

Nom	Taux de cristallinité (%)	Température de fusion (°C)	Température de cristallisation (°C)
sPPc	24	130	74
sPPc6%	16	130	76
sPPc20%	28	130	77

Tableau 1-5 : Température de fusion et taux de cristallinité estimés pour les NC basés sur une matrice syndiotactique (1^{er} balayage).

Les modifications que nous avons observées sont faibles car la présence d'anhydride maléique limite l'effet de nucléation des argiles [45]. Quand un agent de couplage est utilisé, la cristallisation tend vers celle du PP. Ces observations suggèrent que l'interface PPc/argile joue un rôle important sur le déroulement de la cristallisation. Les différences de comportement observées entre les deux matrices sont évidemment liées à la tacticité du PP ; l'impact du taux de charge peut être lui aussi influencé par les procédés de compatibilisation qui ne sont pas les mêmes.

Le laboratoire de Freiburg a aussi étudié le comportement mécanique de ces matériaux. Les résultats correspondants sont représentés sur le Tableau 1-6. On note l'amélioration significative des modules d'Young, de la limite élastique et de la résistance à l'impact pour iPPc5%. Par ailleurs, nous remarquons que la compatibilisation affecte de manière importante l'élongation à la rupture. L'argile joue efficacement le rôle de renfort.

Nom	Module d'Young (MPa)	Limite élastique (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Résistance à l'impact -Notched Izod- (kJ.m ⁻²)
IPP	1490	33.3	321	1.7
IPPc	~1690	~33.2	~9	~1.3
iPPc5%	~2540	~38.9	~4	~1.9
iPPc10%	~3370	~43.9	~3	~1.4

Tableau 1-6 : Caractéristiques mécaniques des NC basés sur une matrice isotactique. Les résultats notés '~' proviennent d'échantillons compatibilisés avec du polypropylène greffé à 4.2% en masse d'anhydride maléique [10]

2 Dispositifs et protocoles expérimentaux

2.1 Spectroscopie diélectrique fréquentielle

2.1.1 Principe et dispositif

Nous avons montré au chapitre 1 que les parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe représentent respectivement les composantes de stockage et de perte d'énergie. Ces composantes sont estimées par spectroscopie diélectrique fréquentielle, qui est utilisée plus largement pour sonder les propriétés électriques telles que la conduction et les pertes, et indirectement la chimie, la rhéologie, la mobilité moléculaire (relaxation) des polymères et des composites.

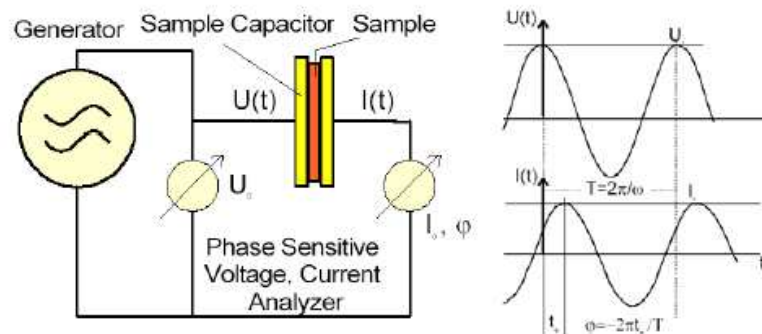


Figure 2-1 : Principe de mesure en spectroscopie

La spectroscopie d'impédance consiste à appliquer, sur un échantillon placé entre deux électrodes en or, une tension sinusoïdale, créant ainsi un champ électrique alternatif. Celui-ci produit des phénomènes de polarisation de dipôles qui vont osciller à la même fréquence mais avec un déphasage. La réponse en courant du matériau est alors analysée en mesurant le déphasage par rapport au signal d'entrée.

L'impédance complexe Z^* est définie par le rapport des tensions et des courants. Le déphasage entre les deux grandeurs est noté ϕ et complète l'information en définissant les quantités réelle et imaginaire de Z^* .

L'expression de Z^* est donnée par la relation :

$$(1.1) \quad Z^* = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} [\cos(j(\omega)) + i\sin(j(\omega))]$$

La permittivité diélectrique complexe est donnée par la relation suivante [46] :

$$(1.2) \quad \epsilon^*(\omega) = -\frac{i}{\omega Z^*(\omega) C_0}$$

Avec $C_0 = A\epsilon_0/d$ où A et d sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon.

2.1.2 Appareil de mesure

L'instrument utilisé est un DEA 2970 fabriqué par TA Instruments.

2.1.3 Protocole expérimental

Les mesures diélectriques ont été effectuées sur un domaine spectral s'étendant de 0.1Hz à 30kHz, avec 16 points de mesures sur l'intervalle et sur une plage de température allant de -10°C à 100°C. L'élévation de température est contrôlée à 1°C/min.

Les échantillons de 400µm d'épaisseur sont circulaires et mesurent 1cm de diamètre. Ils sont métallisés à l'or.

2.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible

2.2.1 Instruments de mesure

Deux spectromètres ont été utilisés pour enregistrer les mesures d'absorbance. Le premier est un Shimadzu UV-2100. Il a été utilisé pour mesurer le faisceau directement transmis. Le second est un Perkin-Elmer Lambda 900 équipé d'une sphère intégratrice. Celle-ci permet de prendre en compte la partie diffusée de la lumière. Quelle que soit la direction d'incidence, toute la lumière qui rentre dans cette sphère aux parois hautement réfléchissantes est perpétuellement réfléchi jusqu'à ce qu'elle soit captée par les détecteurs. Un schéma de cette sphère est présenté à la Figure 2-2. Elle permet, selon la position de l'échantillon dans la sphère, de mesurer l'intensité des faisceaux transmis et diffusé (échantillon positionné en entrée de sphère, position 1 de la Figure 2-2), les faisceaux réfléchis (échantillon placé en sortie de sphère, position 2 de la Figure 2-2) ou de faire une mesure directe de l'absorption du matériau en positionnant l'échantillon au milieu de la sphère.

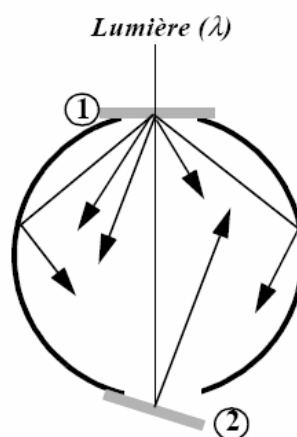


Figure 2-2: Schéma de la sphère intégratrice utilisée pour mesurer l'intensité transmise ou diffusée (en plaçant l'échantillon en position 1), et la réflexion (en plaçant l'échantillon en position 2). Le détecteur n'est pas représenté.

2.2.2 Protocole expérimental

Toutes les mesures d' « absorption » UV-visible des matériaux nanocomposites sont données en référence à l'air. Les mesures sont effectuées sur la fenêtre spectrale 250-600nm.

Pour les mesures utilisant la sphère intégratrice, l'échantillon est placé en entrée de sphère (position 1 de la Figure 2-2), dans le but de mesurer la transmission totale (transmission diffuse et transmission directe).

2.3 Description de l'enceinte expérimentale pour les mesures de luminescence

Nous avons effectué les mesures diélectriques temporelles (mesure des courants de charge et de décharge) et de luminescence dans la même enceinte, schématisée sur la Figure 2-3. Celle-ci permet de produire un environnement isolé de la lumière extérieure, un contrôle de l'atmosphère et de la température. L'installation permet un vide secondaire ou une sur-pression jusqu'à 1200mBar. Elle est équipée de lignes d'azote et d'hélium. Le contrôle de la température permet d'imposer :

- soit une rampe en température de -130°C à 150°C
- soit des conditions isothermes à l'échantillon.

Il est possible d'exciter le matériau par diverses contraintes (électrique, thermique, lumineuse et plasma), et de mesurer les réponses lumineuses et électriques du matériau.

Dans cette partie, nous allons décrire l'organisation de l'enceinte et les dispositifs dont elle est équipée. Ensuite, nous détaillerons par type de mesure, le matériel et les protocoles utilisés.

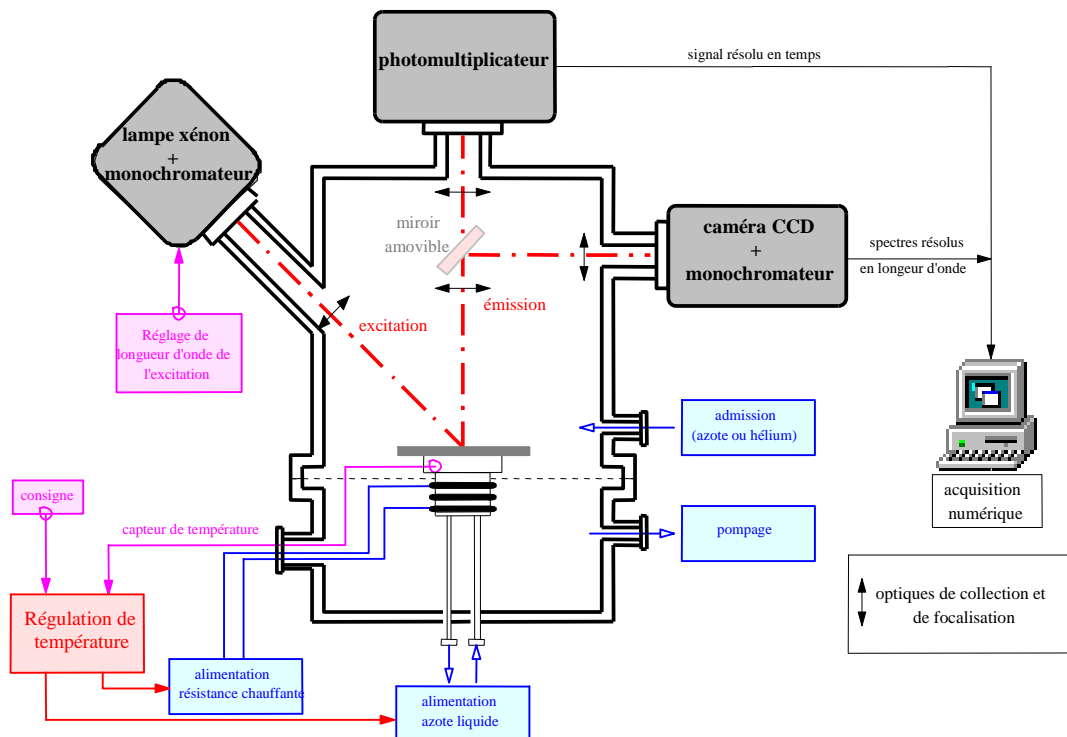


Figure 2-3 : Dispositif expérimental de mesure de luminescence

2.3.1 L'environnement

L'enceinte est de forme générale cylindrique et est organisée autour de trois axes optiques relatifs à : l'excitation optique, l'analyse spectrale et le comptage de photons. Elle est parfaitement étanche à la lumière et à l'atmosphère extérieure. L'enceinte est couplée à deux pompes : une pompe primaire et une pompe secondaire (pompe turbo moléculaire) permettant de réaliser un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar. L'enceinte est munie de deux systèmes de régulation de température. L'un (P.I.D.) est composé d'une circulation d'azote liquide dans le porte-échantillon et d'une résistance chauffante. Le second est un dispositif de circulation d'eau thermorégulée dans le porte-échantillon. Les températures accessibles avec ce second système sont comprises entre la température ambiante et 90°C. Pour permettre une thermalisation des échantillons, ces mesures ne sont pas effectuées sous vide.

2.3.2 Les appareils de détection

2.3.2.1 L'ensemble monochromateur et caméra CCD

La caméra CCD (Charge Coupled Device), de type Princeton Instrument (LN/CCD 1100 PB), travaille à la température régulée de -110°C. Cette caméra est associée à un monochromateur de type Jobin Yvon CP200 qui a un réseau de 200 traits/mm. En entrée de celui-ci nous avons inséré une fente de 1mm. Il couvre une gamme spectrale comprise entre 190 nm et 820 nm. La partie sensible de la caméra a une résolution de 1100 x 330 pixels couvrant une surface de 24x24 μm^2 chacun. La résolution spectrale est de 3 nanomètres. La caméra travaille en mode de détection spectrale. La sortie du monochromateur s'étend sur la longueur du détecteur (1100 pixels), ce qui donne un point tous les 0.573 nm.

2.3.2.2 Le photomultiplicateur

Le photomultiplicateur (PM), de type Hamamatsu R943-02, sert à compter les photons émis par le matériau. Il permet ainsi d'observer des signatures lumineuses résolues en temps. Sa température de fonctionnement est de -30°C, maintenue par une cellule de refroidissement à effet Peltier. Cette température d'utilisation a pour effet de réduire l'émission thermique d'électrons de la photocathode, ce qui donne un bruit de fond extrêmement faible (quelques coups par seconde). La réponse spectrale de la photocathode du photomultiplicateur est quasiment constante suivant la longueur d'onde des photons reçus (Figure 2-4).

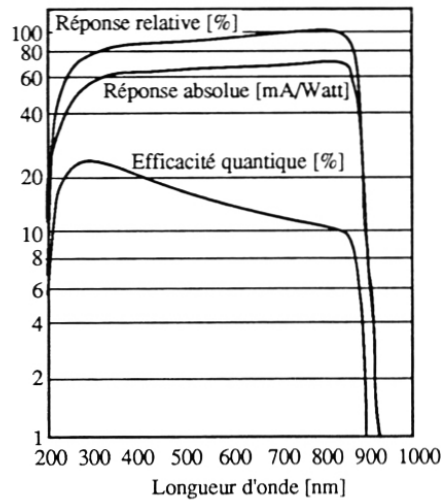


Figure 2-4 : Caractéristiques du photomultiplicateur, réponse spectrale de la cathode.

Le signal émis par le PM est pré-amplifié, puis passe par un ensemble amplificateur/discriminateur et est enfin transféré vers un ordinateur, via une carte d'acquisition "rapide". Le temps d'intégration (dwell time) peut varier de la microseconde à plusieurs minutes. Compte tenu du type d'expérimentation que nous avons entrepris avec nos matériaux, la valeur de 1 seconde est généralement adaptée (sauf cas spécifié).

2.3.2.3 Electromètre

Pour mesurer les courants nous utilisons un électromètre programmable de type Keithley 6512 dont la gamme théorique de détection s'étend de 10^{-16} A à 1 mA. Cet appareil de détection est protégé contre les surtensions et les pointes de courant grâce à un dispositif électronique constitué d'un éclateur et d'une inductance de choc.

2.3.3 Les dispositifs d'excitation

2.3.3.1 Lampe Xenon

Pour l'étude de la photoluminescence (fluorescence et phosphorescence) nous utilisons un ensemble composé d'une lampe et d'un monochromateur. La source lumineuse utilisée est une lampe au xénon d'une puissance de 150 W. Cette lampe est couplée, via une lentille optique, à un monochromateur à faible dispersion et à réseau tournant de type Jobin Yvon HD10UV. Ce dernier permet de sélectionner la longueur d'onde d'excitation entre 200 nm et 800 nm réglable par palier de 1 nm avec un réseau de 1200 traits/mm. Nous avons inséré une fente de 0.5 mm, qui est un filtre ayant une bande passante de 4 nm.

2.3.3.2 Dispositif d'excitation plasma

L'étude de la luminescence post décharge plasma utilise la même enceinte ainsi que les mêmes outils de détection que la photoluminescence. Seul le mode d'excitation est différent : ici le matériau est soumis à une décharge électrique. Cette dernière, générée dans une atmosphère d'hélium, est une décharge obtenue entre deux électrodes planes et parallèles. La décharge plasma est appliquée pendant une courte période (5 s) de façon à ne pas modifier la surface du polymère. L'échantillon est disposé sur l'électrode inférieure, tandis que l'électrode supérieure en ITO (Indium Tin Oxide) est disposée sur un disque de quartz afin que la décharge soit créée entre deux diélectriques (Figure 2-5). La décharge est alimentée par un générateur de basses fréquences et un amplificateur de puissance. L'espace plasma, c'est-à-dire l'espace inter électrodes, mesure 5 mm et est alimenté par une tension de 1,5 kV efficace à une fréquence de 5,5 kHz.

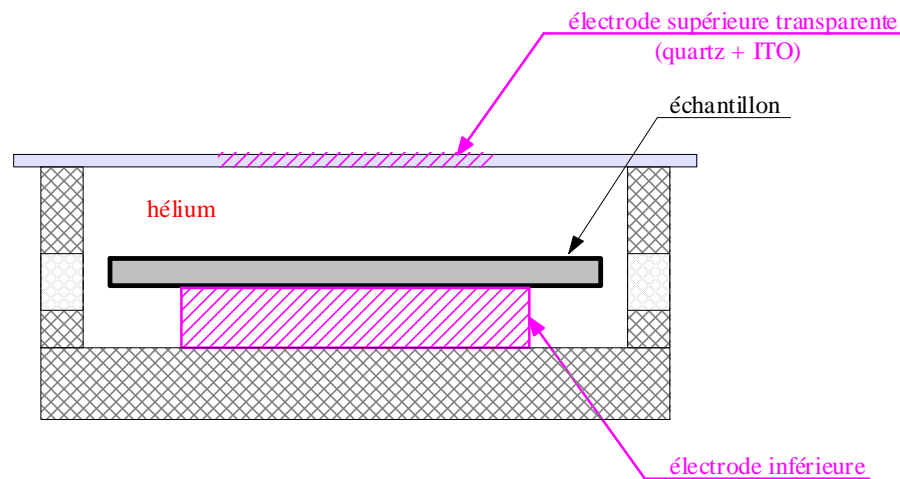


Figure 2-5 : Schéma du dispositif d'excitation plasma.

2.3.3.3 Excitation électrique

L'alimentation continue est de type FUG HCL 35-35000 et sa tension maximale est de 35 kV pour un courant maximal de 5 mA. Nous avons la possibilité de choisir la polarité de l'alimentation. De plus, cette alimentation peut être pilotée par un programme via une liaison GPIB, qui permet de créer tout les formes de contraintes (rampes, créneaux...) décomposables en échelon de tension. L'opérateur crée un fichier qui imposera à chaque échelon de la contrainte la tension et le temps de contrainte.

2.4 Mesures de photoluminescence, de plasma-luminescence et de thermoluminescence

2.4.1 Système de mesure de la photo-luminescence.

Le dispositif expérimental utilisé pour effectuer les mesures de photoluminescence est schématisé sur la Figure 2-3. Les détecteurs et les dispositifs propres à chaque mesure ont déjà été décrits dans les paragraphes précédents.

L'analyse de la photoluminescence se fera soit à température ambiante (25°C) soit à basse température (-130°C). Ces deux manipulations ont pour but de dissocier l'émission de fluorescence et de phosphorescence. Les mesures se font sous atmosphère d'hélium, à la pression atmosphérique. Pour cela, l'enceinte est d'abord amenée en vide secondaire, puis reconduite progressivement à la pression atmosphérique par injection d'hélium. Cette manipulation a pour but de retirer un maximum d'espèces inhibitrices de la luminescence tel que l'oxygène [47]. Par ailleurs l'hélium améliore les échanges thermiques.

2.4.2 Système de mesure de la plasma-luminescence et de la thermo-luminescence

L'environnement est le même que pour la mesure de la phosphorescence (-130°C, 1000mBar d'hélium). Le dispositif d'excitation est celui décrit au paragraphe 2.3.3.2.

L'acquisition par le photomultiplicateur se fait immédiatement après l'interruption de la décharge. En effet, la lumière générée par le plasma créé aurait une influence néfaste sur le photomultiplicateur. Le pas d'intégration du photomultiplicateur est réglé sur 1 seconde.

Le signal de thermoluminescence est enregistré avec le photomultiplicateur pendant que l'échantillon est chauffé jusqu'à la température ambiante. La vitesse de chauffe est constante et est contrôlée par le système de régulation de température.

2.4.3 Protocole expérimental des mesures de photo-luminescence

Les échantillons sont exposés à un rayonnement lumineux monochromatique dont on fait varier la longueur d'onde de 220 nm à 300 nm par pas de 10 nm. Ces limites correspondent au domaine d'absorption des polyoléfines. Pour chaque palier, le spectre d'émission est intégré sur 10 secondes par la caméra CCD, ce qui s'avère suffisant pour avoir une bonne résolution.

Nous avons par ailleurs enregistré les spectres d'excitation, qui correspondent à l'intensité lumineuse émise à une longueur d'onde donnée en fonction de la longueur d'onde de l'excitation. Ainsi, nous pouvons définir les longueurs d'onde pour lesquelles le matériau présente un pic d'excitation. La lampe excitatrice au xénon possède un rendement qui est fonction de la longueur d'onde sélectionnée. Les spectres sont donc corrigés de la réponse spectrale de la lampe d'excitation et de l'ensemble du système optique d'excitation (monochromateur, lentille...) au moyen d'une courbe de calibration établie à partir d'une photodiode étalon.

Nous avons ensuite enregistré l'évolution de l'intensité d'émission lumineuse lors de la remontée en température (5°C/min) jusqu'à la température ambiante pour une longueur d'onde d'excitation fixée à 280nm.

2.4.4 Protocoles expérimentaux pour les mesures de plasma- et de thermo-luminescence

L'acquisition des spectres de luminescence, consécutive à une excitation plasma, est délicate car plusieurs processus ayant des émissions propres se superposent. Seuls les phénomènes associés à des recombinaisons de charges nous sont utiles, puisque ce sont ces derniers que nous voulons comparer aux spectres de photoluminescence. Pour les séparer, nous nous appuyons sur la cinétique de décroissance de la luminescence afin de déterminer la gamme de temps pour laquelle les phénomènes de recombinaison sont prépondérants. Ces derniers sont généralement les événements ayant les durées de vie les plus longues. Nous ferons l'acquisition successive de plusieurs spectres, dont les temps d'intégration varient de 5 s à 30 s, de façon à isoler les bandes d'émission relatives aux émissions associées aux recombinaisons radiatives de charges.

La Figure 2-6 montre la décroissance lumineuse totale après une excitation de la surface par une décharge plasma. Aux temps longs, la décroissance suit une loi hyperbolique en fonction du temps (du type t^{-m}) et est attribuée aux mécanismes liés aux recombinaisons [28,30].

Les contributions qui apparaissent aux temps courts sont en partie dues à la décroissance de la phosphorescence induite par le rayonnement UV de la décharge. Une deuxième composante, dont la durée de vie est supérieure à celle de la phosphorescence, correspondrait à des transformations chimiques induites par le plasma.

A partir de Figure 2-6, nous déterminons sans ambiguïté l'échelle de temps pour laquelle l'émission due aux recombinaisons radiatives de charges est prépondérante. Elle est indépendante du type de matériau; dans l'exemple, elle est dominante après 50 s. C'est dans cette partie que nous enregistrons les spectres résolus en longueur d'onde.

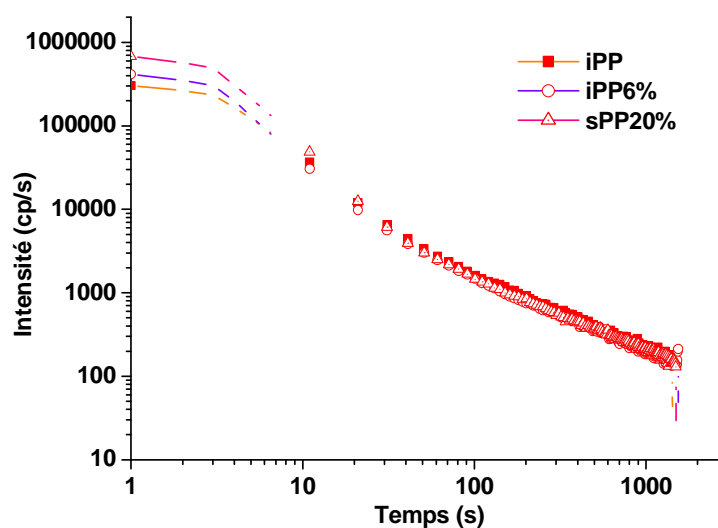


Figure 2-6 : Décroissance de la luminescence totale après une interaction plasma à -130 °C

La thermoluminescence est enregistrée par le PM après 20 minutes d'attente dans des conditions isothermes, une fois que l'excitation plasma a été appliquée. La vitesse de chauffe est de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de -130°C à 30°C . Le pas d'intégration du PM est de 2s.

2.5 Mesures de courants et d'électroluminescence

2.5.1 Description du dispositif

Le dispositif en configuration de mesure de courant et d'électroluminescence est schématisé sur la Figure 2-7. Ce système de mesure permet d'enregistrer simultanément la réponse en courant du matériau et le signal de comptage des photons lors de l'application d'une tension continue. L'enceinte dans cette configuration est équipée du dispositif permettant de maintenir une température de l'échantillon constante par circulation d'eau thermorégulée, d'un photomultiplicateur, de l'alimentation en tension continue et de l'électromètre.

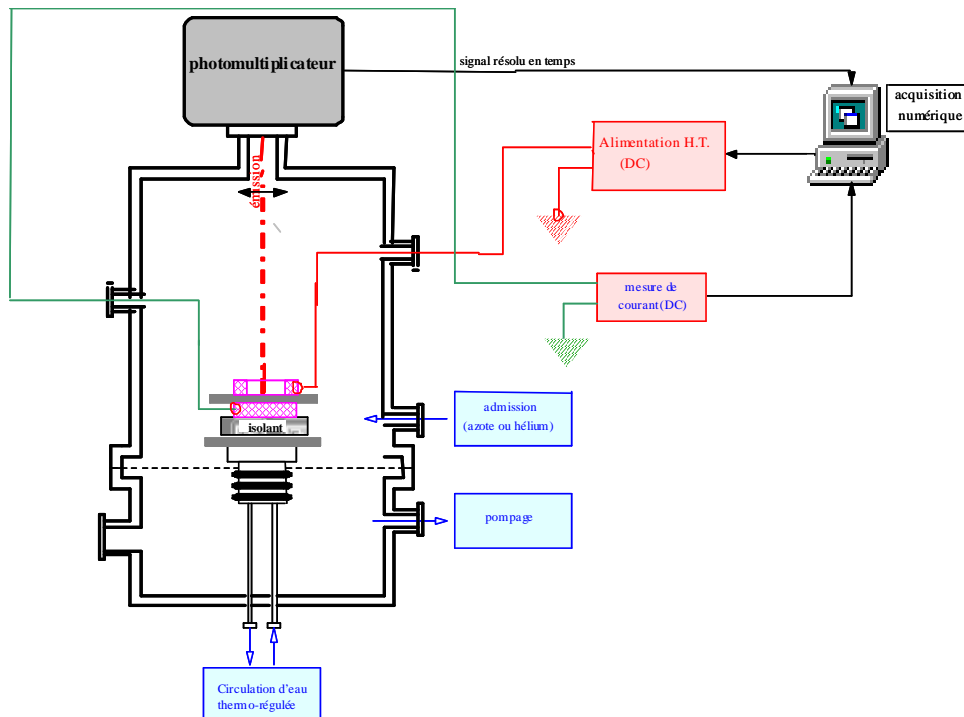


Figure 2-7 : Schéma du système de mesure des courants et de l'EL

2.5.2 Préparation des échantillons et électrodes

Les échantillons que nous avons caractérisés proviennent de rouleaux et n'ont pas une surface plane. Du fait de leur épaisseur ($400\mu\text{m}$), ils sont relativement rigides et ne peuvent être maintenus sur la surface plane des électrodes. Pour pallier ce problème, nous les avons maintenus pressés entre deux plaques d'aluminium pendant 24h à 50°C pour leur donner une forme plane.

Pour appliquer le champ homogène sur les échantillons, ils doivent être métallisés. Les problèmes de contact liés à la rugosité des matériaux sont résolus. De plus, cette métallisation doit

laisser passer une grande partie des photons émis par le matériau en direction du détecteur. Par conséquent, les échantillons sont métallisés avec de l'or déposé par pulvérisation cathodique. Ces électrodes ont un diamètre de 5 cm et une épaisseur de 300Å. Un ruban en élastomère est rajouté à la périphérie de la zone métallisée dans le but d'éviter les contournements électriques (Figure 2-8).

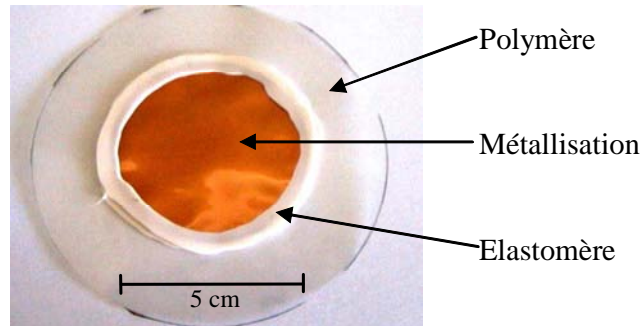


Figure 2-8 : Photo d'un échantillon préparé

Pour effectuer correctement des mesures d'électroluminescence, nous avons recours à des électrodes spéciales. En effet, le système doit permettre aux photons d'atteindre le photomultiplicateur. Les échantillons sont placés entre deux électrodes, l'une ayant une forme annulaire (Figure 2-9) de façon à ce que la lumière émise par la partie centrale soit détectée. Ces électrodes sont en laiton et ont subi un polissage mécanique très fin afin d'optimiser la surface de contact et de réduire les inhomogénéités de champ qui pourraient apparaître (par exemple effets de pointe dus à des aspérités). Un cache est disposé par dessus l'électrode supérieure. De cette manière, seule la surface intérieure ($\sim 6.3 \text{ cm}^2$) sera prise en compte pour le comptage. De plus cette surface sera toujours la même quel que soit le matériau.

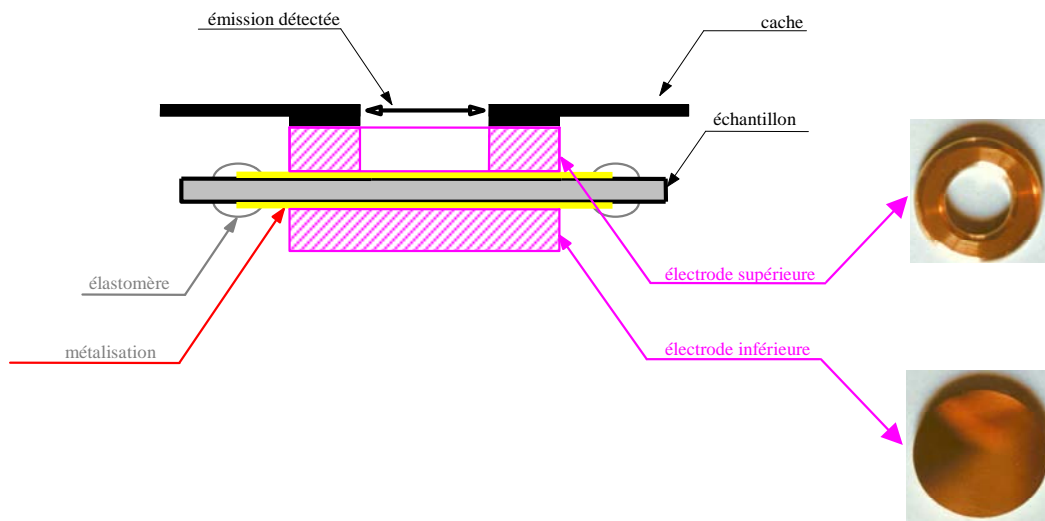


Figure 2-9 : Configuration des électrodes pour les mesures de courant et d'électroluminescence

2.5.3 Protocole expérimental des mesures de courant

Nous avons utilisé le dispositif schématisé Figure 2-7, préparé les échantillons et le montage des électrodes comme expliqué précédemment. Nous avons effectué des mesures de courants aux températures suivantes : 23°C, 45°C et 72°C. Pour cela nous avons installé le système de circulation thermo-régulé. Nous avons travaillé sous une atmosphère de 1200 mBar d'azote (neutre) après avoir fait un vide secondaire. Cette manipulation a pour but de retirer un maximum d'espèces inhibitrices de la luminescence tel que l'oxygène [47].

A chaque température, nous avons polarisé l'échantillon pendant 1 heure, nous l'avons laissé se dépolariser pendant 3 heures. Nous avons répété ce cycle charge-décharge pour des champs électriques de 7.5, 15, 30 et 50 kV/mm.

A toutes ces étapes nous avons enregistré simultanément le courant et le signal d'électroluminescence.

2.5.4 Protocole expérimental des mesures d'électroluminescence

Nous avons utilisé le dispositif schématisé Figure 2-7, préparé les échantillons et le montage des électrodes comme expliqué au paragraphe 2.5.2.. Les mesures d'électroluminescence ont été effectuées à température ambiante, sous vide secondaire (10^{-4} mBar). La contrainte électrique appliquée est une rampe par paliers de champ allant de 0 à 60kV/mm. L'incrément de champ est de 2.5kV/mm et chacun des paliers est de 5 minutes. Au cours de cette rampe, nous avons enregistré simultanément la luminescence totale et le courant, puis le signal de dépolarisation (sous une tension nulle) pendant une heure.

CHAPITRE III :
Propriétés optiques des nanocomposites polypropylène/argile

Les nanocomposites étudiés sont des matériaux complexes, de par la diversité de leurs composants et de par les méthodes de compatibilisation employées. Les propriétés électriques dépendent largement de la morphologie du matériau et des espèces chimiques présentes. Ceci implique l'existence de pièges physiques et chimiques pour les différents types de porteurs de charges. De plus, l'introduction de substances polaires modifie significativement le comportement capacitif du matériau. Dans le but d'amener des éléments de réponse sur la nature des pièges - potentiellement chromophores - et de compléter l'étude morphologique nous avons étudié l'absorption et les signatures de fluorescence et de phosphorescence de nos matériaux.

1 Spectroscopie UV-visible

1.1 Définitions

Dans les mesures de spectroscopie UV-visible, l'intensité incidente I_o du faisceau se répartit entre intensité réfléchiée, I_r , intensité absorbée, I_a , intensité diffusée, I_d et intensité transmise de façon directe, I_{td} , de sorte que :

$$(1.1) \quad I_o = I_r + I_a + I_d + I_{td}$$

Dans ce qui suit, nous avons négligé la lumière réfléchiée car elle ne représente que quelques pourcents de l'intensité incidente et est indépendante de la longueur d'onde. En utilisant une sphère intégratrice, et en plaçant l'échantillon en entrée de sphère, l'intensité mesurée correspond à la somme des intensités directe et diffusée. Le coefficient associé s'écrit :

$$(1.2) \quad T_{\text{total}} = \frac{(I_{td} + I_d)}{I_o}$$

L'intensité transmise directement est mesurée sans sphère intégratrice et le coefficient associé est :

$$(1.3) \quad T_{\text{direct}} = \frac{I_{td}}{I_o}$$

A partir de ces 2 mesures on accède au coefficient relatif à la diffusion :

$$(1.4) \quad T_{\text{diff}} = \frac{I_d}{I_o} = T_{\text{total}} - T_{\text{direct}}$$

Pour évaluer la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse, nous définissons l'absorbance et l'atténuation du matériau.

L'absorbance est définie par la Loi de Bouguer :

$$(1.5) \quad A_{\text{bs}} = \log_{10}\left(\frac{I_o}{I_{td} + I_d}\right) = -\log_{10}(T_{\text{total}})$$

L'atténuation est caractérisée par la relation :

$$(1.6) \quad A_{\text{tt}} = \log_{10}\left(\frac{I_o}{I_{td}}\right) = -\log_{10}(T_{\text{direct}})$$

1.2 Absorption

La Figure 1-1 montre l'absorbance mesurée avec sphère intégratrice pour les matériaux possédant une base isotactique. Nous avons mesuré la transmission totale qui correspond à la somme de la transmission directe et diffuse, de laquelle nous avons tiré l'absorbance selon la définition donnée en Eq. 1.5. La bande d'absorption présente entre 250 et 375nm apparaît quand l'anhydride maléique est greffé sur les chaînes de polypropylène et présente un large épaulement entre 290 et 310nm. Une étude a montré l'apparition d'un bande d'absorption entre 215 et 265nm sur des films de polypropylène greffé avec MA [48]. Cela a été attribué à la formation de produits de dégradation du polypropylène et des antioxydants phénoliques. L'absorption particulièrement importante dans nos matériaux peut être due à une dégradation plus importante et à la formation de nouveaux produits. Les nombreuses réactions en compétition au cours du procédé de greffage peuvent justifier cela. Un des acteurs retenus pour les mécanismes de dégradation du polypropylène sont les peroxydes (responsables de β -scission). Les nouveaux composés résultent de réactions entre les peroxydes et les antioxydants puisque ces derniers sont choisis pour réagir avec eux.

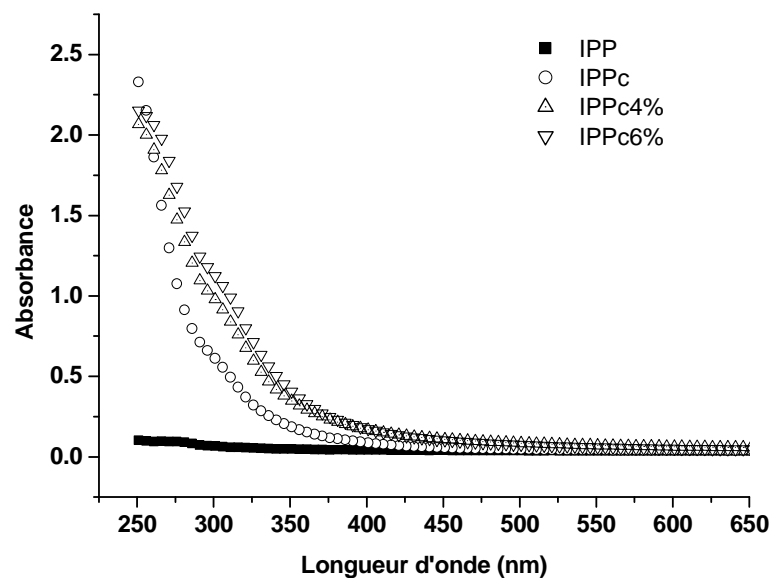


Figure 1-1 : Absorption UV-visible pour les matériaux possédant une base PP isotactique.

L'introduction d'argile augmente l'absorption dans la gamme spectrale 275-400nm mais sans effet manifeste de la concentration. Cette augmentation peut être alors liée à une modification des chaînes de PP en présence d'argile. Il a été montré qu'une localisation des antioxydants près des feuillettes d'argiles pouvait être responsable d'une diminution de leur action antidégradante sur les chaînes de PP en volume [49].

La Figure 1-2 montre les spectres d'absorption des matériaux nanocomposites syndiotactiques. Nous observons plus nettement que dans le cas précédent les 2 régimes d'absorption, à savoir : une

absorption importante dans la gamme 250-375nm, et un épaulement dans la gamme 290-320nm.. L'absorption augmente avec la concentration en argile, en particulier dans la région 290-320nm mais elle n'est pas proportionnelle à la concentration en argile. Ce comportement a aussi été observé en fluorescence où l'émission lumineuse est intensifiée en présence d'argile (cf. § 2).

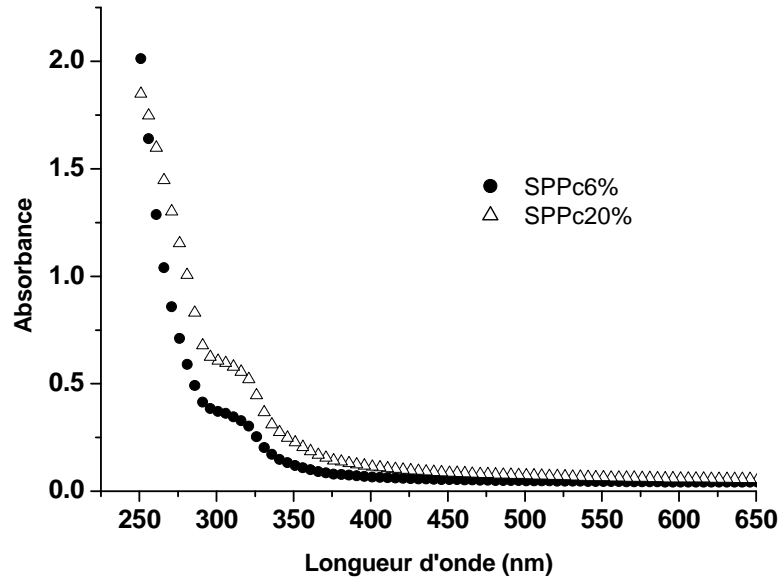


Figure 1-2 : Absorption UV-visible pour les NC possédant une base PP syndiotactique.

1.3 Diffusion

La Figure 1-3 et la Figure 1-4 montrent les résultats issus des expériences réalisées sans sphère intégratrice pour les échantillons possédant une base iPP et sPPc respectivement. Nous avons mesuré la transmission directe et ainsi pu extraire les spectres d'atténuation optique des matériaux. En comparant l'atténuation et l'absorption, nous notons qu'elles sont quantitativement comparables sur la fenêtre spectrale 250-350nm, ce qui n'est plus le cas dans la gamme 350-600nm où l'atténuation est supérieure. Ceci est dû à l'action de la diffusion à travers le matériau diminuant ainsi l'intensité transmise.

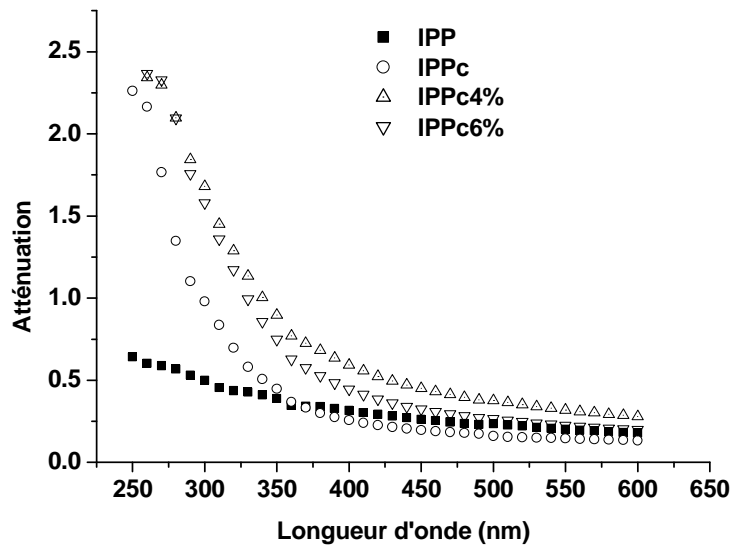


Figure 1-3 : Atténuation en fonction de la longueur d'onde pour les matériaux possédant une base isotactique

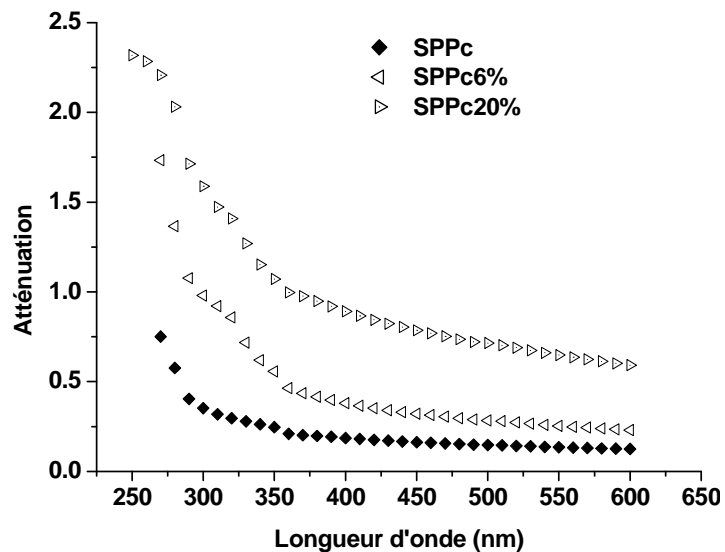


Figure 1-4 : Atténuation en fonction de la longueur d'onde pour les matériaux possédant une base syndiotactique

Plusieurs types de centre de diffusion sont présents dans nos matériaux : sphérolites, agrégats d'argile, feuillets d'argile. De plus, en surface la rugosité serait à prendre en compte.

Dans le but d'évaluer de manière simple le pourcentage de lumière diffusée nous avons exprimé la transmission par diffusion (Equation(1.4)) par le coefficient de diffusion.

Le spectre donnant le coefficient de diffusion en fonction de la longueur d'onde est présenté sur la Figure 1-5. L'échantillon de iPP a son coefficient de diffusion qui décroît linéairement avec la

longueur d'onde. Les échantillons compatibilisés ont un coefficient de diffusion qui augmente sur la plage 250nm à 400nm (350nm pour iPPc) puis diminue sur la gamme 400nm à 600nm.

La fenêtre 250-400nm peut être appelée zone d'extinction du coefficient de diffusion puisqu'il n'y a pas de diffusion dans cette gamme spectrale. La lumière est absorbée par l'anhydride maléique ou un produit formé grâce à la compatibilisation comme cela a été discuté au-dessus.

La fenêtre supérieure [440-600nm] reflète l'expression des processus de diffusion. Ils doivent être discutés en terme de morphologie du matériau, à travers les caractéristiques des sphérolites, les taux de cristallinité, la concentration en argile, la présence ou non d'agrégats, la rugosité de la surface. Dans ce travail nous ne considérerons pas l'influence de la rugosité car elle est comparable d'un type d'échantillon à l'autre.

Nous notons que la pente du coefficient de diffusion est modifiée par les processus de compatibilisation. La diffusion est moins dépendante de la longueur d'onde quand l'anhydride maléique est présent. Il a été montré que le processus de greffage s'accompagne d'une réduction de la taille des sphérolites (50% plus petits que dans du iPP)[50]. La différence observée est probablement due à cette modification morphologique car la diffusion de la lumière dans un polymère semi-cristallin a pour origine la différence d'indice entre les cristallites et la phase amorphe. L'influence de l'anhydride maléique sur l'indice de réfraction devrait être prise en compte car elle aurait alors un rôle. Dans ce travail nous ne la considérons pas car nous ne connaissons pas la variation des indices de réfraction de la phase amorphe et de la phase cristalline lors de la compatibilisation.

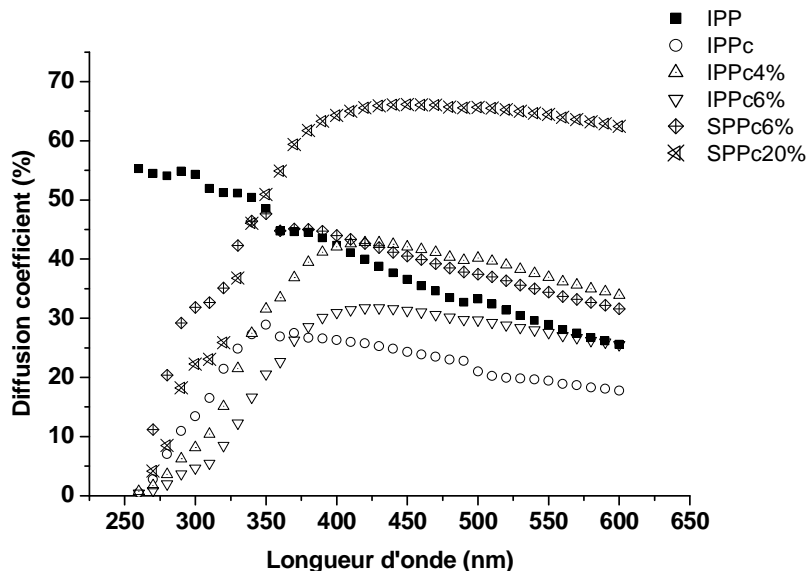


Figure 1-5 : Coefficient de diffusion en fonction de la longueur d'onde calculé pour chaque matériau à partir des mesures de spectroscopie UV-visible réalisées avec et sans sphère intégratrice

Les taux de cristallinité sont donnés au chapitre II dans le Tableau 1-4 et le Tableau 1-5. Au cours du processus de fabrication des nanocomposites, la taille, la vitesse de croissance des sphérolites et leur densité sont modifiées. De façon générale, les nanocomposites possédant une base isotactique sont moins cristallins que iPPc (38% à 45% contre 46%). Cependant, ils diffusent plus. Nous pouvons donc conclure que l'argile joue un rôle non négligeable sur la quantité de lumière diffusée. Dans les nanocomposites, des particules d'argile de différentes tailles sont présentes à toutes les échelles (platelets isolés, tactoïdes). Les particules les plus nombreuses sont celles de taille nanométrique car la dispersion est exfoliée et les taux d'argile restent faibles. L'approximation de Rayleigh ($ka \ll 1$ avec k vecteur d'onde et a la taille de la particule) est vérifiée pour ces tailles de particule. Les renforts augmentent donc le caractère diffusif de la matrice.

Pour les nanocomposites basés sur une matrice iPP, le coefficient de diffusion diminue dans la région 400 - 600nm quand la concentration en argile augmente. Nous remarquons l'analogie entre cette tendance et celle suivie pour le taux de cristallinité (45% pour iPP4% et 37% pour iPP6%).

Pour les nanocomposites basés sur une matrice syndiotactique il est aussi possible de faire cette remarque : le coefficient de diffusion augmente avec le taux de cristallinité (16% et 28% pour 6% et 20% d'argile respectivement). Cependant la forte valeur du coefficient de diffusion de sPPc20% pourrait être aussi expliquée par une action combinée de l'argile et des cristallites. En effet la forte concentration d'argile (20%) s'accompagne d'une augmentation de la densité des particules de grosse taille (agrégats, tactoïdes)[42][51].

Si l'on compare les taux de cristallinité de iPPc6% et sPPc6% (37% et 16% respectivement), ces caractéristiques n'expliquent pas les plus forts coefficients de diffusion calculés pour la matrice syndiotactique. Les procédés de compatibilisation sont un élément important pour les modes de cristallisation et la dispersion des feuillettes. Ils sont différents pour les deux types de matrices. Ils sont probablement à l'origine des différences observées sur les coefficients de diffusion.

Nous pouvons conclure que dans les nanocomposites, sur le domaine spectral étudié, la lumière diffusée est contrôlée principalement par les taux de cristallinité, les particules d'argile, et le type matrice.

2 Photoluminescence

2.1 Mesures à température ambiante

A température ambiante, les émissions optiques des polymères correspondent en général à de la fluorescence. Les résultats obtenus dans ces conditions sont résumés dans le Tableau 2-1 ci-dessous.

Matériaux	λ_{\max} EX (nm)	λ_{\max} EM (nm)
IPP	220-230	338
	280	338 (faible)
	250	375 (faible)
iPPc2%	220-230	337
	290	460
iPPc4%	220-230	338
	290	460
iPPc6%	230	338
	290	465
iPPc	230	338
	290	465
SPPc	230	338
	280	323 (faible)
	>290	430 (faible)
SPPc6%	230	338
	290	450
SPPc20%	220-230	338
	290	450

Tableau 2-1: Longueurs d'onde des bandes d'émission (EM) et d'excitation (EX) mesurées à température ambiante pour les différents matériaux.

Dans les matériaux compatibilisés, il apparaît principalement deux régions d'émission caractérisées par deux bandes distinctes, situées à 338nm et 460-465nm (450nm pour la matrice SPP). Cependant, chacune de ces émissions n'a pas la même intensité selon le type d'échantillon. Pour décrire plus amplement ces émissions principales, nous donnons dans les paragraphes suivants les spectres d'excitation par type de matrice.

2.1.1 Matrice isotactique

Les spectres d'excitation, obtenus en balayant la longueur d'onde d'excitation et en représentant l'intensité lumineuse détectée à 338nm, sont donnés sur la Figure 2-1 pour la matrice isotactique. Ces spectres ont été corrigés de la variation d'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde fournie par le dispositif d'excitation. Pour iPP et iPPc, le maximum d'émission se produit pour une excitation de 230nm. Pour les échantillons chargés avec de l'argile, cette longueur d'onde se décale légèrement vers les plus hautes énergies (Figure 2-1).

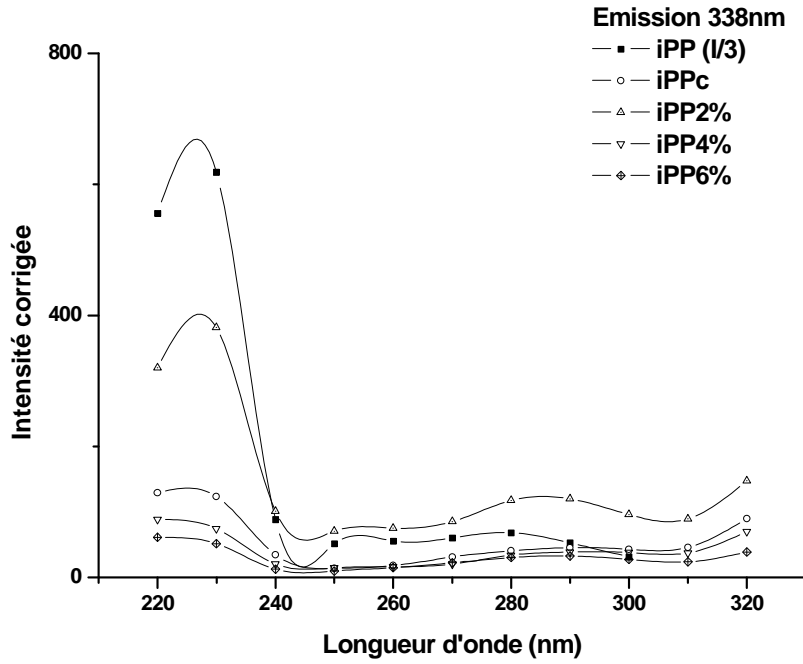


Figure 2-1 : Spectres d'excitation de l'émission à 338nm pour les matériaux basés sur une matrice isotactique (mesure à 25°C). N.B.: Pour iPP, l'intensité a été divisée par une facteur 3.

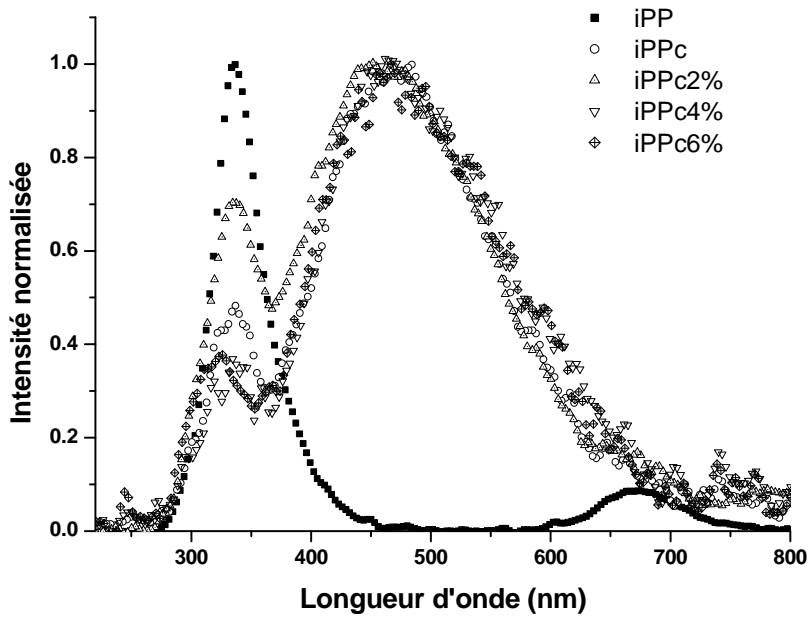


Figure 2-2 : Spectres d'émission des échantillons basés sur une matrice isotactique pour une excitation à 230nm, mesure à 25°C. NB : L'émission mesurée à 670nm est un artefact de mesure et correspond au doublet de l'émission à 338nm.

Les spectres normalisés⁴ d'émission⁵ sont donnés à la Figure 2-2 pour une excitation à 230nm.

L'émission à 338nm est plus intense pour iPP que pour les échantillons possédant de l'anhydride maléique. Pour ces derniers, elle est dominée par une large émission autour de 460-465nm. Aucune corrélation ne peut être mise en évidence entre le taux d'argile et l'intensité de l'émission à 338nm : cette dernière est plus importante dans le NC chargé avec seulement 2% d'argile que dans iPPc et pour des taux de charge plus importants, cette intensité diminue.

L'émission à 338nm est la fluorescence naturelle du polypropylène. Une équipe [52] a tenté d'isoler l'élément responsable de cette émission fluorescente, mais actuellement son origine n'est pas toujours clairement identifiée. Cette étude montre que le polypropylène a une émission maximale à 336nm lorsqu'il est excité à 280nm. Elle a été attribuée à la présence de groupements « énone » qui peuvent apparaître, par exemple, lors d'une oxydation durant la mise en œuvre. Ici, nous avons mesuré une émission très proche (338nm), avec des pics d'excitation à 230nm et 280nm. Nous associons cette émission à la fluorescence due à des groupements oxydés du PP.

Dès lors que l'anhydride maléique est présent, l'émission fluorescente à 465 nm domine. Son spectre d'excitation est donné à la Figure 2-3. Sur la gamme spectrale étudiée, les matériaux compatibilisés présentent tous une bande autour de 290nm.

Les spectres d'émission pour une excitation à 290nm sont donnés Figure 2.4 . Seul iPP n'émet pas à 465nm mais à 335nm. Les échantillons compatibilisés émettent principalement autour de 465 nm, et ne présentent qu'une faible émission à 335nm.

La présence d'anhydride maléique modifie apparemment les mécanismes d'émission. Il est possible que MA ou des composés issus du greffage (acide maléique ou peroxyde ou tout autres composés impliqués dans la greffe) absorbent et émettent. Ces nouveaux modes de relaxations deviennent préférentiels par rapport à ceux impliquant les composés émissifs de la fluorescence naturelle du polypropène.

⁴ Normalisés par rapport à l'intensité maximale.

⁵ L'émission mesurée à 670nm est un artefact de mesure et correspond au doublet de l'émission à 338nm. Il n'est pas visible pour les autres matériaux car le signal enregistré est trop faible (bruit).

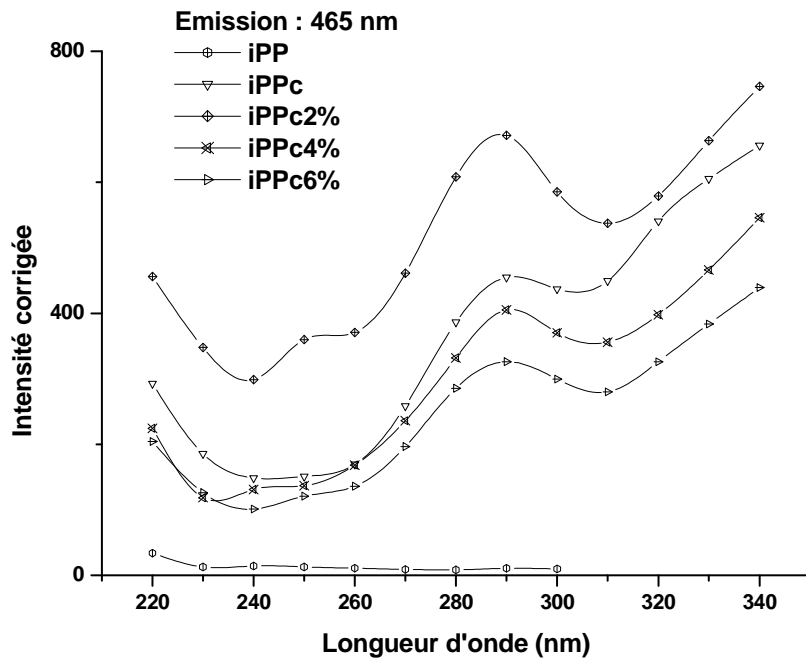


Figure 2-3 : Spectres d'excitation de l'émission à 465nm pour les matériaux isotactiques.

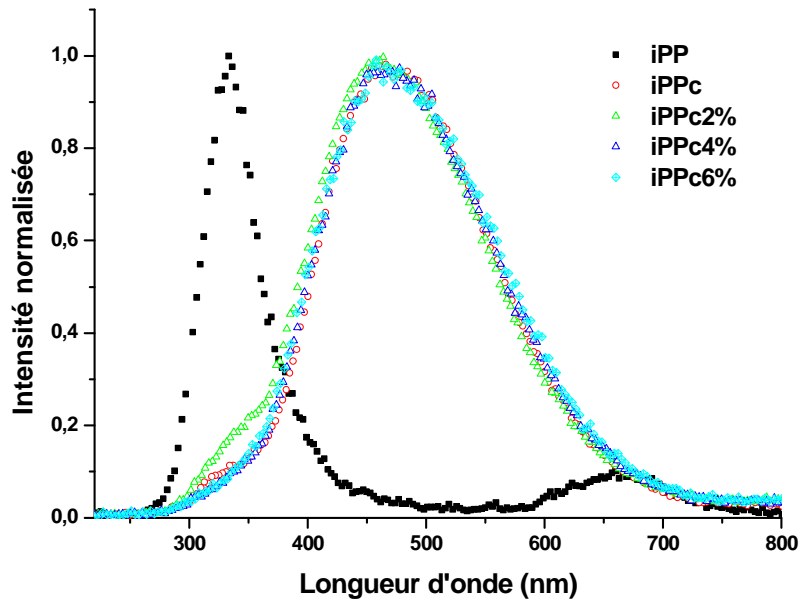


Figure 2-4 : Spectres de photoluminescence des matériaux à matrice PP isotactique pour une excitation à 290nm

2.1.1.1 Matrice syndiotactique

Les échantillons basés sur une matrice syndiotactique présentent une émission à 338nm caractérisée par les spectres d'excitation donnés à la Figure 2.5 . Pour sPPc, l'intensité corrigée est maximale pour une excitation à 230nm. Cette intensité d'émission ne dépend pas du taux d'argile et reste faible comparée à celle observée sur iPP. Elle est du même ordre de grandeur que l'émission mesurée sur les matériaux compatibilisés basés sur une matrice isotactique.

Un pic d'excitation est présent, comme dans iPPc, à environ 280-290nm. Un autre pic apparaît vers 250 nm et croît avec le taux d'argile. Lorsque le matériau est excité à cette longueur d'onde, il émet en fait principalement à 400nm.

Les spectres d'émission pour une excitation à 230nm sont donnés Figure 2-6. A cette longueur d'onde d'excitation, sPPc ne présente qu'un seul pic d'émission à 338nm. Une deuxième émission apparaît à 430nm pour les échantillons possédant de l'argile. Plus la concentration en argile est importante plus cette émission domine celle située à 338nm.

La position de la bande d'émission détectée au-delà de 400nm varie avec la longueur d'onde d'excitation et apparaît à 450nm (Tableau 2-1) pour la longueur d'onde d'excitation optimale. Les spectres d'excitation sont représentés à la Figure 2-7. Le maximum d'émission se produit pour une excitation à 290nm pour sPPc6% et il se décale vers le bleu pour sPPc20%. Plus la concentration en argile augmente plus cette émission est importante. Elle est, là aussi, très faible pour la matrice sPPc comparée à celle des échantillons chargés en argile.

Les spectres d'émission pour une excitation à 290nm sont présentés sur la Figure 2-8. On remarque que pour sPPc, une émission à 430nm est présente mais reste faible comparée à celle à 327nm. Pour les échantillons chargés avec de l'argile, l'émission à 338nm est présente aussi mais est largement dominée par l'émission à 450nm. La concentration en argile ne semble pas jouer de rôle sur l'énergie de l'émission.

Si l'on compare ce comportement à celui de la matrice isotactique, nous pouvons conclure que la signature autour de 450nm est celle de la compatibilisation. Dans le cas de la matrice syndiotactique, la concentration en argile renforce l'émission à 450nm par rapport à celle à 338nm. Dans le cas de la matrice isotactique, la compatibilisation privilégie l'émission à 465nm par rapport à celle à 338nm, et l'effet de l'argile n'est pas proportionnel à sa concentration.

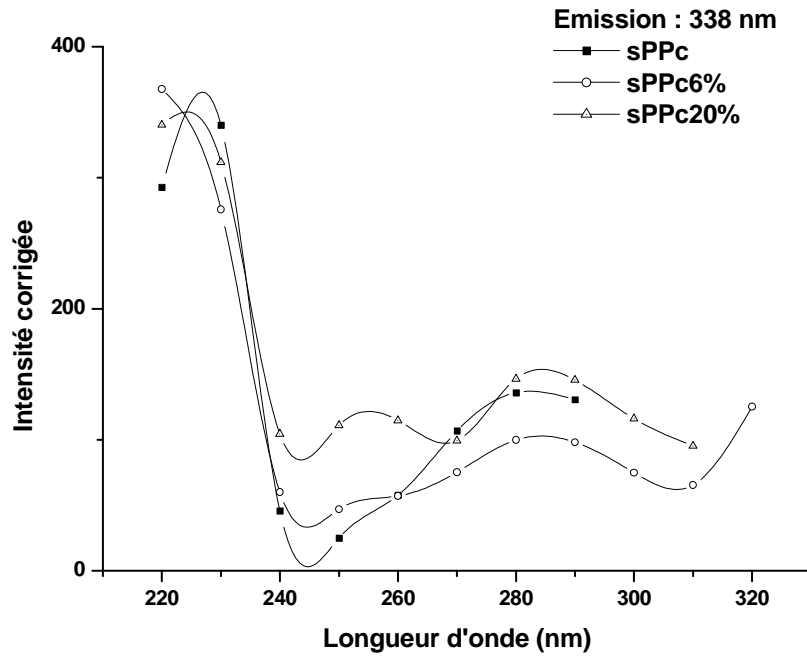


Figure 2-5 : Spectres d'excitation de l'émission à 338nm pour les matériaux basés sur une matrice syndiotactique. Mesures à 25°C

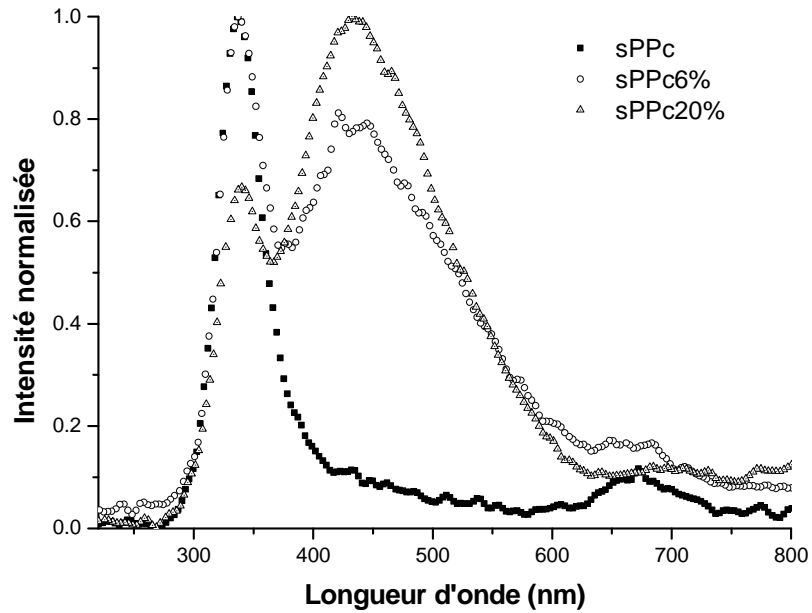


Figure 2-6 : Spectres de photoluminescence des échantillons basés sur une matrice syndiotactique excités à 230nm.

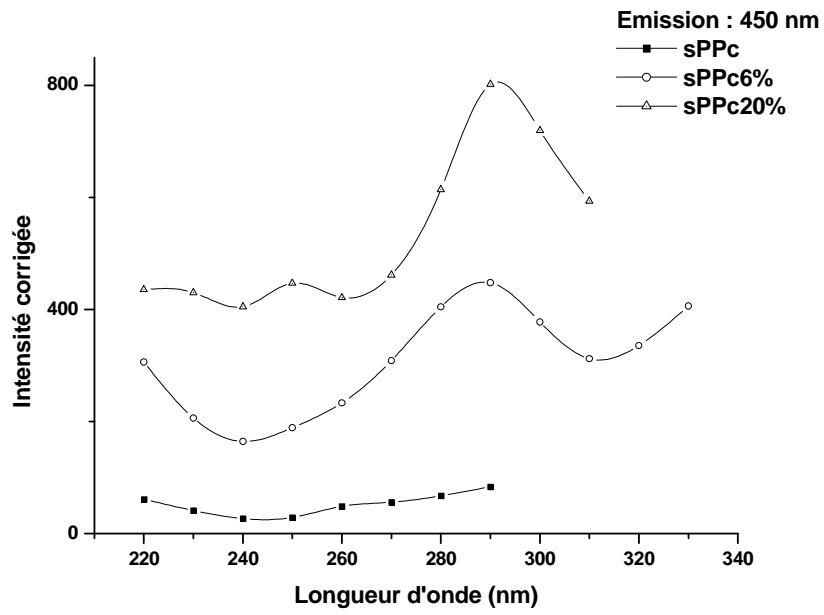


Figure 2-7 : Spectres d'excitation de l'émission à 450nm pour les matériaux basés sur une matrice syndiotactique.

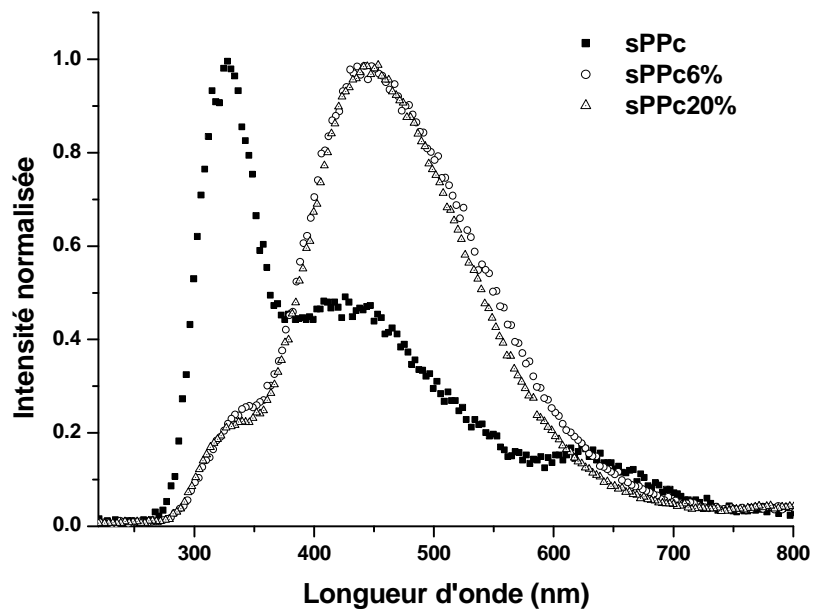


Figure 2-8 : Spectres d'émission des échantillons basés sur une matrice syndiotactique pour une excitation à 290nm.

Pour conclure sur ces émissions mesurées à température ambiante, nous avons identifié essentiellement deux mécanismes de photoluminescence :

- émission à 338nm / excitation à 230 nm. Ce processus est dominant pour iPP pur et tend à être plus faible après compatibilisation. Il s'agit ici typiquement de la signature du PP que l'on peut retrouver dans la littérature. Elle est attribuée à des groupements ènones. Elle est généralement observée dans les polyoléfines, sans nécessairement que les matériaux soient très fortement oxydés [28]. La diminution de l'intensité de cette bande après compatibilisation peut être appréciée comme un impact de la compatibilisation sur la formation de ces groupes. Cependant, on doit également considérer la très forte bande d'absorption dans l'UV détectée par spectroscopie UV-visible après compatibilisation : on est donc dans une situation où on a compétition entre absorption d'énergie par différents groupements et donc nécessairement une diminution de l'émission considérée ici. Un calcul rapide montre que, pour une absorbance de 2, la longueur d'atténuation du faisceau représente environ 20% de l'épaisseur de l'échantillon. En conséquence, seule une fraction de l'épaisseur des films est réellement sondée.

- émission à 450nm / excitation à 290 nm. Les molécules excitées peuvent se relaxer à travers des transitions radiatives ou non radiatives; cela implique que les spectres d'absorption et d'excitation de la photoluminescence ne suivent pas nécessairement les mêmes variations. Cependant, nous avons remarqué une bande d'absorption dans les matériaux compatibilisés située entre 290nm et 310nm, c'est-à-dire sur un maximum du spectre d'excitation de l'émission vers 450 nm (Figure 2.3). Il semble donc tout naturel d'associer cette bande d'absorption aux nouvelles émissions optiques observées après compatibilisation. Dans le cas de la matrice isotactique, pour laquelle nous disposons de matrice non compatibilisée, nous pouvons remarquer que les deux phénomènes (absorption et émission) ont une dépendance critique vis-à-vis de l'opération de greffage de l'anhydride maléique. Une émission à température ambiante a déjà été observée dans la région 450-500nm sur du PP oxydé (en l'occurrence du PP atactique) [53, 54]. L'origine des nouvelles bandes d'absorption et d'émission peut donc être l'agent compatibilisant ou une oxydation prononcée du matériau liée au procédé de compatibilisation. Si on réalise que le greffage de l'acide maléique revient en fait à introduire un groupe latéral ou une terminaison de chaîne oxydée, on peut en conclure que les deux possibilités ont des conséquences du même ordre.

L'argile tend à renforcer l'absorption sur la gamme 250-350nm et ceci est particulièrement vrai pour des taux de renforts importants (20%). Dans ce dernier cas, nous avons mesuré une émission à 465nm supérieure à celle enregistrée avec le NC possédant seulement 6 % de renfort. Lorsque le composite est chargé à 20%, nous pouvons conclure que l'absorption engendrée par l'argile est responsable de la forte émission mesurée.

Pour des taux de renforts plus faibles, nous avons observé un comportement différent : les émissions diminuent (cf. celles à 338nm et 465nm) avec l'ajout d'argile. Ainsi elles sont maximales avec seulement 2% de renfort. Ce comportement différent peut provenir d'un effet lié à la très bonne dispersion des charges dans la matrice car pour ce taux d'argile nous avons peu d'agrégats.

2.2 Mesures à basse température

La Figure 2-9 montre les spectres d'émission de iPP à -130°C pour des longueurs d'onde d'excitation de 230 et de 280 nm. Ils présentent tout deux une émission principale autour de 450nm et une émission plus faible à 330nm (excitation à 230nm) et 310nm (excitation 280nm). Nous remarquons une similitude dans la forme et la position de l'émission à 450nm avec celles enregistrées sur les matériaux compatibilisés à température ambiante.

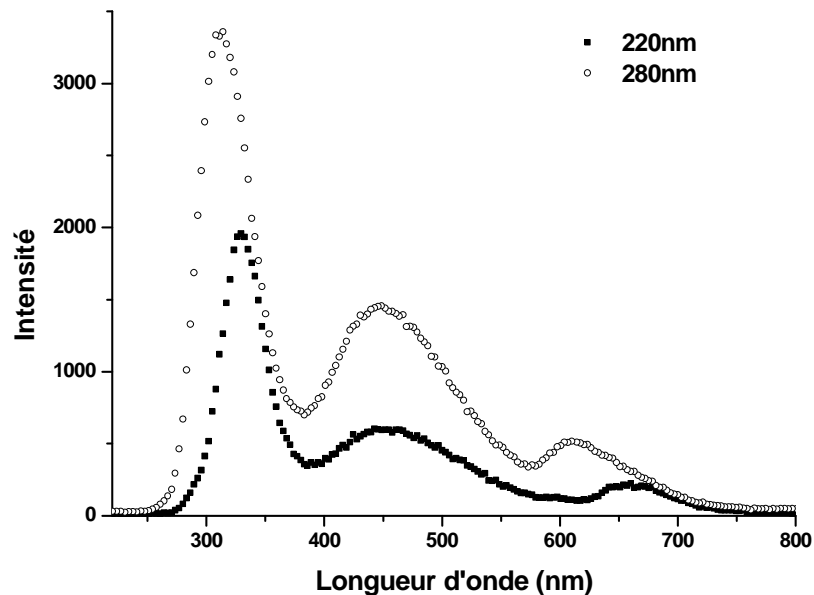


Figure 2-9 : Spectres d'émission enregistrés à -130°C pour iPP excité à 230nm et à 280nm.

Cependant, il s'agit maintenant de différencier la fluorescence de la phosphorescence. Ces émissions proviennent de deux types de transitions électroniques (singulet/singulet et singulet/triplet), les durées de vie étant très courtes (ns) pour la première et longues pour la seconde ($>1\text{ms}$) (cf chapitre I). Pour séparer les deux contributions participant à l'émission lumineuse à basse température nous avons mesuré l'évolution du spectre d'émission après coupure de l'excitation. Nous avons intégré les spectres pendant 0.1s, 1s et 5s après coupure de l'excitation, l'acquisition étant synchronisée par la fermeture du diaphragme d'excitation. Dans tous les cas, il s'agit de signatures de phosphorescence isolées. Lorsque le temps d'intégration est réduit, on tend à isoler les processus à courte durée de vie. Pour des temps d'intégration plus longs, on sonde à la fois les émissions ayant des durées de vie courtes et longues. L'utilisation de temps d'intégration

variables permet donc de déceler la présence de multiples émissions phosphorescentes, dans la mesure où celles-ci se distinguent les unes des autres par des signatures spectrales différentes.

Nous n'étudierons pas ici la cinétique de décroissance de l'émission mais ferons principalement une étude spectrale, car c'est la signature des centres émissifs qui nous intéresse.

La Figure 2-10 représente pour iPP l'évolution de l'émission phosphorescente après une excitation à 280nm. Après 0.1s elle est centrée sur 450nm, après 1s et 5s d'intégration elle présente deux épaulements : l'un à 440nm et l'autre à 460nm.

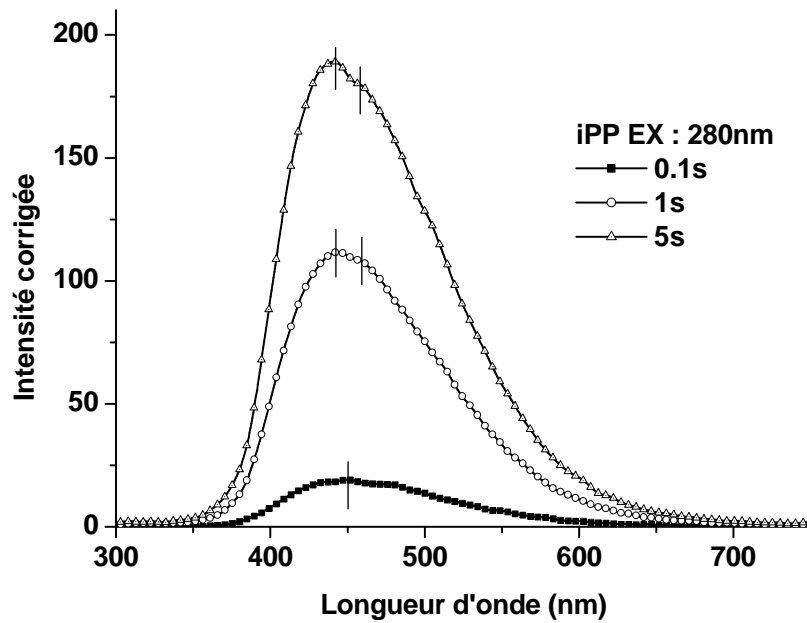


Figure 2-10 : Spectres d'émission de iPP après excitation à 280nm pendant une période d'intégration variable (cf légende).

Le PP compatibilisé (iPPc) excité à 290nm présente par rapport à iPP un décalage général de l'émission vers les plus grandes longueurs d'onde (Figure 2-11) et un élargissement. Ainsi, au cours de la première période qui suit l'arrêt de l'excitation, l'émission est centrée autour de 520nm. Puis, elle se décale vers les plus hautes énergies : pour 1s d'intégration, l'émission est centrée sur 513 nm et a des épaulements à 450nm, 470nm, 543nm, et après 5s, l'émission est centrée sur 493nm et les maxima sont situés à 450nm, 470nm, 510nm et 543 nm. A noter que l'intensité de l'émission est aussi plus faible que dans iPP. Les signaux mesurés étant faibles nous avons filtré les spectres, les autres épaulements présents sur les spectres sont liés au bruit de la mesure. Nous pouvons cependant conclure que l'étape de compatibilisation modifie de façon importante les mécanismes d'émission phosphorescente. Ces modifications pourraient être dues à une plus faible probabilité de passage inter-système pour les espèces associées à la compatibilisation. Elles vont

impliquer un décalage vers le bleu au cours du temps, une baisse d'intensité, un léger élargissement du spectre.

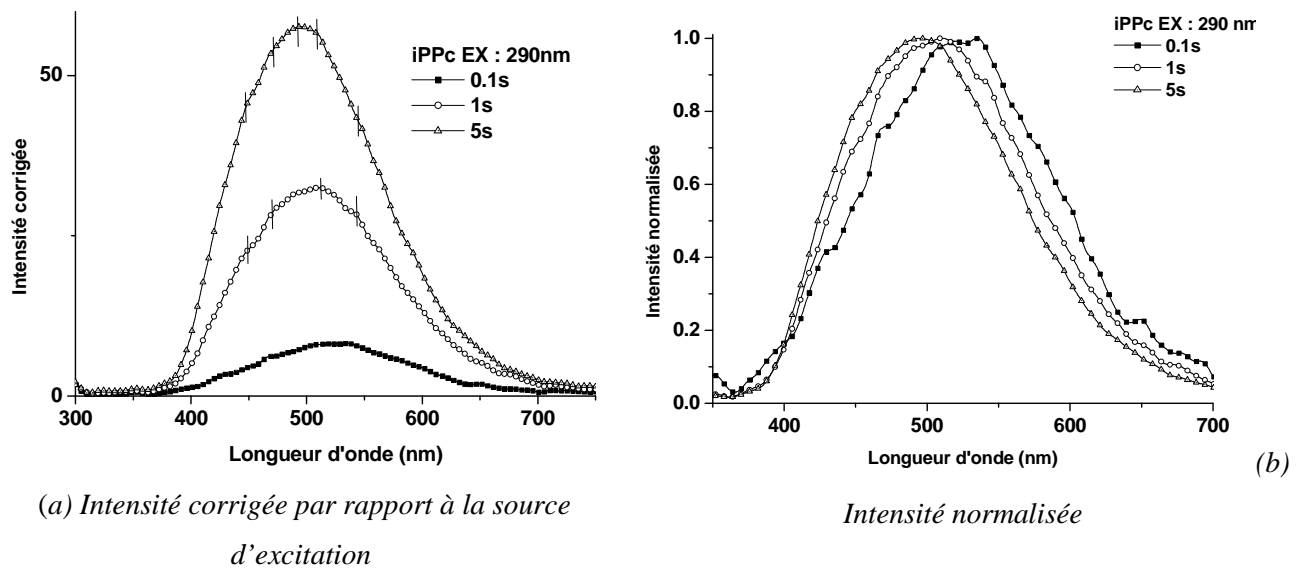


Figure 2-11 : Spectres d'émission de iPPc après coupure de l'excitation à 290nm pour différents temps d'intégration.

La Figure 2-12 montre les résultats de mesures pour iPPc2% après excitation à 320nm. Nous détectons une émission phosphorescente centrée sur 485nm plus intense que pour iPPc (à 493nm) et plus définie. La présence d'argile lors d'une excitation à 320nm modifie soit les rendements des transitions, soit le nombre d'électrons excités participant à cette transition.

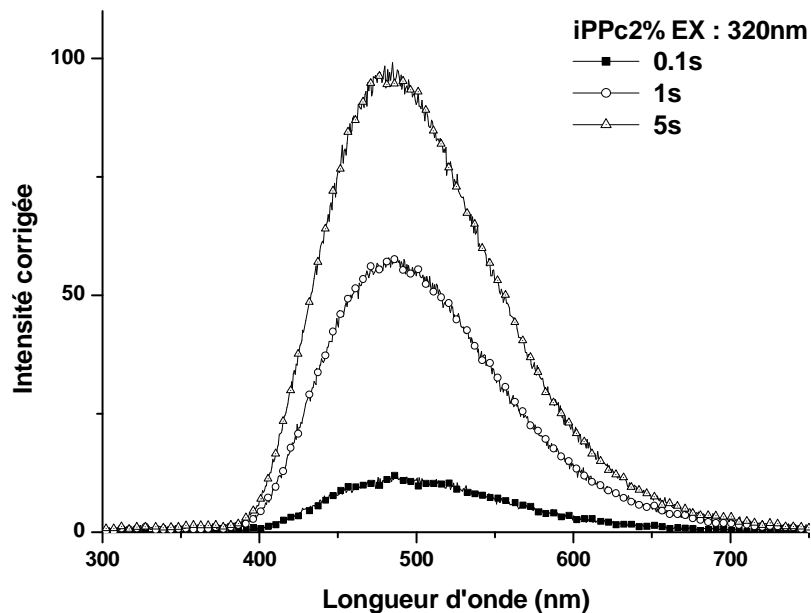


Figure 2-12 : Spectres d'émission de iPPc2% après excitation à 320nm pour différents temps d'intégration (cf légende).

La Figure 2-13 montre les résultats obtenus pour iPPc6% après une excitation à 340nm. Les spectres sont centrés autour de 503nm et présentent des maxima à 485nm et 521nm. Nous constatons qu'en présence d'argile il y a plusieurs centres qui émettent : en excitant à 340nm l'émission privilégiée est située à 503nm (iPPc6%), en excitant à 320, c'est le site émettant à 485nm (iPPc2%) qui est préférentiel.

Comparé à iPPc2%, l'intensité d'émission est faible. Nous mettons en évidence un comportement commun d'émission importante de iPPc2% (Figure 2-3, Figure 2-12) sur toutes les expériences de luminescence effectuées. Nous verrons par la suite que cet échantillon présente aussi des caractéristiques diélectriques spécifiques (diminution de la partie réelle de la permittivité), qui ont été attribuées à une « bonne exfoliation ». Le confinement induit par les feuillets pourrait améliorer les probabilités de passage inter-système et ainsi intensifier l'émission phosphorescente. Ceci peut nous laisser imaginer que cette meilleure exfoliation est à l'origine de cette émission plus importante autour de 450nm.

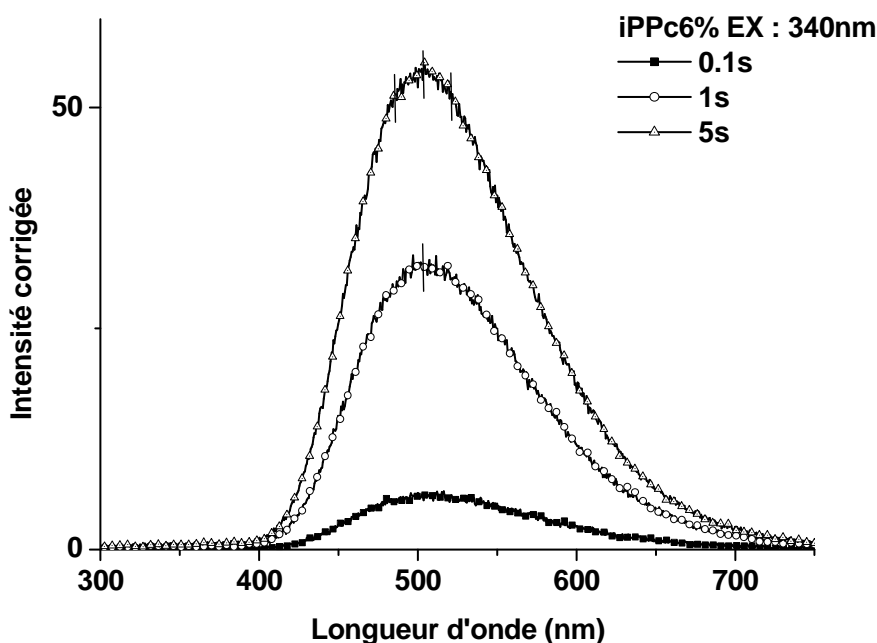


Figure 2-13 : Spectres d'émission de iPPc6% après excitation à 340nm pendant une période d'intégration variable (cf légende).

Nous concluons que pour les matériaux possédant une base isotactique excités entre 280-290nm, l'émission phosphorescente se décale globalement de 450nm vers 500nm après l'étape de compatibilisation. Elle montre une modification des relaxations non-radiatives (vibrationnelles), de nouvelles transitions singulet/triplet permises. Ceci aboutit à un élargissement du spectre et à un décalage de l'émission vers les plus faibles énergies.

La présence d'argile privilégie l'émission à 485nm (excitation à 320nm) et 503nm (excitation à 340nm). Ceci révèle la présence de plusieurs transitions singulet/triplet possibles.

Considérons maintenant les matériaux basés sur une matrice syndiotactique. La Figure 2-14 montre pour sPPc les spectres enregistrés après excitation à 280nm. Après 0.1s le spectre d'émission est large et centré autour de 480nm. Après 1s d'intégration le maximum d'intensité se situe à 470nm et nous pouvons distinguer une autre contribution à 444nm (phosphorescence du PP). Au bout de 5s d'intégration le spectre d'émission est centré sur 460nm et présente 2 maxima à 444nm et 480nm. Il présente des analogies avec celui de iPPc, avec plusieurs contributions possédant différentes durée de vie., Le spectre est structuré et large (largeur mi-hauteur du spectre 5s : 128nm).

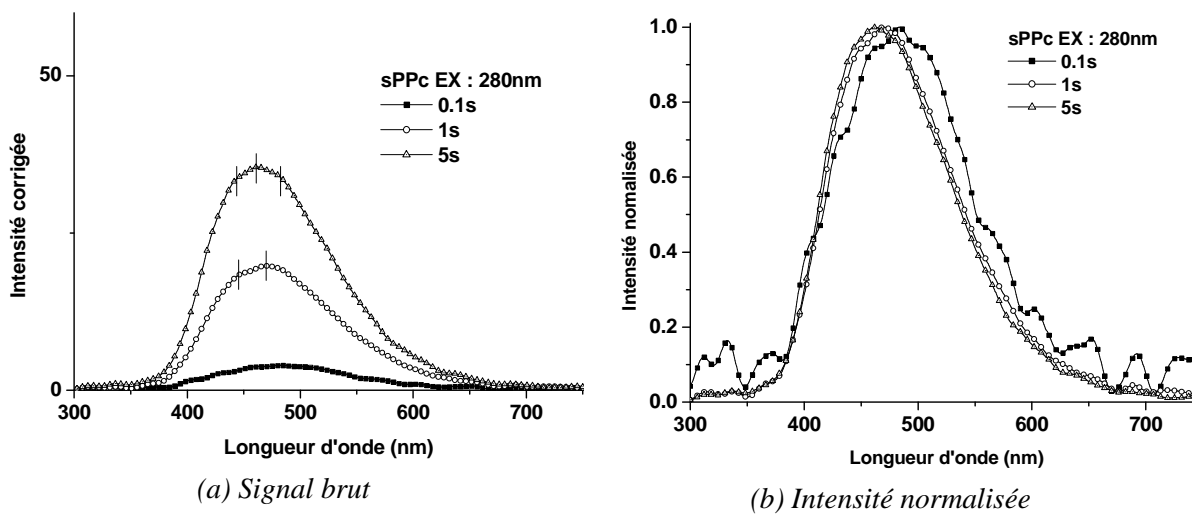


Figure 2-14 : Spectres d'émission de sPPc après excitation à 280nm pendant une période d'intégration variable. Intensité (a) corrigée par rapport à la source d'excitation ; (b) normalisée.

Pour sPPc20% excité à 300nm, les spectres sont centrés sur 465nm et l'intensité est plus importante que dans sPPc. Le spectre est plus étroit (largeur à mi-hauteur du spectre 5s : 118nm), ce qui rappelle le comportement observé pour les matériaux possédant une base isotactique chargés avec de l'argile.

Si nous comparons les matériaux possédant une base syndiotactique nous observons que la concentration en argile ne modifie pas la forme générale du spectre d'émission de sPPc mais augmente l'intensité de l'émission à 465nm (excitation : 280-300nm). Si nous comparons les intensités, sPPc20% est plus émissif que sPPc. Ceci est en accord avec les spectres d'excitation mesurés à la température ambiante (Figure 2-7).

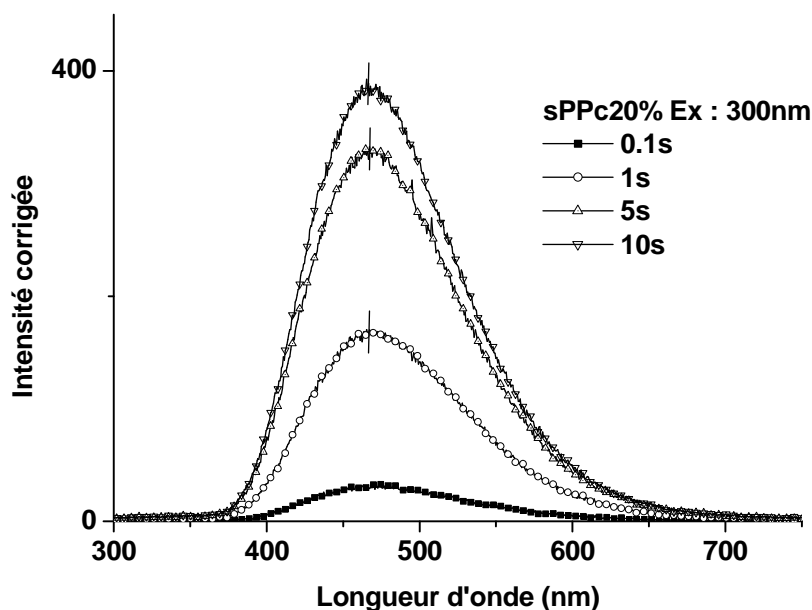


Figure 2-15 : Spectres d'émission de sPPc20% après excitation à 300nm pendant une période d'intégration variable (cf. légende).

En conclusion, nous avons observé que la phosphorescence du polypropylène était modifiée par l'étape de compatibilisation. Ce traitement implique donc une modification importante des transitions électroniques radiatives et non radiatives. Cela se concrétise par une baisse d'intensité de l'émission phosphorescente et un décalage global de l'émission vers les faibles énergies. Nous n'avons pas étudié en détail l'évolution des spectres d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Cependant, si l'on considère le changement dans la position des bandes d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation utilisée pour les différentes formulations, il est clair que celle-ci a une influence, traduisant l'existence de multiples centres émissifs. L'anhydride maléique constitue très probablement l'un de ces centres.

Le rôle de l'argile sur l'intensité n'est pas évident dans le cas de la matrice isotactique (en fait les longueurs d'onde d'excitation sont différentes donc la comparaison n'est pas directe) mais une forte émission a été enregistrée dans iPPc2% qui pourrait être liée à une dispersion homogène du renfort dans la matrice. L'argile ne semble pas rajouter de composantes émissives supplémentaires mais en revanche certaines transitions électroniques vont devenir prépondérantes (spectres plus étroits que pour les échantillons simplement compatibilisés). Son action modifie probablement le peuplement électronique des niveaux impliqués dans ces transitions.

La Figure 2-16 et la Figure 2-17 montrent les spectres normalisés sous excitation continue à -130°C et à 25°C ainsi que le spectre intégré pendant 5s après la coupure pour iPPc et sPPc6%. Dans les deux cas il apparaît un élargissement du spectre à -130°C . Il est dû à l'association de plusieurs émissions. A cette température les émissions possédant des temps de relaxation longs s'expriment. Ainsi nous retrouvons dans le spectre continu la signature intégrée pendant 5s après la

coupure. A température ambiante, l'émission se décale vers les plus hautes énergies (465nm pour iPPc, 445nm pour sPPc6%). A cette température les relaxations vibrationnelles vont inhiber les mécanismes d'émission à temps plus long (5s), et diminuer l'expression de l'émission à 495nm.

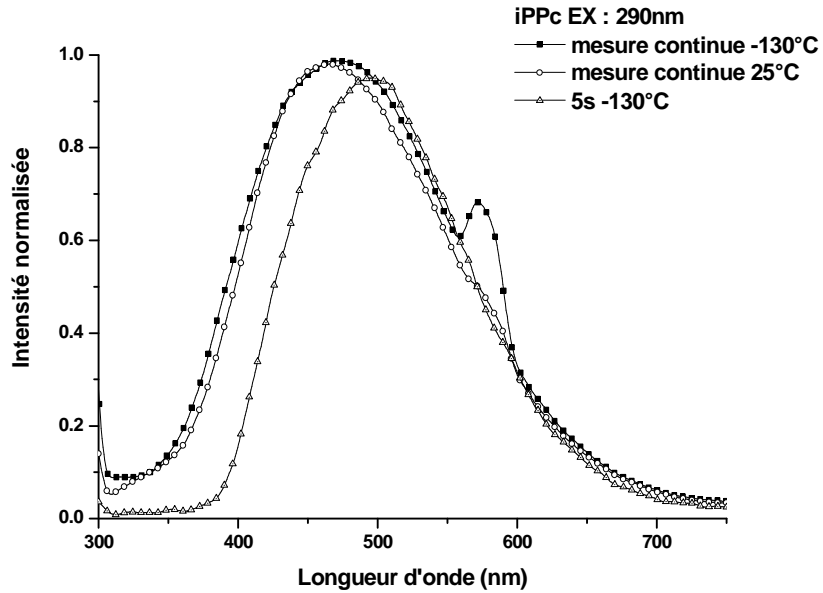


Figure 2-16 : Superposition des spectres enregistrés pour iPPc (à -130°C et à 25°C) pendant et après (5s) une excitation à 290nm.

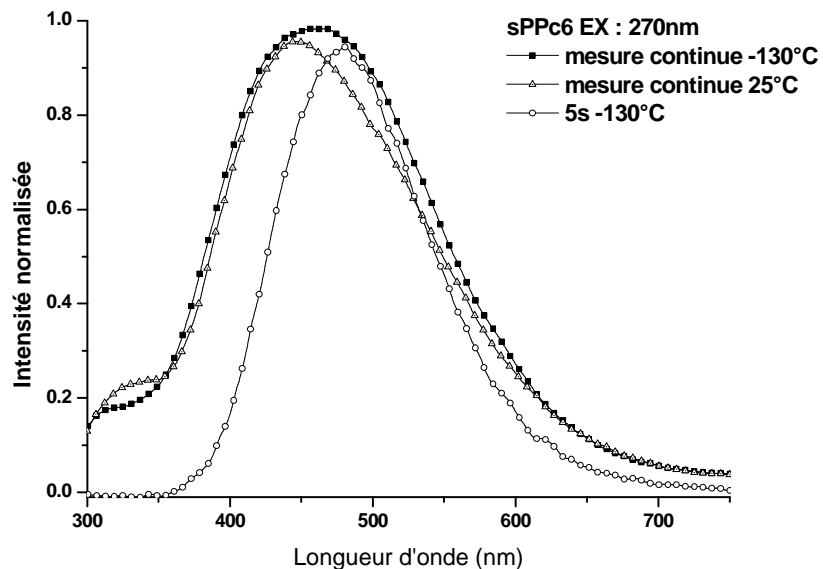


Figure 2-17 : Superposition des spectres enregistrés pour sPPc6% (à -130°C et à 25°C) pendant et après (5s) une excitation à 270nm.

2.3 Dépendance en température de la photoluminescence

Pour étudier la dépendance en température du comportement photo-luminescent des différents matériaux, des spectres ont été enregistrés toutes les minutes au cours de la remontée en température (5°/min) de -130°C à 30°C. La longueur d'onde d'excitation est de 280nm dans tous les cas. La Figure 2-18 et la Figure 2-19 montrent respectivement le comportement de iPP et iPPc2%. A -130°C iPP possède deux émissions principales, à 330nm et à 450nm. En augmentant la température, l'émission à 450nm diminue pour disparaître à la température ambiante.

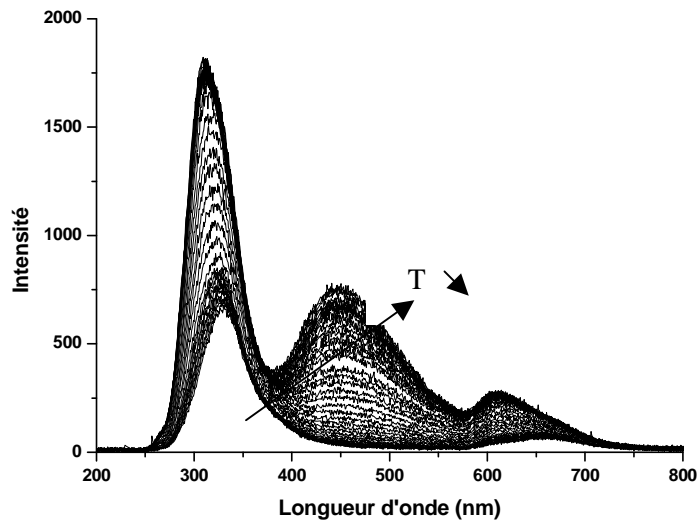


Figure 2-18 : Dépendance en température de la photoluminescence de iPP excité à 280nm. Les intensités sont en coups/10s

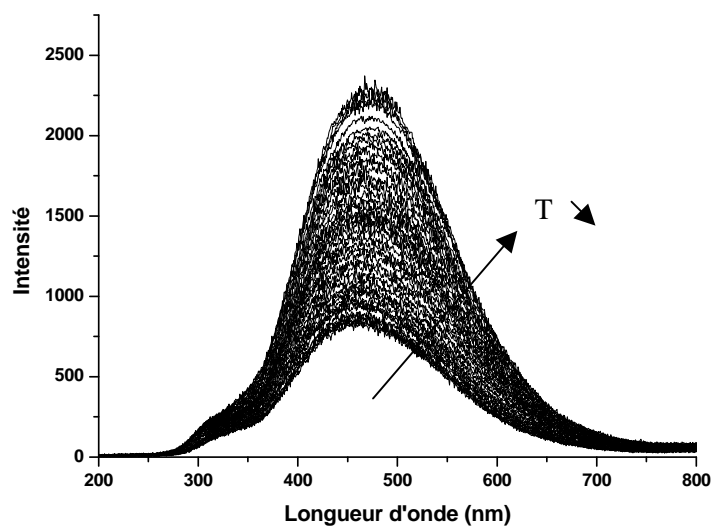


Figure 2-19 : Dépendance en température de la photoluminescence de iPPc2% excité à 280nm. Les intensités sont en coups/10s

Il s'agit clairement de l'extinction de la phosphorescence du polypropylène; le spectre afférant a été isolé sur la Figure 2-9. Pour les échantillons compatibilisés (iPPc, iPPcx%) l'émission se décale de 470 à 460nm lors de l'augmentation de la température. Comme nous venons de le voir, à basse température des émissions provenant de niveaux triplets possédant des durées de vie longues (5s) s'additionnent à ceux plus rapides (<1s) déjà présents à température ambiante.

Pour la matrice syndiotactique la même étude a été réalisée, les résultats sont donnés à la Figure 2-20 et la Figure 2-21. Dans le cas de sPPc, il y a deux émissions à -130°C : une principale à 310nm et une seconde à 460nm. En augmentant la température ces deux émissions diminuent et se décalent à 320nm et 430nm. Le maximum de cette dernière est difficile à déterminer car le spectre est très large. Dans le cas des matériaux nanocomposites, à -130°C l'émission principale est centrée sur 450nm, diminue et se décale à 440nm à température ambiante. Ici aussi des niveaux triplets possédant des durées de vie longues se désexcitent radiativement à basse température. A température ambiante, cette émission est dominée par une autre qui est décalée vers le bleu. L'agitation thermique implique des relaxations non radiatives (par exemple à travers des phonons) qui diminuent le peuplement des niveaux impliqués dans les transitions à longue durée de vie et le rendement quantique de la phosphorescence.

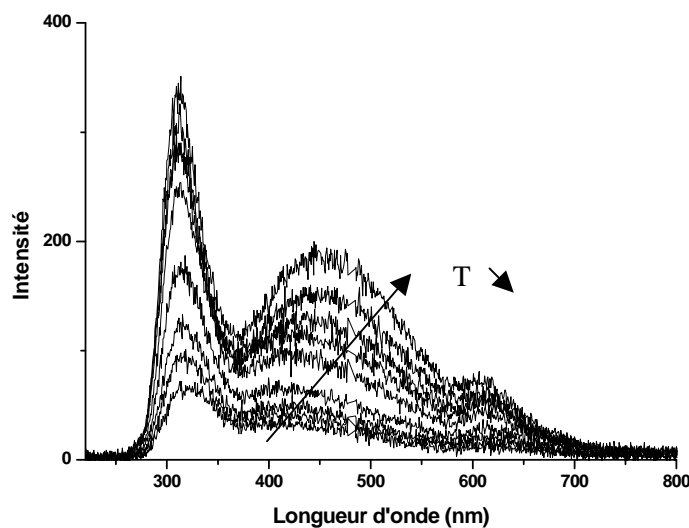


Figure 2-20 : Dépendance en température de la photoluminescence de sPPc excité à 280nm. Le pic situé entre 620 et 660nm est le second ordre de l'émission mesurée entre 310-330nm. Les intensités sont en coups/10s

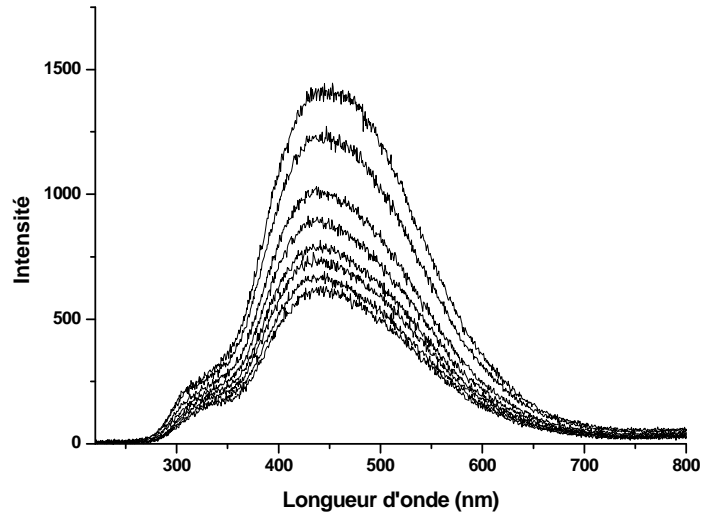


Figure 2-21 : Dépendance en température de la photoluminescence de sPPc6% excité à 280nm.
Les intensités sont en coups/10s

Nous souhaitons maintenant étudier l'influence de la température sur la décroissance de l'émission mesurée à basse température. Nous avons suivi pour chaque matériau l'évolution en fonction de la température de l'intensité à la longueur d'onde la plus émissive à basse température. Les résultats, pour les matériaux isotactiques, sont présentés sur la Figure 2-22 et pour les matériaux syndiotactiques sur la Figure 2-23.

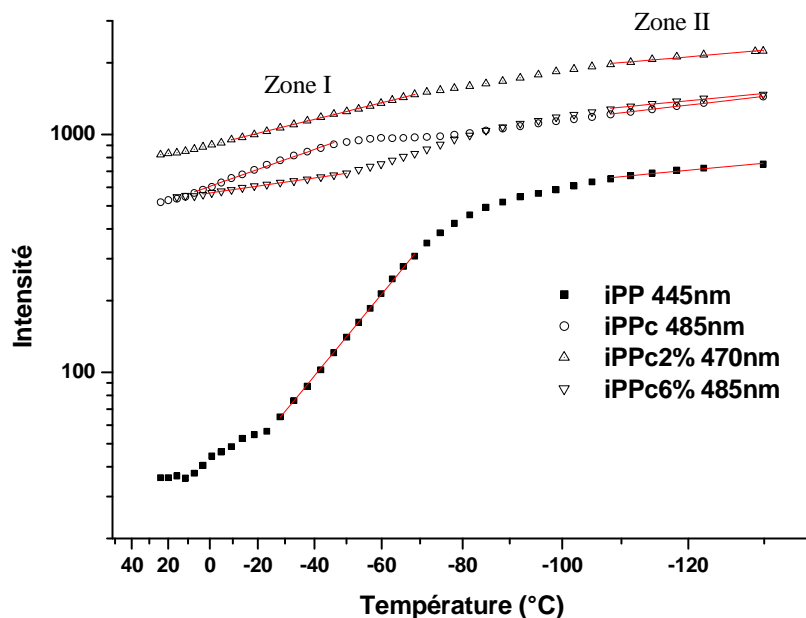


Figure 2-22 : Intensité de photoluminescence en fonction de la température pour les matériaux isotactiques. La longueur d'onde sélectionnée est celle correspondant au pic d'émission à basse température. Représentation sur un diagramme d'Arrhenius.

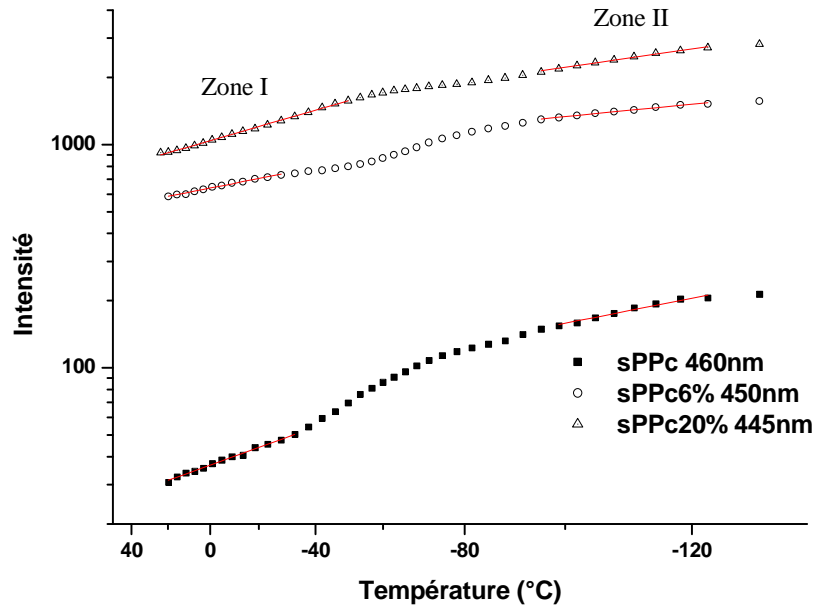


Figure 2-23 : Intensité de photoluminescence en fonction de la température pour les matériaux syndiotactiques. La longueur d'onde sélectionnée est celle correspondant au pic d'émission d'excitation à basse température. Représentation sur un diagramme d'Arrhenius.

La diminution de la phosphorescence avec l'augmentation de température est souvent attribuée à une augmentation de la probabilité de relaxation par des processus de relaxations non-radiatifs.

Lors de mouvements locaux de segments de la chaîne principale des polymères, il est possible que des modifications de rendements quantiques inter-systèmes (singulet-triplet) se produisent (hypothèse 1), ou que des chemins nouveaux de relaxation des niveaux triplets soient utilisés (hypothèse 2).

La première hypothèse pour expliquer la diminution de l'intensité de phosphorescence est à exclure car ce rendement est souvent indépendant de la température, ou s'il ne l'est pas, entraîne une augmentation du peuplement des niveaux triplets [55].

La seconde permet d'expliquer les variations d'intensité (rendement quantique) et de durée de vie observées car lors de la relaxation des niveaux triplets des chemins radiatifs et non-radiatifs sont en compétition. Une augmentation de la température favorise les interactions entre les chaînes de polymères et l'environnement proche, favorisant ainsi d'autres relaxations (quenching avec l'oxygène...) et diminue ainsi le rendement de la phosphorescence et la durée de vie apparente. Il est alors parfois possible de relier ce comportement avec les différentes relaxations qui existent dans la partie amorphe du polypropylène. Cependant, l'affectation de changement dans le comportement émissif à un processus visco-élastique particulier n'est pas simple car la température de transition associée dépend de la fréquence de la méthode utilisée pour la détecter. Nous considérons la tentative de comparaison des températures de transition, des temps de relaxation et des durées de vie de l'émission phosphorescente décrite par Somersall et al. [55] :

Une émission phosphorescente a une durée de vie comprise entre la milliseconde et la seconde. Si elle diminue par des processus qui ont pour origine une relaxation, ces processus doivent se produire au cours de la durée de vie de l'état triplet. Il conviendrait d'utiliser des méthodes de mesure (DMA⁶ par exemple) à des fréquences comprises entre 1 Hz et 1kHz pour sonder ces processus. Nous avons identifié différentes contributions dans les paragraphes précédents, les durées de vie estimées semblent être comprises entre 0.5s et 3.5s. C'est pourquoi nous devrions les comparer avec les températures de transition relevées lors de mesures effectuées entre 10⁻¹Hz et 10Hz.

Nous ferons référence aux résultats des mesures DMA pour des fréquences de sollicitation faibles de manière à sonder les processus qui seraient à l'origine de l'évolution en température de la phosphorescence.

Dans le cas des matériaux isotactiques, iPP émettant peu à 445nm et à la température ambiante, il présente une caractéristique très différente des matériaux compatibilisés (Figure 2-22). En augmentant la température cette émission est stable jusqu'à -90°C et ensuite décroît fortement entre -80°C et -25°C. Cette gamme de température de transition correspond à la transition γ du polypropylène isotactique (-60°C à 0.1Hz) [56].

Lors de la greffe du groupe maléique anhydride, les mécanismes d'émission sont profondément modifiés et le maximum d'émission à basse température se situe à 485nm. Cette émission croît entre 5 et -45°C ; sur cette gamme de température il se produit la relaxation de segments de petite taille (γ (-40°C à 0.1Hz ; -32 à 10Hz) ; β (0°C à 0.1Hz)) [57]. Ces mouvements sont certainement à l'origine de l'évolution de l'intensité photoluminescente globale observée.

La corrélation entre cette dernière et les températures de transitions secondaires mesurées à basse fréquence suggère que les durées de vie de la photoluminescence globale sont longues. Cependant il a déjà été observé des changements de comportements fluorescents autour de températures de transitions mesurées à basse fréquence [58]. Dans ces approches, on ne discute pas l'adéquation entre durée de vie des phénomènes de fluorescence et fréquence des mesures dynamiques, qui devrait être, selon l'approche ci-dessus, de l'ordre du GHz. Il semble plus approprié dans le cas de la fluorescence de relier l'évolution de l'émission avec la température à une modification du volume libre. L'environnement des chaînes de polymère semble être l'élément pertinent. L'utilisation de mesures suivant des rampes en température pour déterminer les transitions est plus appropriée car elle permet de s'affranchir des problèmes liés aux fréquences équivalentes.

L'argile modifie la dépendance de l'émission vis-à-vis de la température. Le Tableau 2-2 donne les valeurs des pentes (exprimées en terme d'énergie d'activation) calculées sur les intervalles à basse (zone II) et haute (zone I) températures où les variations de luminescence apparaissent

⁶ Analyse mécanique dynamique

linéaires. Les valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par Sommersall et al. [55] et correspondent donc à la relaxation thermique de petits groupes ou segments de polymères.

Matériaux	Zone I -40 / 10°C	Zone II -120 / -95°C
iPP	0.169	0.013
iPPc	0.049	0.016
iPPc2%	0.034	0.012
iPPc6%	0.020	0.013
sPPc	0.054	0.030
sPPc6%	0.029	0.015
sPPc20%	0.043	0.022

Tableau 2-2 : Energies d'activation (en eV) calculées à partir du diagramme d'Arrhénius des intensités de photoluminescence, Fig. 2.23 et 2.24 .

L'apport d'argile diminue l'énergie d'activation dans la zone I. Ici, la concentration est supérieure à 1%, un réseau d'argile est donc présent et a tendance à réduire la mobilité moléculaire des chaînes du polymère [59], il s'en suit une réduction de la dépendance en température de la photoluminescence. Les énergies d'activation calculées dans la zone II sont très proches, donc les différences entre les mobilités moléculaires des matériaux compatibilisés et le iPP sont faibles. Nous déduisons que le confinement induit par l'argile n'a pas d'action sur l'émission photoluminescente dans cette gamme de température.

Pour les matériaux syndiotactiques, la présence d'argile réduit aussi l'énergie d'activation dans la zone I. L'argile rigidifie le matériau et diminue la dépendance en température de l'émission. Cependant, dans le cas de sPPc20% l'énergie est supérieure à sPPc6%, la présence d'agrégats peut alors favoriser le quenching de l'émission lumineuse. Dans la zone II, les énergies d'activation pour les matériaux composites sont plus faibles, le renfort a donc une action à basse température sur la mobilité et la rigidité des matériaux syndiotactiques.

Sur l'ensemble de ces matériaux nous remarquons que le greffage de l'anhydride maléique s'accompagne de l'apparition d'une large bande d'émission entre 400 et 500nm quelle que soit la température. Cette signature est proche de la phosphorescence du polypropylène présente à -130°C. Pour la matrice syndiotactique, l'introduction d'argile semble privilégier cette émission radiative par rapport à celle observée entre 310 et 338 nm et ce, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. Pour la matrice isotactique, l'émission entre 400 et 450 nm est privilégiée en présence d'anhydride maléique.

3 Luminescence issue de recombinaisons radiatives de charges

Trois types de mesures sont présentés ici. Il s'agit tout d'abord de mesures isothermes (à basse température) de luminescence suite au dépôt de charges en surface par une interaction plasma. Les spectres obtenus dans la gamme de temps où la décroissance de luminescence suit une loi hyperbolique sont présentés. Suite à ces mesures isothermes, les charges piégées peuvent être libérées par activation thermique : on obtient ainsi un signal de thermoluminescence, qui est analysé ici sous sa forme intégrale et qui est mis en relation avec les phénomènes de relaxation du matériau. Enfin, des mesures d'électroluminescence sous contrainte continue sont présentées : ces phénomènes sont habituellement interprétés par la recombinaison de charges positives et négatives générées dans le matériau [60].

3.1 Mesures isothermes suite à une interaction plasma

La Figure 3-1 et la Figure 3-2 montrent les différents spectres de luminescence induite par recombinaison de charges obtenus pour les échantillons basés sur une matrice isotactique et syndiotactique respectivement. Le signal de mesure étant très faible, les spectres sont très bruités, et les différences observées apparaissent peu significatives. Pour les deux types de nanocomposites les émissions sont centrées sur 490nm, et il n'y pas d'influence de la concentration en argile. Les spectres obtenus sont la signature typique du polypropylène oxydé [30, 53 ,61]. A partir de ces observations nous pouvons conclure qu'il n'y pas de centre de recombinaison optique additionnels après compatibilisation ou ajout d'argile.

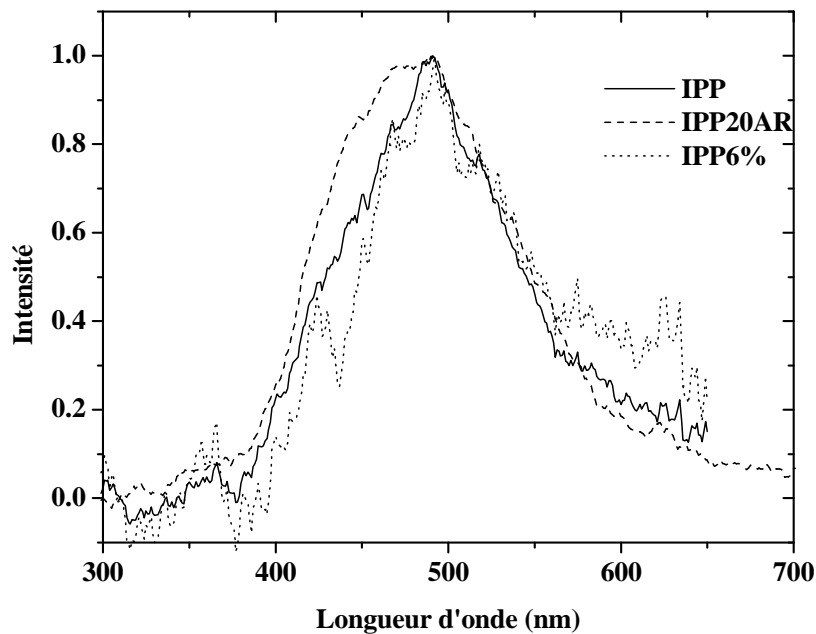


Figure 3-1 : Spectres de luminescence induite par recombinaison radiative de charges obtenus sur les échantillons possédant une base isotactique

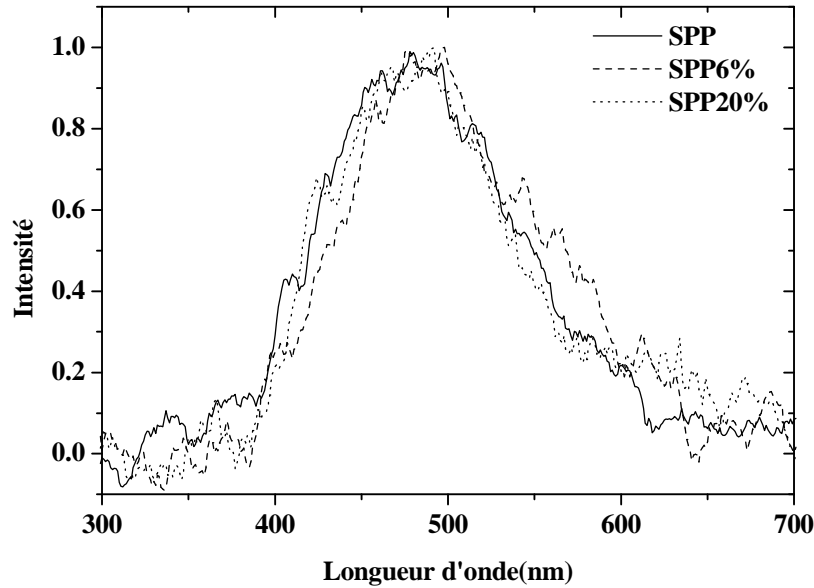


Figure 3-2 : Spectres de luminescence induite par recombinaison radiative de charges obtenus sur les échantillons possédant une base syntiotatique

Le spectre RIL est peu différent lorsque l'on considère du iPP, du iPPc ou les nanocomposites. La méthode étant une caractérisation de surface tout porte à croire que les recombinaisons radiatives ont lieu sur les chaînes de polypropylène oxydé localisées en surface du film. Ce comportement apparaît très différent de celui observé lors de l'étude de la dépendance des propriétés photoluminescentes vis-à-vis de la compatibilisation et de l'ajout d'argile.

3.2 Thermoluminescence

Pour les besoins des mesures de luminescence induite par recombinaison, le dépôt de charge est effectué par interaction avec un plasma à -130°C . A cette température le dépiégeage est faible et la configuration des chaînes est gelée. Quand la température augmente, des paires électrons-trous sont émises des pièges par dépiégeage thermique, effet tunnel, ou disparition du piège lui-même par changement de configuration des chaînes. Ensuite, les paires électrons-trous peuvent recombiner sur des centres luminescents. Comme nous n'avons pas observé de différence entre les signatures des spectres RIL en terme d'intensité et de dépendance en longueur d'onde nous pouvons supposer qu'un seul type de centre de recombinaison est impliqué entre les différents types de matériaux.

La Figure 3-3 montre le signal de thermoluminescence enregistré au cours de la remontée en température. Entre les différents types d'échantillons, nous remarquons que la forme des signaux est la même : deux pics sont présents, l'un à -107°C et l'autre à -65°C . Cela pourrait s'expliquer par l'hypothèse que le phénomène d'émission a la même énergie d'activation et que les mécanismes qui contrôlent le dépiégeage sont identiques. Les pics de thermoluminescence sont généralement l'expression des relaxations dans les polymères. Le polypropylène a sa relaxation γ à

-80°C. Le mécanisme de dépiégeage peut être lié à une modification de la profondeur du piège associé à cette relaxation. Il est cependant difficile de conclure car la dépendance de la relaxation γ vis-à-vis de la tacticité, de la compatibilisation et de l'ajout d'argile n'a pas été reportée, à notre connaissance. Il n'y a pas de différence apparente autour de la relaxation β (0°C), zone dans laquelle le signal enregistré est faible. Cela signifie que tous les mécanismes de recombinaison se sont déjà produits.

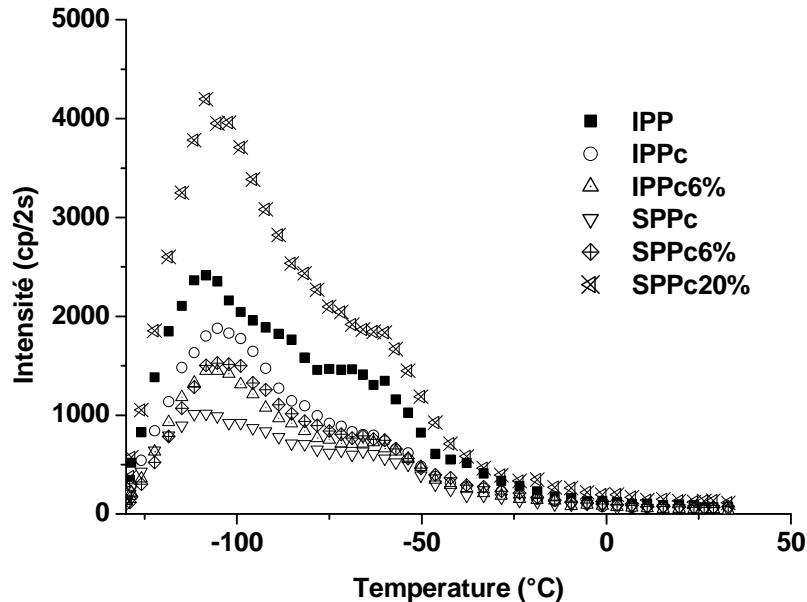


Figure 3-3 : Courbes de thermoluminescence en fonction de la température enregistrée lors de la montée en température à 5°C/min effectuée après les mesures de RIL.

Sur la Figure 3-3 nous constatons que pour les matériaux possédant une base isotactique, la compatibilisation et l'ajout d'argile tendent à diminuer l'aire sous la courbe de thermoluminescence, alors que pour les matériaux possédant une base syndiotactique, l'aire augmente avec la quantité d'argile.

L'aire correspond à l'intégration de l'intensité thermo-luminescente sur toute la remontée en température. L'émission thermo-luminescente est liée à la densité de paires électron-trou, à la probabilité que ces paires produisent un état excité et à la probabilité que cet état excité se relaxe de manière radiative. Ce dernier point est relatif aux centres de recombinaison.

Les ions compensateurs (positifs) et des électrons présents dans ces matériaux pourraient être impliqués dans ces processus de recombinaison. Pourtant les mesures de luminescence induite par recombinaison radiative ont montré que l'émission correspondait à celle du polypropylène oxydé.

La diminution de l'aire sous la courbe de TL dans les matériaux possédant une base isotactique lorsque de l'argile est introduite suggère une diminution de la densité des porteurs piégés. Dans le cas des matériaux possédant une base syndiotactique il semble qu'il y ait une augmentation du

nombre de porteurs piégés et/ou du nombre de centres de recombinaison. Ce dernier point peut être expliqué par une augmentation du degré d'oxydation. Ce serait le cas spécialement de sPP20%.

Les signatures de iPP6% et sPP6% sont très proches. Il semble que l'intensité thermo-luminescente soit liée à la concentration en argile plus qu'à la nature de la matrice elle-même.

En conclusion, nous observons des signatures thermo-luminescentes identiques pour tous nos matériaux. Cependant, lors de l'ajout d'argile nous avons observé des tendances différentes sur l'intensité de l'émission. Dans le cas de la matrice isotactique, nous avons observé une faible diminution de l'intensité qui suggère une diminution de la densité de porteurs piégés. Pour la matrice syndiotactique, nous avons mesuré le comportement contraire, qui pourrait être attribué à une augmentation des paires électrons-trous piégés. Cependant, il nous est impossible de conclure catégoriquement car les mécanismes d'émission thermo-luminescente dépendent aussi des probabilités de recombinaison des paires électrons-trous.

3.3 Electroluminescence

La Figure 3-4 montre les caractéristiques d'émission électroluminescente en fonction du champ électrique pour les échantillons possédant une base isotactique. Le niveau de bruit a été décalé verticalement pour permettre de distinguer facilement les courbes. Le seuil d'électroluminescence - défini comme l'intersection des asymptotes - donne la valeur du champ à partir duquel une émission lumineuse est détectée. Les seuils sont donnés au Tableau 3-1.

Dans le cas des matériaux basés sur une matrice isotactique, la tendance est une diminution du seuil lors de la greffe de MA et de l'ajout d'argile (Figure 3-4).

Dans le cas des échantillons basés sur une matrice syndiotactique, l'introduction du renfort diminue aussi le seuil d'électroluminescence (Figure 3-5). Sa diminution peut être associée à l'augmentation de conductivité qui accompagne l'ajout d'argile (cf. chapitre 4).

Matériau	E_{EL} (kV/mm)
iPP	54
iPPc	39
iPPc6%	47
sPPc	50
sPPc6%	40
sPPc20%	37

Tableau 3-1 : Seuils d'électroluminescence (kV/mm) sous contrainte continue pour les différents matériaux étudiés.

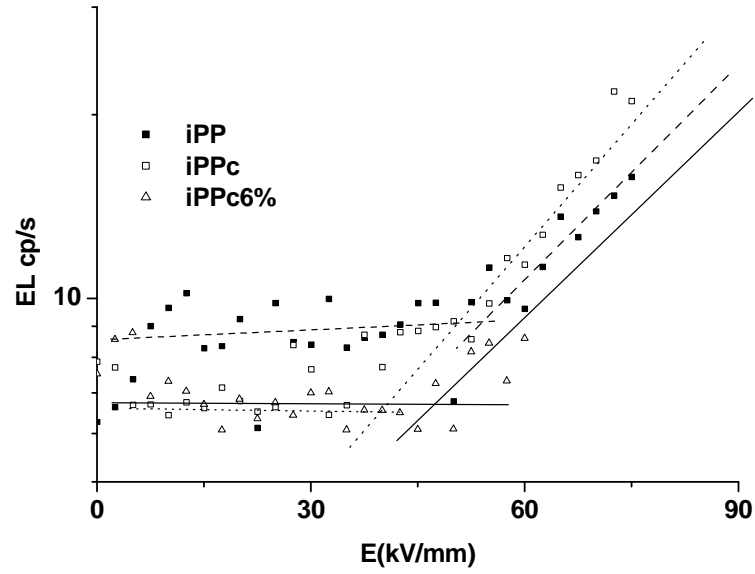


Figure 3-4 : Signal d'électroluminescence en coups/seconde en fonction du champ électrique appliqué pour les matériaux possédant une matrice isotactique.

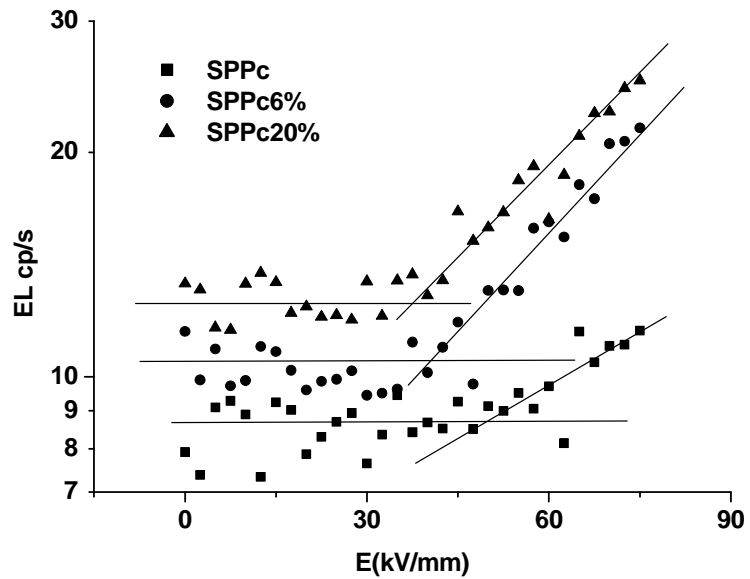


Figure 3-5 : Signal d'électroluminescence en coups/seconde en fonction du champ électrique appliqué pour les matériaux possédant une matrice syndiotactique.

4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vu que l'opération de greffage de l'anhydride maléique sur le polypropylène modifie de façon notable les propriétés photophysiques des matériaux :

- une large bande d'émission centrée sur 460nm apparaît à température ambiante. Cette signature ressemble à celle déjà identifiée dans les polyoléfines oxydées. Les atomes d'oxygène et les insaturations présents dans les groupements « anhydride maléique » sont à l'origine de cette analogie.
- les processus de relaxation phosphorescente sont affectés, avec un élargissement du spectre, une baisse d'intensité, et décalage général vers le rouge.
- une large bande d'absorption apparaît entre 250 et 375nm. La dégradation des chaînes de PP ou les produits résultants d'une réaction entre les antioxydants et les peroxydes sont des scénarios possibles pour expliquer cette absorption.

De plus nous avons constaté qu'avec l'ajout d'argile

- dans le cas d'une matrice isotactique, il n'y a aucune corrélation entre le taux d'argile introduit et l'intensité de la luminescence.
- dans le cas d'une matrice syndiotactique, l'émission est plus intense avec un taux d'argile plus important.
- certaines transitions électroniques sont privilégiées.
- les espèces émissives pouvant être dans des environnements locaux plus rigides, il s'en suit une réduction de leur mobilité moléculaire et de la dépendance en température (surtout dans le cas isotactique) des émissions phosphorescentes.
- l'absorption augmente bien qu'il n'y a pas d'effet de concentration. Cela semble lié à une diminution de l'efficacité des antioxydants qui se concentrent près des feuillettes.
- la diffusion optique augmente, des centres de diffusion sont introduits, cependant le type de matrice et la cristallinité jouent encore des rôles non négligeables.

Nous n'avons pas relevé de signatures de centres de recombinaison additionnels lors de l'étape de compatibilisation ou lors de l'ajout d'argile. Le type de matrice et la concentration en argile semblent jouer un rôle clé sur les pièges. Les comportements à basse température sont différents entre les matrices d'après les mesures de phosphorescence en fonction de la température et de thermoluminescence, ce qui implique des mobilités moléculaires d'éléments petits (de la taille d'un monomère) différents. Il n'est donc pas étonnant de remarquer des comportements différents dans des mesures effectuées à basse température (autour de T_γ) entre des matériaux possédant des tacticités différentes.

Nous avons mesuré une diminution des seuils d'EL avec l'ajout d'argile, ce comportement semble être lié à une augmentation de la conductivité.

CHAPITRE IV :
Polarisation et conduction dans les nanocomposites
polypropylène/argile

1 Analyse diélectrique dynamique

1.1 Réponse de la matrice isotactique

La Figure 1-1 représente la partie réelle de la permittivité diélectrique du PP isotactique obtenue lors des mesures de spectroscopie diélectrique dynamique. Nous ne présentons pas les pertes diélectriques: les résultats ne sont pas significatifs car inférieurs à la sensibilité de l'appareil de mesure. Comme attendu, nous n'avons pas détecté de processus de relaxation diélectriquement actif car ce n'est pas un matériau polaire.

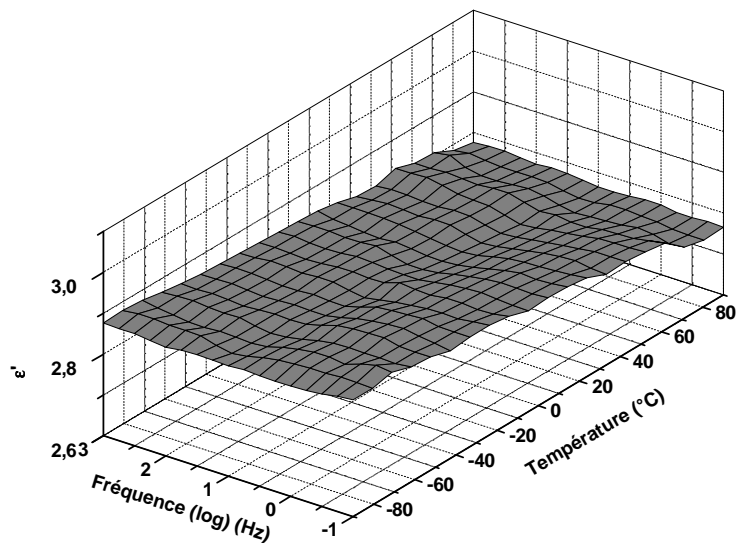


Figure 1-1 : Représentation en 3 dimensions de la permittivité diélectrique de iPP en fonction de la fréquence et de la température.

Dans le cas des polyoléfines et des matériaux peu polaires en général, les mesures d'analyse mécanique dynamique se révèlent plus pertinentes car plus sensibles pour sonder les phénomènes de relaxation. La Figure 1-2 montre la dépendance en température des temps de relaxation, la dominante identifiée à $\approx 20^\circ\text{C}$ correspond au mode de relaxation β associé à la transition vitreuse et l'autre correspond à la relaxation α associée aux régions cristallines du PP [62].

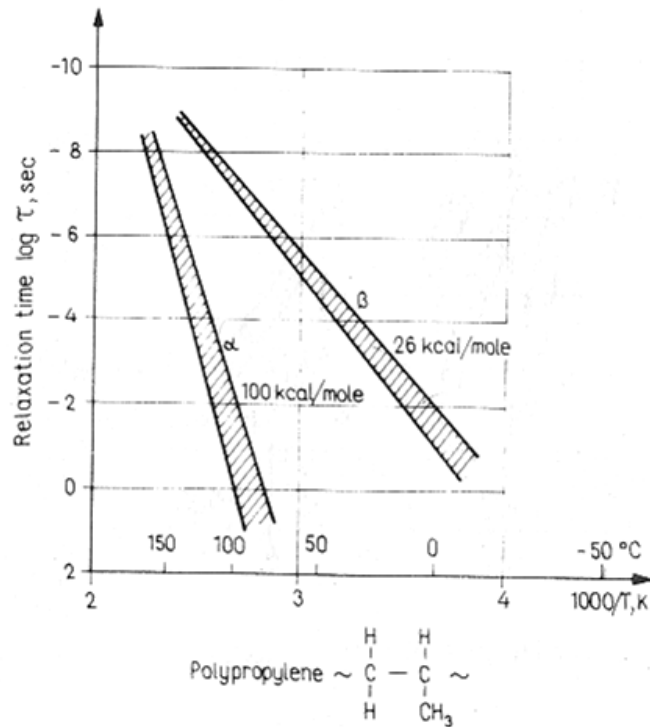


Figure 1-2 : Dépendance en température des temps de relaxation associés aux transitions α et β présentes dans iPP tracée en représentation d'Arrhenius. L'énergie d'activation en eV de la transition β est 4.18eV

1.2 Réponse des matériaux compatibilisés

Il a été observé que le PP compatibilisé présente des phénomènes de pertes diélectriques à température ambiante et relativement basse fréquence (10Hz), phénomène non observé sans compatibilisation [63,64] (cf. Figure 1-2).

Différentes interprétations de ces phénomènes ont été fournies et nous rappelons brièvement les points essentiels.

Le premier élément important est que l'anhydride maléique modifie la polarité des chaînes de PP. Böhning et al [63] ont étudié du PP greffé à 0.6% en masse avec MA. Ils ont montré que pour des températures inférieures à 20°C, la relaxation suit une loi d'Arrhenius et a une énergie d'activation de 43kJ/mol (0.43eV) (Figure 1-3). Ce phénomène a été attribué à la manifestation des fluctuations des groupements anhydrides maléiques greffés car ils constituent les seuls éléments structuraux possédant un moment dipolaire permanent. Ces faibles énergies d'activation sont attendues pour des processus issus de fluctuations moléculaires locales (relaxation secondaire α ou γ). De plus, l'augmentation de la force de la relaxation diélectrique avec la température est généralement observée dans les relaxations secondaires. Elle est attribuée à une activation de la mobilité des

dipôles moléculaires causée par une augmentation de la mobilité de l'environnement ou une augmentation de la densité des dipôles. Finalement, la dépendance température-fréquence du phénomène de relaxation observé ici est analogue à ce qui est observé par analyse mécanique dynamique [57]

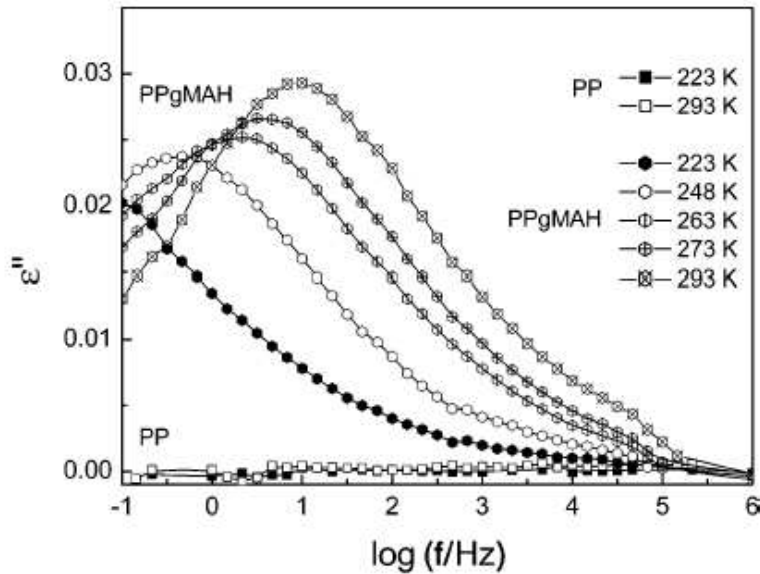


Figure 1-3 : Comparaison des pertes diélectriques du PP et du PP greffé avec de l'anhydride maléique (PPgMAH).[63]

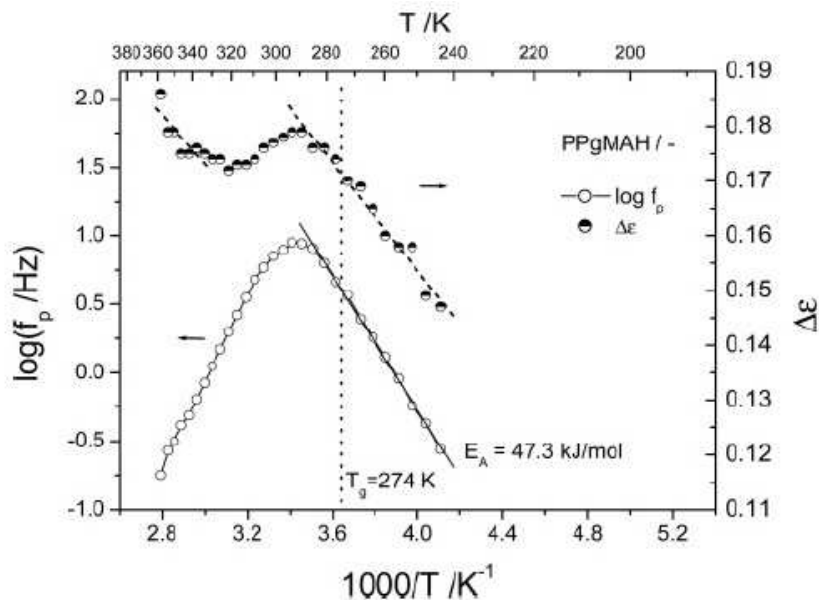


Figure 1-4 : Dépendance en température de la fréquence maximum (f_p) de pertes diélectriques et de la force de la relaxation ($\Delta\epsilon$) du PP greffé avec MA (PPgMA).[63]

Ensuite - de manière anormale - pour des températures supérieures à 20°C (293K), la force de la relaxation diminue et le pic de relaxation se déplace vers les basses fréquences avec l'augmentation

de la température. Ce changement a été attribué à des modifications de l'environnement local des dipôles. Il est démontré que la présence de molécules d'eau influence la mobilité des groupements anhydride maléique dans la matrice de PP et est responsable de l'anomalie diélectrique. Une des hypothèses suggérée est que les molécules d'eau s'organisent en anneaux autour des groupements MA et modifient ainsi leur environnement et leur mobilité.

Pour des températures supérieures à 47°C (320K) la force de la relaxation augmente en $1/T$ avec la même pente qu'en dessous de 20°C. Ce phénomène a été attribué à une activation de la mobilité de la matrice environnante. Ainsi, en plus de la modification de l'environnement par les molécules d'eau il y a une corrélation entre des réarrangements locaux des groupements MA et le mouvement coopératif des chaînes de polymères.

L'ensemble du processus de relaxation reste encore mal compris. Il est lié à l'introduction des groupements de MA qui sont fixés de manière rigide (liaison covalente) aux chaînes de polymères et à leur environnement (matrice, adsorption/désorption d'eau).

L'étape de greffage s'accompagne de coupure de chaînes. Il est alors possible d'imaginer qu'il y ait une distribution de taille de chaînes qui implique une inhomogénéité des environnements.

Furukawa et al [64] ont étudié un mélange de PP et de PP greffé à 3% avec MA et ont rendu compte d'une relaxation faible dans le PP qui augmente avec l'ajout de PP greffé avec de l'anhydride maléique. Elle a été interprétée alors comme une relaxation de type β – reliée à la transition vitreuse et donc aux mouvements coopératifs de segments des chaînes de polymères. La dépendance en température du temps de relaxation est caractérisée par une énergie d'activation de 240kJ/mol (2.4eV). Dans ce cas, l'environnement des chaînes de PP est complètement différent de la première étude car les taux d'anhydride maléique sont plus élevés et ici il s'agit d'un mélange de chaînes de PP et PP greffés. La concentration, la distribution des groupements anhydrides maléiques sont favorables à la relaxation de segments coopératifs.

Les différentes études montrent l'influence importante de l'environnement et des distributions de groupements MA sur le comportement diélectrique. Les changements d'environnement des groupements MA sont responsables des comportements diélectriques précédents. Les modifications de la mobilité globale des chaînes de polymères (transition β), la présence d'anneaux de molécules d'eau contribuent à un réarrangement du milieu vu des groupements anhydrides et donc à de nouvelles mobilités. La relaxation secondaire des groupements MA n'apparaît que parce que la mobilité de la matrice fournit un environnement favorable.

Nous avons effectué des mesures dans des conditions similaires sur iPPc et sPPc mais nous n'avons pas détecté de relaxation sur les pertes ou sur la partie réelle de la permittivité diélectrique (cette dernière est représentée Figure 1-5 et Figure 1-6 pour iPPc et sPPc, respectivement). La force des relaxations mesurées dans les travaux cités ci-dessus est plus faible que la sensibilité de notre

appareil de mesure. De plus, nous avons stocké nos échantillons dans une cloche à l'abri de l'humidité. Ceci peut expliquer que nous n'avons pas observé ces comportements diélectriques sur cette gamme de températures et de fréquences.

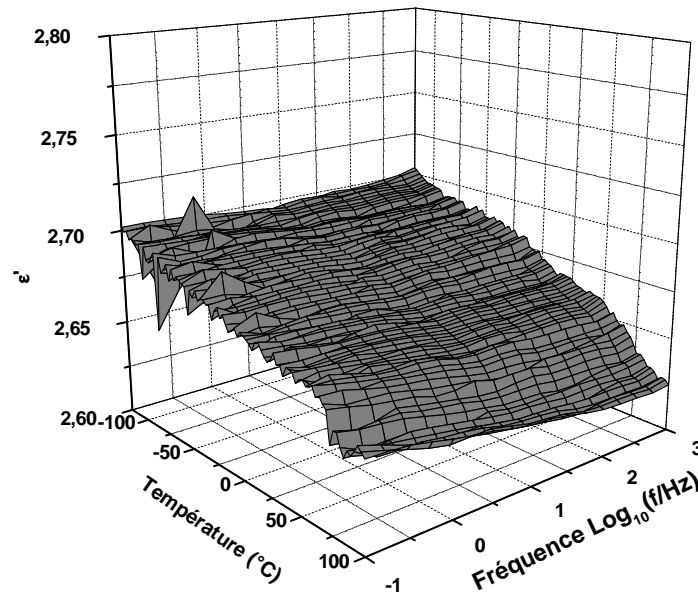


Figure 1-5 : Représentation 3D de la partie réelle de la permittivité diélectrique de iPPc en fonction de la température et de la fréquence.

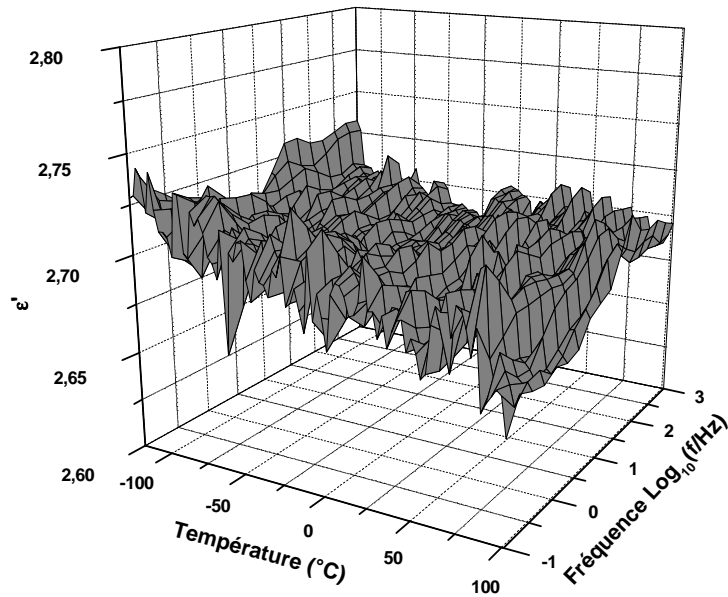
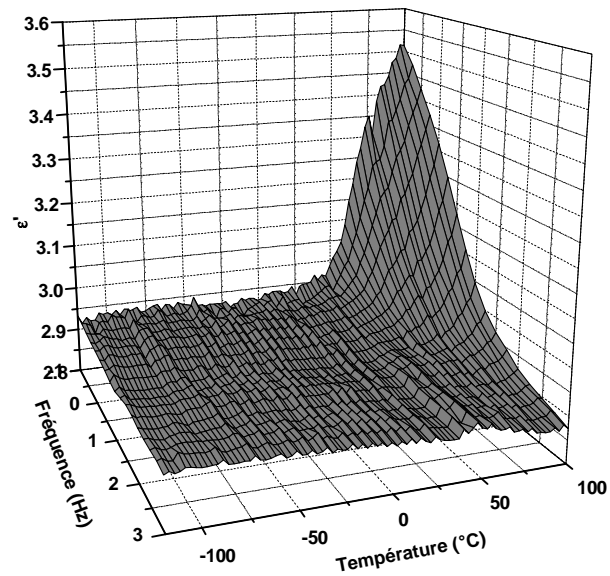


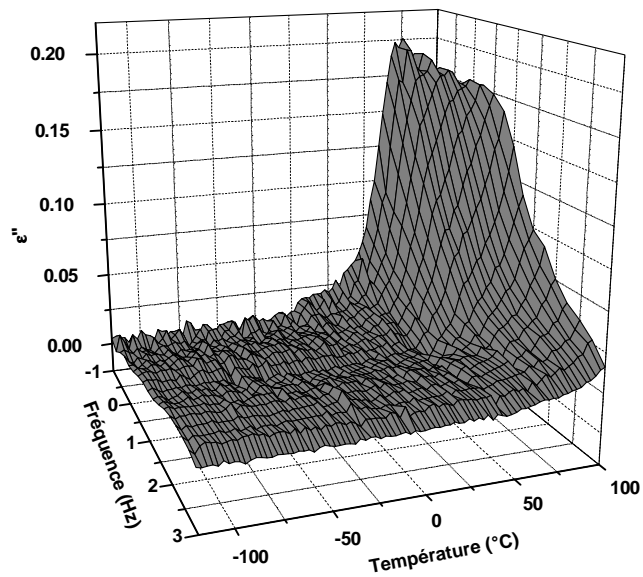
Figure 1-6 : Représentation 3D de la partie réelle de la permittivité diélectrique de sPPc en fonction de la température et de la fréquence.

1.3 Influence de l'argile

Dans les matériaux chargés avec de l'argile, un processus de relaxation est détecté à haute température. Il se traduit par une modification de la permittivité diélectrique et par l'apparition d'un pic de perte. Ces phénomènes sont illustrés à la Figure 1-7 dans le cas de iPPc6%.



(a) Partie réelle



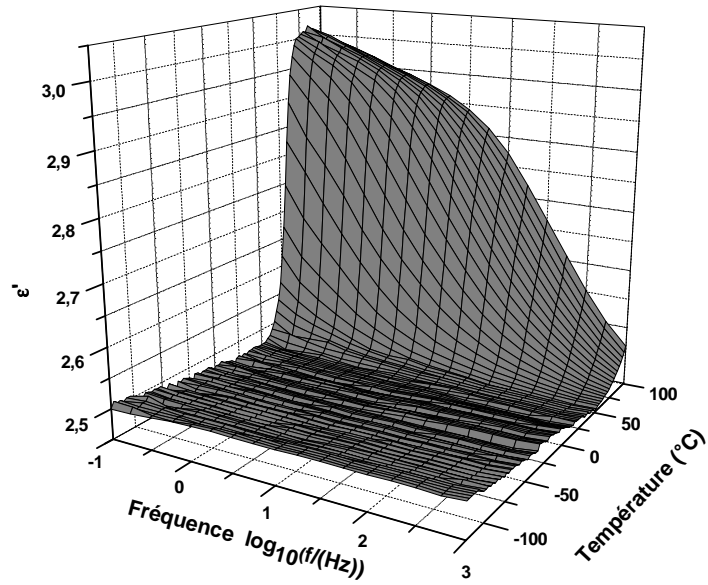
(b) Partie imaginaire

Figure 1-7 : Permittivité diélectrique de iPPc6% en fonction de la température et de la fréquence

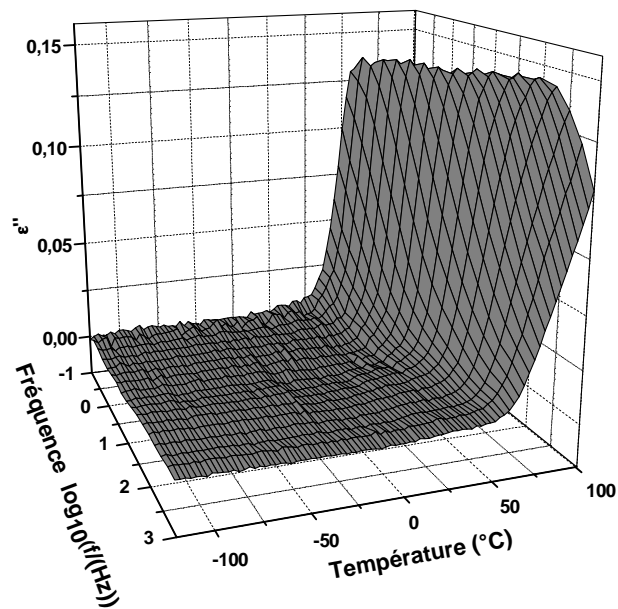
Le processus est localisé à haute température et à basse fréquence. Dans le cas de la partie réelle de la permittivité (Figure 1-7a), la fenêtre de mesure ne permet pas de déterminer la force de la relaxation, car le plateau n'est pas atteint, mais elle est au moins supérieure à 0.55 à 0.1Hz et

100°C. La Figure 1-7b exprime les pertes diélectriques mesurées pour cet échantillon. Le processus est décelé sur une gamme de fréquences plus importante mais reste aussi centré sur les hautes températures et les faibles fréquences.

La Figure 1-8 montre les résultats correspondants pour sPPc20%.



(a) Partie réelle

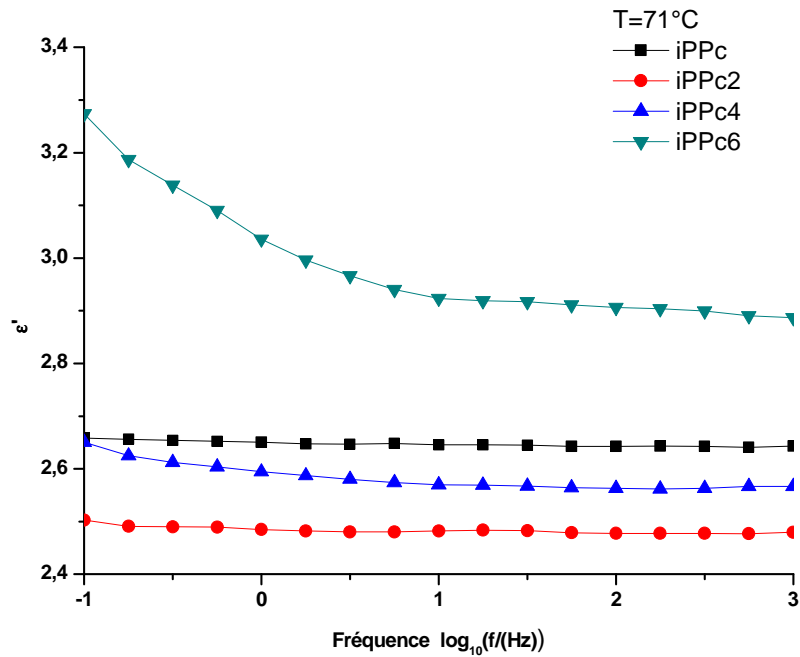


(b) Partie imaginaire

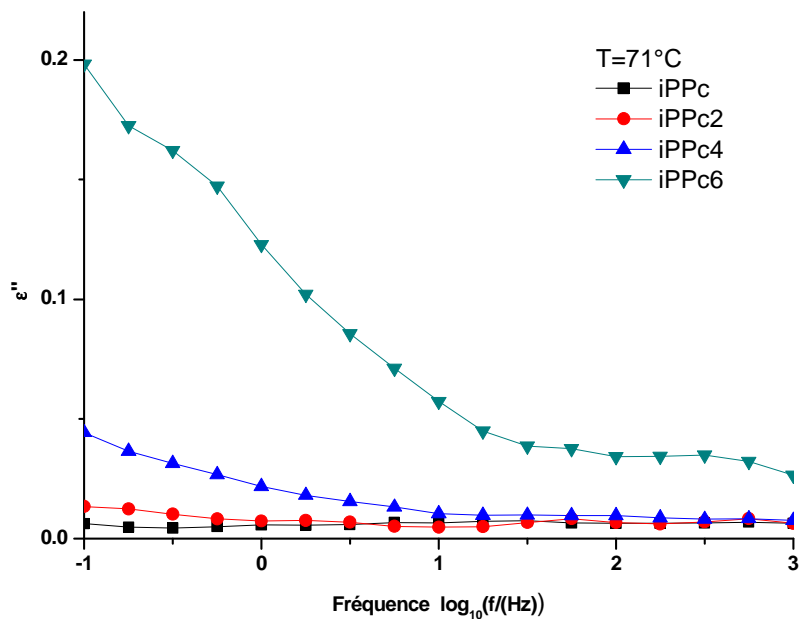
Figure 1-8 : Permittivité diélectrique de sPPc20% en fonction de la température et de la fréquence

Un processus de relaxation est aussi présent. Il apparaît ici sur un domaine de fréquence plus important, dû à un décalage vers les hautes fréquences / basses températures par rapport à ce qui a été observé dans iPPc. Il est ici possible de mesurer la force diélectrique de la relaxation (0.6).

Pour décrire le comportement des matériaux en fonction de la concentration en argile nous présentons les pertes diélectriques et les permittivités diélectriques à 71°C pour tous les matériaux compatibilisés isotactiques (Figure 1-9) et syndiotactiques (Figure 1-10).



(a) Partie réelle



(b) Partie imaginaire

Figure 1-9 : Superposition des permittivités diélectriques réelle et imaginaire en fonction de la fréquence pour les matériaux isotactiques compatibilisés, $T=71^{\circ}\text{C}$.

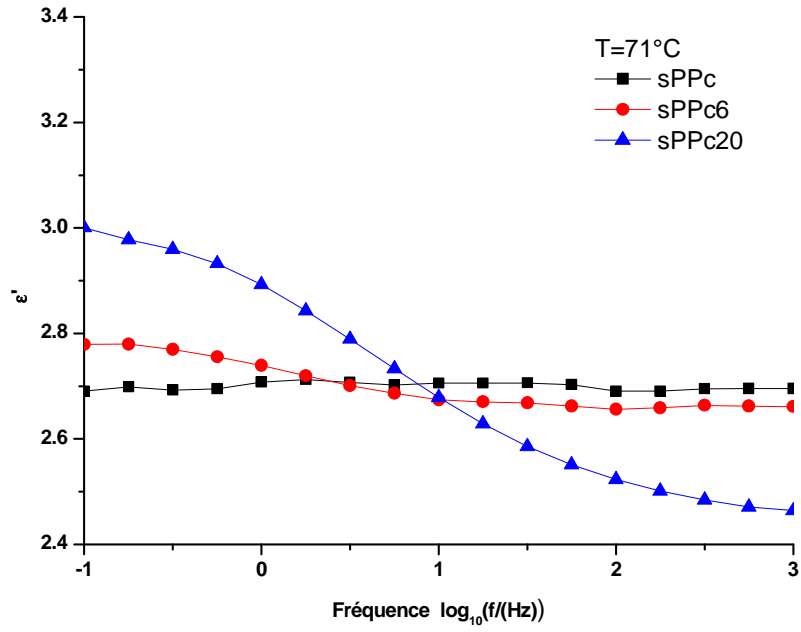
Pour les matériaux isotactiques nous constatons qu'à cette température le maximum de perte diélectrique est situé à des fréquences plus basses que la plage étudiée (100mHz-3kHz). Pour iPPc2% les pertes restent inférieures à 10^{-2} quelle que soit la fréquence. Pour iPPc4%, elles restent inférieures à $4 \cdot 10^{-2}$ et atteignent un minimum à partir de 100Hz. Dans le cas de iPPc6%, le maximum à 0.1Hz est de 0.19 et diminue jusqu'à 3kHz pour rejoindre un minimum de $2 \cdot 10^{-2}$.

Plus la concentration en argile est importante, plus les pertes augmentent dans la région des basses fréquences (0.1Hz-1kHz). Cependant, elles ne sont pas directement proportionnelles aux taux d'argile.

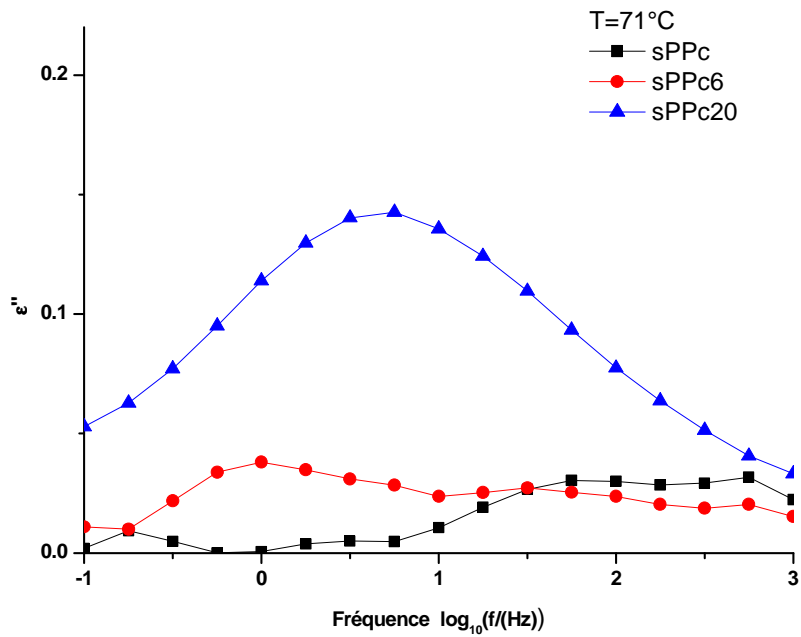
La comparaison des permittivités réelles (Figure 1-9a) montre que nous avons une diminution de la partie réelle de la permittivité de iPPc2% par rapport à iPPc. Pour des taux de charges supérieurs à 2%, elle augmente jusqu'à devenir supérieure à celle de iPPc dans le cas de iPPc6%. Ceci n'est pas explicable par une loi classique de mélange, il y donc un effet de la taille et de la forme des renforts non négligeable. Ce phénomène a été observé dans de nombreux nanocomposites (epoxy-TiO₂, epoxy-argile et polyamide-argile) [65] [66] [67] [68] [69]. La diminution de la permittivité a été attribuée à la présence de renforts nanométriques. Cette réduction de la permittivité serait provoquée par une restriction des mouvements des chaînes de polymères due au confinement induit par les renforts [69]. Cependant, l'augmentation de la valeur de la permittivité est aussi observable pour des nanocomposites. Ce phénomène est alors lié à la présence d'agrégats de nano-renforts ou d'impuretés introduites pendant le processus de fabrication.

Dans le cas de la matrice syndiotactique, à basse fréquence sPPc6% et sPPc20% possèdent des pertes diélectriques plus importantes que la matrice seule. Le maximum de perte à 71°C pour sPPc20% est de 0.14 et se situe à 55Hz. La relaxation s'observe sur la permittivité diélectrique, la force de la relaxation augmente nettement avec le taux d'argile. Le fait important ici est l'apparition de pertes nettement plus faibles dans le cas de la matrice syndiotactique, à taux de renfort équivalent (6%), ainsi qu'un décalage vers les hautes fréquences du maximum du pic de perte, en comparaison à une matrice isotactique.

D'après ces mesures de spectroscopie diélectrique nous constatons qu'un phénomène de relaxation dépendant de la concentration en argile est présent dans les deux types de matrice. Les domaines de température et de fréquence ne sont pas identiques pour les deux sortes de matériaux. Il y a un décalage vers les hautes fréquences dans le cas des matériaux syndiotactiques. La force de la relaxation dépend du taux de renfort et est plus importante dans le cas de la matrice isotactique à taux de renfort égal.



(a) Partie réelle



(b) Partie imaginaire

Figure 1-10 : Superposition des permittivités diélectriques réelle et imaginaire en fonction de la fréquence pour les matériaux syndiotactiques compatibilisés, $T=71^{\circ}\text{C}$.

Pour décrire le comportement en température nous présentons sur le diagramme d'Arrhenius de la Figure 1-11 l'évolution de la fréquence au maximum du pic de pertes diélectriques en fonction de la température pour les matériaux où un pic de perte a été identifié. Nous distinguons clairement deux zones, l'une occupée par iPPc6% située vers les basses fréquences et les hautes températures (80°C-100°C) (notée A sur la Figure 1-11), l'autre occupée par les matériaux syndiotactiques sPPc6% et sPPc20% (notée B) située vers de plus hautes fréquences. Dans le cas de sPPc20%, la relaxation a été détectée sur une plage de températures plus importante (58-100°C) que pour les autres matériaux. Les énergies d'activation sont données (en eV) sur la figure.

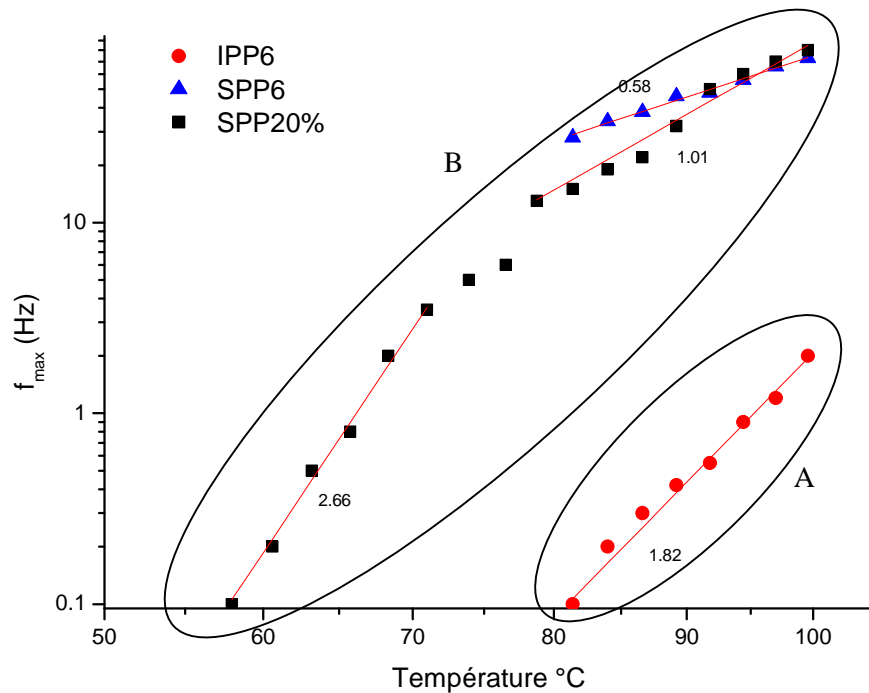


Figure 1-11 : Fréquence au maximum du pic de pertes diélectriques en fonction de la température ($1/T$), et pentes des régressions linéaires (eV)

Nous constatons que dans les cas de sPPc6% et iPPc6% nous avons une dépendance apparente de type Arrhenius avec des énergies d'activations de 0.58eV et 1.82eV respectivement. Cependant, pour sPPc20%, un changement de pente s'effectue autour de 75°C, ainsi pour des températures inférieures l'énergie d'activation est de 2.66eV et au-delà 1.01eV. Ces observations confirment les résultats de Bohning et al [63], faisant état d'un phénomène de relaxation dans les matériaux nanocomposites avec une forte dépendance en température et qui n'est pas de type Arrhenius dans les composites faiblement dispersés. Cette relaxation est différente de celle qu'ils ont observée dans le PP compatibilisé, car elle est située à haute température et sa force est supérieure d'un ordre de grandeur.

Nous avons utilisée une loi VFT pour simuler le comportement de sPPc20% , définie par (1.1).

$$(1.1) \quad \tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$

La dépendance en température de la fréquence du pic a pu être bien ajustée (Figure 1-12). Cependant, ce type de loi est normalement caractéristique des relaxations associées à la transition vitreuse, cf. Chapitre 1. La température T_0 est habituellement de l'ordre de $T_g - 50^\circ\text{C}$, ce qui nous amènerait à T_0 de l'ordre de -40°C (Figure 1-2) et non $+14^\circ\text{C}$ comme estimé ici.

Tout se passe donc comme si un décalage très important vers les hautes températures du mode de relaxation β était observé dans le sPP en présence de nanocharges. Ce décalage, de l'ordre de 40°C , n'apparaît pas très réaliste. De plus, la position du pic β vu par AMD tend à diminuer avec l'incorporation de nanocharges et non à augmenter [42,59]. L'autre possibilité à considérer est une relation avec la relaxation α observée en analyse mécanique dynamique. Celle-ci apparaît vers 75°C à 3Hz (Figure 1-2) [70], ce qui apparaît cohérent avec le résultat reporté à la Fig. 11. L'existence même d'une relaxation mécanique α dans le PP syndiotactique ne fait pas l'unanimité, et si elle est révélée, son interprétation n'est pas figée [70,71], même si on peut supposer qu'il s'agit de l'expression de la transition α -caractéristique des mouvements moléculaires dans l'interphase des cristallites. A fortiori lorsqu'on considère non plus la spectroscopie mécanique mais la spectroscopie diélectrique, non plus le sPP mais ses nanocomposites, dont on sait qu'ils contiennent des espèces ioniques, on n'a pas nécessairement identifié des mécanismes à l'origine de ces processus de relaxation, même si les positions en température concordent. L'énergie d'activation du processus observé en AMD n'a pas été rapportée. Le fait que la relaxation diélectrique suive apparemment une loi de Vogel pourrait en fait provenir d'un changement dans l'énergie d'activation (due par exemple à des mouvements de chaînes modifiant l'environnement des espèces relaxantes) d'un processus impliquant des espèces ioniques que de la manifestation d'une transition vitreuse haute température comme cela a été évoqué [72].

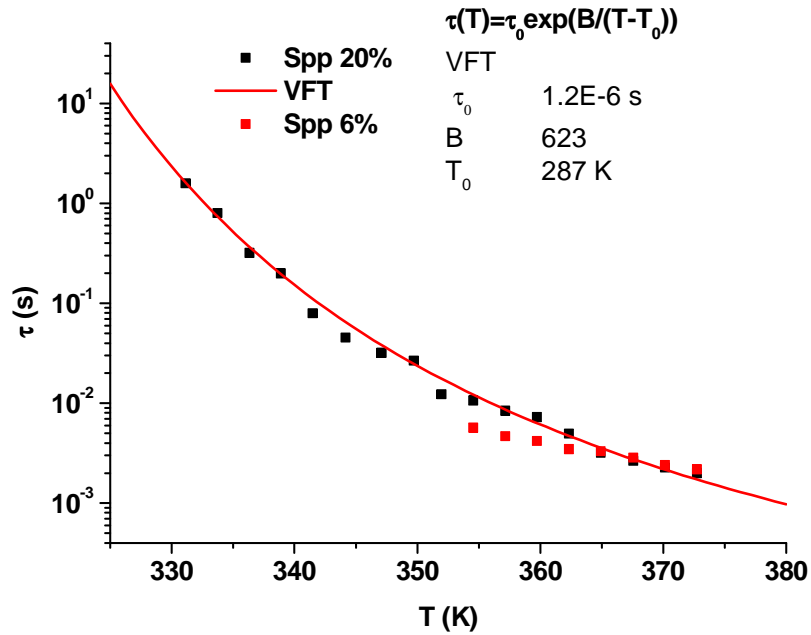


Figure 1-12 : Ajustement VFT effectué pour sPPc20%

En utilisant la même configuration expérimentale, la fréquence des pertes diélectriques maximales diffère de manière importante entre les 2 types de matériaux et aucun processus de relaxation n'a été mesuré dans les matériaux non-renforcés, ces deux points excluent que l'origine du phénomène soit une polarisation des électrodes.

Il a été montré [73] que des EVA renforcées avec des feuillets d'argile présentent un phénomène de relaxation qui dépend de la présence de sels de type chlorure d'alkylammonium et chlorure de sodium. Il a montré que les traitements décrits au chapitre II 1.2.4. réduisent la présence de ces ions et ainsi atténuent les phénomènes de relaxation. Les hypothèses les plus vraisemblables pour expliquer ces phénomènes de pertes sont les suivantes :

- soit ce sont les ions eux mêmes qui induisent une relaxation qui dépendrait de leur environnement (matrice, présence d'eau...).
- soit le phénomène est de type polarisation interfaciale, ou polarisation Maxwell-Wagner-Sillars, qui est causé par un blocage partiel sur des distances meso-scopiques des porteurs de charges mobiles (ici ils pourraient s'agir de porteurs ioniques) sur les interfaces internes. Ceci induit une séparation des charges qui implique une contribution significative à la polarisation de l'échantillon. Elle se produit à basse fréquence car, dans ce processus, la conductivité ionique doit être effective.

C'est ce dernier phénomène qui est généralement retenu et il a été montré [63] que le type de structure (intercalé ou exfolié) modifie la distance de blocage meso-scopique et les temps de relaxation.

2 Analyses diélectriques dans le domaine temps

2.1 Etude préliminaire

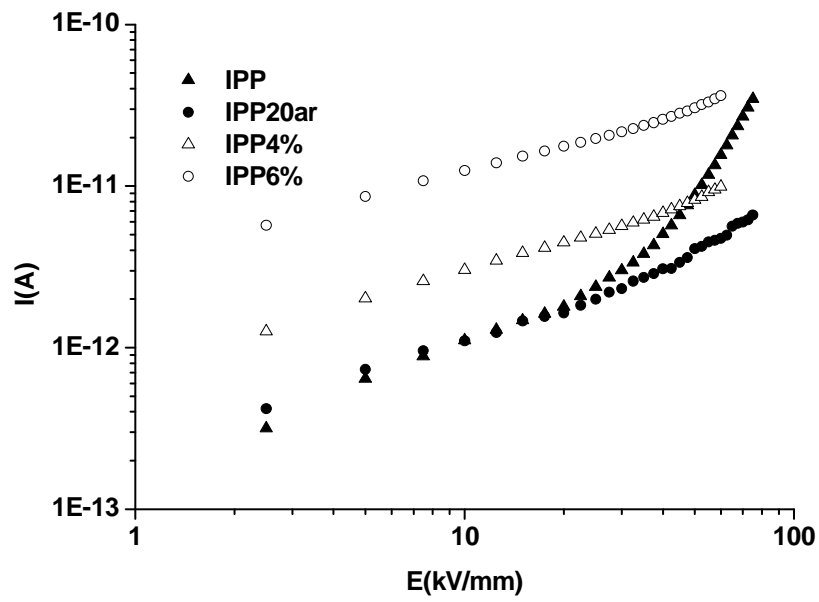
Nous débutons cette analyse en présentant les mesures de courants réalisées lors de l'application successive de rampes de tension et d'une période de dépolarisation de 1h entre 2 cycles (les détails de la mesure sont donnés Chapitre II 2.5.4). Nous avons toujours mesuré des courants plus importants au cours de la 1^{er} rampe et cela spécialement à faible champ. La région quasi-ohmique était donc perdue. Cela signifie que le matériau n'a pas eu le temps de se dépolariser complètement au bout d'une heure de court-circuit à température ambiante. La Figure 2-1 montre les résultats obtenus à la troisième rampe ; pour s'affranchir du problème décrit plus haut nous avons retranché le courant de dépolarisation résiduel issu de la seconde rampe.

Pour les matériaux isotactiques, nous constatons un effet important de la compatibilisation à fort champ. Pour iPP, il y a un seuil de changement de régime de conduction à 35kV/mm, à partir duquel le courant varie avec le carré du champ (pente 2). Ceci peut être la caractéristique d'un courant limité par charge d'espace ; dans iPPc, plus de porteurs intrinsèques sont présents par rapport au PP et il est nécessaire d'en injecter plus pour avoir un changement de régime. Autre possibilité, des pièges sont présents et ont tendance à diminuer le nombre de porteurs participant à la conduction. Le régime linéaire est dans le cas de iPPc étendu jusqu'à 45kV/mm.

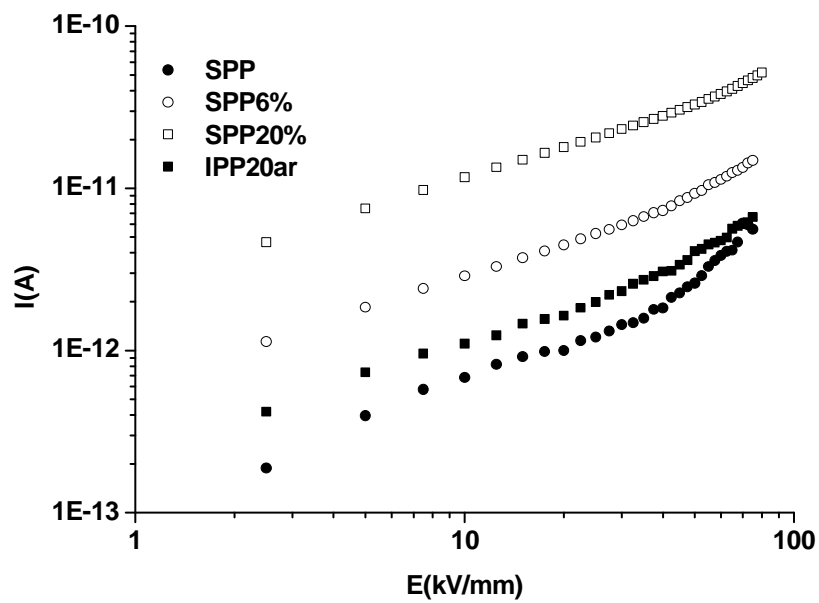
Les matériaux isotactiques et syndiotactiques sont clairement plus conducteurs quand leur concentration en argile augmente.

Dans ces expériences, au cours desquelles les mesures d'électroluminescence ont été réalisées, les durées de polarisation sont courtes (5min/palier), donc le régime stationnaire n'est pas atteint et il y a une contribution importante des courants transitoires. Pour dégager chaque contribution, nous avons effectué de simples expériences de charge et de décharge durant plus d'1h.

Dans le but de caractériser les mécanismes de polarisation, et de conduction nous avons effectué des mesures en courant continu (DC), à 7.5kV/mm, 15 kV/mm, 30 kV/mm et 50 kV/mm, à 23°C, 45°C et 72°C. Nous avons polarisé les matériaux et enregistré le courant de charge pendant une heure, ensuite nous avons enregistré le courant de dépolarisation pendant 3 heures. Nous avons choisi ces températures de manière à étudier l'impact des processus de relaxation décrit ci-dessus sur les courants de polarisation et de conduction.



(a) matériaux à matrice isotactique



(b) matériaux à matrice syndiotactique

Figure 2-1 : Caractéristiques $I(E)$ enregistrées au cours de la 3ème montée en tension par paliers. Les valeurs données sont calculées par une moyenne effectuée sur les 30 dernières secondes du palier de 5 min; la surface de l'électrode est de 20cm^2 .

2.2 Courant transitoire de dépolarisation

Nous présentons sur la Figure 2-2 les densités de courant de dépolarisation mesurées à 23°C et normalisées par rapport au champ électrique de polarisation. Nous constatons que iPP possède le courant le plus faible par rapport à iPPc et iPPc6%.

Le courant mesuré sur iPPc6% est significativement supérieur à celui sur iPPc. A cette température, les 3 matériaux possèdent une réponse linéaire en fonction du champ électrique.

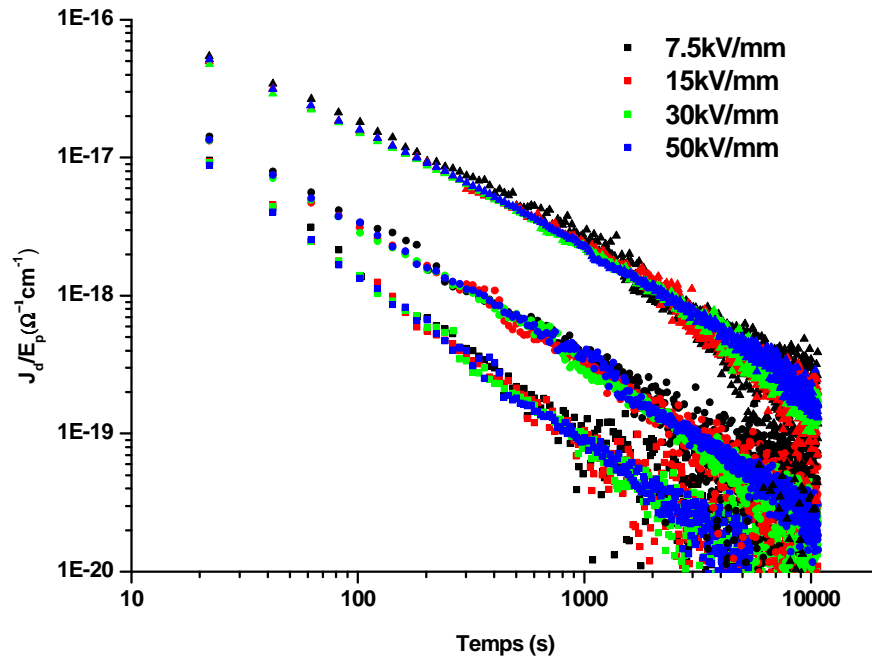


Figure 2-2 : Densités de courants de dépolarisation normalisées par rapport au champ électrique de polarisation, pour iPP (■), iPPc (●), iPPc6%(▲) à 23°C. Le code des couleurs est indiqué en légende.

La Figure 2-3 montre les densités de courant de dépolarisation pour iPP, iPPc, iPPc6% à 45°C et à 72°C. La tendance à l'augmentation du courant en allant de iPP à iPPc et à iPPc6% observée à 23°C est confirmée à plus haute température. Dans le cas de iPP, à 72°C le courant de dépolarisation devient non-linéaire en fonction du champ appliqué. Pour iPPc6% les courants normalisés restent indépendants du champ électrique jusqu'à 72°C, mais ils subissent une augmentation entre 45°C et 72°C.

De plus, pour iPPc6%, les courants de dépolarisation ne sont plus linéaires en fonction du champ électrique à 72°C, et cela même à partir de 15kV/mm. Plus le champ appliqué est important, plus la dépolarisation est rapide. Les différences apparaissent au temps longs, alors qu'aux temps courts aucun effet non linéaire n'est discernable.

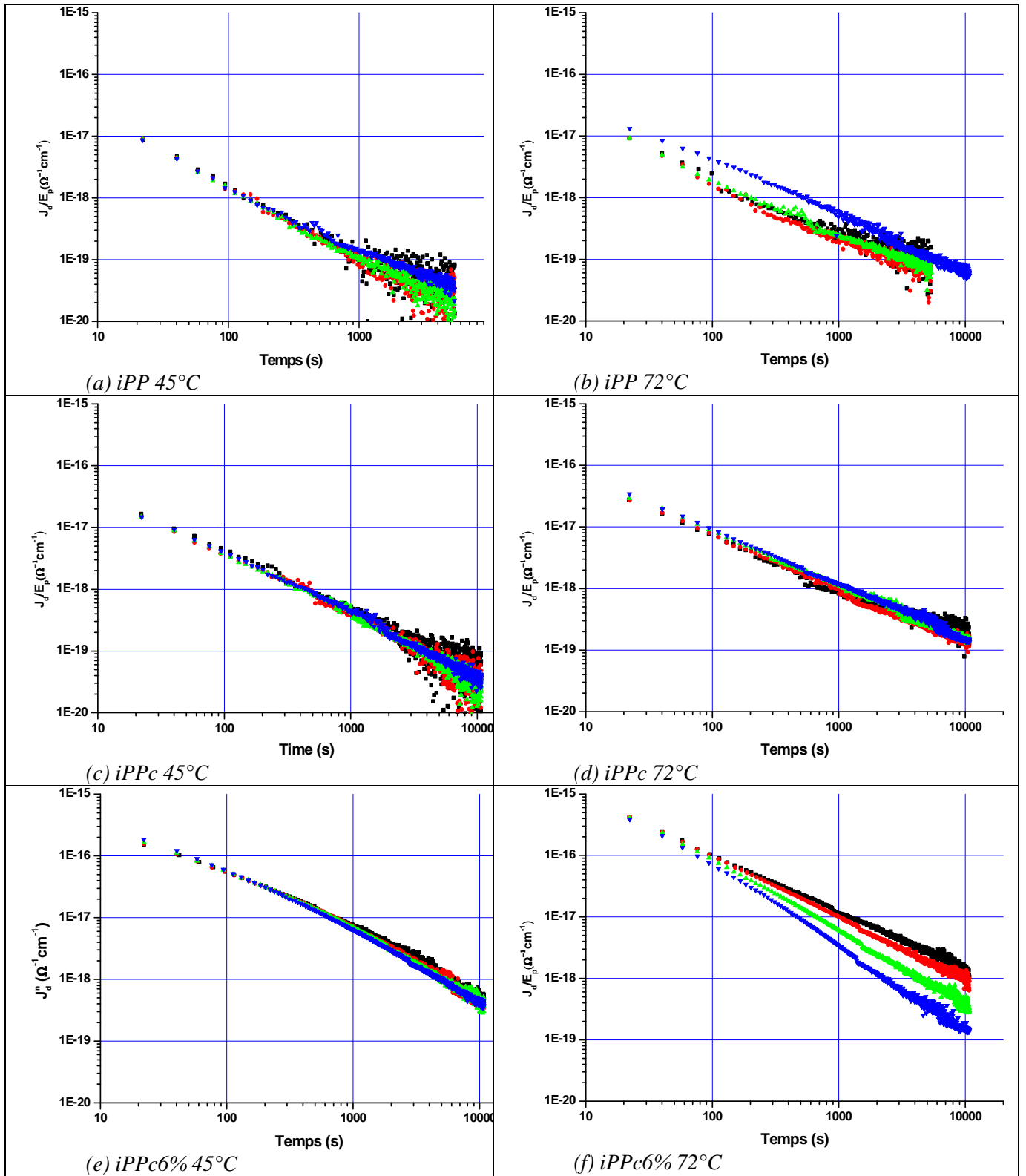


Figure 2-3 : Evolution des densités de courants de dépolariation (normalisées par rapport aux champs électriques de polarisation) 7.5kV/mm(!), 15kV/mm (.), 30kV/mm(7), 50kV/mm (B)

Pour caractériser ces courants transitoires aux temps courts et comparer leurs cinétiques nous les avons ajustés avec une simple loi de la forme :

$$(1.2) \quad \frac{J}{E} = At^{-n}$$

Le Tableau 2-1 montre les indices n calculés sur l'intervalle 20-200s, c'est-à-dire celui où la représentation est linéaire et cela quel que soit le type d'échantillon, le champ appliqué et la température. Nous observons une large variation des pentes (0.74 à 1.27). Cela signifie qu'il n'y pas nécessairement un seul mécanisme qui contrôle ces courants de dépolariation.

Champ kV/mm	iPP			iPPc			iPPc6%		
	T (°C)			T (°C)			T (°C)		
	23	45	72	23	45	72	23	45	72
7.5	1.26	1.17	1.08	0.97	0.94	0.92	0.84	0.74	0.94
15	1.27	1.23	1.17	0.99	0.95	0.90	0.84	0.74	1.00
30	1.26	1.24	1.11	0.99	0.96	0.88	0.84	0.76	1.10
50	1.25	1.23	0.84	0.98	0.96	0.88	0.79	0.82	1.17

Tableau 2-1 : Valeurs de l'indice n utilisé pour estimer les courants de dépolariation sur l'intervalle de temps 20-200s

A 23°C, iPP se dépolariation plus rapidement que iPPc, lui-même plus rapidement que iPPc6%. A cette température, la cinétique de décroissance est quasiment indépendante du champ appliqué.

A 72°C, la dépolariation reste indépendante du champ seulement pour iPPc. iPPc6% se dépolariation plus rapidement qu'à 23°C alors que inversement iPP se dépolariation plus lentement.

La Figure 2-4 montre la dépendance en fonction du champ du facteur A de la loi de puissance utilisée pour estimer la cinétique de dépolariation. Elle correspond à la densité de courant normalisée extrapolée au temps 1s. Nous constatons que quel que soit le champ et la température, les valeurs pour iPPc6% sont très nettement supérieures à celles pour iPPc et iPP.

Des différences d'intensité entre les courants de dépolariation peuvent être attendues entre iPP et iPPc car, comme nous l'avons montré, la compatibilisation induit une relaxation à basse fréquence (1Hz à 23°C) qui pourrait introduire potentiellement des courants de dépolariation plus importants. Or ce n'est pas le cas - excepté à 72°C. Ceci s'explique car la force de cette relaxation est faible ($\Delta\epsilon < 0.2$). Il serait donc surprenant de mesurer des intensités très différentes. L'hypothèse de phénomènes transitoires régis par des processus de relaxation est acceptable car les cinétiques de dépolariation sont indépendantes du champ appliqué (ceci est vrai notamment pour iPPc).

Cependant bien que la relaxation observée [63] dans le PP compatibilisé soit faible elle n'est pas sans effet sur les courants de dépolariation. Nous pensons qu'elle est responsable de la cinétique plus faible des courants de dépolariation observée dans iPPc aux temps courts (20s-200s).

Dans le cas de iPPc6%, le comportement est différent: nous obtenons des densités de courant plus importantes, dépendantes de la température et du champ. La cinétique est plus faible comparée à iPPc et iPP. La dépendance en température peut s'expliquer principalement par l'énergie d'activation importante (1.82eV) des phénomènes de relaxation observés en spectroscopie diélectrique. A fort champ, la réponse n'est plus linéaire en champ, donc les processus de polarisation ne sont plus les seuls à régir les courants transitoires. C'est pour cela que nous considérons dans ce qui suit les courants de conduction.

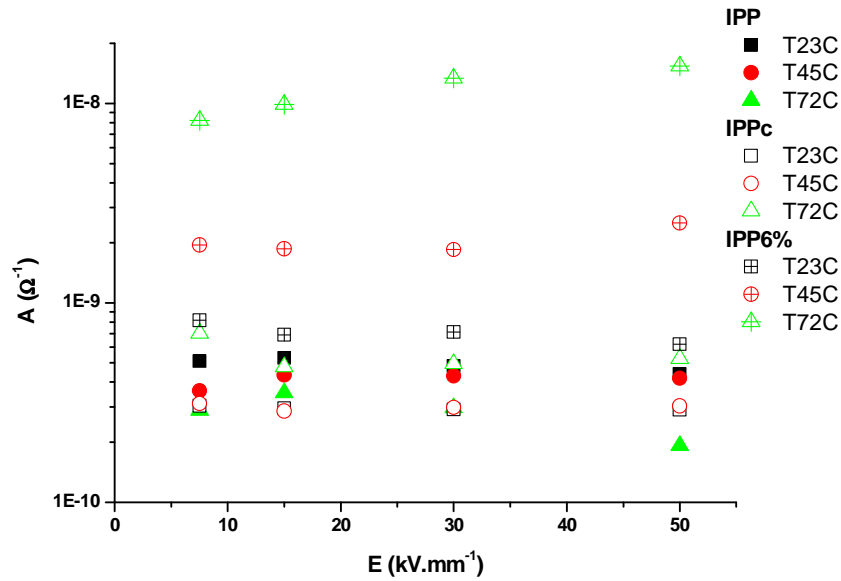


Figure 2-4 : Valeurs du facteur A de la loi de puissance utilisée pour caractériser les densités de courants normalisées

2.3 Courant de conduction

Au cours de la charge, les courants transitoires présentent approximativement les mêmes formes que les courants de décharge, la différence principale est attendue aux temps longs car alors les courants de transport stationnaires deviennent majoritaires par rapport aux transitoires. Le modèle le plus simple consiste à considérer des courants transitoires de charge et de décharge images l'un de l'autre et un courant additionnel de transport constant⁷.

Nous avons tracé la somme des 2 courants afin d'évaluer ce que nous appellerons le « courant de transport ». La Figure 2-5 montre les résultats obtenus pour iPP, iPPc, iPPc6% à 72°C. Cette gamme de températures nous intéresse plus particulièrement pour notre étude car nous avons déjà

⁷ L'hypothèse néglige l'accumulation potentielle de charges modifiant l'injection des porteurs et le courant de transport. De plus, elle néglige une contribution au courant transitoire de décharge due à la relaxation de la charge d'espace.

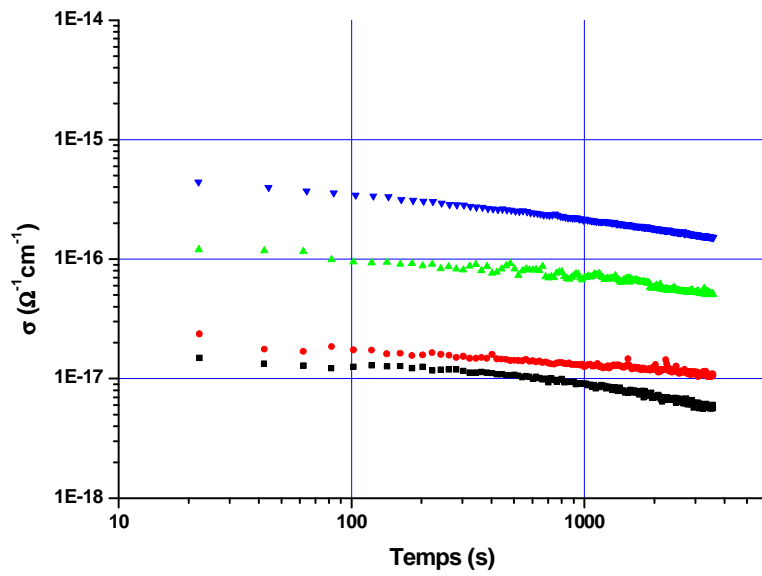
constaté que c'est à 72°C que les processus de relaxation ne suffisent pas à expliquer les courants mesurés. Nous constatons que les conductivités de tous les matériaux ne sont pas linéaires avec le champ électrique.

La Figure 2-5.a montre que pour iPP le courant de transport n'est pas constant dans le temps et est non linéaire en fonction du champ électrique. En revanche, le courant de dépolarisation, est proportionnel au champ électrique jusqu'à 30kV/mm. Donc, si un seul mécanisme est à l'origine des courants de charge et décharge il doit être fortement dissymétrique entre la charge et la décharge et fortement dépendant du champ. L'alternative est de considérer un mécanisme fournissant des courants de déplacement (par exemple la polarisation dipolaire) qui contribue au courant transitoire et un mécanisme induisant un courant de transport dépendant du champ et du temps.

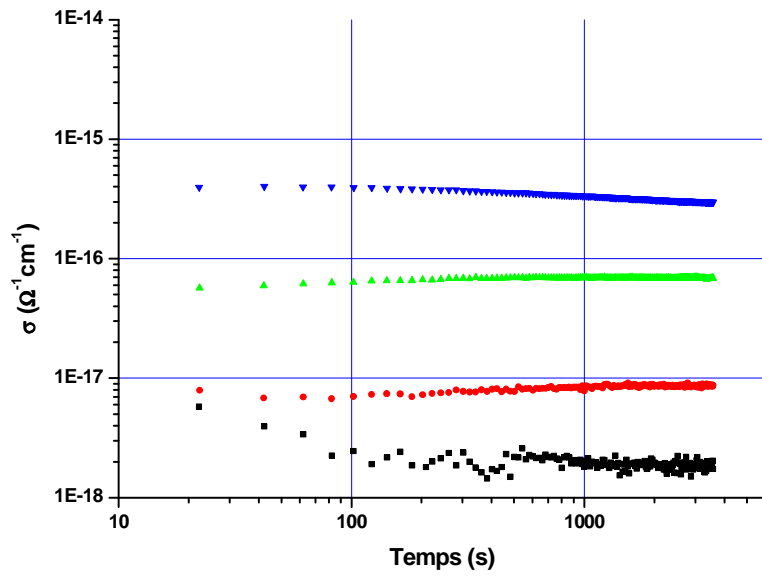
En comparant les amplitudes du courant transitoire et du courant de transport de iPPc (Figure 2-3d, Figure 2-5b.), nous constatons qu'à 72°C, le courant de dépolarisation est très inférieur au courant de transport (excepté à faible champ). Ceci est aussi constaté sur les autres matériaux. Donc les diminutions observées sur les courants de transports de iPP sont bien « réelles » et ne sont pas dues à une surestimation des courants transitoires de décharge. Cette diminution est plus faible pour les matériaux compatibilisés comparée à celle mesurée sur iPP.

Le nombre limité de valeurs de champ électrique, et la dépendance temporelle de la conductivité font qu'il est difficile d'identifier le mécanisme de conduction en utilisant un graphique I(E). Cependant, il a été montré que les mécanismes principaux de conduction dans le polypropylène sont la conduction ionique et la conduction par saut. La greffe de l'anhydride maléique est une modification chimique importante des chaînes de polymères. Selon la quantité introduite elle peut soit diminuer la conductivité (<5% en masse), MA joue alors le rôle de piège, soit l'augmenter pour des quantités supérieures à 5% en masse ; MA est alors une source de porteurs ioniques [64]. Dans nos matériaux la quantité d'anhydride maléique est faible et jouerait le rôle de piège. Cette hypothèse se vérifie car à faible champ (7.5kV/mm) la conductivité de iPPc est inférieure à celle de iPP. Les modifications chimiques apportent souvent des pièges profonds (désordre chimique) contrairement aux pièges physiques (désordre conformationnel) qui apportent des pièges peu profonds. Les sites profonds participent peu au transport de charges et ont tendance à diminuer le nombre de porteurs mobiles. Leur présence explique la diminution de la conductivité dans iPPc. Le courant est limité par des pièges profonds.

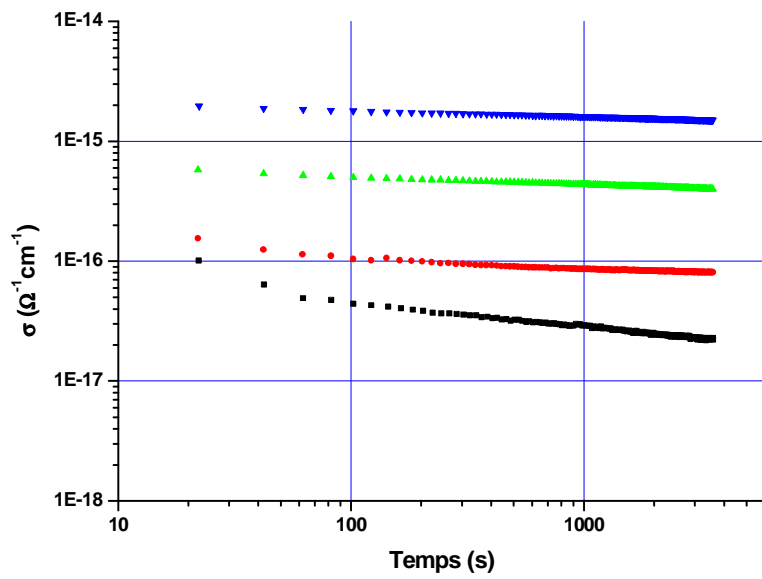
De plus, la conductivité est quasiment stationnaire dans iPPc. Ceci peut généralement s'expliquer par une diminution de la charge accumulée aux interfaces qui aurait dans le cas contraire tendance à limiter le courant d'injection.



(a) iPP



(b) iPPc



(c) iPPc6%

Figure 2-5 : Courant de transport mesuré à 72°C pour iPP, iPPc et iPPc6% à 7.5kV/mm (1), 15kV/mm, (.), 30kV/mm (7), 50kV/mm (B).

La diminution et les oscillations de la conductivité observées dans iPPc à 7.5kV/mm pendant les 500 premières secondes sont l'expression d'un phénomène transitoire. Il n'est observable qu'à faible champ et dans les matériaux compatibilisés. Il pourrait correspondre à la phase de mise à l'équilibre des phénomènes de piégeages et dépiégeages des porteurs de charge. A fort champ cette phase n'est pas observable. Les densités de porteurs injectés seraient supérieures par rapport aux nombres de pièges. L'efficacité des pièges à fort champ semble amoindrie puisque la diminution de conductivité entre iPP et iPPc est plus faible à champ élevé qu'à champ faible.

L'introduction d'argile augmente la conductivité de manière importante (environ 1 décade supplémentaire jusqu'à 30kV/mm). Ceci peut s'expliquer par l'introduction d'un matériau plus conducteur que la matrice semi-cristalline. Plusieurs théories ont été présentées pour expliquer cette modification de la conductivité électrique. Elle est parfois traitée en considérant une enveloppe quasi-conductrice à la surface des feuillets [66, 74] et des chemins conducteurs entre ces zones. Elle est aussi expliquée en considérant des mécanismes de conduction par saut assistée thermiquement [75].

La Figure 2-6 montre les densités de courant de conduction de sPPc20% enregistrées à 72°C. Comme dans le cas de matrice isotactique, une période transitoire très marquée sur environ 100s est observée, et ce quel que soit le champ. Les densités de courant sont plus faibles comparées à iPPc6%.

Pour interpréter ces résultats nous complétons l'étude avec les mesures de charges d'espace effectuées par Montanari et al. [75]. Ces mesures ont été réalisées en utilisant la méthode PEA (Pulsed Electro-Acoustic). Les données sont analysées de manière à exprimer la densité de charge accumulée en fonction du champ au bout d'une heure de polarisation et court-circuit de quelques secondes. La Figure 2-7 exprime en fonction du champ la quantité de charges stockées après 1h de polarisation. Elle apparaît moins dépendante du champ dans les nanocomposites, excepté pour sPPc20%. Ce phénomène d'accumulation peut expliquer les intensités relativement faibles (par limitation de l'injection et/ou remplissage des pièges) et les transitoires de conduction importants observés sur ce matériau.

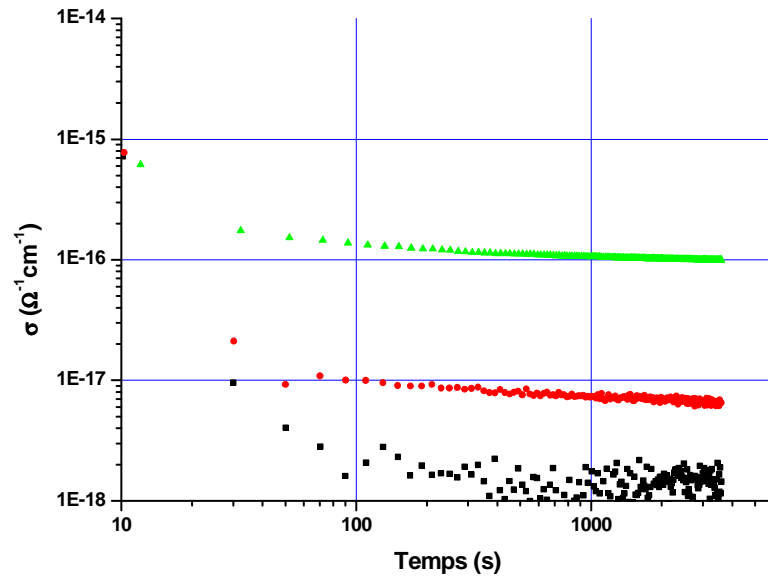
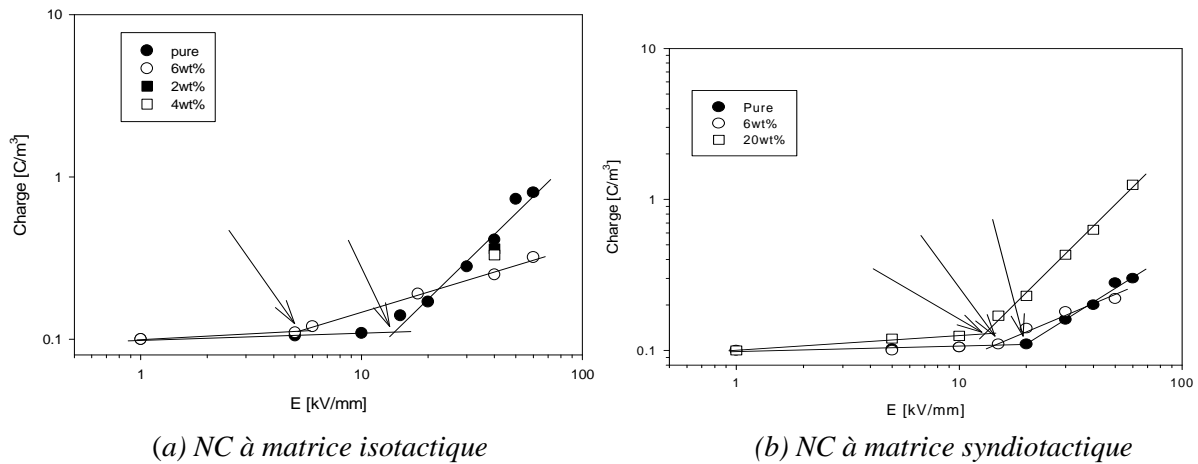


Figure 2-6 : : Courant de transport mesuré à 72°C pour sPPc20%, à 7.5kV/mm (!), 15kV/mm, (.), 30kV/mm (7)



(a) NC à matrice isotactique

(b) NC à matrice syndiotactique

Figure 2-7 : Caractéristiques des seuils de charge d'espace pour les divers NC (a) isotactiques (ici pure correspond à iPPc), (b) syndiotactiques. Le seuil de charge d'espace est indiqué par une flèche. Pour iPPc2% et iPPc4%, seules les valeurs obtenues à 40kV/mm sont reportées [75].

Les seuils d'électroluminescence, de charge d'espace et de changement de régime de conduction sont reportés dans le Tableau 2-2. Si nous considérons iPPc nous constatons que le seuil de courant correspond quasiment à celui de l'électroluminescence, et comparé à iPP ils sont tous 2 fortement impactés par la compatibilisation. Nous remarquons pour l'ensemble des matériaux une augmentation du seuil d'électroluminescence avec l'ajout d'argile. La conduction augmente aussi avec l'ajout de renforts, en considérant un courant de transport bipolaire et des charges piégées (comme le montre les seuils de charges d'espace), nous pouvons expliquer que les mécanismes de

recombinaison se produisent à plus faible champ dans les nanocomposites. Seul le faible seuil d'EL de iPPc est anormal en considérant ce raisonnement.

	E_{EL}	E_{SC}	E_{cur}
iPP	55	--	20
iPPc	42	15	43
iPPc6%	47	6	35
sPPc	50	20	30
sPPc6%	40	15	40
sPPc20%	37	14	50

Tableau 2-2 : Seuils (en kV/mm) d'électroluminescence (E_{EL}) (Chapitre III : Figure 3-4 et Figure 3-5), de charge d'espace E_{SC} (Figure 2-7) et de changement de régime de conduction (E_{cur}) (Figure 2-1).

3 Méthode d'inversion fréquence-temps par fenêtrage à pas variables

Nous avons mesuré les courants de décharge à des temps relativement longs. Si nous supposons que nos matériaux répondent linéairement alors c'est la valeur de la permittivité à basse fréquence qui va contrôler ces courants. Les mesures de spectroscopie diélectrique basse fréquence demandent beaucoup de temps et sont donc rarement réalisées. Pour nous affranchir de ce problème, nous allons dans un premier temps, estimer nos mesures de permittivité et de perte diélectrique grâce aux fonctions d'Havriliak-Negami (cf Chapitre I 3.3.3). Nous évaluerons ainsi la permittivité et les pertes diélectriques sur un domaine de fréquence étendu, de manière à caractériser la relaxation vers les basses fréquences. Nous estimerons également la dépendance en température de ces phénomènes de relaxation.

Ensuite, nous effectuerons l'inversion fréquence-temps pour comparer ces résultats à nos mesures de courants à temps longs obtenus aux diverses températures.

3.1 Estimation H.N.

Les calculs sont faits sur la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité. La Figure 3-1 et la Figure 3-2 expriment les ajustements réalisés pour iPPc6% et sPPc2% à 101°C et 73°C respectivement. L'ensemble des paramètres α , β , τ calculés pour ces 2 matériaux sont donnés dans le Tableau 3-1 et le Tableau 3-2.

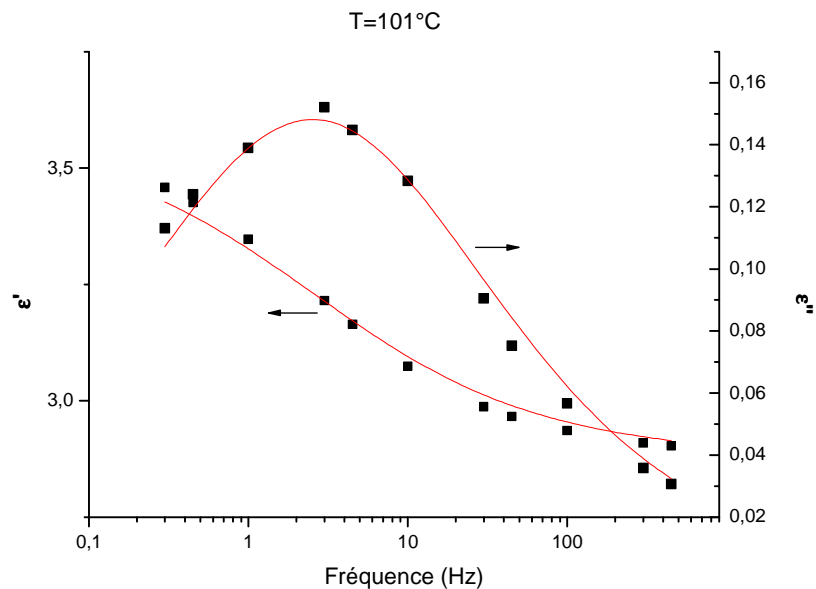


Figure 3-1 : Permittivités réelle et imaginaire mesurées (carrés) et ajustées par la fonction H.N.

pour iPPc6% à 101°C, $\alpha=0.51$, $\beta=1$, $\tau=0.006$, $\epsilon_{inf}=2.88$, $\epsilon_s=3.58$

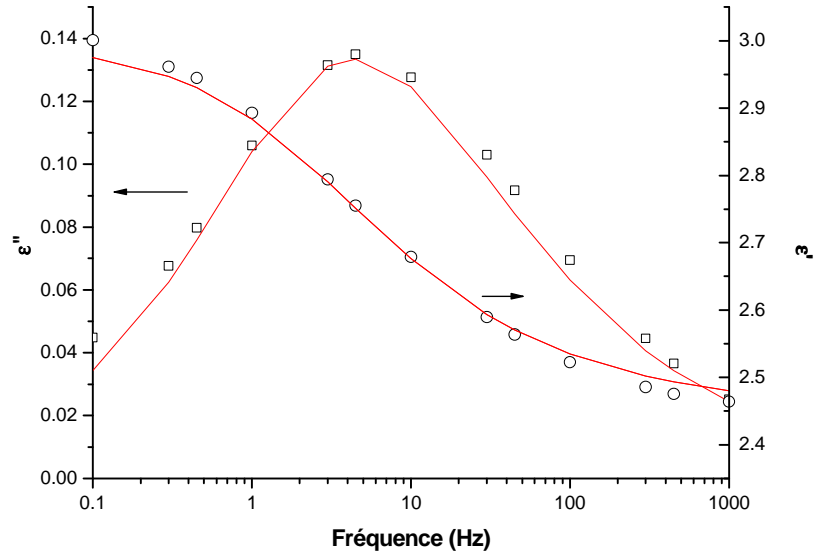


Figure 3-2 : Permittivités réelle et imaginaire mesurées (carrés) et ajustées par la fonction H.N. pour sPPc20% à 73°C, $\alpha=0.65$, $\beta=0.68$, $\tau=0.06122$, $\epsilon_{inf}=2.45$, $\epsilon_s=3$

	T=101°C	T=94°C	T=87°C	T=80°C	T=73°C	T=68°C	T=66°C	T=63°C
α	0.51	0.49	0.5	0.56	0.5	0.51	0.57	0.55
β	1	1	1	0.856	0.9	0.82	0.8	1
ϵ_{∞}	2.88	2.9	2.85	2.9	2.88	2.88	2.88	2.88
ϵ_s	3.58	3.6	3.65	3.61	4.08	4.01	4	3.96
τ (s)	0.06	0.192	0.6	1.45	5.47	12.9	18.3	31.3

Tableau 3-1 : Paramètres H.N. $\alpha, \beta, \tau, \epsilon_{\infty}, \epsilon_s$ évalués pour iPPc6% en fonction de la température

	T=96.5°C	T=83°C	T=73°C	T=68°C	T=57.5°C	T=52°C
α	0.64	0.65	0.65	0.65	0.55	0.58
β	0.71	0.67	0.68	0.72	0.85	0.88
ϵ_{∞}	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45
ϵ_s	3	3	3	3	3	3
τ (s)	0.00345	0.014	0.06	0.16	2.16	10.2

Tableau 3-2 : Paramètres H.N. $\alpha, \beta, \tau, \epsilon_{\infty}, \epsilon_s$ évalués pour sPPc20% en fonction de la température

3.2 Description de la méthode d'inversion

Nous souhaitons déterminer la réponse du courant de déplacement à un échelon de tension. Nous déterminons tout d'abord la fonction de réponse impulsionnelle.

A partir de la relation (Chapitre I, 3.25), nous écrivons en appliquant la transformée cosinus:

$$(1.2) \quad \Phi_p(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon' - \varepsilon_{\infty}}{\Delta\varepsilon} \cos(\omega t) d\omega$$

Ainsi nous pouvons calculer le courant de déplacement d'après (Chapitre I 3.20)

$$(1.3) \quad J^d(t) = \varepsilon_0 \left[\varepsilon_{\infty} \delta(t) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} (\varepsilon' - \varepsilon_{\infty}) \cos(\omega t) d\omega \right] E(t)$$

En introduisant la relation d'H.N.

$$(1.4) \quad \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon \frac{\cos \left(\beta \tan^{-1} \left(\frac{(\omega\tau)^{\alpha} \cos \left(\frac{\pi(1-\alpha)}{2} \right)}{1 + (\omega\tau)^{\alpha} \sin \left(\frac{\pi(1-\alpha)}{2} \right)} \right) \right)}{\left(1 + 2(\omega\tau)^{\alpha} \sin \left(\frac{\pi(1-\alpha)}{2} \right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \right)^{\beta/2}}$$

avec

$$(1.5) \quad g(\omega) = \frac{\cos \left(\beta \tan^{-1} \left(\frac{(\omega\tau)^{\alpha} \cos \left(\frac{\pi(1-\alpha)}{2} \right)}{1 + (\omega\tau)^{\alpha} \sin \left(\frac{\pi(1-\alpha)}{2} \right)} \right) \right)}{\left(1 + 2(\omega\tau)^{\alpha} \sin \left(\frac{\pi(1-\alpha)}{2} \right) + (\omega\tau)^{2\alpha} \right)^{\beta/2}}$$

Nous écrivons :

$$(1.6) \quad J^d(t) = \varepsilon_0 \left[\varepsilon_{\infty} \delta(t) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \Delta\varepsilon g(\omega) \cos(\omega t) d\omega \right] E(t)$$

$$(1.7) \quad J^d(t) = \varepsilon_0 \left[\varepsilon_{\infty} \delta(t) + 4 \int_0^{\infty} \Delta\varepsilon g(2\pi f) \cos(2\pi f t) df \right] E(t)$$

Pour calculer cette intégrale nous avons utilisé une méthode numérique. Ainsi nous définissons un domaine de calcul fréquentiel borné par une fréquence maximale (f_{\max}) et une fréquence minimale $f_{\min}=0$. Pour le calcul nous utilisons $N=2^n$ points. La fonction est échantillonnée avec N points, avec un pas $\Delta f=f_{\max}/(N-1)$. La notation suivante est utilisée :

$$g(2\pi f) = g(2\pi k \Delta f) = g(k)$$

Nous déterminons avec les paramètres α, β, τ la fonction g sur l'intervalle $[f_{\min} : f_{\max}]$

Nous construisons ensuite la fonction symétrique de g que nous concaténons à g de manière à obtenir le spectre déplié.

Nous avons $2N$ points pour le calcul de la transformée de Fourier. La transformée de Fourier discrète formelle s'écrit alors (partie réelle de la fonction FFT de Matlab):

$$(1.8) \quad G(j) = \frac{f_{\max}}{(2N-1)} \sum_{k=1}^{2n} g(k) \cos\left(\frac{2\pi}{N}(j+1)(k-1)\right)$$

La relation entre l'indice j et le temps se calcule en écrivant la relation :

$$(1.9) \quad \Delta T \Delta f = \frac{1}{2N}$$

d'où :

$$(1.10) \quad \Delta T = \frac{1}{2f_{\max}}$$

Nous calculons donc le courant : avec $t_j = j \Delta T$

$$(1.11) \quad J^d(t_j) = \epsilon_0 \left[\epsilon_{\infty} \delta(t_j) + \Delta \epsilon \Theta(t_j) \right] E(t_j)$$

Posons

$$(1.12) \quad \Theta(t_j) = 4 \frac{f_{\max}}{(2N-1)} \sum_{k=1}^n g(k) \cos\left(\frac{2\pi}{N}(j+1)(k-1)\right)$$

Le calcul doit être réalisé sur une large gamme de fréquences, variant sur plusieurs décades. Aussi, le calcul, qui nécessite ici un découpage en intervalles à pas constant sur la fréquence demande un très grand nombre de points si l'on veut obtenir une bonne précision même aux basses fréquences.

Pour pallier aux problèmes de temps de calcul, nous avons découpé le domaine de fréquence en plusieurs fenêtres, chacune possédant une résolution fréquentielle propre.

Pour cela nous avons choisi 4 domaines comportant 2^{20} points chacun défini par : $f_{\max} = 0.01\text{Hz}$, 0.1Hz , 1Hz et 10Hz . Ensuite, nous avons sélectionné pour chaque fenêtrage fréquentiel la gamme de temps pour laquelle celui-ci présente la meilleure résolution ΔT . Nous avons ensuite concaténé l'ensemble des résultats.

La Figure 3-3 exprime par exemple la fonction $\Theta(t)$ obtenue pour sPPc20% à 73°C.

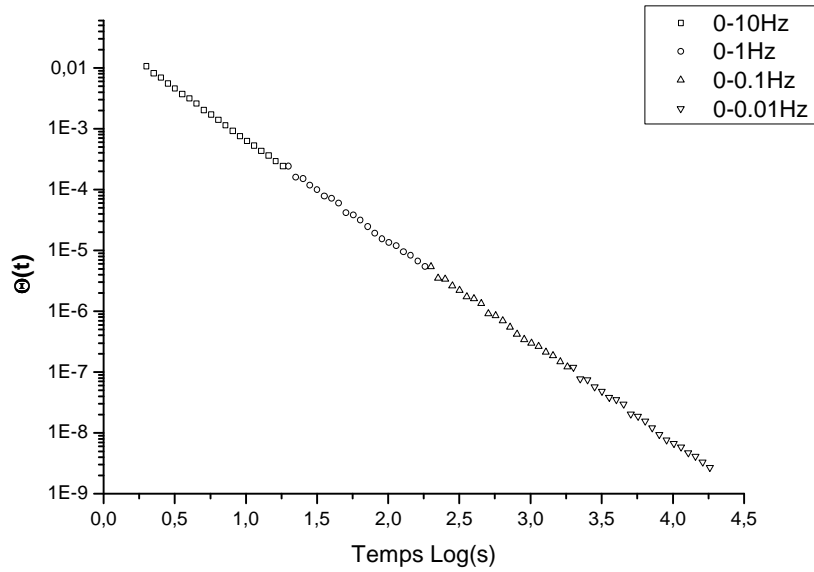


Figure 3-3 : Fonction $\Theta(t)$ calculée pour sPPc20% à 73°C

3.3 Dépendance en température des paramètres

Les données dans le domaine fréquentiel étant produites sous forme analytique, un ajustement de la dépendance en température des paramètres obtenus dans le domaine temps est nécessaire.

Les paramètres α, β ne présentent pas de dépendance claire vis-à-vis de la température. Nous les avons moyennés.

Nous connaissons l'évolution des temps de relaxation sur la plage de température [81°C : 100°C] pour iPPc6% et [58°C : 100°C] pour sPPc20%. Nous ne traiterons pas sPPc6% car la relaxation est trop faible pour être correctement évaluée.

Nous avons extrapolé les temps de relaxation grâce aux énergies d'activation données à la Figure 1-11 pour des températures inférieures à 81°C pour iPPc6% et inférieures à 58°C pour sPPc20%. Les paramètres utilisés pour cette extrapolation sont donnés dans le Tableau 3-3.

	iPPc6%	sPPc20%
α	0.52	0.62
β	0.92	0.75
E_a (eV)	1.82	2.66
$\Delta\epsilon$	0.93	0.55

Tableau 3-3 : Paramètres de la fonction de distribution utilisés dans les ajustements. E_a exprime la dépendance en température du temps de relaxation pour une loi d'Arrhenius.

3.4 Confrontation des mesures statiques et dynamiques

A partir de l'équation (1.11), nous calculons les densités de courant de déplacement normalisées au champ. Nous ne tenons pas compte ici du premier terme correspondant à la densité de courant instantanée car non détectée par notre dispositif de mesure.

De façon générale, les courants calculés et mesurés sont proches, d'un point de vue quantitatif comme qualitatif. Cela signifie donc que les phénomènes de relaxation observés dans les domaines temps et fréquence ont même origine et que les matériaux répondent linéairement.

La Figure 3-4 montre les résultats obtenus à 72°C pour iPPc6%. Nous constatons que pour les temps courts (inférieurs à 100s) la méthode fournit des densités de courant quantitativement comparables à celles mesurées en statique. A temps plus long, le courant calculé est inférieur à celui mesuré et est proche de la caractéristique enregistrée après une polarisation à 30kV/mm. Les mesures dynamiques ont été effectuées à champ faible ce qui signifie que le courant calculé aurait du être comparable à celui enregistré à 7.5kV/mm. A cette température le matériau répond de manière non linéaire et la méthode d'inversion n'est plus valide.

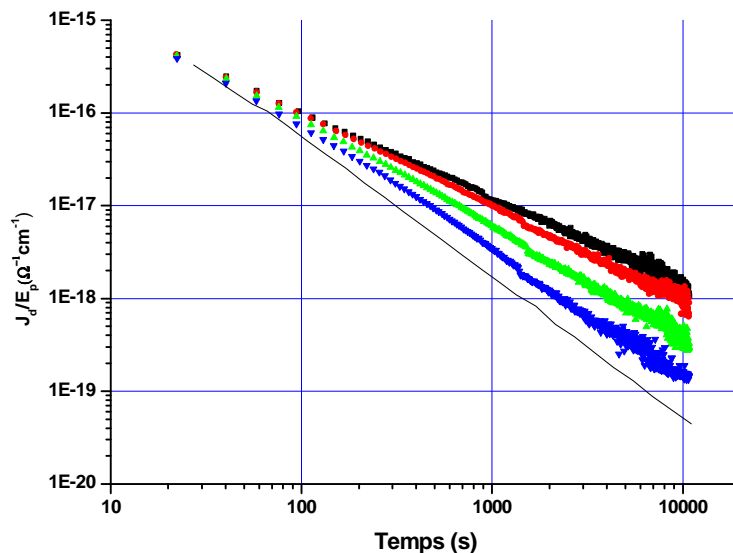


Figure 3-4 : Densités de courants de dépolarisation normalisées mesurées pour iPPc6% à 72°C (7.5kV/mm (\blacktriangle), 15kV/mm (\bullet), 30kV/mm (\blacktriangledown), 50kV/mm (\blacksquare)), et calculée avec les paramètres : $\alpha=0.52$ $\beta=0.92$ $\Delta\epsilon=0.93$ $\tau=7.53s$

La Figure 3-5 exprime pour iPPc6% les résultats obtenus à 45°C. Le courant suit la cinétique de dépolarisation mesurée sur tout le domaine temporel. Cela signifie que l'estimation des paramètres α, β et τ est correcte et que le matériau a répondu linéairement. Cependant le courant calculé est supérieur à celui mesuré. Cela peut signifier que nous avons surestimé la force de la relaxation.

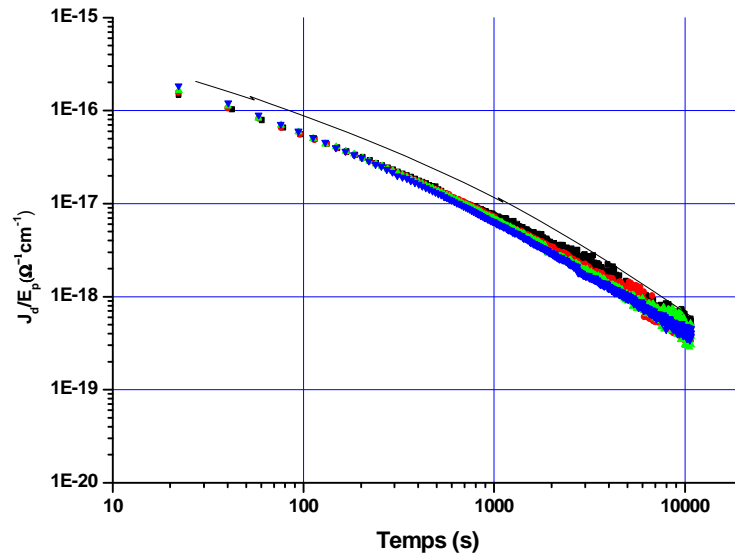


Figure 3-5 : Densités de courants de dépolarisation normalisées mesurées pour iPPc6% à 45 °C (7.5kV/mm (!), 15kV/mm (.), 30kV/mm(7), 50kV/mm (B)), et calculée avec les paramètres : $\alpha=0.52$ $\beta=0.92$ $\Delta\epsilon=0.93$ $\tau=1344s$

La Figure 3-6 montre la densité de courant calculée à 23°C pour iPPc6%. Nous constatons que sa cinétique est plus lente que celle mesurée en statique, ce qui est dû au fait que nous avons surestimé le temps de relaxation.

Cela montre les limites de l'extrapolation que nous avons effectuée. Les erreurs de mesure de températures effectuées lors des 2 types de mesure peuvent expliquer la différence dans les densités de courants obtenues. Cependant, un autre facteur à prendre en considération ici est l'extrapolation en température. Nous avons considéré des paramètres α et β indépendants de la température et une loi d'Arrhenius pour les temps de relaxation. Cette dernière implique des variations importantes de τ pour de faibles variations de température. On peut raisonnablement supposer que les paramètres α ou β varient peu en fonction de la température. En ce qui concerne le temps de relaxation, nous l'avons estimé à partir de données obtenues dans la gamme 80-100°C et extrapolé à 23°C et l'incertitude associée est nécessairement très importante.

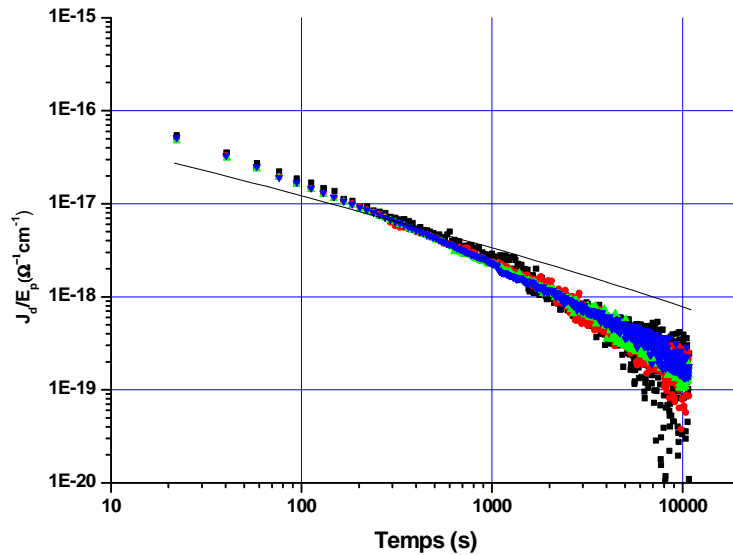


Figure 3-6 : Densités de courants de dépolarisation normalisées mesurées à 23°C pour iPPc6% (7.5kV/mm (!), 15kV/mm (.), 30kV/mm(7), 50kV/mm (B)), et calculée avec les paramètres : $\alpha=0.52$ $\beta=0.92$ $\Delta\epsilon=0.93$ $\tau=184739s$

La Figure 3-7 montre les résultats obtenus pour sPPc20% à 45°C (trait continu). Comme pour iPPc6%, la densité de courant calculée à temps court est qualitativement la même que celle mesurée. Puis aux temps plus longs, le courant devient faible. Nous avons sûrement sous-estimé le temps de relaxation. Ainsi nous avons effectué une autre inversion fréquence-temps en considérant un temps relaxation de 84s (traits pointillés). Avec cette correction relativement faible sur τ , on réconcilie les deux mesures.

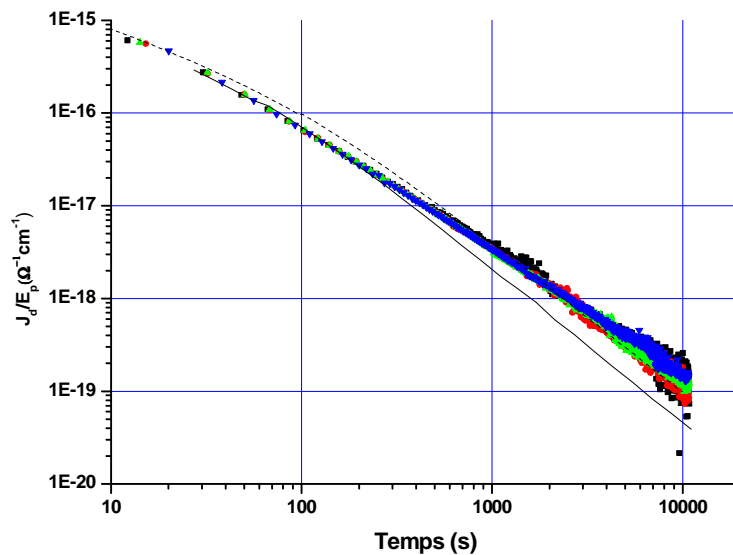


Figure 3-7 : Densités de courants de dépolarisation normalisées mesurées pour sPPc20% à 45°C (7.5kV/mm (!), 15kV/mm (.), 30kV/mm(7), 50kV/mm (B)), et calculées avec $\alpha=0.62$ $\beta=0.75$ $\Delta\epsilon=0.55$ $\tau=68.2s$ (trait plein) et $\alpha=0.58$ $\beta=0.88$ $\Delta\epsilon=0.7$ $\tau=84s$ (trait discontinu)

La Figure 3-8 montre la densité de courant calculée pour sPPc20% à 23°C (trait continu). La décroissance du courant est plus faible que celle mesurée, nous avons donc minoré le temps de relaxation. Nous avons alors considéré un temps de relaxation de 2905s, la décroissance du courant est alors plus fidèle à celle mesurée en statique.

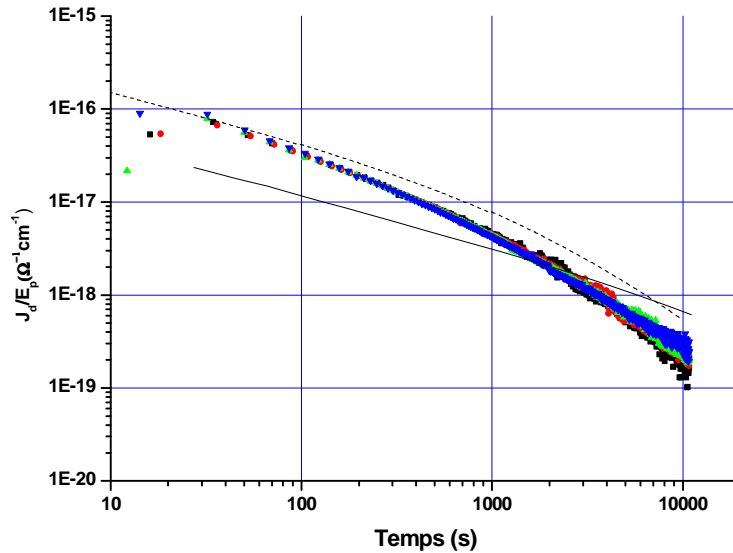


Figure 3-8 : Densités de courants de dépolarisation normalisées mesurées pour sPPc20% à 23°C (7.5kV/mm (!), 15kV/mm (.), 30kV/mm (7), 50kV/mm (B)), et calculées avec $\alpha=0.62$ $\beta=0.75$ $\Delta\epsilon=0.55$ $\tau=77818s$ (trait plein) et $\alpha=0.58$ $\beta=0.88$ $\Delta\epsilon=0.7$ $\tau=2905s$ (pointillés)

4 Conclusion

En conclusion nous pouvons résumer les résultats de mesures diélectriques de la façon suivante :

- Un phénomène de relaxation de faible intensité apparaît lors de la greffe de l'anhydride maléique sur les chaînes de PP. Il dépend vraisemblablement de l'environnement local de ces groupements.
- Cette relaxation ne modifie pas l'intensité des courants mesurés mais a pour conséquence de diminuer la cinétique de dépolarisation.
- Il apparaît un phénomène de relaxation localisé vers les hautes fréquences et les hautes températures, dont l'amplitude dépend directement de la concentration en argile. La force de la relaxation est relativement importante et dépend de la matrice mais ne suit pas ses variations de mobilités moléculaires. La position en température de la relaxation dépend fortement de la nature de la matrice.
- Il est attribué à une relaxation de type Maxwell-Wagner –Sillars
- Nous avons observé une diminution de la permittivité pour iPPc2% qui est due au confinement des chaînes de PP par les feuillets d'argile d'après la littérature.
- La compatibilisation introduit des pièges profonds qui rendent la conductivité électrique stationnaire et la réduisent à faible champ.
- L'ajout d'argile augmente la conductivité électrique du matériau.
- Elle n'est pas linéaire en fonction du champ électrique.
- A 72°C les mécanismes de relaxation ne sont plus les seuls à contrôler les courants transitoires dans iPPc6% et sPPc20%.
- Les courants de conduction dépendent du temps (sauf pour iPPc) et ne sont pas constants à temps court. Il y a un temps de mise à l'équilibre. C'est la mise en évidence d'un courant de conduction transitoire.
- Dans les NC la quantité de charges stockées est moins dépendante du champ électrique appliqué (sauf sPPc20%) que dans PP.
- Nous avons développé une méthode d'inversion fréquence-temps qui permet d'évaluer la contribution des courants de relaxation dipolaire sur les courants mesurés et de montrer que les phénomènes de relaxations dans les domaines temps et fréquence ont même origine.

CONCLUSION GENERALE

Les nanocomposites représentent une voie d'avenir pour l'amélioration des performances des matériaux. Ceci a été démontré pour ce qui concerne la tenue thermomécanique par exemple. De ce seul point de vue, ils représentent donc un intérêt pour leur utilisation dans des systèmes électriques où outre l'isolation électrique, des performances mécaniques et de tenue en température sont exigées. Cependant, l'expérience acquise sur les microcomposites montre qu'une diminution des performances telle que la tenue diélectrique se produit lorsque des renforts de taille micrométrique sont introduits dans un polymère. En l'état actuel des connaissances, on n'a pas de modèle précis sur ce comportement ni d'ailleurs sur les paramètres structuraux déterminants la tenue diélectrique des isolants organiques homogènes. Il est donc difficile de justifier autrement que par l'expérience qu'un changement d'échelle dans la taille des renforts peut représenter une voie d'avenir. De façon générale, les propriétés électriques (conduction, pertes diélectriques, accumulation de charges...) de matériaux hétérogènes sont extrêmement complexes et difficilement prédictibles. Une caractérisation de ces matériaux du point de vue de leurs propriétés électriques au sens large est donc nécessaire pour définir les champs d'application que l'on peut envisager et les voies d'amélioration qui sont souhaitables.

Ce travail de thèse contribue à ces objectifs en s'attachant à améliorer la compréhension des propriétés électriques de cette nouvelle classe de matériaux. Pour cela, nous avons considéré des nanocomposites polypropylène/argile, qui, historiquement constituent l'une des premières classes de nanocomposites synthétisés et caractérisés en tant que tel, et pour lesquels on dispose donc aujourd'hui d'un certain recul sur les relations procédés/microstructure. Ces matériaux ont été caractérisés du point de vue de leurs propriétés optiques et diélectriques avec comme variables le caractère iso- ou syndio-tactique de la matrice, la teneur en argile et l'impact de la compatibilisation. Les résultats obtenus sont résumés ci-dessous.

Propriétés optiques

L'influence de la compatibilisation sur les propriétés optiques a été considérée en se focalisant principalement sur le cas du PP isotactique. Nous avons montré que la greffe de l'anhydride maléique modifie de façon critique les mécanismes d'absorption et d'émission de lumière à 25°C et à basse température. Une bande d'absorption entre 250 et 375nm apparaît ainsi qu'un large épaulement entre 290 et 310nm dans les matériaux compatibilisés. Il nous a semblé naturel d'associer cette bande d'absorption aux nouvelles émissions optiques observées après compatibilisation (émission à 450nm / excitation à 290 nm).

L'origine des nouvelles bandes d'absorption et d'émission peut être l'agent compatibilisant ou une oxydation prononcée du matériau liée au procédé de compatibilisation. En effet le greffage de l'acide maléique revient à introduire un groupe latéral ou une terminaison de chaîne oxydée. La

signature de cette émission renforce l'idée qu'elle puise son origine dans des processus de dégradation ou d'oxydation des chaînes de PP car une émission à température ambiante a déjà été observée dans la région 450-500nm sur du PP oxydé. Ce traitement implique donc une modification importante des transitions électroniques radiatives et non radiatives et traduit l'existence de multiples centres émissifs. L'anhydride maléique constitue très probablement l'un de ces centres. Ces nouveaux modes de relaxation deviennent préférentiels par rapport à ceux impliquant les composés émissifs de la fluorescence naturelle du polypropène.

La phosphorescence du polypropylène est elle aussi modifiée par l'étape de compatibilisation. Ces modifications pourraient être dues à une plus faible probabilité de passage inter-système pour les espèces associées à la compatibilisation. Elles vont impliquer un décalage vers le bleu au cours du temps, une baisse d'intensité, un léger élargissement du spectre. La compatibilisation modifie aussi de manière importante la transition secondaire γ (20°C de différence entre iPP et iPPc), ce qui explique des comportements très différents de la photoluminescence en fonction de la température.

En ce qui concerne le rôle de l'argile, nous avons montré que les renforts augmentent le caractère diffusif de la matrice pour des longueurs d'onde comprises entre 440 et 600nm.

L'action de l'argile s'est toujours avérée plus délicate à interpréter car les matériaux ont présenté des comportements différents à faible (2-6%) et à fort (20%) taux de renfort. Ainsi l'argile tend à renforcer l'absorption sur la gamme 250-350nm et ceci est particulièrement vrai pour des taux de renforts importants (20%). A cette concentration, nous avons conclu que le caractère absorbant de l'argile est responsable de la forte émission de lumière mesurée.

Pour des taux de renforts plus faibles, nous avons observé un comportement émissif différent : les intensités des émissions (338nm et 465nm) diminuent avec l'ajout d'argile. Ainsi, elles sont maximales avec seulement 2% de renfort.

Ce phénomène peut provenir d'un effet lié à la très bonne dispersion des charges dans la matrice. Le confinement induit par les feuillets pourrait améliorer les probabilités de passage inter-système et ainsi intensifier l'émission phosphorescente. Ceci peut nous laisser imaginer que cette meilleure exfoliation est à l'origine de cette émission plus importante autour de 450nm.

Par ailleurs, nous constatons qu'en présence d'argile il y a de nombreux centres qui émettent : en excitant à 340nm l'émission privilégiée est située à 503nm (iPPc6%), en excitant à 320, c'est le site émettant à 485nm (iPPc2%) qui est préférentiel. Elle ne semble pas pour autant rajouter de composantes émissives supplémentaires mais certaines transitions électroniques vont devenir prépondérantes. Son action modifie probablement le peuplement électronique des niveaux impliqués dans ces transitions.

Avec l'ajout d'argile il y a une réduction globale de la dépendance en température de la photoluminescence ente 10°C et -40°C. Nous avons déduit que l'argile rigidifie le matériau et diminue le quenching de l'émission lumineuse.

Les mesures de luminescence issue de recombinaisons radiatives de charges montrent qu'il n'y pas de centre de recombinaison optique additionnels après compatibilisation ou addition de renforts. Cependant, lors de l'ajout d'argile nous avons observé des tendances différentes sur l'intensité de l'émission. Dans le cas de la matrice isotactique, nous avons observé une faible diminution de l'intensité qui suggère une diminution de la densité de porteurs piégés. Pour la matrice syndiotactique, nous avons mesuré le comportement contraire, qui pourrait être attribué à une augmentation du nombre de paires électrons-trous piégés.

Propriétés Electriques

Les méthodes de spectroscopie diélectrique montrent la présence de phénomènes de relaxation dans les matériaux greffés avec MA (0°C à 5Hz) ou possédant de l'argile (65°C ou 100°C à 1Hz, selon la matrice). Ceci montre l'influence importante de l'environnement et des distributions de groupements MA sur le comportement diélectrique. Les modifications de la mobilité globale des chaînes de polymères (transition β), la présence d'argile contribuent à un réarrangement du milieu vu des groupements anhydrides et donc à de nouvelles mobilités. La relaxation secondaire des groupements MA n'apparaît que parce que la mobilité de la matrice fournit un environnement favorable.

Dans les matériaux chargés avec de l'argile, plus la concentration est importante, plus les pertes augmentent dans la région des basses fréquences (0.1Hz-1kHz). Cependant, elles ne sont pas directement proportionnelles au taux d'argile.

La comparaison des permittivités a montré que pour de faibles concentrations en renfort (2%), la partie réelle diminue. Ce phénomène a été attribué à une conséquence de l'exfoliation des renforts nanométriques. Elle serait provoquée par une restriction des mouvements des chaînes de polymères due au confinement induit par les renforts. Ceci monte encore une fois l'importance de l'environnement des chaînes de polymères sur les phénomènes de relaxation. L'origine de ce phénomène n'est pas complètement élucidée, cependant nous avons montré que selon les deux types de matrices la force et les domaines de température et de fréquence de la relaxation ne sont pas identiques. Pour sPPc20%, un changement dans l'énergie d'activation du phénomène s'effectue autour de 75°C, ce qui laisse penser que l'environnement induit par les chaînes de polymères a une fois de plus un rôle puisqu'il s'agit du domaine de la relaxation α observée en analyse mécanique dynamique (75°C à 3Hz). Ce changement dans l'énergie d'activation serait alors dû à des mouvements de chaînes modifiant l'environnement des espèces ioniques relaxantes.

La distribution des renforts joue un rôle sur ce phénomène de relaxation, qui a été attribué à une polarisation Maxwell-Wagner-Sillars. Elle serait ici causée par un blocage partiel sur des distances meso-scopiques de porteurs ioniques sur les interfaces des feuillets. Ceci induit une séparation des

charges qui implique une contribution significative à la polarisation de l'échantillon. Elle se produit à basse fréquence car, dans ce processus, la conductivité ionique doit être effective.

Nous avons ensuite étudié l'impact des processus de relaxation décrit ci-dessus sur *les courants de polarisation et de conduction*.

La greffe de MA joue un rôle important sur les deux contributions aux courants mesurés, car elle constitue une modification chimique majeure des chaînes de polymères. Selon la quantité introduite elle peut soit diminuer la conductivité (<5% en masse), MA joue alors le rôle de piège, soit l'augmenter pour des quantités supérieures à 5% en masse ; MA est alors une source de porteurs ioniques. Dans nos matériaux la quantité d'anhydride maléique est faible et jouerait le rôle de piège.

Cependant bien que la relaxation observée dans le PP compatibilisé soit faible elle n'est pas sans effet sur les courants de dépolarisation. Indépendamment de la valeur du champ, MA introduit une modification de la cinétique de dépolarisation entre 20 et 200s, qui est susceptible d'être l'expression des phénomènes de relaxation diélectrique décrits plus haut.

Dans les nanocomposites, nous obtenons des densités de courant plus importantes, dépendantes de la température et du champ. Nous avons montré, grâce au développement d'un outil mathématique de conversion fréquence-temps et à la confrontation des mesures statiques et dynamiques, que les courants transitoires mesurés et le phénomène de relaxation étaient l'expression des mêmes processus physiques.

La dépendance en température des densités de courants s'explique principalement par l'énergie d'activation importante (1.82eV) des phénomènes de relaxation observés en spectroscopie diélectrique.

Les limites de la méthode développée s'expriment à haute température où le matériau répond de manière non linéaire.

Pour expliquer nos résultats nous avons considéré l'existence d'un mécanisme fournissant des courants de déplacement (par exemple la polarisation dipolaire) qui contribue au courant transitoire et un mécanisme induisant un courant de transport dépendant du champ et du temps. Nous avons observé dans iPPc une phase de mise à l'équilibre des phénomènes de piégeage et dépiégeage des porteurs de charge. A fort champ cette phase n'est pas observable. Les densités de porteurs injectés seraient supérieures par rapport au nombre de pièges. L'efficacité des pièges à fort champ semble amoindrie puisque la diminution de conductivité entre iPP et iPPc est plus faible à champ élevé qu'à champ faible.

L'introduction d'argile augmente la conductivité de manière importante (environ 1 décade supplémentaire jusqu'à 30kV/mm). Ceci peut s'expliquer par l'introduction d'un matériau plus conducteur que la matrice semi-cristalline. Plusieurs théories ont été présentées pour expliquer cette modification de la conductivité électrique. Elle est parfois traitée en considérant une

enveloppe quasi-conductrice à la surface des feuillets et des chemins conducteurs entre ces zones. Elle est aussi expliquée en considérant des mécanismes de conduction par saut assistée thermiquement.

Développements

Pour conclure cette étude et en se repositionnant dans les enjeux technologiques, nous identifions les perspectives suivantes :

Les composites à renforts nanométriques présentent un intérêt potentiel pour des applications en Génie Electrique, compte tenu de leurs performances en terme de stabilité thermomécanique et thermique et de champ de rupture par exemple. Cependant des phénomènes de pertes diélectriques supplémentaires par rapport à ceux de la matrice pure apparaissent, ce qui peut rendre rédhibitoire l'application de tels matériaux dans certaines applications.

Ces pertes ont été associées à des phénomènes de relaxations d'espèces ioniques aux interfaces, dans lesquels le rôle des interactions entre feuillets, ions, cristallites et chaînes de polymères n'est pas complètement élucidé et pour lesquels des études complémentaires sur des modèles plus simples de nanocomposites seraient nécessaires. Cela touche à la fois à la nature des renforts et à l'étape de compatibilisation:

-Pour identifier ces mécanismes, il faudrait travailler avec des renforts plus "neutres" vis-à-vis des impuretés ioniques, comme des nanoparticules de silice, ou au contraire introduire intentionnellement des espèces ioniques dans une matrice pure.

-La compatibilisation est une étape chimique importante mais qui s'éloigne fortement des procédés de synthèse et de mise en oeuvre utilisés dans l'industrie des isolants électriques (câbles en particulier). Nous avons vu que l'introduction de MA modifie de manière importante les propriétés électriques et optiques. Pour étudier l'impact de la dispersion et du renfort il faudrait considérer une matrice compatible avec le renfort, garantissant une dispersion homogène et introduisant moins de résidus que ne le font les procédés de compatibilisation par de l'anhydride maléique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Renard, « Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère », Hermès Sciences Publications, Cachan, 2005
- [2] J.M. Berthelot, « Matériaux composites, comportement et analyse des structures », Edition TEC & DOC, Cachan, 1999
- [3] M. Wautelet et coll., « Les nanotechnologies », Edition Dunod, Paris, 2003
- [4] T.J. Lewis, « Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level », IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., 11, pp 739-753, 2004
- [5] L. Boudou, « Influence des paramètres de mise en œuvre sur la morphologie et la conductivité électrique d'un polyéthylène destiné à la fabrication des câbles », Thèse, Laboratoire de Génie Electrique, Université Paul Sabatier Toulouse, 2001
- [6] Liste des termes, expressions et définitions adoptés et publiés au Journal officiel de la République française, vocabulaire des polymères, J.O., 01 mars 2002
- [7] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, « One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid », J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 31, pp 1755-1758, 1993
- [8] R. Krishnamoorti, R. A. Vaia, E. P. Giannelis, « Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites », Chem. Mater., 8, pp 1728-1734, 1996
- [9] C. Zilg, R. Mülhaupt, J. Finter, « Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates », Macromol. Chem. Phys., 200, pp 661–670, 1999
- [10] P. Reichert, H. Nitz, S. Klinke, R. Brandsch, R. Thomann, R. Mülhaupt, « Poly(propylene) / organoclay nanocomposite formation: influence of compatibilizer functionality and organoclay modification », Macromol. Mater. Engg., 275, pp 8-17, 2000
- [11] F. Perrin-Sarazzin, M.T. Ton-That, M.N. Bureau, J. Denault, « Micro- and nano- structure in polypropylene/clay nanocomposites », Polymer, 46, pp 11624-11634, 2005
- [12] A. Vermogen, K. Masenelli-Varlot, R. Séguéla, J. Duchet-Rumeau, S. Boucard, P. Prele, « Evaluation of the structure and dispersion in polymer-layered silicate nanocomposites », Macromolecules, 38, pp 9661-9669, 2005
- [13] R.A. Vaia, R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis, « Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates », Chem. Mater., 6, pp 1017-1022, 1994
- [14] G. Lagaly, « Interaction of alkylamines with different types of layered compounds », Solid State Ionics, 22, pp 43-51, 1986
- [15] S.H.P. Bettini, J.A.M. Agnelli, « Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion », J. Appl. Polym. Sci., 85, pp 2706-2717, 2002

- [16] S. Boucard, « Développement de formulations polyoléfiniques / silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre », Thèse, INSA Lyon, 2004
- [17] P.H. Nam, P. Maiti, M. Okamoto, T. Kotako, T. Nakayama, M. Takada, M. Ohshima, A. Usuki, N. Hasegawa, H. Okamoto, « Foam processing and cellular structure of polypropylene clay/nanocomposites », *Polym. Engg. Sci.*, 42, pp 1907-1918, 2002
- [18] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, « Preparation and mechanical properties of polypropylene/clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer », *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, pp 87-92, 1998
- [19] Z. Wang, T.J. Pinnavaia, « Hybrid organic-inorganic nanocomposites : exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer », *Chem. Mater.*, 10, pp 1820-1826, 1998
- [20] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, « Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid », *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 31, pp 2493-2498, 1993
- [21] G. Gorrasi, L. Tammaro, M. Tortora, V. Vittoria, D. Kaempfer, P. Reichert, R. Mülhaupt, « Transport properties of organic vapors in nanocomposites of layered silicate and syndiotactic polypropylene », *Polymer*, 44, pp 3679-3685, 2003
- [22] G. Gorrasi, L. Tammaro, M. Tortora, V. Vittoria, D. Kaempfer, P. Reichert, R. Mülhaupt, « Transport properties of organic vapors in nanocomposites of isotactic polypropylene », *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 41, pp 1798-1805, 2003
- [23] J.G. Doh, I. Cho, « Synthesis and properties of polystyrene organoammonium montmorillonite hybrid », *Polymer Bull.*, 41, pp 511-518, 1998
- [24] M. Zanetti, G. Camino, P. Reichert, R. Mülhaupt, « Thermal behaviour of polypropylene layered silicate nanocomposites », *Macromol. Rapid Commun.*, 22, pp 176-180, 2001
- [25] J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E.P. Gannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S.H. Phillips, « Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites: polypropylene and polystyrene nanocomposites », *Chem. Mater.*, 12, pp 1866-1873, 2000
- [26] T. Kashiwagi, R.H. Harris Jr, X. Zhang, R.M. Briber, B.H. Cipriano, S.R. Raghavan, W.H. Awad, J.R. Shields, « Flame retardant mechanism of polyamide 6-clay nanocomposites », *Polymer*, 45, pp 881- 891, 2004
- [27] H. Qin, S. Zhang, C. Zhao, G. Hu, M. Yang, « Flame retardant mechanism of polymer/clay nanocomposites based on polypropylene », *Polymer*, 46, pp 8386-8395, 2005
- [28] G. Tardieu, « Apport des mesures de luminescence à la compréhension du piégeage et du transport dans les isolants synthétiques », Thèse Laboratoire de Génie Electrique, Université Paul Sabatier Toulouse, 2003
- [29] C. Laurent, F. Massines, C. Mayoux, « Optical Emission due to space charge effects in electrically stressed polymers », *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 4, pp 585-603, 1997

- [30] F. Massines, P. Tiemblo, G. Teyssedre, C. Laurent, « On the nature of the luminescence emitted by a polypropylene film after interaction with a cold plasma at low temperature », *J. Appl. Phys.*, 81, pp 937-943, 1997
- [31] J.M. Haudin, « Optical studies of polymer morphology », dans "Optical properties of polymers", édité par G.H. Meeten, Elsevier, London, pp 195-196, 1986
- [32] T.L. Roush, « Near infrared (0.67-4.7 μ m) optical constants estimated for montmorillonite », *Icarus*, 179, pp 259-264, 2005
- [33] F. Kremer, A. Schönhals, « Broadband Dielectric Spectroscopy », Springer Verlag, Berlin, 2002
- [34] G. Teyssedre, C. Laurent, « Charge transport modeling in insulating polymers: from molecular to macroscopic scale », *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 12, pp 857-875, 2005
- [35] A.K. Jonscher, « Dielectric relaxation in solids », Chelsea Dielectric, London, 1997
- [36] E. Tuncer, Y.V. Serdyuk, S.M. Gubanski, « Dielectric mixtures: electrical properties and modeling », *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 9, pp 809-828, 2002
- [37] A. Okada, M. Kawasumi, K. Toshio, K. Osami, « Synthesis and characterisation of a nylon 6-clay hybrid », *Polymer Preprints*, 1, pp 447-448, 1987
- [38] N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara, « Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent », *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, pp 573-581, 1997
- [39] K.A. Carrado, L.Q. Xu, « In situ synthesis of polymer-clay nanocomposites from silicate gels », *Chem. Mater.*, 10, pp 1440-1445, 1998
- [40] W.R. Krigbaum, I. Uematsu, « Heat and entropy of fusion of isotactic PP », *J. Polymer Sci. A*; 3, pp 767-776, 1965
- [41] J.C.M. Suarez, M.F.V. Marques, D.E.B.L. Lopes, J.D. Rego, « Fracture study of syndiotactic and isotactic PP », *Key Engg. Mater.*, 230-232, pp 255-258, 2002
- [42] X. Liu, Q. Wu, « PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation », *Polymer*, 42, pp 10013-10019, 2001
- [43] P. Svoboda, C. Zeng, H. Wang, L.J. Lee, D.L. Tomasko, « Morphology and mechanical properties of PP/organoclay nanocomposite », *J. Appl. Polym. Sci.*, 85, pp 1562-1570, 2002
- [44] P. Maiti, P.H. Nam, M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa, A. Usuki, « The effect of crystallization on the structure and morphology of polypropylene/clay nanocomposites », *Polym. Engg. Sci.*, 42, pp 1864-1871, 2002
- [45] J. Denault, T. Vu-Khanh, « Role of morphology and coupling agent in fracture performance of glass-filled polypropylene », *Polymer Composites*, 9, pp 360-367, 1988
- [46] D.H. Nguyen, « Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique », Thèse Laboratoire d'électrostatique et de matériaux diélectriques, Université J. Fourier, Grenoble, 2001

- [47] L. Zlatkevich, « Luminescence techniques in solid state polymer research », Marcel Dekker Inc., NY, USA, 1989
- [48] S. Morlat-Therias, B. Mailhot, D. Gonzales, J.L. Gardette, « Photooxidation of Polypropylene / montmorillonite nanocomposites. 1. Influence of nanoclay and compatibilizing agent », *Chem. Mater.*, 16, pp 377-383, 2004
- [49] S. Morlat-Therias, B. Mailhot, D. Gonzales; J.L. Gardette, « Photooxidation of Polypropylene / montmorillonite nanocomposites. 2. Interactions with antioxidants », *Chem. Mater.*, 17, pp 1072-1078, 2005
- [50] G. Bogoeva-Gaceva, B. Mangovska, E. Mäder, « Crystallization kinetics of maleic anhydride-modified iPP studied by POM », *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, pp 3107-3118, 2000
- [51] R. Nowacki, B. Monasse, E. Piorkowska, A. Galeski, J.M. Haudin, « Spherulite nucleation in isotactic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite under shear » *Polymer*, 45, pp 4877-4892, 2004
- [52] P.P.L. Jacques, R.C. Poller, « Fluorescence of polyolefins-2. Use of model compounds to identify fluorescent species in thermally degraded polymers », *Eur. Polymer J.*, 29, pp. 83-89, 1993
- [53] P. Tiemblo, J.M. Gomez-Elvira, G. Teyssedre, C. Laurent : « Degradative luminescent processes in atactic polypropylene - I. Chemiluminescence along the thermooxidation », *Polym. Degrad. Stab.*, 66, pp 41-47, 1999
- [54] P. Tiemblo, J.M. Gomez-Elvira, G. Teyssedre C. Laurent, « Degradative luminescent processes in atactic polypropylene - II. Chemiluminescence after a cold He plasma attack at -180°C », *Polym. Degrad. Stab.*, 68, pp 353-362, 2000
- [55] A.C. Somersall, E. Dan, J.E. Guillet, « Photochemistry of ketone polymers. XI. Phosphorescence as a probe of subgroup motion in polymers at low temperature », *Macromolecules*, 7, pp 233-244, 1974
- [56] J. Guisandez, P. Tiemblo, J.M. Gomez-Elvira, « Change of thermal and dynamic-mechanical behaviour of a metallocene isotactic polypropylene during low-temperature thermo-oxidation », *Polym. Degrad. Stab.*, 81, pp 543-553, 2005
- [57] W. Zhong, X. Qiao, K. Sun, G. Zhang, X. Chen, « The linear viscoelastic properties of copolypropylene-clay nanocomposites », *J. Appl. Polym. Sci.*, 99, pp 1523-1529, 2006
- [58] T. Corrales, C. Peinado, P. Bosch, F. Catalina, « Study of secondary relaxations of poly(ethylene terephthalate) by photoluminescence technique », *Polymer*, 45, pp 1545–1554, 2004
- [59] K. Wang, S. Liang, J. Deng, H. Yang, Q. Zhang, Q. Fu, X. Dong, D. Wang, C.C. Han, « The role of clay network on macromolecular chain mobility and relaxation in isotactic polypropylene/clay nanocomposites », *Polymer*, 47, pp 7131-7144, 2006

- [60] G. Teysse, C. Laurent, G.C. Montanari, F. Palmieri, A. See, L.A. Dissado, J.C. Fothergill, « Charge distribution and electroluminescence in cross-linked polyethylene under dc field », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34, pp 2830-2844, 2001
- [61] P. Tiemblo, J.M. Gomez-Elvira, G. Teysse, F. Massines, C. Laurent, « Effect of a cold helium plasma at 180°C on polyolefin films: I. Plasma induced luminescence features of polyethylene and polypropylene », *Polym. Degrad. Stab.*, 64, pp 59-66, 1999
- [62] P. Hedvig, « Dielectric spectroscopy of polymer », Appendix, pp 395, Budapest, Hongrie, 1977
- [63] M. Böhning, H. Goering, A. Fritz, K.-W. Brzezinka, G. Turkey, A. Schönhals, B. Schartel, « Dielectric study of molecular mobility in poly(propylene -graft- maleic anhydride)/clay nanocomposites », *Macromolecules*, 38, pp 2764-2774, 2005
- [64] T. Furukawa, H. Yuruzume, T. Kimura, S. Matsuura, « Dielectric investigation of polypropylene grafted with maleic anhydride », *Proc. 8th International Symposium on electrets*, pp 450-454, 1994
- [65] T. Imai, Y. Hirano, H. Irai, S. Kojima, T. Shimizu, « Preparation and properties of Epoxy-organically modified layered silicate nanocomposites », *Proc. IEEE ISEI*, pp 379-383, 2002
- [66] J. C. Fothergill, J. K. Nelson and M. Fu, « Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites Containing TiO₂, Al₂O₃ and ZnO Fillers », *Proc. IEEE-CEIDP*, pp 406-409, 2004
- [67] N. Fuse, M. Kozako, T. Tanaka, S. Murase and Y. Ohki, « Possible Mechanism of Superior Partial-discharge Resistance of Polyamide Nanocomposites », *Proc. IEEE-CEIDP*, pp 322-325, 2004
- [68] T. Tanaka, « Dielectric nanocomposites with insulating properties », *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 12, pp 914-928, 2005
- [69] J.K. Nelson, Y. Hu, « The impact of nanocomposites formulations on electrical voltage endurance », *Proc. IEEE-ICSD*, pp 739-753, 2004
- [70] J. Arranz-Andrés, J.L. Guevara, T. Velilla, R. Quijada, R. Benavente, E. Pérez, M.L. Cerrada, « Syndiotactic polypropylene and its copolymers with alpha-olefins. Effect of composition and length of comonomer », *Polymer*, 46, pp 12287-12297, 2005
- [71] G. Gorrassi, L. Guadagno, C. D'Aniello, C. Naddeo, G. Romano, V. Vittoria, « Recognition of the syndiotactic polypropylene polymorphs via dynamic-mechanical analysis », *Macromol. Symp.*, 2003, pp 285-294, 2003
- [72] L. Guadagno, L. D'Arienzo, V. Vittoria, « Structural organization of syndiotactic polypropylene films quenched at different temperatures », *J. Macromol. Sci. Phys.*, B39, pp 425-439, 2000
- [73] G.C. Montanari, A. Motori, A. Saccani, M. di Lorenzo del Casale, R. Schifani, L. Testa, F. Guastavino, G. Camino, « Dielectric spectroscopy analysis of EVA-silicate nanocomposite insulating materials », *Proc. IEEE-ISEIM*, pp 247- 250, 2005
- [74] M. Roy, C.W. Reed, R.K. MacCrone, L.S. Schadler, J.K. Nelson, R. Keefe, W. Zenger, « Evidence of the role of the interface in polyolefin nanocomposites », *Proc. IEEE-ISEIM*, pp 223-226, 2005

[75] G. C. Montanari, D. Fabiani, R. Mülhaupt, «Modification of electrical properties and performance of EVA and PP insulation through nanostructure by organophilic silicates », IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., 11, pp. 754-760, 2004

AUTHOR : Matthieu AMBID

TITLE : Evaluation of polypropylene / silicate nanocomposites for electrical insulation: Study of phenomena of polarization, conduction and optical properties.

SUMMARY :

This thesis focuses on polyolefin matrix nanocomposite. The goal is to provide an interpretation on their macroscopic properties. We studied electrical properties, optical and chemico-physical properties of composite materials based on iso- and syndiotactic polypropylene matrix and dispersions belong to the generic class of silicates. The means employed on measures dynamic dielectric analysis, current in the time domain, electroluminescence, photoluminescence and UV-visible spectroscopy. A method of time-frequency inversion was implemented : it allows to explain the transient currents observed from the frequency data and identify the regimes of field where nonlinear phenomena occur.

KEYWORDS :

Polypropylene, Silicate, Nanocomposite, Polarisation, Conduction, Dielectric spectroscopy, Luminescence, Time-Frequency Inversion.

AUTEUR : Matthieu AMBID

TITRE : Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l'isolation électrique : Etude des phénomènes de polarisation, de conduction et des propriétés optiques.

DIRECTEUR DE THESE : Dominique Mary et Gilbert Teyssède

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Université Paul Sabatier le 25 mai 2007

RESUME en français :

Ce travail de thèse porte sur des nanocomposites –NC- à matrice polyoléfine. Le but est d'apporter des éléments d'interprétation sur leurs propriétés macroscopiques. Nous avons étudié les propriétés électriques, optiques et physicochimiques de matériaux composites à base de matrices de polypropylène iso- et syndio-tactique; les dispersions appartiennent à la classe générique des silicates. Les moyens mis en œuvre concernent des mesures en analyse diélectrique dynamique, de courant dans le domaine temps, d'électroluminescence, de photoluminescence et de spectroscopie UV-visible. Une méthode d'inversion temps-fréquence a été mise en place : elle permet d'expliquer les transitoires de courants observés à partir des données fréquentielles et d'identifier les régimes de champ où des phénomènes non linéaires se produisent.

TITRE et résumé en anglais au recto de la dernière page

MOTS-CLES :

Polypropylène, Silicate, Nanocomposite, Polarisation, Conduction, Spectroscopie diélectrique, Luminescence, Inversion Temps-Fréquence.

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE :

Matériaux pour le génie électrique

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie, Université Paul Sabatier, Bat. 3R3
118, route de Narbonne – 31062 Toulouse Cedex 04