

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET THERMIQUES DES
COMPOSITES ÉPOXY/GPOSS/NOIR DE CARBONE

PAR
Eya ZRIBI

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE
LA MAÎTRISE EN GENIE ELECTRIQUE
M. Sc. A

MONTRÉAL, LE 9 AOÛT 2016

©Tous droits réservés, Eya Zribi, 2016

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur qui désire imprimer ou conserver sur un autre media une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

PRÉSENTATION DU JURY
CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ
PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Éric David, directeur de mémoire
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Michel Fréchette, codirecteur de mémoire
Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ)

M. Vincent Demers, président du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

Mme Martine Dubé, membre du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 1^{ER} AOÛT 2016

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je remercie Pr. Éric David et Dr. Michel Fréchette, respectivement directeur et codirecteur de mémoire pour leur disponibilité et l'encadrement qu'ils m'ont apportés ainsi que pour les discussions tant formelles qu'informelles qui animèrent nos échanges.

Je remercie aussi mes collègues, Mme Christèle Vanga et M. Thomas Heid pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée et l'atmosphère de joie et d'entraide qu'ils ont su bâtir.

Je remercie Dr. Réjean Girard chef expertise du département Science des matériaux pour m'avoir permis d'effectuer mon mémoire au sein de l'IREQ.

Je remercie les départements de Génie Électrique et Génie Mécanique de l'École de Technologie Supérieure de Montréal pour la formation scientifique et humaine qui m'a été transmise

Je remercie également mon papa Abdelwahed, ma mère Hajer, ma sœur Asma et mon petit frère Ahmed, mes chers Akou et Mamoula et mon fiancé Mohamed ainsi que ma belle-famille que j'aime énormément, de m'avoir toujours soutenue dans mes choix et d'être présent à mes côtés.

Sans oublier mes amis à Montréal : Badr, Ali, Majed, Mehdi, Rim et Mouna et mes amies en Tunisie : Henda, Meriam et Hajer : je vous adore.

CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET THERMIQUES DES COMPOSITES ÉPOXY/GPOSS/NOIR DE CARBONE

Eya ZRIBI

RÉSUMÉ

La production, le transport et la distribution de l'énergie électrique sont des domaines d'une grande importance dans le monde d'aujourd'hui. L'utilisation de matériaux isolants, conducteurs ou semi-conducteurs et la performance de ces matériaux constitue un élément très important. Récemment, une nouvelle classe a fait l'objet d'un grand intérêt scientifique, celle des nano diélectriques. Ce sont des diélectriques comportant des nano particules remplaçant ainsi les microparticules. C'est une nouvelle technologie prometteuse permettant l'amélioration des performances électriques et thermiques. Dans ce mémoire, les nano composites étudiés sont à base d'une résine d'époxy DER332 renforcée par des nano particules de noir de carbone. Pour d'autres composites, il y aura l'ajout d'un deuxième additif : le GPOSS. Les mesures faites au cours de cette maîtrise ont pour but de caractériser les propriétés thermiques et électriques de ces matériaux. La bonne fabrication de ces échantillons représente un élément majeur pour les résultats attendus. En effet, la bonne dispersion des nano particules dans la matrice hôte affecte considérablement les propriétés électriques et thermiques. Un autre paramètre qui influe sur les résultats est le temps de broyage mécanique des particules de noir de carbone qui sera expliqué dans ce mémoire. À partir de la spectroscopie diélectrique dans le domaine fréquentiel, on aura une idée sur différents paramètres électriques comme la conductivité complexe et la permittivité diélectrique qui sont liés mathématiquement. De même, les mesures de la rupture diélectrique nous donneront une idée sur la tenue en tension des nano diélectriques et leur dégradation ainsi que les différents paramètres sensibles à cette mesure, tels que l'épaisseur des échantillons et les conditions de mesure. Ensuite, la microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis de visualiser la structure et la morphologie des échantillons. Enfin, on pourra avoir une idée sur les propriétés thermiques grâce à deux expériences à savoir la mesure directe de la conductivité thermique et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Mots clés : résine d'époxy DER332, noir de carbone, GPOSS, nano diélectrique, broyage, spectroscopie diélectrique, rupture diélectrique, MEB, conductivité thermique, DSC

CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET THERMIQUES DES COMPOSITES ÉPOXY/GPOSS/NOIR DE CARBONE

Eya ZRIBI

ABSTRACT

Production, transport and distribution of electrical energy are fundamental to the modern society. Conductive, semi-conductive and insulating materials are used in the different applications related to electrical energy. Recently, a new class of material has emerged, nanostructured materials for electrotechnical applications. Included in these materials are dielectric materials comprising nanoparticles replacing the micro particles. These new technologies could in the future allow to enhance the electrical and thermal performances of the various materials used in high voltage applications. In this work, the studied nanocomposites are based on an epoxy resin DER 332 reinforced with nanoparticles of carbon black. For other composites, there will be an addition of a second additive: the GPOSS. The aim of the measurements done during the master degree is to characterize the electrical and thermal properties of the nanodielectric. The establishing of an appropriate fabrication procedure represents a major asset to get the expected results. Indeed, the good dispersion of the nanoparticles in the host matrix is known to affect the electrical and thermal properties. Another parameter affecting the results is the milling time which will be explained in this paper. Using dielectric spectroscopy in the frequency domain, we will be able to characterize the various electrical parameters such as the complex conductivity and the complex dielectric permittivity that are mathematically related. Also, the measurements of the dielectric breakdown strength will allow to characterize dielectric breakdown voltage of the composites as well as the sensitive various parameters such as the thickness of the samples and the measurement conditions. Scanning electron microscopy (SEM) will allow us to visualize the structure and morphology of the samples. Finally, the thermal properties will be characterized through two experiences, the direct measurement of the thermal conductivity and the differential scanning calorimetry (DSC).

Keywords: Epoxy resin DER332, carbon black, GPOSS, nano dielectric, milling, broadband dielectric spectroscopy, breakdown, SEM, thermal conductivity, DSC

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 LES MATERIAUX DIELECTRIQUES	5
1.1 Introduction.....	5
1.2 Les propriétés physiques des diélectriques.....	6
1.2.1 Les propriétés thermiques.....	6
1.2.2 Les propriétés mécaniques.....	7
1.2.3 Les propriétés chimiques	7
1.3 Polarisation des diélectriques.....	7
1.3.1 Permittivité et induction électrique.....	9
1.3.2 Différents types de polarisations.....	10
1.3.2.1 La polarisation électronique.....	12
1.3.2.2 La polarisation moléculaire et ionique.....	12
1.3.2.3 La polarisation dipolaire	12
1.3.2.4 La polarisation interfaciale	13
1.3.3 Les phénomènes de relaxation.....	14
1.3.3.1 La relaxation alpha.....	14
1.3.3.2 La relaxation bêta.....	14
1.3.3.3 La relaxation gamma.....	15
1.3.4 Relation de Clausius Mossotti	16
1.4 Les nano diélectriques.....	16
CHAPITRE 2 LA FABRICATION DES NANO COMPOSITES ET LES MÉTHODES DE MESURE	19
2.1 Introduction.....	19
2.2 Les matériaux utilisés	19
2.2.1 La résine d'époxy D.E.R. 332.....	19
2.2.2 Le noir de carbone	21
2.2.3 Glycidyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (GPOSS).....	22
2.3 La fabrication des nano composites.....	24
2.4 Les différentes méthodes de mesure.....	26
2.4.1 La spectroscopie diélectrique.....	26
2.4.1.1 Fonction de la réponse dans le domaine temporel.....	27
2.4.1.2 Fonction de la réponse dans le domaine fréquentiel.....	32
2.4.1.3 La percolation	39
2.4.2 La rupture diélectrique : Claquage.....	40
2.4.3 La Microscopie Électronique à Balayage : MEB	44
2.4.4 La Calorimétrie différentielle à Balayage.....	46
2.4.5 La conductivité thermique	50
2.5 Temps de broyage.....	53

CHAPITRE 3	RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS.....	57
3.1	Introduction.....	57
3.2	Résultats.....	58
3.2.1	La Spectroscopie Diélectrique	58
3.2.1.1	Résultats et interprétations avant post traitement	58
3.2.1.2	Résultats et interprétations après post traitement.....	81
3.2.2	Mesure de la rupture diélectrique	92
3.2.2.1	Avant post traitement.....	92
3.2.2.2	Après post traitement	95
3.2.3	Microscopie Électronique à Balayage : MEB.....	97
3.2.4	La conductivité thermique	102
3.2.5	La Calorimétrie Différentielle à Balayage.....	107
CONCLUSION	113
RECOMMANDATIONS	117
ANNEXE I	DIELECTRIC PROPERTIES OF A FUNCTIONAL EPOXY THE CASE OF COMPOSITES CONTAINING CARBON BLACK AND REACTIVE POSS.....	119
ANNEXE II	EFFECT OF VARIOUS PARAMETERS ON THE DIELECTRIC BEHAVIOR OF AN EPOXY COMPOSITE CONTAINING 10 WT% OF CARBON BLACK.....	133
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		145

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 3.1	La conductivité complexe de l'époxy pur à la fréquence 0,01Hz à différentes températures.....84
Tableau 3.2	Estimation des paramètres de la loi de Weibull.....94
Tableau 3.3	Estimation des paramètres de la loi de Weibull.....96
Tableau 3.4	Les valeurs numériques de la conductivité thermique pour des échantillons contenant le noir de carbone non broyé103
Tableau 3.5	Les valeurs numériques de la conductivité thermique pour des échantillons contenant le noir de carbone à différents temps de broyage.....105
Tableau 3.6	La variation de la conductivité thermique pour les échantillons 5% et 10% CB broyé 30min et effet du GPOSS106
Tableau 3.7	La température de transition vitreuse pour les nano composites contenant du noir de carbone non broyé.....109
Tableau 3.8	T _g pour différents temps de broyage pour les échantillons contenant 5% et 10% CB massique.....110
Tableau 3.9	Les valeurs de la T _g pour les composites contenant 1% massique GPOSS.....111

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Dipôle électrique8
Figure 1.2	Polarisation d'un matériau diélectrique9
Figure 1.3	Mécanismes de polarisation11
Figure 1.4	Dépendance des mécanismes de polarisation de la fréquence.....13
Figure 1.5	Les relaxations dans les polymères.....15
Figure 2.1	a) Simple molécule d'éther diglycidyle de bisphénol A avec deux groupes époxyde b) structure chimique de la molécule de Jeffamine D23020
Figure 2.2	Photographie réalisée par microscopie électronique du noir de carbone et quelques agglomérats.....21
Figure 2.3	Le GPOSS : cœur en silice inorganique avec les groupes latéraux réactifs23
Figure 2.4	Illustration schématique de l'interaction entre le GPOSS et l'époxy formant un composite à l'échelle nanométrique à cause des liens covalents se formant entre les particules et la résine24
Figure 2.5	Principales étapes de fabrication25
Figure 2.6	Principe de la spectroscopie temporelle. Après un temps prédéterminé, le relai bascule vers la droite et le courant de dépolarisation est mesuré30
Figure 2.7	Courants de polarisation et dépolarisation lors de l'application d'un échelon de tension suivi d'un court-circuit.....32
Figure 2.8	Représentation spatiale : électrodes-échantillon.34
Figure 2.9	Diagramme de phase entre le courant et la tension35
Figure 2.10	Appareil de la spectroscopie diélectrique dans le domaine fréquentiel38
Figure 2.11	Variation de la conductivité en fonction du pourcentage massique de l'additif.....40

Figure 2.12	Dispositif de la mesure de la rigidité diélectrique	41
Figure 2.13	Microscope Hitachi SU-8230	44
Figure 2.14	Métalliseur	46
Figure 2.15	Appareil DSC.....	48
Figure 2.16	Les deux récipients	49
Figure 2.17	Différentes valeurs de conductivité thermique	51
Figure 2.18	Appareil de la conductivité thermique.....	51
Figure 2.19	Schéma du débitmètre de chaleur	52
Figure 2.20	Le broyeur	54
Figure 3.1	Illustration du concept de percolation.....	58
Figure 3.2	Conductivité pour différents % massique de noir de carbone non broyé ..	59
Figure 3.3	Grandeur de la conductivité complexe à 0,01 Hz en fonction de % massique du noir de carbone.....	60
Figure 3.4	La permittivité réelle en fonction du % massique en CB non broyé	62
Figure 3.5	La permittivité imaginaire en fonction du % massique en CB non broyé	63
Figure 3.6	Les pics de polarisation interfaciale pour le composite 2,5% massique en CB	64
Figure 3.7	La permittivité imaginaire pour les composites conducteurs.	65
Figure 3.8	La conductivité complexe pour le cas 5% massique en fonction de la fréquence pour différents temps de broyage.....	66
Figure 3.9	La permittivité réelle du cas 5% massique en fonction de la fréquence pour différents temps de broyage.....	67
Figure 3.10	La permittivité imaginaire du cas 5% massique en fonction de la fréquence pour différents temps de broyage.....	68
Figure 3.11	La conductivité complexe pour le cas 10% massique en fonction de la fréquence pour différents temps de broyage.....	70

Figure 3.12	La permittivité réelle du cas 10% massique en fonction de la fréquence pour différents temps de broyage.....	71
Figure 3.13	La permittivité imaginaire du cas 10% massique en fonction de la fréquence pour différents temps de broyage.....	72
Figure 3.14	La grandeur de la conductivité complexe du cas 5% massique CB non broyé en fonction de la fréquence.....	74
Figure 3.15	La permittivité imaginaire du cas 5% massique non broyé en fonction de la fréquence.....	75
Figure 3.16	La conductivité du cas 5% massique broyé 30min en fonction de la fréquence.....	77
Figure 3.17	La permittivité réelle du cas 5% massique broyé 30min en fonction de la fréquence.....	78
Figure 3.18	La permittivité imaginaire du cas 5% massique broyé 30min en fonction de la fréquence.....	79
Figure 3.19	La conductivité à 0,01 Hz pour les différents échantillons en fonction du pourcentage massique de noir de carbone.....	80
Figure 3.20	La grandeur de la conductivité complexe pour l'époxy pur en fonction de la fréquence pour différentes températures.....	82
Figure 3.21	La permittivité imaginaire pour l'époxy pur en fonction de la fréquence pour différentes températures.....	83
Figure 3.22	La permittivité imaginaire avant et après post traitement pour l'échantillon 5% massique CB broyé 2 minutes.....	85
Figure 3.23	La permittivité imaginaire avant et après post traitement pour l'échantillon 5% massique CB broyé 30 minutes.....	85
Figure 3.24	La variation de la permittivité imaginaire à 130°C à 0,01Hz en fonction du temps pour l'échantillon 5% CB broyé 2 minutes.....	87
Figure 3.25	La variation de la permittivité imaginaire à 130°C à 0,01Hz en fonction du temps pour l'échantillon 5% CB broyé 30 minutes.....	87
Figure 3.26	La permittivité imaginaire avant et après post traitement pour l'échantillon 5% massique CB broyé 30 minutes + 1% GPOSS.....	89
Figure 3.27	La permittivité imaginaire avant et après post traitement pour l'échantillon 5% massique CB non broyé + 1% GPOSS.....	89

Figure 3.28	La variation de la permittivité imaginaire à 130°C à 0.01Hz en fonction du temps pour l'échantillon 5% CB broyé 30 minutes + 1% GPOSS91
Figure 3.29	La variation de la permittivité imaginaire à 130°C à 0.01Hz en fonction du temps pour l'échantillon 5% CB non broyé + 1% GPOSS91
Figure 3.30	Résultats de rupture diélectrique pour de l'époxy ainsi que deux composites.....93
Figure 3.31	Résultats de rupture diélectrique pour de l'époxy ainsi que deux composites.....96
Figure 3.32	Époxy + 5% massique CB non broyé à deux différents grossissements a) et b) et avec analyse élémentaire superposée c)98
Figure 3.33	Époxy + 5% massique CB broyé 2 minutes à deux différents grossissements a) et b) et avec analyse élémentaire superposée c)99
Figure 3.34	Époxy + 5% massique CB broyé 2 minutes + GPOSS 1% à deux différents grossissements a) et b) et avec analyse élémentaire superposée c).....100
Figure 3.35	La conductivité thermique pour le cas des échantillons contenant du noir de carbone non broyé.....102
Figure 3.36	La variation de la conductivité thermique pour des échantillons contenant du noir de carbone à différents temps de broyage.....104
Figure 3.37	La variation de la conductivité thermique pour les échantillons 5% et 10% CB broyé 30min et effet du GPOSS106
Figure 3.38	Le flux massique de chaleur en fonction de la température pour l'époxy pur108
Figure 3.39	Le deuxième cycle thermique pour l'époxy pur et ses composites109

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

CB	Noir de carbone
CEIDP	IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena
DSC	La calorimétrie différentielle à balayage
EIC	IEEE Electrical Insulation Conference
GPOSS	Glycidyl POSS
ICD	International Conference on Dielectrics
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
POSS	Polyhedral Oligomeric SilSesquioxanes
T _g	Température de transition vitreuse

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

UNITÉS GÉOMÉTRIQUES

m mètre
cm centimètre
mm millimètre
μm micromètre
nm nanomètre

UNITÉS DE MASSE

kg kilogramme
g gramme

UNITÉS DE TEMPS

min minute
s seconde
ms milliseconde
μs microseconde
ns nanoseconde

Fréquence

MHz mégahertz
kHz kilohertz
Hz hertz

UNITÉS ÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE

Différence de potentiel (ou tension)

kV kilovolt
V volt

Résistance et conductance électriques

S siemens
Ω ohm

Intensité du champ électrique

V/m volt par mètre
kV/mm kilovolt par mètre

UNITÉS CALORIFIQUES

K kelvin
°C degré Celsius

INTRODUCTION

L'énergie existe depuis toujours sous forme primaire telle que l'énergie hydraulique, solaire ou éolienne ou sous forme secondaire comme l'électricité. L'énergie est un besoin vital tant pour les industriels que pour les particuliers. Plusieurs réseaux complexes de production, transport et distribution gèrent cette énergie.

Afin de minimiser les pertes énergétiques et de diminuer les risques ainsi que les problèmes liés aux courts circuits, il faut avoir recours aux isolants. En effet, les systèmes d'isolation représentent un élément très important pour tous les appareils et applications haute tension. Ils doivent être bien fabriqués et surtout très fiables. Afin de répondre à la demande croissante de l'énergie, les isolants existent et s'améliorent dans le but d'éviter toute dégradation ou vieillissement causés par des décharges électriques ou contraintes mécaniques et d'améliorer les performances électriques, thermiques et mécaniques.

Plusieurs systèmes d'isolation sont des polymères renforcés par des particules de taille micrométrique. Ces renforts permettent une amélioration des performances, surtout mécaniques et la résistance aux décharges, mais comportent des inconvénients (diminution de la rigidité diélectrique, sensibilité à l'absorption d'humidité, etc) ce qui mène à chercher d'autres solutions afin d'améliorer les systèmes d'isolation. Après plusieurs recherches, une nouvelle classe d'isolants émerge soit celle des nano diélectriques (Frechette et al., 2004). Comme leur nom l'indique, ce sont des isolants renforcés par des particules de taille nanométrique. Même à faible teneur d'additif, il y a une amélioration considérable des différentes propriétés thermiques, mécaniques et électriques. Une condition nécessaire dans la fabrication des nano composites est qu'il faut s'assurer de la bonne dispersion des particules dans la matrice hôte afin d'éviter la formation des agglomérats de taille micrométrique.

Dans ce contexte, mon projet de maîtrise lancé en mai 2015, comme une partie d'un projet de recherche plus grand, appelé "recherche et développement coopératif» (RDC), en

collaboration entre l'École de Technologie Supérieure (ETS) et l'Institut de recherche d'Hydro-Québec (IREQ), visait à adapter les propriétés diélectriques et thermiques des composites à base d'une résine d'époxy DER332. Ces composites seront dotés de nano particules à savoir le noir de carbone et d'un deuxième additif le GPOSS dans le but d'améliorer les performances thermiques ainsi que le contrôle de la conductivité électrique. En effet, les composites époxy/noir de carbone sont actuellement utilisés de afin de fabriquer le revêtement conducteur extérieur dans un bon nombre d'applications et particulièrement pour l'isolation statorique des machines tournantes. Le contrôle de la conductivité de ces matériaux (qui ne doivent pas être ni trop conducteurs, ni trop isolants) ainsi que leurs propriétés thermiques sont d'une grande importance.

Mon travail était divisé en deux parties :

La première partie consiste à fabriquer des échantillons à base de la résine d'époxy DER332 pour des différents pourcentages massiques de noir de carbone et à différents temps de broyage. Pour certains échantillons, on ajoute un deuxième additif, le GPOSS. Le but était de trouver les ratios les plus prometteurs pour l'amélioration des propriétés diélectriques pour chaque temps de broyage.

La deuxième partie consiste à faire des mesures sur les différents échantillons fabriqués pour évaluer les performances thermiques et électriques pour chaque cas. Les résultats trouvés ont été interprétés et analysés.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre comprend une partie de revue de littérature des diélectriques : les propriétés physiques, les mécanismes de polarisation, les relaxations et leur apparition et une dernière partie pour les nano diélectriques.

Le deuxième chapitre comprend une première partie sur les différents constituants des nano diélectriques : résine d'époxy DER332, noir de carbone et le GPOSS. Une seconde partie est dédiée à la procédure de fabrication des nano composites. Une troisième et dernière partie concerne la partie théorique de toutes les mesures qui ont été réalisées pendant cette maîtrise.

Le troisième chapitre comprend tous les résultats et analyses trouvés pour les différents échantillons. Certains résultats ont été rapportés dans des articles (Fréchette et al., 2016a) et (Fréchette et al., 2016b). Ces articles seront présentés dans deux conférences différentes : EIC (juin 2016) à Montréal et ICD (juillet 2016) à Montpellier en France. Un troisième article qui sera présenté au CEIDP 2016 à Toronto (octobre 2016) est actuellement en cours de rédaction.

Dans le cadre de ce mémoire, l'auteure a participé à la rédaction de deux articles de conférence, soit (Fréchette et al., 2016a) et (Fréchette et al., 2016b).

CHAPITRE 1

LES MATERIAUX DIELECTRIQUES

1.1 Introduction

Les matériaux peuvent être subdivisés en trois classes : des conducteurs (métaux), semi-conducteurs et isolants. Cette subdivision est faite en se basant sur la chimie quantique : la théorie des bandes. En effet, on peut classer chaque matériau selon la présence de ses électrons (libres ou liés) dans les différentes couches (de valence et de conduction).

Les métaux sont caractérisés par la présence d'électrons libres dans la couche de conduction et par une forte conductivité thermique et électrique. Les semi-conducteurs sont caractérisés par une bande interdite de relativement faible valeur de telle sorte que des électrons libres sont présents dans la bande de conduction lorsque la température est suffisamment élevée. Dans le cas des isolants, la quantité d'électrons libres dans la bande de conduction est négligeable peu importe la température donc la conduction électrique l'est aussi.

Les diélectriques sont des isolants, qui en réalité, peuvent avoir une faible conductivité. Ils sont caractérisés par la quasi absence de charges libres. Ces matériaux sont utilisés en génie électrique, particulièrement dans la conception d'appareillage haute tension, et leurs défaillances sont généralement dues à la rupture diélectrique (claquage). Cette dernière peut être aussi causée par l'application d'un champ électrique élevé qui conduit à une dégradation du matériau donc à un vieillissement prématuré.

Les diélectriques peuvent être classés en trois catégories :

- les diélectriques solides;
- les diélectriques liquides;
- les diélectriques gazeux.

Dans le cadre de ce projet, on va s'intéresser à la première catégorie, soit les diélectriques solides.

1.2 Les propriétés physiques des diélectriques

Pour les applications à haute tension, les systèmes d'isolation sont soumis à plusieurs contraintes de différentes natures : thermique, mécanique, électrique... Ces contraintes peuvent conduire au vieillissement des matériaux et donc nuire aux propriétés des diélectriques. Donc, lors de la conception du système d'isolation de la plupart des applications, il est important de considérer un ensemble de propriétés, soit:

- propriétés électriques;
- propriétés thermiques;
- propriétés mécaniques;
- propriétés chimiques.

1.2.1 Les propriétés thermiques

La conductivité thermique constitue un facteur important pour les diélectriques qui sont très souvent des matériaux organiques. En effet, s'il y a une grande augmentation de la température dans le système d'isolation, il y aura une dégradation thermique accélérée et par la suite un vieillissement prématuré.

D'après Mazzanti, Montanari et Motori (1994), la durée de vie du matériau exposé à une température T peut être estimée par le modèle d'Arrhenius :

$$L = L_0 e^{\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad (1.1)$$

Avec L la durée de vie en heures, L_0 constante spécifique du matériau, R constante universelle du gaz, E est l'énergie d'activation en (J/mol) et T la température en Kelvin. Plus la conductivité thermique d'un matériau isolant est grande, plus il va pouvoir efficacement

dissiper la chaleur générée par les conducteurs et conséquemment plus il va opérer à basse température ce qui aura pour effet de prolonger sa durée de vie.

Les polymères à base d'époxy DER332 performant à une température inférieure à la température de transition vitreuse (T_g). Ce paramètre sera bien détaillé dans le chapitre suivant.

1.2.2 Les propriétés mécaniques

Les systèmes d'isolation sont généralement exposés aux contraintes mécaniques qui peuvent être élevées ou non selon l'application. Leurs propriétés mécaniques et thermomécaniques (puisque ceux-ci opèrent à des températures très souvent supérieures à la température ambiante) sont donc pratiquement toujours à prendre en considération.

1.2.3 Les propriétés chimiques

Une autre propriété importante des diélectriques est liée à la résistance aux attaques chimiques provenant de l'environnement, de la pollution de l'air, de la présence de décharges partielles, ...

1.3 Polarisation des diélectriques

Un dipôle électrique est constitué de deux charges électriques q de signes opposés et séparées par une distance l , tel qu'illustré ci-dessous.

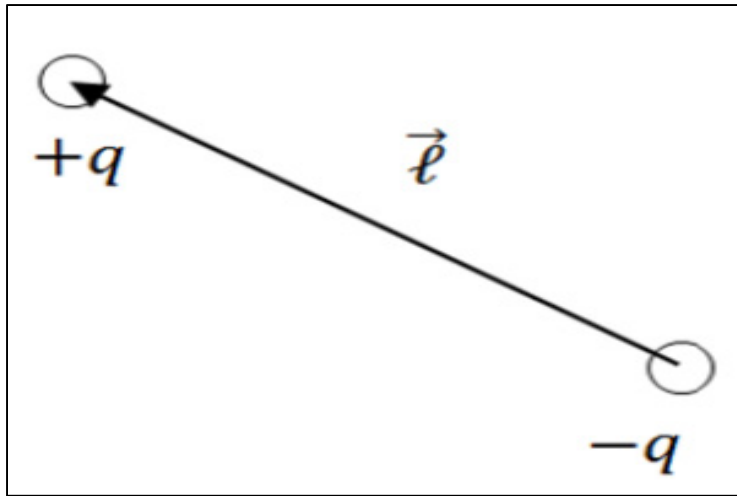


Figure 1.1 Dipôle électrique
Tirée de Daran-Daneau (2012)

Le moment dipolaire est donné par la formule suivante :

$$\vec{p} = q * \vec{l} \quad (1.2)$$

Il y a deux types de dipôles : permanents et induits. En absence du champ électrique, les dipôles sont alignés de façon aléatoire de telle sorte que la polarisation totale est nulle.

En appliquant un champ électrique, les dipôles s'orientent dans la direction du champ. Ceci peut être expliqué par la figure (1.2).

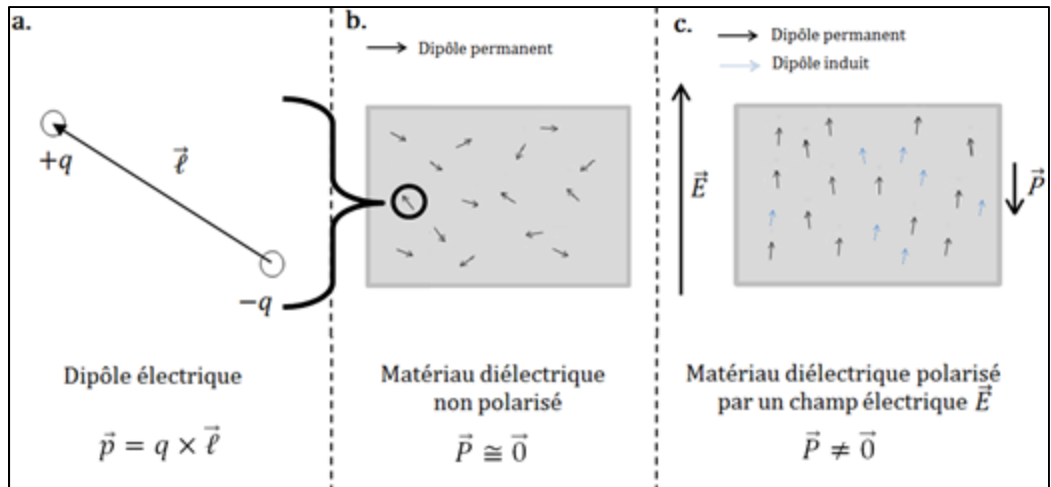


Figure 1.2 Polarisation d'un matériau diélectrique
Tirée de Daran-Daneau (2012)

1.3.1 Permittivité et induction électrique

L'induction électrique \vec{D} dans le diélectrique est définie par :

$$\vec{D} = \epsilon_0 * \vec{E} + \vec{P} \quad (1.3)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et \vec{P} est la polarisation, soit le nombre de dipôles par unité de volume (C/m^2).

En général, les diélectriques sont linéaires, homogènes et isotropes et conséquemment il existe une relation entre la polarisation et le champ définie par l'expression suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 * \chi * \vec{E} \quad (1.4)$$

Où χ est la susceptibilité diélectrique du matériau.

Ainsi, l'équation (1.3) devient :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 * (1 + \chi) * \vec{E} = \varepsilon_0 * \varepsilon_r * \vec{E} = \varepsilon * \vec{E} \quad (1.5)$$

Avec ε la permittivité absolue du matériau et ε_r la permittivité relative appelée aussi la constante diélectrique.

1.3.2 Différents types de polarisations

Il y a plusieurs types de mécanisme de polarisation qui peuvent avoir lieu dans le diélectrique comme le montre la figure (1.3)



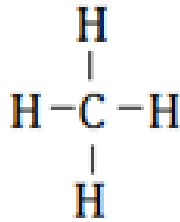
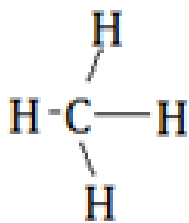
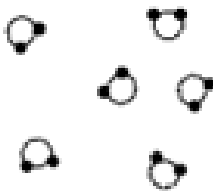
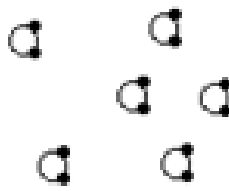
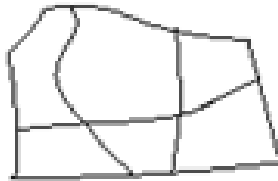

Types de polarisation	$\vec{E} = 0$	$\vec{E} \rightarrow$
électronique		
moléculaire et ionique		
dipolaire		
interfaciale		

Figure 1.3 Mécanismes de polarisation
Tirée de Daran-Daneau (2012)

Chaque mécanisme est caractérisé par son origine et son temps d'établissement.

1.3.2.1 La polarisation électronique

La polarisation électronique peut être considérée comme une polarisation moléculaire due aux déplacements des charges liées. Son temps d'établissement est de l'ordre de 10^{-15} s. À partir du schéma et en appliquant un champ électrique, on remarque qu'il y a un petit déplacement du noyau atomique par rapport au nuage électronique qui l'entoure. C'est une polarisation qui apparaît à très hautes fréquences et pour cette raison cette polarisation est plutôt reliée au domaine de l'optique.

1.3.2.2 La polarisation moléculaire et ionique

C'est une polarisation moléculaire due aux déplacements des noyaux atomiques dans une molécule. Le temps d'établissement est de l'ordre de 10^{-12} s. En présence d'un champ électrique, il y a une décomposition des centres de charges de molécules ou d'ions. On peut introduire la notion de polarisabilité atomique symbolisée par la lettre α et elle définit la facilité d'un élément apolaire à se polariser en présence d'un champ. C'est l'effet de la déformation du nuage électronique.

1.3.2.3 La polarisation dipolaire

La polarisation dipolaire est appelée aussi la polarisation par orientation. Comme son nom l'indique, elle consiste en une orientation des dipôles permanents des molécules et groupements polaires dans la direction du champ électrique appliqué. Le temps d'établissement est assez long et est très variable pouvant s'étendre des nanosecondes aux secondes en fonction de la nature du dipôle. Par exemple le mécanisme de relaxation bêta de l'époxy dont il est question dans ce document a une fréquence typique de l'ordre 10 kHz à la température de la pièce. Ce type de polarisation se produit à des fréquences moyennes plus basses que celles des polarisations citées auparavant.

1.3.2.4 La polarisation interfaciale

La polarisation interfaciale est également connue aussi sous le nom de polarisation de Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). C'est la polarisation qui prend le plus de temps pour apparaître. En effet, son temps d'établissement est généralement supérieur à 10^{-3} s. Ce phénomène se produit aux interfaces entre les hétérogénéités d'un matériau (matériaux composites, matériaux semi-cristallin, ...). À ces interfaces, il y a une dissociation des charges positives et négatives, particulièrement lorsque les deux phases ont des différentes propriétés électriques comme par exemple des conductivités électriques différentes. Ainsi, il y a une création de dipôles induits due à cette séparation. Blythe et Bloor (2005)

Voici un schéma ci-dessous expliquant toutes les polarisations ainsi que leurs fréquences caractéristiques.

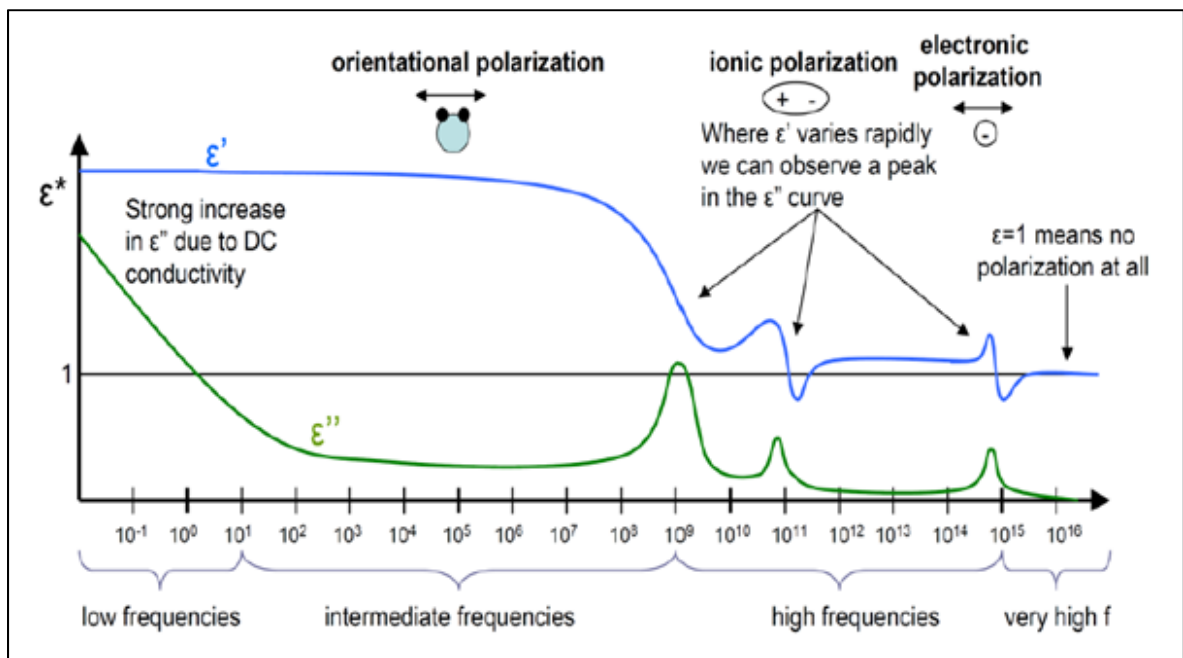


Figure 1.4 Dépendance des mécanismes de polarisation de la fréquence
Tirée de Heid (2015)

1.3.3 Les phénomènes de relaxation

Selon Hubin (2013) et Heid (2015), les mécanismes de polarisation vont induire des pertes dans les diélectriques qui se manifestent par des phénomènes de relaxation diélectrique (pics observés dans la partie imaginaire de la permittivité complexe).

Dans le cas des polymères amorphes comme l'époxy, on peut distinguer trois principaux types de relaxation dipolaire, à savoir les relaxations alpha, bêta et gamma et ceci tout dépendamment de la fréquence de polarisation et de la température appliquée.

1.3.3.1 La relaxation alpha

Le mécanisme de relaxation α se produit généralement à des basses fréquences (quelques Hz à quelques kHz) et à des températures proches de la température de la transition vitreuse (T_g). Il est relié à la mobilité de la chaîne principale du polymère, tel qu'illustré à la figure (1.5) ci-dessous.

1.3.3.2 La relaxation bêta

La relaxation bêta se produit à des fréquences plus élevées que celles de la relaxation alpha (de l'ordre de la dizaine de kHz dans le cas de l'époxy à la température de la pièce) pour une température donnée (ou, de façon équivalente, à une température plus basse de la relaxation alpha pour une fréquence donnée). Les températures d'apparition de cette relaxation sont plus faibles que la température de transition vitreuse d'où son appellation de mécanisme de relaxation sous-vitreux. Elle traduit les mouvements et vibrations observés de groupes polaires sur la chaîne secondaire (la chaîne de ramification, les groupes éther-hydroxyle dans le cas de l'époxy).

1.3.3.3 La relaxation gamma

Cette relaxation se produit à très hautes fréquences, de l'ordre des GHz, et à de très faibles températures. C'est une relaxation secondaire qui traduit les mouvements de groupes polaires secondaires. Les conditions de mesure utilisées dans le cadre de ce travail n'ont pas permis d'observer ce mécanisme qui ne peut être observé dans le cas de l'époxy qu'à très basse température.

La figure (1.5) montre les différents mouvements dans le polymère et les relaxations associées.

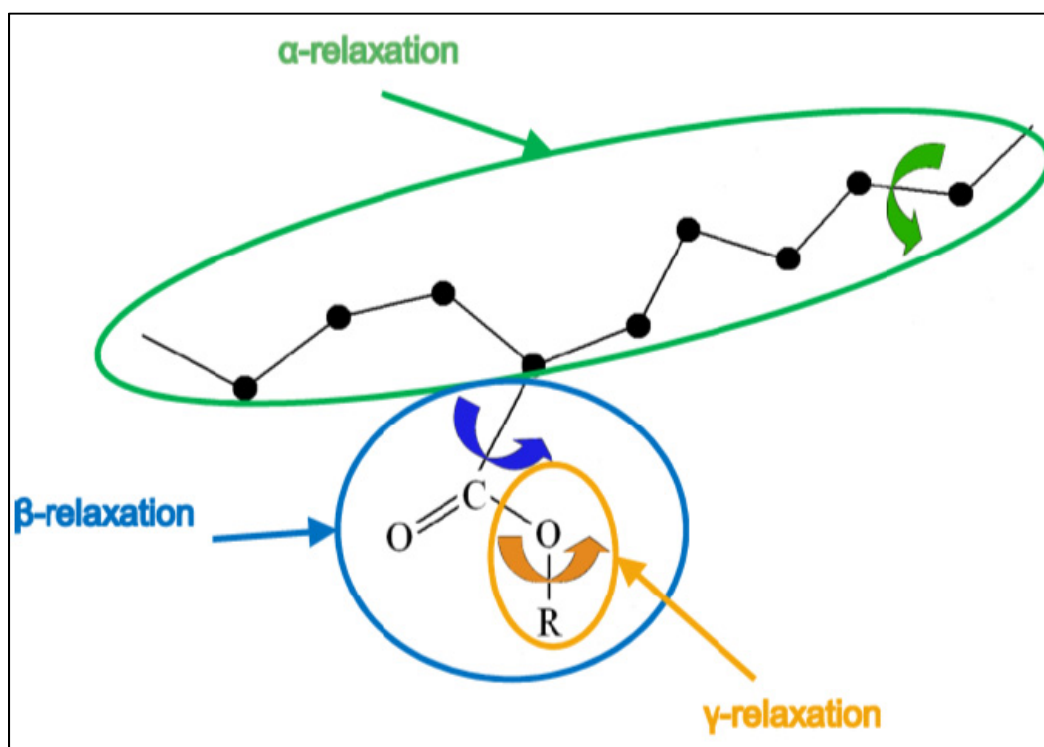


Figure 1.5 Les relaxations dans les polymères
Tirée de Heid (2015)

1.3.4 Relation de Clausius Mossotti

C'est une relation qui permet de lier la polarisabilité microscopique, α_e , et la grandeur du dipôle permanent μ (dans le cas des matériaux polaires) à la constante diélectrique macroscopique ϵ_r . En effet, en se basant sur le calcul d'un champ électrique dans une cavité sphérique et considérant les mécanismes de polarisation expliqués auparavant, nous pouvons avoir une valeur approximative de ϵ_r .

Cette relation est donnée par la formule suivante :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho_m * N_A}{3 * \epsilon_0 * M} \left[\frac{\mu^2}{3 * k * T} + \alpha_e \right] \quad (1.6)$$

Avec ϵ_r la constante diélectrique, ρ_m la masse volumique du diélectrique, M la masse molaire, N_A le nombre d'Avogadro, ϵ_0 la permittivité du vide, μ le moment dipolaire du dipôle, k la constante de Boltzmann, T la température (K) et α_e la polarisabilité.

Cette équation n'est valable que pour les gaz et liquides dilués mais peut être utilisée pour des matériaux non polaires, c'est-à-dire ayant le moment dipolaire nul.

Ainsi l'équation se simplifie et devient :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\rho_m * N_A}{3 * \epsilon_0 * M} \alpha_e \quad (1.7)$$

1.4 Les nano diélectriques

Comme déjà mentionné, les systèmes d'isolation constituent un domaine important dans le domaine du génie électrique de haute tension ou de l'électrotechnique. Plusieurs études sont faites afin de garantir une bonne isolation avec un coût minimal pour les équipements et l'appareillage utilisés en haute tension. Les diélectriques polymériques constituent des bons

éléments d'isolation de par leurs bonnes propriétés électriques et leur facilité de mise en forme.

Par ailleurs, afin d'améliorer ce type de diélectriques, une nouvelle classe de diélectriques émerge : celle des diélectriques formés de matériaux composites micrométriques. Mais cette classe de matériaux ne présente généralement pas de très bonnes améliorations des propriétés électriques et thermiques. Ces problèmes peuvent être dus à la mauvaise dispersion des microparticules dans l'isolant ce qui provoque des agglomérations ou à des défauts aux interfaces renforts-matrice qui constituent des points faibles dans le matériau particulièrement pour l'initiation d'un mécanisme de dégradation.

Pour résoudre ce problème, les chercheurs ont pensé à diminuer la taille des particules afin d'obtenir une dispersion des particules beaucoup plus fine ainsi que des meilleures propriétés de la zone interfaciale dont la fraction volumique augmente considérablement avec la diminution de la taille des particules de renforts. Les particules utilisées sont des particules ayant au moins une dimension spatiale de l'ordre du nanomètre (généralement inférieure à 100nm). Les résultats trouvés sont prometteurs et permettent d'envisager une nouvelle classe d'isolants ayant de meilleures performances électriques, thermiques et mécaniques. Les performances observées sont par exemple au niveau d'une augmentation de la force de la rupture diélectrique à de faibles quantités de nanoparticules ajoutées, Frechette et al. (2004).

Pour comprendre l'effet des nano diélectriques, il est important d'expliquer les phénomènes observés au niveau des interfaces pour avoir des isolations nano-structurées aux propriétés macroscopiques. Ceci peut être expliqué par plusieurs modèles comme le « modèle double couche » élaboré par Lewis 2004, le modèle « Multi-Core » élaboré par Tanaka (2005), ou encore le « Water Shell » modèle proposé par Zou, Fothergill et Rowe (2008).

L'accès aux propriétés de l'interface par des expériences ou mesures directes est estimé difficile en vertu des limites des appareils existants sur le marché ainsi que le manque d'investissement des laboratoires de recherche. Par contre, en effectuant des mesures

indirectes, on peut avoir accès à différentes propriétés des composites nanométriques, propriétés étant reliées en partie aux propriétés de l'interface, tel que rapporté par Daran-Daneau (2012) à l'aide des mesures suivantes :

- la Spectroscopie Diélectrique à large Bande (BDS) effectuée dans le domaine temporel et fréquentiel;
- la rupture ou la rigidité diélectrique (le claquage);
- microscopie électronique à balayage : MEB;
- la conductivité thermique;
- la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC);
- la conductivité électrique.

Ces techniques de mesure seront utilisées dans le cadre de ce travail et sont expliquées en détail dans le chapitre suivant en donnant le principe de chaque mesure ainsi que quelques images des appareils qui ont été utilisés. À ceci, s'ajoute la méthode de fabrication des composites ainsi qu'une revue de littérature sur les matériaux utilisés.

CHAPITRE 2

LA FABRICATION DES NANO COMPOSITES ET LES MÉTHODES DE MESURE

2.1 Introduction

Malgré leur potentiel d'améliorations des propriétés diélectriques, les nano diélectriques ne sont pas faciles à fabriquer ce qui constitue une source d'incertitude sur les résultats. En effet, il faut avoir une bonne qualité de fabrication, basée sur la bonne dispersion des particules dans la matrice polymérique pour éviter l'agglomération et l'accumulation des particules devenant des particules micrométriques. Il faut s'assurer aussi de l'absence d'humidité au sein du nano diélectrique et donc l'absence d'absorption d'eau particulièrement aux interfaces matrice-particules, puisque très souvent les particules de renforts sont considérablement plus hydrophiles que la matrice.

Dans le cadre de ce projet, les matériaux utilisés sont :

- la résine d'époxy D.E.R. 332 ainsi que le durcisseur Jeffamine D230;
- le noir de carbone (CB);
- le Glycidyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (GPOSS).

2.2 Les matériaux utilisés

2.2.1 La résine d'époxy D.E.R. 332

C'est un matériau utilisé de manière fréquente dans les applications de haute tension pour ses bonnes propriétés électriques, mécaniques et chimiques. Ce matériau est également utilisé dans plusieurs autres domaines : navigation spatiale, la chimie, le transport, l'électricité (installations électriques : transformateurs, turbines et interrupteurs). C'est un matériau thermodurcissable : en effet, sous l'effet de la chaleur, les résines d'époxy D.E.R. 332 durcissent en présence d'un durcisseur par la création de liaisons chimiques covalentes. C'est le processus de réticulation du matériau. La figure (2.1) ci-dessous montre la structure

chimique de la résine époxy D.E.R. 332 de base. Il s'agit d'une résine très commune connue sous l'acronyme BADGE ou DGEBA (DiGlycidyle Ether de Bisphenol A).

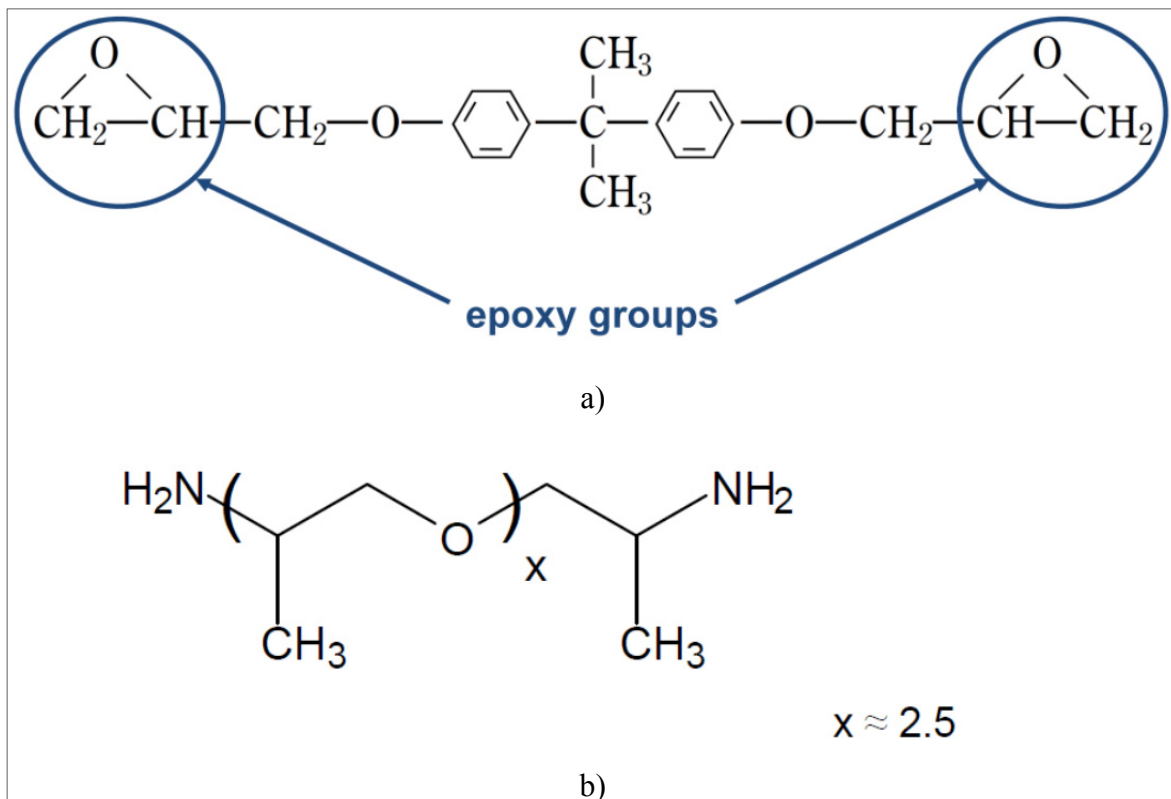


Figure 2.1 a) Simple molécule d'éther diglycidyle de bisphénol A avec deux groupes époxyde Tirée de Heid (2015)

b) structure chimique de la molécule de Jeffamine D230
Tirée de la fiche technique du fabricant Huntsman

L'agent de durcissement ouvre « les anneaux » d'époxyde pendant la réticulation et active la connexion de plusieurs monomères époxy pour former les chaînes polymères.

Dans notre étude, le système époxy choisi est la résine D.E.R. 332 époxy (type bisphénol A) qui est mélangé dans un rapport de 1000:344 parties avec le deuxième composant, un agent durcisseur le Jeffamine D230, un diamine, illustré à la figure (2.1b). Ce système époxy est connu pour ses bonnes propriétés d'isolation électrique et permet en outre des temps relativement longs de traitement à la température ambiante, Fréchette et al. (2012).

2.2.2 Le noir de carbone

Il est aussi appelé noir de fourneau ou noir thermique. C'est l'une des formes amorphe et élémentaire du carbone. Il se présente sous la forme d'une poudre inodore. Les particules sont de taille nanométrique mais il peut y avoir, et en général il y a, une agglomération des particules sous forme d'agrégats et la taille devient alors micrométrique ou même la taille des granules peut atteindre 0.1 à 1 mm, Bonnard et al. (2007). La figure (2.2) illustre des agrégats de particules de noir de carbone.

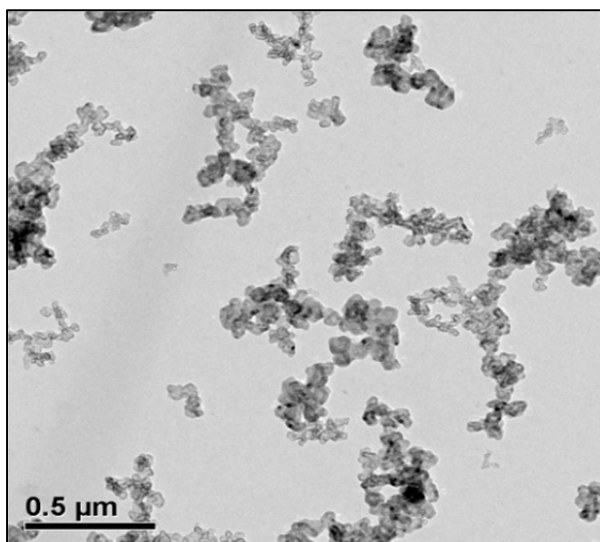


Figure 2.2 Photographie réalisée par microscopie électronique du noir de carbone et quelques agglomérats
Tirée de CARBON (2014)

Le noir de carbone est caractérisé par plusieurs propriétés :

- distribution de la taille des particules;
- taille des agglomérats et leur distribution;
- la porosité;
- l'activité de surface.

Ces propriétés ont de l'influence sur la performance du noir de carbone.

En effet, pour la distribution de la taille, on peut avoir une augmentation ou une diminution de la conductivité électrique des composites résultants. La présence d'agglomérats pourrait en effet augmenter la conductivité électrique, tout dépendamment de leur distribution. L'augmentation de la porosité entraîne une augmentation de la viscosité du mélange avec l'époxy liquide et de la conductivité électrique. Enfin, l'augmentation de l'activité de surface entraîne une diminution de la conductivité électrique ainsi que la viscosité.

Il existe plusieurs types de noir de carbone dans le marché industriel. Dans le cadre de ce projet, on va utiliser du «Conductex 7055 Ultra» comme noir de carbone. La taille nominale de la particule de ce type de noir de carbone est de l'ordre de 42nm mais en pratique le matériau se présente sous forme d'agglomérats de plus grande dimension.

Il faut noter qu'il faut prendre les précautions nécessaires lorsque l'on manipule le noir de carbone car il peut pénétrer dans le corps humain par voies orale et cutanée et est potentiellement dangereux sur la santé de l'être humain. En effet, il peut être cancérogène, causer une accumulation de particules au niveau du système respiratoire, ... Les poussières du noir de carbone peuvent causer une irritation mécanique des yeux et de la voie respiratoire, une sécheresse cutanée à long terme, Bonnard et al. (2007).

Donc, pour tous les risques cités auparavant, il faut travailler dans une bonne hygiène et une sécurité du travail. Donc, il faut toujours avoir les gants c'est-à-dire ne jamais travailler les mains nues, et manipuler le noir de carbone dans des lieux appropriés (sous la hotte).

2.2.3 Glycidyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (GPOSS)

Le POSS est un matériau hybride constitué d'un cœur en silice inorganique entouré par des groupes organiques latéraux, tel qu'illustré à la figure (2.3). Ces groupes peuvent être réactifs ou non. Le GPOSS utilisé dans ce projet est un POSS de type réactif, soit le Glycidyl POSS, ou GPOSS, pour lequel les 8 radicaux de la figure (2.3) sont des groupements glycidyles ($C_6H_{11}O_2$).

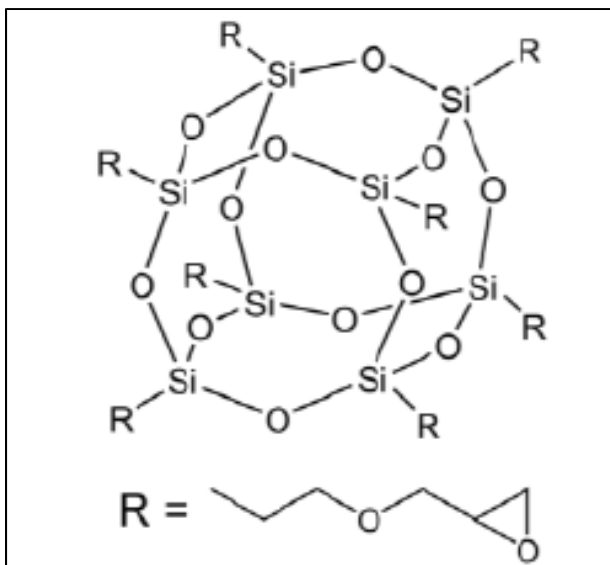


Figure 2.3 Le GPOSS :cœur en silice
inorganique avec les groupes latéraux réactifs
Tirée de Heid (2015)

À partir de Boček et al. (2011), on peut dire que les molécules de GPOSS ayant une taille inférieure à 2 nm sont supposées être capables de se dissoudre dans le polymère sans former d'agglomérations. Ainsi, ces molécules peuvent affecter la morphologie d'une matrice polymérique par le biais ses groupes réactifs, ce qui conduit à une modification d'un certain nombre de propriétés, comme les propriétés thermique et électriques des composites résultants, Heid (2015). Cette situation est schématiquement illustrée à la figure (2.4) ci-dessous.

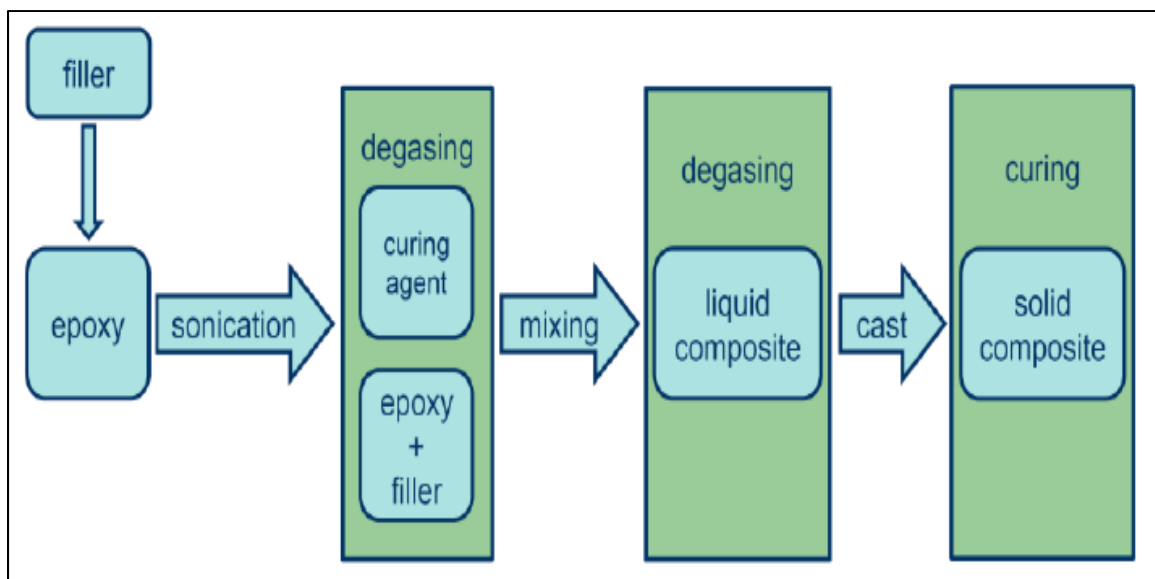


Figure 2.5 Principales étapes de fabrication
Tirée de Heid (2015)

La première étape consiste à préparer le mélange de la résine époxy et des additifs (noir de carbone et/ou GPOSS) en tenant compte des ratios de chaque élément afin d'obtenir la concentration finale désirée. Une fois le mélange prêt, on le mélange avec un mélangeur magnétique pendant 30 minutes. Le mélange doit être placé sous vide afin de dégazer et d'éliminer les bulles d'air.

L'étape suivante consiste à mettre dans le mélange une sonde ultra sonique pendant une heure pour avoir une distribution homogène des particules dans la matrice. Ensuite, il faut ajouter l'agent durcisseur (344 parties pour 1000 parties de la résine) au mélange et remélanger à l'aide du mélangeur pendant une trentaine de minutes en appliquant le vide pour éliminer les différentes bulles de gaz qui pourraient se former.

En parallèle, il faut préparer les moules et les polir. Ceci se fait en les nettoyant avec de l'acétone et du méthanol. Ensuite, on applique une fine couche de l'agent de démoulage. Ce dernier nous aide à démouler et enlever l'échantillon du moule. Enfin, il faut assembler les

moules avec des vis et les mettre au four pour les chauffer à 100°C pour une durée minimale de 30 minutes.

Une fois que les moules sont chauds et le mélange est préparé, on verse le mélange dans les moules et on serre bien les vis pour bien fermer les moules. Finalement, les moules sont remis dans le four à une température de 100°C pendant 6 heures.

La dernière étape consiste à démouler et enlever les échantillons délicatement afin d'éviter de les briser. Les échantillons ont la forme d'un rectangle de dimensions (15cm*10cm).

Remarque

Le dégazage et l'application du vide sont appliqués avant et après l'ajout du durcisseur. En effet, ce sont deux éléments très importants dans la fabrication des nano composites. Ils garantissent la bonne distribution des particules, l'élimination des bulles d'air et par suite l'absence de l'humidité dans les nano composites fabriqués.

2.4 Les différentes méthodes de mesure

2.4.1 La spectroscopie diélectrique

Pour avoir accès aux propriétés de l'interface, plusieurs méthodes de mesures indirectes ont été proposées comme la spectroscopie diélectrique qui est sensible aux hétérogénéités via des mécanismes comme la polarisation interfaciale. Par la mesure du phaseur courant électrique, on peut tirer une impédance complexe et donc une capacité complexe. À partir de cette dernière, connaissant la géométrie des échantillons, on peut étudier les variations de différents paramètres reliés aux propriétés du matériau tels que la permittivité complexe.

Dans ce qui suit, on va exposer les différents développements théoriques reliés à cette technique comme la fonction de réponse dans les deux domaines, temporel et fréquentiel.

2.4.1.1 Fonction de la réponse dans le domaine temporel

Le champ électrique appliqué à travers un matériau diélectrique peut être statique ou variable dans le temps. Lorsque le champ est statique, on peut écrire.

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (2.1)$$

où ε_0 la permittivité du vide.

Généralement, les diélectriques sont linéaires, homogènes et isotropes, la relation entre P et E peut donc être définie par (FOURNIE et COELHO, 2000)

$$P = \varepsilon_0 \chi E \quad (2.2)$$

où χ est la susceptibilité électrique du matériau. On peut donc écrire à partir des équations (2.1) et (2.2) :

$$D = \varepsilon_0 E + \varepsilon_0 \chi E = \varepsilon_0 (1 + \chi) E \quad (2.3)$$

On peut définir la permittivité du matériau par :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi) \quad (2.4)$$

Donc, l'équation (2.3) s'écrit :

$$D = \varepsilon E \quad (2.5)$$

On peut également définir la permittivité relative du matériau qui quantifie l'importance des mécanismes de polarisation du matériau. Ce paramètre est défini par :

$$\varepsilon_r = (1 + \chi) = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.6)$$

À partir de l'équation de Maxwell, on peut écrire la densité du courant de conduction direct de la façon suivante :

$$J = \sigma E \quad (2.7)$$

Où σ est la conductivité du diélectrique.

Afin de calculer la conductivité d'un matériau, la première étape consiste à calculer le courant de conduction direct moyen. Ce courant est la moyenne du courant expérimental après que le courant d'absorption (ou de relaxation diélectrique) ait diminué à des valeurs négligeable.

Ensuite, la densité de courant s'écrit :

$$J = \frac{I}{S} \quad (2.8)$$

S représente la surface de l'électrode

$$S = \pi * r^2 \quad (2.9)$$

Ainsi, le champ électrique s'écrit :

$$E = \frac{U}{d} \quad (2.10)$$

Avec U : La tension appliquée.

d : L'épaisseur de l'échantillon.

Enfin, à partir des équations (2.7) (2.8) (2.9) et (2.10), on peut écrire la conductivité:

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{I * d}{S * U} \quad (2.11)$$

Lorsque le champ appliqué est variable dans le temps, l'équation (2.1) s'écrit :

$$D(t) = \varepsilon_0 E(t) + P(t) \quad (2.12)$$

On peut définir la fonction $f(t)$ qui représente le retard temporel de la réponse du diélectrique à une excitation électrique. Ainsi, la polarisation s'écrit :

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_0^{+\infty} f(\tau) E(t - \tau) d\tau \quad (2.13)$$

À partir de l'équation de Maxwell, on peut écrire la densité du courant de la façon suivante :

$$J(t) = \sigma E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} \quad (2.14)$$

Où σ est la conductivité du diélectrique.

À partir des équations (2.12) et (2.13), l'équation (2.14) s'écrit :

$$J(t) = \sigma E(t) + \varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} [E(t) + \int_0^{+\infty} f(\tau) E(t - \tau) d\tau] \quad (2.15)$$

Le premier terme désigne la densité du courant de conduction directe du diélectrique et le deuxième terme la densité du courant lié à la polarisation totale du diélectrique qui est la somme des polarisations rapides dues aux charges libres et des polarisations lentes dues aux charges liées

Les mesures de spectroscopie temporelle se font typiquement selon un cycle précis :

- application d'un échelon de tension : Mesure du courant de polarisation I_{pol} ;
- mise en court-circuit du diélectrique : Mesure du courant de dépolarisation $I_{dépol.}$.

Ce principe est bien expliqué dans la figure (2.6).

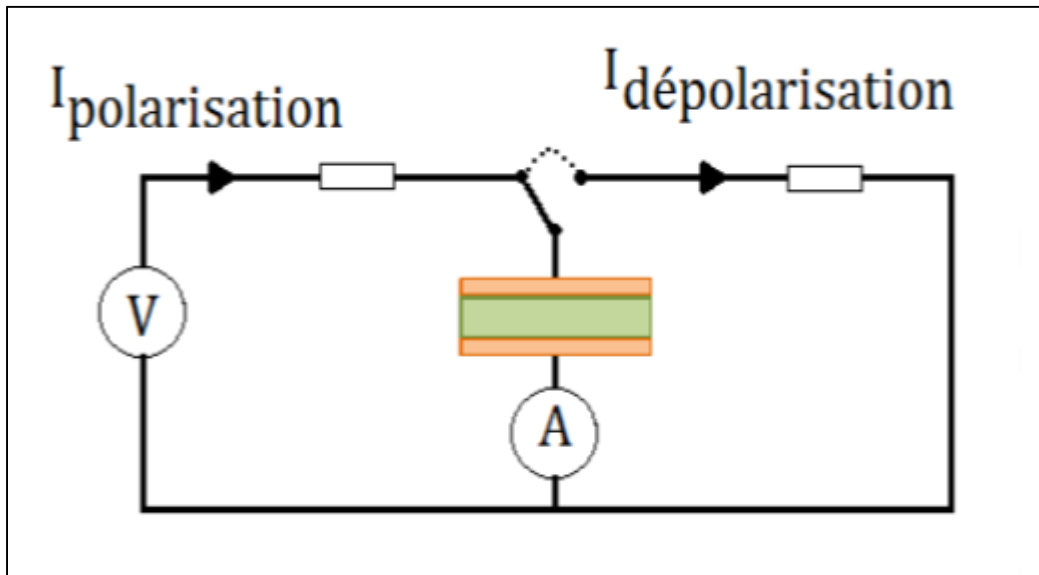


Figure 2.6 Principe de la spectroscopie temporelle.
Après un temps prédéterminé, le relai bascule vers la droite
et le courant de dépolarisation est mesuré
Tirée de Daran-Daneau (2012)

La tension appliquée pendant le cycle s'écrit :

$$U(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ U_0 & 0 \leq t < t_{pol} \\ 0 & t \geq t_{pol} \end{cases}$$

Au début du cycle, une tension nulle est appliquée pour s'assurer que le diélectrique est totalement déchargé et il n'y a pas d'effet mémoire.

On définit également C_0 comme la capacité à vide par l'équation suivante :

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{d} \quad (2.16)$$

En combinant les équations (2.8), (2.10), (2.15) et (2.16), le courant résultant peut être écrit :

$$I(t) = C_0 \left[\frac{\sigma U(t)}{\varepsilon_0} + \frac{dU(t)}{dt} + \int_0^{+\infty} f(\tau) U(t - \tau) d\tau \right] = I_{cd} + I_c + I_p \quad (2.17)$$

I_{cd} correspond au premier terme c'est le courant de conduction directe.

I_c correspond au deuxième terme c'est le courant capacitif (correspondant aux charges libres).

I_p correspond au dernier terme c'est le courant lié aux mécanismes de polarisation, il est appelé aussi courant d'absorption.

Donc, les courants de polarisation et dépolarisation s'écrivent en négligeant l'effet mémoire

$$I(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ I_{pol}(t) = I_{cd} + I_c(t) + I_p(t) & 0 \leq t < t_{pol} \\ I_{dépol}(t) = -I_c(t) - I_p(t) & t \geq t_{pol} \end{cases}$$

La figure (2.7) montre les courants de polarisation et dépolarisation obtenus lors de l'application d'un échelon de tension. Ces courants sont symétriques mais de signe opposé.

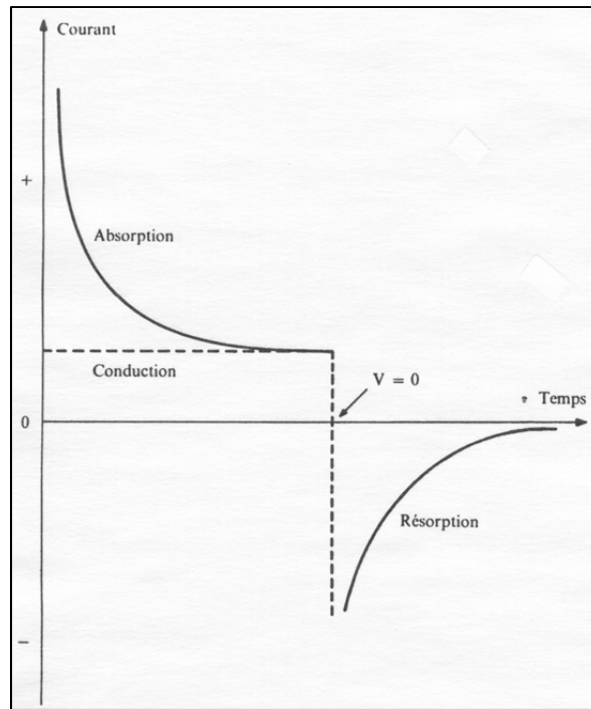


Figure 2.7 Courants de polarisation et dépolarisation lors de l'application d'un échelon de tension suivi d'un court-circuit
Tirée de David (2010)

2.4.1.2 Fonction de la réponse dans le domaine fréquentiel

La réponse dans le domaine fréquentiel peut être reliée aux équations dans le domaine du temps en utilisant une transformation de Fourier d'une fonction du temps :

$$F[X(t)] = X(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} X(t) e^{-j\omega t} dt \quad (2.18)$$

En appliquant la transformée de Fourier pour la fonction de réponse diélectrique, on obtient la susceptibilité diélectrique complexe qui constitue un paramètre important pour la réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel:

$$\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - j\chi''(\omega) = \int_0^{+\infty} f(t) e^{-j\omega t} dt \quad (2.19)$$

La partie réelle montre l'amplitude de la polarisation en phase avec le champ harmonique alors que la partie imaginaire donne l'amplitude de la polarisation en quadrature avec ce champ, Jonscher (1999). La fonction $f(t)$ est la fonction de réponse diélectrique du matériau.

La susceptibilité complexe est aussi liée à la permittivité complexe par :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_r^* = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_0 [1 + \chi^*(\omega)] \quad (2.20)$$

Avec

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_0 [1 + \chi'(\omega)] = \varepsilon_0 * \varepsilon_r' \quad (2.21)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_0 \chi''(\omega) = \varepsilon_0 * \varepsilon_r'' \quad (2.22)$$

À partir de ces deux dernières équations, on remarque que la partie réelle de la permittivité est une somme de la permittivité du vide ainsi que la contribution de la partie réelle de la susceptibilité diélectrique. Alors que la partie imaginaire de la permittivité est fonction seulement de la partie imaginaire de la susceptibilité, Jonscher (1999).

Afin de mesurer la permittivité complexe d'un matériau, il suffit de placer le diélectrique entre deux électrodes (figure (2.8)) et il faut bien aligner le diélectrique avec les électrodes. Une tension alternative est ensuite appliquée afin de mesurer le déphasage et la valeur efficace du courant. Cette opération est répétée sur une plage logarithmique de fréquences.

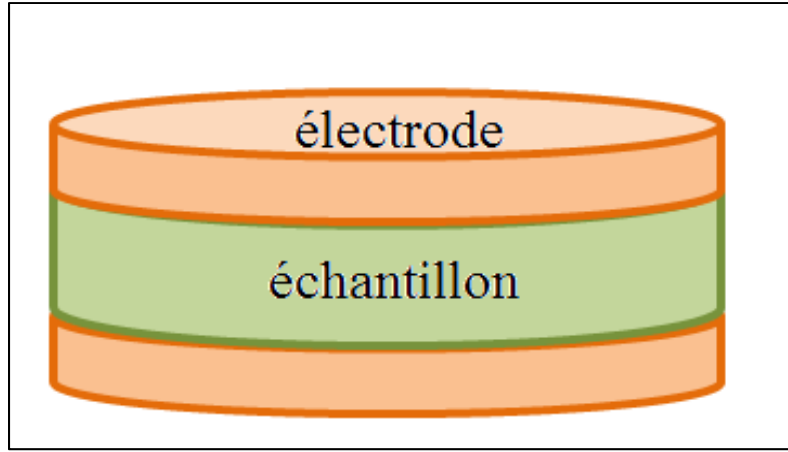


Figure 2.8 Représentation spatiale : électrodes-échantillon.
Tirée de Daran-Daneau (2012)

En effectuant la transformée de Fourier pour l'équation (2.15), on obtient :

$$\begin{aligned}
 J^* &= \sigma E(\omega) + j\omega\epsilon_0[E(\omega) + \chi^*(\omega) * E(\omega)] \\
 &= \sigma E(\omega) + j\omega\epsilon_0 E(\omega)[1 + \chi^*(\omega)] \\
 &= \sigma E(\omega) + j\omega\epsilon_0 \epsilon_r^* E(\omega)
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

En développant la partie réelle et imaginaire de ϵ_r , l'équation (2.23) peut être écrite ainsi :

$$\begin{aligned}
 J^* &= \sigma E(\omega) + j\omega\epsilon_0(\epsilon_r'(\omega) - j\epsilon_r''(\omega))E(\omega) \\
 &= [\sigma + \omega\epsilon_0\epsilon_r''(\omega)] * E(\omega) + j\omega\epsilon_0\epsilon_r'(\omega) * E(\omega)
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

À partir des équations (2.8), (2.10), (2.16) et (2.24), on peut écrire :

$$I^*(\omega) = U^* * \omega * C_0 \left[\left(\frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} + \epsilon_r''(\omega) \right) + j\epsilon_r'(\omega) \right] \tag{2.25}$$

On introduit le déphasage $\delta(\omega)$ entre le courant et la tension tel qu'illustré dans la figure (2.9). Or, pour un diélectrique parfait, le courant est en quadrature de phase par rapport la tension appliquée et conséquemment cet angle est égal à zéro. Pour les diélectriques réels, cet

angle est non nul. On appelle cet angle, l'angle de pertes diélectriques et la tangente de cet angle est nommée aussi facteur de dissipation. David (2010).

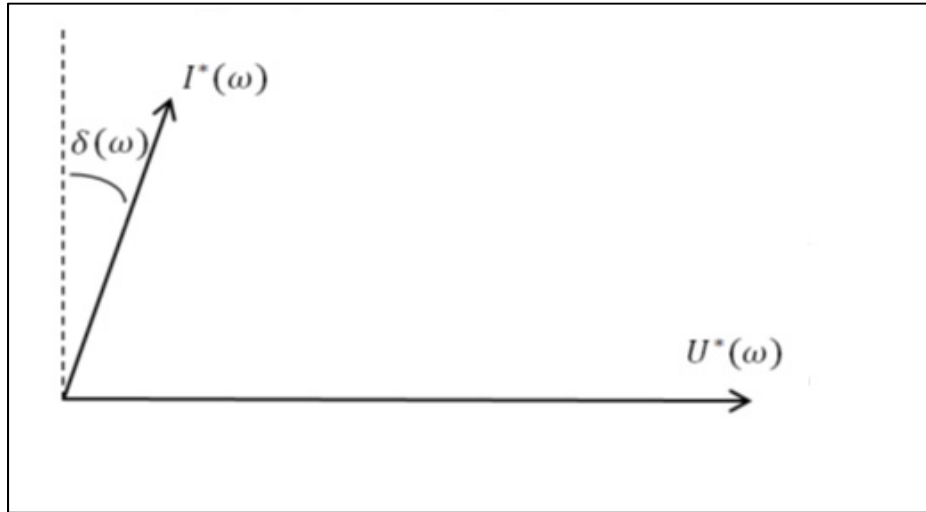


Figure 2.9 Diagramme de phase entre le courant et la tension
Tirée de David (2010)

Donc, l'équation (2.25) peut être réécrite ainsi :

$$\begin{aligned} I^*(\omega) &= U^* * \omega * C_0 [\varepsilon_r'(\omega) * tg(\delta(\omega)) + j\varepsilon_r'(\omega)] \\ &= U^* * j\omega C^*(\omega) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Le facteur de dissipation s'écrit alors :

$$tg(\delta) = \frac{\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} + \varepsilon_r''(\omega)}{\varepsilon_r'(\omega)} \quad (2.27)$$

Avec $\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}$ représentant les pertes dues à la conduction directe et $\varepsilon_r''(\omega)$ les pertes dues aux mécanismes de relaxation.

Pour décrire le comportement d'un diélectrique, on peut utiliser la formule de la capacité complexe telle qu'exprimée ci-dessous.

$$C^*(\omega) = C'(\omega) - jC''(\omega) = C_0 \left[\varepsilon'_r(\omega) - j \left(\varepsilon''_r(\omega) + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) \right] \quad (2.28)$$

D'où, le facteur de dissipation peut s'écrire :

$$\tan(\delta) = \frac{C''(\omega)}{C'(\omega)} \quad (2.29)$$

Donc, cette expérience nous permet de mesurer plusieurs paramètres comme les permittivités réelle et imaginaire et le facteur de dissipation.

La conductivité complexe est liée à la permittivité par ces équations :

$$\sigma^* = j\omega \varepsilon_0 \varepsilon^* = \sigma' + j\sigma'' \quad (2.30)$$

$$\sigma^* = j\omega \varepsilon_0 (\varepsilon' - j\varepsilon'') \quad (2.31)$$

Donc, les parties imaginaire et réelle de la conductivité complexe sont données par :

$$\sigma' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' = \omega \varepsilon_0 \left[\varepsilon''_r + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right] \quad (2.32)$$

$$\sigma'' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \quad (2.33)$$

Donc, le module de la conductivité complexe s'écrit :

$$|\sigma^*| = \omega \varepsilon_0 (\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2)^{0.5} \quad (2.34)$$

Si $\varepsilon'' \gg \varepsilon'$, c'est-à-dire pour des échantillons conducteurs, on peut écrire la conductivité complexe comme suit :

$$|\sigma^*| \cong \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' = \sigma + \omega \varepsilon_0 \varepsilon''_r = \sigma' \quad (2.35)$$

Avec σ la conductivité directe et ε''_r un terme représentant toutes les pertes diélectriques dépendant de la fréquence incluant les pertes d'orientation dipolaires, la dispersion à basse fréquence et la polarisation de l'électrode.

Pour des échantillons conducteurs, il y a présence d'un plateau de conduction pour les faibles fréquences et ceci dans le cas où $\sigma \gg \omega \varepsilon_0 \varepsilon''$. En effet, la réponse diélectrique est alors dominée par la conductivité directe et la partie réelle de la conductivité complexe ne dépend plus de la fréquence. Ceci est aussi applicable pour la grandeur de la conductivité complexe qui est représentée seulement par sa partie réelle; sa partie imaginaire étant négligeable (voir équation (2.35)).

Le montage utilisé pour ces mesures est illustré dans la figure (2.10) :

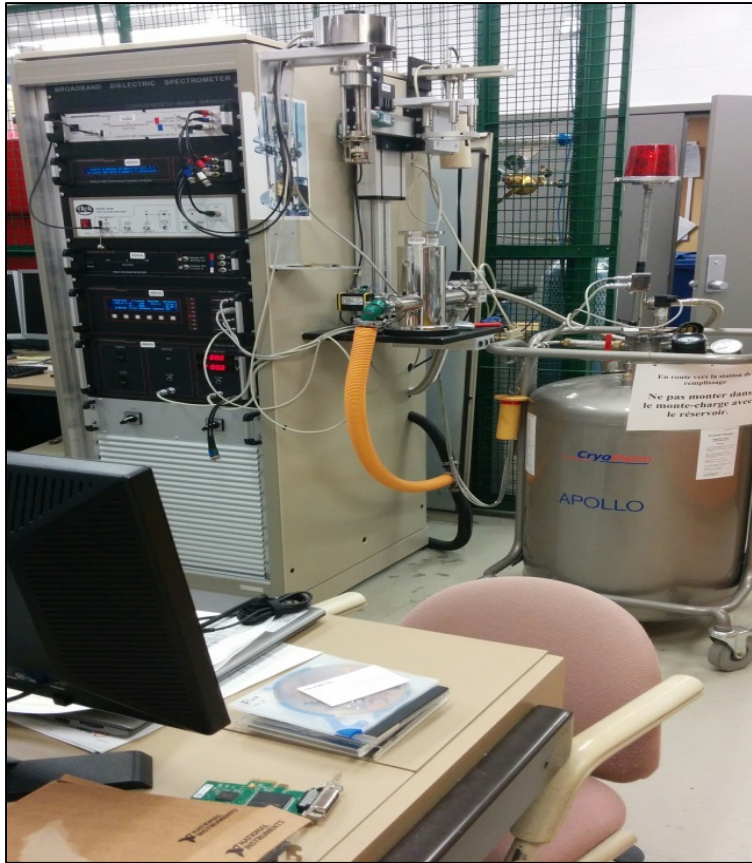


Figure 2.10 Appareil de la spectroscopie diélectrique dans le domaine fréquentiel

Cet appareil est un analyseur de réponse fréquentielle Alpha-AK de Novocontrol Technologies Technologies (2010). Cet appareil est muni de la cellule de test active ZGS Technologies et du système de contrôle de température Quatro Cryosystem Technologies (2010). Les mesures peuvent être réalisées à différents niveaux de tension alternative (jusqu'à 3V comme valeur efficace maximale), sur une plage fréquentielle allant de 3 μ Hz à 3 MHz et pour des températures allant de -160°C à $+400^{\circ}\text{C}$. L'échantillon doit avoir un diamètre compris entre 10 mm et 40 mm et être idéalement assez mince (typiquement quelques centaines de microns).

Dans le cadre de mon projet, les mesures ont été faites dans la plage de fréquences allant de 10^{-2} à $3 \cdot 10^6$ Hz avec des échantillons ayant des diamètres de 20 mm. La tension alternative

utilisée est 1V ou 3V tout dépend de la mesure effectuée. La durée des mesures diffère aussi selon les besoin de 42 minutes jusqu'à 14 heures dans certains cas. Tous les résultats seront expliqués dans le chapitre suivant.

Afin de conclure cette partie, on peut dire que la conductivité complexe constitue un paramètre important dans l'interprétation de l'état des diélectriques et, dans le cas d'un diélectrique renforcé par des particules conductrices, un paramètre plus pratique à utiliser que la permittivité complexe puisqu'il permet une lecture rapide de la conductivité.

2.4.1.3 La percolation

La percolation est le passage d'un état isolant à l'état conducteur. Ce phénomène est accompagné par l'augmentation rapide de la valeur de la conductivité (de plusieurs décades) alors que le pourcentage de l'additif est modifié de quelques pourcents. Pour chaque combinaison matrice-additif, il existe un seuil de percolation (p_c). Ce dernier représente le pourcentage critique pour lequel le composite passe de l'état isolant à l'état conducteur. Ce pourcentage est atteint lorsque les particules qui sont disposées aléatoirement dans la matrice, arrivent à créer des chemins de conduction par lesquels le courant peut circuler. Mamunya et al. (2002).

La relation qui relie la conductivité électrique à la teneur de l'additif n'est pas linéaire (voir figure (2.11)).

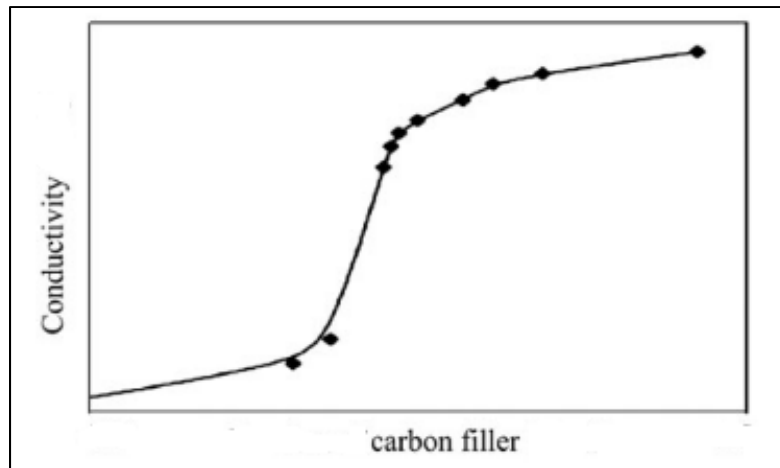


Figure 2.11 Variation de la conductivité
en fonction du pourcentage massique de l'additif
Tirée de Fesenko et Yatsenko (2014)

Cette figure souvent nommée la courbe en forme S représente le cas idéal.

- la première partie ($p < p_c$) : Le composite est isolant et la conductivité très faible, voire nulle;
- la deuxième partie ($p > p_c$) : Le composite est conducteur et la conductivité est élevée et domine la réponse diélectrique du matériau (du moins pour les basses fréquences).

2.4.2 La rupture diélectrique : Claquage

Il existe plusieurs types d'isolants mais leur principale fonction reste essentiellement la même. Il s'agit d'interdire tout passage ou échange d'énergie entre les parties qui sont séparées par cet isolant. Dans le projet, on va s'intéresser aux isolants électriques donc les diélectriques. Il serait intéressant de savoir la limite des diélectriques utilisés avant de perdre les propriétés diélectriques, en appliquant un champ électrique croissant. Cette mesure est importante pour les nano diélectriques car il y a eu ajout de nano particules conductrices donc forcément il y a un changement de la limite du champ appliqué. Plusieurs paramètres peuvent influencer les résultats à savoir l'épaisseur de l'échantillon, la façon dont le champ est appliqué, la température, ...

La mesure est normée par le standard D149 de l'American Society for Testing and Materials, Materials (2009), et par le standard 60243 de l'International Electrotechnical Commission, Commission. (1998).

Le principe de la mesure consiste à placer le diélectrique entre deux électrodes. Ces dernières et le diélectrique doivent être plongés dans l'huile diélectrique afin d'éviter un contournement de l'arc électrique. Puis, il faut appliquer une tension alternative qui croît avec le temps tout en gardant une fréquence fixe entre les électrodes. La mesure s'arrête automatiquement après la rupture de l'échantillon. On peut répéter la mesure plusieurs fois mais il faut toujours avoir les mêmes conditions (type d'huile, épaisseur des échantillons, taux de monter de la tension, forme des électrodes, ...) pour pouvoir comparer les résultats trouvés.

La figure (2.12) montre le dispositif requis pour la mesure de la rigidité diélectrique :

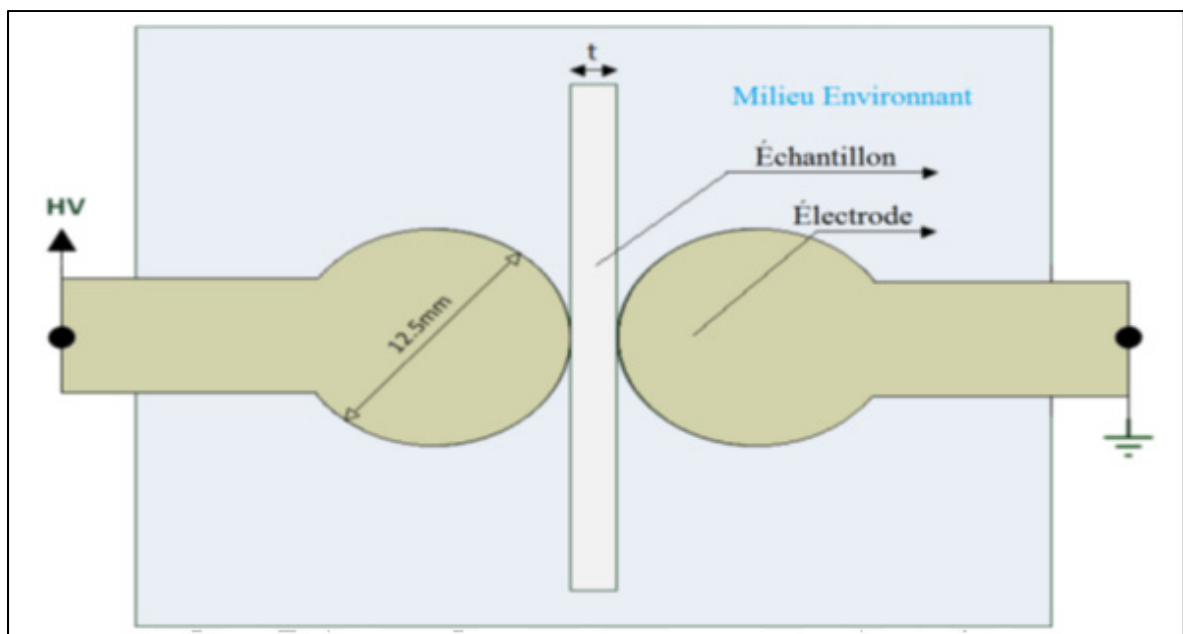


Figure 2.12 Dispositif de la mesure de la rigidité diélectrique
Tirée de Daran-Daneau (2012)

Les électrodes sont des billes en acier et le milieu environnant est une huile diélectrique. On veille toujours à bien s'assurer que tout l'échantillon est plongé dans l'huile diélectrique. Lorsque l'on passe d'une série d'échantillons à une autre série, il faut changer les billes et l'huile.

Il existe deux procédures afin d'obtenir la rupture diélectrique à partir de ce montage, soit appliquer une tension constante pour un temps indéterminé jusqu'à la rupture diélectrique ou appliquer une tension qui augmente continuellement avec le temps jusqu'à la rupture diélectrique.

Pour notre cas, on va utiliser la deuxième méthode qui est connue sous l'appellation « Short Time Test ». Les résultats trouvés seront interprétés selon la norme IEEE standard 930.

Cette norme est basée sur l'utilisation de la loi de Weibull à deux paramètres, Engineers (2005). Cette loi est définie selon une fonction cumulative de probabilité de rupture diélectrique pour un champ électrique E et s'écrit de la façon suivante :

$$P(E) = 1 - e^{-\left(\frac{E}{\alpha}\right)^\beta} \quad (2.36)$$

α étant le facteur d'échelle en lien avec la rigidité diélectrique et β le facteur de forme indiquant la dispersion des données.

Le champ de claquage étant défini comme le rapport entre la tension de claquage mesurée V_c et l'épaisseur de l'échantillon en ce point e_c :

$$E_c = \frac{V_c}{e_c} \quad (2.37)$$

Une fois le champ de claquage calculé pour tous les points, on procède au tri des valeurs en ordre croissant. Pour chaque valeur triée, on lui associe la valeur de i avec $i \in [1, n]$.

Ensuite, la probabilité cumulative de rupture expérimentale $P(i,n)$ associée à chaque champ E_i est définie par :

$$P(i,n) = \frac{i - 0.44}{n + 0.25} \quad (2.38)$$

n étant le nombre de données. Les estimateurs des paramètres α et β de la distribution de Weibull correspondante sont ensuite calculés à partir de la méthode de la régression pondérée en utilisant des facteurs de pondération pour chaque mesure expérimentale. En effet, si le nombre de données est inférieur à 20, ce qui est le cas dans ce travail, il est nécessaire d'assigner un poids à chaque point conformément à la méthode de White. (White, 1969)

Les facteurs de forme et d'échelle ainsi que les intervalles de confiance à 95% sont estimés à partir d'une technique numérique calculant la fonction de vraisemblance de chaque paramètre. Théoriquement, un diélectrique ayant une bonne tenue en tension et une bonne homogénéité aura donc respectivement un facteur d'échelle et un facteur de forme élevés.

Les mesures de rigidité diélectrique ont été menées en utilisant un testeur d'huile diélectrique DTA 100 GmbH (2010) permettant d'appliquer une tension alternative haute tension. La tension appliquée a une valeur efficace maximale égale à 50 kV et peut être augmentée linéairement avec un taux constant inférieur à 5kV/s.

Afin de pouvoir effectuer la mesure en plusieurs points pour un même échantillon, il faut qu'il y ait un espacement au moins égal à 15 mm entre les points de rupture pour ne pas influencer ou fausser les résultats par les mesures précédentes.

Un paramètre important pour cette mesure est l'épaisseur de l'échantillon. En effet, il constitue un paramètre d'incertitude puisque la rigidité diélectrique dépend de l'épaisseur de l'échantillon. Cette expérience est refaite n fois considérant son caractère statique et pour ne pas influencer les résultats, il faut s'assurer qu'on a sensiblement la même épaisseur pour tous les points d'un même échantillon.

La rigidité diélectrique est en effet inversement proportionnelle avec l'épaisseur c'est-à-dire elle diminue avec l'augmentation de l'épaisseur. Pour ce projet, cette mesure n'a été faite que pour les quelques échantillons isolants. Les résultats seront expliqués et interprétés dans le chapitre suivant.

2.4.3 La Microscopie Électronique à Balayage : MEB

Cette technique nommée en Anglais Scanning Electron Microscopy (SEM) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Dans le cadre de ce projet, l'appareil utilisé est le Hitachi SU-8230 qui est illustré à la figure (2.13) ci-dessous. C'est un microscope électronique à haute résolution.

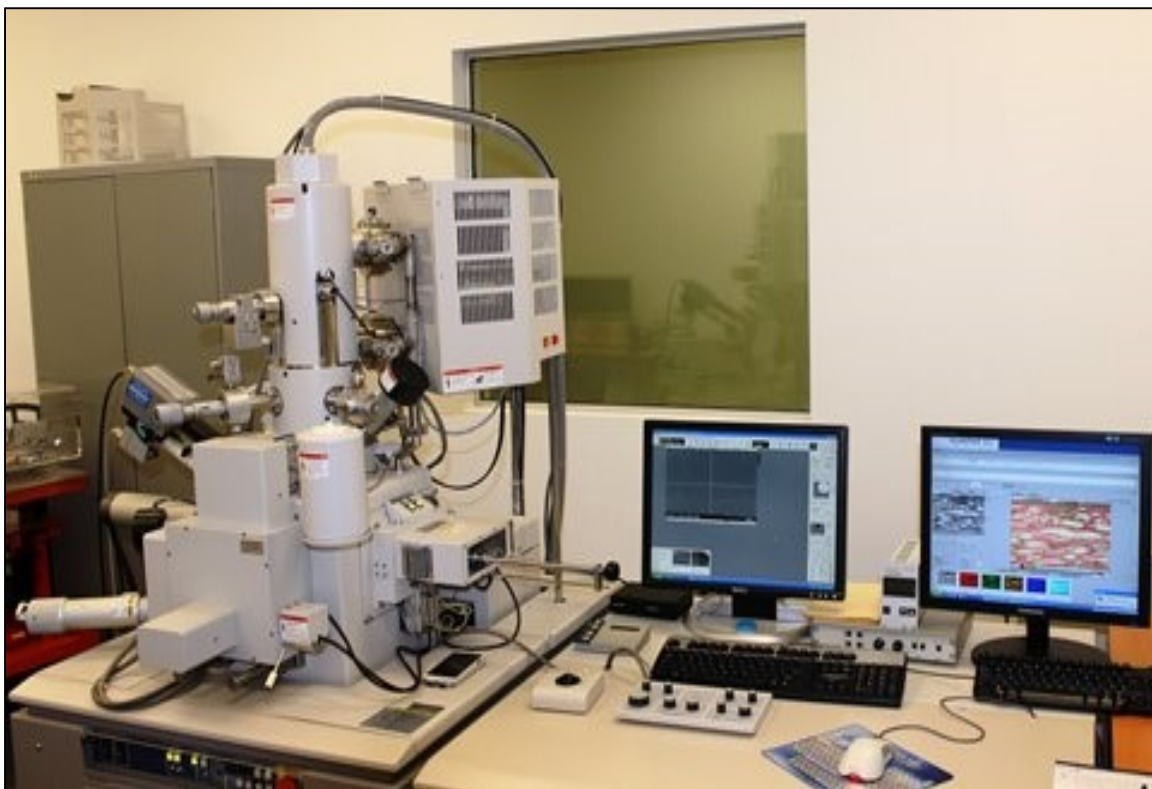


Figure 2.13 Microscope Hitachi SU-8230

Ce microscope est caractérisé par sa haute résolution et ses gros grossissements qui peuvent atteindre les 1000000 fois. Par exemple, son efficacité de collection à de très basses énergies (jusqu'à 10eV) permet de restituer des informations topographiques, de contraste atomique et de contraste de conductivité de surface (de l'ordre du nanomètre). Aussi, les contaminants organiques superficielles, ou des monocouches, peuvent être visualisées. Cet appareil peut être utilisé pour les échantillons conducteurs ou semi-conducteurs.

La méthode de mesure pour les différents échantillons diffère. En effet, pour les échantillons suffisamment conducteurs, il suffit juste de les nettoyer en utilisant le méthanol ou l'éthanol. Alors que pour les échantillons diélectriques ou légèrement conducteurs, la méthode est un peu plus complexe.

Cette méthode consiste à découper un petit morceau avec des ciseaux et de le nettoyer avec le solvant. Ensuite, il faut métalliser ce morceau en appliquant une couche d'or pendant un certain temps (5 minutes environ) grâce au métalliseur illustré à la figure (2.14) ci-dessous. L'application de la couche d'or se fait sous un vide $9 \cdot 10^{-2}$ mbar et avec un courant de 30mA.

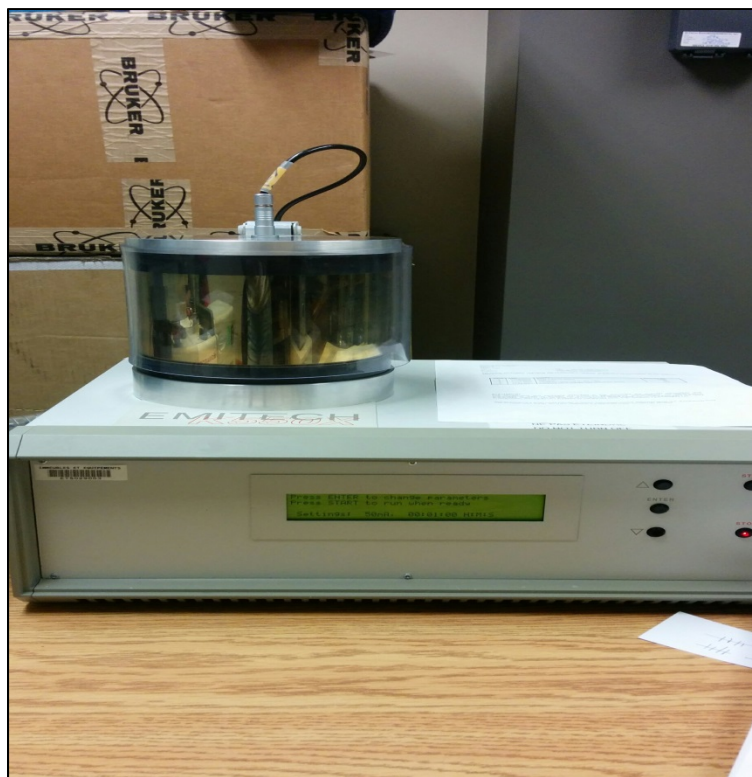


Figure 2.14 Métalliseur

Une fois la métallisation terminée, on prend le morceau préparé et on le met dans le microscope pour être visualisé.

Durant cette maîtrise, quelques échantillons ont été traités afin de visualiser les différents composants dans les échantillons et afin de vérifier s'il est possible de voir les agglomérations de noir de carbone ainsi que l'effet de l'additif de type GPOSS sur la dispersion des particules. Les résultats seront expliqués dans le chapitre suivant.

2.4.4 La Calorimétrie différentielle à Balayage

Cette technique appelée DSC de son nom en anglais « Differential Scanning Calorimetry » est une technique utilisée pour étudier le comportement des polymères en fonction de la température, et particulièrement les changements de phase. Cette technique sert à étudier les

transitions thermiques d'un polymère. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère en fonction de la température (ECAM).

Les différentes quantités reliées aux transitions de phase qui peuvent être déterminées sont :

- la température de transition vitreuse (T_g);
- les températures de fusion et de cristallisation;
- les enthalpies de réaction pour connaître les taux de réticulation de certains polymères.

Dans le cadre de cette étude, seul la température de transition vitreuse a été mesurée puisque dans le cas de l'époxy, il n'y a pas de pic de cristallinité ou de creux de fusion. En effet, ce matériau est complètement amorphe c'est-à-dire que ses molécules ne sont pas arrangées suivant une structure régulière, mais plutôt disposées de façon aléatoire.

Cette technologie mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Toutes les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (azote ou argon) afin d'éviter toute réaction chimique avec l'oxygène atmosphérique.

Le montage de la DSC est illustré ci-dessous dans la figure (2.15).



Figure 2.15 Appareil DSC

Le principe de cet appareil est de mettre un récipient témoin (dans notre cas c'est l'indium) et dans l'autre récipient notre échantillon. Ce principe est illustré à la figure (2.16) ci-dessous. Les deux échantillons sont dans le four. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

L'échantillon de polymère représente de la matière supplémentaire par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire fait que le récipient où il y a le polymère ne sera pas à la même température que le récipient de référence.

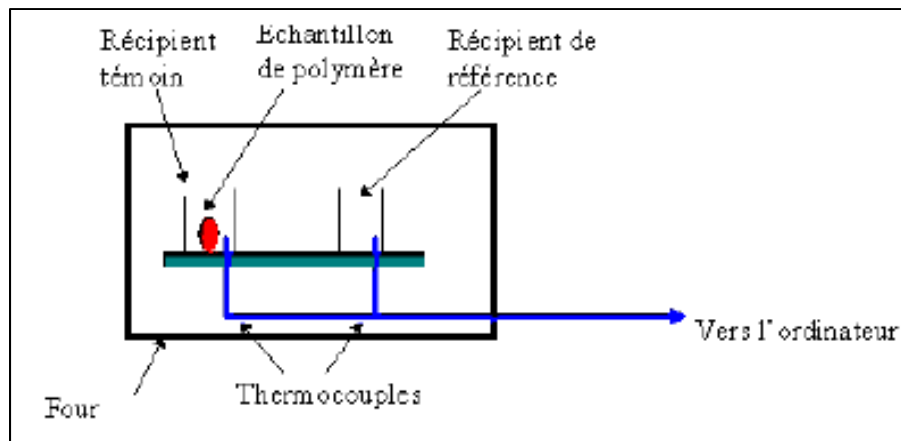


Figure 2.16 Les deux récipients
Tirée de ECAM

On commence l'expérience en augmentant la température et par suite, il y aura une augmentation de la quantité de chaleur. Et ceci, jusqu'à atteindre la température de la transition vitreuse T_g . En effet, cette dernière définit l'intervalle de température à travers lequel la matière passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux, solide (rigide). Donc, ce n'est pas une transition instantanée.

Les plastiques durs sont utilisés au-dessous de leur température de transition vitreuse; ils sont à l'état vitreux. Les caoutchoucs élastomères sont utilisés au-dessus de leur température de transition vitreuse, c'est-à-dire à l'état caoutchouteux et ils sont mous et flexibles.

Selon Lecomte-Beckers, la température de transition vitreuse est un paramètre essentiel dans la science des matériaux et peut être affecté par plusieurs facteurs comme :

- le volume libre du polymère;
- les forces d'attractions entre les molécules;
- la mobilité interne des chaînes;
- la rigidité des chaînes;
- la longueur de chaîne.

Les échantillons ont été mesurés et les résultats seront expliqués et interprétés dans le chapitre suivant.

2.4.5 La conductivité thermique

Chaque matériau est caractérisé par sa conductivité thermique. C'est un paramètre intrinsèque propre à chaque matériau. La conductivité thermique caractérise la propagation de la chaleur à l'intérieur du matériau. Elle est notée λ et s'exprime en (W/m.K), (Ecobati)

La conductivité thermique est un indicateur de conduction thermique, c'est-à-dire plus la valeur de la conductivité thermique est élevée et plus le matériau est conducteur de chaleur. De la même façon, plus la valeur est faible, plus le matériau est un bon isolant thermique (Energieplus)

En plus de la nature du matériau, la valeur de la conductivité thermique dépend de certains paramètres comme la température et l'humidité.

La figure (2.17) montre les différentes valeurs de conductivité thermique pour différents matériaux.

	sec	hum.		Conductivité thermique des matériaux λ en W/m.K
Matériaux isolants	0,028		polyuréthane	
	0,040		laine minérale, liège	
	0,058		vermiculite	
	0,065		perlite	
Bois et dérivés	0,17	0,19	feuillus durs	
	0,12	0,13	résineux	
Maçonneries	0,27	0,41	briques 700-1000 kg/m ³	
	0,54	0,75	briques 1000-1600 kg/m ³	
	0,90	1,1	briques 1600-2100 kg/m ³	
Verre	1,0	1,0		
Béton armé	1,7	2,2		
Pierres naturelles	1,40	1,69	tuft, pierre tendre	
	2,91	3,49	granit, marbres	
Métaux		45	acier	
		203	aluminium	
		384	cuivre	

Figure 2.17 Différentes valeurs de conductivité thermique
Tirée de Energieplus

Pour ce projet, la conductivité thermique a été mesurée avec l'appareil DTC-25 le débitmètre thermique (TA instruments) illustré dans la figure (2.18) en utilisant la norme ASTM 1530.



Figure 2.18 Appareil de la conductivité thermique

Cet appareil est muni d'un système de refroidissement et peut mesurer la conductivité thermique pour différents types de matériaux comme les métaux, les composites, le caoutchouc, les polymères. Les échantillons peuvent aussi être relativement minces.

Dans ce projet, les échantillons testés ont un diamètre de 50,8 mm (2 pouces). Ils ont été nettoyés par un solvant et ont ensuite été placés entre une plaque chauffante supérieure et une plaque de refroidissement inférieure. Un schéma du principe de la mesure est illustré à la figure (2.19) ci-dessous

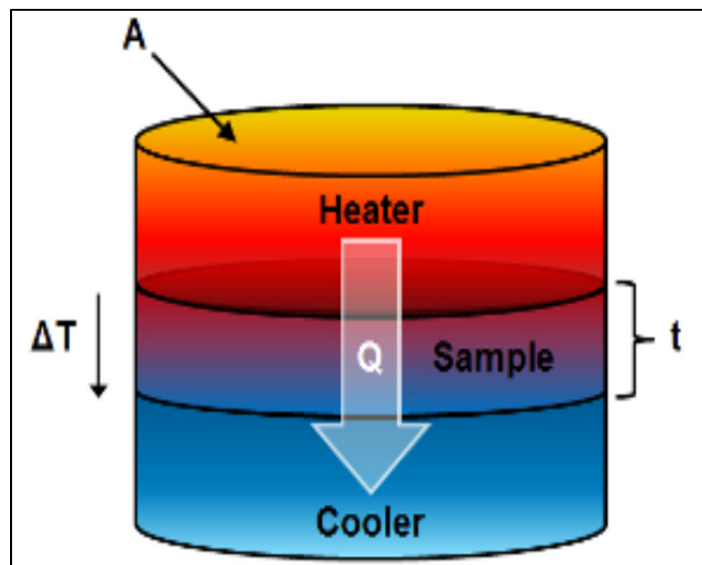


Figure 2.19 Schéma du débitmètre de chaleur
Tirée de Heid (2015)

La pression appliquée est de 15 livres par pouce carré. Elle est appliquée sur la plaque supérieure ce qui assure un contact intime entre l'échantillon, la plaque de chauffage et la plaque de refroidissement.

Ainsi, la plaque supérieure est chauffée à 45°C, tandis que la plaque inférieure est refroidie à 15°C par le système de refroidissement, ce qui crée une différence de température ΔT . Donc, la température moyenne de l'échantillon est de 25°C.

La durée de la mesure dépend de la nature de l'échantillon (s'il est conducteur ou isolant). Pour les échantillons testés dans ce projet, la durée a été en moyenne de 2 heures par échantillon. Il faut s'assurer de la stabilité de tous les paramètres pour pouvoir calculer la valeur de la conductivité thermique.

La conductivité thermique peut être calculée avec l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{\frac{Q}{A}}{\frac{\Delta T}{t}} \quad (2.39)$$

Avec Q : Flux de chaleur à travers l'échantillon

A : La surface de l'échantillon

ΔT : La différence de température

t : L'épaisseur de l'échantillon.

Pour s'assurer de la bonne précision de la mesure, il faut que toutes les valeurs calculées de la conductivité thermique s'alignent sur la courbe de la calibration de l'appareil (La norme ASTM E1530).

Tous les résultats de la mesure de la conductivité thermique seront interprétés et expliqués dans le chapitre suivant.

2.5 Temps de broyage

Un broyeur à billes a été utilisé afin de modifier la morphologie des particules de renfort. Il représente l'un des paramètres ayant une influence importante sur les résultats des expériences réalisées. En effet, le broyage comme son nom l'indique, permet de broyer les particules c'est-à-dire de modifier (généralement de réduire) la taille des particules. Plus le temps de broyage est grand et plus la taille des particules est fine. Par la suite, la taille des

particules peut influencer sur la distribution des particules dans la matrice hôte ainsi que sur la création de chemins de conduction ou la formation des agrégats.

La facilité à créer des chemins de conduction ou bien la formation des agrégats est liée au seuil de percolation. En effet, pour des tailles différentes, on peut observer différents seuils de percolation.

Durant ce projet, l'appareil utilisé pour le broyage est un 8000M MIXER, lequel est illustré ci-dessous la figure (2.20)



Figure 2.20 Le broyeur
Tirée de SamplePrep (2010)

Pour ce broyeur, on utilise une bille et un creuset en zircon. Dans ce creuset, on met le $\frac{1}{5}$ du poids de la bille comme quantité d'additif à broyer. Puis, on ferme le creuset et on le met dans le broyeur. Enfin, on choisit le temps qu'on veut pour broyer la poudre.

A partir des études effectuées précédemment (Vanga-Bouanga et al., 2013), les temps de broyage choisis pour cette maîtrise ont été de:

- 0 minutes ;
- 2 minutes ;
- 30 minutes.

Ces temps ont montré (dans le cas de particules de carbure de silicium) qu'on peut trouver des différents résultats et on peut voir significativement l'effet du temps de broyage sur la taille des particules ainsi que sur les propriétés résultantes des composites.

En conclusion, ce chapitre a été divisé en 4 parties :

- une brève revue de littérature concernant les matériaux utilisés pour la fabrication des nano composites de ce projet;
- une explication de la méthode et la procédure de fabrication des nano composites;
- une brève présentation de toutes les expériences et les appareils utilisés au cours de ce projet de maîtrise;
- un dernier paragraphe à propos du temps de broyage et de ses effets sur les résultats.

Le chapitre suivant portera sur toutes les mesures réalisées ainsi que les interprétations nécessaires des résultats.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, on va exposer les résultats de toutes les mesures et expériences réalisées. Il y aura aussi les interprétations de ces résultats.

Les résultats seront classifiés comme suit :

- échantillons contenant du GPOSS;
- échantillons sans GPOSS.

Et ceci, afin d'expliquer le rôle de l'additif GPOSS dans la dispersion des particules de noir de carbone dans la matrice d'époxy ce qui est un des objectifs majeurs de ce travail. Un autre paramètre qui entrera en jeu dans l'interprétation des résultats est le temps de broyage du noir de carbone qui affectera la taille des particules ainsi que possiblement le seuil de percolation.

Comme déjà mentionné, la taille des particules influe sur la percolation. En effet, les particules de l'additif se place de façon aléatoire dans la résine d'époxy. L'augmentation de la teneur de l'additif entraîne l'augmentation de la probabilité de créer un chemin de conduction. À partir d'une certaine concentration qu'on appelle une concentration critique (suffisamment de particules qui sont disposées aléatoirement et qui sont voisines), il y a percolation. C'est le seuil de percolation.

On peut simplifier cette définition en utilisant la représentation d'un système à deux phases provenant de Stauffer et Aharony (1992) et illustrée à la figure (3.1). En effet, on peut modéliser la matrice d'époxy comme étant plusieurs carrés vides disposés ensemble. Les carrés avec les points noirs constituent les emplacements des particules.

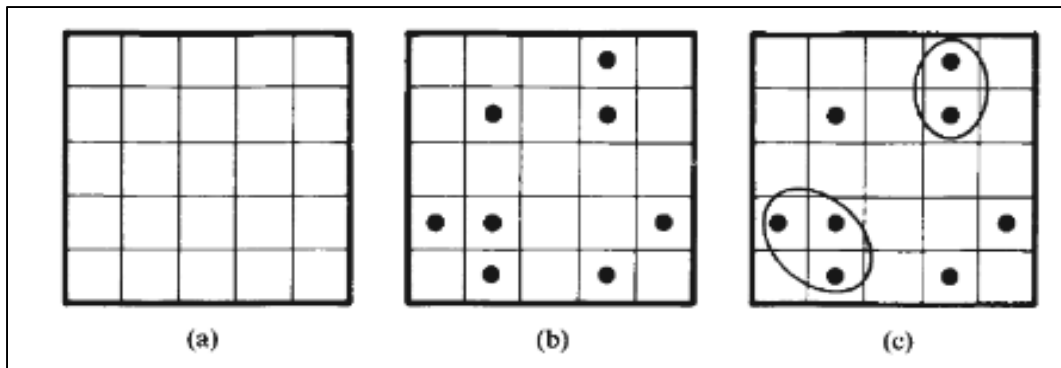


Figure 3.1 Illustration du concept de percolation
Tirée de Stauffer et Aharony (1992)

Le cas (a) correspond aux carrés vides c'est-à-dire la résine d'époxy seule sans les particules. Le cas (b) montre qu'il y a certains carrés qui sont remplis (points noirs). Ces points sont disposés de façon aléatoire. En (c), il est montré que lorsqu'il y a des particules qui se disposent côte à côte, on peut former un groupe et si ces groupes sont suffisamment rapprochés, ça pourrait être considéré comme seuil de percolation (s'il y a création d'un chemin de conduction). Stauffer et Aharony (1992)

3.2 Résultats

3.2.1 La Spectroscopie Diélectrique

Cette partie sera divisée en deux sous parties :

- avant le traitement thermique après ou post fabrication;
- après le traitement thermique après ou post fabrication.

3.2.1.1 Résultats et interprétations avant post traitement

On va commencer par interpréter les résultats pour le cas du noir de carbone tel que reçu, c'est-à-dire non broyé.

Les expériences ont été conduites à la température 20°C sur une plage de fréquences variant de 10^{-2} à $3 \cdot 10^6$ Hz.

La figure (3.2) montre les résultats du module de la conductivité complexe obtenus pour différentes teneurs de noir de carbone non broyé.

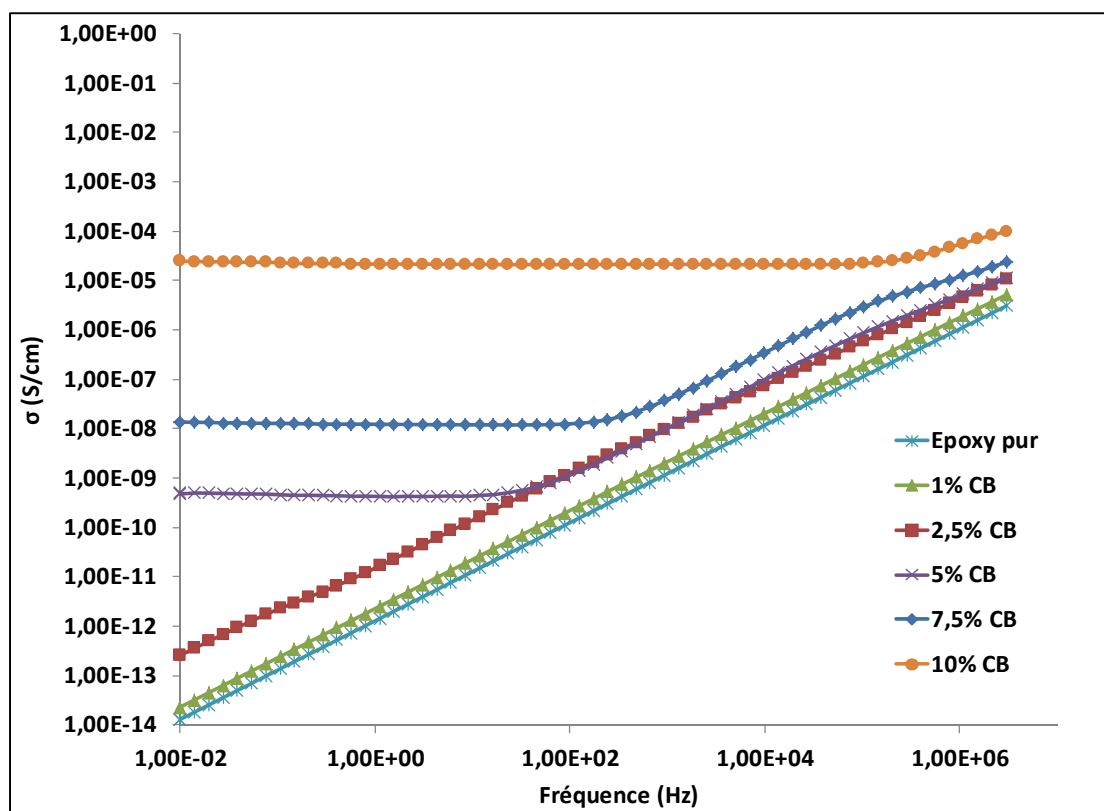


Figure 3.2 Conductivité pour différents % massique de noir de carbone non broyé

On remarque que l'époxy pur représente la conductivité complexe la plus faible pour toute la plage de fréquence : un résultat logique puisque que c'est un isolant et il n'y pas d'additifs.

L'augmentation de la teneur en noir de carbone entraîne l'augmentation de la conductivité complexe. À partir de 5% massique en noir de carbone, on remarque qu'il y a un plateau de conduction pour les faibles fréquences avec une grandeur de la conductivité complexe de l'ordre de $5,1 \cdot 10^{-10}$ (S/cm) à 0,01 Hz. À 10% massique noir de carbone, cette valeur est de

l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-5}$ (S/cm) à 0,01 Hz soit une augmentation de 9 ordres de grandeurs par rapport à l'époxy pur qui présente une conductivité complexe de $1,3 \cdot 10^{-14}$ (S/cm) à la même fréquence.

À partir de cette figure, on peut tirer aussi que le seuil de percolation est situé entre 2,5% massique et 5% massique pour le cas du type de noir de carbone utilisé, à l'état non broyé, c'est-à-dire tel que reçu. En effet, à 2,5% massique, il n'y a pas de plateau de conduction pour les faibles fréquences et la conductivité complexe est de l'ordre de $2,6 \cdot 10^{-13}$ (S/cm) à 0,01 Hz.

La figure (3.3) montre la variation de la grandeur de la conductivité complexe à 0,01 Hz en fonction de l'augmentation de la teneur du noir de carbone.

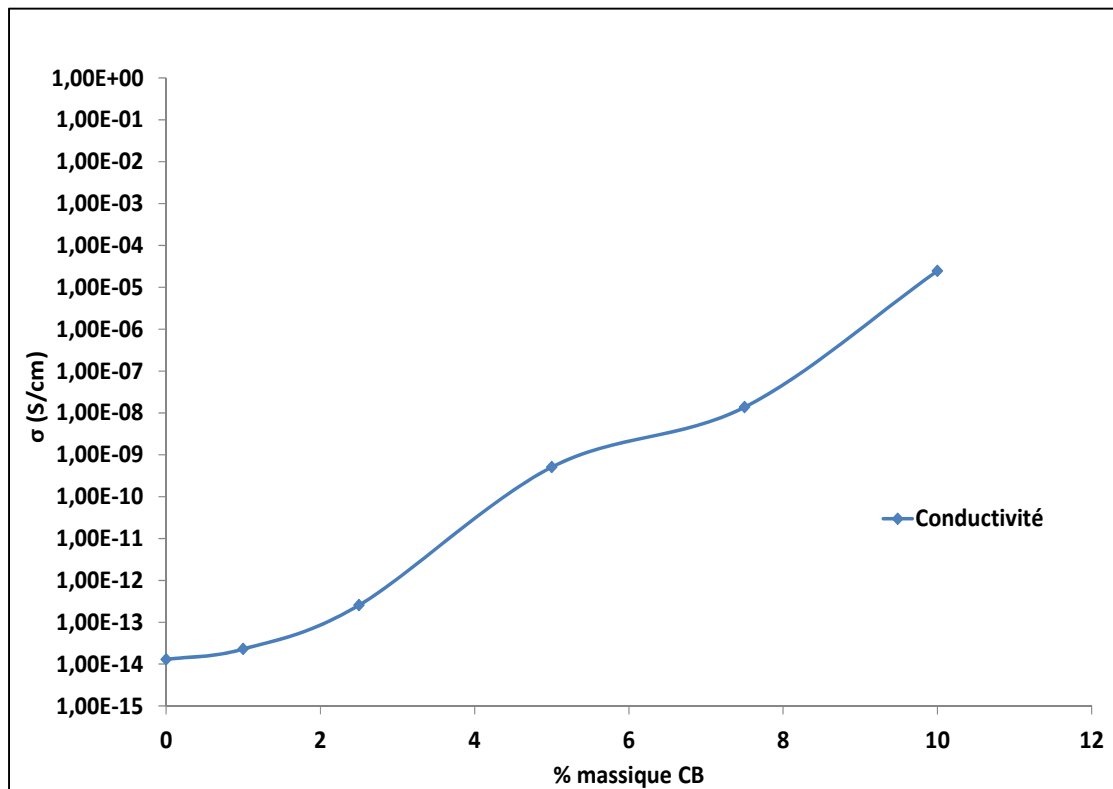


Figure 3.3 Grandeur de la conductivité complexe à 0,01 Hz en fonction de % massique du noir de carbone

Cette courbe ne présente pas la forme S parfaite ce qui peut être dû à une mauvaise dispersion des particules ou peut-être dû au fait que la saturation de la conductivité n'est pas encore atteinte pour des concentrations plus élevées. On remarque qu'il y a un point d'inflexion entre les teneurs 4% et 6% en poids. Il faut noter également que les valeurs illustrées à la figure (3.3) ne sont pas celles de la conductivité mais plutôt de la grandeur de la conductivité complexe à 0,01 Hz ce qui peut différer significativement de la conductivité, particulièrement pour les échantillons non conducteurs.

On peut considérer que les composites deviennent conducteur au-delà de ce seuil de pourcentage en poids. La conductivité devrait continuer à augmenter en fonction de la teneur en noir de carbone, mais il est difficile de fabriquer des échantillons à des concentrations de noir de carbone plus élevées puisque le mélange avec la résine devient très visqueux au-delà d'une certaine concentration.

Plusieurs paramètres peuvent faire varier la forme de cette courbe tel que le type de noir de carbone, son état (aggloméré ou non), la durée de broyage, la fréquence à laquelle les résultats ont été sélectionnés, ... Fréchette et al. (2016a). En effet, si on refait la même courbe mais on change un seul paramètre de ceux mentionnés ci-dessus, on n'aura pas la même forme.

La figure (3.4) montre la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour différentes teneurs en noir de carbone non broyé.

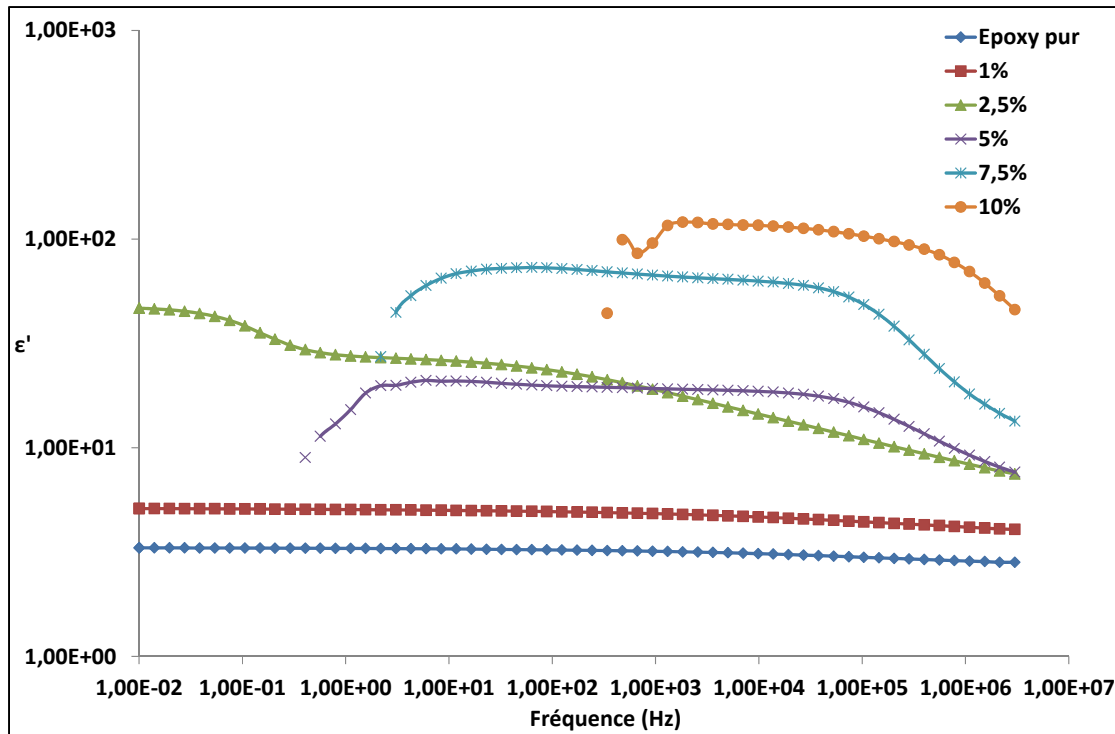


Figure 3.4 La permittivité réelle en fonction du % massique en CB non broyé

On remarque que pour l'époxy pur et pour 1% massique la permittivité réelle est faible et respectivement 3,32 et 5,11 pour une fréquence de 0,01 Hz. De plus, elle ne varie que peu en fonction de la fréquence.

À partir de 5% massique, on n'arrive plus à voir toutes les valeurs de la permittivité réelle. En effet, les composites passent de l'état isolant à l'état conducteur et on n'arrive plus à mesurer de façon correcte les valeurs de la permittivité réelle à faibles fréquences. Ce comportement est typique des matériaux conducteurs pour lesquels la constante diélectrique n'a pas vraiment d'intérêt ni de signification pratique. Cette particularité pourrait être utilisée comme un critère objectif de séparation des conducteurs et des isolants, les conducteurs étant ceux pour lesquels la permittivité réelle n'est plus mesurable ou n'a plus de signification à basse fréquence.

La figure (3.5) montre la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour différentes teneurs en noir de carbone non broyé.

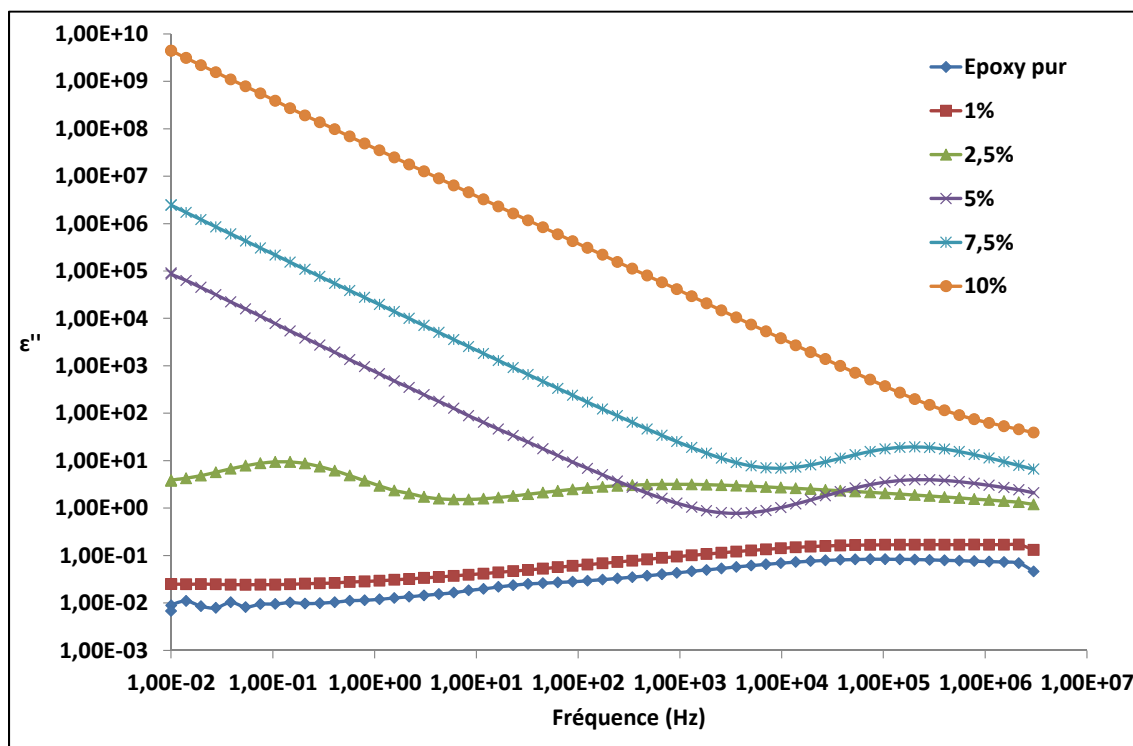


Figure 3.5 La permittivité imaginaire en fonction du % massique en CB non broyé

L'augmentation du % massique en CB entraîne comme on pouvait s'y attendre l'augmentation des pertes diélectriques. En effet, on peut considérer qu'à partir de 5% massique et pour des fréquences inférieures au kHz le comportement diélectrique des échantillons est dominé par sa conductivité. Cette situation est typique d'une augmentation des pertes diélectriques avec une pente de -1 (dans un graphique log-log) vers les basses fréquences.

On remarque qu'il n'y a pas beaucoup de différence entre l'époxy pur et le composite 1%. À hautes fréquences, on observe un pic de relaxation pour l'époxy pur et son composite contenant 1% de noir de carbone. Ce pic est attribué au pic de relaxation bêta représentant les mouvements locaux des dipôles de la chaîne polymérique.

Dans le cas du composite contenant 2,5%, on observe la présence de pics de relaxation additionnels dans les plages de fréquences allant de 0,1 à 1 Hz et 10^2 à 10^4 Hz. Afin de retirer l'influence des mécanismes de relaxation normaux de l'époxy, la courbe des pertes diélectriques de l'époxy pur a été soustraite à celle du composite contenant 2,5% de noir de carbone. Dans la figure (3.6), on remarque que cette soustraction du pic bêta de l'époxy pur du composite 2,5% confirme la présence deux pics qu'on attribuerait aux pics de relaxation interfaciale, soit de la conduction localisée au niveau des agrégats. Il est possible également que la présence d'impuretés ioniques provenant de l'addition de noir de carbone résulte en une accumulation de ces ions aux électrodes, phénomène connu sous le nom de polarisation d'électrode.

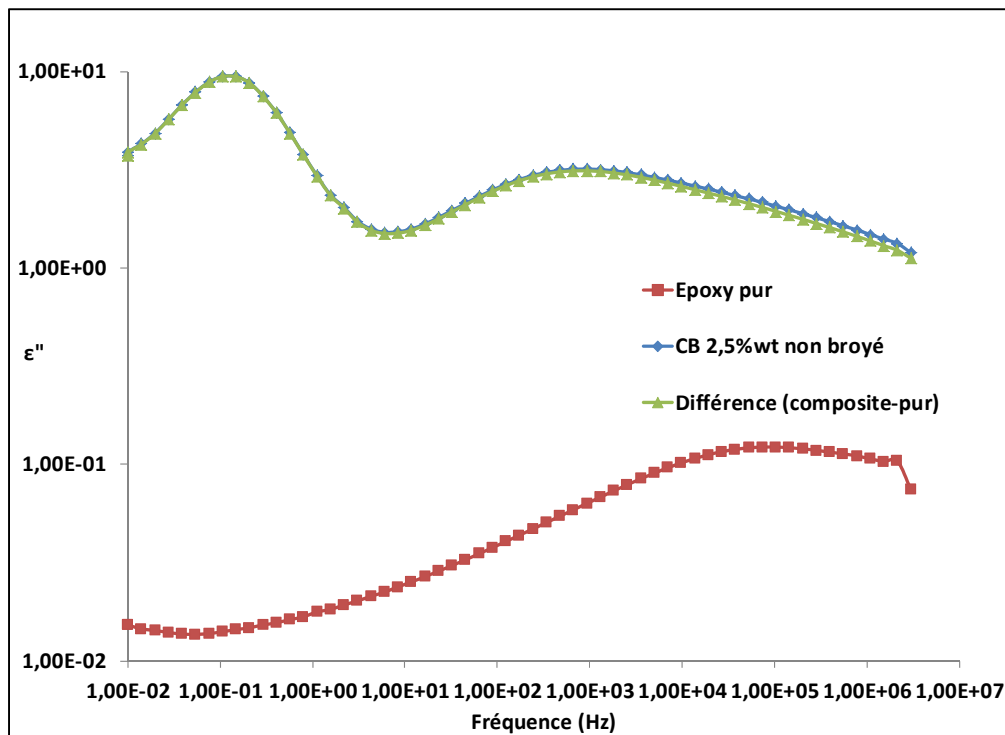


Figure 3.6 Les pics de polarisation interfaciale pour le composite 2,5% massique en CB

En augmentant le taux de noir de carbone dans l'époxy de 5 à 10%, on voit l'apparition de la conduction directe dont la contribution à basses fréquences domine le 1^{er} pic interfacial entre 0,1 et 1 Hz et entraîne un décalage du 2^{ème} pic vers les hautes fréquences, tel qu'illustré à la

figure (3.7). Ce déplacement vers les hautes fréquences traduit une augmentation de la conductivité des agrégats.

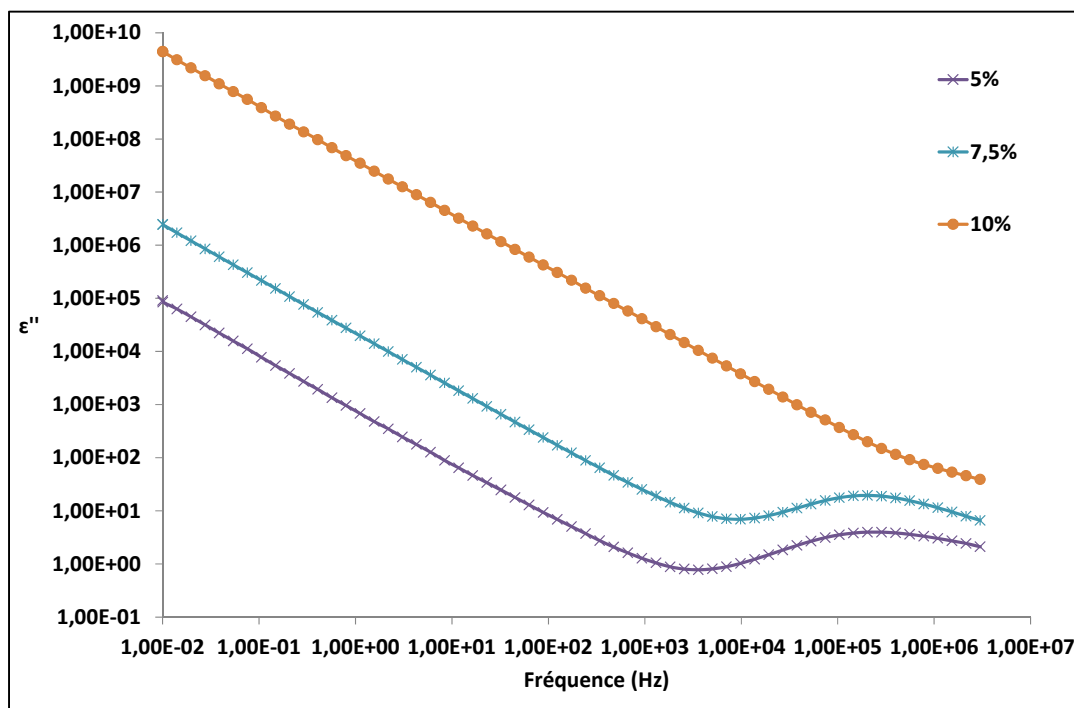


Figure 3.7 La permittivité imaginaire pour les composites conducteurs.

Effet du temps de broyage

Maintenant, on investiguera l'effet de l'altération de la taille et de la forme des particules de noir de carbone sur les propriétés des composites résultants.

On va étudier deux cas :

- 5% massique étant le cas proche de la percolation (CB non broyé);
- 10% massique étant le cas largement au-dessus de la percolation (CB non broyé).

La figure (3.8) montre la grandeur de conductivité complexe en fonction de la fréquence. Or, dans ce cas, la variable est le temps de broyage.

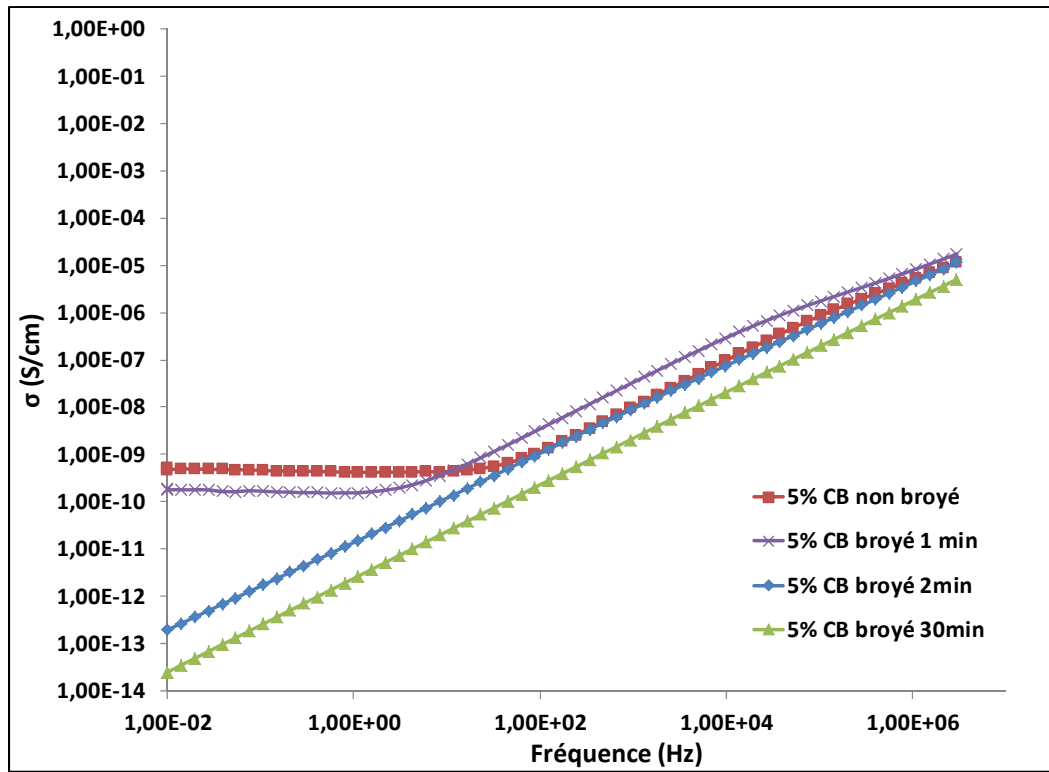


Figure 3.8 La conductivité complexe pour le cas 5% massique en fonction de la fréquence pour différents temps de broyage

À partir de ces résultats et de Fréchette et al. (2016a), on peut dire que le broyage contribue à dissocier les particules de noir de carbone ce qui favorise la diminution de la taille moyenne des particules et possiblement une meilleure dispersion de celles-ci dans la résine d'époxy. Par suite, et possiblement de façon surprenante, la formation d'un chemin de conduction devient plus difficile ce qui entraîne l'absence de plateau de conduction pour les cas :

- broyé 2 minutes;
- broyé 30 minutes.

On peut confirmer nos propos par les valeurs numériques de la grandeur de la conductivité complexe trouvées. En effet, pour le cas 5% massique non broyé, on a une grandeur de la conductivité complexe de $5,1 \cdot 10^{-10}$ (S/cm) à la fréquence 0,01 Hz. Alors que pour le cas de 5% massique broyé 30 minutes, ce paramètre est égale à $2,5 \cdot 10^{-14}$ (S/cm) à la même fréquence : Une chute de pratiquement 4 ordres de grandeurs. Cette différence peut être déjà

remarquée après 2 minutes de broyage seulement. En effet, pour ce cas la conductivité est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-13}$ (S/cm) une chute de 3 ordres de grandeurs par rapport au cas 5% massique non broyé.

La figure (3.9) montre la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le cas du composite 5% massique à différents temps de broyage.

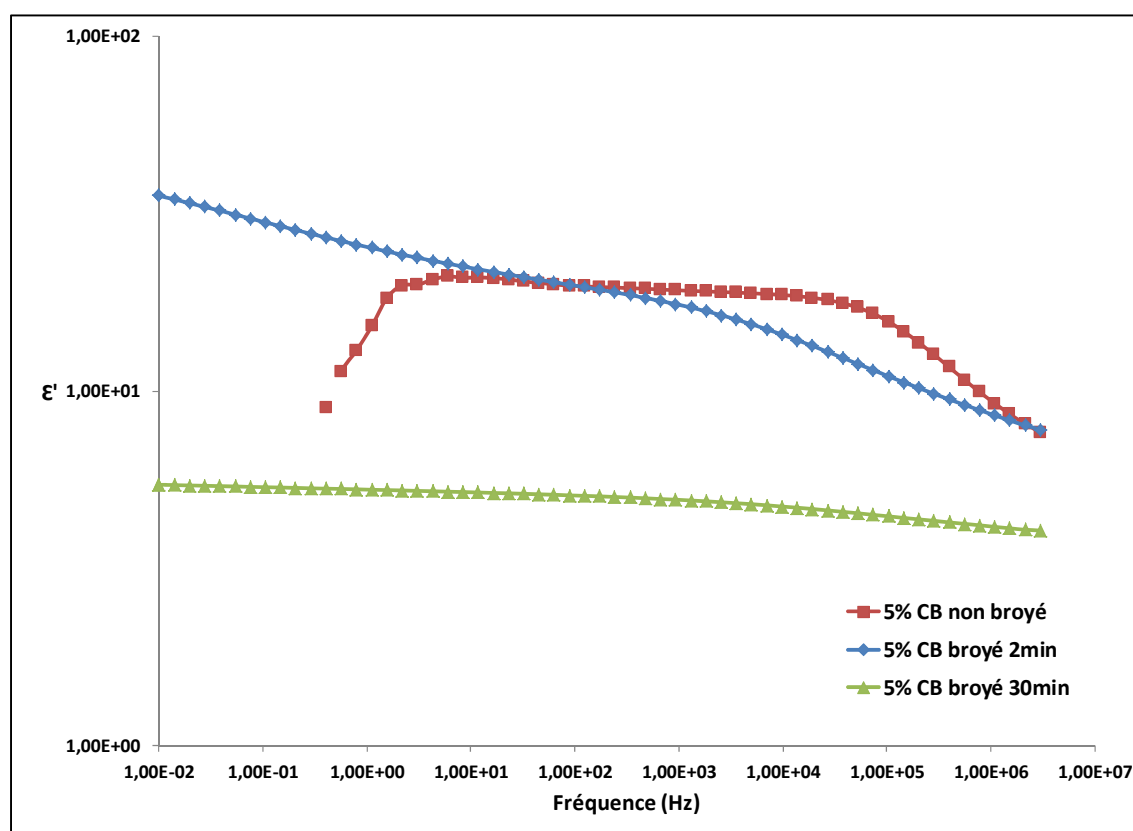


Figure 3.9 La permittivité réelle du cas 5% massique en fonction de la fréquence pour différents temps de broyage

Comme pour le cas de la figure (3.4), on peut difficilement avoir les valeurs de la permittivité réelle pour les faibles fréquences pour le composite 5% massique en CB non broyé. En effet, ce cas peut être considéré conducteur (une considération de la figure (3.8) car il y a la présence du plateau de conduction).

Pour les cas 5% massique non conducteurs broyé 2 minutes et 30 minutes, les valeurs de la permittivité réelle sont respectivement 35,5 et 5,44 à la fréquence 0,01 Hz.

La figure (3.10) montre la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le composite 5% massique pour différents temps de broyage.

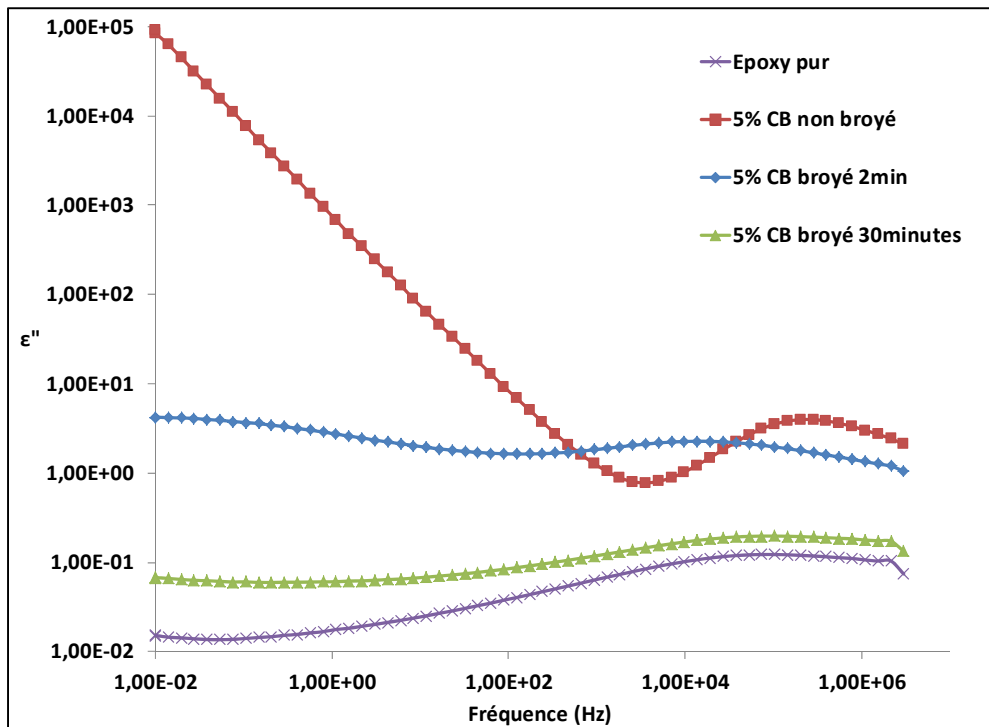


Figure 3.10 La permittivité imaginaire du cas 5% massique en fonction de la fréquence pour différents temps de broyage

On remarque que les pertes diélectriques sont beaucoup plus faibles pour les échantillons non conducteurs (les cas 5% massique broyé 2 minutes et broyé 30 minutes). En effet, les pertes diélectriques sont de l'ordre de $6,75 \cdot 10^{-2}$ et 4,25 respectivement pour le cas broyé 30 minutes et broyé 2 minutes à la fréquence 0,01 Hz.

En comparant les résultats trouvés pour le cas 5% massique CB broyé 30 minutes avec les pertes de l'époxy pur, on remarque qu'il y a une différence non négligeable surtout à basses fréquences.

Pour les cas 5% massique CB broyé 2 minutes et 5% massique CB non broyé, on remarque qu'il y a le déplacement d'un pic de polarisation interfaciale vers les hautes fréquences. Ce pic est plus prononcé pour l'échantillon conducteur (5% massique CB non broyé).

Pour ce cas, c'est-à-dire la même teneur massique en noir de carbone, on remarque que le temps de broyage a de l'influence sur les pertes diélectriques. En effet, la permittivité imaginaire est relativement élevée pour le cas non broyé par rapport aux autres nano composites. Elle atteint la valeur de $8,55 \cdot 10^4$ à la fréquence 0,01 Hz soit une augmentation de plus que quatre ordres de grandeurs par rapport l'échantillon broyé 2 minutes.

Donc, on peut conclure que le temps de broyage a une influence sur la conductivité résultante du matériau composite ainsi que sur le seuil de percolation (qui de toute évidence augmente avec le temps de broyage). L'augmentation de la conductivité de l'échantillon entraîne évidemment une augmentation des pertes diélectriques puisque que ces deux quantités sont reliées mathématiquement (voir section 2.4.1.2).

Maintenant, on va passer au deuxième cas, soit le composite contenant 10% massique de noir de carbone et largement au-dessus du seuil de percolation pour le cas non broyé.

La figure (3.11) montre la grandeur de la conductivité complexe en fonction de la fréquence pour des échantillons avec une teneur de 10% massique en noir de carbone. La variable est le temps de broyage.

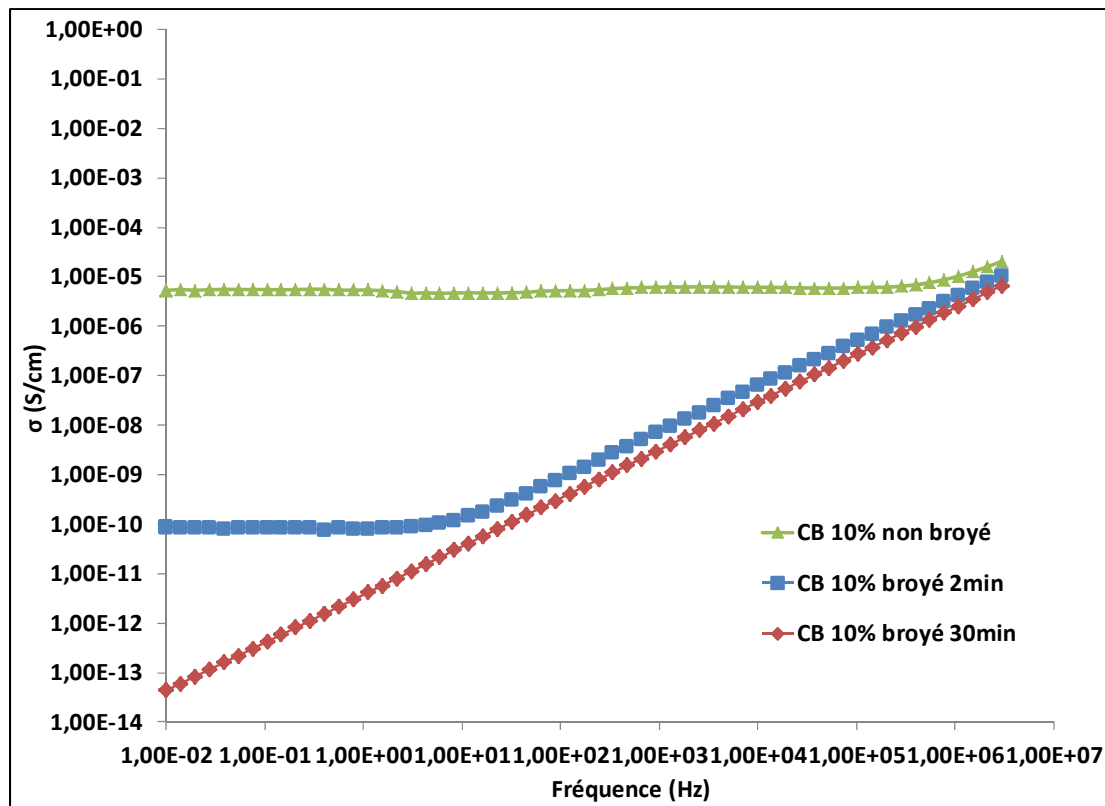


Figure 3.11 La conductivité complexe pour le cas 10% massique en fonction de la fréquence pour différents temps de broyage

La tendance générale est similaire à celle observée pour le cas du 5% massique, mais encore plus marquée, figure (3.8).

La différence que l'on peut remarquer est pour le cas 10% massique broyé 2 minutes. En effet, il y a la présence du plateau de conduction ce qui veut dire que l'échantillon peut être considéré comme conducteur; ceci est prévisible vu la teneur en noir de carbone. Ce temps de broyage n'est pas suffisant pour rendre le composite totalement isolant. La valeur de la grandeur de la conductivité complexe est de $8,6 \cdot 10^{-11}$ (S/cm) à la fréquence de 0,01 Hz.

Pour le seul cas isolant ici (10% massique broyé 30 minutes), la valeur de la conductivité complexe est $4,4 \cdot 10^{-14}$ (S/cm) à 0,01 Hz. C'est une valeur similaire à celle observée pour le cas de 5% massique broyé 30 minutes ($2,5 \cdot 10^{-14}$ (S/cm)). L'augmentation de la teneur en

noir de carbone ne change donc pas significativement la conductivité ce qui démontre bien que ces deux concentrations sont sous le seuil de percolation. On peut donc conclure que le seuil de percolation pour les échantillons contenant du noir de carbone broyé 30 minutes est supérieur à 10% massique de noir de carbone.

La figure (3.12) montre la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence pour le cas du composite 10% massique à différents temps de broyage.

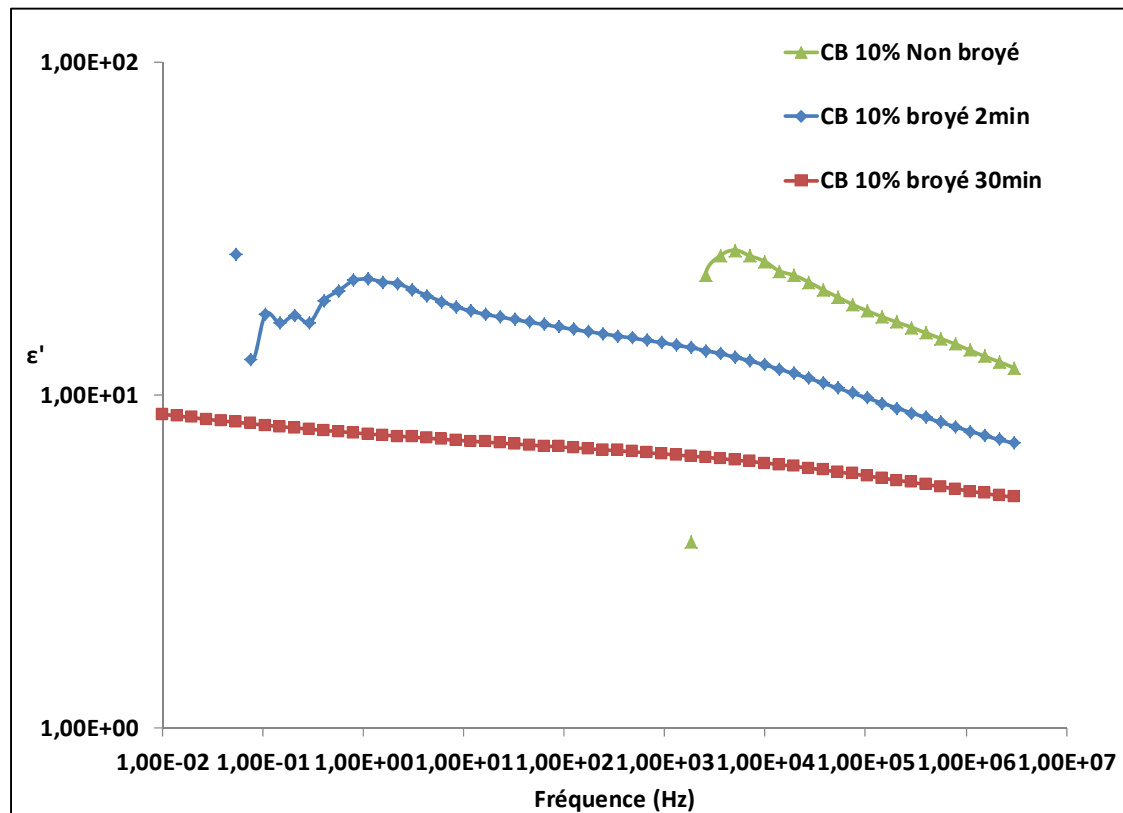


Figure 3.12 La permittivité réelle du cas 10% massique en fonction de la fréquence pour différents temps de broyage

Le changement de l'état isolant à l'état conducteur des composites rend difficile la mesure de la partie réelle de la permittivité pour les cas 10% massique CB non broyé et 10% massique CB broyé 2 minutes.

Le seul cas non conducteur est celui de l'échantillon 10% massique en noir de carbone broyé 30 minutes et la valeur de la permittivité réelle est de l'ordre de 8,8 à la fréquence 0,01 Hz. Cette valeur est plus élevée que la valeur trouvée pour le cas du 5% massique broyé 30 minutes (5,44 pour la même fréquence). Ce résultat est logique et en concordance avec les résultats précédents. En effet, l'augmentation de la teneur en noir de carbone entraîne l'augmentation de la valeur de la permittivité réelle due à la contribution des mécanismes de transport de charges sur la permittivité réelle.

La figure (3.13) montre la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la fréquence pour le composite 10% massique pour différents temps de broyage.

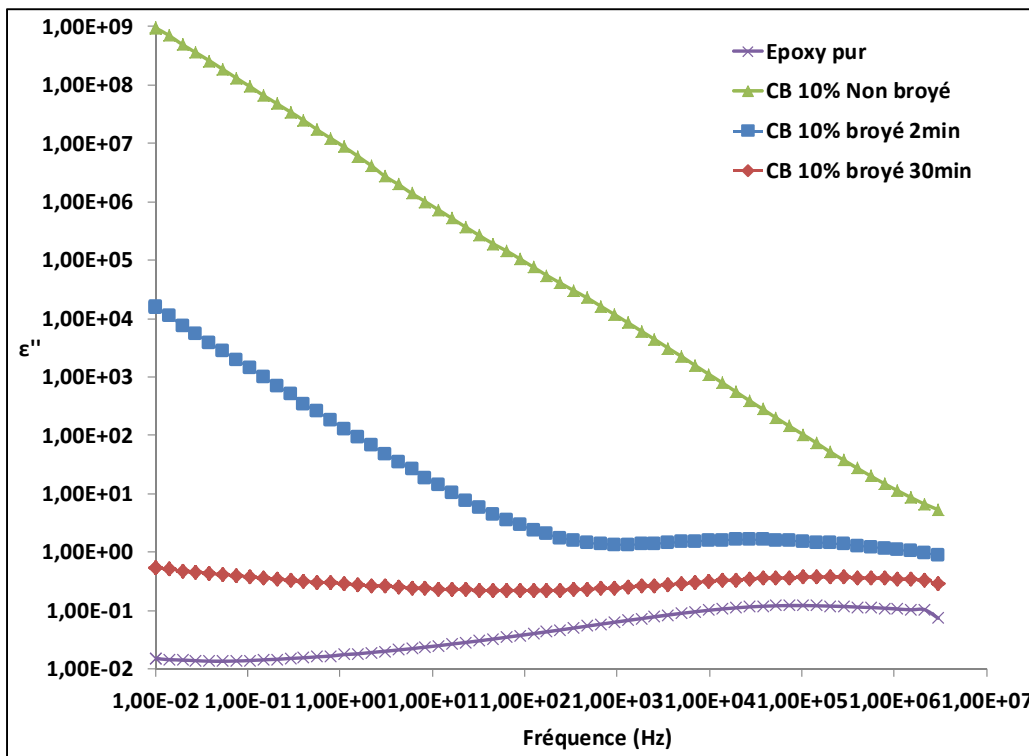


Figure 3.13 La permittivité imaginaire du cas 10% massique en fonction de la fréquence pour différents temps de broyage

On remarque que les pertes diélectriques sont raisonnablement faibles pour l'échantillon non conducteur (le cas 10% massique broyé 30 minutes) mais toutefois supérieures aux pertes de

l'époxy pur particulièrement dans la région des basses fréquences, région affectée surtout par les mécanismes de transport de charge. En effet, les pertes diélectriques sont de l'ordre de $5,4 \cdot 10^{-1}$ à la fréquence 0,01 Hz. Cette valeur est plus élevée que pour le cas du 5% massique broyé 30 minutes ($6,75 \cdot 10^{-2}$) ce qui confirme nos propos. La teneur en noir de carbone a bien entendu un effet sur les pertes diélectriques pour un même temps de broyage.

À 2 minutes de broyage, on remarque que les pertes diélectriques atteignent la valeur de $1,55 \cdot 10^4$ à la fréquence 0,01 Hz soit une augmentation de pratiquement 5 ordres de grandeur par rapport au temps de broyage de 30 minutes et 6 ordres de grandeurs par rapport à l'époxy pur. La valeur de la permittivité imaginaire continue à augmenter pour le cas non broyé et atteint la valeur de $9,5 \cdot 10^8$ pour cette même fréquence. Ces deux échantillons peuvent être qualifiés de conducteur puisque leurs pertes diélectriques à basses fréquences sont dominées par la conduction directe.

Comme conclusion, on peut confirmer que l'altération de la taille des particules de carbone par l'utilisation d'un broyeur à billes a pour effet de diminuer la conductivité des composites et conséquemment les pertes diélectriques. Plus le temps de broyage est élevé, plus cet effet est prononcé.

Effet de l'inclusion de particules de GPOSS

Dans ce qui suit, on va étudier l'effet d'un autre paramètre sur la réponse diélectrique des composites époxy/noir de carbone. Il s'agit de l'ajout d'un deuxième additif, soit le Glycidyl-POSS ou GPOSS.

On va étudier deux cas :

- 5% massique non broyé (conducteur);
- 5% massique broyé 30 minutes (non conducteur).

Pour ces deux cas, on va voir l'effet de l'ajout du GPOSS sur les différents résultats.

La figure (3.14) montre la variation de la grandeur de la conductivité complexe pour l'échantillon 5% massique non broyé en fonction de la fréquence.

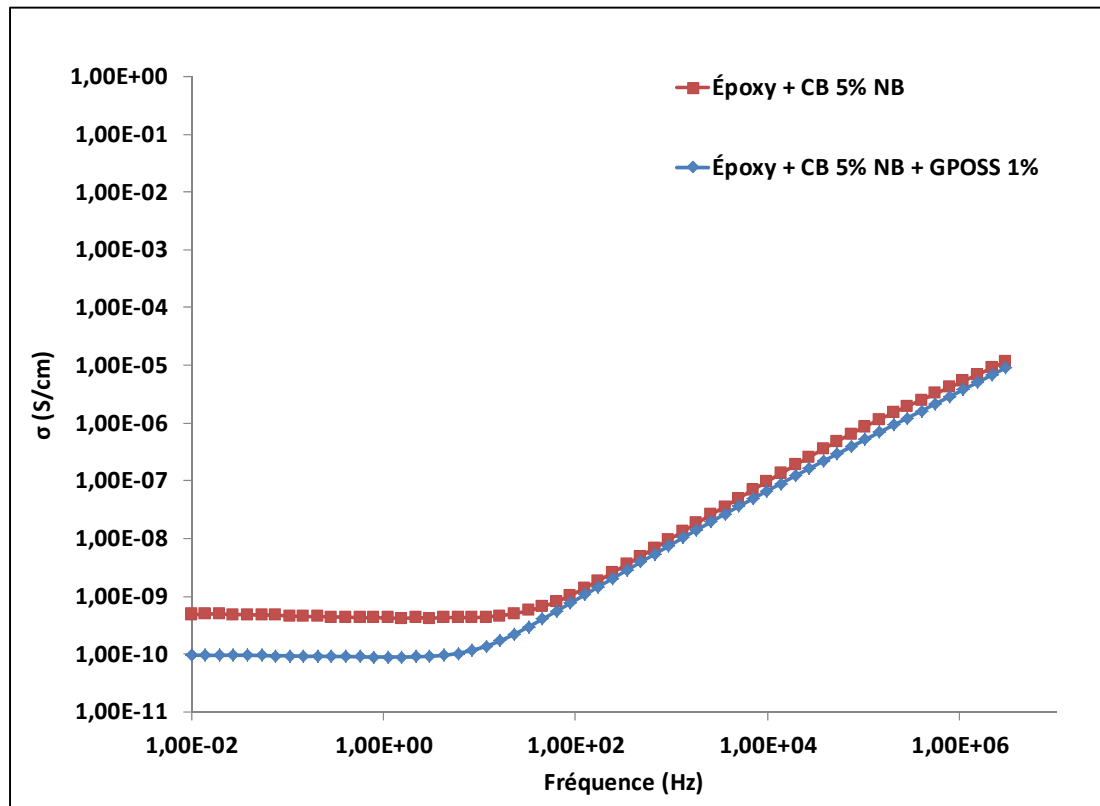


Figure 3.14 La grandeur de la conductivité complexe du cas 5% massique CB non broyé en fonction de la fréquence

On remarque que lorsqu'on ajoute le GPOSS, même à faible teneur (1% massique), il y a une légère baisse de la conductivité directe qui est le paramètre affectant la valeur du plateau de conductivité des courbes de conductivité complexe.

On sait que le GPOSS utilisé dans ce projet est réactif : il réagit avec l'époxy créant des liens covalents. De par les résultats précédemment obtenus sur l'ajout de cet additif, Heid (2015), il est raisonnable de supposer qu'il permet aussi d'améliorer la dispersion des particules du noir de carbone dans la matrice d'époxy. Ainsi, on peut dire que l'ajout du GPOSS modifie la morphologie du composite.

L'impact de l'ajout du GPOSS peut être observé sur la grandeur de la conductivité complexe. En effet, la valeur de cette dernière est égale à $5,1 \cdot 10^{-10}$ (S/cm) à la fréquence 0,01 Hz pour le cas du 5% massique de noir de carbone non broyé sans GPOSS. Par contre, pour le cas avec GPOSS, la valeur de la conductivité est de l'ordre de $9,6 \cdot 10^{-11}$ (S/cm) à cette même fréquence. Donc, l'ajout du GPOSS a permis de diminuer la conductivité d'un demi-ordre de grandeur.

La figure (3.15) représente la permittivité imaginaire pour le cas du composite contenant 5% massique de noir de carbone non broyé en fonction de la fréquence.

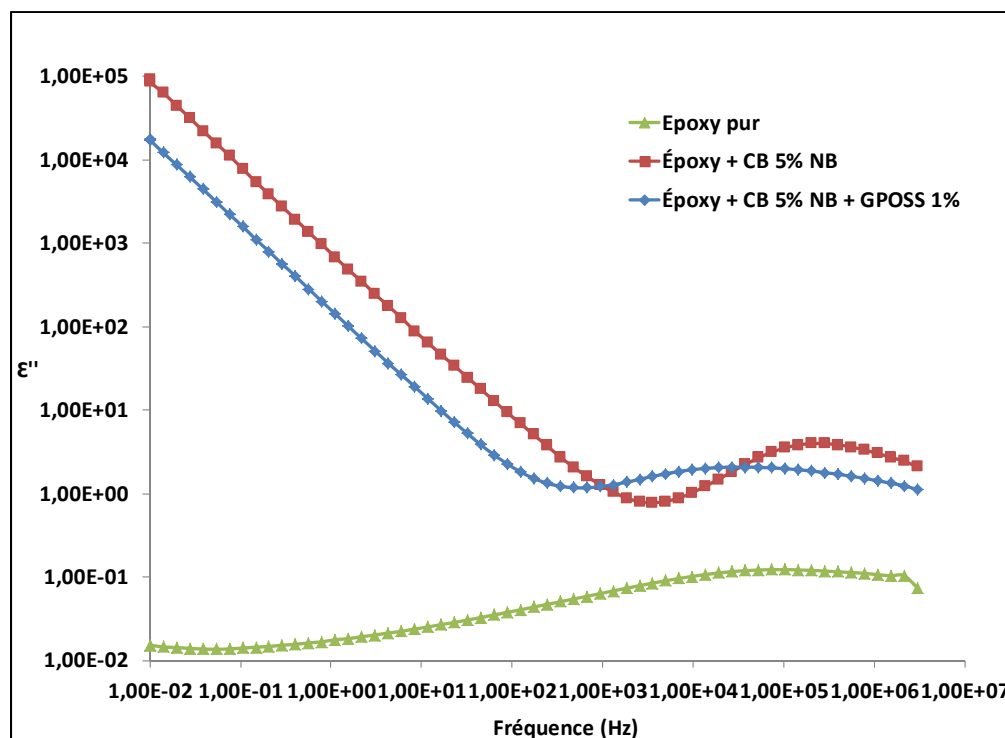


Figure 3.15 La permittivité imaginaire du cas 5% massique non broyé en fonction de la fréquence

On remarque que pour les échantillons avec ou sans GPOSS, la tendance des courbes de la permittivité imaginaire est assez semblable, soit une courbe dominée par la conduction directe pour des fréquences inférieures au kHz et présentant un pic de relaxation, probablement d'origine interfaciale, à haute fréquence.

Pour le cas du nano composite sans GPOSS, le pic est plus prononcé et apparaît aux alentours de la fréquence 10^5 Hz. Par contre, pour le cas avec GPOSS, on remarque que le pic est plus aplati et apparaît aux alentours de la fréquence 10^4 Hz.

Un autre effet du GPOSS, c'est la diminution des pertes diélectriques. En effet, la permittivité imaginaire de l'échantillon sans GPOSS est de l'ordre de $8,5 \cdot 10^4$ à la fréquence 0,01 Hz. En ajoutant du GPOSS, il y a une diminution des pertes de presque un ordre de grandeur et la valeur est égale à $1,70 \cdot 10^4$ à cette même fréquence.

Donc, on peut conclure aussi que l'inclusion de GPOSS a pour effet de diminuer la conductivité des composites époxy /noir de carbone ce qui entraîne évidemment une modification des pertes diélectriques. En effet, il permet la réduction de ces dernières. On peut confirmer aussi ce qui a été mentionné pour le GPOSS concernant la modification de la morphologie et la rigidification du réseau de réticulation.

La figure (3.16) montre la grandeur de la conductivité complexe pour l'échantillon 5% massique broyé 30 minutes en fonction de la fréquence.

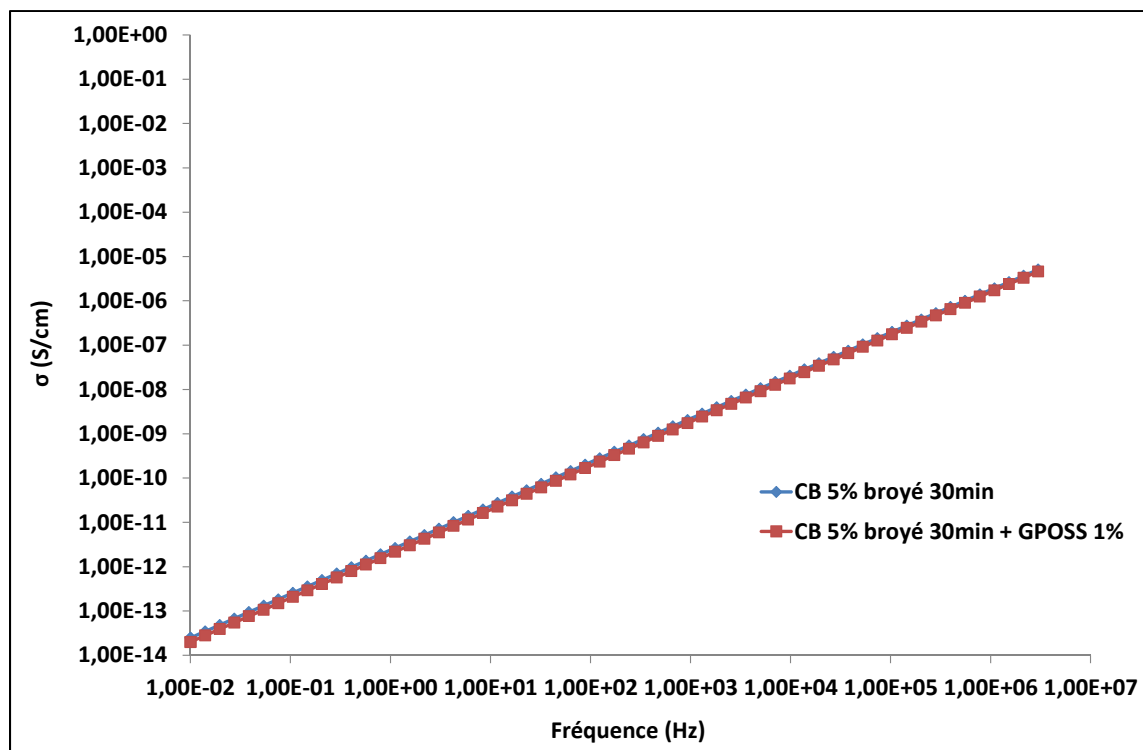


Figure 3.16 La conductivité du cas 5% massique broyé 30min en fonction de la fréquence

Pour la grandeur de la conductivité complexe, les échantillons 5% broyé 30min avec ou sans GPOSS montrent une tendance similaire. En effet, la variation n'est pas significative sur toute la plage de fréquences.

En effet, à la fréquence 0,01 Hz, la grandeur de la conductivité complexe de l'échantillon sans GPOSS est de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-14}$ (S/cm) alors que pour le composite avec GPOSS ce paramètre est égale à $2,0 \cdot 10^{-14}$ (S/cm). À la fréquence $3 \cdot 10^6$ Hz, elle égale à $5,1 \cdot 10^{-6}$ (S/cm) pour le cas sans GPOSS et $4,6 \cdot 10^{-6}$ (S/cm) pour le cas avec GPOSS

La figure (3.17) représente la permittivité réelle pour le cas du composite 5% massique CB broyé 30 minutes en fonction de la fréquence.

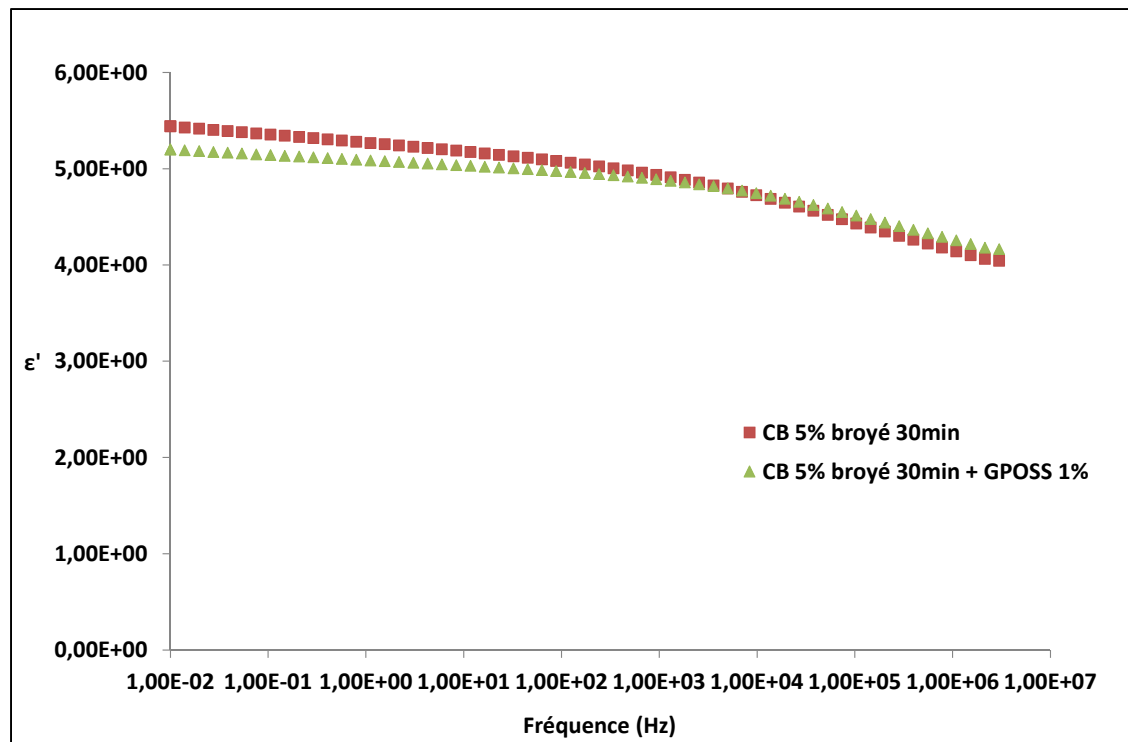


Figure 3.17 La permittivité réelle du cas 5% massique broyé 30min en fonction de la fréquence

On observe que les deux courbes ont la même tendance, ne présentant que de légères différences pour les basses fréquences. Cette petite variation est due aux pertes diélectriques plus élevées dans le cas de l'échantillon ne contenant pas de GPOSS (voir Figure 3.18).

En effet, pour le cas sans GPOSS, la valeur de la permittivité réelle est égale à 5,44 à la fréquence 0,01 Hz alors que pour le nano composite avec GPOSS elle est égale à 5,20 à cette même fréquence. C'est une faible variation. Pour les hautes fréquences, les valeurs de la permittivité réelle sont pratiquement les mêmes.

La figure (3.18) représente la permittivité imaginaire pour le cas du composite 5% massique de noir de carbone broyé 30 minutes en fonction de la fréquence.

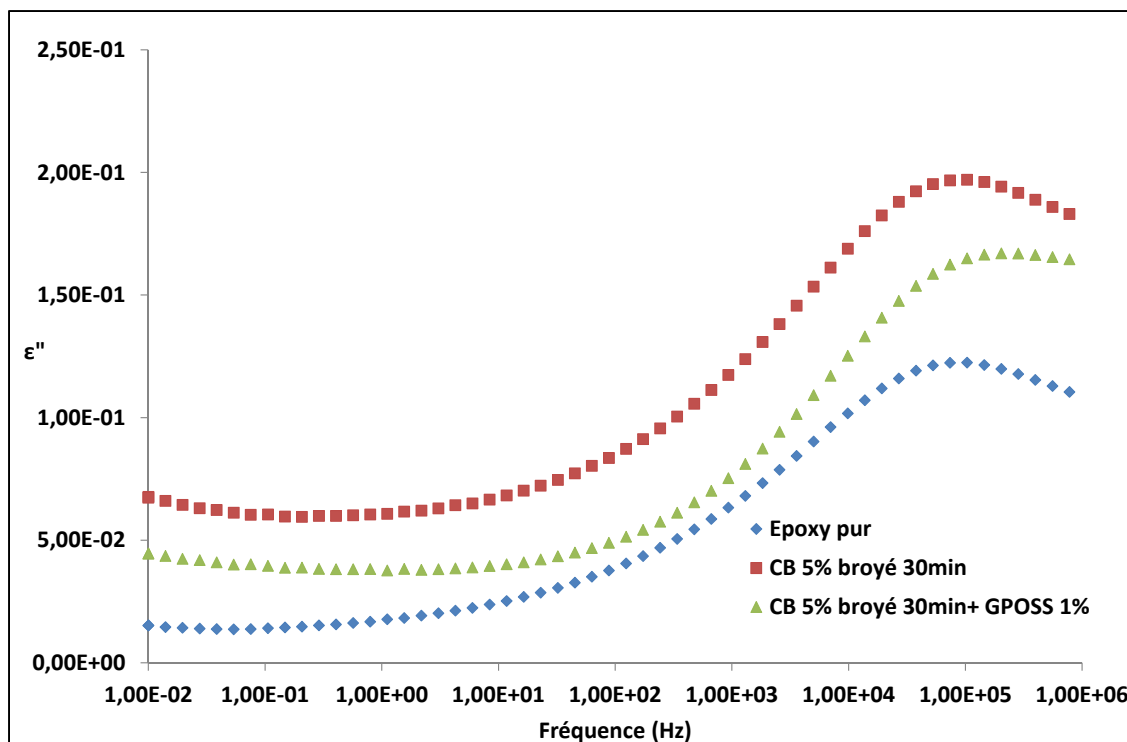


Figure 3.18 La permittivité imaginaire du cas 5% massique broyé 30min en fonction de la fréquence

On remarque que pour les échantillons avec ou sans GPOSS, la forme générale de la courbe est semblable à celle de l'époxy pur présentant dans les deux cas un pic de relaxation bêta à haute fréquence.

L'effet particulier du GPOSS est d'atténuer l'augmentation des pertes diélectriques due à l'inclusion du noir de carbone pour toute la plage de fréquence observée. En effet, la permittivité imaginaire de l'échantillon sans GPOSS est de l'ordre de $6,75 \cdot 10^{-2}$ à la fréquence 0,01 Hz alors que pour le nano composite avec GPOSS elle est de l'ordre de $4,45 \cdot 10^{-2}$ à la même fréquence, soit une diminution de l'ordre de 50%.

Avant de passer au paragraphe suivant qui concerne le post traitement, la figure (3.19) ci-dessous résume les valeurs de la grandeur de la conductivité complexe à 0,01 Hz pour tous les nano composites qui ont été fabriqués.

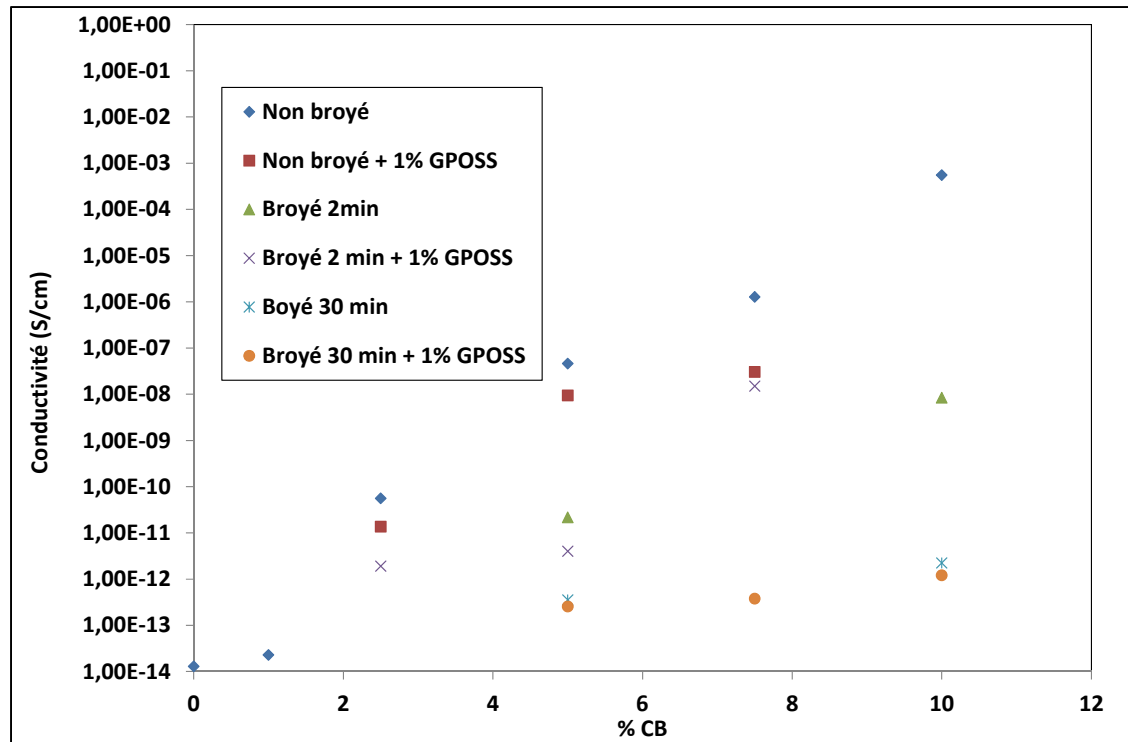


Figure 3.19 La conductivité à 0,01 Hz pour les différents échantillons en fonction du pourcentage massique de noir de carbone

Comme on pouvait s'y attendre, pour tous les échantillons, la conductivité augmente avec l'augmentation de la teneur en noir de carbone. De plus, le temps de broyage permet de modifier la forme et la taille des particules de noir de carbone et ainsi altérer les propriétés électriques du composites.

Par suite, la création de chemins de conduction devient plus difficile ce qui explique la diminution de la conductivité pour les temps de broyage élevés. Ce résultat, qui peut paraître surprenant, à savoir qu'une amélioration de la dispersion des particules conductrices diminue la conductivité, a été également observé dans le cas de polyéthylène renforcé par des particules de graphène, (Kim et al., 2011). En conclusion, la conductivité résultante des composites semble inversement proportionnel au temps de broyage pour le cas du noir de carbone utilisé dans ce projet.

En ce qui concerne l'ajout du GPOSS, cet additif, qui réagit avec la résine d'époxy, change la morphologie du nano composite. Il permet la rigidification du réseau de réticulation donc les mouvements de chaîne sont retenus. De plus, il favorise probablement la dispersion des particules de noir de carbone en agissant comme compatibilisant. Cet effet a été observé dans le cas de particules de nitrure de bore, (Heid, 2015). Ceci explique la diminution de la conductivité et des autres paramètres reliés comme les permittivités réelle et imaginaire lorsque le GPOSS est incorporé à la résine.

3.2.1.2 Résultats et interprétations après post traitement

Dans ce qui suit, on va étudier le comportement des nano composites après le post traitement, c'est-à-dire après un traitement thermique. Généralement, il est habituel de faire un post traitement pour le cas de l'époxy afin d'obtenir une réponse diélectrique stable.

La procédure du post traitement consiste à appliquer une tension de 1V sur l'échantillon à la température 130°C tout en balayant les fréquences de 0,01Hz à 3×10^6 Hz à plusieurs reprises pendant 12 heures. Une mesure à 20°C est effectuée avant et après ce post traitement afin d'investiguer son effet sur la réponse diélectrique.

Afin de distinguer l'effet des différents additifs de l'effet normal de la température sur la réponse diélectrique de l'époxy, une étude de la réponse diélectrique en fonction de la température pour le cas de l'époxy pur a été effectuée. Les figures (3.20) et (3.21) montrent la réponse diélectrique observée pour un échantillon d'époxy pur à différentes températures allant de 20°C à 130°C.

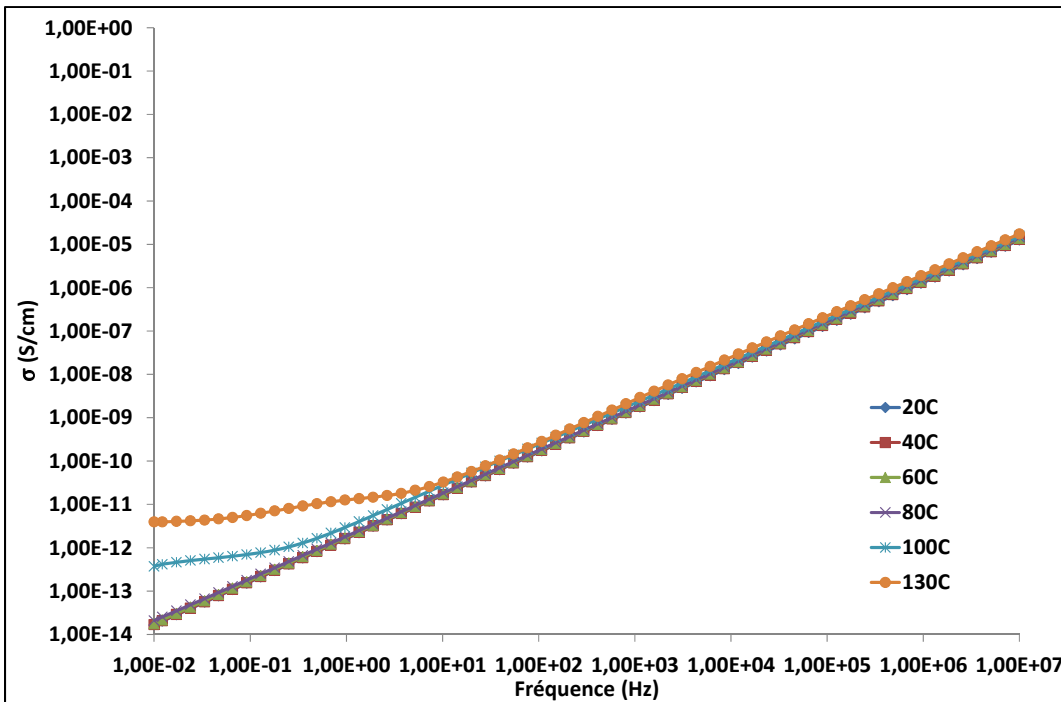


Figure 3.20 La grandeur de la conductivité complexe pour l'époxy pur en fonction de la fréquence pour différentes températures

Pour les températures inférieures à la température de la transition vitreuse (20°C à 80°C), on remarque l'absence du plateau de conduction. En effet, l'époxy est non conducteur. Pour les températures supérieures à la T_g (cas 100°C et 130°C il y a une légère apparition du plateau de conduction à faibles fréquences ce qui peut être expliquée par du transport de charge à l'intérieur du matériau, particulièrement des ions menant en partie à de la polarisation de l'électrode.

De même, pour les pertes diélectriques, les courbes présentent une tendance similaire avec la présence du pic de relaxation bêta aux alentours de la fréquence 10^5Hz pour les températures sous-vitreuses et l'apparition du pic de relaxation alpha avec l'augmentation de la température. Ce pic se déplace rapidement vers les hautes fréquences (il est aux alentours de 100Hz à 100°C) et finit par se confondre avec le pic bêta (ce qui est appelé le pic alpha-bêta dans la littérature). L'augmentation de la température entraîne également l'augmentation des pertes diélectriques à faibles fréquences due au transport de charges. En effet, il y a une

augmentation de plus que 4 ordres de grandeurs de la permittivité imaginaire à la fréquence 0,01Hz entre la température 20°C et 130°C.

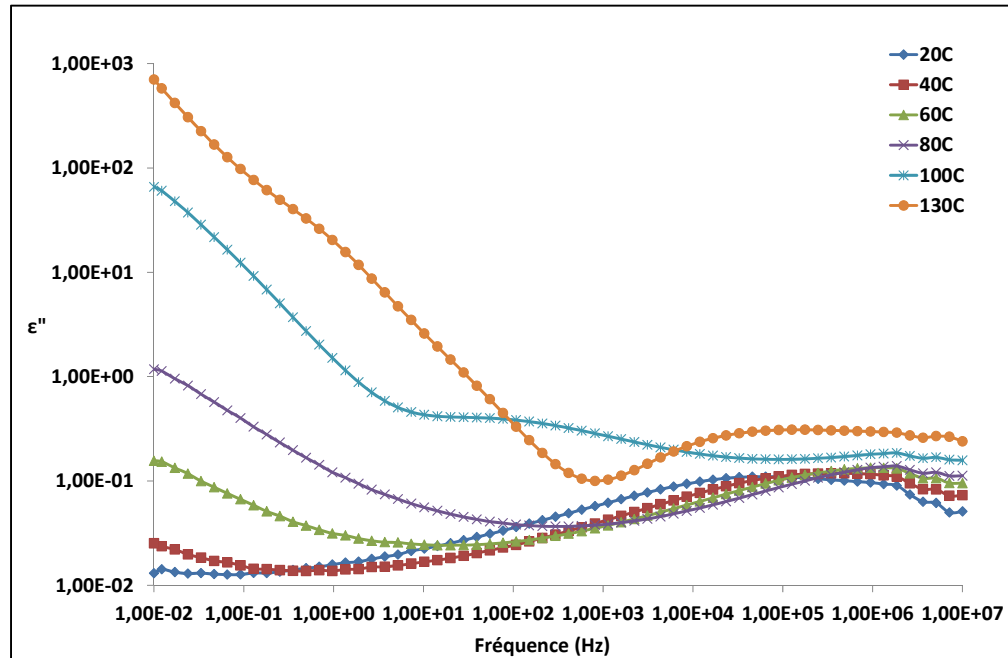


Figure 3.21 La permittivité imaginaire pour l'époxy pur en fonction de la fréquence pour différentes températures

On remarque aussi un pic de relaxation supplémentaire aux alentours de la fréquence de 1Hz pour la température 130°C. Ce pic qui est relié au transport de charge est celui associé au phénomène de polarisation d'électrodes dont on voit également l'influence à la figure (3.21).

Le tableau (3.1) donne les valeurs de la grandeur de la conductivité complexe mesurée à la fréquence 0,01Hz à différentes températures pour l'époxy pur.

Tableau 3.1 La conductivité complexe de l'époxy pur à la fréquence 0,01Hz
à différentes températures

Température (°C)	20	40	60	80	100	130
Conductivité (S/cm)	$1,65 \cdot 10^{-14}$	$1,69 \cdot 10^{-14}$	$1,77 \cdot 10^{-14}$	$2,08 \cdot 10^{-14}$	$3,71 \cdot 10^{-13}$	$3,94 \cdot 10^{-12}$

Cette partie sur l'effet du traitement thermique va maintenant être subdivisée en deux sous parties afin d'investiguer l'effet du temps de broyage et l'effet de l'inclusion de GPOSS.

Effet du temps de broyage

Dans cette partie, deux cas seront étudiés :

- 5% massique de noir de carbone broyé 2 minutes (non conducteur);
- 5% massique de noir de carbone broyé 30 minutes (non conducteur).

Les figures (3.22) et (3.23) montrent respectivement les différentes permittivités imaginaires mesurées pour l'échantillon 5% massique CB broyé 2 minutes et 5% massique CB broyé 30 minutes. Les courbes identifiées comme étant « premier traitement » sont celles mesurées au début du traitement isotherme à 130°C, alors que les courbes identifiées comme étant « dernier traitement » sont celles mesurées à la fin du traitement thermique à 130°C

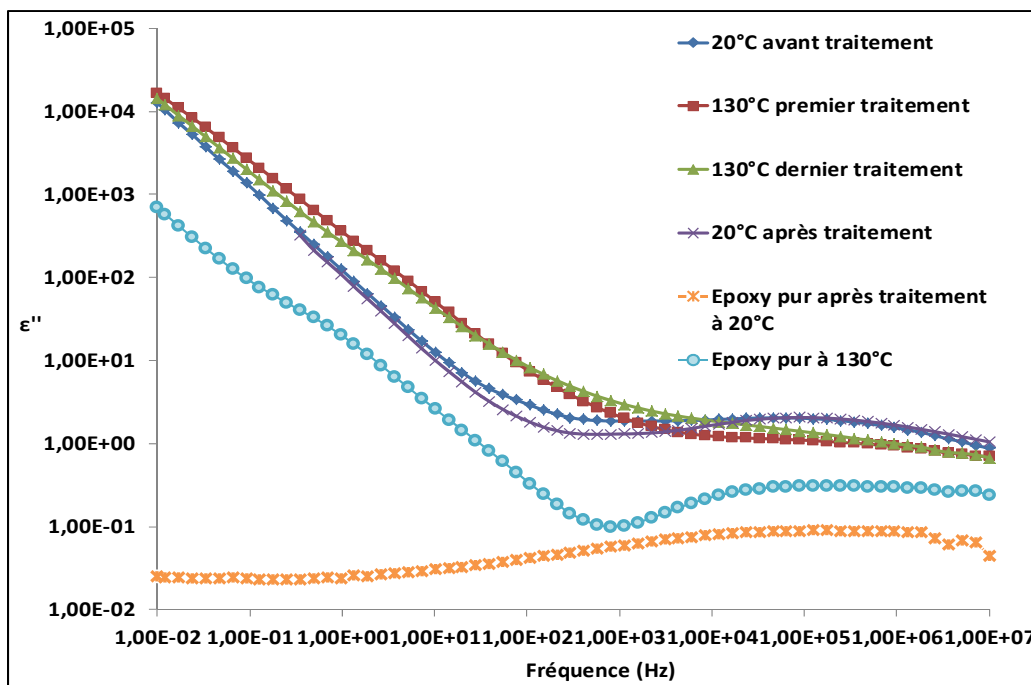


Figure 3.22 La permittivité imaginaire avant et après post traitement pour l'échantillon 5% massique CB broyé 2 minutes

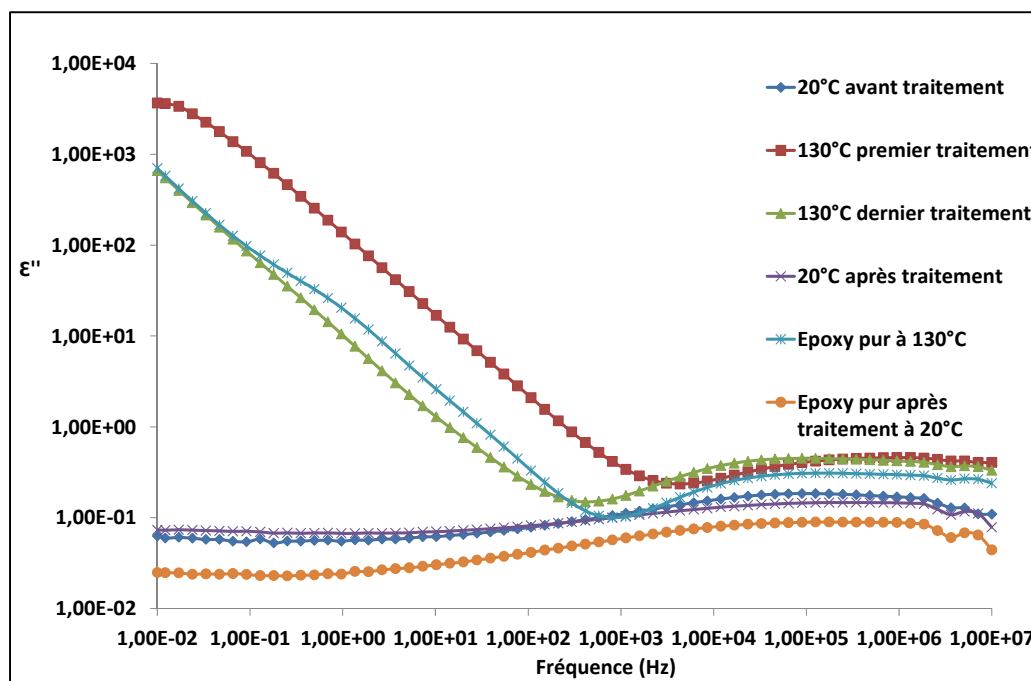


Figure 3.23 La permittivité imaginaire avant et après post traitement pour l'échantillon 5% massique CB broyé 30 minutes

Dans le cas de l'échantillon contenant 5% massique CB broyé 2 minutes (figure 3.22), on remarque que les deux courbes mesurées à 20°C (avant et après traitement thermique) sont légèrement différentes. L'effet du traitement thermique résulte en effet en une augmentation des pertes diélectriques aux basses fréquences ainsi qu'en un déplacement du pic de polarisation interfaciale. Ces différences peuvent s'expliquer par différents phénomènes dont la fin de la réticulation ou encore le vieillissement physique ou chimique de la résine.

En revanche, le cas de l'échantillon 5% massique CB broyé 30 minutes (figure 3.23), les courbes mesurées à 20°C avant et après post traitement sont semblables et ne diffèrent pas beaucoup de celle de l'époxy pur. Le pic bêta a pratiquement gardé sa position.

Pour les deux cas, l'augmentation de la température à 130°C entraîne une augmentation considérable des pertes diélectriques. Étant au-dessus de la température de la transition vitreuse, le pic alpha est présent à haute fréquence pratiquement à la même position que le pic bêta. À basses fréquences, la contribution des mécanismes de conduction est dominante.

Les figures (3.24) et (3.25) présentent la variation en fonction du temps de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique à la fréquence 0,01Hz à la température 130°C pour le composite contenant 5% massique de noir de carbone broyé 2 minutes et le composite contenant 5% massique de noir de carbone et broyé 30 minutes respectivement.

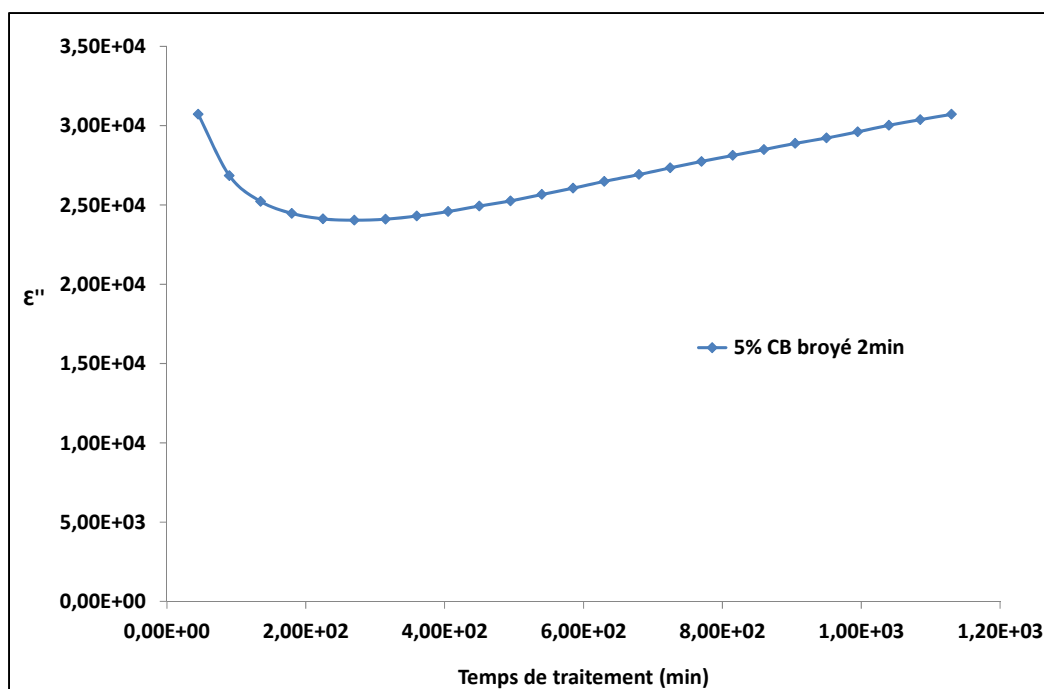


Figure 3.24 La variation de la permittivité imaginaire à 130 °C à 0,01Hz en fonction du temps pour l'échantillon 5% CB broyé 2 minutes

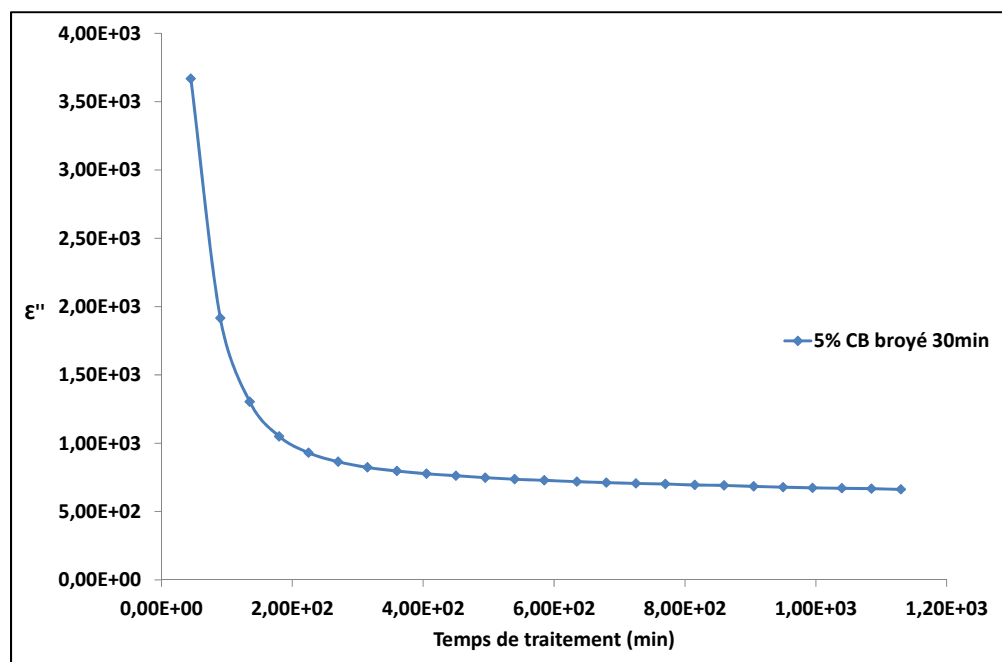


Figure 3.25 La variation de la permittivité imaginaire à 130 °C à 0,01Hz en fonction du temps pour l'échantillon 5% CB broyé 30 minutes

Dans le cas de l'échantillon 5% CB broyé 2 minutes (figure 3.24), on peut noter qu'il y a absence de la stabilité des pertes diélectriques. La partie imaginaire de la permittivité continue à augmenter en fonction du temps de traitement. À la fréquence 0,01Hz, la permittivité imaginaire atteint la valeur minimale de $2,4 \cdot 10^4$ après 4 heures et demi de traitement. Puis, celle-ci commence à augmenter pour atteindre la valeur de $3,1 \cdot 10^4$ pour le dernier traitement à 130°C . Il y a une augmentation de 29%.

La permittivité imaginaire décroît avec le temps de traitement pour se stabiliser après un certain temps pour l'échantillon 5% CB broyé 30 minutes (figure 3.25). Au début du traitement thermique à 130°C , la permittivité imaginaire est de l'ordre de $3,67 \cdot 10^3$ puis elle se stabilise à la valeur de $6,6 \cdot 10^2$ jusqu'à la fin du temps de traitement. Entre le début et la fin, il y a une chute de presque un ordre de grandeur.

Après ces deux exemples, on peut dire que le traitement de 12 heures à 130°C permet la fin de la réticulation et retire une partie de l'eau absorbée par le matériau. Pour le cas de l'échantillon 5% massique CB broyé 2 minutes, on n'arrive toujours pas à avoir une réponse diélectrique stable après 12 heures de traitement.

Effet de l'inclusion du GPOSS

Pour ce qui suit, on va étudier l'effet de l'inclusion de GPOSS sur l'action du traitement à 130°C des composites. Deux cas seront étudiés :

- 5% massique CB broyé 30 minutes + 1% GPOSS (non conducteur);
- 5% massique CB non broyé + 1% GPOSS (conducteur).

Les figures (3.26) et (3.27) montrent respectivement les différentes permittivités imaginaires mesurées pour les échantillons 5% massique CB broyé 30 minutes + 1% GPOSS et 5% massique CB non broyé + 1% GPOSS.

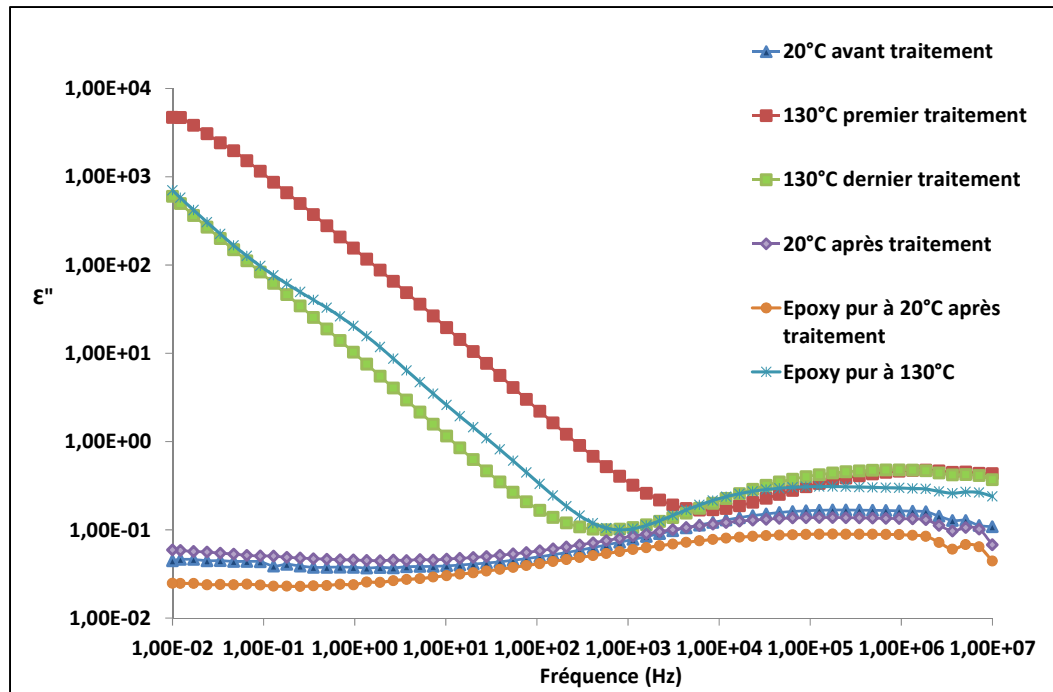


Figure 3.26 La permittivité imaginaire avant et après post traitement pour l'échantillon 5% massique CB broyé 30 minutes + 1% GPOSS

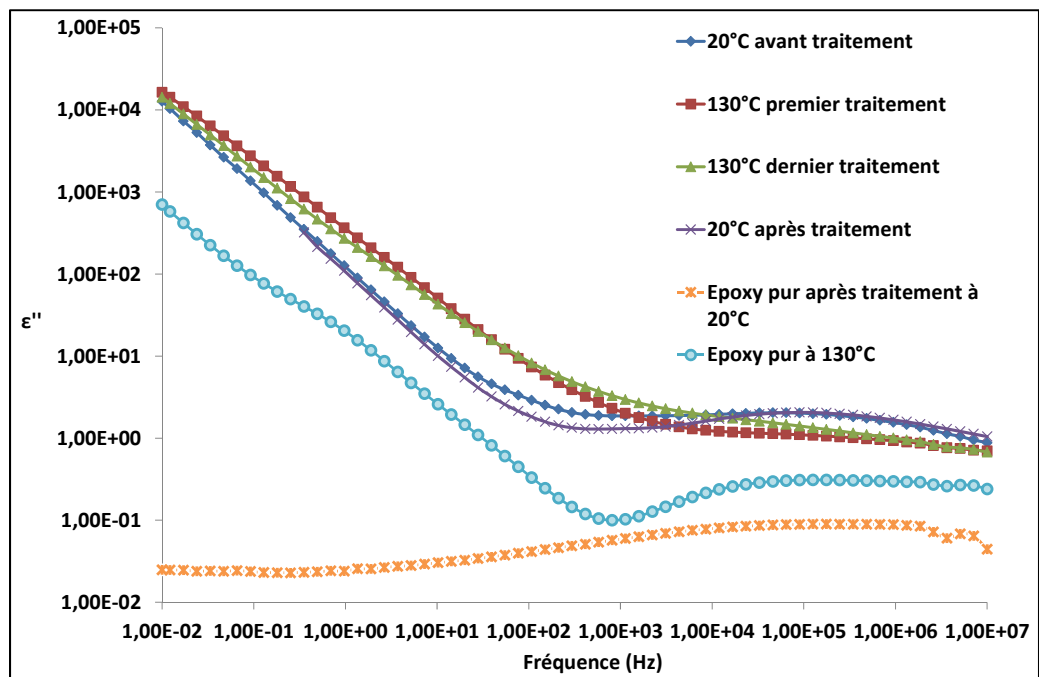


Figure 3.27 La permittivité imaginaire avant et après post traitement pour l'échantillon 5% massique CB non broyé + 1% GPOSS

On constate que la réponse diélectrique après l'application de 130°C pendant 12 heures (triangle rouge) est différente de celle mesurée initialement à 130°C (voir figure 3.26). En effet, au début de l'exposition à 130°C, la permittivité imaginaire est de l'ordre de $4,7 \cdot 10^3$ à la fréquence 0,01 Hz alors que pour le dernier traitement elle est de l'ordre de $6,0 \cdot 10^2$ à la même fréquence. Donc, la permittivité imaginaire a chuté de pratiquement un ordre de grandeur entre le début et la fin du traitement thermique.

Pour les mesures à 20°C, on retrouve quasiment la même réponse diélectrique avant et après le traitement à 130°C. Il n'y a qu'une très légère différence pour les valeurs de la permittivité sur toute la plage des fréquences d'excitation. On remarque aussi l'invariance de localisation du pic de relaxation bêta. L'échantillon peut être considéré comme étant stable.

Pour les deux cas, l'augmentation de la température entraîne une augmentation des pertes diélectriques. Le pic alpha de l'époxy se déplace vers les hautes fréquences pour rejoindre le pic bêta.

Les études en fonction de temps de la variation des pertes diélectriques à 130°C à la fréquence 0,01Hz des composites contenant 5% massique CB broyé 30 minutes + 1% GPOSS et 5% massique CB non broyé + 1% GPOSS sont présentées dans les figures (3.28) et (3.29)

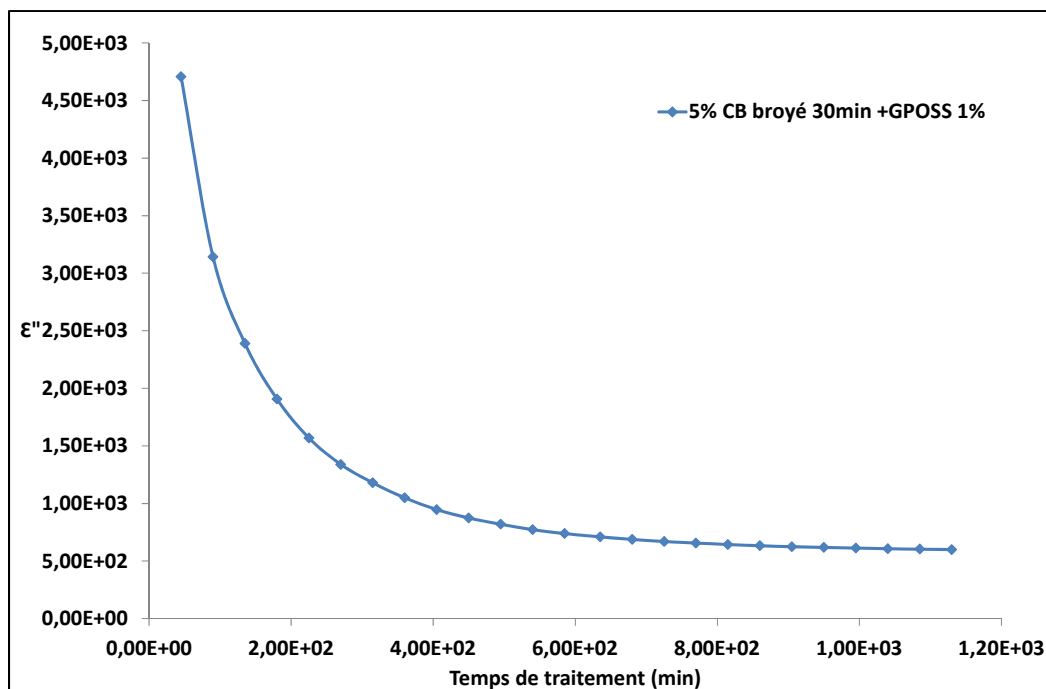


Figure 3.28 La variation de la permittivité imaginaire à 130 °C à 0.01Hz en fonction du temps pour l'échantillon 5% CB broyé 30 minutes + 1% GPOSS

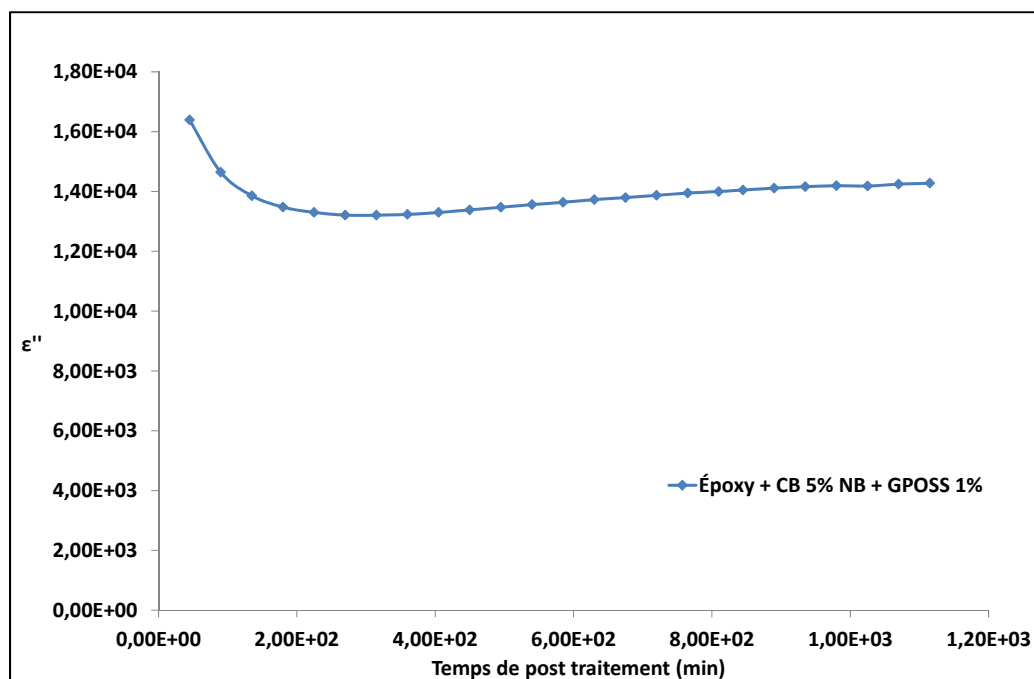


Figure 3.29 La variation de la permittivité imaginaire à 130 °C à 0.01Hz en fonction du temps pour l'échantillon 5% CB non broyé + 1% GPOSS

Il peut être observé que dans le cas de l'échantillon 5% CB broyé 30 minutes + 1% GPOSS la permittivité imaginaire décroît avec le temps de traitement pour se stabiliser après un certain temps (figure 3.28). La même tendance a été observée dans le cas de l'échantillon contenant 5% CB broyé 30 minutes sans GPOSS (voir figure 3.25).

Avec 1% de GPOSS dans l'échantillon contenant 5% CB non broyé (figure 3.29), les pertes diélectriques ne se stabilisent pas avec l'augmentation du temps de traitement. On observe une légère augmentation de la permittivité imaginaire en fonction du temps de traitement.

Comme dans le cas des échantillons époxy/CB, le post traitement permet la fin de la réticulation et de retirer la plus grande partie de l'eau absorbée par l'échantillon. Par contre, pour le cas de l'échantillon contenant 5% CB non broyé + 1% GPOSS, ce n'est pas clair si le temps de traitement a été suffisant pour atteindre une réponse diélectrique stable. L'inclusion de GPOSS ne semble pas avoir d'effet significatif quant à l'action du traitement thermique sur les composites.

3.2.2 Mesure de la rupture diélectrique

Pour cette partie, l'expérience a été réalisée pour quelques échantillons non conducteurs.

Le travail va être subdivisé en deux sous parties :

- avant post traitement;
- après post traitement.

Et ceci, afin d'étudier l'effet du post traitement sur les résultats.

3.2.2.1 Avant post traitement

L'expérience a été faite pour les trois échantillons suivants :

- époxy D.E.R. 332 pur;

- époxy D.E.R. 332 + 5% massique CB broyé 30 minutes;
- époxy D.E.R. 332 + 5% massique CB broyé 30 minutes + 1% GPOSS.

Toutes les expériences de rupture diélectrique ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales : à température ambiante (23°C) et le taux de l'humidité était à 22%. Les échantillons ont une épaisseur égale à 125µm. Pour chaque échantillon, 14 mesures ont été effectuées et les résultats ont été affichés dans un diagramme de Weibull tel qu'illustré à la figure (3.30) ci-dessous. Les lignes pleines représentent les intervalles de confiance à 95% pour chaque échantillon. Le tableau (3.2) donne les paramètres de la distribution de Weibull pour chaque échantillon.

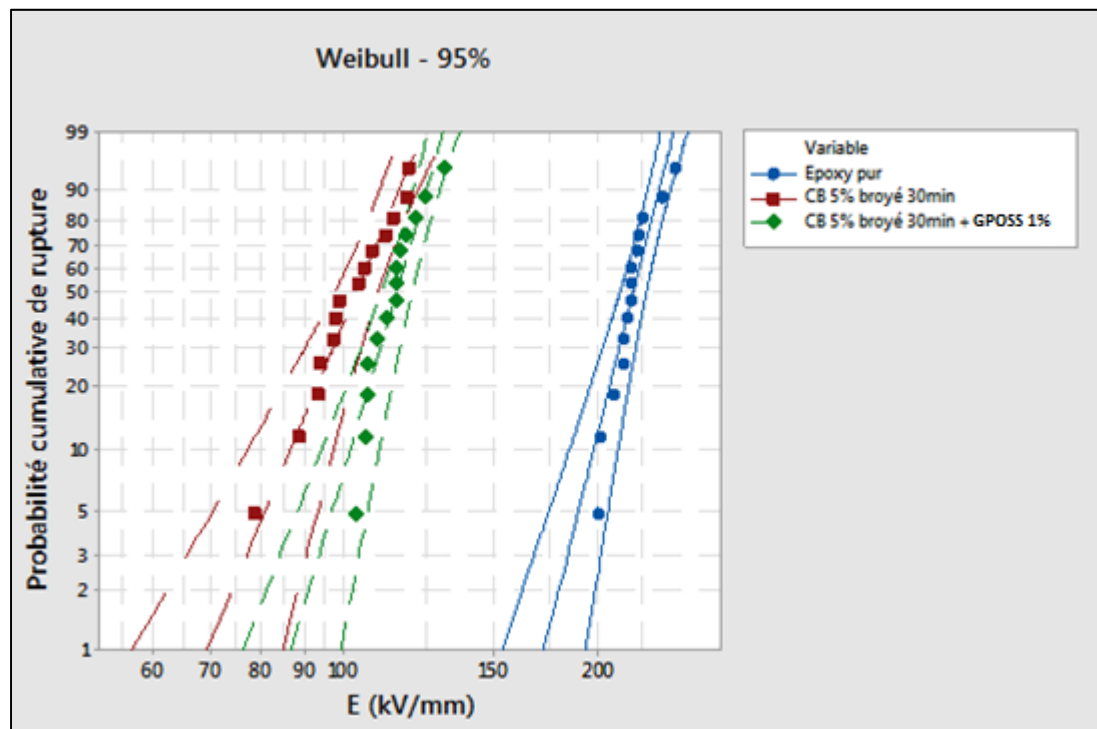


Figure 3.30 Résultats de rupture diélectrique pour de l'époxy ainsi que deux composites

Tableau 3.2 Estimation des paramètres de la loi de Weibull

Échantillon	Facteur d'échelle α ($\frac{kV}{mm}$)	Facteur de forme β
Époxy D.E.R. 332 pur	224	17,4
Époxy D.E.R. 332 + 5% CB broyé 30min	107	10,6
Époxy D.E.R. 332 + CB 5% broyé 30min + 1% GPOSS	118	15,0

On peut remarquer que les valeurs du facteur de forme sont relativement semblables et plutôt de faible valeur ce qui signifie qu'il y a une dispersion statistique significative pour chaque échantillon.

La différence la plus notable se situe entre les valeurs du facteur d'échelle. Ceci est prévisible à partir de la figure (3.30) puisque le facteur d'échelle correspond à la mesure habituelle de la rigidité diélectrique, c'est-à-dire la valeur du champ électrique pour laquelle 63,2% des spécimens testés ont subi une rupture diélectrique.

Donc, il est clair que l'ajout de 5% massique d'un renfort conducteur comme le noir de carbone conduit à une diminution du champ de claquage, cette valeur passant de 224 à 107 kV/mm. Ce résultat n'est pas surprenant puisque la phase conductrice, en plus de diminuer l'épaisseur effective du mur isolant, crée des augmentations du champ électrique local à l'interface particules-matrice.

Par contre, dans le cas de l'échantillon contenant du GPOSS, l'effet du GPOSS semble être d'atténuer la diminution de la rigidité diélectrique du composite. Ceci n'est pas surprenant considérant que le GPOSS seul augmente la rigidité diélectrique de la matrice, particulièrement pour une concentration de 1%, (Heid, 2015). En effet, pour cet échantillon, le champ de claquage passe de 107, pour le composite sans GPOSS, à 118 kV/mm pour le composite contenant 1% de GPOSS. Toutefois, cet effet est à prendre avec réserve puisque

les intervalles de confiance à 95% (illustrés sur la figure (3.30)) se chevauchent pour les deux échantillons avec et sans GPOSS.

Néanmoins, on peut conclure que le GPOSS, en plus d'altérer la dispersion des particules du noir de carbone, modifie les propriétés de la matrice hôte, ce qui dans les deux cas a probablement pour conséquence d'améliorer la rigidité diélectrique du composite.

3.2.2.2 Après post traitement

L'expérience a été faite pour les trois échantillons suivants :

- époxy D.E.R. 332 pur;
- époxy D.E.R. 332 + 5% massique CB broyé 30 minutes;
- époxy D.E.R. 332 + 5% massique CB broyé 30 minutes + GPOSS (1%).

Le traitement thermique est le celui décrit dans la section précédente. Les expériences de rupture diélectrique ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales : la température : 23°C et l'humidité 22%. Les échantillons ont une épaisseur égale à 125µm. Les résultats sont présentés à la figure (3.31) ainsi que dans le tableau (3.3).

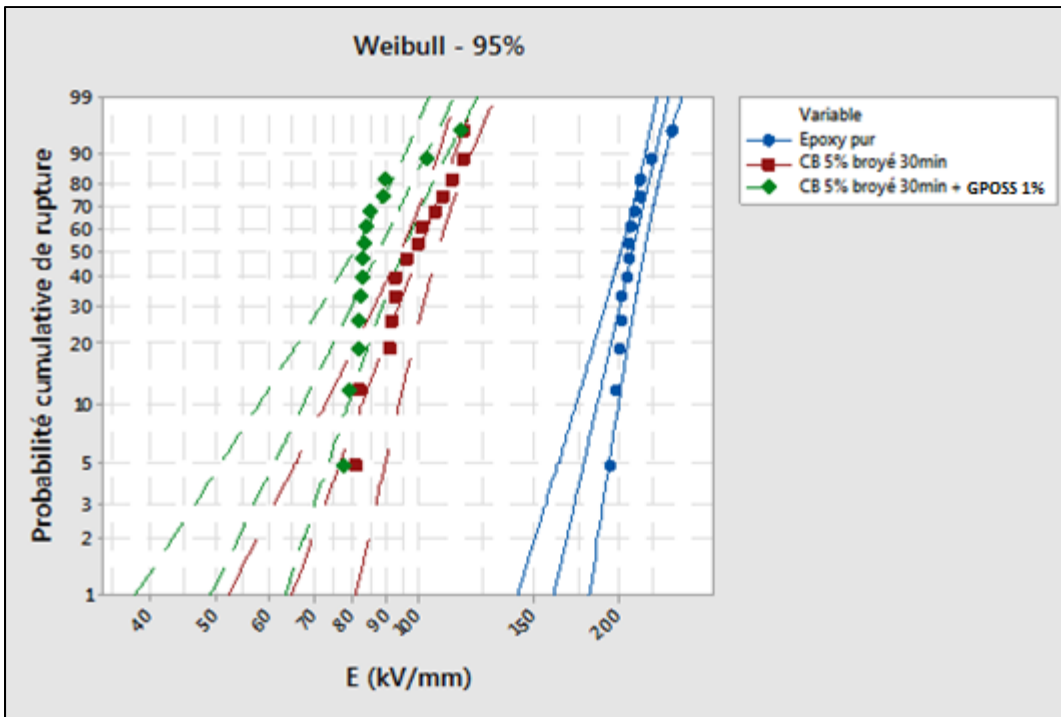


Figure 3.31 Résultats de rupture diélectrique pour de l'époxy ainsi que deux composites

Tableau 3.3 Estimation des paramètres de la loi de Weibull

Échantillon	Facteur d'échelle α	Facteur de forme β
Époxy D.E.R 332 pur	215	15,4
Époxy D.E.R 332 + 5% CB broyé 30min	105	9,72
Époxy D.E.R. 332 + 5% CB broyé 30min + GPOSS (1%)	92,2	7,33

Comme pour le cas précédent, la présence de noir de carbone entraîne une diminution importante de la rigidité diélectrique du matériau. En effet, la valeur du paramètre d'échelle passe de 215 à 105 kV/mm suite à l'ajout du noir de carbone. Il est à noter que les facteurs de forme sont plus faibles que pour les cas précédent ce qui traduit une plus grande dispersion

statistique des données expérimentales, particulièrement dans le cas du composite contenant 1% de GPOSS.

Fait intrigant, on remarque que pour ce cas des échantillons ayant subi un traitement thermique, le GPOSS n'a pas eu le même rôle que le cas non traité. En effet, avec le GPOSS le champ de claquage est encore plus faible que celui retrouvé pour l'échantillon sans GPOSS, avec une valeur de 92,2 kV/mm. Toutefois, encore une fois, cette différence pourrait n'être qu'un effet statistique puisque les intervalles de confiance entre le composite avec et sans GPOSS se chevauchent considérablement.

Comme conclusion, on peut dire que la présence d'une phase conductrice facilite la rupture diélectrique dans un composite pour lequel la matrice a une tenue diélectrique élevée à l'état non renforcé.

L'ajout d'une petite quantité de GPOSS n'entraîne pas des résultats aussi clairs que lorsque mélangé seulement avec l'époxy (pour lequel cas, une amélioration de la rupture diélectrique a été systématiquement trouvée, (Heid, 2015)). Une investigation plus détaillée serait nécessaire afin de déterminer plus clairement l'effet du GPOSS sur la rigidité diélectrique des composites non conducteurs.

3.2.3 Microscopie Électronique à Balayage : MEB

Pour cette partie, on a choisi d'étudier 3 cas différents :

- époxy D.E.R. 332 + 5% massique de noir de carbone non broyé;
- époxy D.E.R. 332 + 5% massique de noir de carbone broyé 2 minutes;
- époxy D.E.R. 332 + 5% massique de noir de carbone broyé 2 minutes + 1% GPOSS.

Et ceci afin d'étudier l'effet du temps de broyage et du GPOSS sur la dispersion des particules de noir de carbone dans la résine d'époxy. Pour chaque échantillon, on découpe un petit morceau (quelques mm²) puis on procède à la métallisation en appliquant une couche

d'or pendant 5 minutes. L'appareil utilisé est le microscope Hitachi SU-8230 à émission de champ. Il offre une bonne imagerie à basse tension et permet une analyse élémentaire afin d'identifier la nature des particules observées.

Les résultats obtenus pour les trois échantillons mentionnés précédemment sont présentés dans les figures (3.32), (3.33) et (3.34).

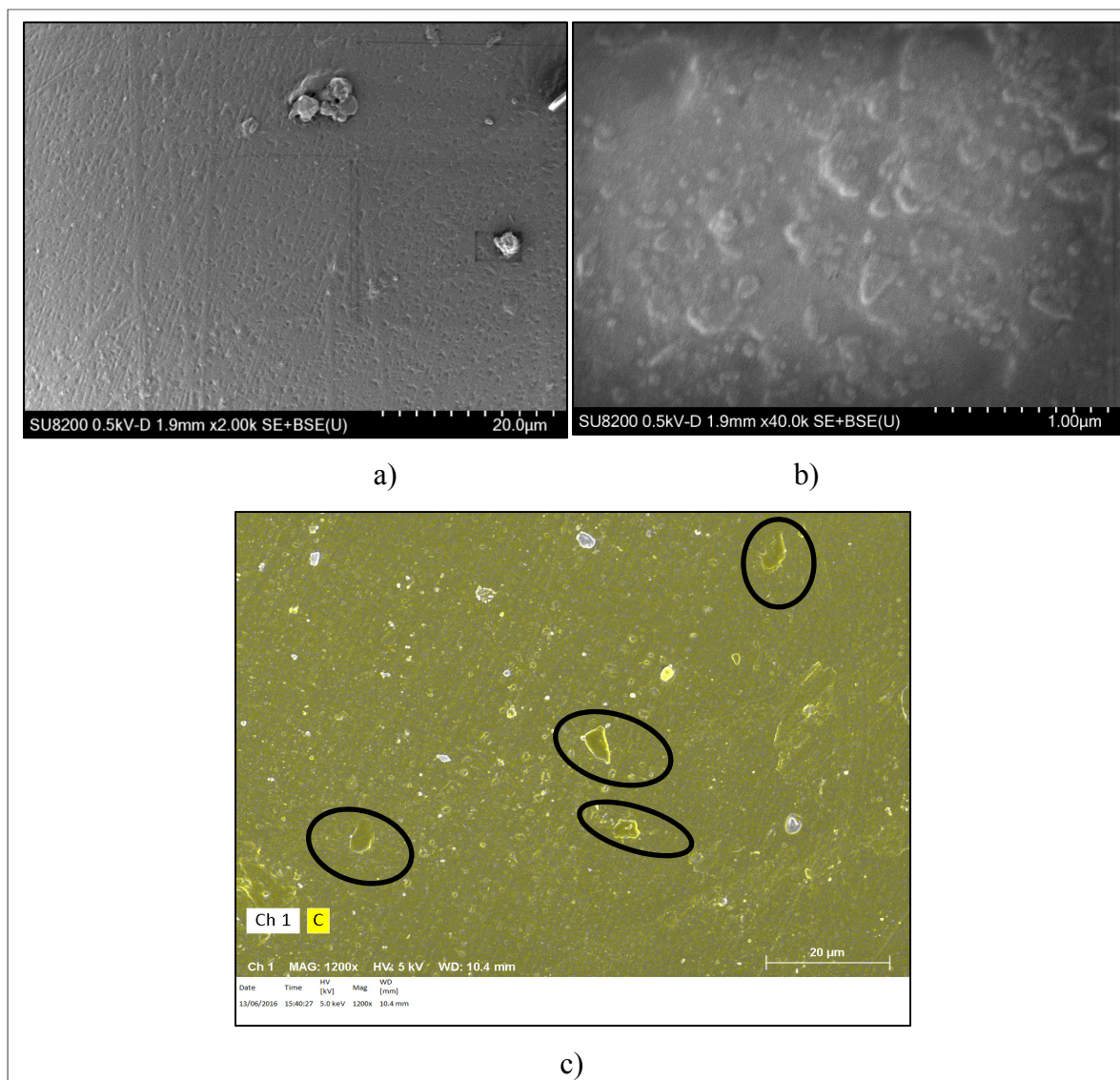


Figure 3.32 Époxy + 5% massique CB non broyé
à deux différents grossissements a) et b)
et avec analyse élémentaire superposée c)

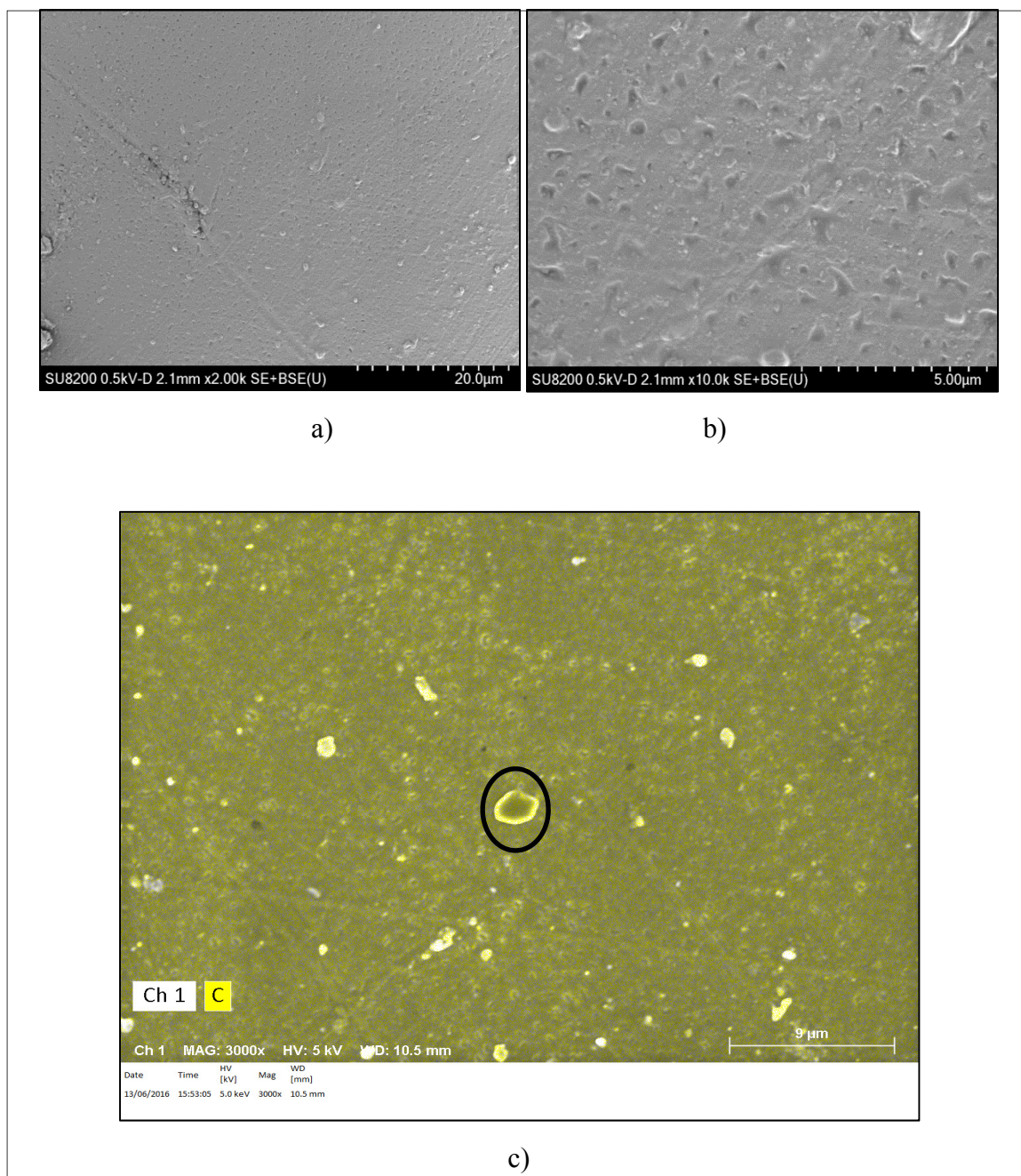


Figure 3.33 Époxy + 5% massique CB broyé 2 minutes
à deux différents grossissements a) et b)
et avec analyse élémentaire superposée c)

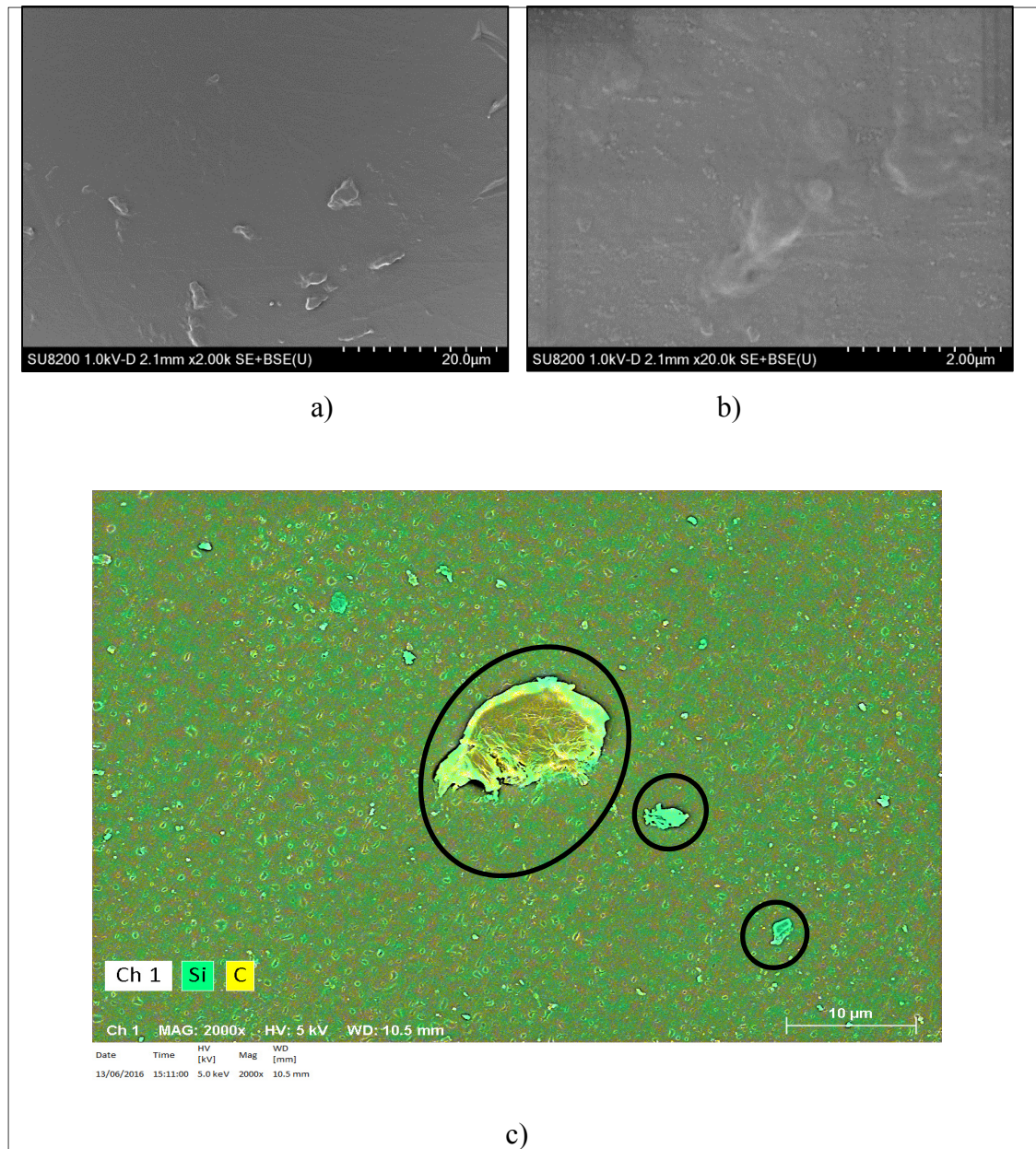


Figure 3.34 Époxy + 5% massique CB broyé 2 minutes + GPOSS 1%
à deux différents grossissements a) et b)
et avec analyse élémentaire superposée c)

À partir de la figure (3.32), on peut tirer qu'il y a des agglomérats. Les agglomérats encerclés ont des dimensions différentes entre 5 et 10 microns. En effet, la taille des agglomérats est largement supérieure à la dimension nominale (telle que spécifiée par le fabricant) des particules de noir de carbone qui est de l'ordre du nanomètre. De plus, il existe plusieurs

agglomérats voisins ce qui facilite la formation des chemins de conduction et ce qui explique en partie le fait que l'échantillon époxy + 5% CB non broyé est conducteur. (Kim et al., 2011). L'analyse EDX effectuée par le microscope permet d'aider l'identification des agrégats. Les agrégats apparaissant avec un pourtour jaune foncé comme dans les figures (3.32) et (3.33) sont de toute évidence des particules de noir de carbone.

La figure (3.33) permet d'observer l'effet du temps de broyage. On constate que les agglomérats sont encore présents mais leur dimension semble sensiblement réduite (de l'ordre de ~1 micron).

Pour l'échantillon époxy + 5% massique CB broyé 2 minutes + GPOSS 1% illustré à la figure (3.34), on peut voir un gros agglomérat (~10 microns) de noir de carbone mais dans l'ensemble la grande majorité des particules de noir de carbone est dispersé à l'échelle submicronique. On note également deux petites particules riches en silicium qui sont probablement des poussières ou des impuretés. Finalement l'ensemble de la photo a une couleur de fond uniformément verte ce qui témoigne de la très bonne dispersion des molécules de GPOSS.

On peut donc déduire que le GPOSS contribue à la dispersion des particules de noir de carbone, similairement à ce qui a été observé dans une étude précédente pour les composites contenant du nitrure de bore (Heid, 2015). Cette amélioration de la distribution ne semble pas promouvoir la création de chemin de percolation conducteur de telle sorte que cet échantillon n'est pas conducteur.

À partir de ces trois figures, on peut tirer les deux effets suivants :

Temps de broyage : Plus le temps est grand, plus les particules sont petites et les agglomérats sont petits.

Ajout de GPOSS : Même à faible teneur, il aide à la dispersion des particules dans la résine d'époxy.

3.2.4 La conductivité thermique

La conductivité thermique a été mesurée pour les différents échantillons. Ces derniers sont des disques de 50,8mm (2 pouces) de diamètre. La durée moyenne pour mesurer la conductivité thermique est de 2 heures.

La figure (3.35) représente les différentes conductivités thermiques mesurées pour les échantillons avec différentes teneur en noir de carbone non broyé. Les valeurs numériques sont données dans le tableau (3.4). La précision de ce type de mesure est typiquement de $\pm 0,005$ W/m.K, ce qui représente une incertitude sur les valeurs expérimentales de moins de 5%.

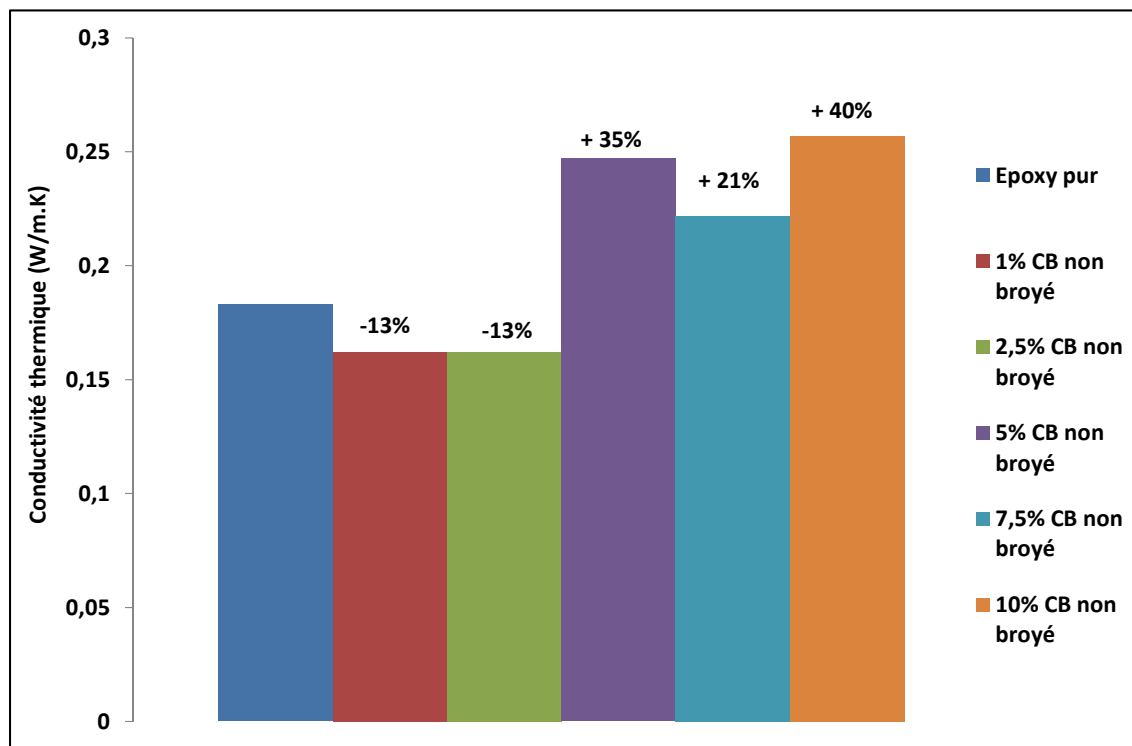


Figure 3.35 La conductivité thermique pour le cas des échantillons contenant du noir de carbone non broyé

Tableau 3.4 Les valeurs numériques de la conductivité thermique pour des échantillons contenant le noir de carbone non broyé

Échantillon	Époxy pur	1% CB	2,5% CB	5% CB	7,5% CB	10% CB
Conductivité thermique (W/m.K)	0,183	0,162	0,162	0,247	0,222	0,257

La conductivité thermique des matériaux solides est reliée essentiellement à deux mécanismes, le transport de phonons, favorisé par les structures cristallines et basé sur la transmission de quantum d'énergie appelés phonons (Cui et al., 2011), ainsi que la conduction électronique. La diffusion des phonons provoque la diminution de la conductivité thermique dans un matériau pour lequel ce mécanisme est dominant.

Le noir de carbone est un conducteur thermique de par sa conductivité électrique et conséquemment son ajout dans la résine d'époxy D.E.R. 332 devrait augmenter la conductivité thermique des composites. Donc, on s'attend à ce que la conductivité thermique augmente avec l'augmentation de la teneur en CB parce que les particules de l'additif vont occuper plus d'espace dans la résine.

Or, d'après la figure (3.35), on remarque une diminution de la conductivité thermique pour les cas 1% et 2,5% massique en noir de carbone. En effet, la conductivité thermique chute de 13% par rapport l'époxy pur. Ceci, peut-être dû d'une part à la création de quelques agglomérats qui peuvent limiter la conductivité thermique en favorisant la diffusion des phonons et d'autre part ceci peut être expliqué par le fait que la concentration de noir de carbone n'est pas suffisante pour assurer la percolation électronique. Il est à noter que l'époxy pur, étant un matériau amorphe et non conducteur, a au départ une très faible conductivité thermique.

Pour les cas 5%, 7,5% et 10% massique non broyé, la conductivité thermique augmente respectivement de 35%, 21% et 40% par rapport l'époxy pur. Un résultat prévisible puisque

le matériau devient conducteur et conséquemment la contribution électronique s'ajoute au mécanisme de transport de chaleur par phonons.

La figure (3.36) représente la variation de la conductivité thermique pour différents composites contenant 5% massique de noir de carbone. Pour ce cas, le temps de broyage est le paramètre d'étude. Le tableau (3.5) représentera les valeurs numériques pour ces échantillons.

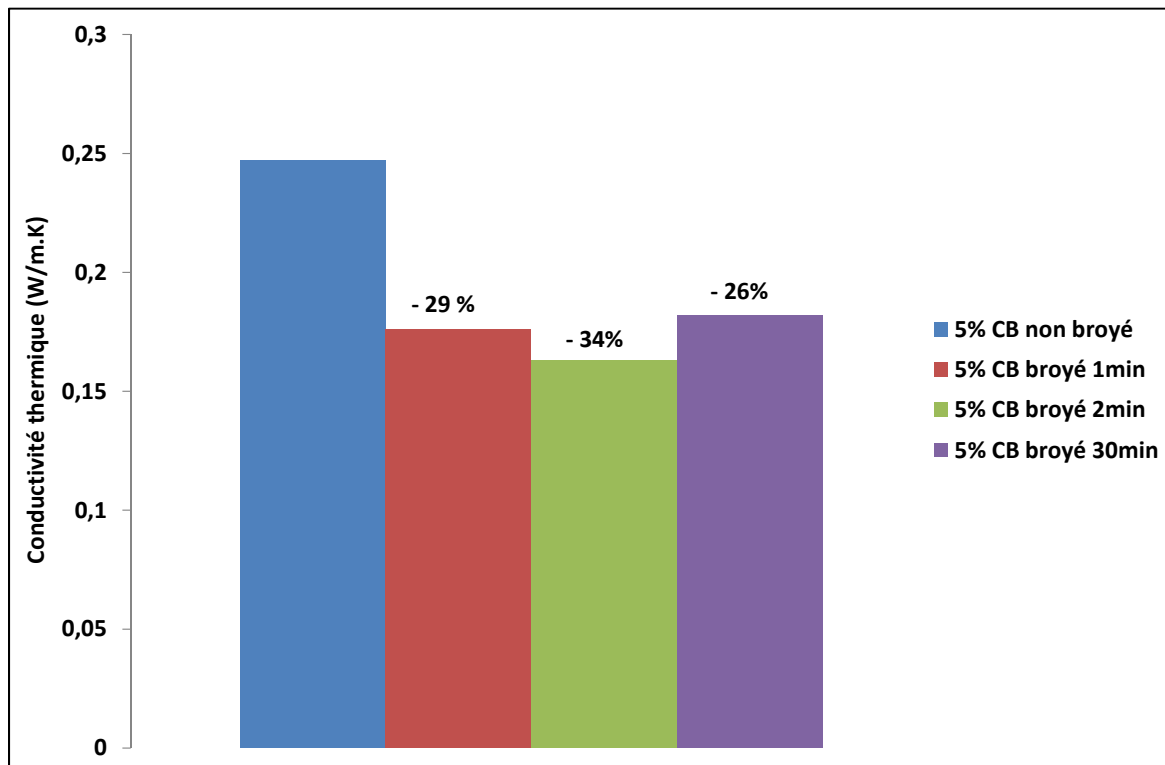


Figure 3.36 La variation de la conductivité thermique pour des échantillons contenant du noir de carbone à différents temps de broyage

Tableau 3.5 Les valeurs numériques de la conductivité thermique pour des échantillons contenant le noir de carbone à différents temps de broyage

Échantillon	5% CB non broyé	5% CB broyé 1min	5% CB broyé 2min	5% CB broyé 30min
Conductivité thermique (W/m.K)	0,247	0,176	0,163	0,182

À partir de la figure (3.36), on remarque la diminution importante de la conductivité thermique en fonction du temps de broyage. En effet, ce dernier permet la réduction de la taille des particules, ce qui diminue considérablement la conductivité électrique du matériau (voir section 3.2.1) et conséquemment diminue également la conductivité thermique. En effet, le même phénomène que précédemment peut être observé, à savoir que lorsque la présence de noir de carbone n'est pas suffisante pour que la percolation électrique soit atteinte, sa présence n'augmente pas la conductivité thermique et même entraîne une diminution probablement à cause de l'effet du noir de carbone sur la diffusion des phonons. Il est à noter que la bonne dispersion de particules thermiquement conductrices ne favorise pas nécessairement l'augmentation de la conductivité thermique. Ce phénomène a déjà été observé par (Heid, 2015) (et démontré par des simulations par éléments finis) dans le cas de matrices d'époxy renforcées par du nitrure de bore (un additif possédant une conductivité thermique très élevée).

Une légère augmentation de la conductivité thermique est observée pour le dernier cas, le composite 5% CB massique broyé 30 minutes, par rapport aux autres composites mais, sa conductivité thermique reste inférieure à celle de l'échantillon 5% CB massique non broyé. Toutefois, elle est semblable à celle de l'époxy pur de telle sorte que dans ce cas la présence de noir de carbone non percolant n'a pas d'impact négatif sur la conductivité thermique.

Essentiellement, l'affinement des particules de noir de carbone par broyage mécanique a un effet semblable pour la conductivité thermique à celui observé pour la conductivité électrique, c'est-à-dire une diminution.

La figure (3.37) représente la variation de la conductivité thermique pour des composites 5% et 10% CB broyé 30 minutes contenant également 1% de GPOSS. Donc, pour ce cas, l'effet de l'ajout du GPOSS est le paramètre d'étude. Le tableau (3.6) donne également les valeurs numériques de la conductivité thermique.

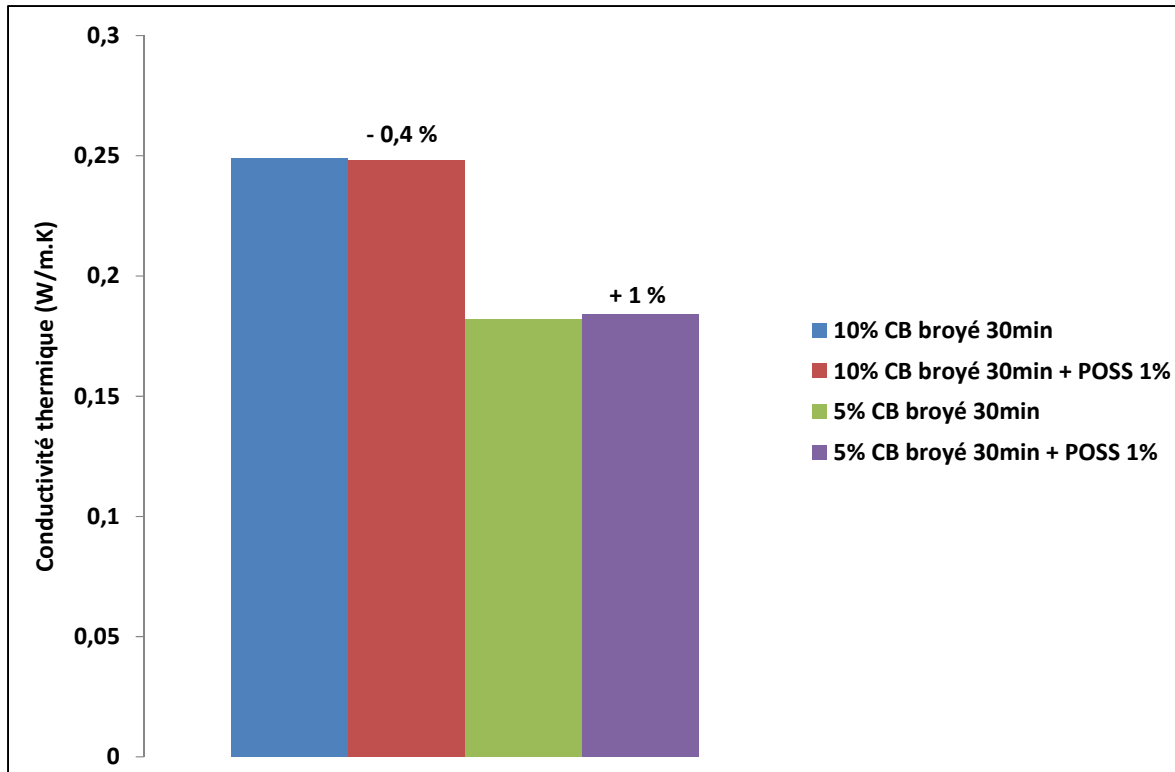


Figure 3.37 La variation de la conductivité thermique pour les échantillons 5% et 10% CB broyé 30min et effet du GPOSS

Tableau 3.6 La variation de la conductivité thermique pour les échantillons 5% et 10% CB broyé 30min et effet du GPOSS

Echantillon	5% CB broyé 30min	5% CB broyé 30min + 1% GPOSS	10% CB broyé 30min	10% CB broyé 30min + 1% GPOSS
Conductivité thermique (W/m.K)	0,182	0,184	0,249	0,248

Dans une étude précédente, il a été observé que l'ajout du GPOSS dans la matrice d'époxy permet de former des liaisons covalentes supplémentaires ce qui entraîne la diminution de la diffusion de phonons et par la suite l'augmentation de la conductivité thermique Heid (2015). Une augmentation de 20% de la conductivité thermique a alors été observée dans le cas de l'époxy contenant 1% de GPOSS. En présence de noir de carbone, il semble que l'effet bénéfique du GPOSS sur la conductivité thermique est disparu. En effet, aucune variation significative de la conductivité thermique n'a été observée, tel qu'illustré à la figure (3.37).

Dans le cas de l'échantillon contenant 10% de noir de carbone, le mécanisme principal expliquant l'augmentation de la conductivité est le transport électronique, ce qui pourrait expliquer pourquoi l'action du GPOSS, qui affecte le transport des phonons, n'est pas observée.

3.2.5 La Calorimétrie Différentielle à Balayage

La mesure DSC permet d'évaluer la température de transition vitreuse T_g de l'époxy. Les nano composites testés n'ont pas été post traités et ils ont été découpés en des morceaux à égale masse (6 à 7 mg). Ensuite, ils ont été soumis à un premier cycle thermique avec une vitesse de chauffage de 10°C/min de 20°C à 220°C suivi d'un cycle de refroidissement jusqu'à 20°C avec la même vitesse. Enfin, un deuxième cycle thermique est appliqué jusqu'à 220°C. Les températures T_g ont été obtenues à partir du second cycle thermique afin de s'assurer qu'il n'y a pas d'historique thermique affectant les résultats.

À partir de la courbe du flux de chaleur massique en fonction de la température, la température de transition vitreuse peut être associée à différentes températures d'intérêt (voir figure (3.38)) :

- la température T_f : Elle représente le point d'intersection de la tangente au point de la plus grande pente sur la courbe de transition avec l'extrapolation de base avant la transition;
- la température T_e : Elle représente le point d'intersection de la tangente au point de la plus grande pente sur la courbe de transition avec l'extrapolation de base après la transition;

- la température T_i : C'est la température d'inflexion. Elle représente le point sur la courbe thermique correspondant au pic de la première dérivée (par rapport au temps ou à la température) de la courbe thermique. C'est cette température qui sera considérée comme la température de transition vitreuse dans ce document.

L'appareil DSC calcule ces trois températures, tel qu'il est illustré à la figure (3.38), et associe la valeur T_i à la température T_g

La figure (3.38) représente la courbe du flux massique de chaleur en fonction de la température pour le cas de l'époxy pur avec toutes les températures T_f , T_e et T_i représentées sur la courbe pour le deuxième cycle thermique.

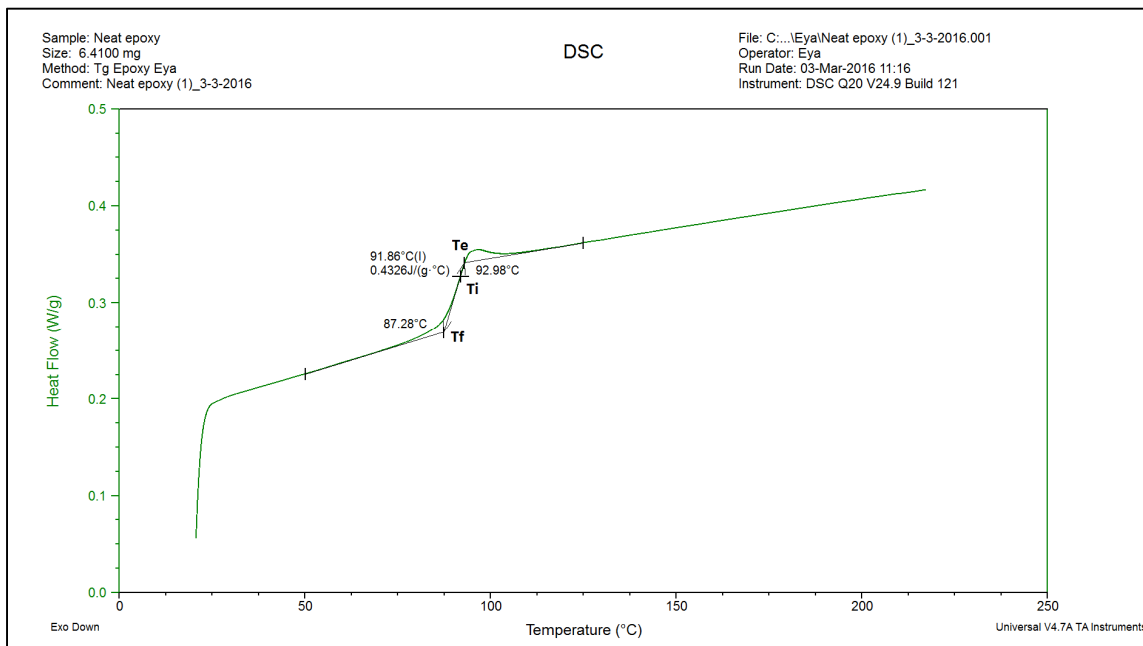


Figure 3.38 Le flux massique de chaleur en fonction de la température pour l'époxy pur

La figure (3.39) représente le flux massique de chaleur en fonction de la température pour le deuxième cycle thermique pour l'époxy pur et ses composites.

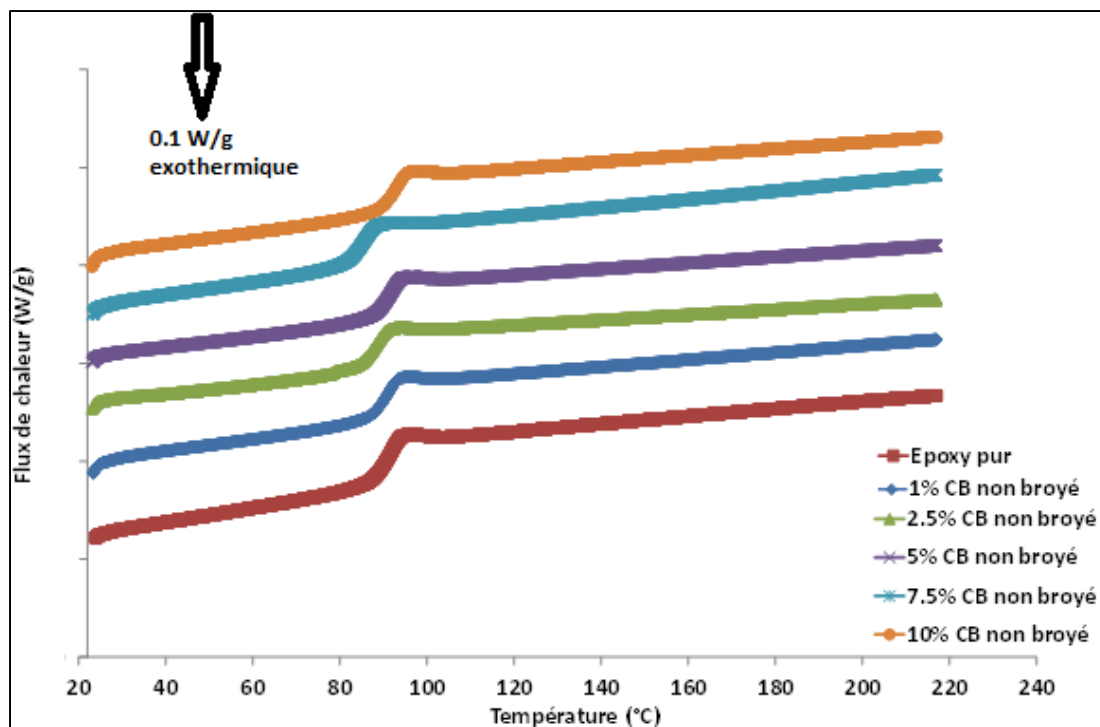


Figure 3.39 Le deuxième cycle thermique pour l'époxy pur et ses composites

Certains échantillons ont été testés deux fois afin de s'assurer de la bonne valeur de la T_g et de la répétabilité de la mesure. Les deux essais ont été effectués sur le même échantillon. La température de transition finale sera la moyenne des deux essais. Ces résultats sont présentés dans le tableau (3.7).

Tableau 3.7 La température de transition vitreuse pour les nano composites contenant du noir de carbone non broyé

Échantillon	T_g : 1 ^{er} essai	T_g : 2 ^{ème} essai	T_g finale
Époxy DER332 pur	91,9	-	91,9
1% CB non broyé	91,2	-	91,2
2,5% CB non broyé	88,4	88,3	88,4
5% CB non broyé	92,0	92,1	92,1
7,5% CB non broyé	85,7	85,8	85,8
10% CB non broyé	93,1	92,8	93,0

La température de transition vitreuse est liée à la mobilité des chaînes moléculaires du réseau de l'époxy. Or cette mobilité dépend de plusieurs facteurs dont la longueur de la chaîne, le degré de réticulation, le volume libre, Nakka (2010).

Dans le tableau (3.7), il ne semble pas y avoir de tendance très claire pour l'effet de l'inclusion de noir de carbone sur la température de transition vitreuse de l'époxy, sauf possiblement une diminution dans le cas des échantillons contenant 1, 2,5 et 7,5% massique de noir de carbone.

Ceci peut être expliqué par la présence des agglomérats pour ce cas des composites contenant du CB non broyé qui font augmenter la viscosité empêchant ainsi le processus de réticulation et par la suite la diminution de la T_g . Dorigato et al. (2013).

Le tableau (3.8) représente les valeurs de la T_g pour deux temps de broyage différents tirées à partir du deuxième cycle thermique. On remarque que les valeurs de la T_g sont restées essentiellement les mêmes, présentant possiblement une légère augmentation.

Tableau 3.8 T_g pour différents temps de broyage pour les échantillons contenant 5% et 10% CB massique

Échantillon	T _g (sans broyage)			T _g (broyage 30min)		
	1 ^{er} essai	2 ^{ème} essai	T _g finale	1 ^{er} essai	2 ^{ème} essai	T _g finale
5% CB	92,0	92,1	92,1	93,4	93,6	93,5
10% CB	93,1	92,8	93,0	93,5	93,4	93,5

En effet, le broyage diminue la taille des particules donc, peut diminuer la viscosité. Le processus de réticulation peut s'effectuer par la suite. Ce qui pourrait expliquer cette légère augmentation observée.

Le tableau (3.9) donne les valeurs de T_g pour les composites contenant du noir de carbone non broyé avec et sans l'ajout de GPOSS.

Tableau 3.9 Les valeurs de la T_g pour les composites contenant 1% massique GPOSS

Echantillon	Tg (sans GPOSS)			Tg (avec GPOSS)		
	1^{er} essai	2^{ème} essai	T_g finale	1^{er} essai	2^{ème} essai	T_g finale
2,5% CB non broyé	88,4	88,3	88,4	91,7	-	91,7
5% CB non broyé	92,0	92,1	92,1	91,3	-	91,3
7,5% CB non broyé	85,7	85,8	85,8	86,3	86,1	86,2

On constate que la présence de GPOSS ne semble pas avoir d'effet important sur la température de transition vitreuse des composites ce qui correspond bien aux observations faites précédemment, (Heid, 2015).

Il est à noter que les molécules de GPOSS nanométriques peuvent se dissoudre sans la formation des agglomérats et ce jusqu'à une concentration de 20%. Ce qui permet l'organisation d'une matrice dans le polymère à travers les groupes réactifs et ainsi avoir des effets bénéfiques sur plusieurs propriétés. Boček et al. (2011) et Heid (2015)

CONCLUSION

Cette section sera un récapitulatif de tous les travaux réalisés durant cette maîtrise ainsi que les résultats trouvés.

On rappelle que la production et la consommation d'énergie représente un domaine fondamental de l'activité humaine. Avec les demandes croissantes en énergie, il existe un intérêt de toujours améliorer les équipements reliés à la production, au transport ou à la distribution de l'énergie électrique et cette amélioration passe bien souvent par une amélioration d'un élément clé de ces équipements, à savoir leur système d'isolation. Les nano diélectriques dont le concept est apparu depuis un peu plus d'une décennie, sont des matériaux consistant en une matrice diélectrique (généralement un polymère) renforcée par des particules ayant au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Cette nouvelle classe d'isolants promet d'être une nouvelle génération d'isolants avec des performances améliorées.

Le présent mémoire vise à concevoir et analyser les nano composites fabriqués à partir de la résine d'époxy et de noir de carbone pour lesquels on ajoute également un additif de la famille des POSS, le GPOSS. Les particules de noir de carbone ont également été altérées par broyage mécanique. On a choisi 3 temps de broyage différents (0, 2 et 30 minutes). Donc, il fallait trouver les concentrations optimales de noir de carbone pour avoir une meilleure amélioration pour les propriétés électriques et thermiques tout en sachant que le broyage permet généralement la réduction de la taille des particules et ainsi il permet leur dissociation afin d'éviter la formation des agglomérats. Le GPOSS n'a été ajouté qu'à une seule concentration à savoir 1% massique du mélange total. La bonne dispersion des nano particules dans la matrice hôte était un but visé afin d'obtenir les meilleurs résultats possible.

Ce mémoire a été divisé en trois chapitres ainsi :

Le premier chapitre comprend une partie de revue de littérature sur le domaine des diélectriques, les propriétés physiques, les mécanismes de polarisation, les relaxations et leur apparition, et une dernière partie pour les nano diélectriques.

Le deuxième chapitre comprend une première partie sur les différents constituants des nano diélectriques qui ont été fabriqués dans le cadre de ce projet : résine d'époxy D.E.R. 332 et durcisseur Jeffamine 320, noir de carbone et GPOSS. Une seconde partie est dédiée à la procédure de fabrication des nano composites. Une troisième et dernière partie concerne la partie théorique de toutes les mesures qui ont été réalisées pendant cette maîtrise.

Le troisième chapitre comprend tous les résultats et analyses trouvés pour les différents échantillons. Certains résultats ont été rapportés dans des articles (Fréchette et al., 2016a) et (Fréchette et al., 2016b). Ces articles seront présentés dans deux conférences différentes : EIC (juin 2016) à Montréal et ICD (juillet 2016) à Montpellier en France.

Les propriétés diélectriques des matériaux produits ont été investiguées via deux méthodes de mesure, la spectroscopie diélectrique et la rupture diélectrique. La première permet de calculer la permittivité complexe et la conductivité complexe qui sont liées mathématiquement. Ces deux paramètres sont en lien avec les phénomènes de polarisation, de relaxation et de transport de charges. La mesure de la rigidité diélectrique ne s'applique que pour les échantillons non conducteurs et permet de mesurer le champ électrique maximal que peuvent supporter ces matériaux avant d'être perforés.

Pour la mesure de spectroscopie, il y a deux domaines dans lesquels ces mesures peuvent être faites, à savoir le domaine fréquentiel et temporel. Les résultats peuvent être transposés d'un domaine à un autre. Mais dans ce présent mémoire, seules les mesures réalisées dans le domaine fréquentiel sont rapportées et les résultats ont été analysés (chapitre 3). Les résultats trouvés nous mènent à conclure que l'augmentation de la teneur en noir de carbone entraîne une augmentation de la grandeur de la conductivité complexe et par la suite de la permittivité diélectrique, particulièrement de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique. L'ajout du GPOSS agit sur la dispersion des particules et permet la rigidification du réseau de réticulation en augmentant la

densité des liaisons. Le résultat obtenu a été une diminution des pertes et de la conductivité complexe.

Concernant la rigidité diélectrique, c'est une mesure statistique usuelle et standardisée par des normes internationales. Elle est dépendante de plusieurs paramètres comme les conditions de mesure, l'épaisseur de l'échantillon et bien évidemment la nature des matériaux et la nature de la dispersion des particules dans la matrice hôte. Cette mesure a été réalisée pour des nano composites qui ont été post traités et non post traités, contenant ou ne contenant pas de GPOSS, afin de comparer les résultats et de voir l'influence de ces paramètres sur la rigidité diélectrique. On peut conclure que le GPOSS, en plus d'altérer la dispersion des particules du noir de carbone, modifie les propriétés de la matrice hôte, ce qui dans les deux cas a probablement pour conséquence d'améliorer la rigidité diélectrique du composite.

La microscopie électronique à balayage permet de voir la morphologie des nano composites à l'échelle micrométrique. Le temps de broyage s'avère être un élément important dans la dissociation des particules permettant la réduction de leur taille. En effet, le grand temps de broyage permet d'avoir des particules plus fines évitant ainsi les agglomérats. Concernant le GPOSS, il semble permettre une meilleure dispersion des particules dans la matrice hôte.

Pour avoir une idée sur les propriétés thermiques de ces nano diélectriques, deux mesures ont été effectuées à savoir la conductivité thermique et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

La première comme son nom l'indique permet de mesurer directement la conductivité thermique de l'échantillon. Cette dernière est reliée essentiellement à deux mécanismes, le transport de phonons, favorisé par les structures cristallines et basé sur la propagation de quanta d'énergie appelés phonons, ainsi que la conduction électronique. La diffusion des phonons provoque la diminution de la conductivité thermique dans un matériau pour lequel ce mécanisme est dominant. Le temps de broyage affecte la valeur de la conductivité thermique. En effet, la diminution de la taille des particules entraîne la diminution de la conductivité électrique et conséquemment de la conductivité thermique également. L'ajout de GPOSS ne semble pas avoir d'effet notable sur la valeur de la conductivité thermique.

Les mesures DSC permettent de calculer la température de transition vitreuse. Pour le temps de broyage, il a été démontré qu'il réduit la taille des particules et par la suite il y a diminution de la viscosité. Pour cette raison, une légère augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) est observée. Concernant le GPOSS, il ne semble pas avoir d'effet important sur la température de transition vitreuse des composites ce qui correspond bien aux observations faites précédemment, (Heid, 2015).

En conclusion général de ce travail, on peut mentionner les points suivants :

- les effets bénéfiques du GPOSS qui avaient été observés précédemment (Heid, 2015) dans le cas de matériaux sans noir de carbone, donc non conducteur, n'ont pu être retrouvés dans le cas des matériaux multi-phases fabriqués lors de ce travail.
- le broyage du noir de carbone permet d'altérer considérablement la conductivité des composites époxy/noir de carbone. Ce résultats est intéressant parce qu'il permet d'envisager un meilleur contrôle de la conductivité, ce qui est nécessaire pour des applications comme mur conducteur des bobinages statoriques des grandes machines tournantes.

RECOMMANDATIONS

Dans ce travail, plusieurs mesures n'ont pas été réalisées telle que la spectroscopie diélectrique dans le domaine temporel, et la résistance à l'érosion. Ces dernières peuvent nous donner plus d'informations sur les propriétés diélectriques des nano composites fabriqués. Il est donc recommandé de poursuivre la caractérisation des matériaux fabriqués dans ce travail.

Il serait également intéressant d'augmenter la concentration du GPOSS utilisé. En effet, au cours de ce mémoire, seul 1% massique a été utilisé (cette valeur étant celle qui a donné globalement les meilleurs résultats dans une étude précédente). Donc, on pourra fabriquer d'autres composites époxy/noir de carbone mais avec des teneurs en GPOSS plus élevées. Ceci, afin de voir l'effet du GPOSS sur la dispersion des particules du noir de carbone dans la matrice hôte ainsi qu'un effet potentiel sur la rigidification du réseau de réticulation.

D'autres échantillons peuvent être fabriqués en changeant de type de particules conductrices. On peut penser par exemple à des particules de carbure de silicium (SiC) lesquelles sont connues pour conférer à une matrice d'époxy une conductivité fortement non-linéaire (c'est-à-dire qui dépend du champ électrique appliqué).

ANNEXE I

DIELECTRIC PROPERTIES OF A FUNCTIONAL EPOXY THE CASE OF COMPOSITES CONTAINING CARBON BLACK AND REACTIVE POSS

Michel Fréchette¹, Eya Zribi^{1,2}, Christèle Vanga Bouanga^{1,2}, Thomas Heid², Éric David²

¹ Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ)

1800 Lionel-Boulet Blvd., Varennes, Québec, Canada, J3X 1S1

²Département de Génie Mécanique, École de technologie supérieure,
1100 Notre-Dame Street West, Montréal, Québec, Canada, H3C 1K3

Article soumis à la conférence IEEE Electrical Insulation Conference (EIC) à Montréal en juin 2016

Abstract—The study compared the dielectric properties of neat epoxy, epoxy composites containing 5 wt% CB, and both 5 wt% CB and 1 wt% POSS. When comparing the dielectric responses observed for the composites, the role of POSS was found to produce an important reduction of the losses over a wide span of relaxation frequencies. Although the breakdown characteristics of the composites were found to be substantially reduced as compared to that of neat epoxy, the effect of adding POSS results into the enhancement of CB-composite breakdown by 10%. Under the present conditions including temperature variance up to above the glass transition temperature, the composites remained in an insulating state.

Keywords— functional epoxy; carbon black; reactive POSS; nanodielectrics.

I. Introduction

Research involving nanodielectrics has established that it is possible to tailor the dielectric properties of polymers based on the use of nanostructuration (Tanaka T et al, 2010). Strictly, the concept of nanostucturation implies the formation and/or existence of stand-alone objects or structures at the nanoscale. But the complexity of the situation and numerous parameters, from fabrication techniques to nano-processes involved, have allowed a not-so-strict interpretation of this concept (Fréchette et al, 2010a). So far, a unique outcome of various nanostructured systems has not been predicted.

In phase with the development of functional nanodielectrics (Fréchette et al, 2015b), two simultaneous additives were employed in order to tailor epoxy resin dielectric properties. Carbon black (CB), a form of paracrystalline carbon that has a high surface-area-to-volume ratio, was chosen to affect eventually the electrical conductivity of the composite. Considering the outstanding ability exhibited by liquid reactive POSS observed recently (Heid T, 2015), (Heid T et al, 2016a), (Heid T et al, 2015b) et (Heid T et al, 2015c) to transform epoxy composite performance, this additive was also selected. The experiment reported here was carried out below electrical percolation conditions.

Brief on CB epoxy composites: Carbon black as an additive has been in use for more than one hundred years. However this fact does not assure knowledge and understanding about its success. Its use is varied and its effect on controlling electrical conductivity in polymers has long been recognized and is documented (Huang J, 2002). The situation involving epoxy composites (Kosmidou et al, 2008) does not differ from the trends exhibited by the olefins (Huang J, 2002). In general, there is an electrical percolation threshold below which there is no conduction. However the threshold value is found to vary strongly with the capacity to form low-resistance particulate contact pathways in the polymer (Schueler R et al, 1997)

Brief on POSS epoxy composites : Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) fall into the category of complex additives. Such additives would exhibit organized or large structures already nanostructured with or without reactivity or possessing smartness and functionality. Here POSS is basically a box-shape made of silica surrounded by a functionalization. The basic building block exhibiting a dimension of less than 5 nanometers, the overall extent depends on the length of the functionalized groups. A POSS was used here consisting of Glycidyl-POSS molecule with a structure exhibiting a cage-form with many epoxy groups – the basic structure is shown below (Fig. 1). Recent research (Heid T, 2015), (Heid T et al, 2016a), (Heid T et al, 2015b) et (Heid T et al, 2015c) involving POSS forming epoxy composites has confirmed that this building block with reactivity not only could improve one dielectric property but could enhance simultaneously several properties. Furthermore, both breakdown and thermal conductivity could be substantially enhanced. So, will this additive

continue to impart multi-functionality and enhanced performance in presence of black carbon? Will it play a role in the electrical conductivity processes associated with the carbon black? These are some of the unanswered questions to be explored.

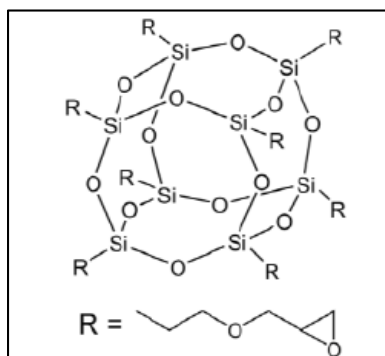


Figure-A I-1 Schematic view of molecular POSS

The present study reports on the dielectric performance of epoxy composites containing 5 wt% of CB and 1 wt% G-POSS. Dielectric responses and breakdown were measured with the aim of unravelling possible synergy between the 2 additives. Observations are carried out below the electrical percolation threshold.

II. Materials and samples preparation

DER332 epoxy resin and Jeffamine D230 curing agent were used as the base polymer in a ratio of 344 parts curing agent to 1000 parts of resin. Variants were used. The base epoxy was further modified with a liquid G-POSS, in content of 1 wt% to fabricate composites. This specific type of POSS features 8 to 12 epoxy groups attached to the silica core and thus can form covalent bonds during the curing reaction with the epoxy system used. For comparison, composites containing 5 wt% of carbon black with and without the addition of 1-wt% POSS were prepared. The used CB was Conductex® 7055 Ultra®. It acts as a conductivity enhancer and is easily dispersible. The particles have a mean diameter size around 40 nm.

In this study several types of composites were produced besides the neat epoxy (NE) reference sample. Epoxy composites containing 5 wt% were prepared. Multiphase composites containing 5 wt% CB plus 1 wt% G-POSS were also fabricated. In the case of the G-POSS composite, the POSS (liquid) was dispersed in the epoxy resin with a magnetic stir on a hot plate at 40 °C. Subsequently the curing agent was added to the liquid composite using the magnetic stir. Throughout the complete mixing procedure vacuum was applied on the mixing vessel to assure proper degassing of the composite before casting.

For the multiphase case involving CB, a very similar procedure is used except that both additives are mixed simultaneously. In this particular experiment, prior to mixing, CB powder was ball-milled for 30 min to resolve the powder agglomeration. Before the curing agent was added to the liquid composite, the mixture was sonicated using a high energy ultrasonic probe, to disperse the nanometric CB. After degassing the sonicated mixture, the curing agent was then added to the liquid composite using the magnetic stir.

The composite preparations were then casted in a stainless steel mold and cured at 100 °C for six hours under vacuum. The curing process was followed by a gradual cool down to room temperature. A release agent (QZ13) was applied on the mold before casting the epoxy, to help demolding the samples.

III. Experiments

A. BDS

The dielectric response was evaluated on circular thin samples. Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS) was conducted at an excitation voltage of 3 V for a frequency range from 0.01 Hz to 1 MHz. The complex permittivity epsilon as given in (1) was obtained with the real permittivity ϵ' , representing the real or storage part and ϵ'' , the imaginary or dielectric loss part.

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (\text{A-I-1})$$

B. Breakdown

The breakdown strength was measured based on ASTM D 149. Samples were immersed in transformer oil (Luminol TR-i) and placed between two symmetrical ball tip electrodes with a diameter of 4 mm. A 60-Hz voltage with a ramp rate of 2 kV/s was applied between the electrodes until the breakdown occurred. On each sample, 14 breakdown-values were taken and Weibull analysis was performed.

IV. Results and discussion

The samples were observed using optical microscopy. Fig. 2 illustrates the case where 5 wt% CB was added to form an epoxy composite. The epoxy appears whitish whereas the darken areas contain CB. This enlargement is effective in showing the well-dispersed CB although there is formation of small agglomerates. It is seen that at least one dimension of the agglomerates often reaches 100 μm .

The following results relative to dielectric responses were obtained using samples having a nominal thickness of 250 μm and diameter of 20 mm. From earlier research, it is known that the epoxy composites must be post-treated in order to obtain a stable dielectric response, especially in face of temperature cycling. So there was a first step consisting of establishing the post-treatment conditions.

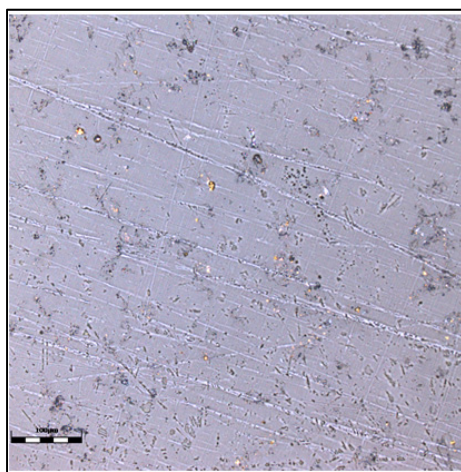


Figure-A I-2 Optical view of the dispersion
in a 5 wt% CB epoxy composite;
full scale bar = 100 μm

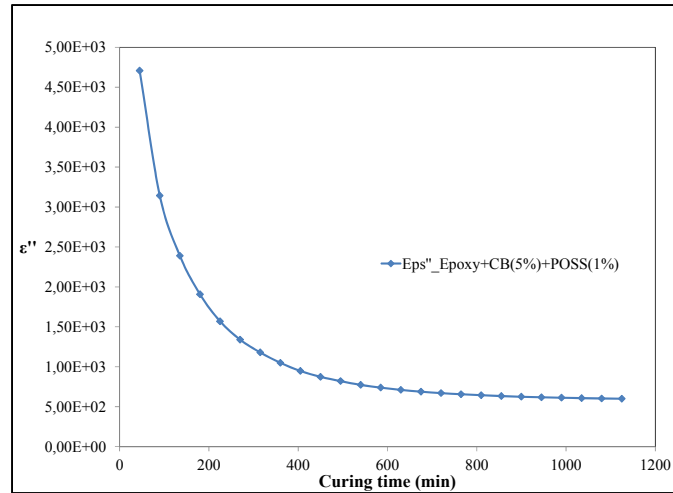


Figure-A I-3 Variation of dielectric permittivity with curing time at 10^{-2} Hz

Fig. 3 presents the variation of the imaginary part of the dielectric permittivity for the composite containing the CB + POSS phases. The treatment conditions were inspired by earlier data when POSS epoxy composites were studied (Heid T, 2015). The experiment allowed to conclude that these CB composites could be stabilized when exposed to 130°C during a time period of 12 h. As a function of time, quickly at first, the high-valued permittivity, around 4.17×10^3 , is observed to decrease down to an almost constant value of about 5.99×10^2 . During that post-treatment, cross-linking is finishing and water is removed from the volume while ageing may occur. The treatment temperature is above the measured Glass Transition temperature (T_g), equal to 92°C for neat epoxy, and the real treatment is carried out under vacuum.

Fig. 4 illustrates the meaning of post-treatment. The imaginary part of the dielectric permittivity is displayed as a function of the excitation frequency. It is shown that the dielectric response (green triangle) after applying 130 oC for a while differs from that initially measured (at time zero). When the experimental temperature is returned to 20 oC, the same dielectric response is found as initially measured. The sample is considered dielectrically stable with an invariance of the location of the beta peaks. For the purpose of a comparative study it is an important factor.

Fig. 5 summarizes the dielectric responses behavior when neat epoxy is modified. When CB is used, there is a substantial effect on the real part of the permittivity over the whole span of investigated frequencies. At higher frequencies, an increase in permittivity of about 15% is observed. As the excitation frequencies are reduced, the increase is seen to enlarge as to reach about 30% at 10⁻² Hz. This large increase is driven by interfacial polarization. The effect of adding POSS to the CB epoxy composite is to enlarge slightly the intensity of the response at high frequencies, by less than 5%.

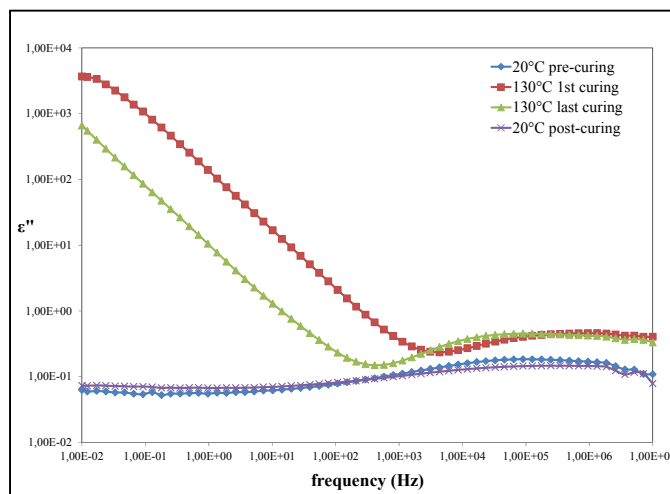


Figure-A I-4 Imaginary part of the permittivity before and after post-treatment for the case containing CB 5wt%

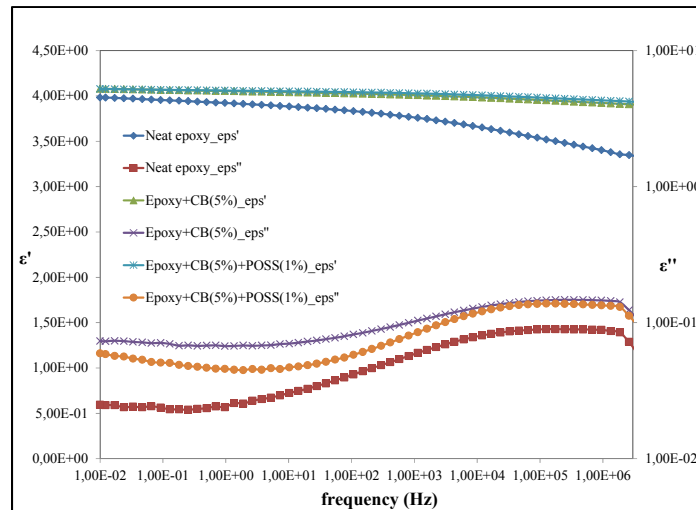


Figure-A I-5 Dielectric responses-neat, neat + CB, neat + CB + POSS at 20°C, post treated

Carbon black in epoxy results into a substantial increase of dielectric losses, as seen in Fig. 5. The beta peak is slightly displaced towards higher frequencies and the losses increase reaches almost a whole order of magnitude. The effect of adding POSS to the CB epoxy composite is to reduce somewhat the losses whereas the location of beta peak is very similar to that of neat epoxy. Thus overall, it is possible to tailor the epoxy properties: using the present fabrication technique and adding low content of carbon black increases dielectric energy storage while the very-low content of POSS serves to reduce substantially the dielectric losses of the composites.

Carbon black is conductive. But due to its de-agglomeration resulting from the ball-milling, exposition to humid air, and further preparation, it is assumed that it is well dispersed in the epoxy and only a low fraction of its dielectricity is transformed into a macroscopic observable, i.e. the real part of the permittivity. In this state, interfacial polarization dominates. However, the composite becomes dispersive showing increased level of losses.

The POSS used has a privileged reactivity with epoxy (and none with carbon black) and serves to enhance the cross-linking thus rigidifying the matrix. Having a reduced number of degrees of freedom, the chain movements are restrained and bring about a reduced dielectric

capacity and losses. It was recently shown (Heid T, et al; 2015b) that POSS could also act as a compatibilizer agent and this effect cannot be discarded here.

Fig. 6 presents the behavior of the AC conductivity as a function of temperature. The series of measurements were carried out for the 3 material cases. The figure features the results for the composite containing POSS. The TABLE I compares the AC conductivities for the 3 cases taken at $1 \cdot 10^{-2}$ Hz. The 3 material cases were found to show the same trend, except for a slight detail.

In another experiment (Heid T, 2015), the T_g was evaluated for the used neat epoxy and epoxy composites containing POSS. The value found for neat epoxy was 92.0 °C. Adding 1% of G-POSS was not observed to cause a large change in T_g , viz. a slight decrease by 1.5 degree. Although not measured at the moment, it is known that CB will result into an increase in T_g (see for instance (Jasem Sh, et al, 2012)). A thermoset would be sensitive to CB showing several-degree increase in T_g .

As mentioned before, the neat epoxy and composites behave as insulators showing a straight-line relation when AC conductivity is displayed as a function of frequency. In the present experiment, this linear variation is observed as long as the temperature remains well below T_g . As the temperature approaches T_g , the behavior becomes non-linear, i.e. increased conductivity, principally due to a series of parameters linked to charge mobility. Considering that mobility of charge carriers (ions) responsible for hopping increases with temperature that would explain thereby an increase of conductivity. The non-linearity in the curve concerning the 2-phase composite seems to appear at a slightly lower temperature than that observed in the case of neat epoxy and CB epoxy, as if added POSS counteract the effect. This is the difference observed.

At T_g or above, the curve featuring conductivity starts to show a constant portion usually assimilated to a semi-conducting state. However, with the temperature above T_g , segmental mobility and drop in viscosity (and possibly degradation) play an accrued role and contribute

to a more intense ionic conduction. However, Tian and Ohki (Tian F et al, 2013) in his study of space charge in heated epoxy has neatly demonstrated that the increase in conduction at higher temperatures is finally due to electrode polarization. Transport of ions is mainly located in amorphous regions and, since the transport is assisted by local motions of polymer chain segments, it is reasonable to assume that a large number of ions accumulate near the electrodes. The study (Tian F et al, 2013) concluded that the complex permittivity spectra of epoxy resin above the glass transition temperature and at low frequencies complied with the theoretical equations on electrode polarization.

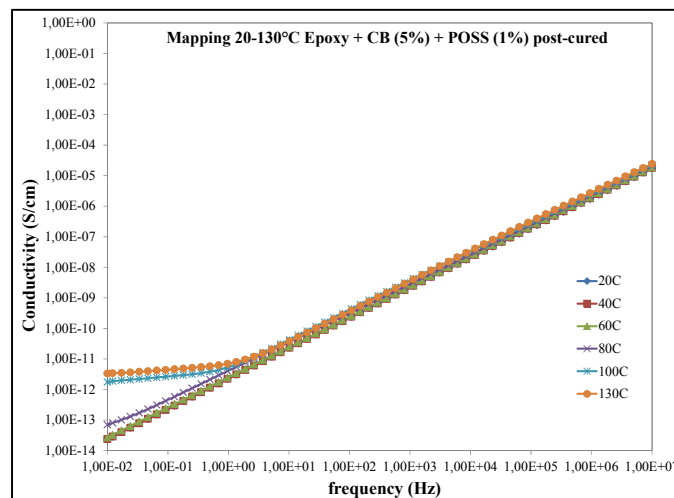


Figure-A I-6 Conductivity displayed as a function of frequency for several temperatures

Finally a Weibull analysis of the breakdown data was carried out. Fig. 7 showing the failure probability is presented below. Full lines englobing data feature the 95% probability limit. It was observed that breakdown was eased by the potential conductive phase forming a heteronomous material. Although in an initial insulating state, the composites under a high electrical stress will see its conductive phase contribute to the initiation and discharge growth to dielectric rupture. This could be seen as the phenomenon of conditioning often observed (Rosca I, et al 2011).

As observed in (Heid T, 2015), adding a small amount of G-POSS brings about an enhanced breakdown characteristic. Here, as indicated by the results, when G-POSS is added to the composite containing CB, the breakdown of the 2-phase composites is increased by 10%. This is most likely related to densification due to additional cross-linking. But the breakdown value is still much lower than that of the neat epoxy. The analysis presented in Fig. 7 was carried out using non post-treated samples with a thickness of 125 μm . When using post-treated samples, the overall results were found to be comparable within 4%, with the exception that the effect of POSS was found to be demeaned possibly via a temperature-related effect decreasing the overall bonding density. Thus_ in this case, breakdown was found to decrease by about 13%. Results are presented in TABLE II and III.

Tableau-A I-1 Conductivity for 3 samples at different temperatures (in S/cm at 0.13 Hz)

Sample	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C	130 °C
Neat epoxy	$2.11 \cdot 10^{-13}$	$2.16 \cdot 10^{-13}$	$2.28 \cdot 10^{-13}$	$2.48 \cdot 10^{-13}$	$7.73 \cdot 10^{-13}$	$6.23 \cdot 10^{-12}$
Epoxy+CB (5%)	$3.22 \cdot 10^{-13}$	$3.3 \cdot 10^{-13}$	$3.51 \cdot 10^{-13}$	$3.95 \cdot 10^{-13}$	$1.45 \cdot 10^{-12}$	$4.73 \cdot 10^{-12}$
Epoxy+CB (5%)+ POSS (1%)	$2.94 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-13}$	$3.34 \cdot 10^{-13}$	$5.82 \cdot 10^{-13}$	$2.78 \cdot 10^{-12}$	$4.62 \cdot 10^{-12}$

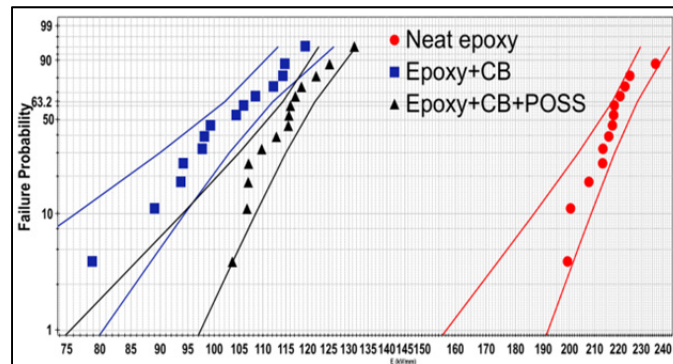


Figure-A I-7 Weibull analysis showing failure probability as a function of applied field – the 3 cases with no post-treatment

Tableau-A I-2 Weibull parameters of tested samples

Sample	α (kV/mm)	β
Neat epoxy	223.1	19.14
Epoxy + 5wt% CB	107.3	10.07
Epoxy + 5wt% CB + 1wt% POSS	118.2	14.97

Tableau-A I-3 Weibull parameters of tested samples
(samples post treated)

Sample	α (kV/mm)	β
Neat epoxy	215.4	15.36
Epoxy + 5wt% CB	104.5	9.72
Epoxy + 5wt% CB + 1wt% POSS	92.2	7.33

V. Conclusion

Two additives in epoxy were successfully used to demonstrate the possibilities to tailor dielectric properties. Three material cases were studied: neat epoxy, epoxy containing 5 wt% carbon black, and the CB epoxy composite containing simultaneously POSS. Although limited in scope, the study demonstrates that both additives were interacting towards functionality. Carbon black affects the capacity of the epoxy to store energy yet increases the dielectric losses and decreases the breakdown strength. When POSS is added to the CB composite, it decreases substantially the losses and slightly boosts the breakdown characteristic while maintaining the capacity of the 2-phase material to store energy.

These observations were carried out below the dielectric percolation threshold. Even under the influence of temperature reaching above T_g , the epoxy composites were found to remain insulators. Finally, the observations should be considered generic in the sense that details could vary according to agglomeration state of the carbon black and conductive paths networking.

Acknowledgment

The authors would like to acknowledge the financial support from Hydro-Québec and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). Dr. Tung Tran Anh's help with the edition is appreciated.

References

- Fréchette M, Vijn V, Utracki, L., Trudeau, M. L., Sami, A., Laurent, C., Morshuis, P., Vaughan, A. S., David, E., Castellon, J., Fabiani, D., Gubanski, S., Kindersberger, J., Reed, C., Krivda, A., Fothergill, J., Guastavino, F. and H. Alamdari, "Nanodielectrics: A Panacea for Solving All Electrical Insulation Problems?" 2010 IEEE Inter. Conf on Solid Dielec., July 4-9, 2010, Potsdam, Germany. pp. 130-158.
- Fréchette M, Vaughan A, "Functional Nanomaterials for Electric Power", Technical Brochure, WG D1.40 (Beta version May 24, 2015)
- Heid T, "Innovative Nanostructured Epoxy Composites for Enhanced High Voltage Insulation Systems", Ph. D. thesis, ETS, Montréal, May 26th, 2015
- Heid T, Fréchette M, David E, "Enhanced Electrical and Thermal Performances of Nanostructured Epoxy/POSS Composites", IEEE Transac. Dielectr. and Electr. Insul. (2016).
- Heid T, Fréchette M, David E: "Functional epoxy composites for high voltage insulation involving c-BN and reactive POSS as compatibilizer". Journal of Materials Sci. DOI 10.1007/s10853-015-9095-9, published May 23, 2015, 10 pages.
- Heid T, Fréchette M, David E: "Nanostructured Epoxy/POSS composites: Enhanced Materials for High Voltage Insulation Application". IEEE Transac on Dielectrics and Elec. Insulation, vol. 22(3), 06/2015.
- Huang JC, "Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends", Advances in Polymer Technology, Vol. 21, No. 4, 299–313 (2002)
- Jasem SH H, Hussain W A "Dielectric properties of Carbon Black /PVC (cement) Composites", Journal of Basrah Researches (Sciences), Volume 38. Number 1. A, 2012.

- Kosmidou Th V, Vatalis A S, Delides C G, Logakis E, Pissis P, Papanicolaou G C, “Structural, mechanical and electrical characterization of epoxy-amine/carbon black nanocomposites”, *eXPRESS Polymer Letters* Vol.2, No.5 (2008) 364–372.
- Rosca I Hoa S V, “Method for reducing contact resistivity of carbon nanotube-containing epoxy adhesives for aerospace applications”, *Composites Sci. and Tech.* , January 2011
- Schueler R, Petermann J, Schulte K, Wentzel H-P, “Agglomeration and Electrical Percolation Behavior of Carbon Black Dispersed in Epoxy Resin”, *J. Appli. Polym. Sci*, vol.63,no.13,pp.1741-1746, March 1997.
- Tanaka T, Fréchette M, , “Poly. Nanocomposites Fundamentals and possible applications to power sectors”, editors, *CIGRÉ Tech. Brochure (WG1.24)* December 2010.
- Tian F., Ohki Y, “Charge Transport Characteristics in Epoxy Resin at High Temperatures Based on Electrode Polarization Analysis”, *2013 Annual Report Conf. on Elec. Insul. and Dielectric Phenomena*.

ANNEXE II

EFFECT OF VARIOUS PARAMETERS ON THE DIELECTRIC BEHAVIOR OF AN EPOXY COMPOSITE CONTAINING 10 WT% OF CARBON BLACK

Michel Fréchette¹, Eya Zribi², Christèle Vanga Bouanga², Éric David²

¹ Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ)

1800 Lionel-Boulet Blvd., Varennes, Québec, Canada, J3X 1S1

²Département de Génie mécanique, École de technologie supérieure,
1100 Notre-Dame Street West, Montréal, Québec, Canada, H3C 1K3

Article soumis à la conférence International Conference on Dielectrics (ICD) à Montpellier
France juillet 2016

Abstract—A material case consisting of epoxy, 10 wt% carbon black (CB) and 1 wt% POSS has been fabricated and studied. After establishing that the conditions were way above the electrical percolation threshold, the effect of the degree of de-agglomeration, the use of a post-treatment and the presence of POSS were investigated. It was found that both additives CB and POSS could be used together to tailor the dielectric properties of epoxy composites. However the end results were found to be very sensitive to various fabrication parameters. In comparison with the CB composite properties, the 2-additive composite exhibited reduced losses.

Keywords—polymer nanocomposite; nanodielectric; dielectric relaxation; electrical conductivity; POSS; carbon black

I. Introduction

With this study, the quest for functional nanodielectrics continues (Fréchette M et al, 2010a). In this work, carbon black (CB) and polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) are used simultaneously to possibly change the dielectric properties of epoxy composites and thus render possible the tailoring on demand (see also (Fréchette M et al, 2016b)).

It has been shown that POSS, especially one reactive (Heid T, 2015), (Heid T et al, 2016a), (Heid T et al, 2015b) et (Heid T et al, 2015c), is not only structuring the epoxy composite but can also improve substantially properties like breakdown, resistance to erosion, thermal conductivity. Carbon black is used for its potential effect on electrical conductivity, if a

network forms [7-8]. It is interesting to note that long-time used material systems have contained nano-additives, e.g. epoxy with CB. In face of the current knowledge, the composition of an epoxy containing 10 wt% CB was further modified to seek control over the percolation threshold and/or to add additional functionality. In order to study the dielectric behavior of this epoxy composite containing both CB and POSS, some parameters possibly affecting the performance of the CB composite were investigated, e.g. the agglomerated state of the used CB.

The strong interest of this study lies in the exploration of the dielectric properties, viz. the electrical conductivity exhibited by the composite once the CB percolation threshold is exceeded. Epoxy samples were prepared that contained various CB wt% with 1 wt% of POSS. In this experiment, the use of a higher content of POSS was precluded by a too high viscosity developing as the concentration of CB was increasing. However, other ways of fabricating may exist and be less sensitive to this parameter.

II. Material and Samples

The epoxy resin DER332 and the curing agent Jeffamine D230 were utilized as the base polymer in a ratio of 344 parts curing agent to 1000 parts of resin. At time, variants of the ratio were chosen. The epoxy was further modified with a liquid POSS in content of 1 wt% to obtain composites. This specific type of POSS, tagged G-POSS for the experiment, features between 8 to 12 epoxy groups attached to the silica molecular box and thus can react covalently to form bonds during the curing reaction with the epoxy system. Epoxy composites containing various CB wt% were prepared with and without the addition of 1-wt% POSS. The used CB was Conductex7055 Ultra. It acts as a conductivity enhancer and is easily dispersible in low quantity. The particles have a mean diameter size around 40 nm.

In the case of G-POSS composite, the liquid POSS was dispersed in the epoxy resin with a magnetic stir on a hot plate at 40 °C. Subsequently the curing agent was added to the liquid composite using the magnetic stir. Throughout the complete mixing procedure vacuum was applied on the mixing vessel to ensure proper degassing of the composite before casting.

For the 2-additive case involving CB, a similar procedure is used except that both additives are mixed simultaneously. In this particular experiment, prior to mixing, CB powder was ball-milled for various time durations spanning from 0, 2 min, and 30 min to play with the powder agglomeration as a parameter. Before the curing agent was added to the liquid composite, the mixture was sonicated using a high energy ultrasonic probe, to disperse the CB powder. After degassing the sonicated mixture, the curing agent was then added to the liquid composite using the magnetic stir.

The composite preparations were then casted in a stainless steel mold and cured at 100 °C for six hours under vacuum followed by a gradual cooling down to room temperature. The following results relative to dielectric responses were obtained using samples having a nominal thickness of 250 μm and diameter of 20 mm.

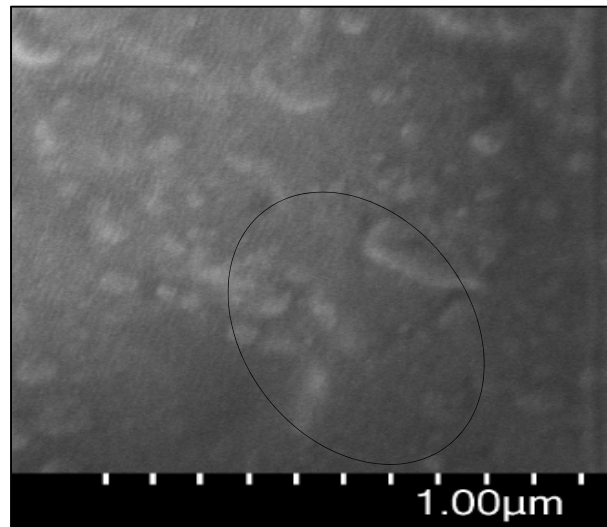


Figure-A II-1 epoxy sample containing 5 wt% CB; no initial ball-milling

III. Measurements

A. SEM

Hitachi's Cold Field Emission (CFE) SEM was used. It offers good low-voltage imaging and comprehensive analytical microanalysis with the uncompromised performance of CFE.

B. BDS

The dielectric response was evaluated on circular thin samples. Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS) was conducted at an excitation voltage of 3 V and for a frequency range of 10⁻² Hz to 1 MHz. The applied temperature varied from 20 to 130 °C. The complex permittivity ϵ^* as given in (1) was obtained with the real permittivity ϵ' , representing the real or storage part and ϵ'' , the imaginary or dielectric loss part.

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (\text{A-II-1})$$

Note on the electrical conductivity: The BDS measures the circuit current and a phase shift produced by the presence of the dielectric. From these basic measurements, many quantities can be “calculated”. For dielectrics, the complex conductivity has 3 components: the real part, the imaginary, and a DC component. It is usual and compatible with Kramers-Kronig to express the conductivity as a single function of the excitation frequency. The calculated conductivity here is taken as the modulus of the complex conductivity and was labelled AC conductivity (Jonsher A.K, 1983a), (Jonsher A.K, 1996b) et (Jonsher A.K, 1999c).

Post-treatment: A variant of the post-treatment established earlier (Fréchette M et al, 2010c) was used. The sample was placed in the cell holder under 1 V and at a temperature of 130 °C for a duration of 12 h. In this procedure, vacuum is not used yet the sample is in contact with an inert gas, i.e. N₂.

IV. Results and discussion

Scanning Electron Microscopy (SEM) was used to scrutinize prepared samples having various contents of additives. Here a high-resolution microscope was used with diverse settings and spatial resolutions. Samples for observation were prepared by cutting a few squared mm of the sample and sputtering it with gold. Figure 1 presents a micrograph corresponding to the epoxy case containing 5 wt% CB. The CB additive was not ball-milled and appeared considerably agglomerated, see e.g. the ellipse shown in Fig. 1.

Ball-milling of CB prior to mixing with the epoxy resin was found to have a dominating effect on the electrical conductive state of a thus obtained CB composite. Basically ball-milling de-agglomerates CB and helps its dispersion in the epoxy composite, precluding the formation of conductive pathways. This fabrication produces a non-conducting sample.

To document this point, dielectric spectroscopy was used to determine the variation of the AC conductivity when ball-milling duration time was varied. The results are displayed in Fig. 2 for the case involving the epoxy composite containing 5 wt% of CB. When the CB is not ball-milled and used as such from the container, the conductivity reaches its maximum at 5.07×10^{-10} S/cm, a value high enough to speak of a semi-conducting state. Already after 2 min of ball-milling, the conductivity is reduced considerably and represents mainly losses associated with a linear increase of the AC conductivity as a function of the increasing frequency.

Therefore, a series of measurements involving CB composites were carried out to establish whether or not it was possible to reach a conducting state as a function of an increasing CB content in the epoxy composite. Using BDS measurements, AC conductivity was determined at room temperature. As indicated by the previous observations, cases with low duration of ball-milling could be conducting. Thus, cases with no ball-milling were considered.

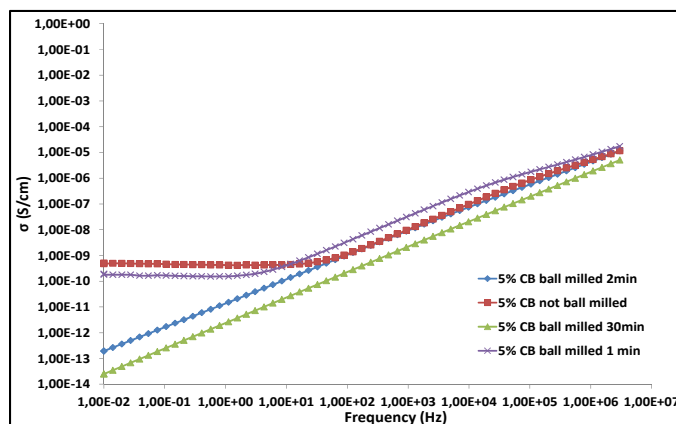


Figure-A II-2 AC conductivity displayed as a function of excitation frequency for the epoxy composite containing 5 wt% CB; the variable is the ball-milling time

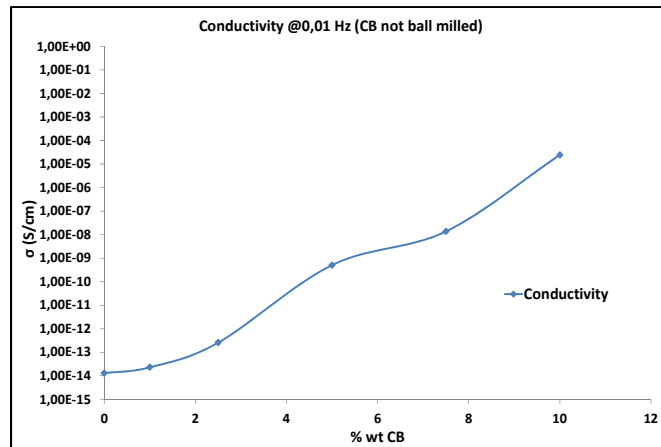


Figure-A II-3 AC conductivity as a function of CB content, taken at 10^{-2} Hz; no ball-milling

Fig. 3 summarizes the results where the conductivity at 10^{-2} Hz is displayed as a function of the CB content in epoxy.

In general, all CB composites are not semi-conducting for the whole frequency spectrum. The span over which the semi-conductivity is observed enlarges as a function CB content and the value taken at the lowest frequency used, 10^{-2} Hz, is found to be representative of the maximum DC conductivity attained.

The curve featuring the variation of the conductivity versus the CB content does not exhibit a perfect S-shape, although there is the presence of a definite inflection point around 4 to 6 wt%. It would indicate that the composites become semi-conducting at or past this wt% threshold. For the cases at hand, the conductivity continues to increase as a function of the CB content. At 10 wt%, the value of the conductivity attains a high value of 2.5×10^{-5} S/cm and exhibits a trend to grow further. The exact details of Fig. 3 are a reflection of homogeneity variability of the resulting composite and the frequency at which the data was selected.

From this point, one must realize that with the case involving CB and a situation of electrical conduction, many playing parameters emerge or will emerge as critical for determining the dielectric behavior. There are already the type of CB, the state of agglomeration or not, the

wt% content, the semi-conducting state or not (i.e. below or above percolation), the duration of ball-milling. In the following steps, the conditions and implications of post-treatment (which was introduced some years ago (Fréchette M et al, 2010c)) will be discussed and will take a different turn for a semi-conducting epoxy resin containing 10 wt%.

But let us first investigate the conductivity behavior when the CB content reaches higher values well above the percolation threshold. Fig. 4 features the AC conductivity as a function of the excitation frequency for epoxy composites containing 10 wt%, having the time duration of the initial ball-milling of the CB as a variable. For these conditions, a similar general trend was observed with some marked differences when compared with the behavior exhibited by the case involving 5 wt% of CB. Both series of results had involved no ball-milling, 2-min and 30-min ball-milling.

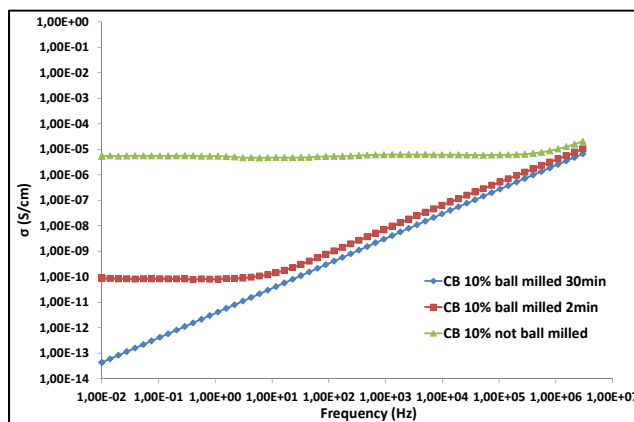


Figure-A II-4 AC conductivity displayed as a function of frequency; epoxy containing 10 wt% CB and different ball-milling duration times

When the CB content is well above the percolation threshold, no ball-milling (higher degree of agglomeration) brings about a situation where the composite is highly semi-conducting (a quasi-equilibrium current according to Jonscher), reaching almost 10⁻⁵ S/cm over the whole excitation frequency range. Here, ball-milling during 2 min is not sufficient to render the composite completely insulating: a constant feature of the AC conductivity sets in at around 60 Hz to take a constant value of slightly above 10⁻¹³ S/cm towards low frequencies. When

the CB is initially ball-milled for 30 min, a universal response of the AC conductivity versus frequency is observed. However, compared with the results involving the 5-wt% case, the value found is higher attaining 4.4×10^{-14} S/cm at the lowest frequency used. This signature is compatible with a larger CB content less de-agglomerated for a similar ball-milling duration (2 min). Dielectric losses would also be higher for a larger content of CB.

When POSS is added to the sample preparation, a very similar behaviour type was observed yet with some slight variance. Indeed, the duration of ball-milling affects the conductivity phenomenon and, still, the no ball-milling choice gives the best results in terms of eliciting conductive pathways. Since adding POSS changes the composite morphology and was found to rigidify the cross-linking network by seemingly increasing the bonding density, the specific dielectric responses are adjusting to these new conditions.

Direct impact on AC conductivity from adding POSS is to have the constant AC conductivity appear at a lower frequency (by more than 1.8) and a reduced conductivity by more than one order of magnitude (i.e. 150). Taken at a same frequency, the dielectric losses are seen to decrease yet it is associated with a displacement of the beta peak towards lower frequency. Also, the storage capacity (given by real part of the permittivity) is inhibited by the POSS effect.

It is usual to use post-treatment in the case of epoxy to obtain a stable dielectric response. The presence of water can be managed and cross-linking may be terminated. This is usually carried out by heating under vacuum. The presence of a temperature is of great relevance as a varying or high temperature maybe encountered during service life.

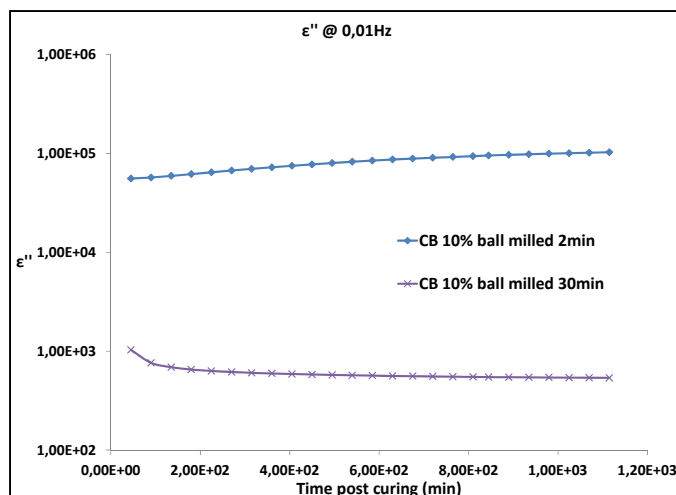


Figure-A II-5 Variation of the dielectric losses during post-treatment as a function of time. Epoxy containin 10 wt% CB and different ball-milling times

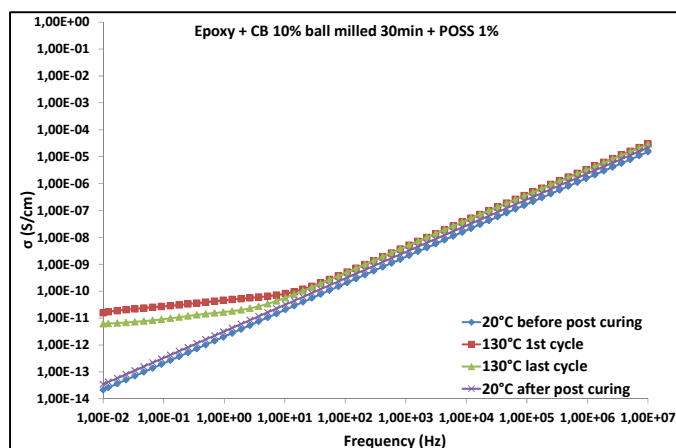


Figure-A II-6 AC conductivity vs frequency for epoxy containing 10 wt% CB + POSS – before and after post-treatment

Fig. 5 introduces the variation of the dielectric losses as a function of time during the post-treatment. The measurements were taken at 10-2 Hz, and ball-milling duration and the presence of POSS are the variables. The responses are amazingly different. Obviously, the case containing 10 wt% CB (ball-milled for 2 min) and no POSS is conductive and dispersive. It is very tempting to speculate that the conductive pathways are reacting yet local structural movements in presence of CB agglomeration can be assumed. The insulating case

consisting of 10 wt% CB (ball-milled during 30 min) + POSS was found to behave like a classical bisphenol-A diglycidyl ether resin during post-treatment.

From this point, a great number of designing parameters may be considered and impact on the dielectric responses. To close the discussion, Fig. 6 presents some results relative to the case consisting of 10 wt% CB + 1% POSS, once post-treated. Initially ball-milling CB for 30 min renders the epoxy composite insulating. Neither the POSS nor post-treatment were found to change the AC conductivity trend. However, the temperature increasing at 130 °C renders the composite semi-conducting, the conductivity approaching a constant and setting at about 20 Hz. The variation of the conductivity at low-frequencies shows a low-frequency dispersive phenomenon. Moreover, a measurement performed at the end of the post-treatment indicated that the post-treatment resulted into a substantial decrease of conductivity, by a factor 2.5 (at 10⁻² Hz) as compared to that before treatment.

V. Conclusion

It was illustrated that a great number of parameters enter the design of the semi-conducting epoxy composites. This is specially the case when many additives are used with the aim of adding multi-functionality in a thermoset. Furthermore, when dealing with electrical conductivity, it was observed that a crucial element is how the conducting pathways are developed and how they are affected by some parameters.

It was found in the present conditions that, by far, the dominating parameter was the CB agglomerated state prior to mixing into the epoxy composite sample. Also, it was demonstrated that for the presence of a large CB content sufficiently above the percolation threshold, i.e. 10 wt%, the post-treatment as developed in the past was not stabilizing the dielectric response and could hamper (e.g. via thermal gradient effects) the resulting conductivity. As in an earlier work, the effect of POSS was found to be quite limited in magnitude, specially here where CB content is dominating.

Acknowledgment

The authors would like to acknowledge the financial support from Hydro-Québec and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC). Thanks to Dr. Tung Tran Anh, from Electric Power University, Hanoi, Vietnam, for his help.

References

- Fréchette M, Vijn V, Utracki, L., Trudeau, M. L., Sami, A., Laurent, C., Morshuis, P., Vaughan, A. S., David, E., Castellon, J., Fabiani, D., Gubanski, S., Kindersberger, J., Reed, C., Krivda, A., Fothergill, J., Guastavino, F. and H. Alamdari, "Nanodielectrics: A Panacea for Solving All Electrical Insulation Problems?" 2010 IEEE Inter. Conf on Solid Dielec., July 4-9, 2010, Potsdam, Germany. pp. 130-158.
- Fréchette M, Zribi E, Vanga-Bouanga C, Heid T, David E, "Dielectric properties of a functional epoxy :the case of composites containing Carbon Blackand reactive POSS", Proc. Electrical Insulation Conference, Montréal, June 2016
- Fréchette M, Martinez H.D, Savoie S, Krivda A, Schmidt Lars E,. Zegarac D, "Dielectric Study with Epoxy-based Nanostructured Microcomposites containing Silica", Proc. Int. Symp. on Electrical Insulation, San Diego, 2010.
- Heid T, "Innovative Nanostructured Epoxy Composites for Enhanced High Voltage Insulation Systems", Ph. D. thesis, ETS, Montréal, May 26th, 2015
- Heid T, Fréchette M,David E, "Enhanced Electrical and Thermal Performances of Nanostructured Epoxy/POSS Composites", IEEE Transac. Dielectr. and Electr. Insul. (2016).
- Heid T, Fréchette M,David E: "Functional epoxy composites for high voltage insulation involving c-BN and reactive POSS as compatibilizer". Journal of Materials Sci. DOI 10.1007/s10853-015-9095-9, published May 23, 2015, 10 pages.
- Heid T, Fréchette M,David E: "Nanostructured Epoxy/POSS composites: Enhanced Materials for High Voltage Insulation Application". IEEE Transac on Dielectrics and Elec. Insulation, vol. 22(3), 06/2015.
- Huang JC, "Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends", Advances in Polymer Technology, Vol. 21, No. 4, 299–313 (2002)
- Jonscher A.K, "Dielectric Relaxation in Solids", Chelsea Dielectrics Press, London 1983, 380 pages.

Jonscher A.K, “Universal Relaxation Law”, Chelsea Dielectrics Press, London 1996, 415pages.

Jonscher A.K, “Dielectric relaxation in solids”, J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) R57–R70.

Schueler R, Petermann J, Schulte K, Wentzel H-P, “Agglomeration and Electrical Percolation Behavior of Carbon Black Dispersed in Epoxy Resin”, J. Appl. Polym. Sci, vol.63,no.13,pp.1741-1746,March 1997.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Blythe, Anthony R, et David Bloor. 2005. *Electrical properties of polymers*. Cambridge University Press.
- Boček, J, L Matějka, V Mentlík, P Trnka et M Šlouf. 2011. « Electrical and thermomechanical properties of epoxy-POSS nanocomposites ». *European Polymer Journal*, vol. 47, n° 5, p. 861-872.
- CARBON, BIRLA. 2014. «How to get the best from your carbon black»
<<http://slidegur.com/doc/33949/t3b--how-to-get-the-best-from-your-carbon-black>>.
- Commission., International Electrotechnical. 1998. *Electrical Strength of insulating materials, Test methods, Part 1: Tests at power frequencies. IEC 60243-1 ed 2.0*. 47 p.
- Cui, Wei, Feipeng Du, Jinchao Zhao, Wei Zhang, Yingkui Yang, Xiaolin Xie et Yiu-Wing Mai. 2011. «Improving thermal conductivity while retaining high electrical resistivity of epoxy composites by incorporating silica-coated multi-walled carbon nanotubes ». *Carbon*, vol. 49, n° 2, p. 495-500.
- Daran-Daneau, Cyril. 2012. « Caractérisation diélectrique de nanocomposites LLDPE/nanoglaises: fidélité des techniques et propriétés électriques ». École de technologie supérieure.
- David, Eric. 2010. « Matériaux diélectriques ».
- Dorigato, A, G Giusti, F Bondioli et A Pegoretti. 2013. « Electrically conductive epoxy nanocomposites containing carbonaceous fillers and in-situ generated silver nanoparticles ». *Express Polym Lett*, vol. 7, n° 8, p. 673.
- ECAM. «Qu'est ce que la calorimétrie différentielle à balayage?». <<http://materiaux.ecam.fr/savoirplus/dsc/dscla.html#Principe>>.
- Ecobati. « La conductivité thermique ».
- Energieplus. « La conductivité thermique d'un matériau ».
<<http://www.energieplus-lesite.be/index.php?id=10254>>.
- Engineers, Institution of Electrical and Electronics. 2005. *IEEE Guide for the Statistical Analysis of Electrical Insulation Breakdown Data. IEEE Std 930-200*. 41 p.

- Fesenko, Olena, et Leonid Yatsenko. 2014. *Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications: Selected Proceedings of the Second FP7 Conference and International Summer School Nanotechnology: From Fundamental Research to Innovations, August 25-September 1, 2013, Bukovel, Ukraine*, 156. Springer.
- FOURNIE, Robert, et Roland COELHO. 2000. « Dielectriques: bases théoriques ». *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, vol. 3, n° D2300, p. 2300.1-2300.18.
- Fréchette, MF, S Savoie, M Reading, AS Vaughan, H Couderc, J Castellon et L Banet. 2012. « Surface resistance of epoxy-based composites to electrical discharge ». In *Electrical Insulation (ISEI), Conference Record of the 2012 IEEE International Symposium on*. p. 632-636. IEEE.
- Fréchette, MF, Eya Zribi, Christèle Vanga-Bouanga et Eric David. 2016a. « Effect of various Parameters on the Dielectric Behavior of an Epoxy Composite containing 10 wt% of Carbon Black ». In *ICD 2016*. (France), p. 5.
- Fréchette, MF, Eya Zribi, Christèle Vanga-Bouanga, T Heid et Eric David. 2016b. «Dielectric properties of a functional epoxy : the case of composites containing Carbon Black and reactive POSS ». In *EIC 2016*. p. 5.
- Frechette, Michel F, Michel L Trudeau, HD Alamdar et Sabin Boily. 2004. « Introductory remarks on nanodielectrics ». *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 11, n° 5, p. 808-818.
- Heid, T. 2015. « Innovative nanostructured epoxy composites for enhanced high voltage insulation systems ». Montréal, école de technologie supérieure 214 p.
- Hubin, M. 2013. « Propriétés diélectriques des milieux biologiques ». <http://michel.hubin.pagesperso-orange.fr/capteurs/biomed/chap_b6.htm>
- Jonscher, Andrew K. 1999. « Dielectric relaxation in solids ». *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 32, n° 14, p. R57.
- Kim, Hyunwoo, Shingo Kobayashi, Mohd A AbdurRahim, Minglun J Zhang, Albina Khusainova, Marc A Hillmyer, Ahmed A Abdala et Christopher W Macosko. 2011. «Graphene/polyethylene nanocomposites: effect of polyethylene functionalization and blending methods ». *Polymer*, vol. 52, n° 8, p. 1837-1846.
- Lecomte-Beckers, J. «Température de transition des polymères». <<http://www.metaux.ulg.ac.be/Fichierpourtelech/polym/ch%204.pdf>>

- Mamunya, Ye P, VV Davydenko, P Pissis et EV Lebedev. 2002. « Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders ». *European polymer journal*, vol. 38, n° 9, p. 1887-1897.
- Materials, American Society for Testing and. 2009. *Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power Frequencies ASTM D149-09 Standard*. West Conshohocken (PA), 13 p.
- Mazzanti, G, GC Montanari et A Motori. 1994. « An insight into thermal life testing and characterization of EPR-insulated cables ». *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 27, n° 12, p. 2601.
- Nakka, John Suman. 2010. *Tailoring of epoxy material properties*. TU Delft, Delft University of Technology.
- Stauffer, Dietrich, et Amnon Aharony. 1992. *Introduction to percolation theory*. London, Washington, DC: Taylor & Francis, 181 p.
- Takala, Markus, Mikko Karttunen, Jani Peltö, Pauliina Salovaara, T Munter, M Honkanen, T Auletta et K Kannus. 2008. « Thermal, mechanical and dielectric properties of nanostructured epoxy-polyhedral oligomeric silsesquioxane composites ». *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 15, n° 5, p. 1224-1235.
- Tanaka, Toshikatsu. 2005. « Dielectric nanocomposites with insulating properties ». *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 12, n° 5, p. 914-928.
- Vanga-Bouanga, C, Thomas F Heid, E David, MF Frechette et S Savoie. 2013. « Tailoring of the electrical properties of silicon carbide for field grading application ». In *Electrical Insulation Conference (EIC), 2013 IEEE*. p. 263-266. IEEE.
- White, John S. 1969. « The moments of log-Weibull order statistics ». *Technometrics*, vol. 11, n° 2, p. 373-386.
- Zou, Chen, John C Fothergill et Stephen W Rowe. 2008. « The effect of water absorption on the dielectric properties of epoxy nanocomposites ». *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, vol. 15, n° 1, p. 106-117.