

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE  
(U.S.T.H.B) ALGER

INSTITUT DE PHYSIQUE

**THESE**



15/04/77 PH.04

Présentée à l'U.S.T.H.B Pour l'obtention du grade de  
MAGISTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique des Matériaux

Par

Mme CHARIF Torkia née DJOUAMA

**CARACTERISATION DIELECTRIQUE  
DE REACTION DE POLYMERISATION**

Soutenue publiquement le :

Devant le jury composé de :

Melle N. KESRI - Professeur U.S.T.H.B..... Président

MM	M. MOUZALI	- Professeur U.S.T.H.B.....	] Examineurs
	A. DAHEL	- Professeur U.S.T.H.B.....	
	M. KADI-HANIFI	- Professeur U.S.T.H.B.....	
	M. BENDAOU	- Professeur U.S.T.H.B.....	

A. SOUALMIA - Professeur U.S.T.H.B..... Rapporteur

05/14 19

A ma mère, à mon père  
Avec toute ma reconnaissance et mon affection

A Nouredine

A Yasmine, à Lynda

A tous ceux qui me sont chers

Je dédie ce travail

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire "spectroscopie diélectrique" de l'U.S.T.H.B.

Je voudrais exprimer ma gratitude et mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin dans l'élaboration du présent mémoire.

Mes remerciements vont particulièrement à :

Mr le professeur A.SOUALMIA, mon directeur de thèse, pour ses conseils et l'attention qu'il a continuellement accordé à ce travail.

Melle N.KESRI, professeur à l'U.S.T.H.B pour avoir bien voulu me faire l'honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse.

Mr M.MOUZALI et A.DAHEL, professeurs à l'U.S.T.H.B pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée, à travers notamment des discussions fructueuses et des conseils judicieux.

Mr M.BENDAOUUD et M.KADI-HANIFI, professeurs à l'U.S.T.H.B pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à mon travail et pour avoir bien voulu accepter d'examiner cette thèse.

Qu'il me soit permis enfin de remercier Mr Lyès (SONELEC) pour la cellule de mesure, Mr A.GONZAR et Melle N.CHIGARA pour le travail de frappe et la mise en page de la thèse, et Mr M.BELKATEB pour le tirage.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire "spectroscopie diélectrique" de l'U.S.T.H.B.

Je voudrais exprimer ma gratitude et mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin dans l'élaboration du présent mémoire.

Mes remerciements vont particulièrement à :

Mr le professeur A.SOUALMIA, mon directeur de thèse, pour ses conseils et l'attention qu'il a continuellement accordé à ce travail.

Melle N.KESRI, professeur à l'U.S.T.H.B pour avoir bien voulu me faire l'honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse.

Mr M.MOUZALI et A.DAHEL, professeurs à l'U.S.T.H.B pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée, à travers notamment des discussions fructueuses et des conseils judicieux.

Mr M.BENDAOUUD et M.KADI-HANIFI, professeurs à l'U.S.T.H.B pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à mon travail et pour avoir bien voulu accepter d'examiner cette thèse.

Qu'il me soit permis enfin de remercier Mr Lyès (SONELEC) pour la cellule de mesure, Mr A.GONZAR et Melle N.CHIGARA pour le travail de frappe et la mise en page de la thèse, et Mr M.BELKATEB pour le tirage.

## TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I: L'aspect théorique de la polarisation et de la relaxation diélectrique.....	3
I.1 Réponse d'un matériau diélectrique en présence d'un champ électrique.....	
I.2 Relation entre grandeurs macroscopique et paramètres moléculaires.....	4
I.3 Relaxation diélectrique dans les matériaux polaires.....	6
a) Cas d'un temps de relaxation unique.....	7
b) Cas d'une distribution des temps de relaxation.....	8
CHAPITRE II : Appareillage et technique de mesure.....	13
II.1 L'appareillage .....	
II.2 Technique de mesure.....	14
II.3 Méthode d'exploitation des résultats et conditions de mesure.....	16

INTRODUCTION.

## INTRODUCTION.

L'utilisation des résines synthétiques s'est largement développée dans le domaine des industries électroniques et électrotechniques.

La spécificité et la diversité de leur utilisation ont permis le développement ainsi que l'étude plus poussée de leurs propriétés physiques et chimiques en vue d'une amélioration de leur qualité d'emploi, thermique (résistance à la flamme), mécanique (rigidité ou au contraire plasticité), électrique (isolation).

De très nombreux travaux ont été consacrés à ce sujet, parmi lesquels on peut citer ceux donnés par les références [1] à [5].

Cependant dans la plupart des études, les résultats expérimentaux le plus souvent concernent les produits finis, polymérisés et durcis alors que l'analyse des résultats expérimentaux relevés lors de leur mise en oeuvre, est restée généralement incomplète. C'est particulièrement au cours de leur mise en oeuvre que ces matériaux voient certaines de leurs caractéristiques diélectriques varier de façon spectaculaire.

Situé dans le cadre d'une caractérisation diélectrique, notre présent travail a été orienté vers le suivi de la cinétique d'une réaction de polymérisation pendant la phase visqueuse d'une résine époxyde en présence d'un agent de réticulation (ou durcisseur).

Les résultats expérimentaux sont axés sur des mesures électriques de la permittivité relative complexe du mélange réactif.

La technique de mesure utilise le principe de la résonance série d'un circuit LC dans un Q-mètre permettant de faire varier la fréquence de mesure entre 50KHz et 20MHz.

Grâce à ce procédé de mesure de la permittivité, nous avons pu suivre l'évolution des courbes de dispersion et d'absorption correspondant au phénomène de relaxation qui caractérise le groupement fonctionnel de la résine.

Certains des paramètres diélectriques liés à la structure du matériau subissent des variations importantes. Nous avons étudié ces variations pour plusieurs compositions du mélange que l'on fait polymériser à différentes températures.

CHAPITRE I.

L'aspect théorique de la polarisation et de la relaxation  
diélectrique.

## CHAPITRE I.

### L'aspect théorique de la polarisation et de la relaxation diélectrique.

#### I.1 Réponse d'un matériau diélectrique en présence d'un champ électrique.

Un matériau diélectrique se "polarise" lorsqu'on lui applique un champ électrique  $E$ ; [7], [8]. La grandeur du vecteur  $P$  qui en résulte est liée à celle du champ  $E$  par la relation suivante:

$$P = \epsilon_0 (\epsilon - 1) E \quad (1)$$

où  $\epsilon_0$  est une constante qui vaut  $8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m.

et  $\epsilon$ , caractéristique du matériau, est la permittivité relative.

Il existe plusieurs types de polarisation. Le plus souvent on se réfère pour l'analyse des résultats expérimentaux à la polarisation électronique atomique  $P_\alpha$  et à la polarisation dipolaire  $P_\mu$ .

La polarisation électronique atomique  $P_\alpha$  est une polarisation induite qui s'établit instantanément. C'est un phénomène très rapide qui est de l'ordre de  $10^{-12}$  s et qui dépend très peu de la température du milieu considéré.

La polarisation dipolaire  $P_\mu$  est une caractéristique des matériaux dont les molécules possèdent des dipôles permanents (molécules polaires). En l'absence du champ électrique, le désordre statistique répartit au hasard la direction de ces dipôles et leur moment résultant a une valeur moyenne nulle.

L'application d'un champ électrique détruit ce désordre et tend à les orienter dans sa direction; de ce fait la valeur moyenne de leur moment dipolaire n'est plus nulle. Le mouvement d'orientation de ces dipôles traduit ainsi l'aspect de la polarisation dipolaire. C'est un phénomène qui s'établit beaucoup plus lentement que le précédent; il dépend fortement de la température du milieu considéré.

Par ailleurs si la direction du champ appliqué subit des variations très rapides (cas des champs sinusoidaux à très hautes fréquences), la polarisation dipolaire disparaît car les dipôles n'arrivent plus à suivre les variations du champ; seule la polarisation induite se manifeste. Par contre pour des champs de basses fréquences, les dipôles ont suffisamment le temps pour s'orienter dans la direction du champ; et l'on note alors la présence des deux types de polarisation.

## I.2 Relation entre grandeurs macroscopiques et paramètres moléculaires

La somme des deux polarisations  $P_{\alpha}$  et  $P_{\mu}$  constitue la polarisation totale du système:

$$P = P_{\alpha} + P_{\mu} \quad (2)$$

Tant que l'intensité du champ appliqué  $E$  reste inférieure ou égale à celle du champ local qui existe à l'intérieur du matériau et qui agit directement sur les particules; la relation (1) peut s'écrire sous la forme:

$$P = N \alpha E \quad (3)$$

$N$  est le nombre de particules par unité de volume  
 $\alpha$ , grandeur microscopique est la polarisabilité totale du milieu.

Selon la loi de distribution de Boltzmann, un système formé d'un grand nombre de molécules polaires identiques de moment dipolaire  $\mu$  possède dans la direction du champ  $E$  un moment dipolaire de valeur moyenne  $\bar{\mu}$  telle que:

$$\bar{\mu} = (\mu^2 / 3kT) E \quad (4)$$

L'expression de la polarisation dipolaire est donc:

$$P_{\mu} = (N\mu^2 / 3kT) E \quad (5)$$

$k$  est la constante de Boltzmann.

$T$  est la température du milieu.

En désignant par  $\epsilon_s$  et  $\epsilon_{\infty}$  les permittivités relatives du milieu mesurées respectivement à très basses et à très hautes fréquences; et en tenant compte des relations (1) et (2) on aboutit à l'expression:

$$\epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) = N\mu^2 / 3kT \quad (6)$$

Cette relation est généralement vérifiée dans le cas où les dipôles sont sans interaction, c'est à dire lorsqu'on les considère éloignés les uns des autres.

Dans le cas où les dipôles interagissent entre eux, le champ local devient plus intense que le champ appliqué. Lorentz [7] a montré à partir du modèle de la cavité sphérique que:

$$E_{\ell} = E + \frac{P}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon + 2}{3} E \quad (7)$$

La quantité précédente  $\epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty)$  devient alors:

$$\epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) = \frac{(\epsilon_s + 2)(\epsilon_\infty + 2)}{9} \frac{N \mu^2}{3 kT} \quad (8)$$

Le terme entre crochets apparait comme un facteur de correction.

Signalons enfin la relation qui a été établie par Onsager [9] et qui tient compte de l'interaction des dipôles entre eux ainsi que de l'influence de l'environnement dans lequel ils se trouvent; d'où la formule suivante de l'auteur:

$$\epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) = \frac{\epsilon_s (\epsilon_\infty + 2)^2}{3 (\epsilon_\infty + 2 \epsilon_s)} \frac{N \mu^2}{3 kT} \quad (9)$$

Le nouveau facteur de correction est différent du précédent.

C'est cette dernière relation qui est le plus souvent utilisée pour le calcul des moments dipolaires par exemple.

### I.3 Relaxation diélectrique dans les matériaux polaires.

Dans les matériaux polaires, le mouvement d'orientation des dipôles est un phénomène de relaxation du fait que l'équilibre n'est pas atteint dès l'application du champ E. En effet la polarisation dipolaire ne s'établit pas instantanément après l'application du champ et son évolution au cours du temps est décrite par l'équation différentielle suivante [9]:

$$dP_M(t)/dt = 1/\tau [(P_M)_s - P_M(t)] \quad (10)$$

où  $(P_M)_s$  est la valeur statique de la polarisation dipolaire.  $\tau$  est le temps de relaxation, paramètre qui dépend de la nature des dipôles, de l'influence et de la température de leur environnement.

a) cas d'un temps de relaxation unique

Dans son modèle simplifié, Debye [10] a supposé que le matériau est formé d'éléments polarisables identiques, sans interaction ni entre eux, ni avec leur environnement. A l'équilibre la polarisation totale  $P_s$  est donnée par:

$$P_s = P_\infty + (P_M)_s \quad (11)$$

En appliquant la relation (1) successivement à  $P_s$  et  $P_\infty$  on obtient:

$$\epsilon_0 (\epsilon_s - 1) E = \epsilon_0 (\epsilon_\infty - 1) E + (P_M)_s \quad (12)$$

ou encore:

$$(P_M)_s = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) E \quad (13)$$

l'équation (10) devient:

$$\frac{dP_M}{dt} + \frac{P_M(t)}{\tau} = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) E \quad (14)$$

sa solution est:

$$P_M(t) = (P_M)_s (1 - e^{-t/\tau}) \quad (15)$$

Dans le cas où le champ appliqué dépend du temps en prenant la forme:

$$E^*(t) = E_0 e^{j\omega t} \quad (16)$$

où  $\omega$  est la fréquence angulaire du champ appliqué,

la solution de l'équation différentielle se met sous la forme complexe suivante:

$$P_M^*(t) = A e^{-t/\tau} + \epsilon_0 \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} E e^{j\omega t} \quad (17)$$

A étant la constante d'intégration.

Généralement le premier terme disparaît très rapidement compte tenu de la valeur de  $\tau$ , seule la solution harmonique (régime stationnaire) est retenue:

$$P_{\mu}^*(t) = \epsilon_0 \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau} E_0 e^{j\omega t} \quad (18)$$

d'où la permittivité relative complexe liant les expressions suivantes:

$$\epsilon_0 (\epsilon^* - 1) E = P^* \quad (19)$$

$$P^* = P_{\infty} + P_{\mu}^* \quad (20)$$

$$\epsilon_0 (\epsilon^* - 1) E = \epsilon_0 (\epsilon_{\infty} - 1) E + P_{\mu}^* \quad (21)$$

soit: 
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + j\omega\tau} \quad (22)$$

avec 
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j \epsilon''(\omega) \quad (23)$$

sa décomposition en partie réelle et imaginaire donne:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (24)$$

$$\epsilon''(\omega) = \omega\tau \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (25)$$

La figure 1 illustre les variations de ces deux quantités en fonction de la fréquence  $f = \frac{\omega}{2\pi}$ .

La représentation de la permittivité  $\epsilon^*$  dans le plan complexe (diagramme d'Argand) donne un demi-cercle de rayon  $(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})/2$  et centré au point d'abscisse  $(\epsilon_s + \epsilon_{\infty})/2$  (Fig. 2).

#### b) Cas d'une distribution des temps de relaxation.

En général les résultats expérimentaux ne sont pas toujours vérifiés par la théorie de Debye; notamment lorsque les diverses unités mobiles sont caractérisées par des temps de relaxation

différents, distribués autour d'une valeur moyenne  $\tau_m$ . Cette distribution est due au fait que la rotation d'une particule varie en fonction de ses dimensions et de sa position par rapport à ses voisins et à son environnement.

Pour obtenir un meilleur accord avec l'expérience, Cole et Cole [11] ont introduit une expression empirique de la permittivité complexe:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_m)^{1-h}} \quad (26)$$

où  $h$ , appelé paramètre de distribution est inférieur à l'unité, et  $\tau_m$ , temps de relaxation moyen est tel que:

$$\tau_m = \frac{1}{\omega_r} = \frac{1}{2\pi f_r} \quad (27)$$

$f_r$ , étant la fréquence de relaxation.

La représentation de  $\epsilon^*(\omega)$  dans un diagramme d'Argand est dans ce cas un arc de cercle centré en dessous de l'axe des abscisses (Fig.3).

L'intersection de cet arc avec l'axe des abscisses fournit les paramètres  $\epsilon_s$  et  $\epsilon_\infty$ .

Lorsque la fréquence de relaxation  $f_r$  n'est pas relevée sur la courbe  $\epsilon''(\omega)$ , on peut la déterminer géométriquement en utilisant la formule déduite de l'expression de Cole et Cole, à savoir:

$$x/y = (f_M / f_r)^{1-h} \quad (28)$$

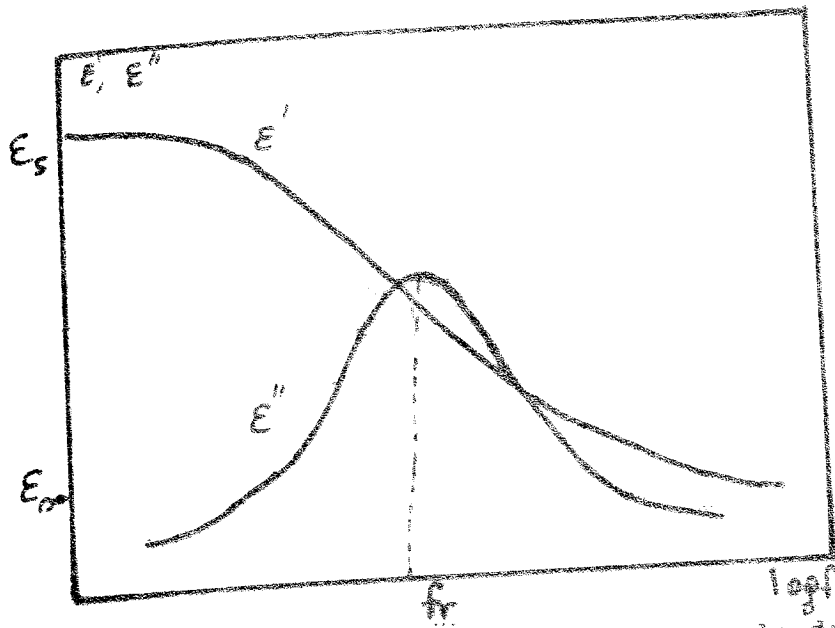


Fig.1: Variation des paramètres de dispersion d'absorption en fonction de la fréquence.

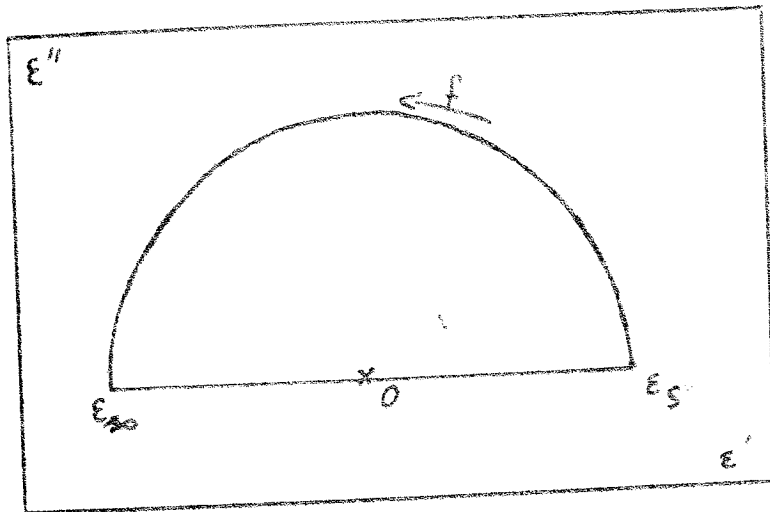


Fig.2: Diagramme de Cole et Cole. (Modèle de Debye).

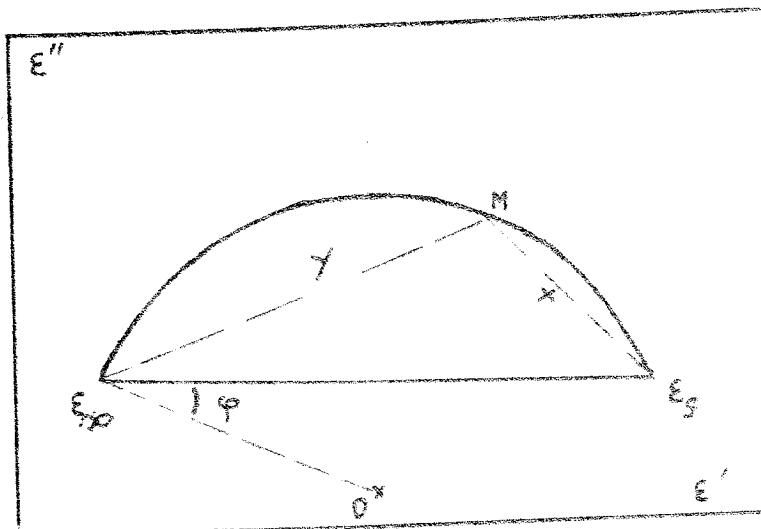


Fig.3: Arc de Cole et Cole.

Où  $f_M$  est la fréquence correspondant à un point de mesure quelconque pris sur l'arc.  $x$  et  $y$  sont les longueurs des segments représentés sur la figure 3.

L'axe des abscisses et le rayon vecteur forment un angle  $\varphi$  tel que:

$$\varphi = h\pi / 2 \quad (29)$$

Il est donc possible de déduire graphiquement la fréquence de relaxation  $f_r$  ou le temps de relaxation  $\tau_m$ .

L'évaluation de la quantité  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$  permet d'après l'expression (9) de remonter à la quantité  $N_M^2$ .

Il existe d'autres types de formules empiriques de  $\epsilon^*$  qui ont été proposés par Davidson et Cole [12], ainsi que Havrillak et Négami [13] permettant d'étudier de façon très générale le caractère de la distribution des temps de relaxation dans les polymères.

Mais on retiendra surtout la théorie de Jonscher [14]; qui a proposé une "loi universelle" permettant de vérifier pratiquement tous les différents types de modèles de relaxation. Cette loi est formulée par l'expression suivante de  $\epsilon''$ :

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon''_{\max}}{(\omega/\omega_r)^m + (\omega/\omega_r)^{1-n}} \quad (30)$$

où  $\omega$  est la fréquence angulaire de mesure

$\omega_r$  est la fréquence de relaxation.

$m$  et  $n$  des exposants tels que:  $0 < m < 1$  et  $0 < n < 1$

La figure 4 illustre la représentation bilogarithmique de  $\epsilon'' / \epsilon''_{\max}$  en fonction de  $\omega / \omega_r$ .

On notera en particulier que dans le domaine des fréquences très inférieures à la fréquence de relaxation ( $\omega / \omega_r \ll 1$ ), l'expression (30) devient:

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon''_{\max} (\omega / \omega_r)^m \quad (31)$$

ou encore:

$$\log(\epsilon'' / \epsilon''_{\max}) = +m \log(\omega / \omega_r) \quad (31)\text{bis}$$

et pour les fréquences très élevées ( $\omega / \omega_r \gg 1$ ), on a:

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon''_{\max} (\omega / \omega_r)^{n-1} \quad (32)$$

ou encore:

$$\log(\epsilon'' / \epsilon''_{\max}) = (n-1) \log(\omega / \omega_r) \quad (32)\text{bis}$$

Remarquons que dans le cas où  $m = 1$ , et  $n = 0$  on retrouve la loi de Debye. Les autres cas possibles correspondent aux valeurs de  $m$  et  $n$  comprises entre zéro et l'unité.

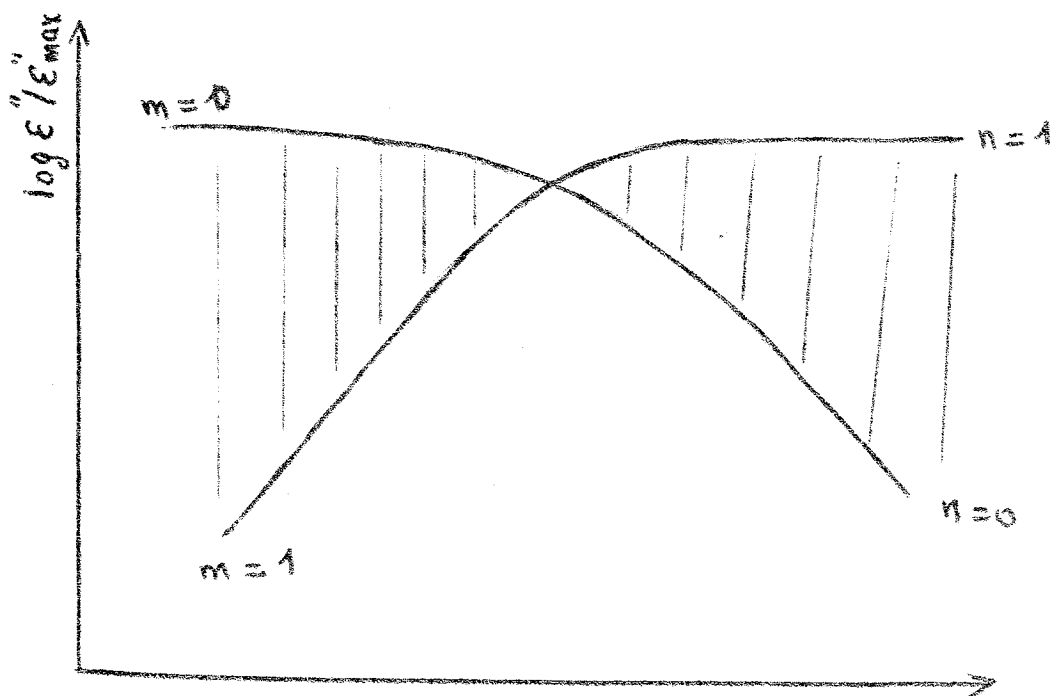


Fig. 4 : Normalisation de la courbe  $\epsilon''(\omega)$ .

CHAPITRE II

Appareillage et technique de mesure.

## CHAPITRE II

### Appareillage et technique de mesure.

#### II.1 L'appareillage:

Dans le cadre de nos mesures la fréquence s'étale de 50KHz à 20MHz. L'appareil que nous avons utilisé dans cette gamme est un Q-mètre HP 4342A. Il se compose des éléments schématisés sur la Figure 5.

- Un circuit oscillant L.C.
- Un oscillateur à fréquence variable allant de 22KHz à 70MHz.
- Un voltmètre électronique à haute impédance d'entrée.
- Une alimentation stabilisée.

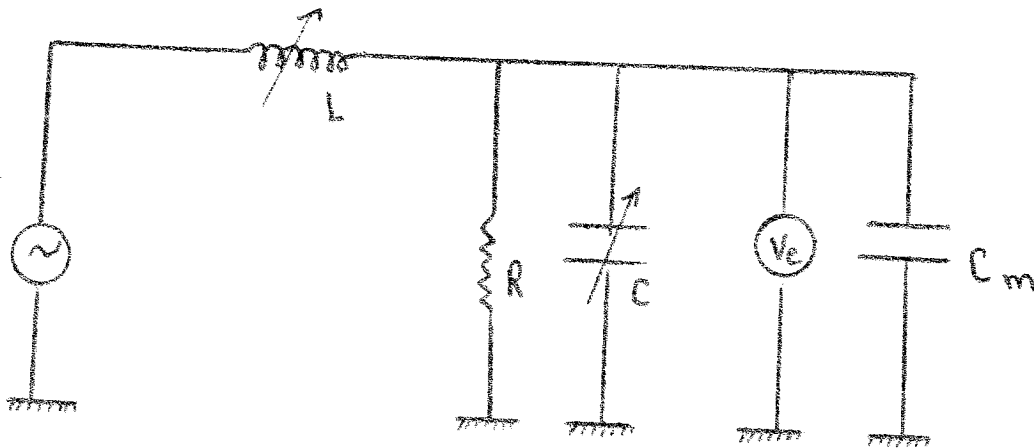


Figure 5: schéma du circuit du Q-mètre.

On dispose d'un jeu de bobines d'accord type M621B permettant de faire varier l'inductance  $L$  pour chaque fréquence de résonance.

L'ensemble des fuites entre les diverses connexions est schématisé par la résistance  $R$ .

La cellule de mesure  $C_m$  est connectée aux bornes du voltmètre de l'appareil. C'est une cellule de marque Férisol type Cs 601 conçue pour les produits liquides; elle est constituée d'un condensateur cylindrique dit à "influence totale" dont la capacité active peut prendre les valeurs 35pF, 10pF, 5pF et 1pF grâce à un jeu d'électrodes centrales.

Le corps de la cellule est pourvu d'un canal hélicoïdal que l'on peut raccorder à une circulation d'eau thermostatée pour maintenir constante la température de l'échantillon.

## II.2 Technique de mesure.

La détermination de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  se ramène au calcul de la variation de l'admittance de la cellule entre sa valeur à vide  $Y_0$  et sa valeur  $Y$  quand elle contient l'échantillon [15], [16].

Le principe de mesure est basé sur la résonance série du circuit oscillant LC. L'appareil donne par lecture directe le rapport  $Q$  entre la tension " $V_c$ " aux bornes de la cellule de mesure et la tension d'injection " $V_i$ ".

Les pertes réparties entre la bobine et le condensateur  $C$  sont schématisées par une résistance  $1/G$  en parallèle sur le condensateur de mesure (Fig.6).

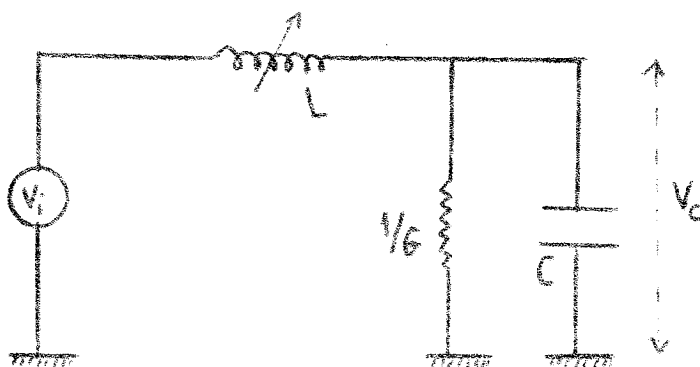


Fig. 6

L'admittance de la cellule à vide est telle que:

$$Y_0 = G_0 + j\omega C_0 \quad (33)$$

Avec:

$$C_0 = C_p + C_a \quad (34)$$

Où  $C_p$  est une capacité parasite;  $C_a$  la capacité active ou géométrique et  $1/G_0$  la résistance d'isolement interélectrodes. lorsque la cellule contient le matériau à étudier de permittivité  $\epsilon^*$ , sa capacité est alors:

$$C = C_p + \epsilon^* C_a \quad (35)$$

et son admittance est:

$$Y = G_0 + j\omega (C_p + \epsilon' C_a - j \epsilon'' C_a) \quad (36)$$

$$\text{ou encore} \quad = (G_0 + \omega \epsilon'' C_a) + j\omega (C_p + \epsilon' C_a)$$

d'où la différence  $\Delta Y$  des deux admittances:

$$\Delta Y = Y - Y_0 = \omega \epsilon'' C_a + j\omega (\epsilon' - 1) C_a \quad (37)$$

$$\Delta Y = \Delta G + j\omega \Delta C \quad (37)\text{bis}$$

avec

$$\Delta G = \omega \epsilon'' C_a \quad (38)$$

et

$$\Delta C = (\epsilon' - 1) C_a \quad (39)$$

on aboutit aux expressions donnant  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ :

$$\epsilon' = 1 + \Delta C / C_a \quad (40)$$

$$\epsilon'' = \Delta G / \omega C_a \quad (41)$$

a la résonance  $G$  est lié au coefficient de surtension  $Q$  par:

$$Q = V_c / V_i = 1 / \omega LG \quad (42)$$

On cherche pour une fréquence de mesure donnée la résonance du circuit et on lit les valeurs du coefficient de surtention indiquées par l'appareil et la capacité d'accord lorsque la cellule est vide puis remplie.

on relève successivement les couples de valeurs: ( $Q_0$ ,  $C_0$  et  $Q$ ,  $C$ ) conduisant à:

$$C = C_0 - C \quad (43)$$

$$G = G - G_0 = 1/\omega^2 L [(1/Q) - (1/Q_0)] \quad (44)$$

d'où finalement:

$$\xi' = 1 + \Delta C/C_0 \quad (45)$$

$$\xi'' = \frac{1}{\omega^2 L} \frac{1}{C_0} \left( \frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0} \right) \quad (46)$$

Le facteur  $1/\omega^2 L$  est déterminé par une opération préliminaire qui consiste à relever à la résonance du Q-mètre sans cellule de mesure la capacité d'accord  $C_1$  et telle que  $C_1 = 1/\omega^2 L$ .

### II.3 Méthode d'exploitation des résultats et conditions de mesure.

#### a) résine seule:

Les valeurs de  $\xi'$  et  $\xi''$  sont relevées d'après la technique décrite plus haut en faisant varier la fréquence de mesure entre 50KHz et 15MHz. On peut tracer ainsi les diagrammes de Cole et Cole correspondant aux différentes températures du matériau.

Pour chaque fréquence on a un point sur l'arc. La fréquence est parfois limitée à 10MHz, car au delà de cette valeur les impédances parasites ne sont plus négligeables et la recherche de la résonance devient très sensible à l'environnement.

b) Mélange résine-durcisseur.

Nous avons préparé un mélange résine-durcisseur à deux proportions volumiques différentes (2/3, 1/3) et (1/2, 1/2) de résine-durcisseur.

Nous faisons des mesures sur un même échantillon en balayant la gamme de fréquence à intervalles de temps réguliers et assez réduits afin d'avoir un nombre suffisant de points de mesure avant l'atteinte de l'état de gel du mélange. L'origine des temps est prise à l'instant où l'on commence à mélanger la solution.

On obtient pour chaque température de mesure et pour chaque proportion volumique considérée deux réseaux de courbes  $\xi'_f(t)$  et  $\xi''_f(t)$  paramétrées en fréquence.

À partir de ces courbes, on relève par interpolation les valeurs de  $\xi'$ ,  $\xi''$  à différentes fréquences pour un instant donné de la polymérisation; on en déduit les courbes de  $\xi'_t(f)$ ,  $\xi''_t(f)$  paramétrées en temps.

La limite supérieure de la température de mesure est de 50°C, car au dessus de cette valeur le mélange durcit plus rapidement, ce qui réduit le nombre de points expérimentaux pendant la phase visqueuse du produit.

La limite inférieure est de 25°C, car le mélange ne polymérise pratiquement plus en dessous de cette limite.

Des différents diagrammes de Cole et Cole correspondant aux différents moments de la réaction du mélange on peut déduire et suivre ainsi l'évolution des paramètres concernés.

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux, analyse et essai d'interprétation.

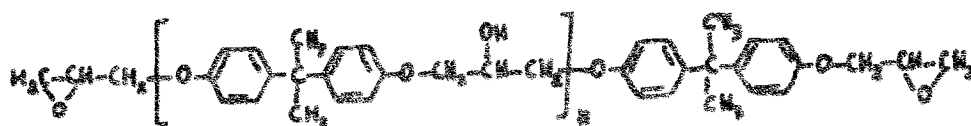
## CHAPITRE III

### Résultats expérimentaux, analyse et essai d'interprétation.

#### III.1 Caractérisation diélectrique de la résine époxyde.

Nous avons, dans une première étape, essayé de caractériser la résine seule en nous intéressant à l'évolution de son spectre de relaxation en fonction de la température.

Nous rappelons ci-dessous la formule chimique générale d'une résine époxyde [17], tel que la DGEBA par exemple:



où les groupements fonctionnels sont les groupements époxydes H C - CH se trouvant en bouts de chaîne.

Nos mesures diélectriques concernent plus particulièrement une résine époxyde d'appellation commerciale "Araldite Ay103". Les variations de la permittivité complexe, de partie réelle et de partie imaginaire, en fonction de la fréquence pour plusieurs températures de mesure sont données au tableau n°1.

La représentation dans le plan complexe (diagramme d'Argand) fournit pour chacune des températures considérées un arc de Cole et Cole (Fig.7).

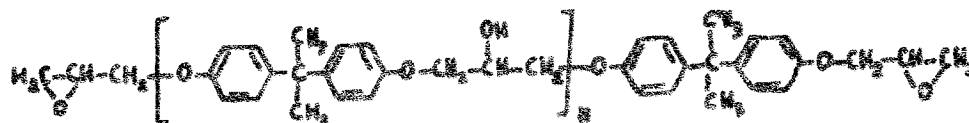
### CHAPITRE III

#### Résultats expérimentaux, analyse et essai d'interprétation.

##### III.1 Caractérisation diélectrique de la résine époxyde.

Nous avons, dans une première étape, essayé de caractériser la résine seule en nous intéressant à l'évolution de son spectre de relaxation en fonction de la température.

Nous rappelons ci-dessous la formule chimique générale d'une résine époxyde [17], tel que la DGEBA par exemple:



où les groupements fonctionnels sont les groupements époxydes H C - CH se trouvant en bouts de chaîne.

Nos mesures diélectriques concernent plus particulièrement une résine époxyde d'appellation commerciale "Araldite Ayl03". Les variations de la permittivité complexe, de partie réelle et de partie imaginaire, en fonction de la fréquence pour plusieurs températures de mesure sont données au tableau n°1.

La représentation dans le plan complexe (diagramme d'Argand) fournit pour chacune des températures considérées un arc de Cole et Cole (Fig.7).

T (°C)	8		15		23	
f (MHz)	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$
0,028	9,85	0,11	9,60	0,064	9,30	0,03
0,09	9,80	0,3	9,50	0,12	9,15	0,04
0,30	9,50	0,79	9,45	0,31	9,15	0,11
0,60	9,15	1,06	9,45	0,51	9,15	0,20
1	8,75	1,31	9,15	0,74	9,10	0,29
2	7,75	1,49	8,70	1,07	9,00	0,52
4	7,20	1,49	8,25	1,35	8,75	0,85
6	6,75	1,43	7,90	1,43	8,70	1,07
9	6,50	1,36	7,50	1,5	8,50	1,28

Tableau n°1: variation de  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  en fonction de la fréquence à différentes températures.

Ces arcs traduisent l'existence d'une zone de relaxation que l'on peut "isoler" dans le domaine des basses fréquences. La zone de relaxation subit un déplacement en fonction de la température; elle s'élargit davantage quand la température augmente.

Compte tenu de la structure de la chaîne principale et de la position des groupements terminaux, ce sont principalement ces derniers qui sont à l'origine de la zone de relaxation observée. Il s'agit notamment d'une zone de relaxation en grande partie d'origine dipolaire sensible à l'influence de la température. Aussi peut-on dire qu'elle est caractéristique des groupements époxydes que renferme la résine indépendamment de la composition de la chaîne principale qui les porte.

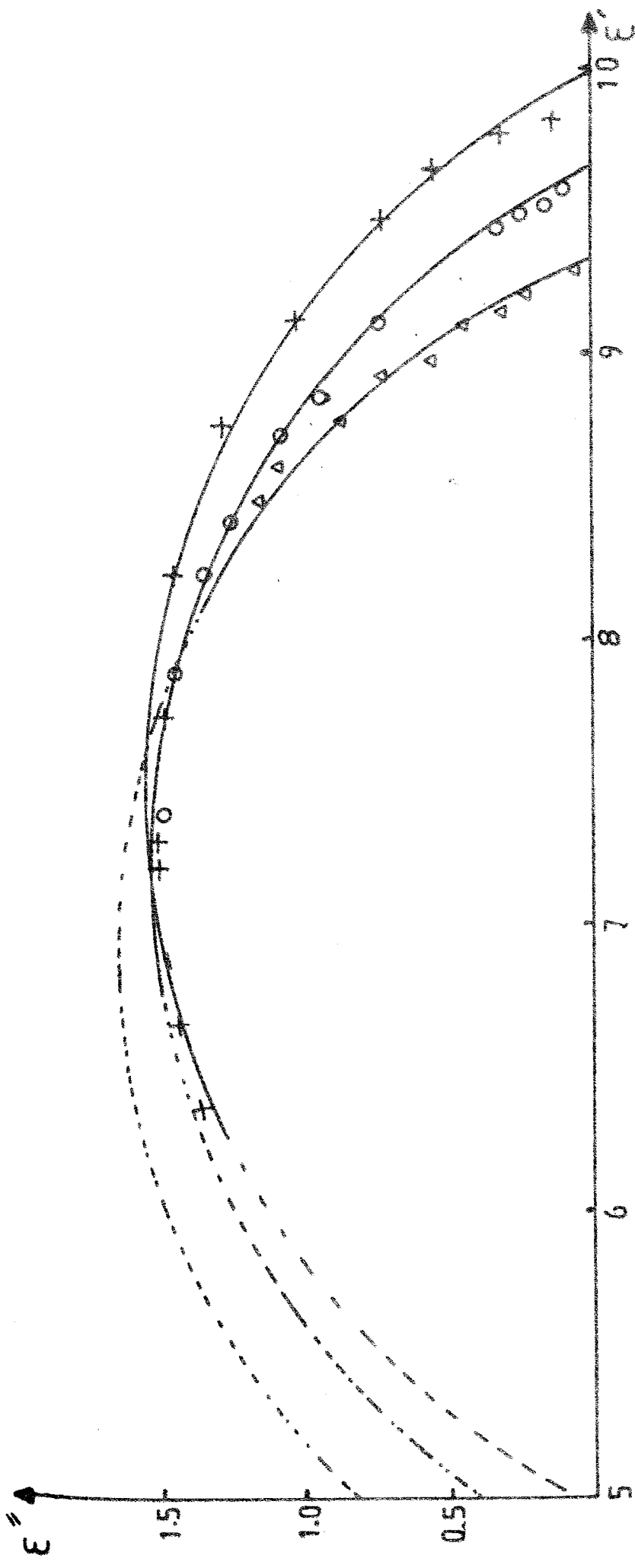


Fig.7: Résine époxyde; diagramme de Cole et Cole à différentes températures.  
 + : 8°C ; 15°C ; 23°C.

▲  
 ○  
 +

Des zones de relaxation semblables apparaissant en basses fréquences ont été observées sur d'autres types de résines se distinguant les unes des autres par leurs chaînes principales, mais comportant les mêmes groupements fonctionnels époxydes [18], [19].

Les paramètres diélectriques, caractéristiques de la zone de relaxation (dispersion et absorption) déduits par "méthode géométrique" des arcs de Cole et Cole précédents sont portés dans le tableau n°2.

T(°C)	$\epsilon_s$	$\epsilon_\infty$	h	$f_r$ (MHz)	$\tau_m$ (ns)	$10^{32} N \mu^2 (C/m)$
8	10,00	5,00	0,30	3,40	46,70	8,00
15	9,70	4,60	0,28	10,00	16	8,95
22	9,35	4,45	0,26	35,50	4,50	9,50

Tableau n°2: Résine époxyde variation en fonction de la température des paramètres diélectriques obtenus à partir des arcs de Cole et Cole.

On peut noter la diminution importante du temps de relaxation moyen  $\tau_m$  quand la température augmente alors que le paramètre de distribution h reste pratiquement constant dans la gamme de température considérée, entre 8°C et 25°C.

La variation importante du temps de relaxation avec la température confirme l'origine de la zone de relaxation de nature dipolaire correspondant aux groupements époxydes.

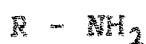
La diminution du temps relaxation moyen  $\tau_m$  quand la température augmente traduit un effet de viscosité; cette dernière devenant moins importante à plus haute température, on assiste alors à une plus grande liberté dans les mouvements d'orientation dipolaire (mouvements de rotation).

La distribution modérée (h voisin de 0,3) de cette zone n'est pas très influencée par la température.

Notons enfin qu'en basse température ( $T = 8^\circ\text{C}$ ) les points expérimentaux couvrent près des deux tiers de l'arc de Cole et Cole. Par contre à plus haute température ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) les points expérimentaux se retrouvent en début d'arc et couvrent à peine son tiers. Il deviendra par conséquent de plus en plus difficile de tracer l'arc de Cole et Cole pour des températures plus élevées à cause de la gamme de fréquences limitée par notre appareillage de mesure.

### III.2 Caractérisation diélectrique du durcisseur.

L'agent de réticulation que nous avons utilisé pour la polymérisation de notre produit est une amine aromatique d'appellation commerciale "Durcisseur Hy 974" de formule chimique générale:



Le tableau n°3 résume les variations des parties réelle  $\xi'$  et imaginaire  $\xi''$  pour trois différentes température de mesure:  $31^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  et  $45^\circ\text{C}$ .

T (°C)	31		40		45	
f (MHz)	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$
0,09	9,50	2,95	9,10	6,5	8,90	>10
0,3	9,00	1,35	9,10	2,54	8,90	3,5
0,6	8,75	1,05	8,90	1,4	8,75	1,78
1	8,50	0,95	8,65	1,1	8,70	1,33
2	8,15	0,90	8,40	0,9	8,50	1,0
4	7,90	0,93	8,30	0,87	8,45	0,85
6	7,80	0,94	8,20	0,88	8,40	0,84
9	7,70	0,98	8,20	0,91	8,35	0,86

Tableau n°3: Variation de la permittivité en fonction de la fréquence et à différentes températures, du durcisseur "Hy 974".

Il en ressort que la valeur à basse fréquence du paramètre de dispersion  $\epsilon'$  est voisine de celle de la résine. Par contre le paramètre d'absorption,  $\epsilon''$  présente dans la même gamme de fréquences des valeurs beaucoup plus élevées que dans le cas de la résine. Ces valeurs de  $\epsilon''$  correspondent en fait à la présence dans le durcisseur, d'une conductivité ; cette dernière est mise en évidence d'une part à haute température ( $T = 35^\circ$ ) et d'autre part par le changement important de  $\epsilon''$  qui passe d'une valeur supérieure à 10 à une valeur inférieure à l'unité quand la fréquence augmente de 90KHz à 4MHz. Pour des fréquences supérieures, la valeur de  $\epsilon''$  correspondra donc uniquement à l'effet d'absorption qui accompagne la dispersion.



Au fur et à mesure que la réaction avance, les groupements époxydes diminuent en nombre; cette diminution est accompagnée par l'apparition d'autres groupements qui sont les groupements hydroxyles(OH) dont le nombre augmente au contraire.

Nous avons, pour nos essais d'interprétation, considéré deux mélanges résine-durcisseur de proportions volumiques différentes; le premier mélange se compose de deux tiers de volume de résine pour un tiers de volume du durcisseur; dans le second la proportion est de moitié résine, moitié durcisseur.

### III.3.1 Evolution des paramètres de dispersion et d'absorption au cours de la réaction.

L'ensemble des figures de 8 à 10 d'une part et de 11 à 13 d'autre part sont des exemples de variations de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  en fonction du temps de polymérisation aux températures particulières de 25°C, 35°C et 45°C respectivement pour les proportions volumiques (2/3, 1/3) et (1/2, 1/2).

La présence de la conductivité relevée précédemment dans le cas du durcisseur seul, se retrouve dans le mélange résine-durcisseur en cours de polymérisation.

Elle apparait de façon plus marquée dans le mélange contenant une plus grande proportion de durcisseur où elle est mise en évidence à plus haute température de polymérisation (Fig13).

On peut remarquer par ailleurs que cette conductivité diminue au fur et à mesure que la réaction avance et tend à disparaître

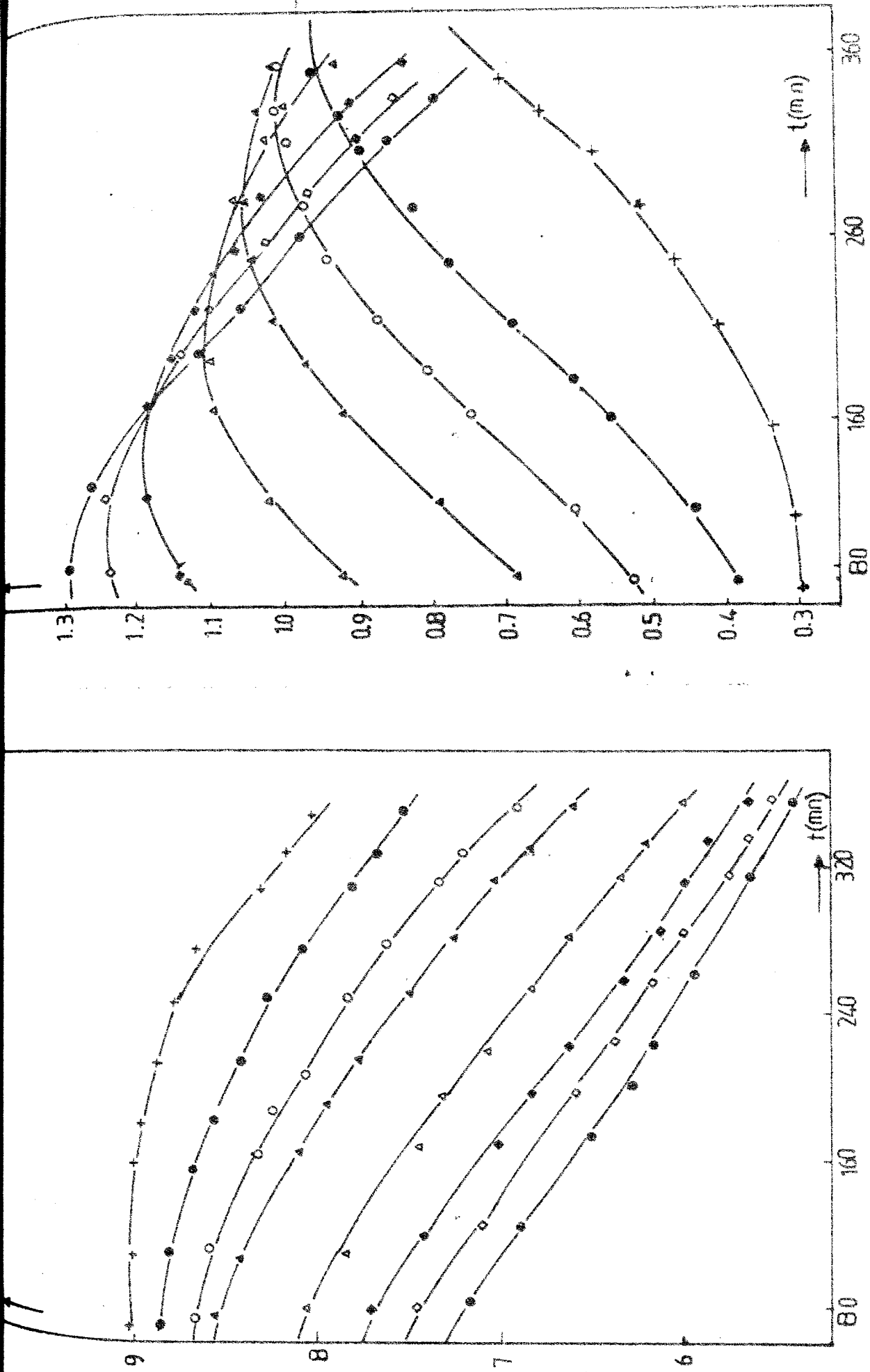


Fig.8: Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3) à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .  
 $\xi'_f = f(t)$ ,  $\xi''_f = f(t)$ ; chaque symbole correspond à une fréquence  
de mesure (exprimée en MHz) et sera le même pour les figures 9 à 13  
+: 0,09    ●: 0,3    ○: 0,6    ▲: 1    △: 2    ◆: 4    ◇: 6    ⊕: 9.

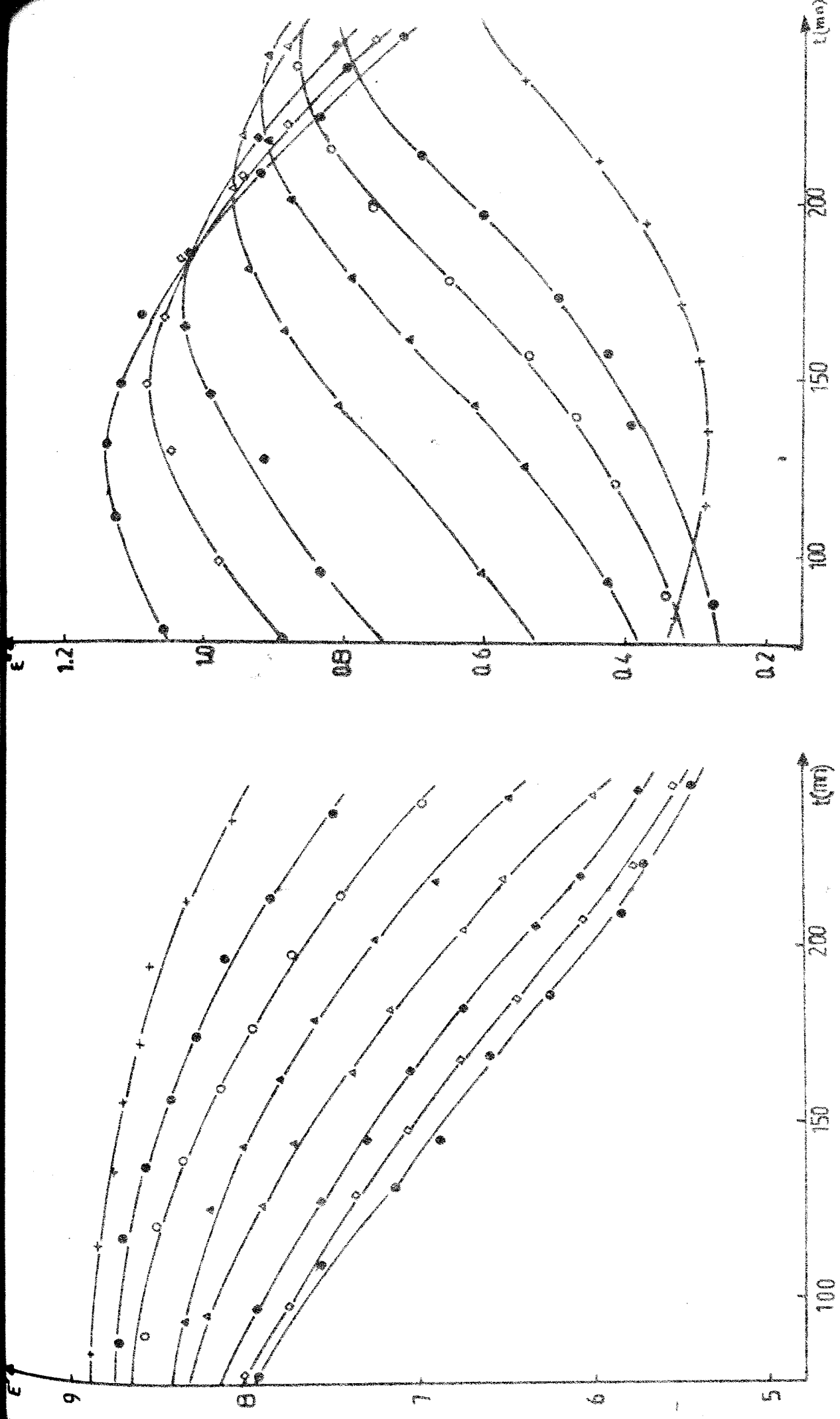


FIG. 9: Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3) à  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .  
 $E_f = f(t)$  ;  $E_f^* = f(t)$

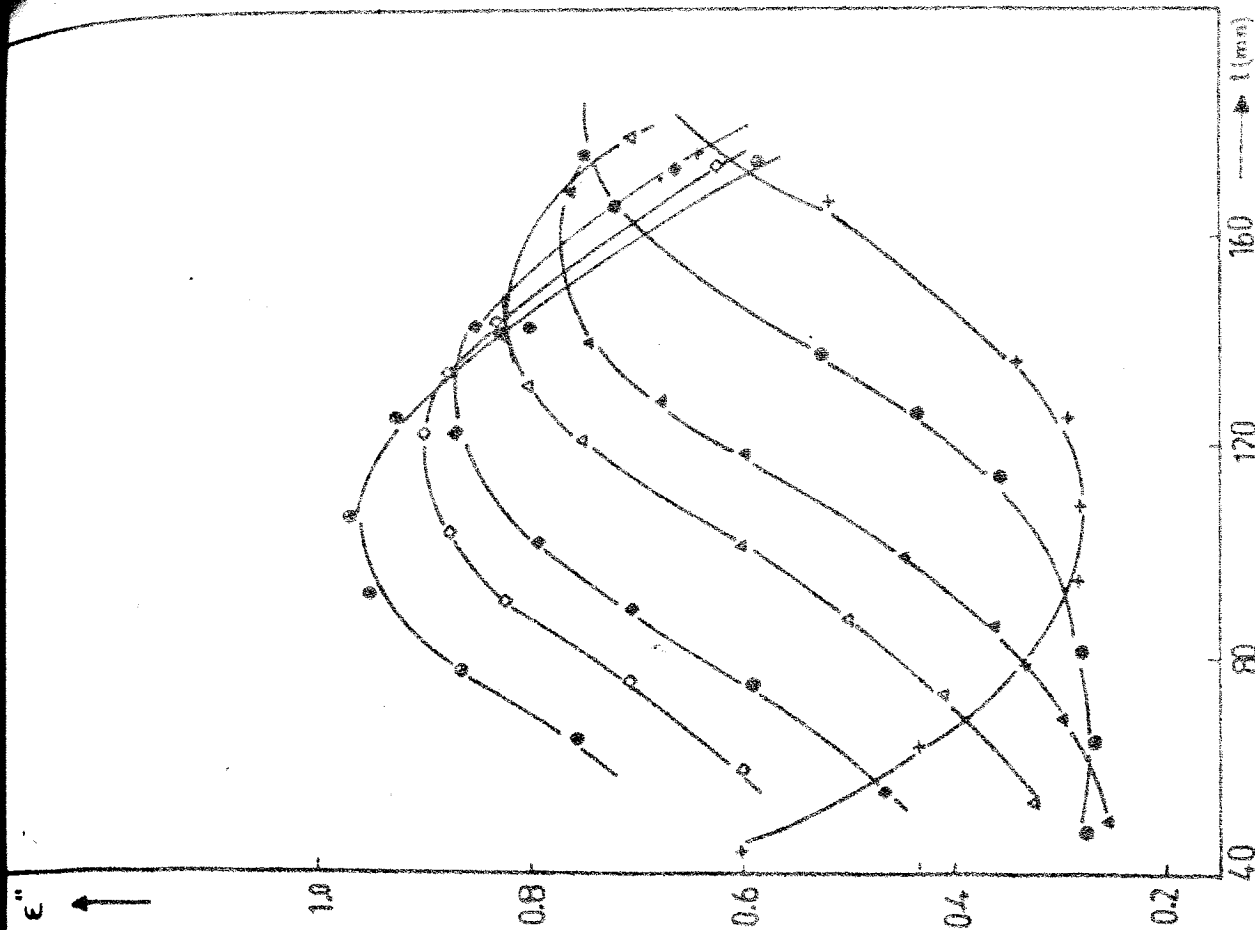
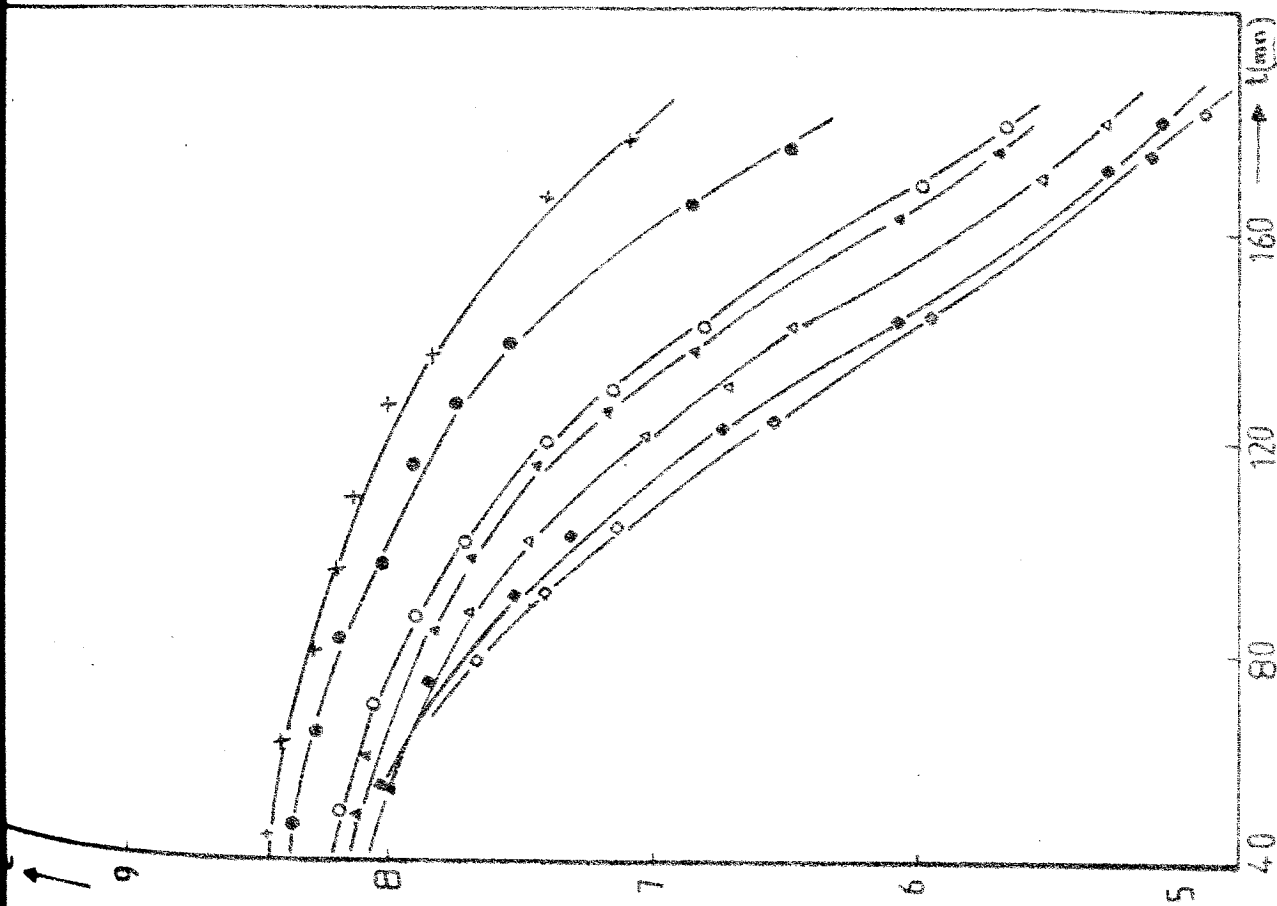


Fig.10: Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3) à  $T = 45^\circ\text{C}$ .  
 $E'_f = f(t)$        $E''_f = f(t)$

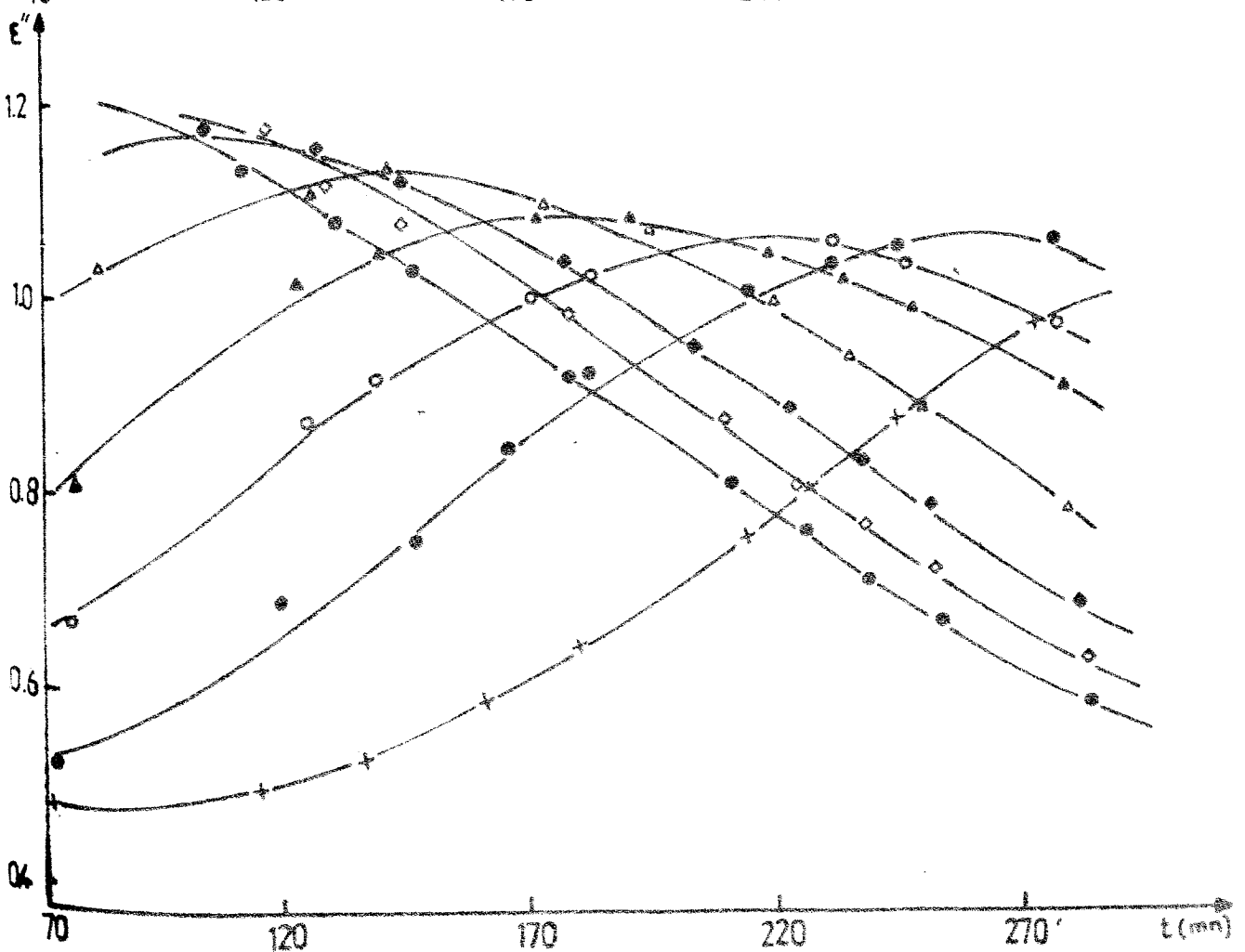
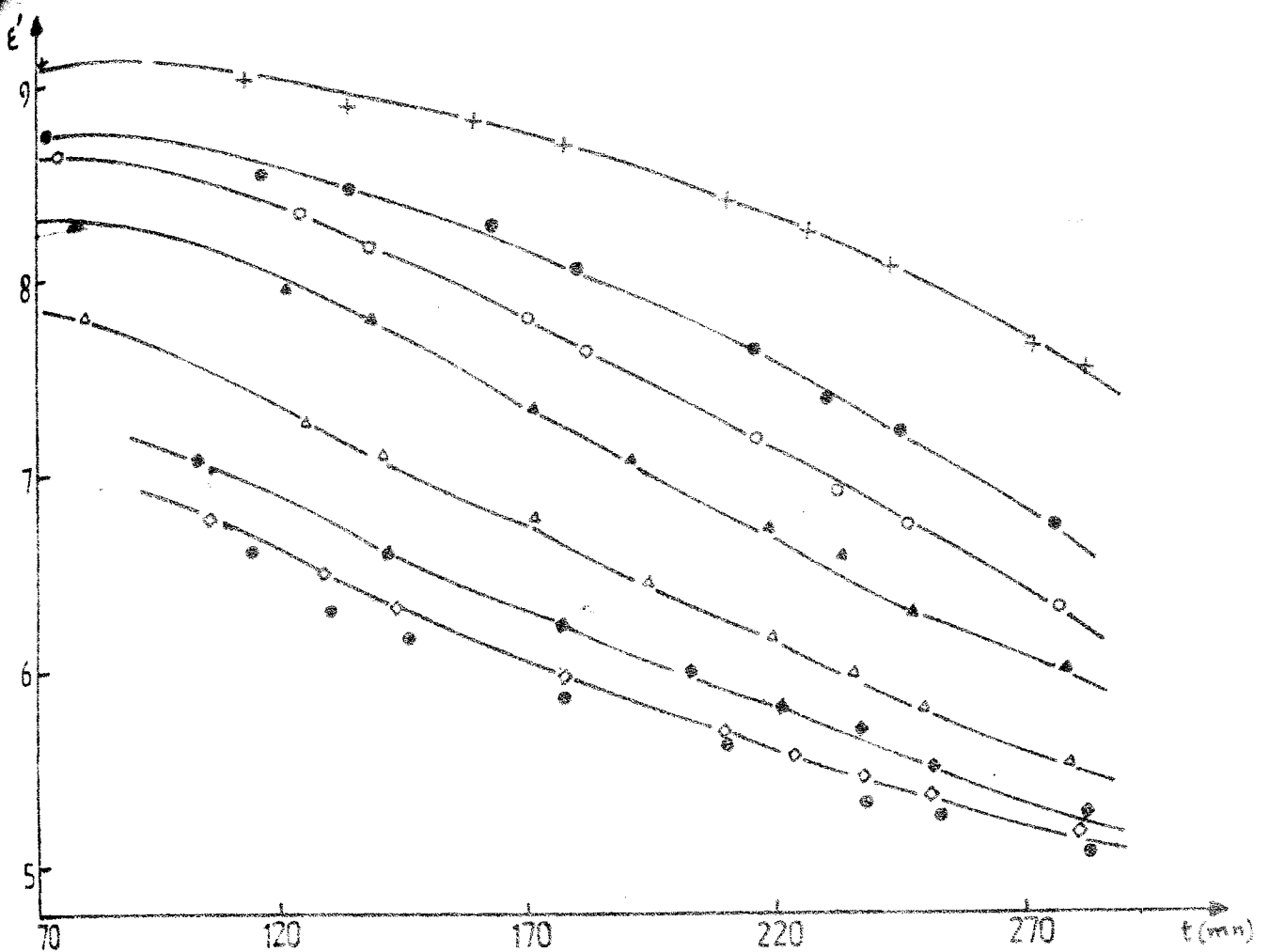


Fig. 11: Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2) à  $T = 25^\circ\text{C}$ .  
 $E'_f = f(t)$      $E''_f = f(t)$

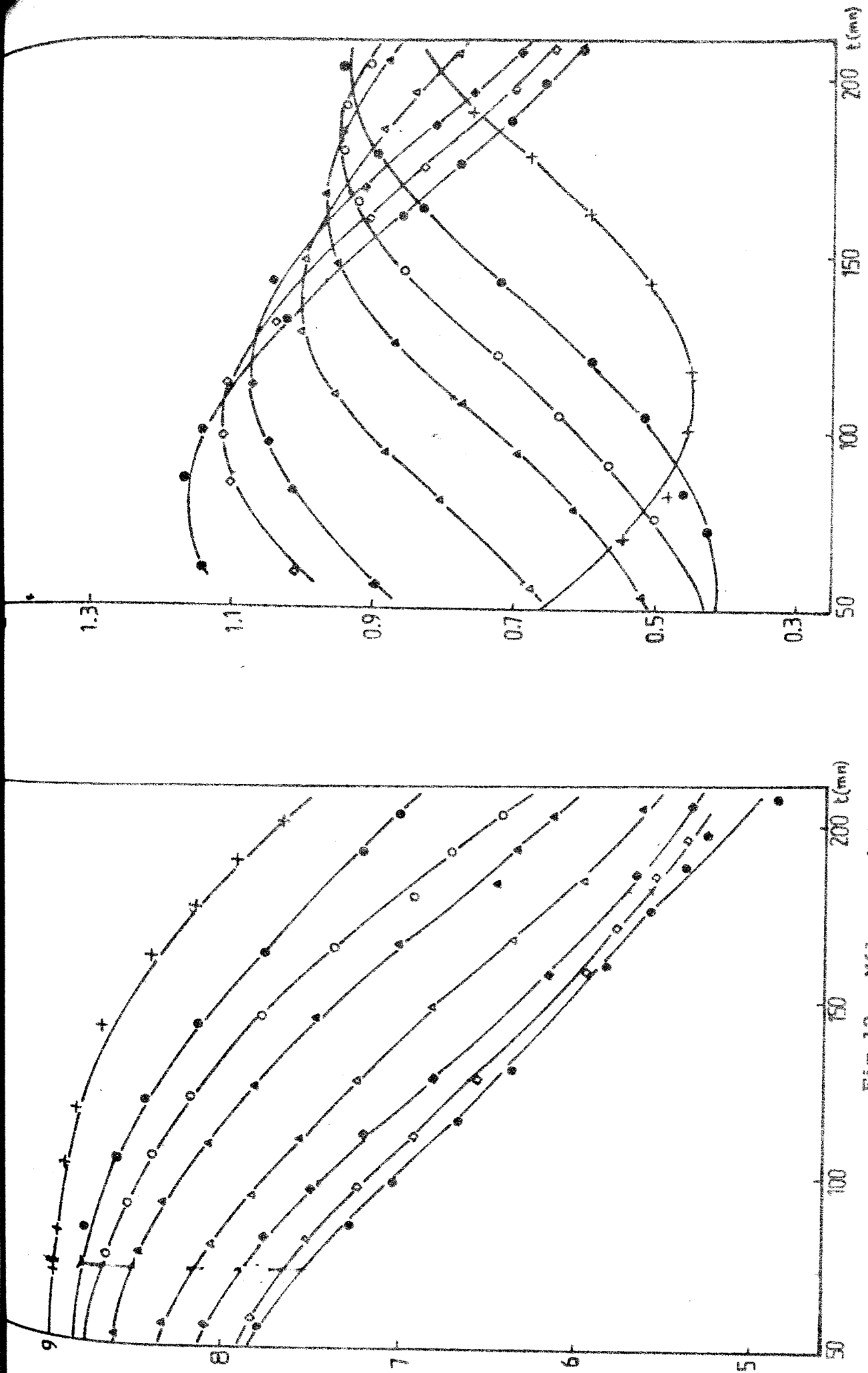


FIG. 12: Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2) à  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .  
 $E_f = f(t)$        $\nu_f = f(t)$

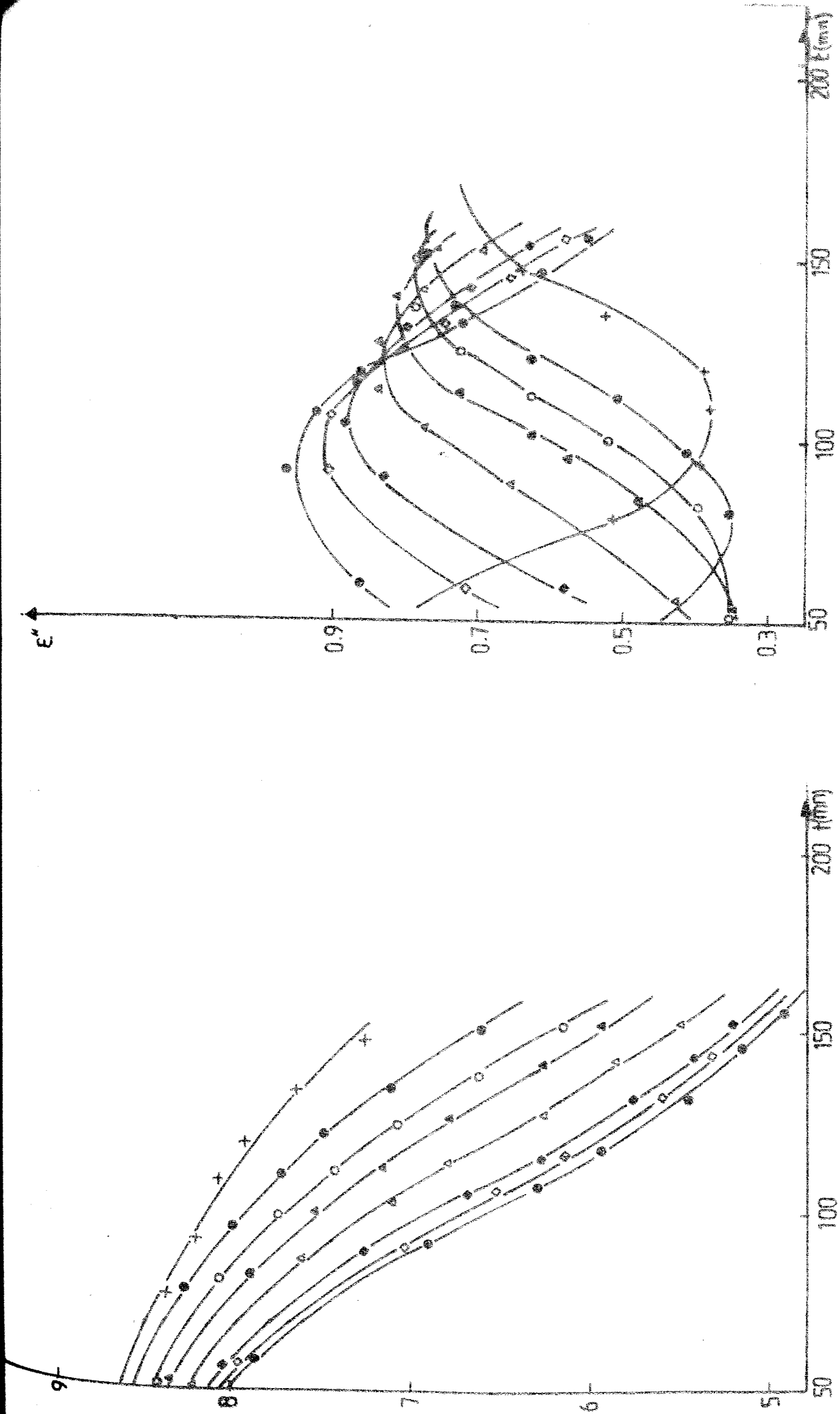


Fig. 13: Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2) à T = 45°C.  
 $E'_f = f(t)$        $E''_f = f(t)$

au bout de deux heures environ après le début du mélange des deux constituants résine et durcisseur.

Les courbes  $\epsilon_f''(t)$  présentent à fréquence fixe un pic qui traduit un maximum de pertes diélectriques du mélange; ces pertes diélectriques étant dues au mouvement de "friction" des unités "mobiles" dans un environnement qui évolue dans le temps. En effet la solution voit sa viscosité varier avec une légère tendance à la baisse dans les premiers moments de la réaction suivie d'une tendance franchement à la hausse selon une loi exponentielle [21], [22].

Nous constatons que les courbes donnant les variations de  $\epsilon_f''(t)$  gardent pratiquement la même forme dans le temps quand on fait varier la fréquence de mesure. Elle diffèrent les unes des autres seulement par l'amplitude et la position de leur sommet qui se déplace vers l'origine des temps quand la fréquence augmente.

Cette particularité apparaît de façon plus nette lorsqu'on procède à la normalisation du réseau de courbes d'absorption

$\epsilon_f''(t)$  paramétrées en fréquence et relevées au cours du temps. La normalisation fournit une courbe maitresse obtenue sur un graphe à coordonnées "réduites"  $\epsilon''/\epsilon''_{\max}$  et  $(t-t_{\max})$  où  $t_{\max}$  et  $\epsilon''_{\max}$  sont respectivement l'abscisse et l'ordonnée du sommet de la courbe  $\epsilon_f''(t)$ .

Les figures de 14 à 16 et de 17 à 19 représentent ces courbes normalisées aux trois températures précédentes et respectivement pour les deux proportions volumiques étudiées.

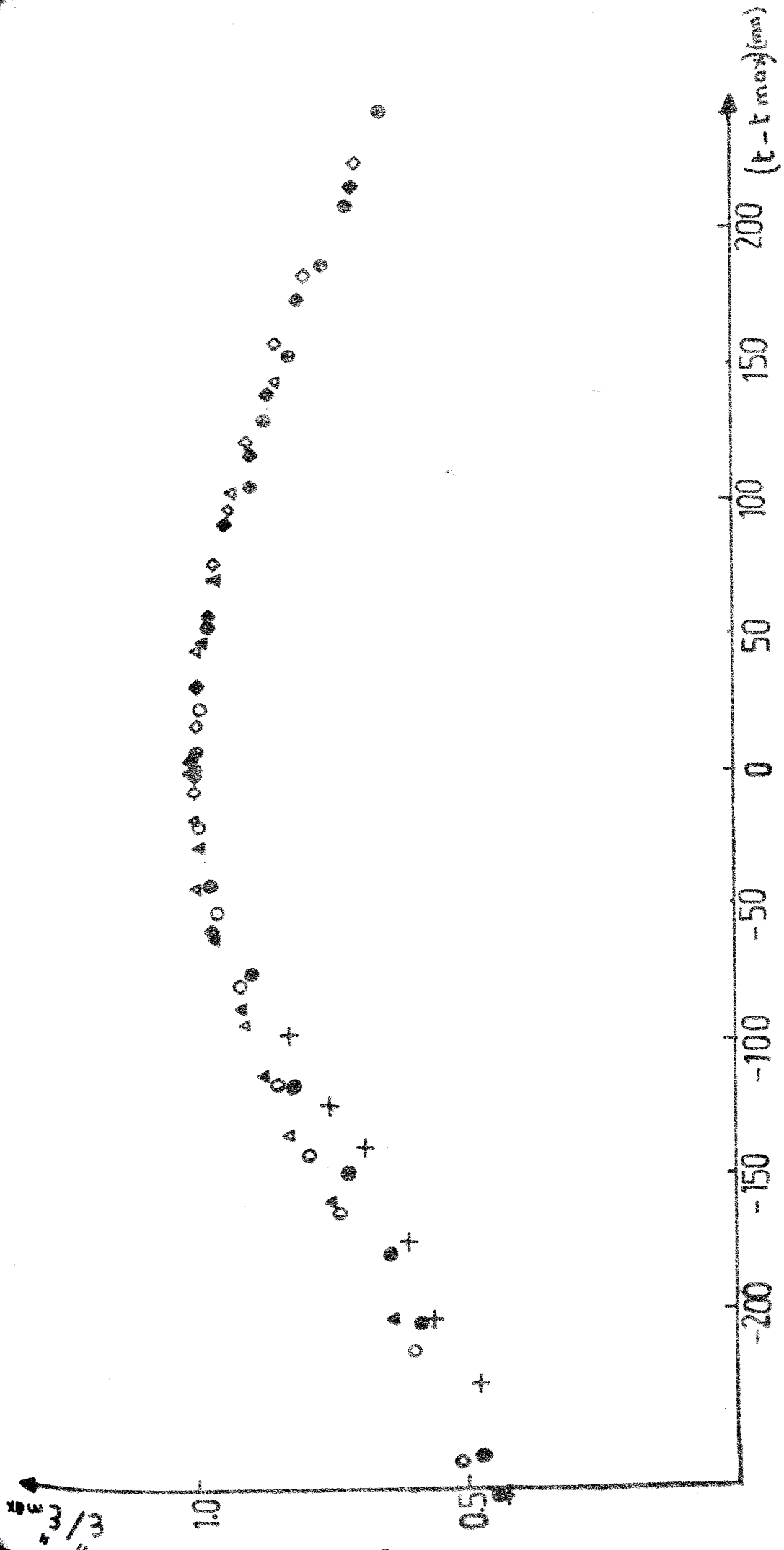


Fig. 14: Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3) à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .  
 Normalisation des courbes temporelles de relaxation  $\epsilon''(t)$ .  
 Chaque symbole correspond à une fréquence de mesure (exprimée en MHz).  
 +: 0,09    ●: 0,3    ○: 0,6    ▲: 1    △: 2    ◆: 4    ◇: 6    ⊙: 9.  
 Ces fréquences restent les mêmes pour les figures 15 à 19.

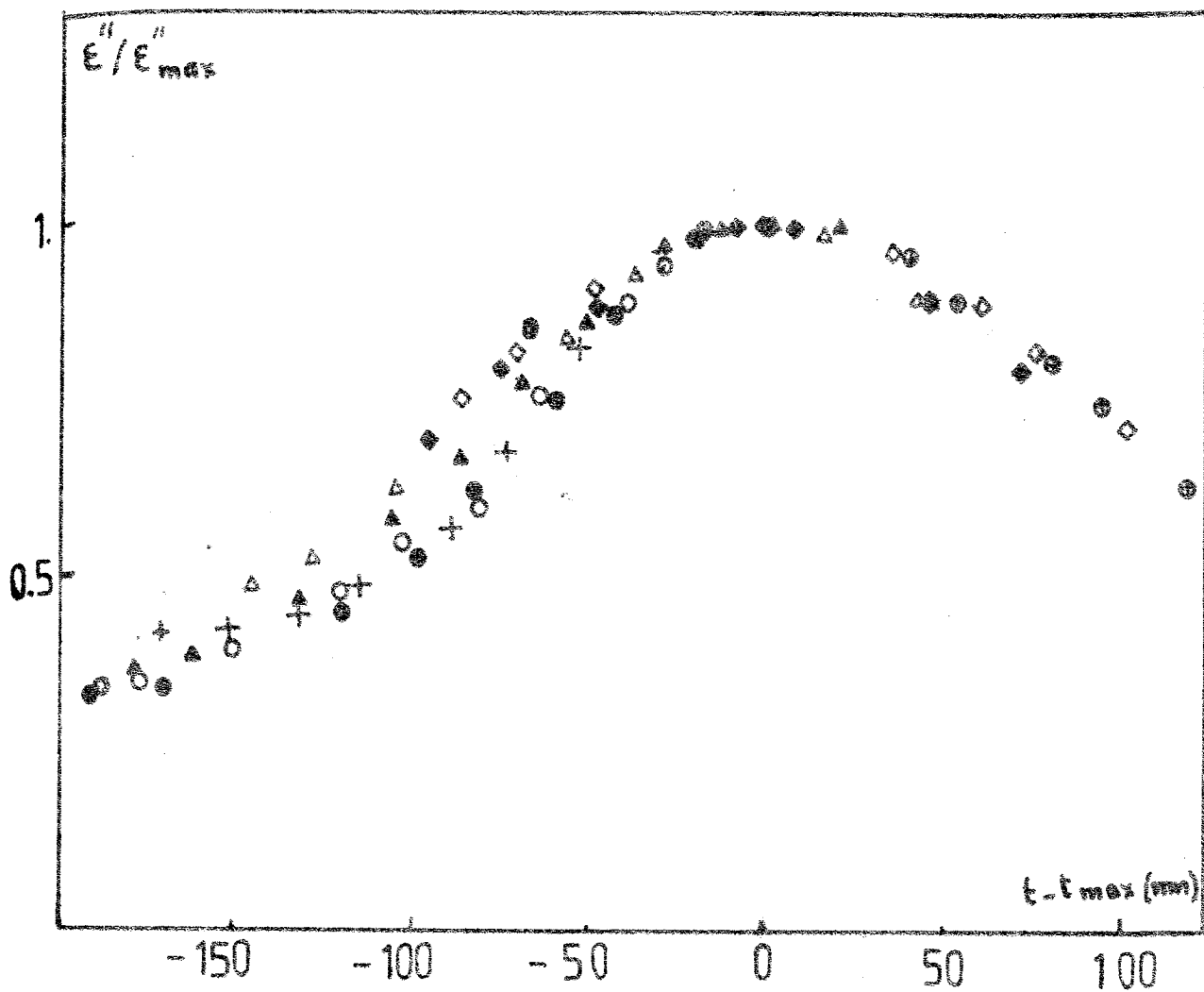


Fig.15: Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3) à  $T = 35^{\circ}C$ .  
 Normalisation des courbes temporelles de relaxation  $\xi''_f(t)$ .

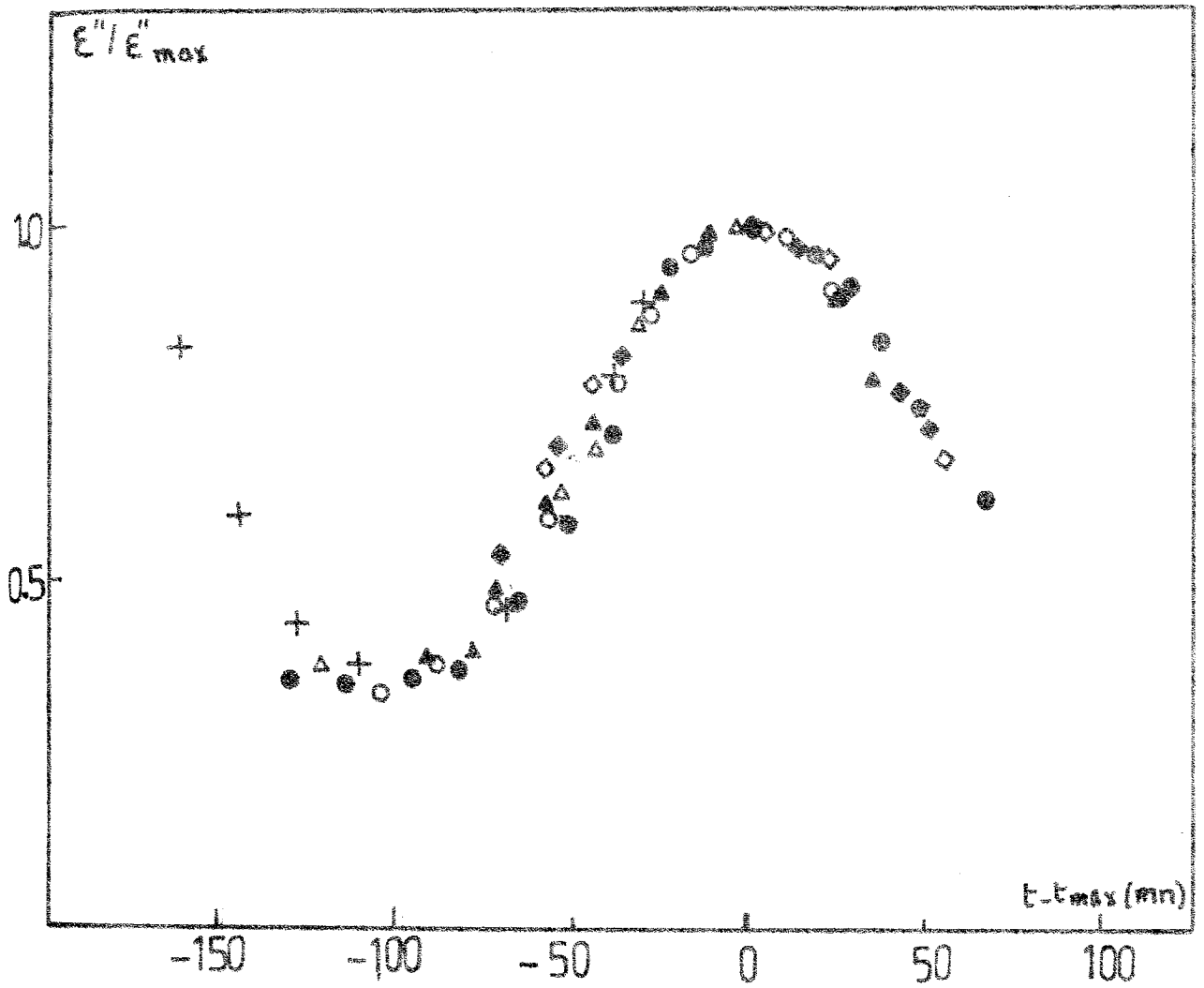


Fig.16: Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3) à  $T = 45^{\circ}\text{C}$ .  
 Normalisation des courbes temporelles de relaxation  $E''_f(t)$ .

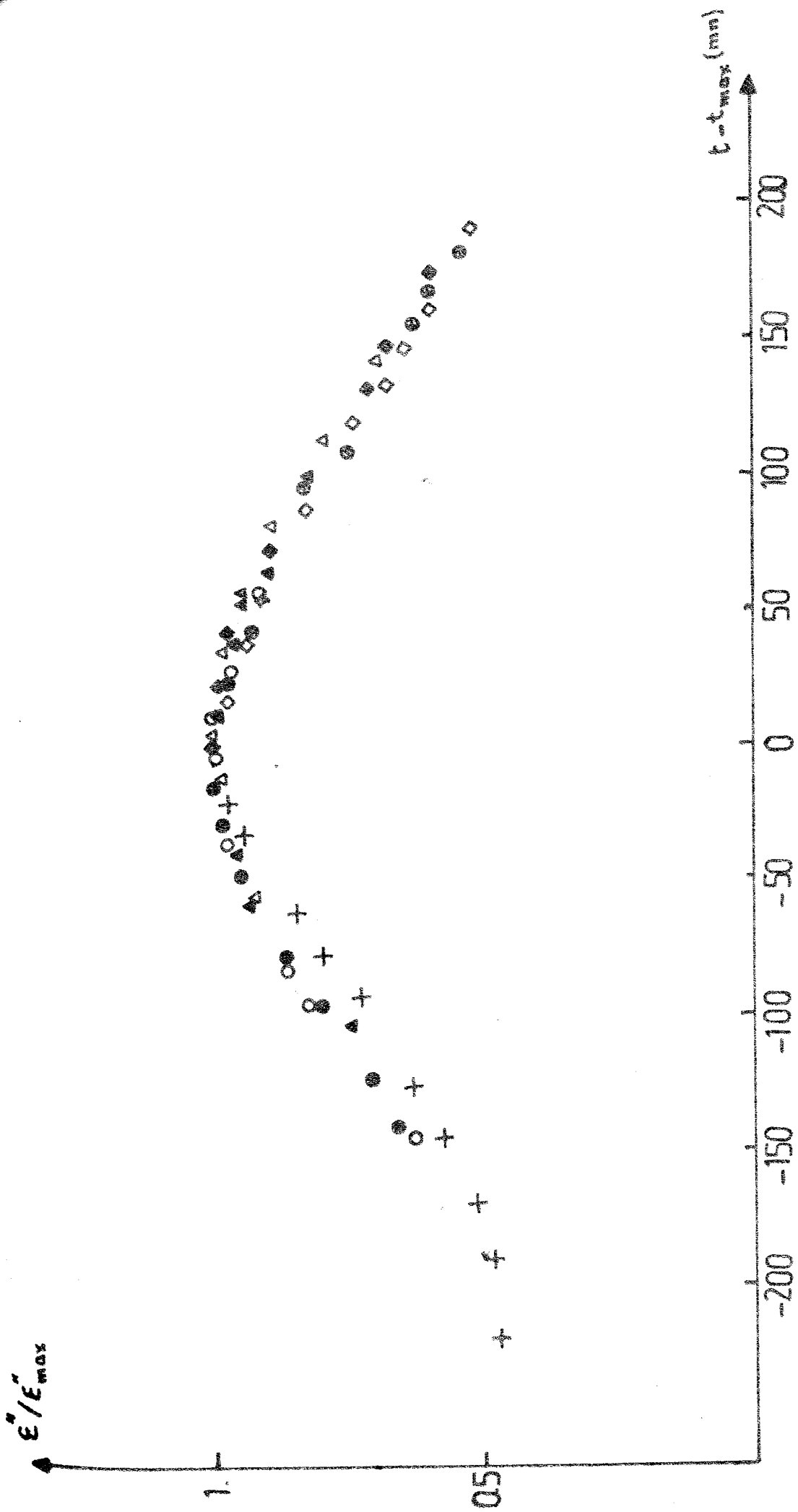


Fig. 17: Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2) à T = 25°C.  
Normalisation des courbes temporelles de relaxation  $E''(t)$ .

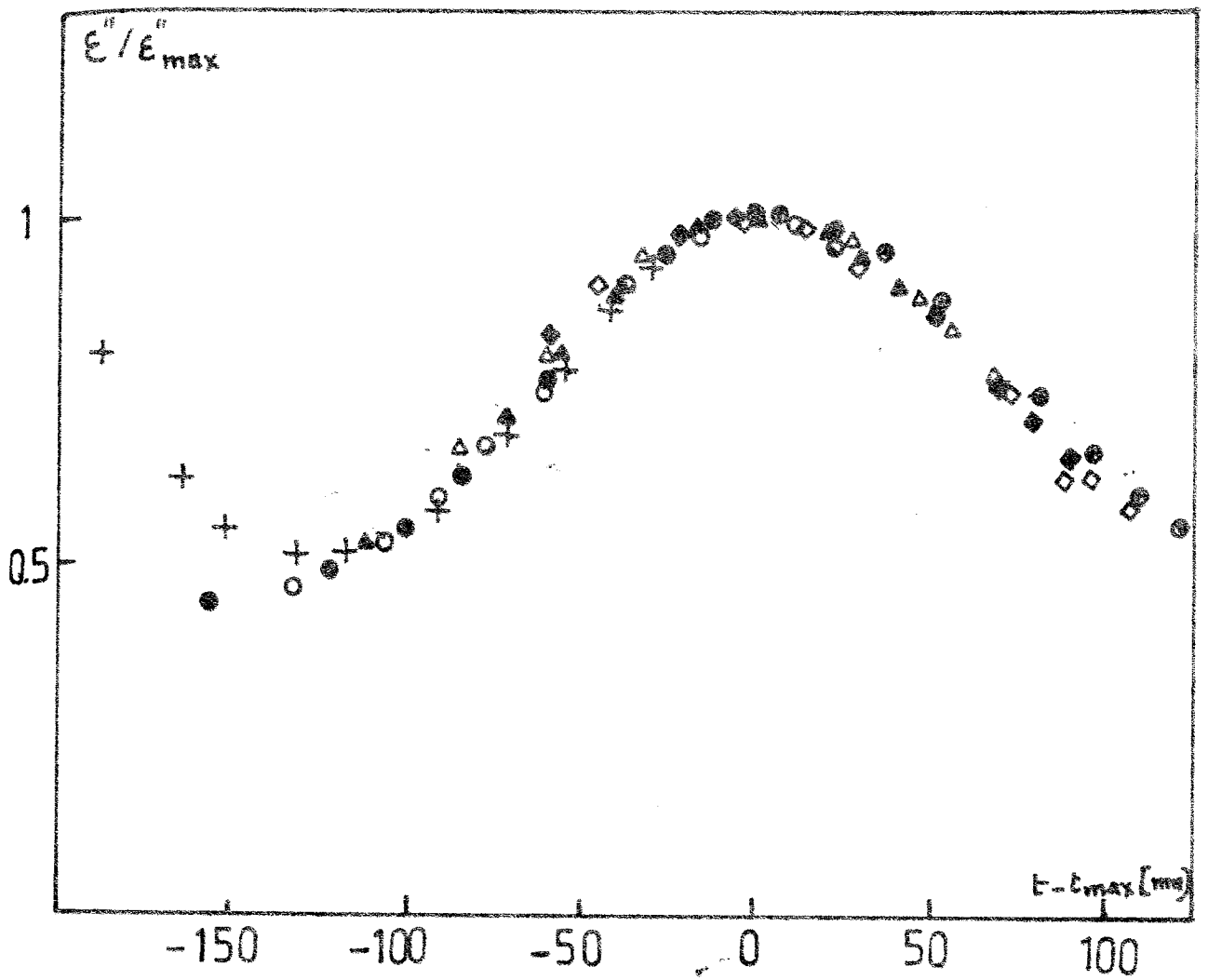
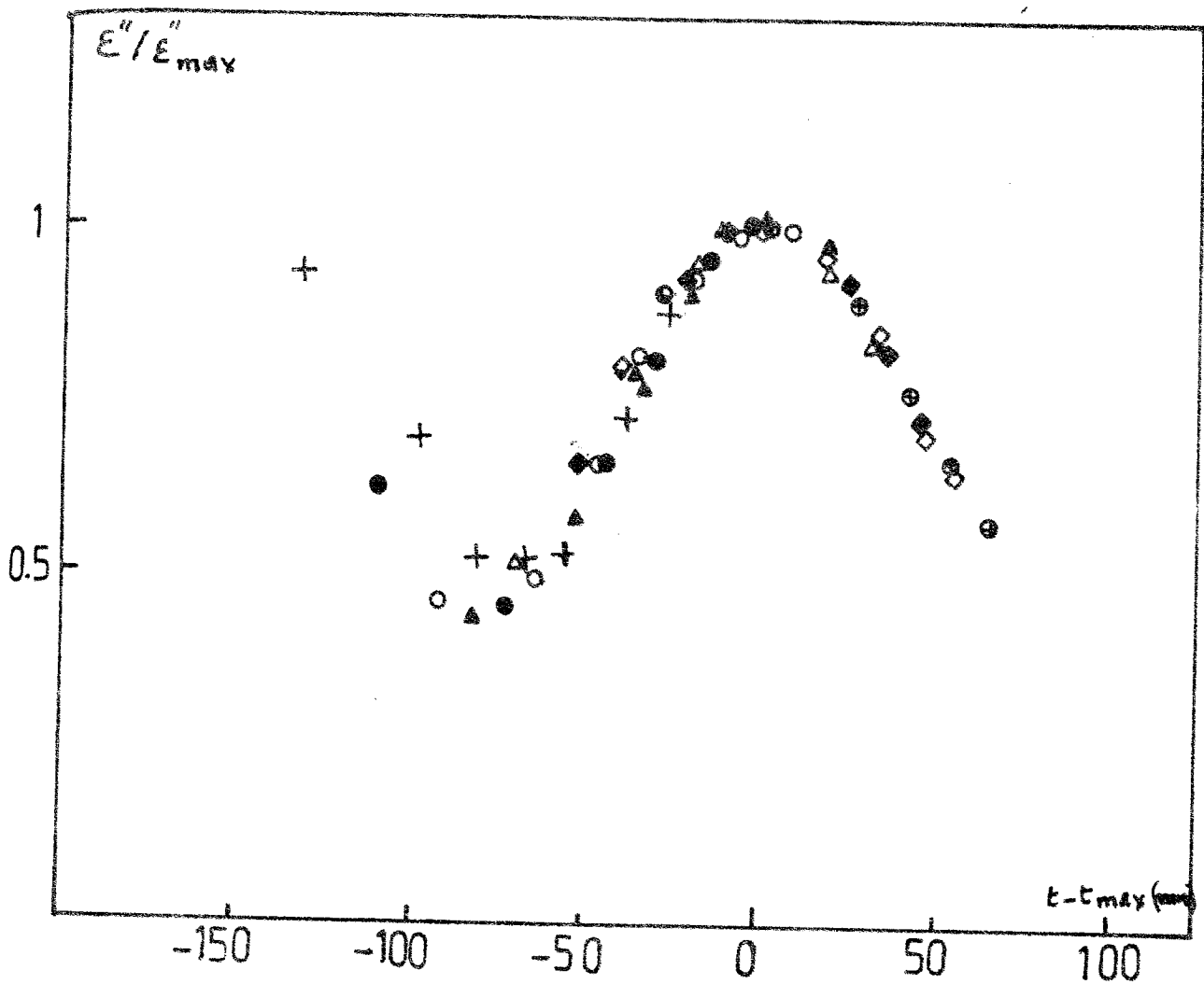


Fig.18: Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2) à  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .  
 Normalisation des courbes temporelles  $\epsilon''_f(t)$ .

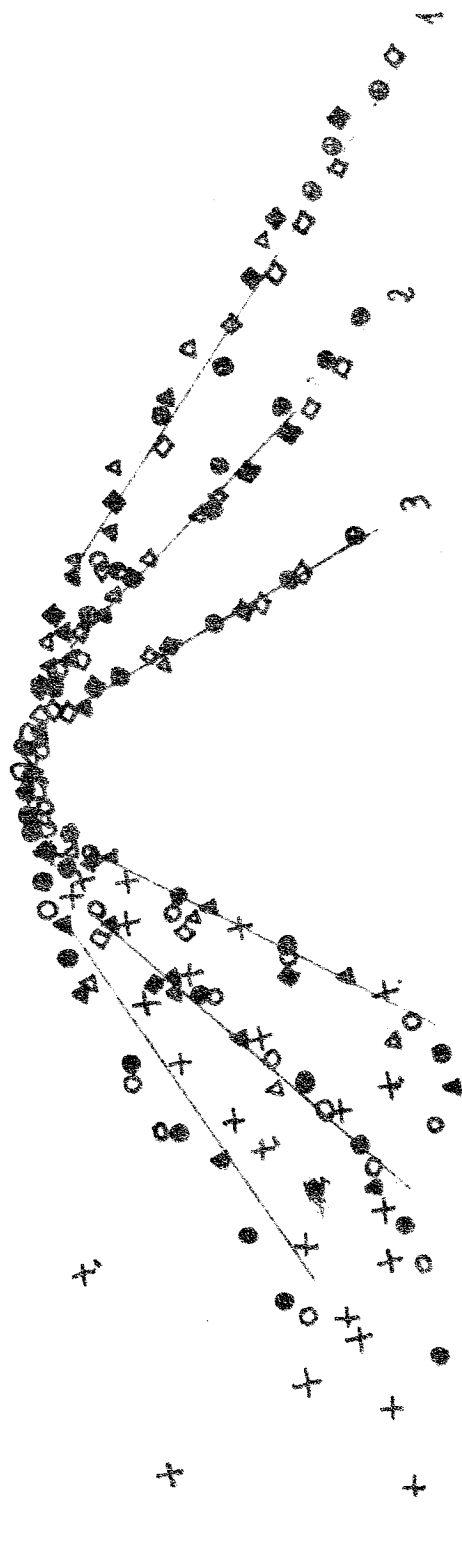


**Fig.19:** Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2) à  $T = 45^{\circ}\text{C}$ .  
 Normalisation des courbes temporelles de relaxation  $\epsilon''_f(t)$ .

$\frac{\epsilon''}{\epsilon''_{max}}$

1

0.5



$t - t_{max}$  (min)

-200 -150 -100 -50 0 50 100 150 200

Fig. 20: Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2).  
Courbes  $\epsilon''(t)$  normalisées, à différentes températures.  
1 : 25°C 2 : 35°C 3 : 45°C.

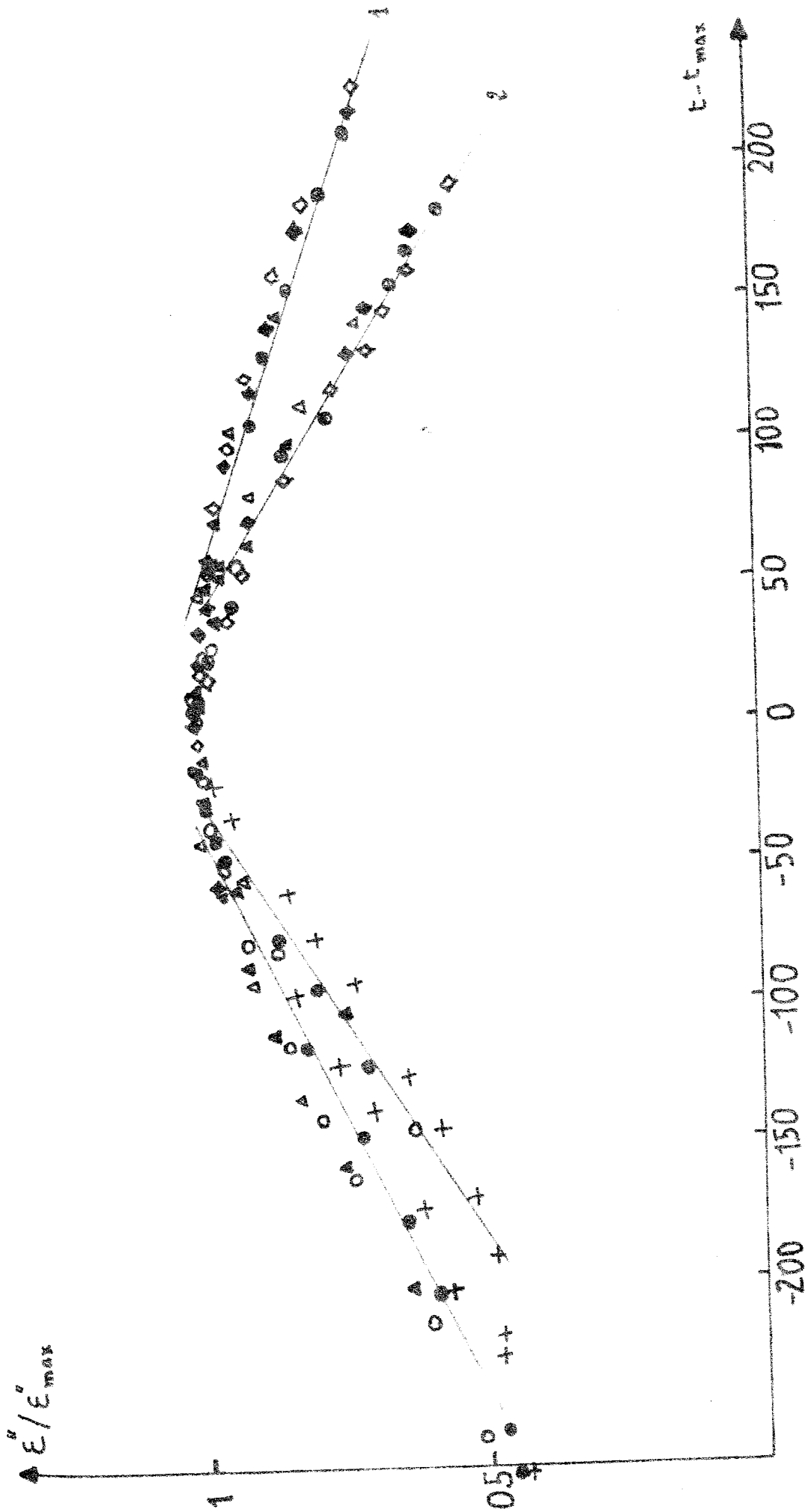


Fig. 21: Mélange résine-durcisseur à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ . Courbes  $\xi_i(t)$  normalisées à différentes proportions du mélange réactif.  
 1: (2/3, 1/3)  
 2: (1/2, 1/2).

Pour une température donnée, la courbe maitresse reproduit, aux erreurs expérimentales près, et en dehors du fait que le durcisseur présente une conductivité, l'allure de l'ensemble des courbes  $\epsilon_f''(t)$ .

Cela signifierait en premier lieu que le phénomène de dissipation diélectrique est globalement conservé tout au long de la réaction du moins pendant sa phase visqueuse.

Le calcul des pentes (tableau n°4) des branches gauche et droite des courbes maitresses obtenues montre que la plupart des courbes  $\epsilon_f''(t)$  présentent une assez bonne symétrie par rapport à la variable temps. On pourrait dire que le mécanisme de pertes diélectriques ne change pas de nature au cours de la réaction et que par conséquent la zone de relaxation que l'on observe tout au long de la réaction reste principalement due aux groupements époxydes dans la gamme de fréquence de nos essais de mesure.

T(°C)	$10^3 u (mn^{-1})$	$10^3 v (mn^{-1})$	T(°C)	$10^3 u (mn^{-1})$	$10^3 v (mn^{-1})$
25	2,33	2	25	3,15	3,16
35	4,8	4,2	35	5,6	4,8
45	8,7	8,5	45	8,8	9,5

a) b)

Tableau n°4: valeurs des pentes à gauche (u) et à droite (v) des courbes normalisées  $\epsilon_f''(t)/\epsilon''_{max}$ .

- a): Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3)
- b): Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2)

En outre la pente à gauche comme à droite augmente avec la température de polymérisation. Le "resserrement" des branches (Fig20) de la courbe maitresse pourrait être lié à l'énergie

d'activation du système qui est le mélange réactif résine-durcisseur. Le mélange durcissant plus rapidement à températures plus élevées, sa viscosité augmente de façon plus importante dans le temps et les forces d'interaction entre l'environnement et les unités mobiles deviennent plus intenses. Il s'en suit une plus grande énergie d'activation; de ce fait le maximum de  $\epsilon_f''(t)$  est plus aigu.

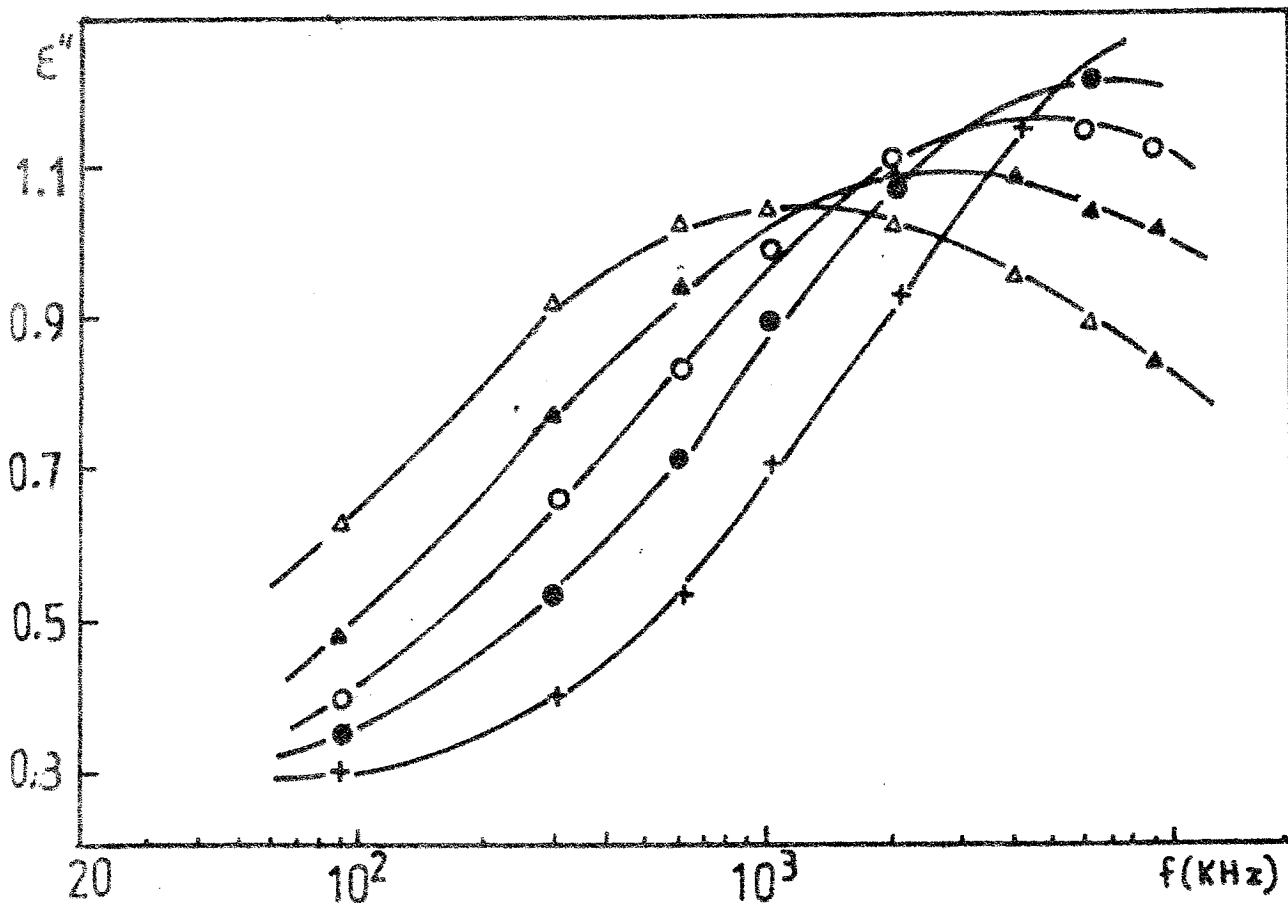
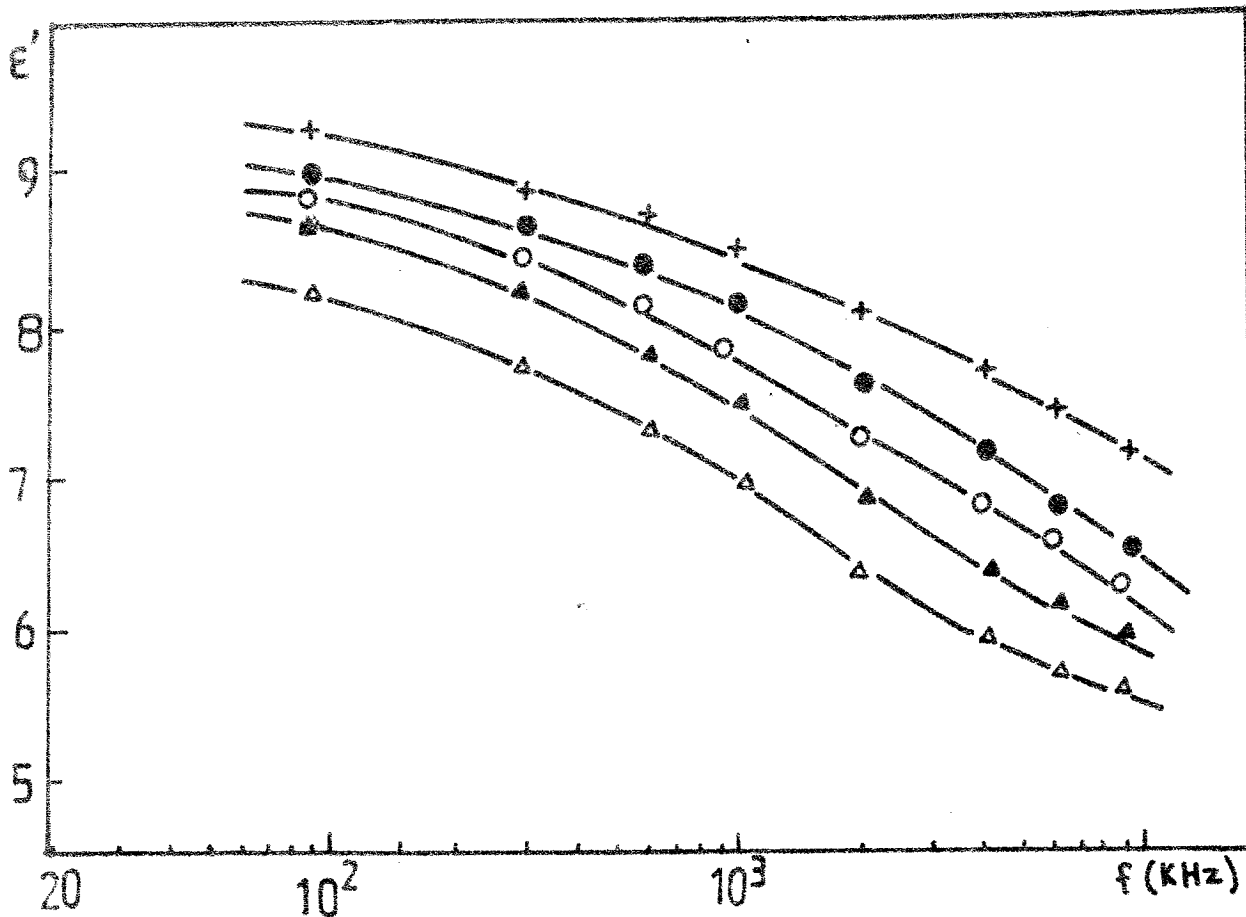
A températures équivalentes, on retrouve le même effet lorsque la proportion du durcisseur est plus grande (Fig.21) conduisant ainsi à une cinétique de réaction plus grande que nous analyserons plus loin.

### III.3.2 Variation des paramètres de dispersion et d'absorption en fonction de la fréquence.

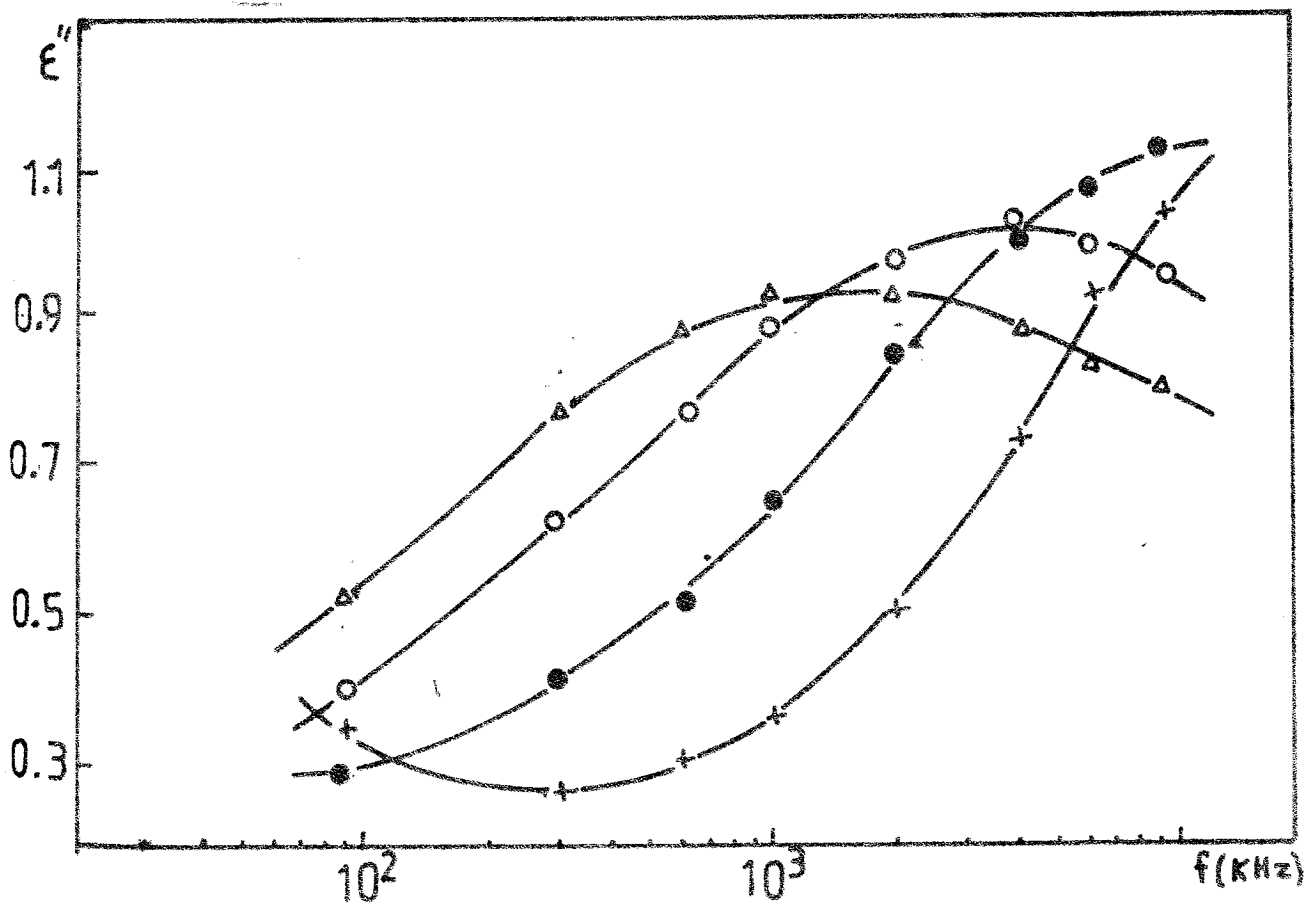
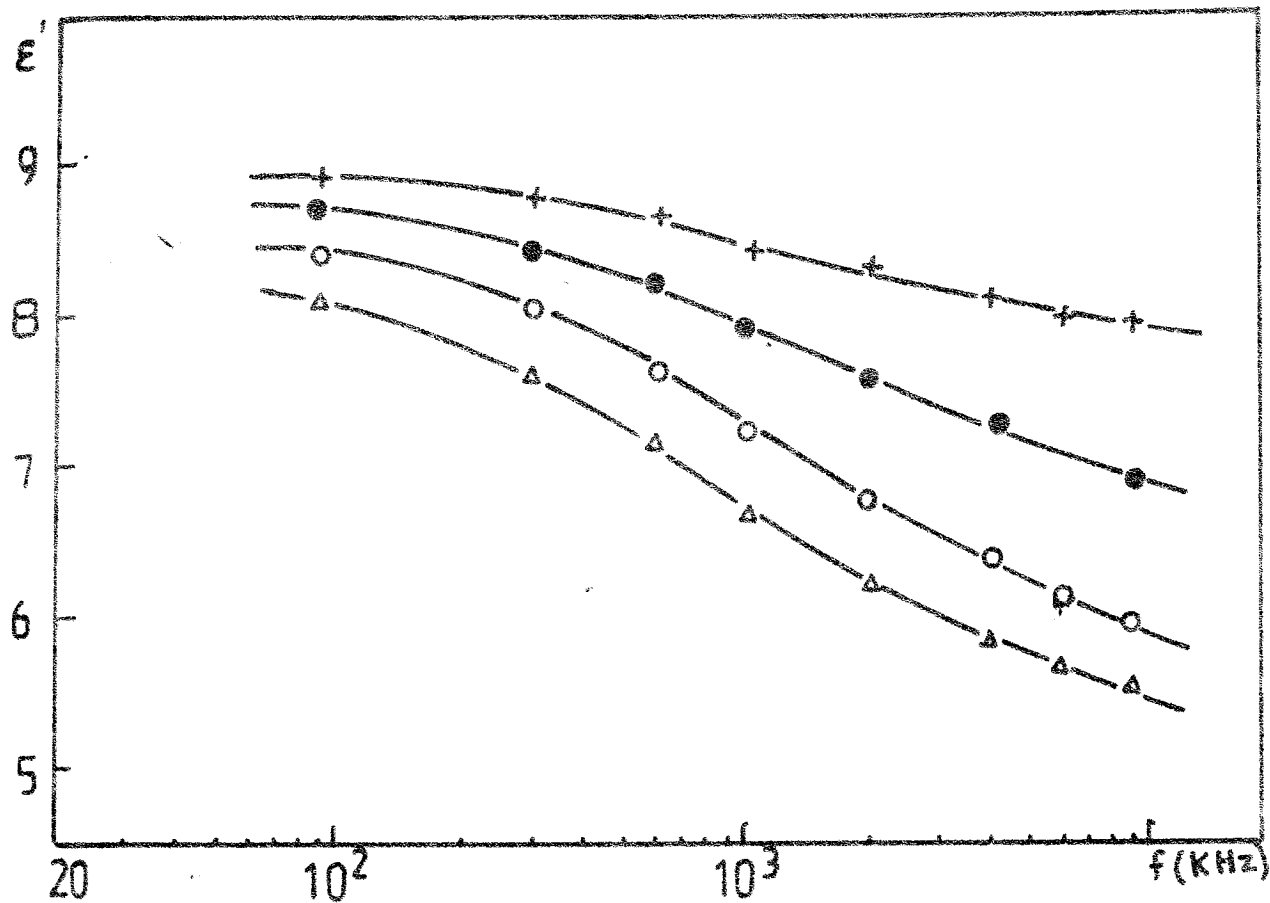
A partir des réseaux de courbes  $\epsilon_f'(t)$  et  $\epsilon_f''(t)$  relevées au cours du temps à température donnée et à différentes fréquences fixes, on obtient par interpolation les réseaux de courbes  $\epsilon_t'(f)$  et  $\epsilon_t''(f)$  comme l'illustrent les figures 22 à 27.

La zone de relaxation diélectrique caractérisant le groupement époxyde dans la résine seule apparaît encore en présence du durcisseur avec une certaine évolution au cours de la réaction de polymérisation.

La normalisation des courbes fréquentielles  $\epsilon_t''(f)$  est obtenue en portant en abscisse  $\log f/f_{\max}$  et en ordonnée  $\epsilon_t''/\epsilon_t''_{\max}$ . Nous donnons à titre d'exemple les figures 28 à 31 pour les deux proportions volumiques (2/3, 1/3) et 1/2, 1/2) aux températures de polymérisation 25°C et 45°C.



**Fig.22:** Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3) à  $T = 25^\circ\text{C}$ .  
 Courbes de dispersion et d'absorption données à différents moments de la réaction  
 +: 80mn ●: 150mn ○: 200mn ▲: 250mn △: 300mn.



**Fig. 23:** Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3) à  $T = 35^\circ\text{C}$ .  
 Courbes de dispersion et d'absorption  
 +: 70mn    ●: 150mn    ○: 200mn    Δ: 230mn.

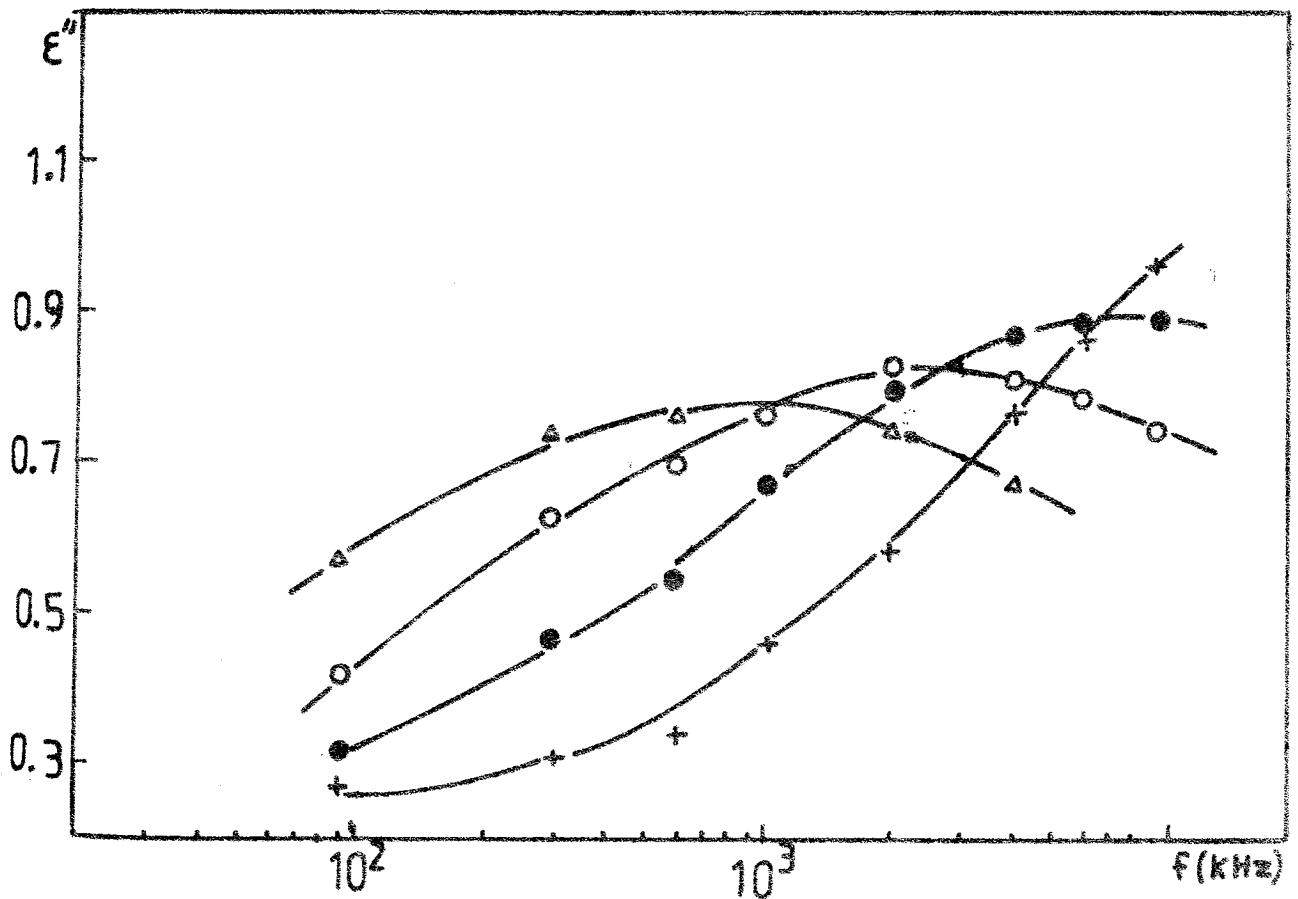
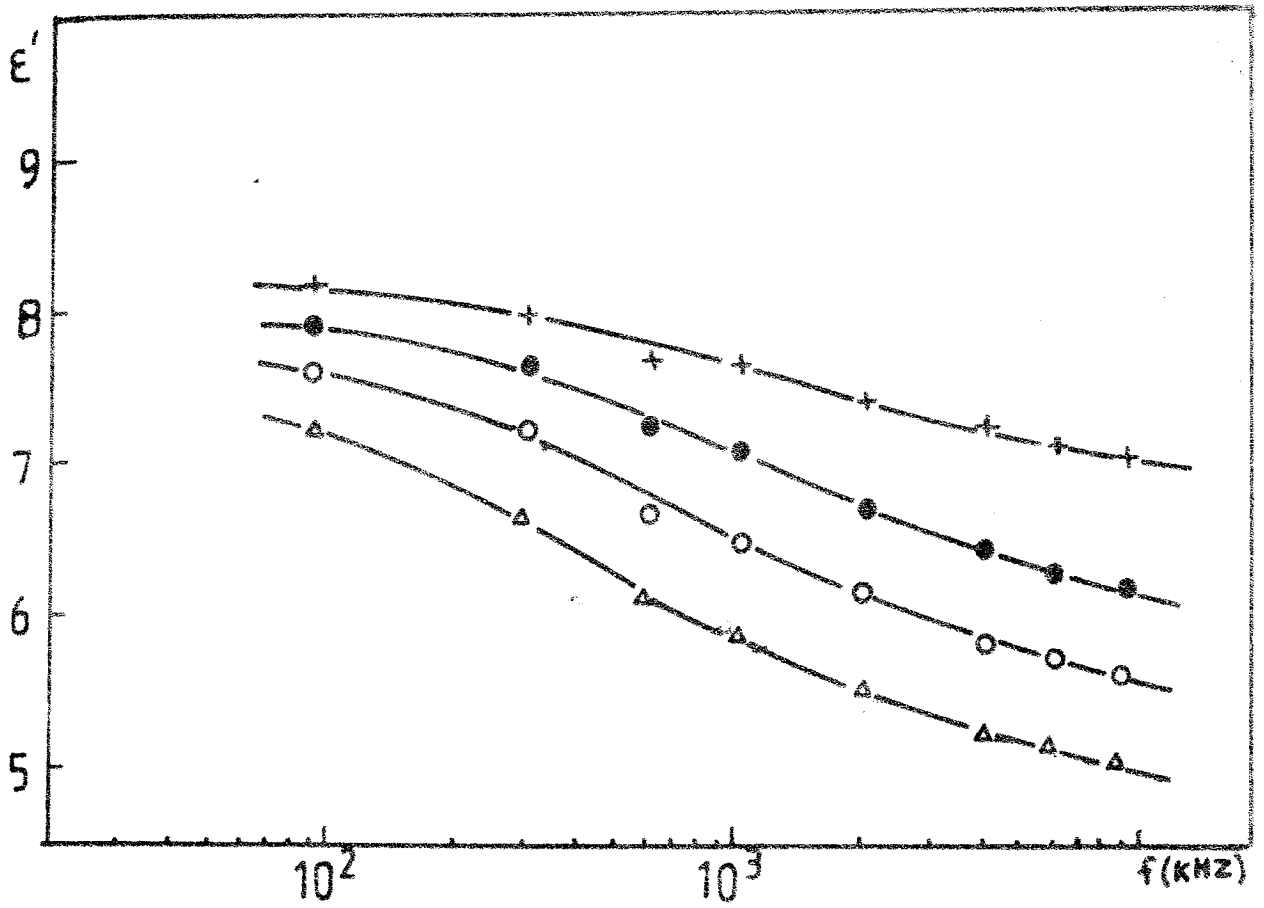
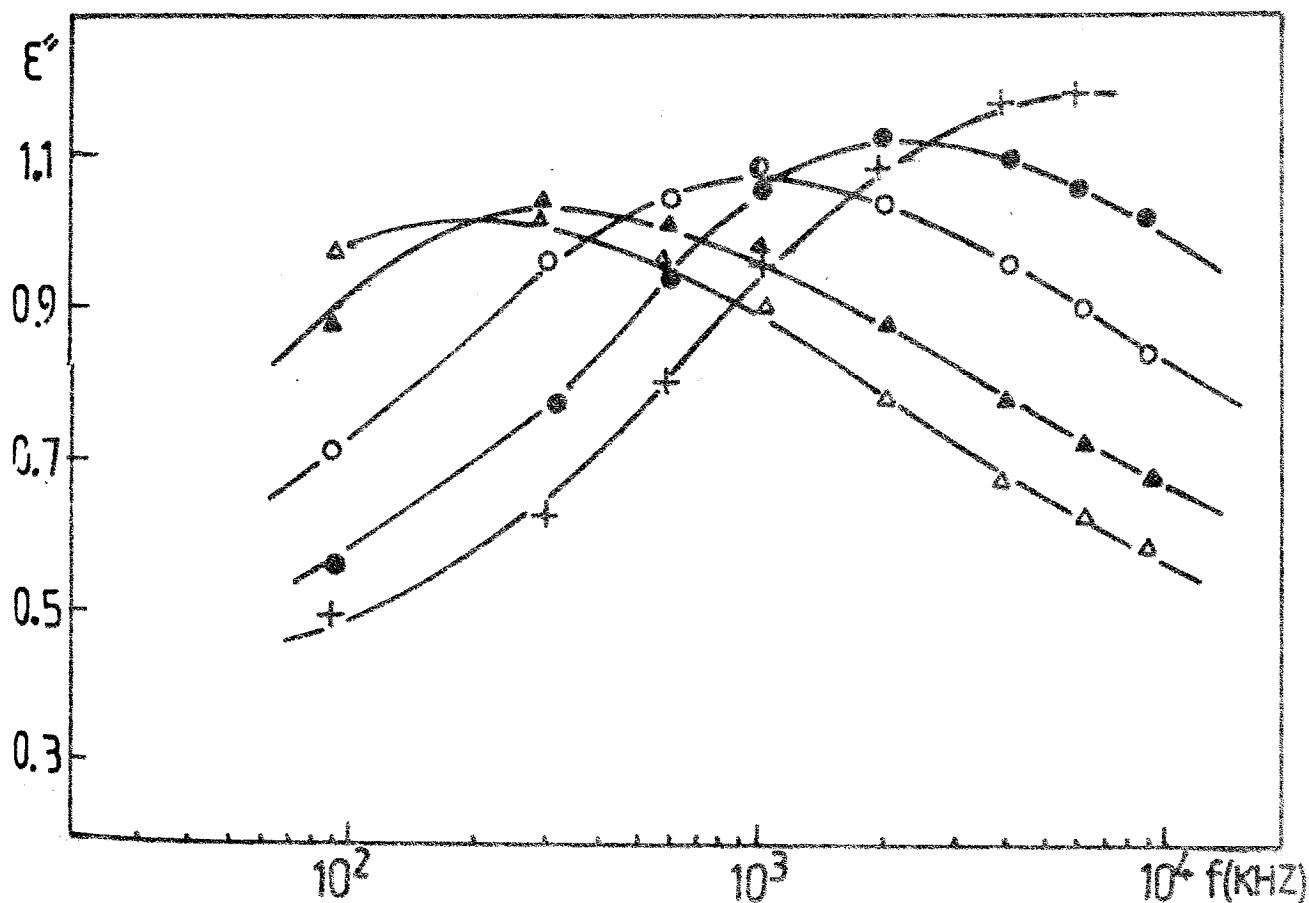
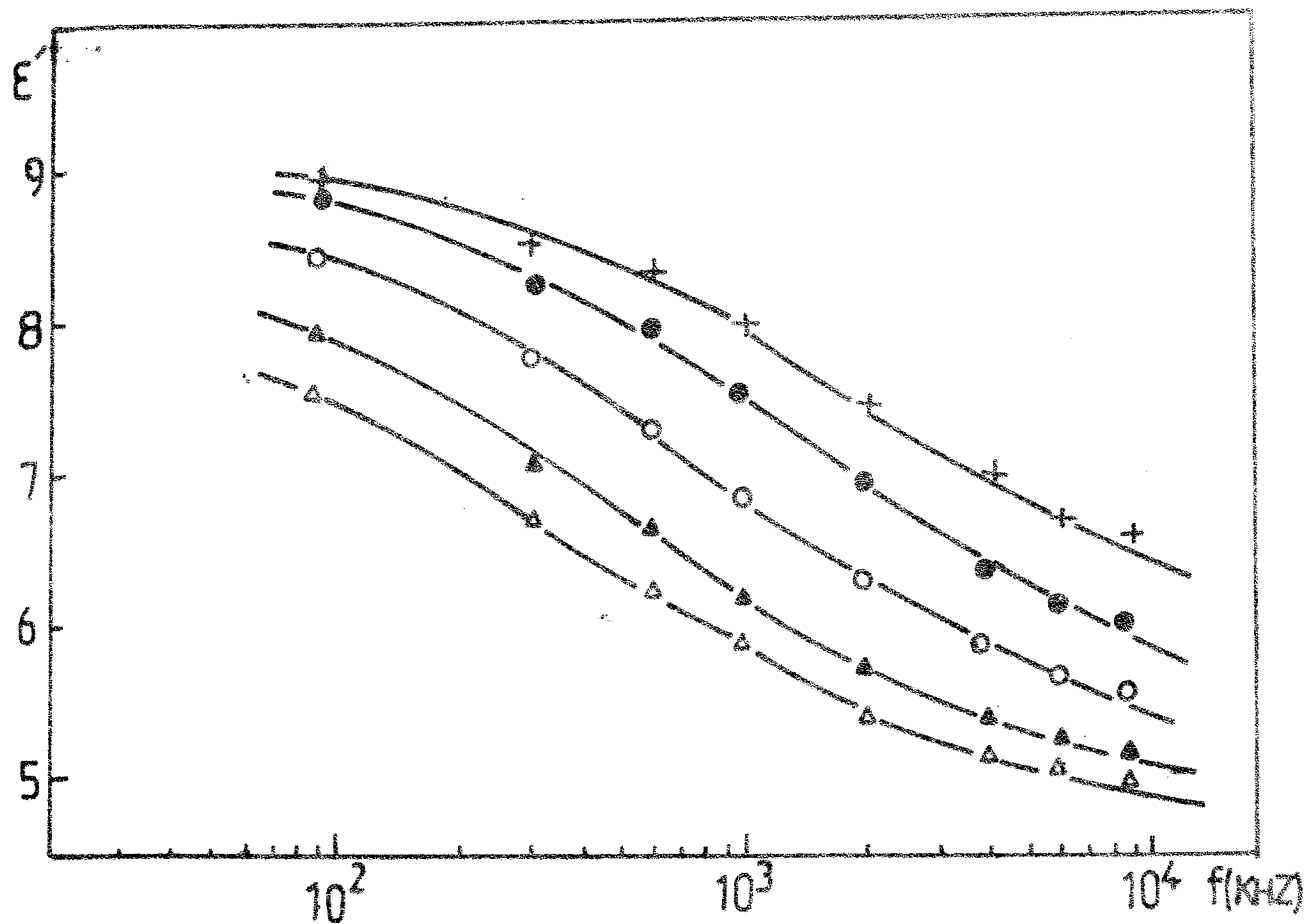


Fig.24: Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3) à  $T = 45^\circ\text{C}$ .  
 Courbes de dispersion et d'absorption  
 +: 100mn ●: 130mn ○: 150mn Δ: 170mn.



**Fig.25:** Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2) à  $T = 25^\circ\text{C}$ .  
 Courbes de dispersion et d'absorption  
 $+$ : 100mn  $\bullet$ : 150mn  $\circ$ : 200mn  $\blacktriangle$ : 250mn  $\triangle$ : 280mn.

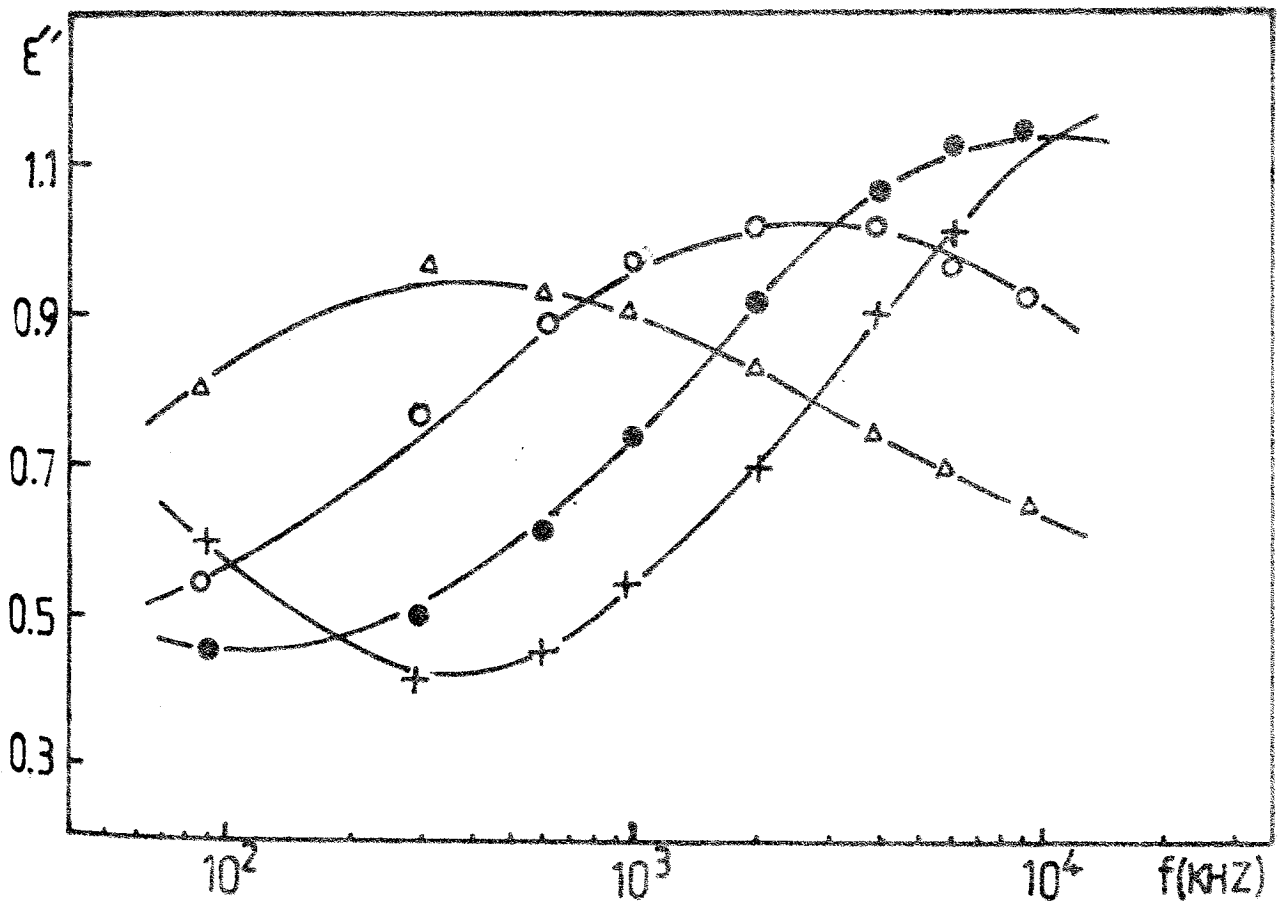
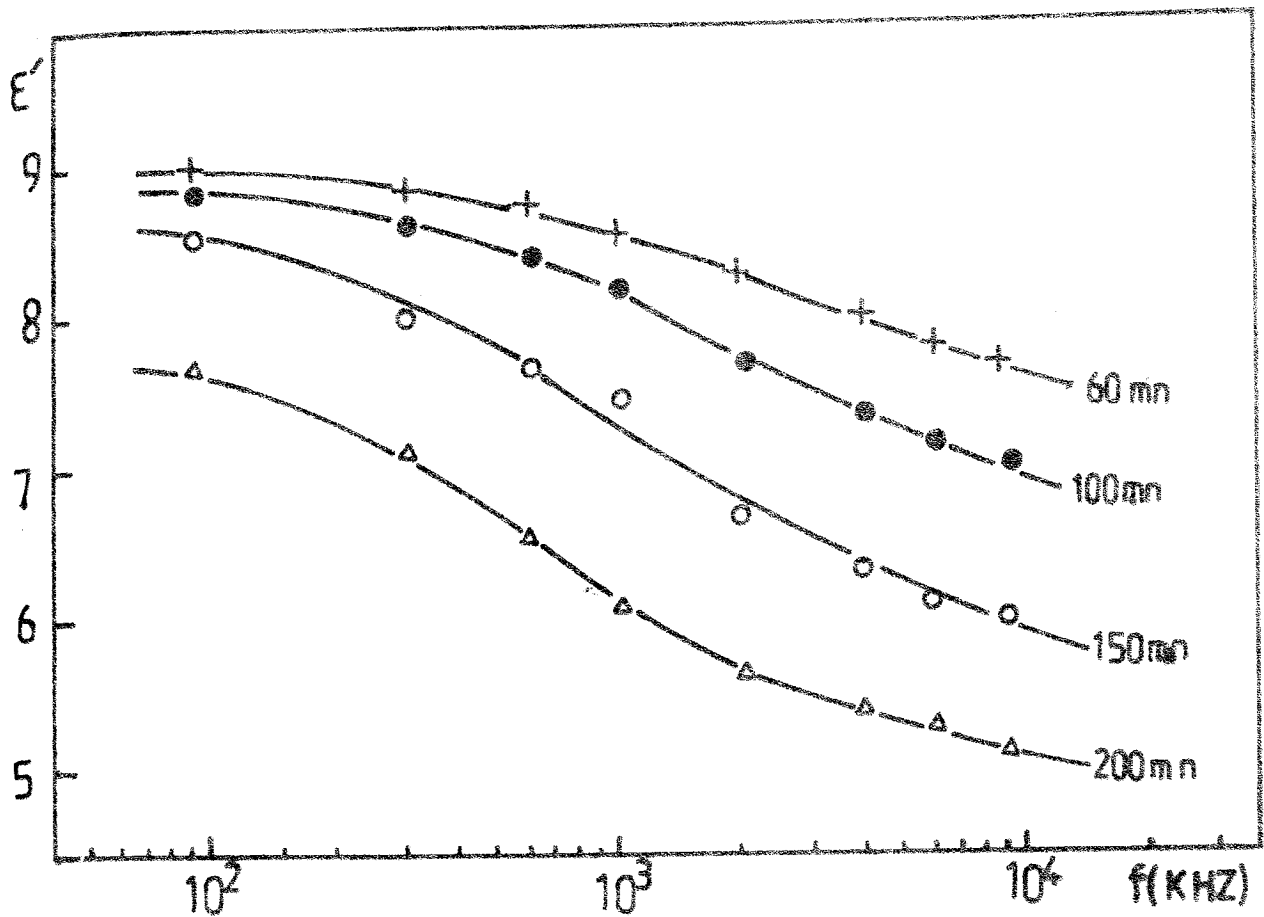


Fig.26: Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2) à  $T = 35^\circ\text{C}$ .  
 Courbes de dispersion et d'absorption  
 +: 60mn ●: 100mn ○: 150mn Δ: 200mn.

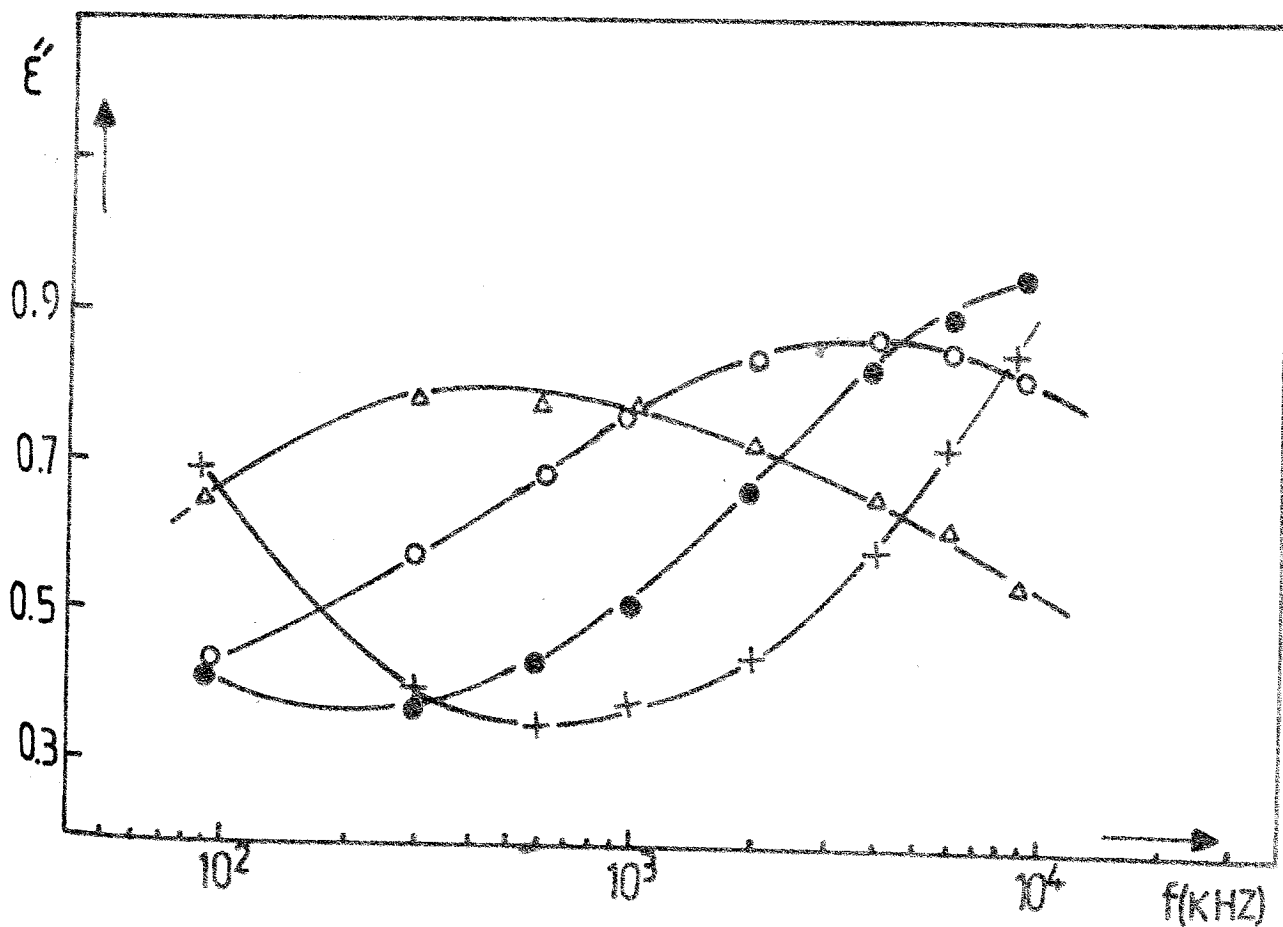
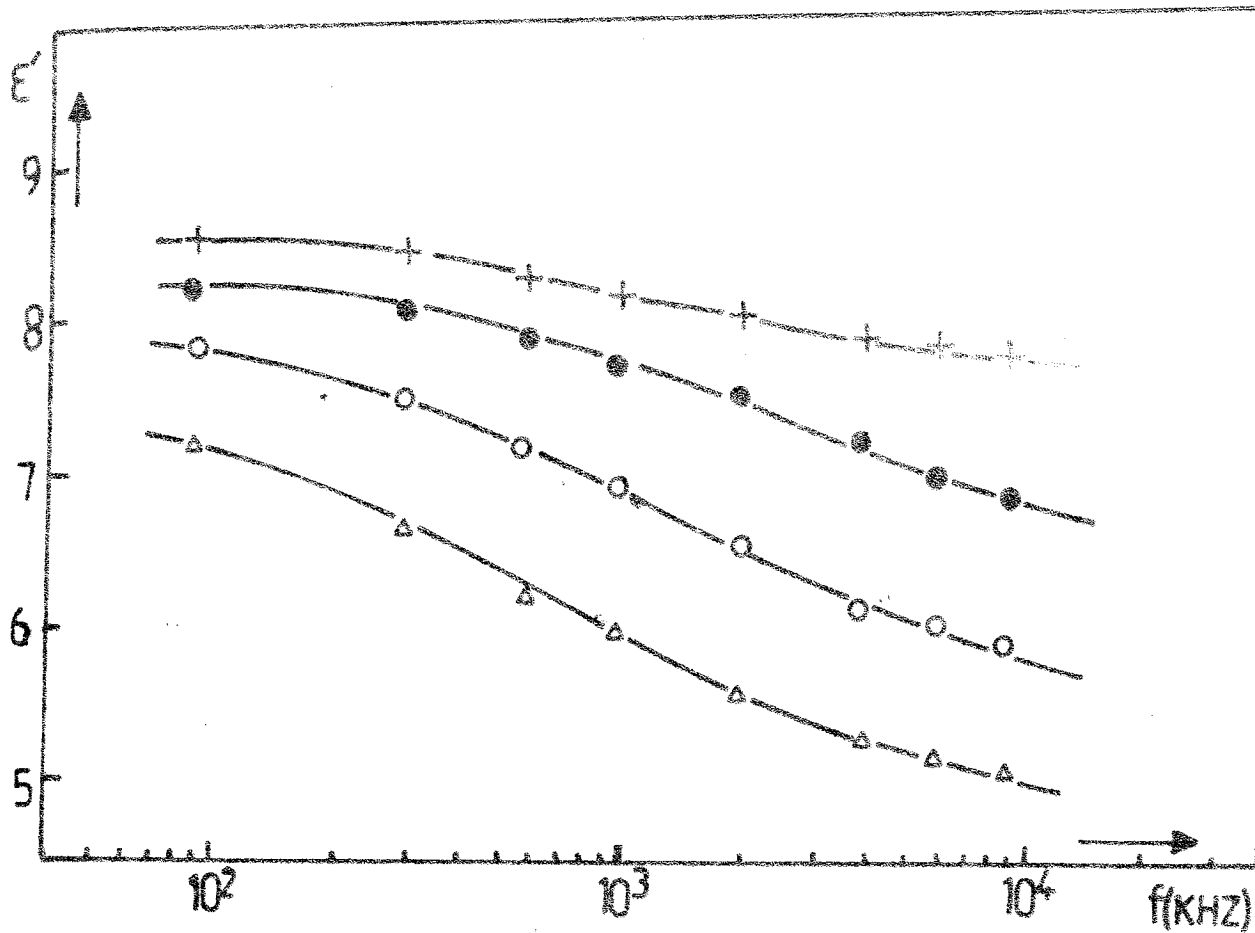
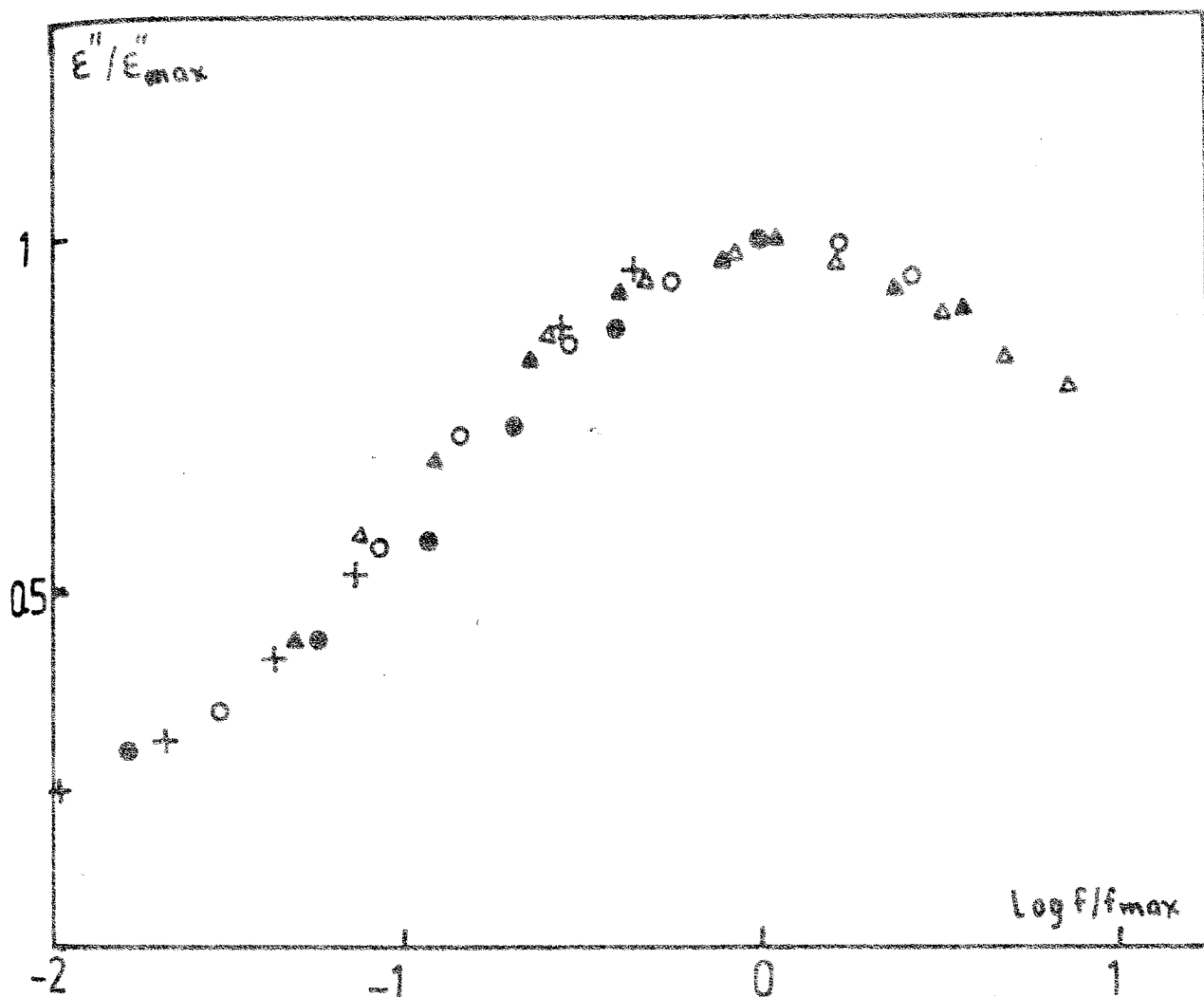


Fig. 27: Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2) à  $T = 45^\circ\text{C}$ .  
 Courbes de dispersion et d'absorption  
 $+$ : 60mn  $\bullet$ : 90mn  $\circ$ : 120mn  $\Delta$ : 150mn.



**Fig. 28:** Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3) à  $T = 25^\circ\text{C}$ .  
 Normalisation des Courbes fréquentielles de relaxation.  
 Chaque symbole correspond à un instant donnée de polymérisation.  
 +: 80mn    ●: 150mn    ○: 200mn    ▲: 250mn    △: 320mn.

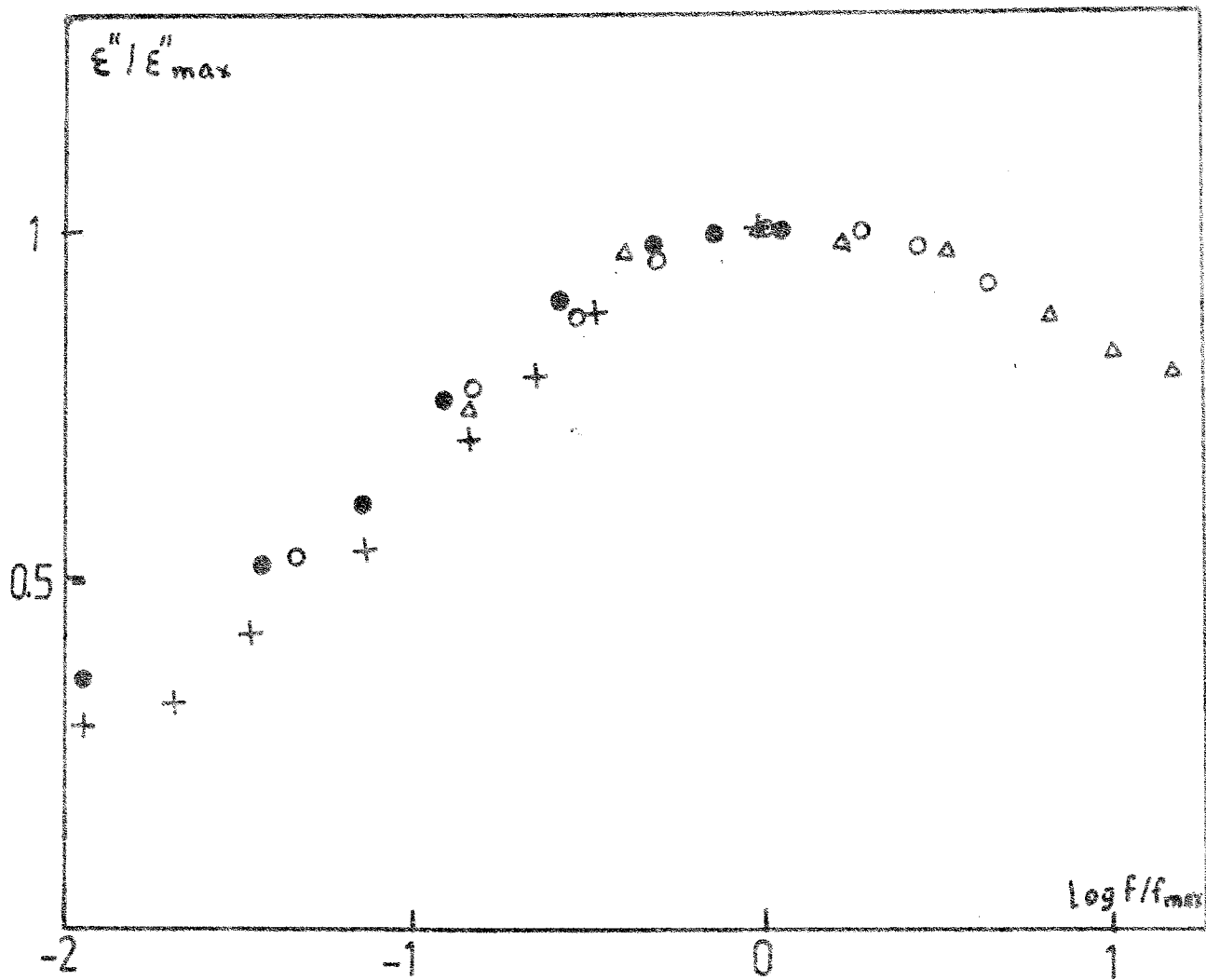


Fig. 29: Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3) à  $T = 45^{\circ}\text{C}$ .  
 Normalisation des Courbes fréquentielles de relaxation.  
 +: 100mn    ●: 130mn    ○: 150mn    Δ: 170mn.

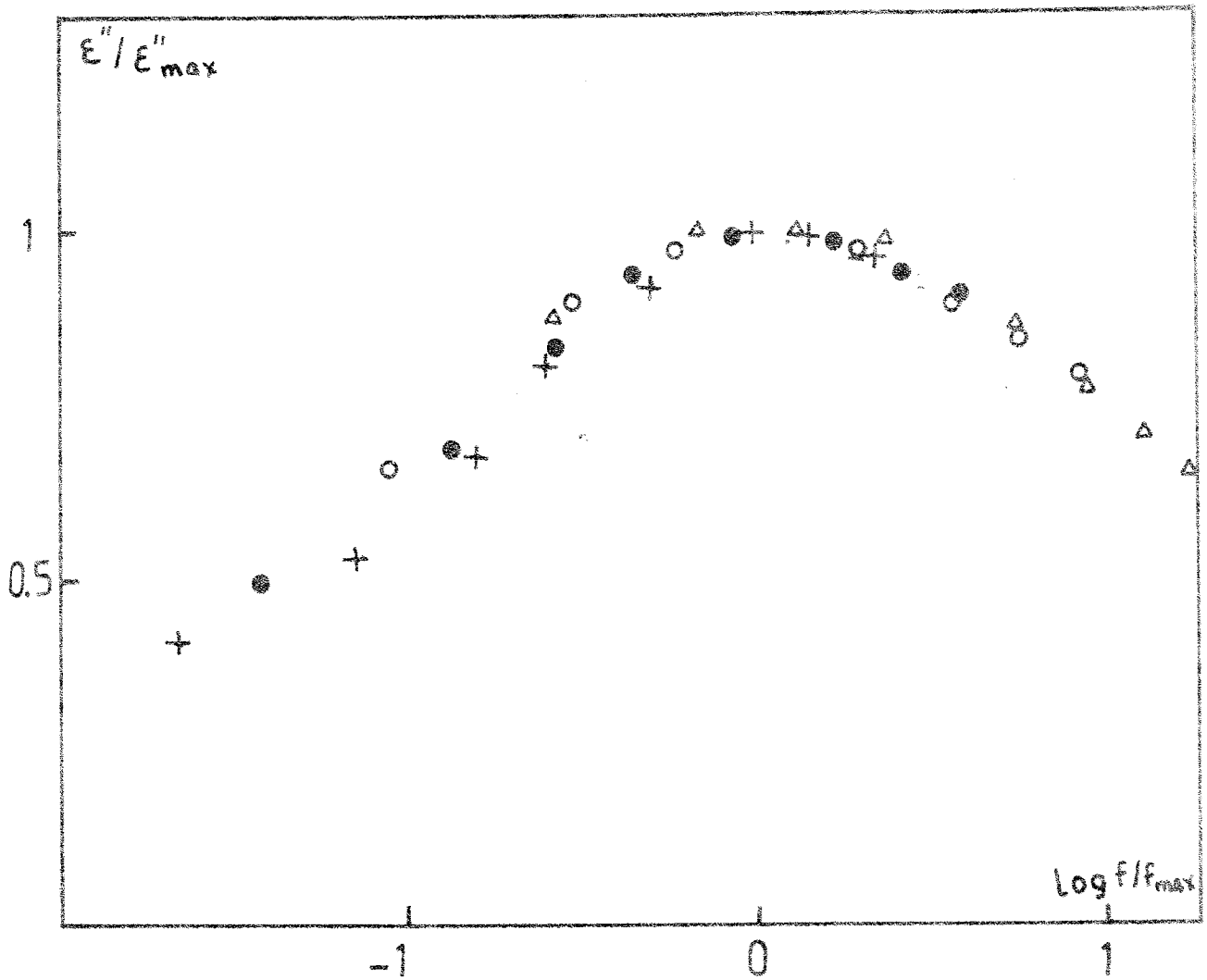


Fig.30: Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2) à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .  
 Normalisation des Courbes fréquentielles de relaxation.  
 +: 100mn    ●: 150mn    ○: 200mn    Δ: 250mn.

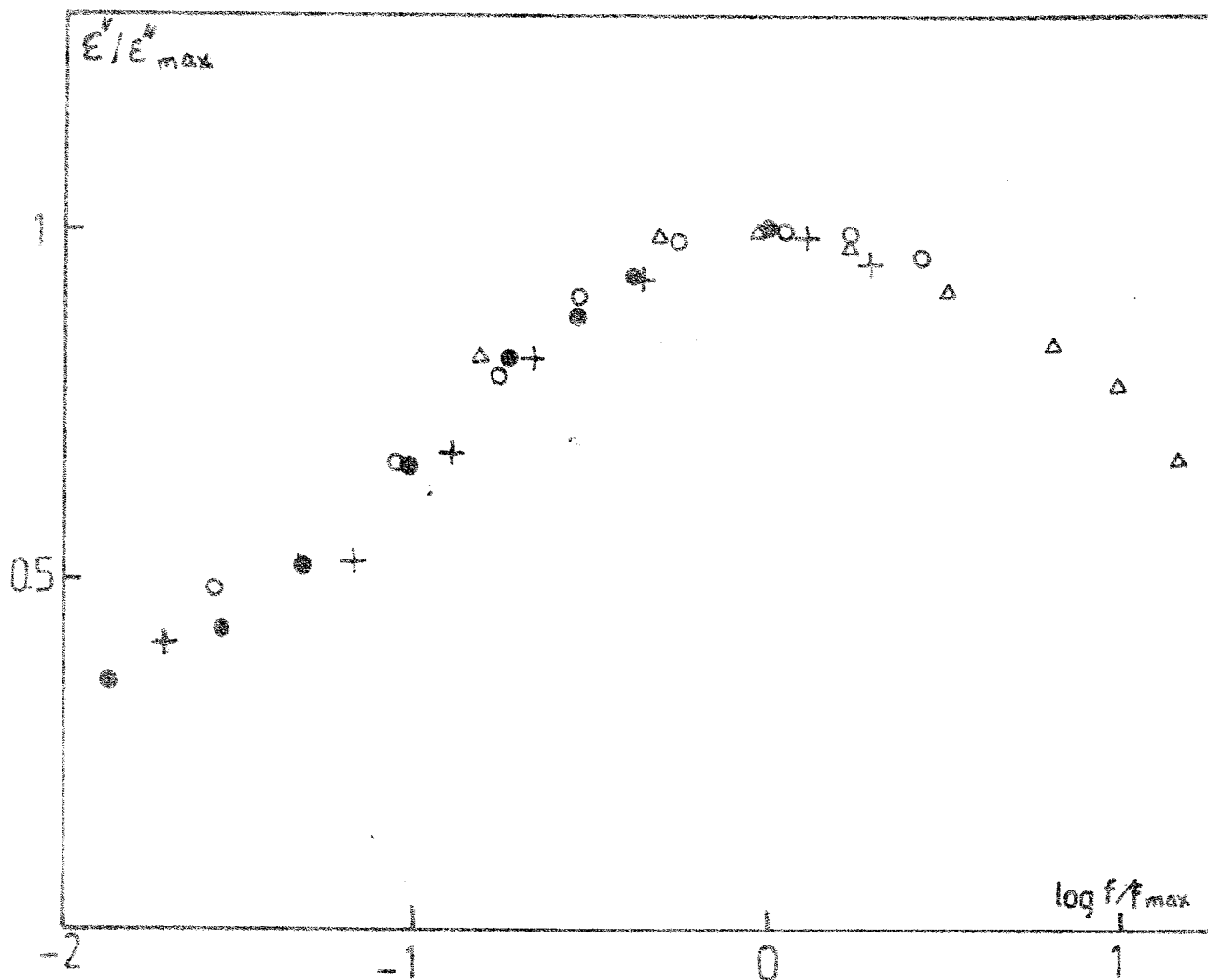


Fig.31: Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2) à T = 45°C.  
 Normalisation des Courbes fréquentielles de relaxation.  
 +: 60mn ●: 90mn ○: 120mn Δ: 150mn.

L'obtention d'une courbe maitresse pour chaque température du mélange montre que nous avons affaire à un même type de relaxation diélectrique tout au long de la réaction. Cette relaxation est cependant caractérisée par une distribution qui devient de plus en plus large quand la réaction est suffisamment avancée.

Alors que les courbes de variations temporelles à fréquence fixe  $\xi_f''(t)$  ont une forme symétrique par rapport à la variable temps, celles donnant à temps fixe les variations fréquentielles  $\xi_t''(f)$  sont asymétriques par rapport à la variable fréquence.

Le tableau n°5 où nous avons porté les différentes valeurs m et n des pentes montre bien l'asymétrie des courbes et ce, conformément aux prévisions de la loi de variation universelle établie par Jonscher.

Cette asymétrie est due à l'existence d'une certaine largeur de distribution plus au moins importante selon les valeurs précédentes des pentes des deux branches des courbes  $\xi_t''(f)$ .

T (°C)	m	n
25	0,50	0,30
35	0,53	0,20
45	0,44	0,25

Tableau n°5: Valeurs des pentes m et n à différentes températures. La proportion est de (2/3,1/3) de résine-durcisseur.

La distribution des temps de relaxation est également mise en évidence par la représentation de Cole et Cole de la permittivité relative complexe  $\epsilon^*$ .

Nous devons signaler auparavant en ce qui concerne nos essais de mesure que pour les différents cas envisagés de température et de proportion de mélange, les arcs de Cole et Cole ne commencent à se dessiner de façon claire que pour des temps dépassant la première heure du processus de polymérisation (Fig 32 à 37). Cela laisse supposer que dans les premiers moments, la réaction s'amorce de façon complexe. Cette étape est suivie d'une phase dans laquelle la réaction a lieu de façon plus homogène (tracés corrects des arcs de Cole et Cole).

Par ailleurs lorsque la réaction est suffisamment avancée, les arcs de Cole et Cole s'aplatissent et les points qui les déterminent sont obtenues à des fréquences de plus en plus basses. La dissipation dipolaire étudiée risque dans ce domaine de fréquences d'être perturbée par l'apparition d'une ou plusieurs autres zones de relaxation due à d'autres groupements. La valeur de la pente de la branche droite de  $\epsilon_t''(f)$  "n" peut correspondre à un début de superposition de zone entraînant la dissymétrie observée.

La dissymétrie des pertes proviendrait de l'apport d'unités mobiles de dimensions inférieures à celles qui, à un instant donné de la réaction, donnent le maximum de perte (sommet de  $\epsilon_t''(f)$ ).

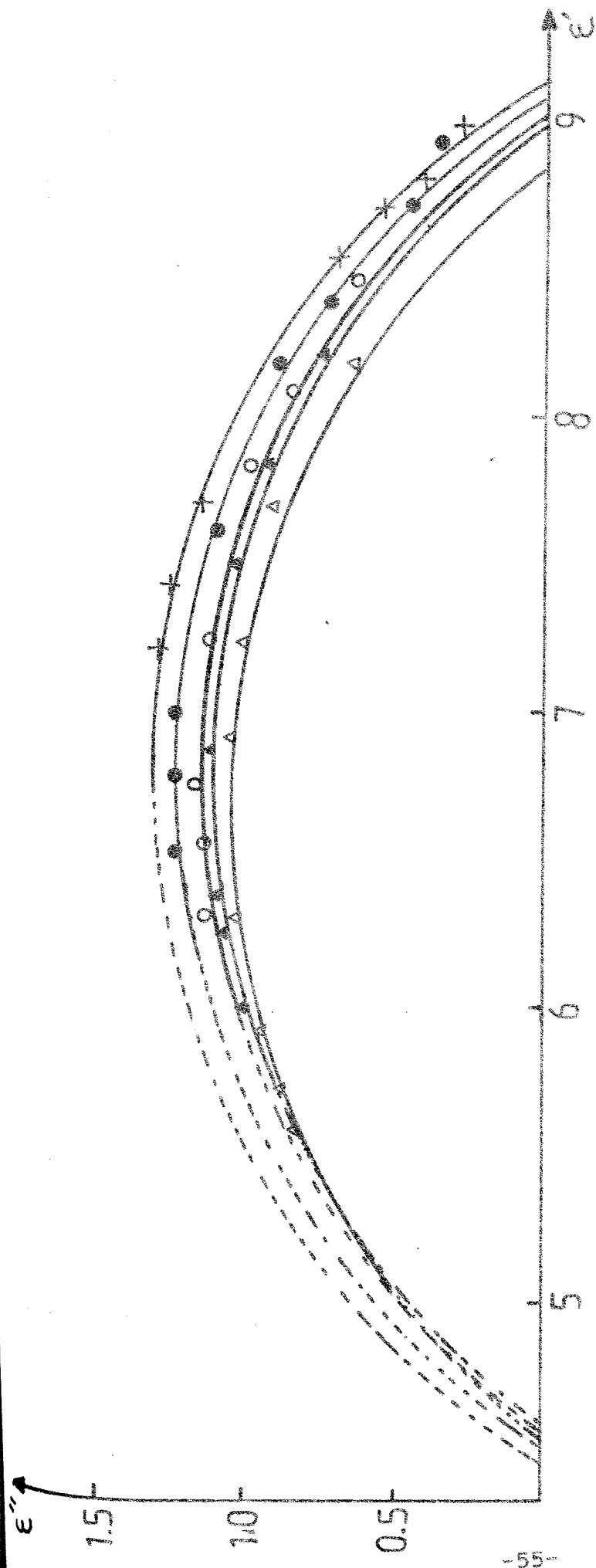
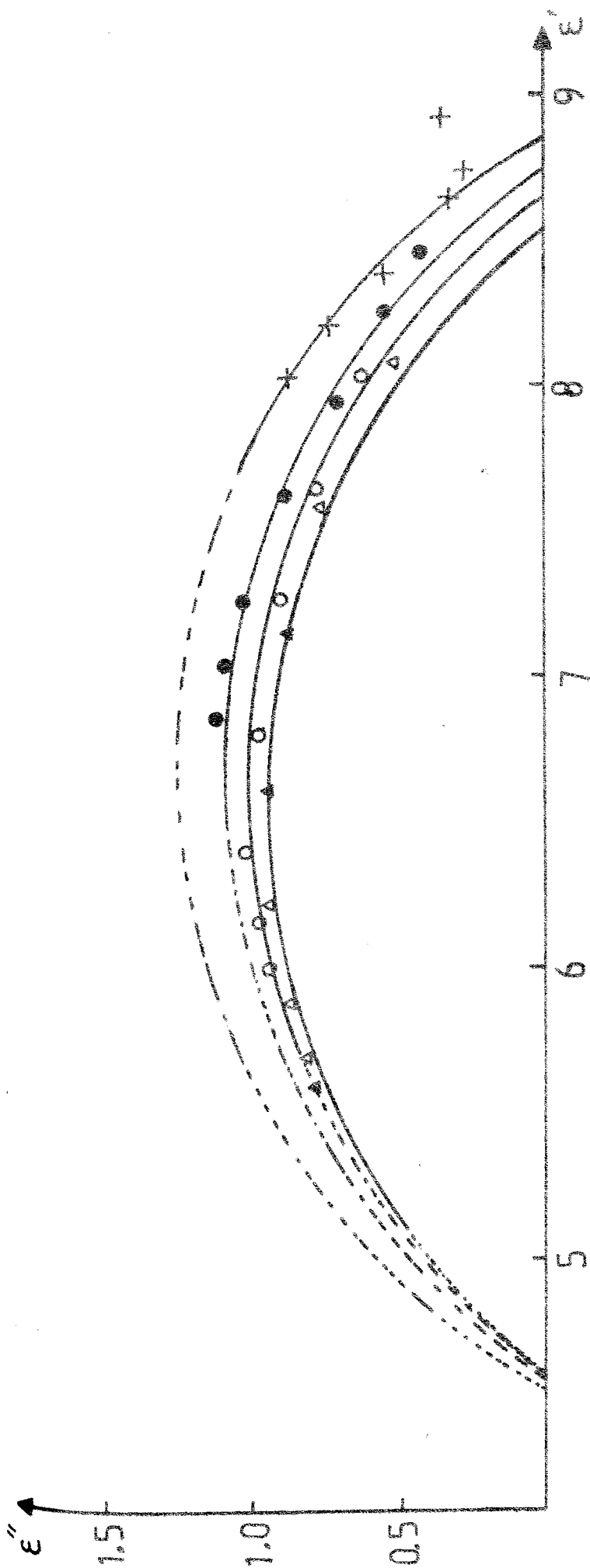


Fig. 32: Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3) à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .  
 Evolution du diagramme de Cole et Cole en fonction du  
 temps de polymérisation.  
 +: 80mn ●: 150mn ○: 200mn Δ: 320mn.

+ ● ○ Δ



**Fig. 33:** Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3) à  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .  
 Evolution du diagramme de Cole et Cole en fonction du  
 temps de polymérisation.  
 +: 70mn ●: 150mn ○: 200mn Δ: 230mn.

+  
 ●  
 ○  
 Δ

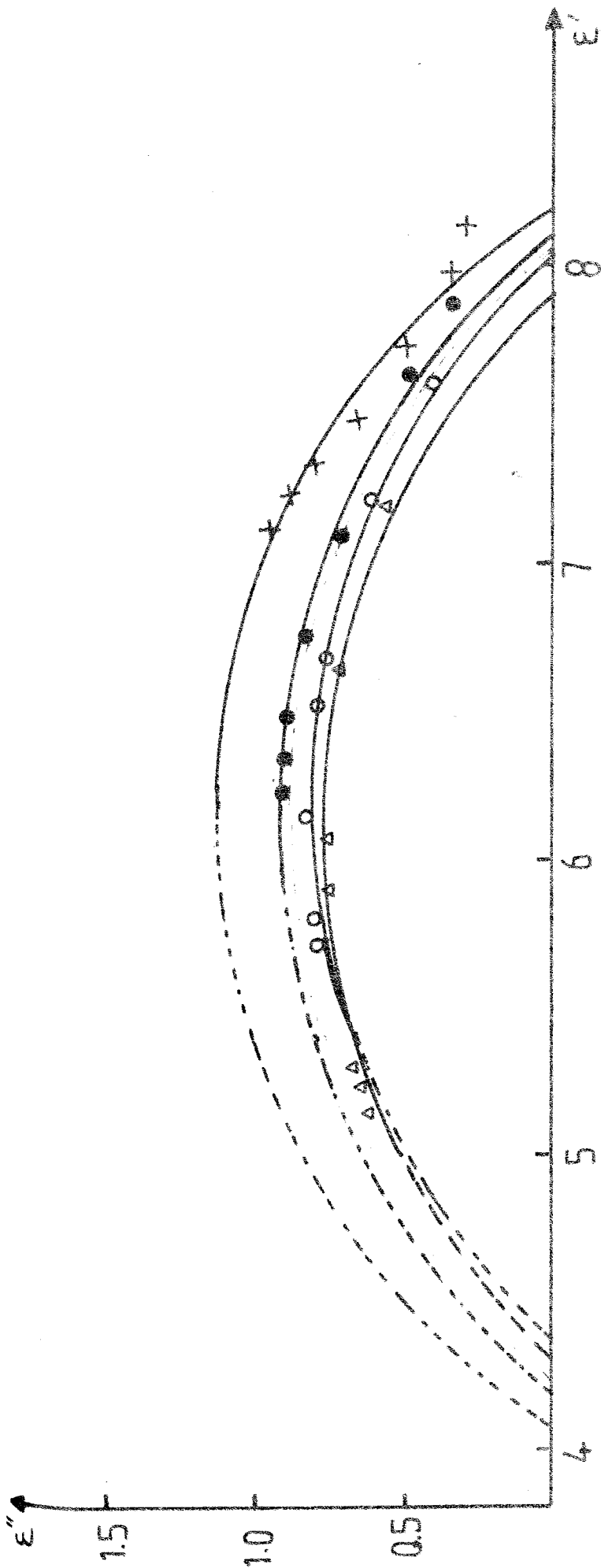


Fig. 34: Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3) à  $T = 45^{\circ}\text{C}$ .  
 Evolution du diagramme de Cole et Cole en fonction du  
 temps de polymérisation.  
 +: 100mn ●: 130mn ○: 150mn Δ: 170mn.

● ○  
 Δ ○

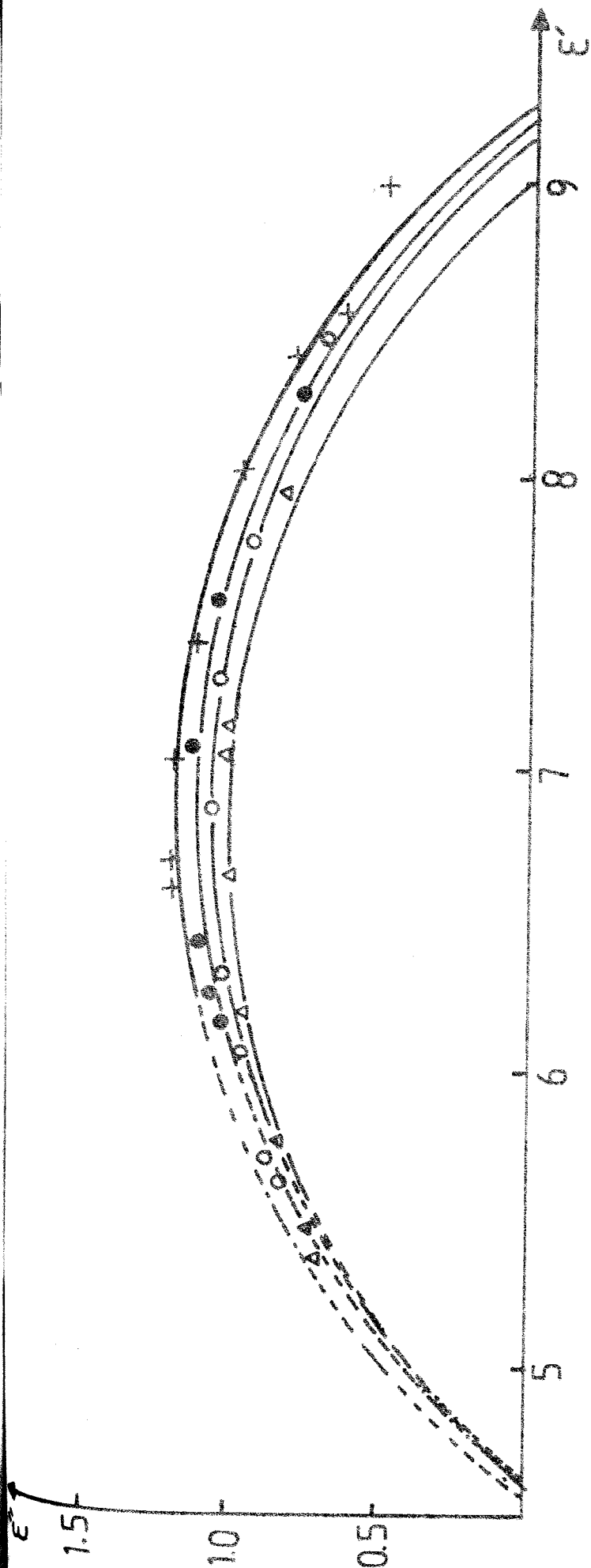
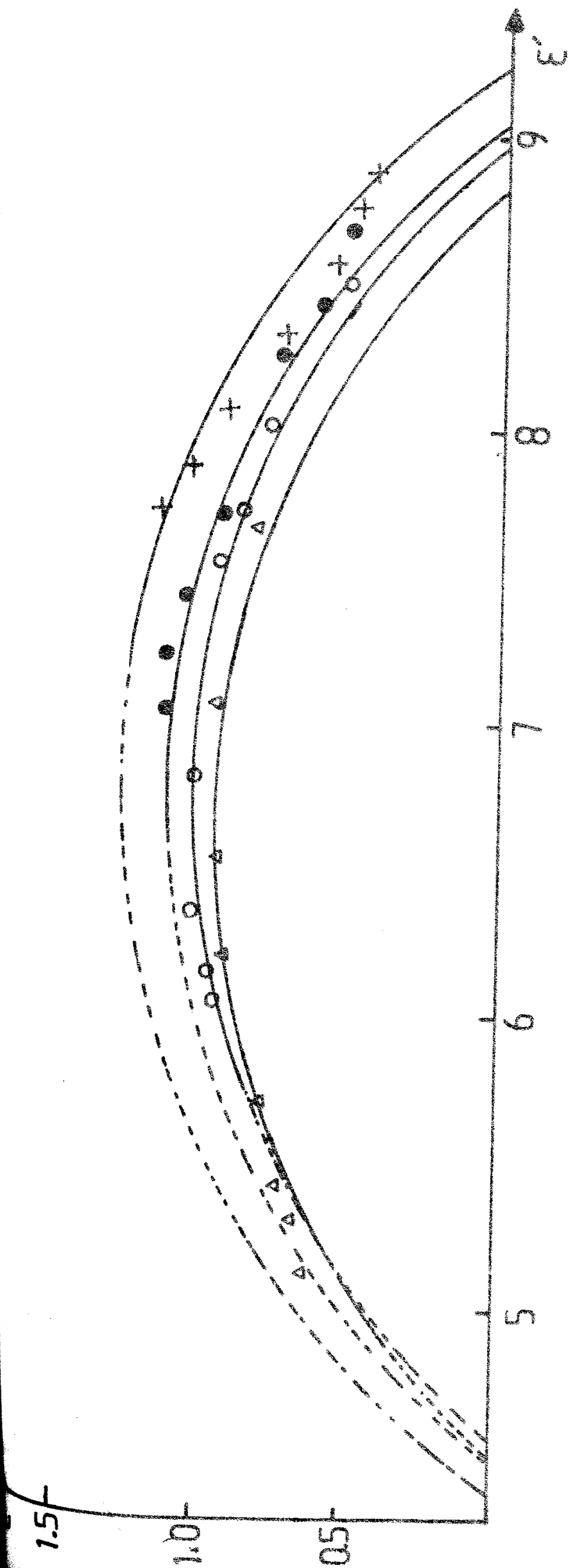


Fig. 35: Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2) à  $T = 25^\circ\text{C}$ .  
 Evolution du diagramme de Cole et Cole en fonction du  
 temps de polymérisation.  
 $+$ : 100mn  $\bullet$ : 150mn  $\circ$ : 200mn  $\Delta$ : 250mn.

$+$   
 $\bullet$   
 $\Delta$   
 $\circ$



**Fig. 36:** Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2) à  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .  
 Evolution du diagramme de Cole et Cole en fonction du  
 temps de polymérisation.  
 +: 60mn ●: 100mn O: 150mn Δ: 200mn.

+  
●  
O  
Δ

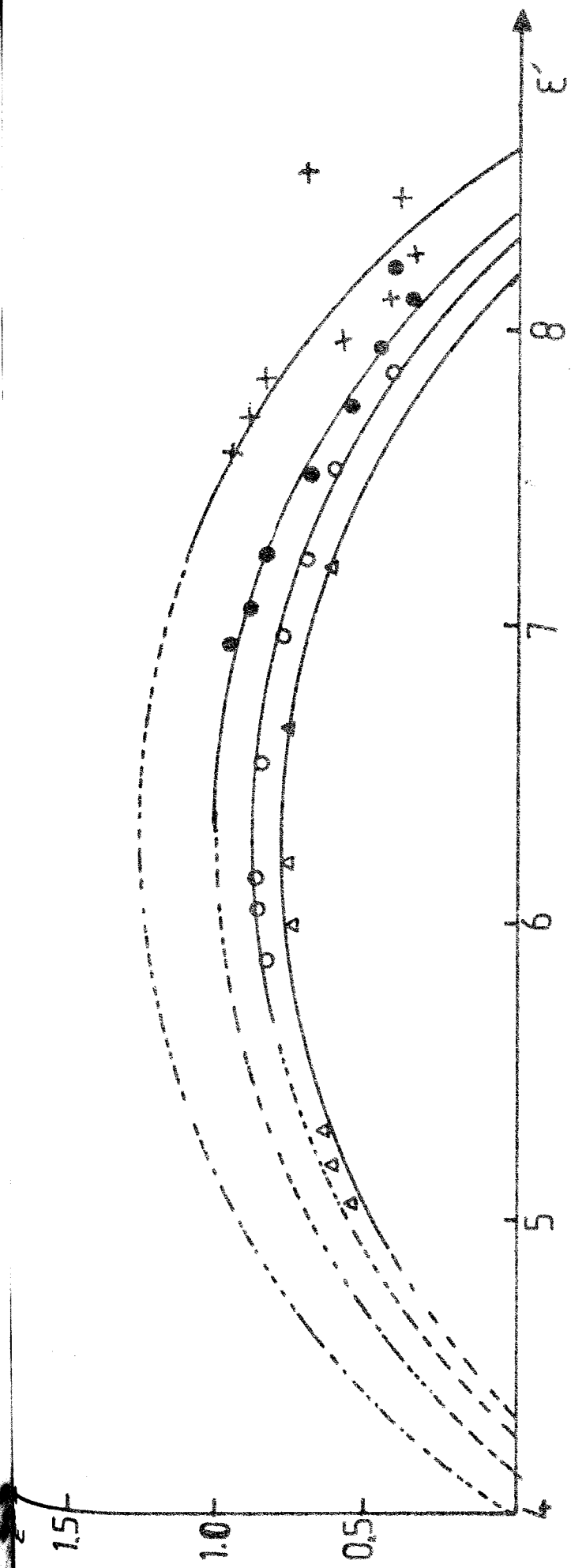


Fig. 37: Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2) à  $T = 45^{\circ}\text{C}$ .  
 Evolution du diagramme de Cole et Cole en fonction du  
 temps de polymérisation.  
 +: 60mn ●: 90mn O: 120mn Δ: 150mn.

+  
●  
O  
Δ

Après avoir tracé les séries d'arcs de Cole et Cole correspondant à différents moments de la réaction, nous avons déduit les valeurs caractéristiques figurant dans les tableaux 6, 7, 8 et 9, 10, 11.

t (mn)	$\epsilon_s$	$\epsilon_\infty$	h	$f_r$ (MHz)	$\tau_m$ (ns)	$\epsilon''_{max}$	$10^3 N \mu^2 (C^2/m)$
80	9,18	4,42	0,37	14,00	11,4	1,30	9,40
150	9,12	4,50	0,40	5,10	31,4	1,23	8,90
200	9,07	4,55	0,4	3,40	46,5	1,16	8,60
250	9	4,57	0,41	2,50	63,4	1,12	8,40
320	8,86	4,53	0,42	1,25	128,3	1,06	8,35

Tableau n°6: Mélange résine-durcisseur (2/3,1/3) à T = 25°C. Variation des paramètres diélectriques obtenus en fonction du temps de polymérisation.

t (mn)	$\epsilon_s$	$\epsilon_\infty$	h	$f_r$ (MHz)	$\tau_m$ (ns)	$\epsilon''_{max}$	$10^3 N \mu^2 (C^2/m)$
70	8,86	4,54	0,33	28,5	5,6	1,24	8,60
150	8,74	4,56	0,39	9,5	16,7	1,1	8,30
200	8,64	4,62	0,41	3,0	53,0	1,0	7,90
230	8,52	4,66	0,44	1,45	110,5	0,92	7,75

Tableau n°7: Mélange résine-durcisseur (2/3,1/3) à T = 35°C. Variation des paramètres diélectriques obtenus en fonction du temps de polymérisation.

t (mn)	$\epsilon_s$	$\epsilon_\infty$	h	$f_r$ (MHz)	$\tau_m$ (ns)	$\epsilon''$ max	$10^{-3} \frac{C}{m}$
100	8,02	4,08	0,4	27,2	5,8	1,1	9,70
130	8,06	4,2	0,47	8,38	18,90	0,89	8,85
150	8,01	4,35	0,5	2,0	79,6	0,8	8,06
170	7,87	4,3	0,5	0,6	265,0	0,76	7,90

Tableau n°8: Mélange résine-durcisseur (2/3,1/3) à T = 45°C. Variation des paramètres diélectriques obtenus en fonction du temps de polymérisation.

t (mn)	$\epsilon_s$	$\epsilon_\infty$	h	$f_r$ (MHz)	$\tau_m$ (ns)	$\epsilon''$ max	$10^{-3} \frac{C}{m}$
100	9,26	4,54	0,42	4,62	34,5	1,18	9,0
150	9,22	4,62	0,43	2	79,6	1,12	8,6
200	9,14	4,65	0,44	1,07	148,7	1,05	8,35
250	9,03	4,61	0,46	0,43	370,0	1,02	8,30

Tableau n°9: Mélange résine-durcisseur (1/2,1/2) à T = 25°C. Variation des paramètres diélectriques obtenus en fonction du temps de polymérisation.

t (mn)	$\epsilon_s$	$\epsilon_\infty$	h	$f_r$ (MHz)	$\tau_m$ (ns)	$\epsilon''$ max	$10^{-3} \frac{C}{m}$
60	9,22	4,38	0,4	25,4	6,50	1,27	9,95
100	9,06	4,42	0,42	9,0	17,9	1,13	9,45
150	4,98	4,52	0,44	2,6	61,2	1,02	8,90
200	8,83	4,47	0,48	0,42	383,0	0,96	8,40

Tableau n°10: Mélange résine-durcisseur (1/2,1/2) à T = 35°C. Variation des paramètres diélectriques obtenus en fonction du temps de polymérisation.

t (mn)	$\epsilon_s$	$\epsilon_\infty$	h	$f_r$ (MHz)	$\tau_m$ (ns)	$\epsilon''_{\max}$	$10^{33} N_M^2$ (C/m)
60	8,62	3,96	0,36	60,2	2,65	1,27	11,25
90	8,38	4,12	0,43	21,2	7,0	1,02	9,90
120	8,28	4,16	0,47	5,5	48,1	0,85	9,50
150	8,18	4,3	0,5	0,6	265,0	0,79	8,60

Tableau n°11: Mélange résine-durcisseur (1/2,1/2) à T = 45°C. Variation des paramètres diélectriques obtenus en fonction du temps de polymérisation.

La valeur statique  $\epsilon_s$  de la permittivité diminue au cours du temps alors que la valeur à haute fréquence  $\epsilon_\infty$  augmente légèrement. L'augmentation du paramètre de distribution h, traduit un étalement des temps de relaxation (aplatissement des arcs de Cole et Cole). La diminution de  $\epsilon_s$  et de  $\epsilon''_{\max}$  peut être liée à la diminution du nombre des groupements époxydes dans le mélange. La légère augmentation de  $\epsilon_\infty$  peut être due comme nous l'avons dit plus haut, à l'apparition d'un début de seconde zone qui vient se superposer à celle due aux groupements époxydes.

L'évaluation des zones de relaxation par l'intermédiaire des paramètres  $\epsilon_s$ ,  $\epsilon_\infty$  et  $\epsilon''_{\max}$  est également caractérisée par la fréquence de relaxation, fréquence à laquelle on observe le maximum de  $\epsilon''_t(f)$ .

### III.3.3 Etude du temps de relaxation moyen pendant la phase visqueuse du mélange.

Nous avons représenté sur les figures 38 et 39 la variation logarithmique du temps de relaxation moyen en fonction du temps t et pour différentes températures de polymérisation T.

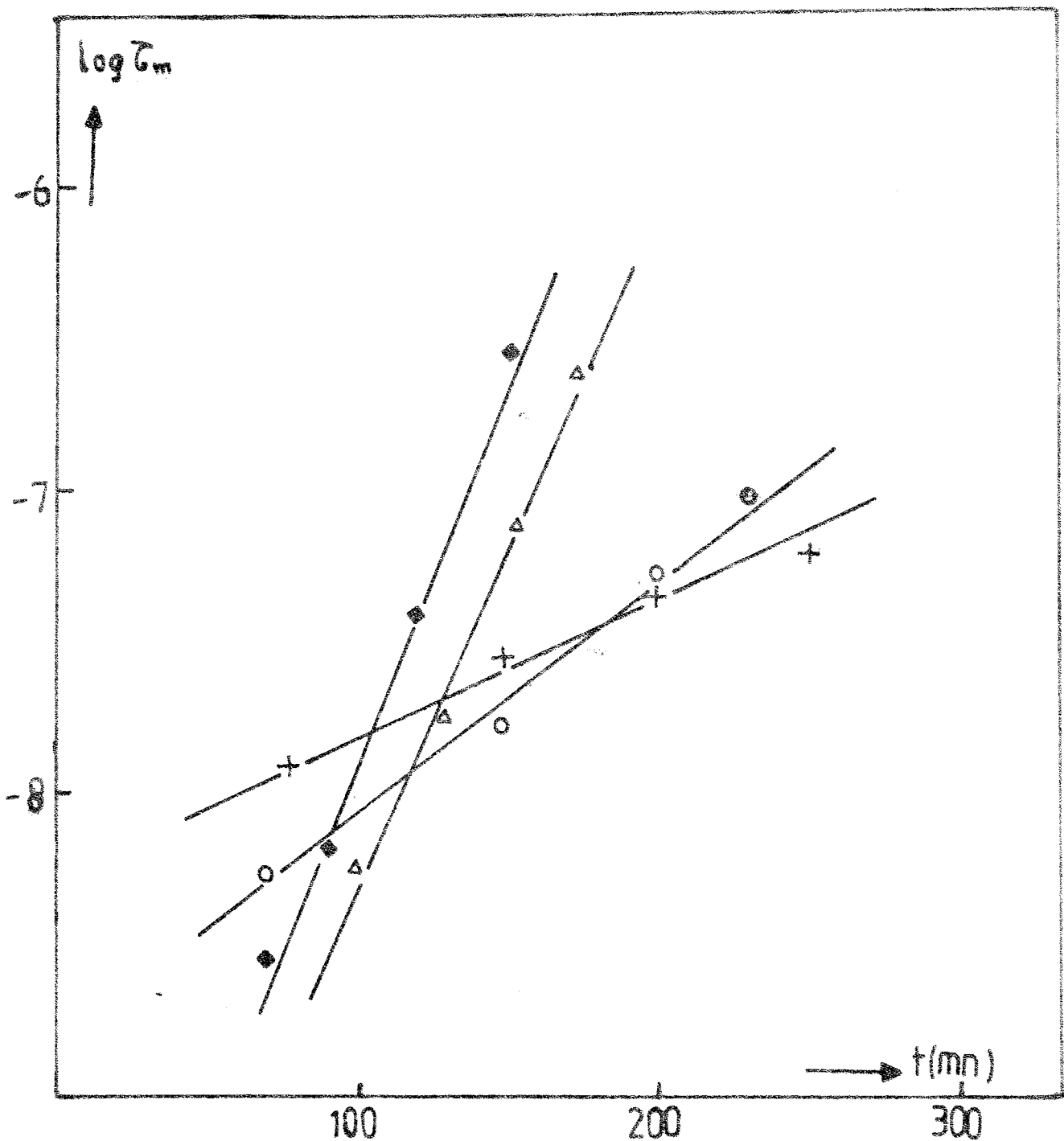


Fig.38: Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3) Variation du logarithme du temps de relaxation moyen en fonction du temps de polymérisation et à différentes températures.  
 + : 25°C    O:35°C    Δ:45°C.    ◆:50°C

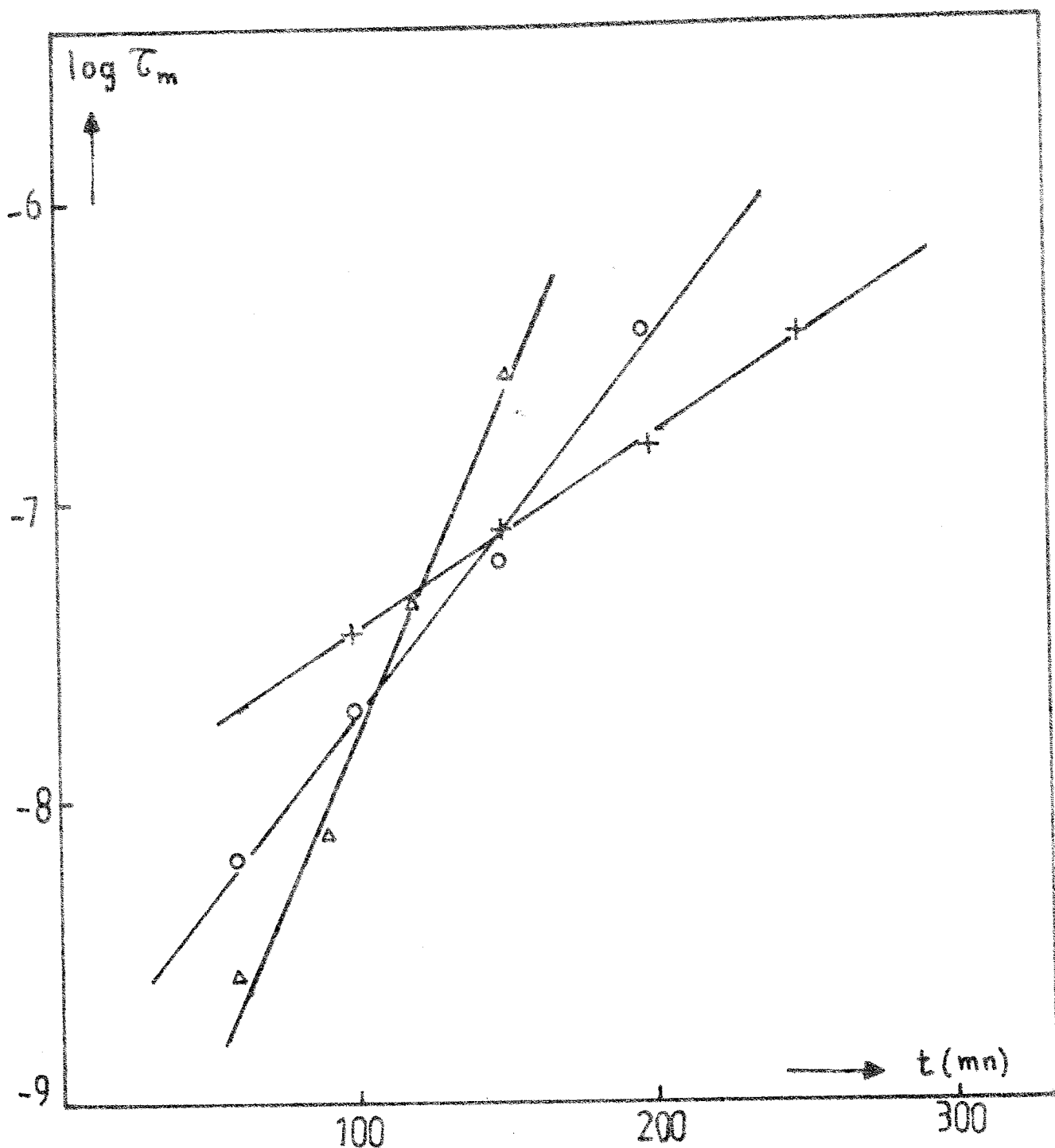


Fig. 39: Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2) Variation du logarithme du temps de relaxation moyen en fonction du temps de polymérisation à différentes températures.  
 + : 25°C      O : 35°C      Δ : 45°C.

Les droites obtenues signifient que le temps de relaxation varie exponentiellement avec le temps et l'on peut écrire:

$$\tau_m = \tau_0 e^{\alpha t} \quad (47)$$

Ecrite sous cette forme l'expression précédente permet, en utilisant les droites de variations précédentes, de donner les valeurs des grandeurs  $\alpha$  et  $\tau_0$  en fonction de la température (tableau n°12).

Lorsque la viscosité du mélange augmente, nous avons vu que les unités "mobiles" se trouvent gênées de plus en plus dans leur mouvement; il s'ensuit alors une augmentation du temps de relaxation moyen  $\tau_m$ .

Des études antérieures [15], [19], [22] ont montré que la viscosité et le temps de relaxation suivent une loi de variation tout à fait comparable au cours du temps et l'on peut donc écrire:

$$\eta = \eta_0 e^{\alpha t} \quad (48)$$

T(°C)	$10^3 \alpha$ (mn <sup>-1</sup> )	$\tau_0$ (ns)
25	4,67	5,25
35	7,6	1,45
45	23,5	0,035

a/

T(°C)	$10^3 \alpha$ (mn <sup>-1</sup> )	$\tau_0$ (ns)
25	6,4	8,5
35	12,1	1,09
45	30	0,1

b/

**Tableau n°12:** Valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine déduites de la figure 38 et 39.

- a) Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3)
- b) Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2)

Aussi la détermination du paramètre diélectrique qui est le temps relaxation permet-elle de remonter au paramètre mécanique qui est la viscosité du mélange. Ce résultat est très important car à l'aide de simple mesure électrique de la permittivité on peut avoir une assez bonne estimation de l'évolution de la viscosité tout au long de la réaction. Les valeurs données dans le tableau précédent montrent que pour un même mélange, l'exposant augmente avec la température du mélange; la viscosité du milieu a un taux de croissance plus important quand la température augmente. Ceci est en accord avec la propriété du mélange dit "thermodurcissable" c'est à dire qui durcit plus vite à haute température. On peut par conséquent établir de façon qualitative une corrélation entre l'exposant  $\alpha(T)$  et la cinétique de réaction.

En outre pour une même température de polymérisation l'exposant  $\alpha$  augmente avec la proportion du durcisseur. Ce dernier résultat peut s'expliquer par le fait que la présence d'un plus grand nombre de groupements fonctionnels de l'agent de réticulation, provoque une réaction plus "rapide" avec les groupements époxydes; d'où une cinétique plus élevée.

Cependant comme nous l'avons vu plus haut, quand la réaction est suffisamment avancée, les droites donnant la variation de  $\log \tau_m$  en fonction du temps ne peuvent plus être extrapolées vers les longues durées car le temps de relaxation lui même devient difficile à déterminer notamment lorsque le mélange tend à atteindre son point de gel.

### III.3-4 Variation de la quantité $N\mu^2$ et cinétique de réaction.

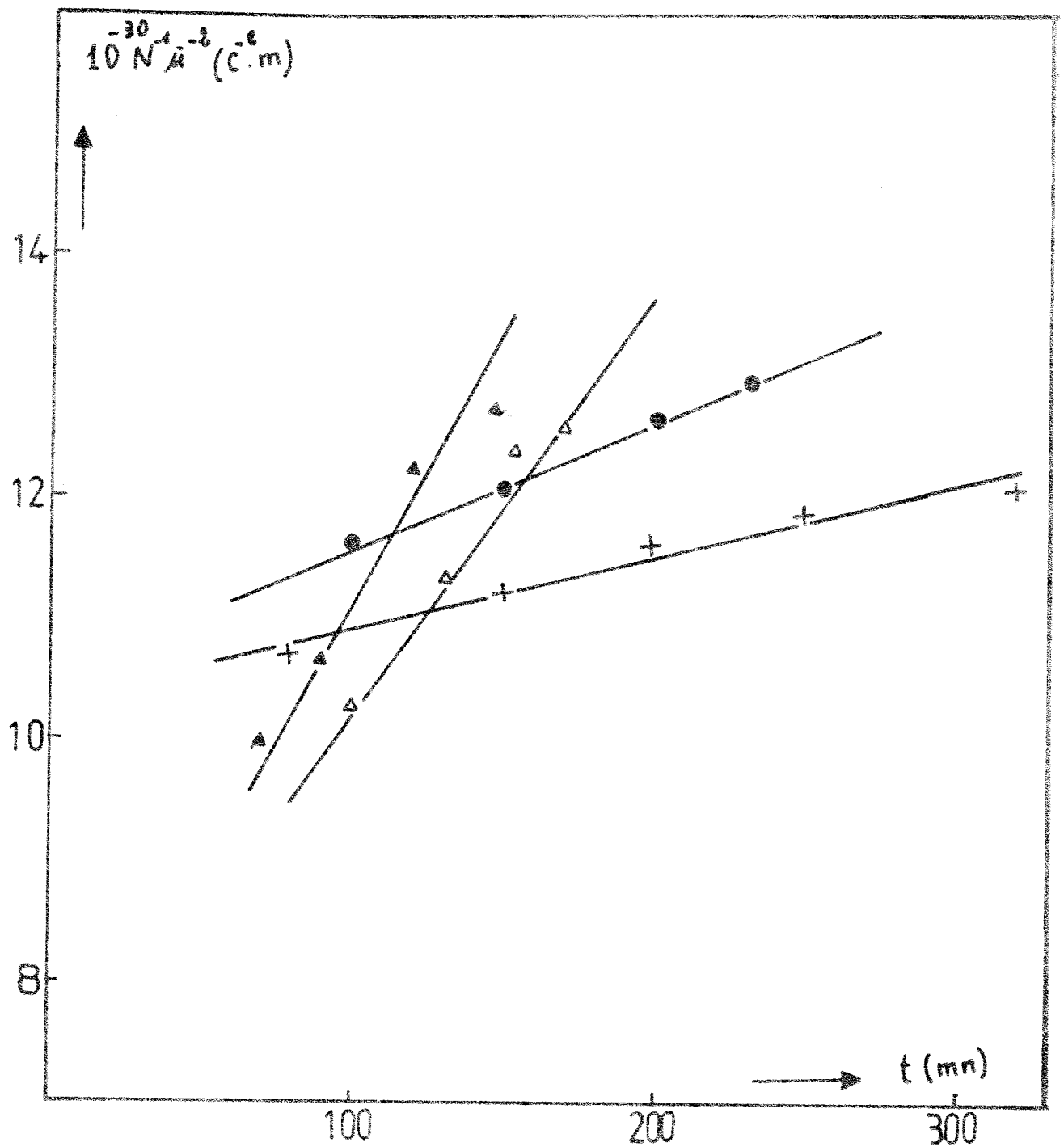
La quantité  $N\mu^2$  est donnée par la relation d'Onsager en fonction de la température T et les valeurs de la permittivité  $\epsilon_s$  et  $\epsilon_\infty$  relativement à très basse et très haute fréquence.

Les figures 40 et 41 montrent que l'inverse de cette quantité varie linéairement avec le temps, la température étant considérée comme paramètre.

En nous basant toujours sur l'hypothèse que la relaxation observée concerne principalement les groupements époxydes contenus dans le mélange, la quantité  $N\mu^2$  correspond alors aux mêmes groupements dont le nombre par unité de volume est N et dont le moment dipolaire moyen est  $\bar{\mu}$ .

La variation de  $N\mu^2$  donne par conséquent en traçant son inverse en fonction du temps, un aspect qualitatif de la cinétique de réaction de polymérisation. En effet si l'on admet que le moment dipolaire  $\bar{\mu}$  reste constant ou varie faiblement pendant la phase visqueuse du mélange, la variation linéaire de  $1/N$  en fonction du temps signifierait simplement que la réaction est du deuxième ordre [18], [23].

Par ailleurs nous remarquons que les pentes des droites de variations  $1/N\mu^2$  augmentent avec la température. Cela montre d'une part que la diminution de  $N\mu^2$  au cours de la réaction de polymérisation est due à la disparition plus rapide des groupements époxydes  $\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{CH}}$  réagissant avec les groupements fonctionnels du durcisseur et que d'autre part la largeur de dispersion donnée par la différence  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$  diminue du fait qu'elle soit liée par la relation d'Onsager à la quantité polaire  $N\mu^2$ .



**Fig.40:** Mélange résine-durcisseur (2/3, 1/3) Variation de la quantité  $1/N \mu^2$  en fonction du temps de polymérisation à différentes températures.  
 + : 25°C    ● : 35°C    Δ : 45°C    ▲ : 50°C.

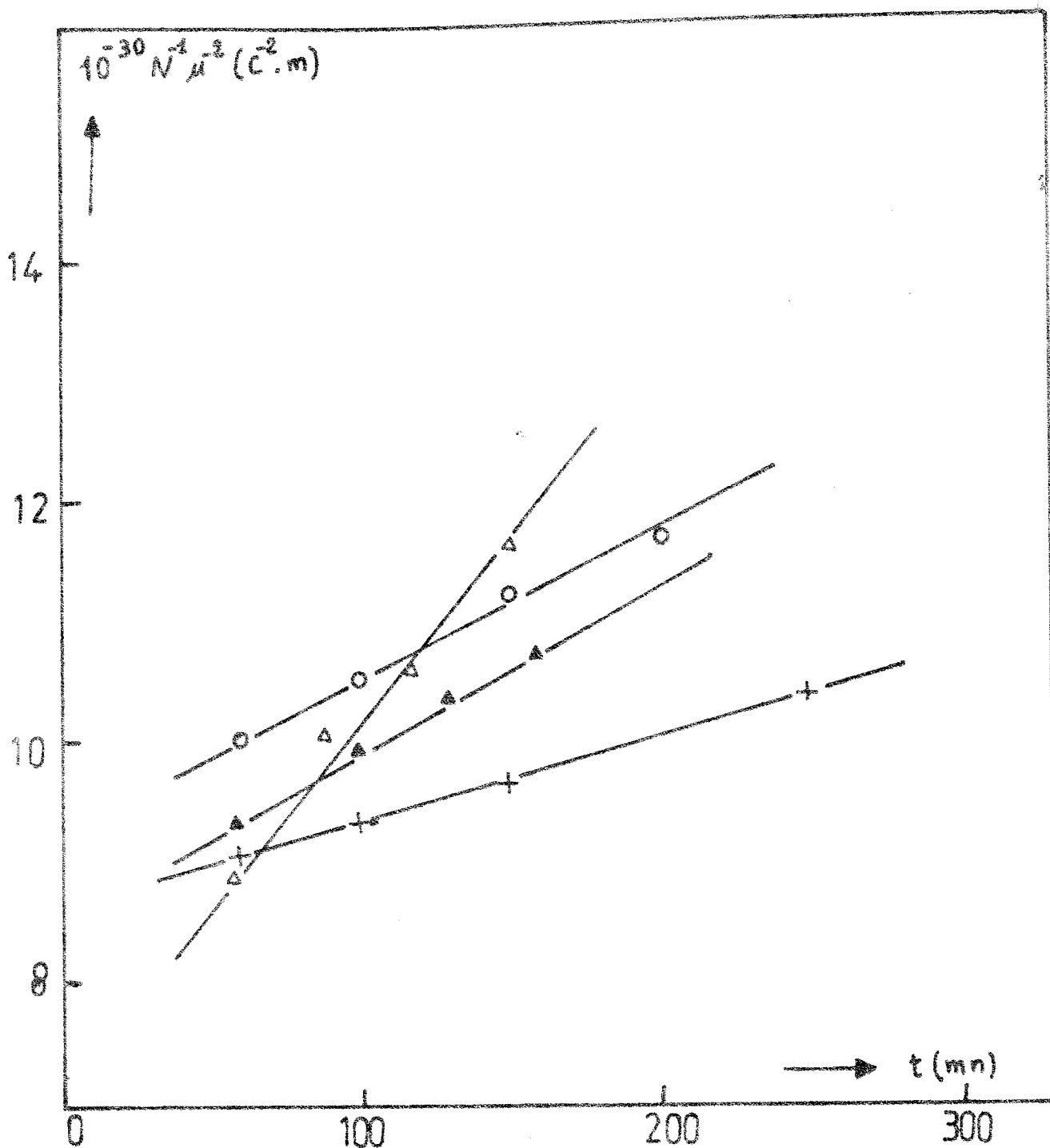


Fig.41: Mélange résine-durcisseur (1/2, 1/2) Variation de la quantité  $1/N\mu^2$  en fonction du temps de polymérisation à différentes températures.  
 + : 31°C    O:35°C    ▲:40°C    Δ:45°C.

- CONCLUSION -

- CONCLUSION -

Nous avons pu mettre en évidence une zone de relaxation attribuée au groupement époxyde pour la résine seule. Pour le mélange résine-durcisseur, nous avons noté également l'existence d'une zone de relaxation qui se déplace vers l'origine des temps lorsque la fréquence augmente.

A travers l'ensemble des résultats qui ont été présentés, nous pouvons dire que le suivi d'une réaction de polymérisation peut être réalisé à l'aide des mesures diélectriques. Ces derniers ont l'avantage de ne pas détruire les mélanges réactifs comme dans le cas des méthodes de dosages chimiques [24] par exemple.

Nous avons pu constater l'homogénéité de la réaction de polymérisation par l'intermédiaire d'une représentation graphique des courbes paramétrées en température, en fréquence et en temps de réaction.

Bien qu'évoluant dans le temps (phase visqueuse de la polymérisation) le mélange réactif obéit à la loi de variation universelle.

Par l'intermédiaire de l'évolution du temps de relaxation on peut suivre celle de la viscosité du mélange.

De la même manière, à partir de la variation de la quantité polaire  $N \mu^2$ , nous pouvons avoir une image de la cinétique de la réaction.

Pour compléter l'analyse du comportement de la réaction cinétique sur le plan polarisation et relaxation, nous envisageons de continuer les mesures dans une plus large gamme de fréquences, allant jusqu'au GHz. Les résultats de mesure devront également être complétés par une étude chimique afin de caractériser la réaction au delà du point de gel car Il n'est pas exclu que, dans la phase solide, apparaisse une autre cinétique de réaction caractérisée par une autre vitesse de réaction.

-BIBLIOGRAPHIE -

- [1] P. DUBOIS et R. HEROUX, "Rev, Gén, Electr" 68, n°2 p.15, (1959).
- [2] J. DELMONTE, "J, Appl, Polym" sci 2 n°4 p.108, (1959).
- [3] J.L. LICARI, "plastic coatings for electronics" Mc, Graw, Hill, New York, p.123 et suiv, (1970).
- [4] D. DANDURANT, C. HURAU, Equipe, "matériaux diélectriques" associée au C.N.R.S Toulouse (France) n°16 p.272, (1977).
- [5] E.N. HARAN, H. GRINGRAS, and D.KATZ, "Diélectric properties of an epoxy resin during polymérisation", Journal of applied, polymer science, Vol 9 p. 3505- 3518 (1965).
- [6] C.J.F. BOTTCHER, P. BORDEWIJK, "Théory of électric polarisation", volume II, Elsevier, Amsterdam, New york, (1978).
- [7] R. COELHO, "Physics of diélectrics for the engineer", Elsevier scientific publishing company, Amsterdam, Oxford, New york (1979).
- [8] L. ONSAGER, "J, Am, Chem, Soc", 58, 1486 (1936).
- [9] V.V. Daniel " Dielectric relaxation", Académic Press Londres (1967).
- [10] P. DEBYE, "Polar molécules, Chemical cat, (1929) Dover (1947).
- [11] K.S. COLE, R.H. COLE "J chem phys" 9, 341 (1941).
- [12] D.W. DAVIDSON, K.S. COLE, " J chem phys" 19, 1484 (1951).
- [13] S. HAVRILLAK et S. NEGAMI, J polym. sci 14, 99 (1966).
- [14] A.K. JONSCHER, Colloïd pol sci 253,231 (1975).
- [15] A. SOUALMIA, thèse 3° cycle Alger (1971).
- [16] Notice technique "FERISOL" mesure des pertes diélectriques et permittivité.
- [17] D.C. MILES, J.H. BRISTON, Technologie des polymères DUNOD.
- [18] A. SOUALMIA, thèse ès Science (1983).
- [19] D. DANDURAND, C. HURAU, "colloque sur la polycondensation" Gr Français des polym. Toulouse (1976).
- [20] G. CHAMPETIER et L. MONNERIE, "Introduction à la chimie macromoléculaire" Masson et Cie (1969).

- [21] K.M. HOLLANDS, I.L. KALMIN, "Adv. chemi.serv". 60 (1970).
- [22] A. SOUALMIA, C. HURAU, B. DESPAX, "Makromol chemi". 1803 (1982).
- [23] H.C. ANDERSON, "Spc. J". 16, 1241 (1960).
- [24] S. HAZI thèse de Magister (1987).