

N°
d'ordre
138

Adel ZYANE

UTILISATION DE VOIE ECOLOGIQUE ET ECONOMIQUE
POUR L'ELABORATION DE NOUVEAUX MATERIAUX
COMPOSITES DIELECTRIQUES VERTS

(2016, C)



**UNIVERSITÉ CADI AYYAD
FACULTÉ DES SCIENCES
SEMLALIA - MARRAKECH**



N° d'ordre : 138

THÈSE en COTUTELLE

Présentée pour obtenir le grade de :

Docteur de l'Université Cadi Ayyad et Ph.D. de l'Université du Québec à Trois-Rivières

CED (Discipline) : Sciences et Techniques

Spécialité : Sciences et génie des matériaux (Maroc)

Spécialité : Sciences et génie des matériaux lignocellulosiques (Canada)

UTILISATION DE VOIE ECOLOGIQUE ET ECONOMIQUE POUR L'ELABORATION DE NOUVEAUX MATERIAUX COMPOSITES DIELECTRIQUES VERTS

Par : **Adel ZYANE**

(Master Sciences et Techniques des Matériaux)

soutenue le **12 Juillet 2016** devant la commission d'examen :

Président :	Mr OUERIAGLI AMANE	PES	Université Cadi Ayyad
Examineurs :	Mr MARCHET PASCAL	MCF	Université de Limoges
	Mr LUCAS ROMAIN	MCF	Université de Limoges
	Mr ZEHAF MOHAMMED	PES	Université Chouaïb Doukkali
	Mr RAIHANE MUSTAPHA	PES	Université Cadi Ayyad
	Mr ACHOUR MOHAMMED ESSAID	PES	Université Ibn Tofail
	Mr BELFKIRA AHMED	PES	Université Cadi Ayyad
	Mr BROUILLETTE FRANCOIS	Prof	Université du Québec à Trois-Rivières

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Fiche présentative de la thèse

- Nom et Prénom de l'auteur : **ZYANE ADEL**
- Intitulé du travail : **UTILISATION DE VOIE ECOLOGIQUE ET ECONOMIQUE POUR L'ELABORATION DE NOUVEAUX MATERIAUX COMPOSITES DIELECTRIQUES VERTS**
- Directeur de Thèse :
 - Nom, prénom et grade : **Mr BELFKIRA AHMED (PES)**
 - Laboratoire et institution : **LABORATOIRE DE CHIMIE BIOORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRES (LCBM), UCAM**
- Co-Directeur de Thèse :
 - Nom, prénom et grade : **Mr BROUILLETTE FRANCOIS (Prof)**
 - Laboratoire et institution : **CENTRE DE RECHERCHES SUR LES MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (CRML), UQTR**
- Lieux de réalisation des travaux (laboratoires, institution,...) :

LABORATOIRE DE CHIMIE BIOORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRES (LCBM) (MARRAKECH, MAROC).

CENTRE EUROPEEN DE CERAMIQUE (CEC) (LIMOGES, FRANCE).

CENTRE DE RECHERCHES SUR LES MATERIAUX LIGNOCELLULOSIQUES (CRML) (TROIS-RIVIERES, CANADA).
- Période de réalisation du travail de thèse : **5 ANS**
- Rapporteurs autres que l'encadrant (nom, prénom, grade, institution) :

• Mr RAIHANE MUSTAPHA	PES	Université Cadi Ayyad
• Mr ZEHAF MOHAMMED	PES	Université Chouaïb Doukkali
• Mr ACHOUR MOHAMMED ESSAID	PES	Université Ibn Tofail
- Cadres de coopération (ou de soutien) :

COTUTELLE ENTRE L'UNIVERSITE CADI AYYAD ET L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES (DOUBLE DÎPLOMATION).
- Ce travail a donné lieu aux résultats suivants (communications, publications,...) :

Publications et communications

– Publications :

1. **Zyane (A)**, Belfkira (A), Brouillette (F), Marchet (P), Lucas (R), Journal of applied polymer sciences, 133 (48), (2016), DOI: 10.1002/app.44333.

« BaTiO₃ incorporation effect on the dielectric properties of polymer from aqueous emulsion: An enhanced dispersion technique ».

2. **Zyane (A)**, Belfkira (A), Brouillette (F), Lucas (R), Marchet (P), Cellulose Chemistry and Technology, 49 (9-10), (2015) 783-787.

« Microcrystalline cellulose as a green way for substituting BaTiO₃ in dielectric composites and improving their dielectric properties »

3. **Zyane (A)**, Belfkira (A), Brouillette (F), Lucas (R), Marchet (P), Taourirte (M), soumis à « Express polymer letters », (2016), Ref : EPL-0007791.

« Novel green three-phase composites with enhanced dielectric permittivity ».

4. El omari (H), **Zyane (A)**, Belfkira (A), Taourirte (M), Brouillette (F), Journal of nanomaterials, (2016), DOI: 10.1155/2016/3982572.

« Dielectric properties of paper made from pulps loaded with ferroelectric particles ».

– Communications Orales :

1. **Zyane (A)**, Darsy (G), Lucas (R), Marchet (P), Brouillette (F), Belfkira (A), 10^{ème} Congrès Francophone de Génie des Procédés (CFGP2016), Ecole Nationale des Sciences Appliquées “ENSA”, Safi, Maroc (2016).

“ Impact of matrix viscosity on BaTiO₃ dispersion and dielectric properties of composites ”

2. **Zyane (A)**, Belfkira (A), Brouillette (F), Lucas (R), Marchet (P), Journées Thématiques Substances Naturelles et Ressources Forestières (JTSNRF), Faculté des Sciences et Techniques, Marrakech, Maroc (2015).

“Nouveaux composites amis à l’environnement : un potentiel d’application dans l’industrie micro-électronique”

3. Belfkira (A), Fertah (M), El omari (H), El boustani (M), **Zyane (A)**, Taourirte (M), Brouillette (F), Journées Thématiques Substances Naturelles et Ressources Forestières (JTSNRF), Faculté des Sciences et Techniques, Marrakech, Maroc (2015).

“De nouveaux développements dans l’usage des fibres lignocellulosiques”

4. **Zyane (A)**, Lucas (R), Marchet (P), Brouillette (F), Belfkira (A), 13th International Conference Electrical and Related Properties Of Organic Solids (EROPS), Wroclaw University of Technology Świeradów Zdrój, Poland (2014).

"Novel green three-phase composites with enhanced dielectric permittivity"

5. **Zyane (A)**, Belfkira (A), Mezzane (D), Taourirte (M), International Conference on Intelligent Textile and Mass Customisation (ITMC), Casablanca, Maroc (2011).

"Dielectric behavior of composites BaTiO₃/commercial resin "

– Communications par poster :

1. **Zyane (A)**, Belfkira (A), Brouillette (F), III^{ème} Journées Internationales «Matériaux et Environnement », Faculté des Sciences et Techniques, Settat, Maroc (2015).

"Valorisation des polymères naturels dans l'industrie électronique: un potentiel d'amélioration des propriétés diélectriques des composites"

2. **Zyane (A)**, Belfkira (A), Brouillette (F), Lucas (R), Marchet (P), 6^{ème} Colloque annuel du CQMF, Auberge Gouverneur, Shawinigan, Québec (2013).

"Substitution de BaTiO₃ dans les composites diélectriques par un matériau vert, écologique et économique"

3. **Zyane (A)**, Belfkira (A), Mezzane (D), Belboukhari (A), Multifunctional Nanomaterials: Mediterranean-East Europe meeting (Nano Euro Med), Uzhgorod, Ukraine (2011).

"Effect of BaTiO₃ incorporation on the dielectric properties of polymers from aqueous emulsions"

Remerciements

Les travaux faisant l'objet de cette thèse ont été réalisés dans trois laboratoires différents grâce à deux conventions de recherche : une cotutelle entre le Laboratoire de chimie bioorganique et macromoléculaires (LCBM) de l'Université Cadi Ayyad (UCA) et le Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques (CRML) de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), et la Chaire d'excellence Ressources Forestières et Usages du Bois — SylvaLIM entre l'UQTR et l'Université de Limoges (UniLim) en France. Mes séjours en France se sont déroulés au Centre européen de la céramique (CEC). J'adresse ainsi un grand Merci aux Directeurs de ces trois entités de recherches pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes et m'avoir offert un cadre d'interaction intellectuelle riche et avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour la réalisation de ce travail.

J'adresse mes chaleureux et vifs remerciements à mes directeurs de thèse, Mr Ahmed BELFKIRA, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques (FSTG) de l'UCA et Mr François BROUILLETTE, Professeur au Département de chimie, biochimie et physique de l'UQTR, pour m'avoir guidé et avoir fait preuve d'une grande confiance en me laissant une grande autonomie tout au long de ce projet. Je souhaite aussi adresser toute ma gratitude à Mr Pascal MARCHET et Mr Romain LUCAS, Maîtres de conférences à l'UniLim, qui ont activement participé et suivi ces travaux de recherches. Je vous remercie tous les quatre pour vos connaissances scientifiques, source d'enrichissement à travers toutes les discussions que nous avons partagées, aussi pour vos conseils, remarques perspicaces et votre disponibilité dont vous avez toujours su faire preuve.

Que Monsieur Amane OUERAGLI, Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia (FSSM) de l'UCA, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je suis très reconnaissant à Mr Mohammed ZEHAÏF, Professeur à l'Université Chouaïb Doukkali, Mr Mohammed Essaid ACHOUR, Professeur à l'Université Ibn Tofail, et Mr Mustapha RAIHANE, Professeur à l'Université Cadi Ayyad, pour l'intérêt qu'ils ont apporté à ce travail. Je les en remercie vivement d'agir comme rapporteurs pour cette thèse.

Je tiens également à exprimer mes profonds remerciements, pour une deuxième fois, à Mr Pascal MARCHET et Mr Romain LUCAS, Maîtres de conférences à l'UniLim, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en qualité d'examineurs.

Un remerciement spécial va à Mr Ahmed BOUCHOUARI, propriétaire de la société GIEM, pour m'avoir fourni gracieusement les échantillons de résine utilisés dans cette étude.

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à l'ensemble du corps professoral, technique et administratif de la FSTG et la FSSM de l'Université Cadi Ayyad, ainsi que celui du CRML de l'Université du Québec à Trois-Rivières, pour leur aide et les facilités qu'ils m'ont toujours réservé durant les années de thèse.

Au cours de cette recherche, j'ai eu le plaisir de travailler avec Mme Agnès LEJEUNE, Agente de recherche, responsable des caractérisations microscopiques au CRML et Mr Guillaume DARSY, Stagiaire postdoctoral responsable des caractérisations rhéologiques au CEC. Je leur présente ici mes remerciements amicaux.

Je n'oublie pas non plus mes amis et collègues, Mohamed LOUTOU, Mohammed Reda ZAKI, Yassine BENTEFOUR, Zouhair HANANI, Miloud CHEBBAY, Meriem EL BOUSTANI, Hind EL OMARI, qui ont partagé avec moi les différents moments de cette thèse, merci de m'avoir supporté pendant ces années. Une pensée toute particulière à Karima ET-TAOUSSI, je dis un immense merci. Je te suis infiniment reconnaissant pour ton soutien et tes encouragements.

Je remercie de tout mon cœur ma petite et grande famille, qui m'a toujours apporté un soutien indéfectible dans l'accomplissement de ma thèse. Sans vous ces années n'auraient pas été si agréables. Merci encore !

Je remercie infiniment tous ceux que je connais de près ou de loin et que j'ai involontairement oublié.

Ce travail a bénéficié d'une aide financière du Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG), du Fonds de Recherche du Québec – Nature et Technologies (FRQNT) et du Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables (CRMR). Je tiens à leurs présenter ma vive reconnaissance.



Résumé

Depuis le siècle dernier, l'amélioration de la conduction et de l'isolation dans les systèmes électroniques constituent les axes prioritaires de plusieurs centres de recherches à travers le monde. La conception de nouveaux matériaux hybrides combinant des composés organiques et inorganiques, dits composites, est proposée. La dispersion des particules dans la matrice reste le souci de la plupart des recherches dans le domaine des composites, surtout pour les applications diélectriques qui requièrent une isotropie du film final. De plus, les nombreuses législations environnementales à l'échelle internationale obligent les industriels à tenir compte du devenir dans la nature, après usage, de tous les produits artificiels ou synthétiques. Aussi, la tendance est à l'utilisation de produits susceptibles d'être biodégradables.

La simplicité du procédé utilisé dans cette étude a rendu possible l'obtention de composites diélectriques avec de bonnes dispersions des particules, mettant à profit la viscosité du latex comme paramètre clé. Le latex, à base d'eau, permet d'éviter l'utilisation de solvants organiques volatils nocifs pour la santé et l'environnement. Aussi, la grande stabilité colloïdale et la viscosité du latex sont susceptibles de conférer aux particules une bonne dispersion dans la matrice, confirmée par les analyses MEB/EDS et microscopie optique. Cette dispersion homogène des particules diélectriques dans la matrice organique a favorisé la synergie entre les propriétés diélectriques des phases constituantes du composite binaire Latex/BaTiO₃, expliquant la nette amélioration de la constante diélectrique en fonction du taux de charges en titanate de baryum (BaTiO₃).

L'utilisation de la cellulose microcristalline (CMC), un matériau biosourcé, améliore l'aspect vert des composites réalisés dans cette étude et présente les potentiels d'une nouvelle application de ce matériau dans le domaine des composites diélectriques. La CMC a montré qu'elle peut être un bon concurrent de BaTiO₃ pour améliorer les grandeurs diélectriques des composites ternaires (Latex/BaTiO₃/CMC) et binaires (Latex/CMC), avec des permittivités diélectriques supérieures et des pertes moindres que celles des composites binaires Latex/BaTiO₃. Ces résultats ouvrent ainsi une perspective extrêmement intéressante vers des composites diélectriques écologiques et économiques.

The use of economic and ecological way to develop a novel and environment friendly dielectric composites

Abstract

Since the last century, the improvement of conduction and insulation in electronic systems constitute the priorities of several research centers throughout the world. The design of new hybrid materials combining organic and inorganic compounds known as composites, is proposed. Dispersion of particles in the matrix remains the concern of most of the research in the field of composites, especially for dielectric applications that require an isotropy of the final film. In addition, many environmental laws at the international level require the industry to take account of the faith in nature, after use, of all artificial or synthetic products. Also, the trend is toward the use of products known to be biodegradable.

The simplicity of the process used in this study made it possible to obtain dielectric composites with good particles dispersions, taking advantage of the viscosity of the latex as the key parameter. The water-based latex allows to avoid the use of volatile organic solvents harmful to health and the environment. Also, the colloidal stability and viscosity of the latex are likely to give good particle dispersion in the matrix, confirmed by SEM/EDS and optical microscopy analysis. This homogeneous dispersion of dielectric particles in the organic matrix has promoted synergy between the dielectric properties of the different constituent phases of the binary composite Latex/BaTiO₃, explaining the significant improvement of the dielectric constant with the amount of barium titanate (BaTiO₃).

The use of microcrystalline cellulose (CMC), a biosourced material, improves the green aspect of the composites made in this study and presents the potential of a new application in the field of dielectric composite. CMC has shown that it can be a good competitor to BaTiO₃ to improve the dielectric properties of the ternary (Latex/BaTiO₃/CMC) and binary (Latex/CMC) composites, with higher dielectric permittivity and lower loss factor than those of the binary composite Latex/BaTiO₃. These results thus open a very interesting perspective for an ecological and economical dielectric composite.

استخدام طريقة بيئة واقتصادية لتطوير مواد مركبة جديدة عازلة كهربائيا و صديقة للبيئة

ملخص الرسالة

منذ القرن الماضي، يعتبر تحسين التوصيل والعزل الكهربائي في الانظمة الإلكترونية من أولويات العديد من مراكز البحث العلمي في جميع أنحاء العالم. من هذا المنطلق، تم اقتراح تصميم مواد هجينة جديدة، يطلق عليها اسم "مركبات"، تجمع بين المواد العضوية وغير العضوية. في حين يبقى هاجس معظم الأبحاث في مجال المواد المركبة هو تثبيت الجسيمات في المصفوفة، خاصة بالنسبة للتطبيقات في مجال العزل الكهربائي التي تتطلب خواص موحدة للفيلم النهائي. وعلاوة على ذلك، فإن العديد من القوانين البيئية على مستوى العالم، تلزم على الشركات المصنعة إعادة النظر في تأثير العديد من منتجاتها الصناعية أو الاصطناعية على الطبيعة خاصة بعد استخدامها، مما يستوجب استخدام منتجات من المرجح أن تكون قابلة للتحلل.

مكنت بساطة الطريقة المستخدمة في هذه الدراسة، باعتماد لزوجة اللاتكس (عبارة عن مستحلب مائي) كعامل رئيسي، من الحصول على مركب عازل كهربائي مع تثبيت جيد للجسيمات. استعمال اللاتكس يمكن من تجنب استخدام المذيبات العضوية المضرّة بالصحة والبيئة، و من ناحية أخرى الاستقرار الغرواني العالي ولزوجة هذا اللاتكس مخا للجزيئات تثبيتاً جيداً في المصفوفة، وهو ما اكنته تحليل المجهز الإلكتروني/الماسح/التحليل الطيفي لطاقة التشتت والمجهز الضوئي. هذا التثبيت المتجانس للجزيئات العازلة في المصفوفة العضوية عزز التكامل بين الخصائص العازلة للمكونات الأساسية للمركب الثنائي (اللاتكس/تيتانات الباريوم).

مكن استخدام السليولز الميكروبلوري، الذي يعتبر مادة طبيعية، من تحسين الجانب الأخضر للمركبات المنجزة في هذه الدراسة، وقدم إمكانية استعمال لهذه المادة في مجال المركبات العازلة. كما أظهر إمكانيات هامة في منافسة تيتانات الباريوم لتطوير قذرات العزل للمواد المركبة الثلاثية (اللاتكس/تيتانات الباريوم/السليولز الميكروبلوري)، والثانية (اللاتكس/السليولز الميكروبلوري) مع سماحية عزل عالية ومعامل تبديد أقل من تلك الخاصة بالمركبات الثانية (اللاتكس/تيتانات الباريوم). وبهذا، فالنتائج المحصلة في هذه الدراسة تفتح منظورا مثيرا للاهتمام اتجاه مركبات عازلة اقتصادية و صديقة للبيئة.

Table de matières

Fiche présentative de la thèse	i
Publications et communications	ii
Remerciements	iv
Résumé	vi
Abstract.....	vii
Table de matières	ix
Liste des abréviations	xiii
Liste des figures	xv
Liste des tableaux	xxi
Introduction générale	1
Objectifs de la recherche	3
Méthodologie	4
Applications potentielles et retombées industrielles.....	4
Contenu du manuscrit	5
Chapitre I : Analyse bibliographique	6
I.1. Matériaux diélectriques	7
I.1.1. Polarisation dans les matériaux diélectriques.....	8
I.1.2. Différentes contributions à la polarisation	12
I.2. Permittivité et facteur de dissipation (perte) diélectrique	15
I.2.1. Constante diélectrique et permittivité relative.....	16
I.2.2. Permittivité relative complexe et perte diélectrique	17
I.3. Paramètres influençant la permittivité diélectrique relative.....	19
I.3.1. Influence de l'amplitude du champ électrique appliqué	19
I.3.2. Influence de la fréquence.....	19
I.3.3. Influence de la température	20
I.3.4. Influence de la microstructure	21
I.4. Modèles théoriques des propriétés diélectriques des composites	23

I.4.1. Modèle de milieu effectif	24
I.4.2. Modèle de Lichtnecker.....	26
I.5. Matériaux diélectriques composites	26
I.5.1. Type de connectivité du composite	29
I.5.2. Effet de la matrice polymérique.....	30
I.5.3. Influence du taux de particules	32
I.5.4. Effet de la morphologie des particules	35
I.5.5. Influence du procédé de fabrication des composites diélectriques	38
I.6. Les latex, des colloïdes particuliers.....	41
I.6.1. Définition et usage	41
I.6.2. Stabilité colloïdale des latex.....	41
I.6.3. La filmification, une propriété fondamentale des latex.....	42
I.7. Choix des matériaux pour la réalisation des composites diélectriques.....	44
I.7.1. Pourquoi le latex EVA-VeoVa	44
I.7.2. Pourquoi le Titanate de Baryum BaTiO ₃	45
I.7.3. Pourquoi la cellulose microcristalline (CMC).....	45
Chapitre II : Matériaux et Méthodes	46
II.1. Matériaux	47
II.1.1. Matrice.....	47
II.1.2. Les renforts	47
II.2. Méthodes	48
II.2.1. Elaboration des composites	48
II.2.2. Caractérisations des échantillons.....	50
Chapitre III : Résultats des caractérisations de la matière première	55
III.1. Caractérisation du latex terpolymère polyvinylique	56
III.1.1. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	56
III.1.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	58
III.1.3. Spectrométrie de masse	59
III.1.4. Calorimétrie différentielle DSC	60
III.2. Caractérisation de BaTiO₃.....	62
III.2.1. Morphologie des particules de BaTiO ₃	62
III.2.2. Pureté et structure des particules de BaTiO ₃	63
III.3. Caractérisation de la cellulose microcristalline (CMC).....	64

III.3.1. Morphologie des particules de CMC	64
III.3.2. Structure cristalline et taux de cristallinité des particules de CMC.....	65
Chapitre IV : Propriétés diélectriques des composites binaires à base de BaTiO₃.....	67
Partie A : Influence de la viscosité sur la dispersion des particules et impact sur les propriétés diélectriques des composites.....	68
IV.1. Influence de la viscosité sur la dispersion des particules (Etudes rhéologiques).....	69
IV.1.1. Caractérisation rhéologique des latex	70
IV.1.2. Caractérisation rhéologique des composites.....	70
IV.1.3. Morphologie des composites.....	72
IV.1.4. Impact de la viscosité sur les propriétés diélectriques des composites	75
Partie B : Propriétés diélectriques des composites RV/BT à différents taux de BaTiO₃.....	77
IV.2. Mesures à température ambiante.....	77
IV.3. Mesure avec balayage de température	78
IV.3.1. Latex EVA-VeoVa (RV ₀).....	78
IV.3.2. Composites RV/BT	81
IV.4. Comparaison entre les modèles théoriques et résultats expérimentaux des propriétés diélectriques des composites RV/BT	85
Conclusion	87
Chapitre V : Impact d'ajout de la CMC sur les propriétés morphologiques et diélectriques des composites ternaires	88
V.1. Morphologies des films des composites RV/BT/CMC	89
V.2. Propriétés diélectriques des composites RV/BT/CMC	91
V.2.1. Mesure à température ambiante	91
V.2.2. Mesure avec balayage de température	92
Conclusion.....	96
Chapitre VI : Potentiel d'utilisation de la CMC comme substituant au BaTiO₃ dans les composites binaires	97
VI.1. Cristallinité des composites RV/CMC	98
VI.2. Morphologies des films des composites RV/CMC.....	99
VI.3. Propriétés diélectriques des composites RV/CMC	100
VI.3.1. Mesure à température ambiante	100

VI.3.2. Mesure en fonction de la température	102
Conclusion	104
Conclusion générale	105
Annexe : Polarisation dans les matériaux cellulosiques.....	109
Références bibliographiques.....	112

Liste des abréviations

BST : BaSrTiO₃
BT : BaTiO₃, Titanate de baryum
CMC : Cellulose Microcristalline
CTC : Coefficient de Température de la Capacité
DLVO : Théorie (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek)
DMF : Diméthylformamide
DMSO : Le Diméthylsulfoxyde
DRX : La Diffraction des Rayons X
DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage
ECF : Embedded Capacitor Films
EDS : Spectroscopie de Dispersion en Energie des Rayons X
EMA : Milieu Effectif Approximatif
EVA-VeoVa : Ethylène-Acétate de Vinyle-Acétate Versatate
FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
GN : Nanofeuilles de Graphite
HEBM : High-Energy Ball Milling
HFP : Hexafluoropropylene
LC/MS : La Chromatographie Liquide couplé à la Spectrométrie de Masse
LDPE : Polyéthylène basse Densité
MEB : Microscope Electronique à Balayage
MET : Microscope Electronique à Transmission
MWNT : Multi-Walled Carbon Nanotubes
P(VDF-TrFE-CFE) : Poly(fluorure de vinylidène-trifluoroéthylène-chlorofluoroéthylène)
PC : Polycarbonate
PCLT : Calcium and Lanthanum modified Lead Titanate powder
PECC : Polyéthercétonecétone
PEGPA: {2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxyethyl}phosphonic acid
PFBA: Pentafluorobenzyl phosphonic acid
PI : Polyimide
PTFE : Polytétrafluoréthylène
PVC : Polychlorure de vinyle
PVDF : Polyfluorure de vinylidène

PVOH : Alcool polyvinylique
PZT : Titano-Zirconate de Plomb
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
RV : Résine Vinylique
Tg : Température de transition vitreuse
THF : Tétrahydrofurane
TMFF : Température Minimale de Formation de Film

Liste des figures

Figure 1 : Croissance exponentielle du nombre annuel d'articles scientifiques publiés relatifs aux composites diélectriques (Source : Base de données Scopus, Mot clé : dielectric composites (06 Mai 2016)).	1
Figure 2 : Différents domaines d'applications de la cellulose microcristalline (CMC) (Source : Base de données Scopus, Mot clé : Microcrystalline cellulose (06 Mai 2016)).	3
Figure I.1: Représentation schématique de la maille quadratique de BaTiO_3 en projection selon l'axe c [21].	8
Figure I.2: Représentation planaire du processus de polarisation dans une céramique [22].	9
Figure I.3: Répartition des moments dipolaires dans les polymères : (a) PTFE et (b) PVC [24].	11
Figure I.4: Définition des directions tensorielles pour un film de polymère semi-cristallin. Les flèches symbolisent la polarisation intrinsèque aux parties cristallines [26].	11
Figure I.5: Polarisation électronique [28].	13
Figure I.6: Polarisation ionique ou atomique [28].	13
Figure I.7: Polarisation dipolaire (ou d'orientation) [28].	13
Figure I.8: Polarisation interfaciale ou du type Maxwell-Wagner [28].	14
Figure I.9: Influence des différents types de polarisation sur la permittivité relative ϵ' et l'indice de pertes ϵ'' [25].	14
Figure I.10: Répartition des charges dans un condensateur plan comportant entre ces électrodes (a) du vide et (b) un matériau diélectrique [30].	16
Figure I.11: (a) Condensateur contenant un matériau soumis à un champ électrique sinusoïdal, (b) Diagramme de Fresnel d'un diélectrique imparfait [30].	18
Figure I.12: Cycle d'hystérésis caractéristique d'un ferroélectrique: polarisation P en fonction du champ électrique appliqué E. P_r est la polarisation rémanente et E_c le champ coercitif nécessaire pour annuler la polarisation spontanée [36].	19

Figure I.13: Déformation entre la structure cubique et quadratique de BaTiO ₃ [36].	21
Figure I.14: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour un cristal de BaTiO ₃ [38].	21
Figure I.15: Constante diélectrique en fonction de la taille moyenne de grains pour des céramiques de BaTiO ₃ à 25°C [42].	22
Figure I.16: Courbe schématique de l'évolution des pertes diélectriques d'un polymère en fonction de la température.	23
Figure I.17: Connectivité idéale pour les composites, (a) modèle en séries, (b) modèle parallèle et (c) modèle du mélange [46].	25
Figure I.18: Axe définissant l'échelle de permittivité, des « low-k » au « ultra high-k » [56].....	27
Figure I.19: (a) Schéma d'illustration de la fonctionnalisation du PVDF par dopamine et (b) Le mécanisme possible de greffage de la dopamine sur PVDF [60].	28
Figure I.20: (a) Image MEB de la structure poreuse de la mousse PECC et (b) sa permittivité relative en fonction de la fréquence [59].	28
Figure I.21: Connectivité des constituants de composites particules-polymère [65].	30
Figure I.22: La permittivité diélectrique en fonction de la fréquence des composites (a) PVDF-BT et (b) PI-BT [4].	31
Figure I.23: Les pertes diélectriques en fonction de la fréquence des composites (a) PVDF-BT et (b) PI-BT [4].	31
Figure I.24: La permittivité diélectrique relative en fonction de la fréquence à 26°C pour (a) Composites P(VDF-TrFE)/BaTiO ₃ [75] et (b) Composites PA11/BaTiO ₃ [76].	32
Figure I.25: La permittivité relative des composites (MWNTs-BaTiO ₃ /PVDF en fonction (a) de la fréquence et (b) la température [68].	33
Figure I.26: Les images MET des composites (MWNT-BaTiO ₃)/PVDF avec différents taux de BaTiO ₃ (a) 0, (b) 5 vol%, (c) 20 vol%, et les schémas d'illustration de la microstructure des composites (MWNT-BaTiO ₃)/PVDF (a') 0, (b') 5 vol%, (c') 20 vol%. Les lignes bleus symbolisent les particules de MWNTs, les sphères vertes BaTiO ₃ [80].	34

Figure I.27: (a) Permittivité relative, (b) facteur de perte en fonction de la fraction volumique de BaTiO ₃ mesurés à température ambiante à 10 ³ Hz [80].	34
Figure I.28: Structure cristalline des particules de BaTiO ₃ (a) cubique et (b) quadratique [4].	36
Figure I.29: Structures des ligands d'acide phosphorique utilisés pour la modification de la surface des particules de BaTiO ₃ , (A) acide phosphorique {2-[2-(2-methoxyethoxy)éthoxyéthyl]} et (B) acide phosphorique pentafluorobenzyl [89].	37
Figure I.30: Images MEB de la surface et la coupe transversale des films de composites, (a,c) BT/PC, (b,d) PEGPA-BT/PC, (e,g) BT/PVDF-HFP, (f,h) PFBA-BT/PVDFHFP [89].	37
Figure I.31: Permittivité relative et facteur de perte des condensateurs fabriqués à partir des composites PEGBA-BT/PC (carreau) et PFBPA-BT/PVDF-HFP (cercle) [89].	38
Figure I.32: Constante diélectrique et facteur de perte des composites PTPGDA-BaTiO ₃ en fonction de la fraction volumique de BaTiO ₃ obtenues à T=25°C et 10KHz comme fréquence [11].	39
Figure I.33: Images MEB des films de composites PTPGDA-BaTiO ₃ obtenus par polymérisation par traitement thermique; (a) PTPGDA-20 vol%BaTiO ₃ et par polymérisation par faisceau d'électrons; (b) PTPGDA-10 vol%BaTiO ₃ (c) PTPGDA-20 vol%BaTiO ₃ et (d) PTPGDA-30 vol%BaTiO ₃ [11].	40
Figure I.34 : Schéma illustrative des étapes du mécanisme de formation de film à partir d'un latex [98].	42
Figure I.35: Évolution de la masse du latex au cours du temps de filmification.	43
Figure II.1: Structure du terpolymère EVA-VeoVa.	47
Figure II.2: Broyeur planétaire et bol en agate muni de 6 billes.	48
Figure II.3: Procédé de fabrication des composites binaires RV/BaTiO ₃ et RV/CMC.	50
Figure II.4: Rhéomètre HAAKE Mars III (Thermo Scientific) à déformation contrôlée en géométrie plan-plan.	52
Figure II.5: Image de la cellule de mesure Agilent 16451B et le schéma descriptif des électrodes de la cellule.	54

Figure II.6: (a,b) Schéma descriptif [109] et (c,d) photos de l'impédancemètre Agilent 4294A muni de la cellule de mesure diélectrique avec balayage de température.	54
Figure III.1: Spectre Infrarouge du terpolymère EVA-VeoVa.	56
Figure III.2: Spectre RMN ^1H (DMSO- d_6) du terpolymère.	58
Figure III.3: Spectre de masse du terpolymère EVA-VeoVa.	59
Figure III.4 : Spectre DSC du terpolymère.	61
Figure III.5: Image MEB des particules de BaTiO_3	62
Figure III.6: Distribution granulométrique des particules de BaTiO_3 obtenue par granulométrie laser.	62
Figure III.7: Analyse dispersive en énergie des rayons X (EDS) de la poudre de BaTiO_3	63
Figure III.8 : Spectre de diffraction des rayons X de la céramique BaTiO_3	64
Figure III.9: Image MEB des particules de cellulose microcristalline (CMC).	65
Figure III.10: Distribution granulométrique des particules de CMC obtenue par granulométrie laser.	65
Figure III.11 : Diffractogramme des rayons X de la CMC.	66
Figure IV.1: Image MEB du film de composite EVA/ BaTiO_3 élaboré par cryo-broyage [122].	68
Figure IV.2: Viscosité des différents latex en fonction du gradient de déformation.	71
Figure IV.3: Viscosité des composites, à base de 50% en masse de BaTiO_3 , en fonction du gradient de déformation.	71
Figure IV.4 : Comparaison entre les valeurs de viscosité (Pa.s) des trois latex (RV_0 , RV_1 et RV_2) et leurs composites (RVBT500, RVBT501 et RVBT502) pour un gradient de déformation fixe 10^{-2} s^{-1}	72
Figure IV.5: Images MEB des composites (a) RVBT500, (b) RVBT501 et (c) RVBT502.	73
Figure IV.6: Analyse cartographique des éléments par EDS de la surface des films de composites (a) RVBT500, (b) RVBT501 et (c) RVBT502.	74

Figure IV.7: Images MEB/EDS de la coupe transversale du film à base du composite RVBT502.....	75
Figure IV.8: Permittivité relative des trois composites, à base de 50% de BT, en fonction de la fréquence et à température ambiante.....	76
Figure IV.9 : (a) permittivité relative et (b) facteur de perte en fonction du taux de BaTiO ₃ pour différentes fréquences à température ambiante (T=27°C).....	78
Figure IV.10 : (a) La permittivité relative et (b) le facteur de perte du terpolymère en fonction de la température et pour différentes fréquences.	80
Figure IV.11 : (a) La permittivité relative et (b) le facteur de perte du composite à 50 % en masse de BaTiO ₃ en fonction de la température et pour différentes fréquences.	82
Figure IV.12 : Permittivité relative des différents composites en fonction de la température pour une fréquence de 1 kHz.....	83
Figure IV.13 : (a) La permittivité relative et (b) le facteur de perte au maximum de la transition, en fonction du taux d'incorporation de BaTiO ₃ pour quatre fréquences.....	84
Figure IV.14: (a) Comparaison entre les modèles numériques et les résultats expérimentaux et (b) Image SEM du composite à 50% en masse de BaTiO ₃	86
Figure V.1: Images MEB de (a) particules de CMC, (b) composite binaire à base de 20% m/m de BT, (c) et (d) des composites ternaires à base de 1 et 4% en masse de CMC, respectivement.	90
Figure V.2: Analyse cartographique des éléments par EDS des différents composites, (a) binaire à base de 20% m/m de BT, (b) et (c) ternaires à base de 1 et 4% en masse de CMC, respectivement.	91
Figure V.3 : (a) Permittivité relative et (b) facteur de perte en fonction du taux de CMC des composites RV/BT/CMC (80/20/x % massique).	92
Figure V.4 : (a) la dépendance en température de (a) la permittivité relative diélectrique et (b) du facteur de perte de la résine pure et des différents composites pour une fréquence de 1 kHz.....	94
Figure V.5 : Permittivité relative des composites ternaires RV/BT/CMC en fonction du taux de CMC incorporé pour quatre fréquences.....	95

Figure V.6: Représentation schématique de l'évolution de la microstructure des composites (a) RV/BT (0% m/m de CMC) et RV/BT/CMC ((b) 1 et (c) 4% m/m de CMC).96

Figure VI.1 : Diagrammes DRX du tepolymère EVA-VeoVa, particules de CMC et des composites RV/CMC avec diffèrent taux de CMC. 99

Figure VI.2: Images de microscope optique des composites RV/CMC avec différents taux de CMC..... 100

Figure VI.3 : (a) Permittivité relative et (b) facteur de perte en fonction du taux de CMC pour différentes fréquences à température ambiante. 101

Figure VI.4 : (a) La permittivité relative et (b) le facteur de perte des différents composites à base de MCC en fonction de la température et pour $f=1$ kHz. 103

Figure VI.5 : La permittivité relative au maximum de la transition, en fonction du taux d'incorporation de CMC pour quatre fréquences. 104

Figure A. 1: Schémas de (a) l'unité répétitive d'une chaîne de cellulose et (b) régions cristallines et amorphes d'une microfibrille de cellulose [160]. 110

Figure A. 2: Le mode de mouvement moléculaire du groupement méthylol du glucose [162]..... 110

Figure A. 3: La permittivité diélectrique en fonction de l'indice de cristallinité pour différentes celluloses sèches [162]. 111

Liste des tableaux

Table I.1: Permittivités diélectriques des matériaux inorganiques les plus utilisés [23].	9
Table I.2: Liste des polymères les plus utilisés dans les condensateurs [23].	12
Table I.3: Exemples de composites céramique/polymère [20,63].	29
Table I.4 : Permittivité relative et facteur de perte des composites BaTiO ₃ /PVDF sous deux formes : whisker et poudre [83].	35
Table III.1: Attribution des pics infrarouges des latex EVA-VeoVa.	57
Table III.2: Attribution des pics de RMN ¹ H du latex EVA-VeoVa.	58
Table III.3: Attribution des pics de masse du latex EVA-VeoVa.	60
Table IV.1: Extrait sec des différents latex EVA-VeoVa utilisés.	70
Table IV.2 : Les énergies d'activations des différents composites obtenues à partir de la loi d'Arrhenius.	83
Table A. 1: Valeurs de l'indice de cristallinité pour différents échantillons de cellulose [162].	111

Introduction générale

Le besoin en matériaux alliant performances diélectriques et aptitude au traitement dans le domaine micro-électronique a orienté les recherches vers l'élaboration de composites organiques-inorganiques, permettant de combiner les performances des polymères (souplesse, légèreté et facilité de mise en œuvre) avec celles des matériaux inorganiques, en particulier des oxydes ferroélectriques (constantes diélectriques élevées) [1,2]. En outre, la miniaturisation des composants électroniques est à l'origine de l'importance accordée à ce type de composite diélectrique qui demeure un verrou scientifique qu'il convient de lever.

Suite aux évolutions technologiques, plusieurs équipes de recherche se sont intéressées au développement de nombreux composites diélectriques répondant aux exigences des différentes applications. En effet, les statistiques des études menées entre les années 1970 et 2015 (Figure 1) en la matière montrent une croissance exponentielle du nombre d'articles scientifiques publiés relatifs aux composites diélectriques.

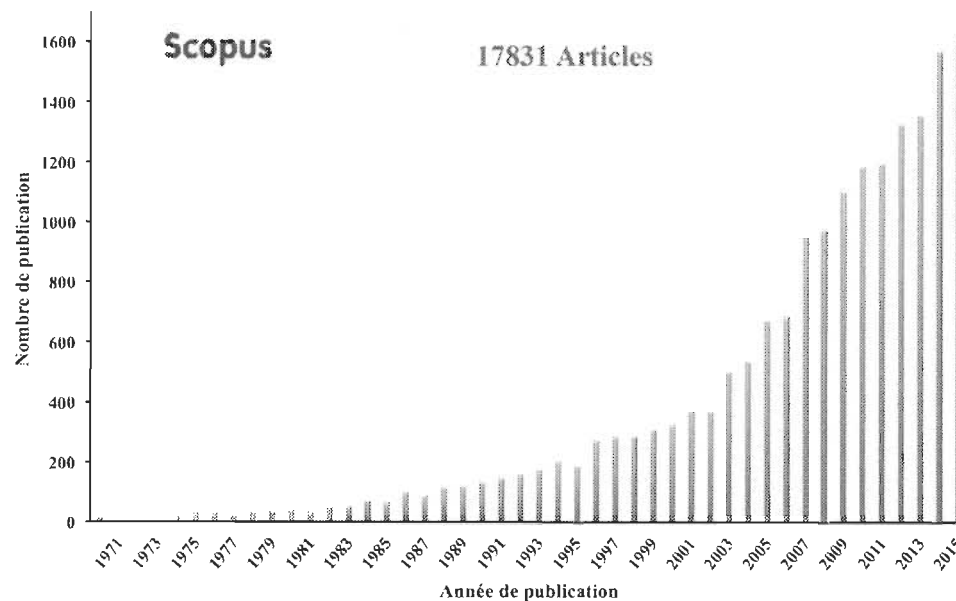


Figure 1 : Croissance exponentielle du nombre annuel d'articles scientifiques publiés relatifs aux composites diélectriques (Source : Base de données Scopus, Mot clé : dielectric composites (06 Mai 2016)).

La progression fulgurante des composites diélectriques provient de la possibilité d'obtenir des propriétés très diverses en fonction des caractéristiques des phases constitutives, à savoir, la micro ou nanogéométrie, la forme des inclusions, leur répartition dans la matrice

(utilisation ou non d'agent de couplage) et leur fraction volumique (concentration) [3–6]. Dans cette voie de recherche, les composites à base de polymères et de titanate de baryum (BaTiO_3), ont fait l'objet de plusieurs travaux sur le plan de leurs propriétés diélectriques, montrant que l'ajout de ces particules permettait d'augmenter la permittivité relative tout en conservant des pertes diélectriques raisonnables [7–11]. En revanche, des difficultés d'ordre économique et technique sont rencontrées. Celles-ci, se traduisent par le coût élevé de production de BaTiO_3 et la difficulté de dispersion dans des matrices organiques.

Les propriétés recherchées, des matériaux composites, sont fonction du degré de dispersion des particules dans la matrice organique. A cette fin, les chercheurs utilisent, généralement, des agents de couplage ou changent le procédé de fabrication des composites [1,2]. Deux techniques sont souvent usitées : le mélange en solution (Solution blending) ou le mélange à l'état fondu (Melt blending). Chacune d'elles présente des inconvénients. La première méthode fait appel à des solvants organiques pour disperser les particules, ce qui affecte la santé et l'environnement alors que la deuxième réduit les propriétés mécaniques des polymères [12].

Par ailleurs, la tendance actuelle en sciences des matériaux est de formuler de nouveaux produits à partir de produits existants, connus et de préférence naturels. L'objectif est de produire des matériaux à la fois écologiques et économiques, tout en répondant aux exigences industrielles. Récemment, des études ont montré que les matériaux cellulosiques, peuvent concurrencer les matériaux d'origines non renouvelables pour élaborer de produits verts, moins chers, non nuisibles à la santé et présentant un potentiel élevé en terme de performance mécaniques et électriques [13,14]. Cependant, l'application de ces matériaux cellulosiques dans le domaine de la micro-électronique est restreinte, à cause du manque d'information concernant leur aspect morpho-structural et leur comportement lors de l'application d'un champ électrique [15]. Toutefois, la cellulose microcristalline (CMC) trouve des applications dans plusieurs domaines et surtout dans celui des composites (Figure 2). Pourtant, son application dans le domaine diélectrique reste limitée. Son taux de cristallinité élevé, laisse présager une amélioration des propriétés diélectriques des matrices organiques et atteindre les performances et les résultats voulus.

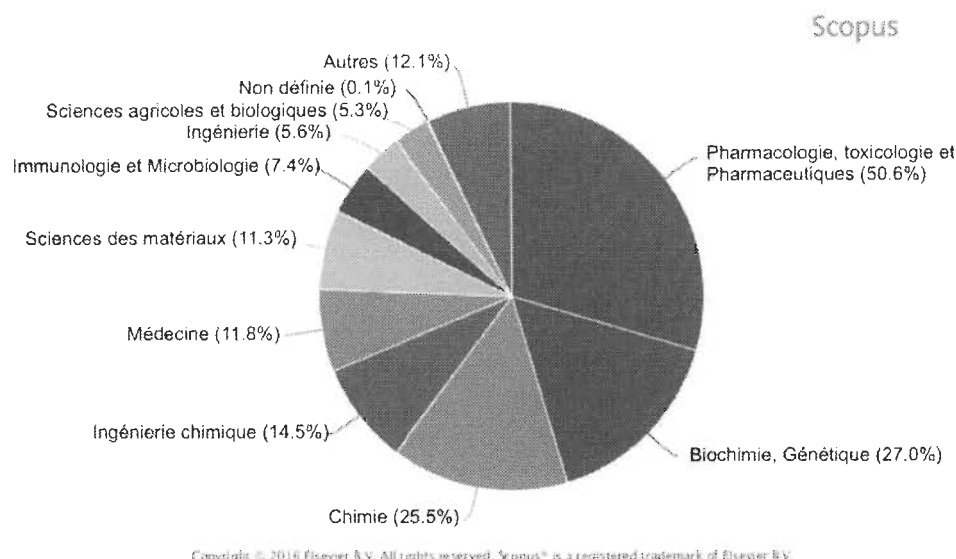


Figure 2 : Différents domaines d'applications de la cellulose microcristalline (CMC) (Source : Base de données Scopus, Mot clé : Microcrystalline cellulose (06 Mai 2016)).

De ce fait, nous proposons, dans la présente étude, d'évaluer l'effet de l'incorporation de différents taux de particules de titanate de baryum BaTiO_3 et/ou de cellulose microcristalline CMC sur les propriétés diélectriques d'une matrice polymérique, tout en maintenant une facilité de mise en œuvre, à température ambiante, avec une bonne dispersion assurée par la viscosité et la polarité de la matrice. Toutes ces considérations donnent à cette étude la particularité d'être économique et écologique, avec l'utilisation d'une matrice sous forme de latex à base du terpolymère Ethylène-Acétate de Vinyle-Acétate Versatate (EVA-VeoVa), considéré comme polymère respectueux de l'environnement [16,17].

Objectifs de la recherche

- Evaluer le potentiel des technologies latex pour la préparation de composites diélectriques de types polymère/particules ferroélectriques. La principale caractéristique des technologies latex est qu'elles offrent la possibilité d'un meilleur contrôle de la morphologie du composite final (meilleure dispersion des particules) avec une fraction volumique de particules sensiblement plus élevée que celles obtenues avec les techniques de transformation plus classiques, comme le mélange à l'état fondu ou la polymérisation *in situ*.
- Améliorer les propriétés diélectriques d'une résine polymérique par incorporation de différents taux de titanate de baryum BaTiO_3 , tout en vérifiant l'influence de la viscosité du

latex sur la dispersion des particules et l'impact sur les propriétés diélectriques des composites finaux.

- Tenter une substitution, partielle ou totale, du titanate de baryum BaTiO_3 dans les composites diélectriques par la cellulose microcristalline (CMC). Composé d'origine naturelle et présente de nombreux avantages en termes écologique et économique comparativement à BaTiO_3 .

Méthodologie

La méthode utilisée repose sur un procédé propre, qui entre dans le cadre de la chimie verte, par l'utilisation de latex sous forme d'émulsion aqueuse, considéré aussi comme étant un polymère ami de l'environnement. L'élaboration des composites se fait par simple agitation mécanique, à température ambiante. Les films sont obtenus par simple couchage sur support suivi par l'évaporation du solvant (l'eau dans notre cas). Des composites, binaires et ternaires, sont préparés selon une méthode identique afin de faire une étude comparative tout en mettant en évidence l'incidence de la dispersion des particules sur les propriétés diélectriques des composites obtenus.

Applications potentielles et retombées industrielles

Les composants électroniques requièrent des couches submicroniques difficilement réalisables à partir de matériaux inorganiques, comme les céramiques, qui ne présentent de hautes permittivités diélectriques fonctionnelles qu'à partir d'une certaine épaisseur millimétrique. Par contre, les matériaux organiques sont connus pour leur permittivité diélectrique faible, mais ils ne satisfont pas aux exigences des applications de fortes capacités.

De ce fait nos produits trouvent plusieurs applications dans le secteur de la microélectronique. En effet, puisqu'ils sont des composites hybrides rassemblant à la fois les propriétés des matériaux organiques et inorganiques, une synergie entre les différentes propriétés pourrait permettre d'atteindre les performances voulues avec la miniaturisation souhaitée et ce, pour des applications comme les condensateurs, l'isolation dans les transformateurs électriques ou le stockage d'énergie.

Contenu du manuscrit

Ce mémoire est structuré en six chapitres :

Dans le premier chapitre, les notions de base sur les matériaux diélectriques, à savoir les polymères, les céramiques, la cellulose et les composites seront présentés, ainsi que la théorie diélectrique, englobant les phénomènes de polarisation, les différents paramètres influençant la réponse diélectrique et les différents modèles décrivant les propriétés physiques des composites diélectriques. Aussi un aperçu bibliographique sur les latex, leur stabilité colloïdale et leur qualité de filmification sera présenté.

Le second chapitre est consacré à la présentation des différents matériaux et techniques expérimentales utilisés au cours de cette étude, ainsi que le procédé adopté pour l'élaboration des composites.

Le troisième chapitre donne les différents résultats des caractérisations des matériaux, utilisés pour l'élaboration des composites, à savoir, le latex EVA-VeoVa, la céramique BaTiO₃ et la cellulose microcristalline (CMC). Des résultats structuraux et morphologiques seront présentés.

Le quatrième chapitre présente une optimisation du procédé de fabrication des composites par la réalisation d'une étude rhéologique, qui vise d'une part la détermination de la meilleure viscosité capable de bien disperser les particules de BaTiO₃ dans la matrice et, d'autre part, l'étude de l'impact de cette viscosité sur les propriétés diélectriques des composites. L'influence de l'incorporation de différentes fractions massiques de BaTiO₃ sur les propriétés diélectriques des composites sera présentée dans le même chapitre.

Le cinquième chapitre propose l'étude d'un nouveau type de composite ternaire, visant à réduire le taux de particules de BaTiO₃ dans le composite, par incorporation d'une faible quantité de cellulose microcristalline (CMC).

Le sixième chapitre consiste à tester les potentiels de la CMC comme substituant total de BaTiO₃ dans les composites binaires, ouvrant ainsi une perspective extrêmement intéressante vers des composites diélectriques écologiques et économiques.

Chapitre I : Analyse bibliographique

I.1. Matériaux diélectriques

Dans le domaine électrique, un matériaux diélectrique est défini par une fonction isolante qui s'exerce dans tout matériel soumis à une tension électrique, exception faite pour certains matériaux très polaires ou auto-dissociables comme l'eau. Les propriétés diélectriques d'un matériau sont vues comme les réponses du système au champ électrique appliqué aux niveaux macroscopiques et microscopiques [18]. Ces réponses sont dues au déplacement des charges liées, faisant apparaître ainsi des moments dipolaires électriques microscopiques, conduisant à la notion macroscopique de polarisation du matériau. Cette dernière est définie comme la densité volumique de moments dipolaires électriques ou moment dipolaire électrique par unité de volume [19].

Le déplacement électrique ou la densité de flux électrique $\vec{D}$ représente le déplacement d'une charge lorsqu'elle est soumise à une force de coulomb induite par un champ électrique E . Dans le vide, les deux grandeurs sont proportionnelles et reliées par la permittivité du vide ($\epsilon_0=1/(36\pi)$ nF/m). En présence d'un matériau diélectrique, il faut rajouter la polarisation du matériau (P).

$$(Eq\ I.1) \quad \vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

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

$$(Eq\ I.2) \quad \vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$$

La constante ϵ_r est appelée permittivité relative. Elle décrit les propriétés diélectriques du milieu (entre les plaques du condensateur). En insérant (I.2) dans (I.1), nous obtenons :

$$(Eq\ I.3) \quad \vec{P} = \chi \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E}$$

La quantité χ est appelée coefficient de polarisation du matériau ou susceptibilité diélectrique. On note que dans le vide $\epsilon_r=1$, il n'y a pas de polarisation et $\chi=0$ [18].

I.1.1. Polarisation dans les matériaux diélectriques

La polarisation diffère selon la nature du matériau diélectrique, qui peut être soit organique ou inorganique, présentant différents types de liaisons chimiques. Selon la nature de la liaison chimique, différents types de polarisation diélectrique peuvent être identifiés et seront évoqués un peu plus tard.

I.1.1.1. Matériaux inorganiques

Les propriétés physiques des matériaux inorganiques sont liées à leur structure cristalline. Parmi ces matériaux, il y a ceux qui ne possèdent pas de centre de symétrie dans leur structure cristalline, ils sont désignés comme piézoélectriques. Les matériaux tels que BaTiO_3 , $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$ (PZT) ou LiNbO_3 sont ferroélectriques puisqu'ils possèdent une structure avec une maille élémentaire, présentant un moment dipolaire spontané dont l'orientation peut être modifiée par l'application d'un champ électrique à température suffisamment élevée. La Figure I.1 représente la maille cristalline quadratique (ou tétragonale) du BaTiO_3 [19,20].

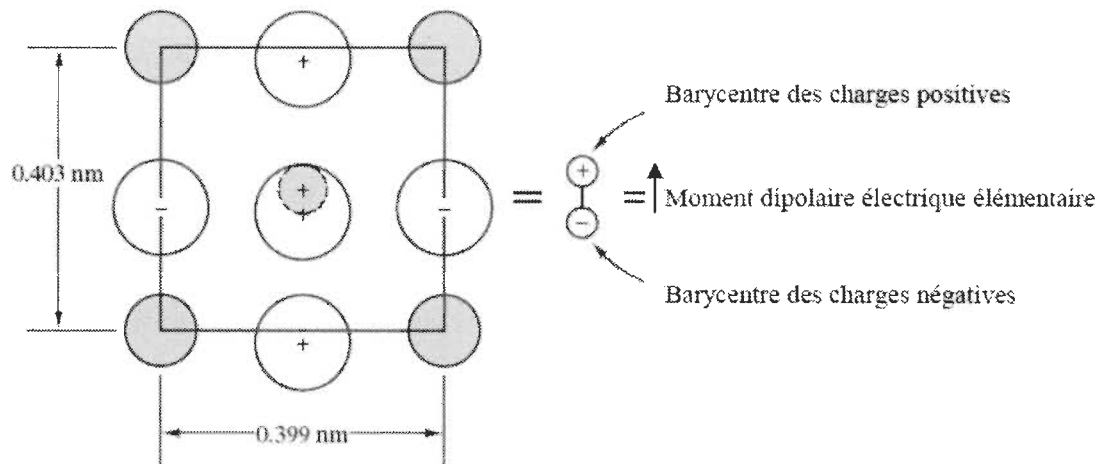


Figure I.1: Représentation schématique de la maille quadratique de BaTiO_3 en projection selon l'axe c [21].

À l'échelle microscopique, les dipôles sont orientés de manière aléatoire avec pour résultante une polarisation macroscopique nulle. L'application d'un champ électrique extérieur est nécessaire afin de donner une orientation préférentielle aux dipôles et ainsi obtenir une polarisation à l'échelle macroscopique (Figure I.2), cette polarisation dépend aussi de la température [19,20]. Au-delà d'une certaine température, température de Curie, les matériaux

ferroélectriques deviennent paraélectriques [19,20]. Les matériaux inorganiques les plus communément utilisés sont consignés dans la Table I.1.

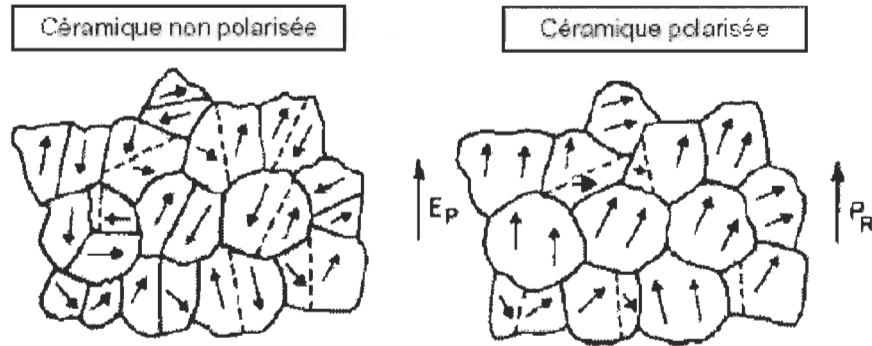


Figure I.2: Représentation planaire du processus de polarisation dans une céramique [22].

Table I.1: Permittivités diélectriques des matériaux inorganiques les plus utilisés [23].

Composition	Permittivité relative
BaTiO ₃	1700
PbNb ₂ O ₆	225
PLZT (7/60/40)	2590
SiO ₂	3.9
Al ₂ O ₃	9
Ta ₂ O ₅	22
TiO ₂	80
SrTiO ₃	2000
ZrO ₂	25
HfO ₂	25
HfSiO ₄	11
La ₂ O ₃	30
Y ₂ O ₃	15
α -LaAlO ₃	30
CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂	~60000
La _{1.8} Sr _{0.2} NiO ₄	~100000

1.1.1.2. Matériaux organiques

Les matériaux organiques les plus utilisés sont les polymères en raison de leur filmabilité (la polarisation dans les matériaux cellulosiques est présentée dans l'annexe). Le caractère ferroélectrique des polymères, surtout polaires, se manifeste par une polarisation macroscopique non nulle en raison de la présence de dipôles permanents intrinsèques à l'unité constitutive. Ces entités polaires tendent à s'orienter par application d'un champ électrique élevé, à suffisamment haute température [20].

La polarité, les configurations et les conformations des chaînes d'un polymère ont une influence sur le moment dipolaire résultant et par conséquent affecte de manière significative les propriétés diélectriques de ces matériaux. En général, si le polymère est maintenu dans une conformation, le dipôle total résultant variera selon que les moments dipolaires, réparties le long de la chaîne polymérique, se renforcent ou s'annulent les uns les autres [24]. Les polymères non-polaires ne contiennent, que du carbone et de l'hydrogène ou bien ils contiennent des atomes électronégatifs, tels que F ou Cl, placés symétriquement le long de la chaîne carbonée (polyéthylène PE, polypropylène PP, polystyrène PS, le teflon...) [25]. Les polymères polaires comprennent ; les acryliques, le polyfluorure de vinylidène PVDF et des polycondensats tels que les polyamides ou les polyesters thermoplastiques. Ces polymères possèdent dans leurs molécules des atomes généralement électronégatifs, tels que F, Cl, O, N, placés asymétriquement le long de la chaîne carbonée fournissant des dipôles susceptibles de s'orienter sous l'effet du champ électrique [25]. La condition de présence de dipôles permanents pour avoir une permittivité relative élevée n'est pas suffisante. En effet, dans le cas de la configuration, alternée, étendue du polytétrafluoréthylène PTFE (Figure I.3a), le moment dipolaire élevé de chaque unité $-CF_2-$, tend à annuler les autres moments vu que leurs vecteurs sont dans des directions opposées. La permittivité diélectrique de ce polymère est faible et n'est que de 2,1 [24]. Les moments dipolaires correspondant à l'unité répétitive dans le cas du polychlorure de vinyle PVC (Figure I.3b), prennent des directions parallèles les uns aux autres, entraînant un renforcement du moment dipolaire total du polymère, donnant ainsi un caractère polaire au PVC avec une permittivité diélectrique de l'ordre de 4,5 [24].

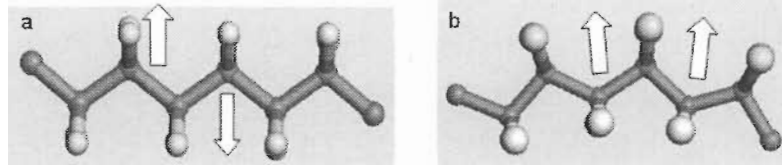


Figure I.3: Répartition des moments dipolaires dans les polymères : (a) PTFE et (b) PVC [24].

Sous un champ électrique alternatif, les polymères polaires ont besoin d'un certain temps pour aligner leurs dipôles. À de très basses fréquences, les dipôles ont suffisamment de temps pour s'aligner avec le champ. Par conséquent, les polymères polaires, à basses fréquences (par exemple 60 Hz), possèdent généralement des permittivités diélectriques comprises entre 3 et 9. Par contre, aux très hautes fréquences, les dipôles ne parviennent pas à suivre le champ et présentent des permittivités relatives comprises entre 3 et 5. En ce qui concerne les polymères non-polaires, la constante diélectrique est indépendante de la fréquence, ils ont toujours des constantes diélectriques inférieures à 3 [24].

Dans le cas des polymères semi-cristallins, la mise en évidence de cycles d'hystérésis et de réorientations dipolaires à l'intérieur des cristallites a permis d'attribuer la polarisation rémanente de ces matériaux aux zones cristallines. Ceci dit, la ferroélectricité de ces polymères est principalement liée à la nature cristalline du matériau. L'amélioration de la polarisation macroscopique est réalisée par des procédés de traitements thermiques ou d'étirement mécanique, afin d'augmenter le taux de cristallinité ou de donner une orientation préférentielle aux cristallites (Figure I.4) [20].

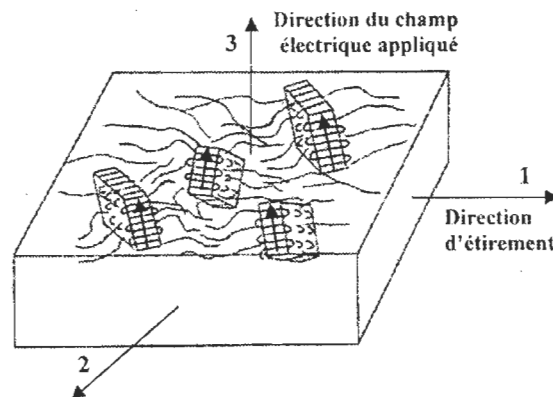


Figure I.4: Définition des directions tensorielles pour un film de polymère semi-cristallin. Les flèches symbolisent la polarisation intrinsèque aux parties cristallines [26].

Les différents polymères étudiés dans la littérature sont regroupés dans le Table I.2.

Table I.2: Liste des polymères les plus utilisés dans les condensateurs [23].

Polymères	Permittivité relative
Polyimides aromatiques non fluorées	3.2-3.6
Polyimide fluoré	2.6-2.8
Poly(phényle quinoxaline)	2.8
Poly(arylène éther oxazole)	2.6-2.8
Poly(arylène éther)	2.9
Polyquinoline	2.8
Silsesquioxane	2.8-3.0
Polynorbornène	2.4
Polyéther perfluorocyclobutane	2.4
Poly(arylène éther) fluoré	2.7
Polynaphtalène	2.2
Poly(tétrafluoroéthylène)	1.9
Polystyrène	2.6
Poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène)	~12
Polyétherscétonecétone	~3.5

I.1.2. Différentes contributions à la polarisation

La polarisation totale d'un matériau diélectrique est la somme de plusieurs contributions. Chacune de ces contributions a un temps d'établissement $t(s)$ qui lui est propre. On distingue plusieurs types de contributions : électronique, ionique, dipolaire, macroscopique, interfaciale (ou du type Maxwell - Wagner), spontanée ; celles-ci peuvent coexister ou apparaître séparément [27].

Polarisation électronique : Le champ électrique provoque un léger déplacement des nuages électroniques vis-à-vis du noyau des atomes (Figure I.5). Le temps d'établissement de cette polarisation est très court ($\sim 10^{-15}s$) et s'accompagne d'une émission de lumière.

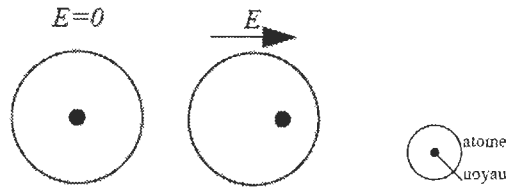


Figure I.5: Polarisation électronique [28].

Polarisation atomique ou ionique : Elle correspond au déplacement d'atomes ou de groupes d'atomes dans la molécule sous l'influence d'un champ électrique externe (Figure I.6). Ce phénomène atteint également rapidement l'équilibre ($\sim 10^{-12} - 10^{-13}$ s).

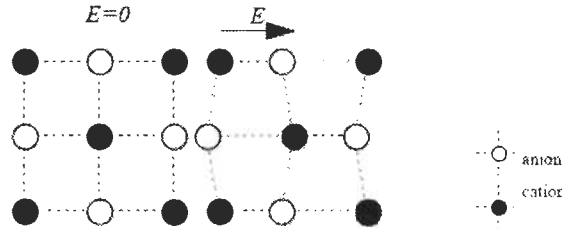


Figure I.6: Polarisation ionique ou atomique [28].

Polarisation d'orientation ou dipolaire: Cette polarisation décrit l'orientation des éléments possédant un moment dipolaire permanent. Les dipôles ont tendance à s'orienter suivant le sens du champ appliqué (Figure I.7). Le temps d'établissement, beaucoup plus important que dans le cas des deux polarisations précédentes, varie dans une large gamme de temps ($10^{-9} - 10^3$ s) selon le type de dipôles.

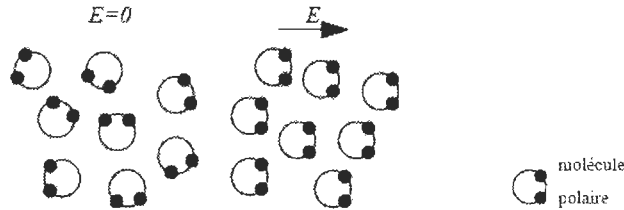


Figure I.7: Polarisation dipolaire (ou d'orientation) [28].

Polarisation interfaciale ou du type Maxwell-Wagner : Elle apparaît dans les matériaux hétérogènes avec des temps de relaxation plus longs que la polarisation d'orientation. Elle provient de l'accumulation des charges aux interfaces entre les différentes phases constituant les matériaux (Figure I.8) lorsque ces différentes phases ont des permittivités et des conductivités différentes.

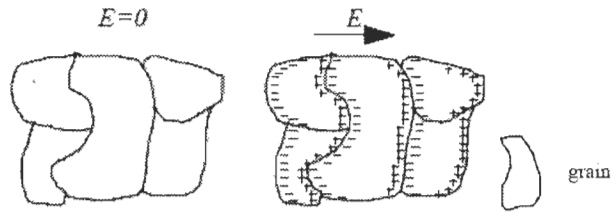


Figure I.8: Polarisation interfaciale ou du type Maxwell-Wagner [28].

Selon le temps d'établissement de chaque contribution, les polarisations précitées vont apparaître successivement sous l'effet du champ électrique appliqué aux bornes du matériau, comme présenté sur la Figure I.9. Au-delà d'un temps d'établissement $t > 10^3$ s, un phénomène de conduction apparaît dans le système, dû à l'apparition de faibles courants de fuites, causés par les mouvements des porteurs de charges électriques traversant le matériau. Ce phénomène nuit à la détection des relaxations dipolaires à basse fréquence et à haute température. L'effet de ces mouvements est appelé pertes diélectriques [29].

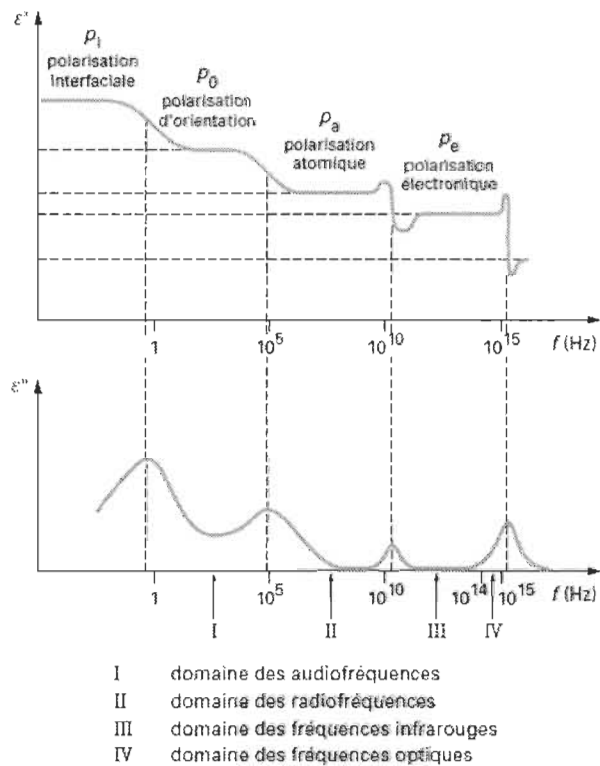


Figure I.9: Influence des différents types de polarisation sur la permittivité relative ϵ' et l'indice de pertes ϵ'' [25].

I.2. Permittivité et facteur de dissipation (perte) diélectrique

L'étude diélectrique est un modèle physique se concentrant sur l'interaction entre le champ électrique et les atomes/molécules du matériau. Ce modèle peut être illustré par l'exemple d'un condensateur plan (Figure I.10). Le condensateur dans le vide (Figure I.10a) est construit de deux électrodes métalliques parallèles d'une surface A séparées par la distance d . L'application d'une différence de potentiel V aux bornes du condensateur permet l'accumulation des charges de surface $+A\sigma$ et $-A\sigma$ sur les plaques opposées. La capacité est exprimée comme un rapport de la charge à la surface sur la différence de potentiel [30] :

$$(Eq\ I.4) \quad C_0 = \frac{A\sigma}{V}$$

Une densité de flux électrique uniforme D_0 résultante de la densité de charge $+\sigma$ est directement proportionnelle au champ électrique appliqué E :

$$(Eq\ I.5) \quad D_0 = \epsilon_0 E$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,85 \text{ pF/m}$).

Comme $E=V/d$ la formule (I.4) peut être écrite comme :

$$(Eq\ I.6) \quad C_0 = \frac{\epsilon_0 A}{d}$$

En remplaçant l'espace vide entre les deux électrodes par un matériau diélectrique (Figure I.10b), la densité de charge totale au niveau de chaque électrode devient $(\sigma+P)$, en raison de la polarisation des dipôles du matériau. La capacité du nouveau système peut être déduite à partir de (I.4) :

$$(Eq\ I.7) \quad C = \frac{A(\sigma+P)}{V} = \frac{\epsilon A}{d}$$

L'augmentation de la densité de charge totale conduira à une augmentation de la densité de flux D (ou Vecteur de déplacement électrique) :

$$(Eq\ I.8) \quad \vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \vec{E}$$

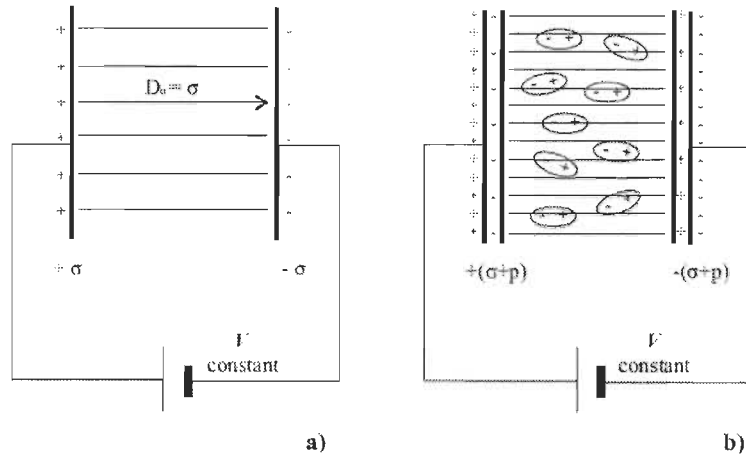


Figure I.10: Répartition des charges dans un condensateur plan comportant entre ces électrodes (a) du vide et (b) un matériau diélectrique [30].

I.2.1. Constante diélectrique et permittivité relative

La *constante diélectrique* ϵ , aussi connue par la permittivité absolue, est un paramètre sans dimension, permettant de mesurer la capacité d'un matériau à se polariser sous l'action du champ électrique [31], aussi ce paramètre reflète la possibilité du matériau d'être traversé par un courant électrique [28].

Dans un champ électrique statique la *constante diélectrique relative* (Réelle) peut être définie comme le rapport entre la densité de flux dans le diélectrique et dans le vide, ou le rapport des constantes diélectriques correspondantes, la relation est donnée à partir des équations (I.5) et (I.8) [32]:

$$(Eq\ I.9) \quad \epsilon_r = \epsilon' = \frac{D}{D_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

Où ϵ est la constante diélectrique du matériau.

Aussi, la constante (permittivité) diélectrique relative peut être déduite à partir du quotient de la capacité C du matériau par la capacité C_0 de la même configuration d'électrodes dans le vide (Figure I.10), la relation est déduite à partir des équations (I.6) et (I.7) [30]:

$$(Eq\ I.10) \quad \epsilon_r = \epsilon' = \frac{C}{C_0}$$

Selon la littérature, la majorité des références n'utilisent pas « **la constante diélectrique ϵ** » du matériau mais utilisent souvent « **la permittivité diélectrique relative** », désignée par ϵ' ou ϵ_r , aussi quelques auteurs utilisent toujours le paramètre traditionnel κ' [31]. En outre, les termes « **constante diélectrique relative** » et « **permittivité relative** » sont identiques. Dans la suite de ce travail, « **ϵ_r et la permittivité relative** » vont être choisis comme désignation vue qu'ils sont les plus courants dans la littérature.

I.2.2. Permittivité relative complexe et perte diélectrique

Dans un condensateur plan, comme celui de la Figure I.11a, la densité de courant traversant le matériau diélectrique en présence d'un champ électrique sinusoïdal est [33] :

$$(Eq\ I.11) \quad J(t) = \sigma E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t}$$

En passant par la transformée de Fourier, on aura :

$$(Eq\ I.12) \quad J(\omega) = \sigma E(\omega) + j\omega D(\omega)$$

$$(Eq\ I.13) \quad J(\omega) = [\sigma + j\omega\epsilon_0(1 + \chi'(\omega) - j\chi''(\omega))]E(\omega)$$

Ou encore

$$(Eq\ I.14) \quad J(\omega) = [\sigma_c + \omega\epsilon''(\omega) + j\omega\epsilon'(\omega)]E(\omega)$$

Où

$$(Eq\ I.15) \quad \epsilon_0(1 + \chi'(\omega) - j\chi''(\omega)) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) = \epsilon^*(\omega)$$

ω est la pulsation. χ' et χ'' sont les composantes réelle et imaginaire de la susceptibilité électrique χ du milieu. ϵ' et ϵ'' sont les composantes réelle et imaginaire de la permittivité électrique complexe ϵ^* du milieu.

La permittivité relative complexe traduit l'interaction entre les dipôles électriques élémentaires d'un matériau sous l'action du champ électrique. Elle dépend de la fréquence et s'écrit selon l'équation (I.15) sous la forme:

$$(Eq\ I.16) \quad \epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)$$

$\epsilon'(\omega)$: Permittivité diélectrique réelle (relative), elle représente le comportement du condensateur idéal.

$\epsilon''(\omega)$: Permittivité diélectrique imaginaire, elle traduit les pertes dans le diélectrique dues à tous les types de défauts.

En général, dans un matériau subissant un champ électrique alternatif, la polarisation ne suit pas le champ d'une façon instantanée, causant ainsi un retard lors de la relaxation diélectrique ce qui induit une perte d'énergie. Ces pertes peuvent être par absorption et/ou par diffusion aussi elles sont dues à la conduction ohmique résiduelle σ_c du diélectrique. La quantité d'énergie perdue comparée à celle stockée dans le diélectrique est exprimée par le facteur de dissipation, qui est en relation avec la composante en phase que représente la densité de courant J avec le champ électrique E (Figure I.11b). L'angle complémentaire δ du déphasage entre la tension appliquée au diélectrique et le courant qui en résulte est surnommé l'angle de perte. La tangente de l'angle de perte ($\tan\delta$) est égale au facteur de dissipation qui est généralement exprimé comme étant le quotient $\frac{\epsilon''}{\epsilon'}$ [34,35]:

$$(Eq\ I.17) \quad \tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

Comme exposé auparavant, ce facteur de dissipation (ou pertes diélectriques) traduit l'absorption d'énergie par le matériau. Aussi il reflète l'écart que présente ce matériau par rapport à un isolant parfait.

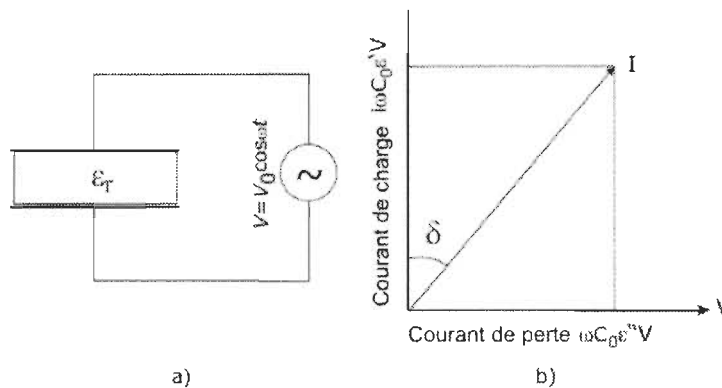


Figure I.11: (a) Condensateur contenant un matériau soumis à un champ électrique sinusoïdal, (b) Diagramme de Fresnel d'un diélectrique imparfait [30].

I.3. Paramètres influençant la permittivité diélectrique relative

L'amplitude du champ électrique appliqué, la fréquence, la température, la microstructure, les contraintes extérieures etc. sont les paramètres en fonction desquels peuvent varier la permittivité relative et le facteur de dissipation.

I.3.1. Influence de l'amplitude du champ électrique appliqué

La variation du champ électrique aux bornes d'un matériau diélectrique influence sa permittivité. C'est en particulier le cas pour les ferroélectriques dont la polarisation spontanée peut être orientée, voire retournée en appliquant un champ électrique suffisant. Leur polarisation n'est pas une fonction linéaire du champ électrique appliqué et une polarisation spontanée subsiste même en l'absence de champ. Cette polarisation décrit une hystérésis en fonction du champ électrique appliqué (Figure I.12) [36].

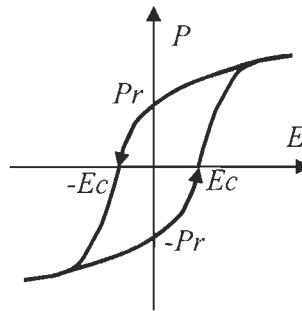


Figure I.12: Cycle d'hystérésis caractéristique d'un ferroélectrique: polarisation P en fonction du champ électrique appliqué E . P_r est la polarisation rémanente et E_c le champ coercitif nécessaire pour annuler la polarisation spontanée [36].

Dans les matériaux paraélectriques, une polarisation induite par le champ appliqué peut apparaître. La permittivité résultante peut varier proportionnellement au champ électrique appliqué (matériaux dits linéaires) ou en puissance du champ (matériaux non-linéaires), ces comportements sont modélisés par la « théorie » de Landau [36].

I.3.2. Influence de la fréquence

Aux plus basses fréquences, les quatre polarisations (précitées au paragraphe I.1.2) contribuent à la valeur de la permittivité relative. Lorsque la fréquence croît, les contributions

apportées par chaque type de polarisation disparaissent les unes après les autres et la permittivité décroît donc avec la fréquence [37]. La polarisation prend du retard par rapport au champ électrique avec une dissipation d'énergie [28].

I.3.3. Influence de la température

Le changement de la permittivité relative ou de la capacité avec la température est souvent décrit par le coefficient de température de la capacité (CTC), ce dernier est exprimé en ppm/°C et peut être défini par l'équation suivante [37] :

$$(Eq\ I.18) \quad CTC = \frac{dC}{CdT} = \frac{\Delta C}{C\Delta T}$$

Où C est la capacité à la température T.

La température affecte différemment les diverses polarisations du matériau. Les deux types de polarisation les plus affectées sont les polarisations d'orientation et interfaciales. La première augmente la mobilité des dipôles par rupture des interactions (diminution des forces de viscosité) et l'autre par la mobilité des charges. [37].

L'impact de la température sur un matériau peut être illustré par plusieurs exemples. Dans le domaine des polymères, à la température de transition vitreuse, on a une augmentation de la permittivité due à la mobilité des dipôles permanents. Pour les céramiques, l'exemple le plus étudié dans la littérature, est BaTiO₃. L'augmentation de la température tend à déformer sa maille cubique tout en changeant les paramètres de maille a, b et c. Le barycentre des charges positives Ba²⁺ et Ti⁴⁺ ne coïncide plus avec celui des charges négatives O²⁻; une polarisation spontanée s'établit selon la direction d'élongation (axe polaire). La phase quadratique de BaTiO₃ est donc ferroélectrique (Figure I.13) [36].

Chaque transition de phase cristalline implique une modification de la polarisation spontanée et donne lieu à un maximum local dans l'évolution de la permittivité de BaTiO₃, comme illustré sur la Figure I.14.

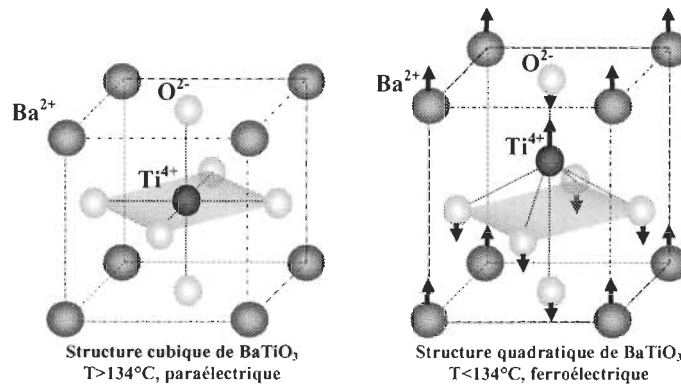


Figure I.13: Déformation entre la structure cubique et quadratique de BaTiO₃ [36].

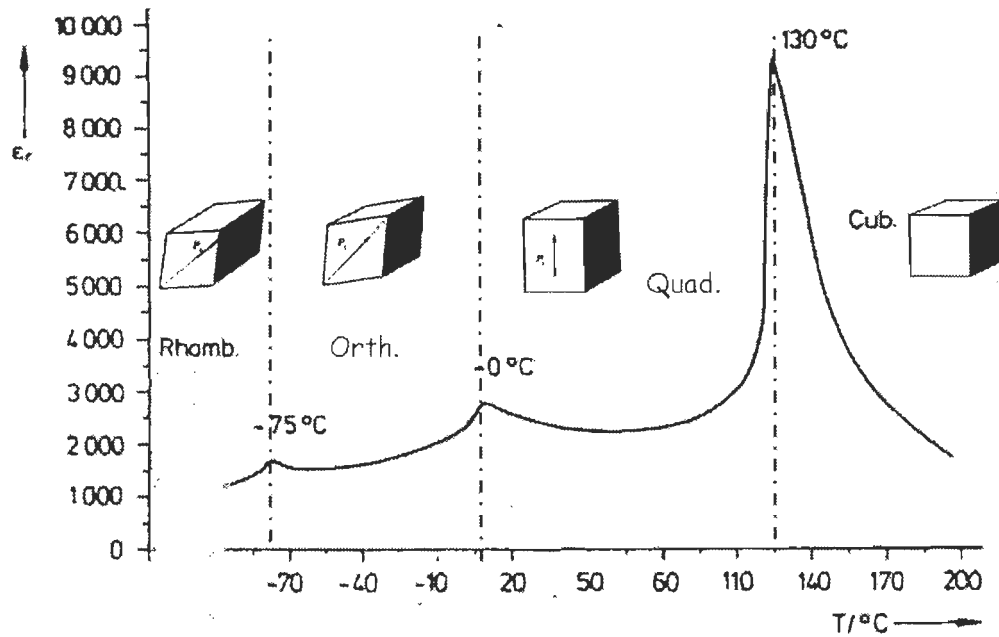


Figure I.14: Evolution de la constante diélectrique en fonction de la température pour un cristal de BaTiO₃ [38].

I.3.4. Influence de la microstructure

La permittivité relative des matériaux peut également dépendre de leur microstructure. Généralement, les céramiques sont gouvernées par leurs tailles de grains. Par contre les polymères sont caractérisés par différents pics transitions liés aux segments de chaînes.

I.3.4.1. Taille des grains

Au cours des dernières décennies, l'impact de la taille de grains a fait l'objet de plusieurs études. Une relation étroite entre ce paramètre et la susceptibilité diélectrique des

différents matériaux est observée et plus précisément dans le cas du BaTiO_3 [39]. La permittivité diélectrique de ce dernier à température ambiante présente une variation distinctive en fonction de la taille des grains associée à l'évolution de la configuration du domaine ferroélectrique [39–41]. Un maximum de permittivité à température ambiante peut être atteint avec des grains de l'ordre de 0,8 à $1\mu\text{m}$ comme le montre la Figure I.15 [42]. C'est la taille à laquelle la distorsion structurale du pérovskite commence à diminuer [39].

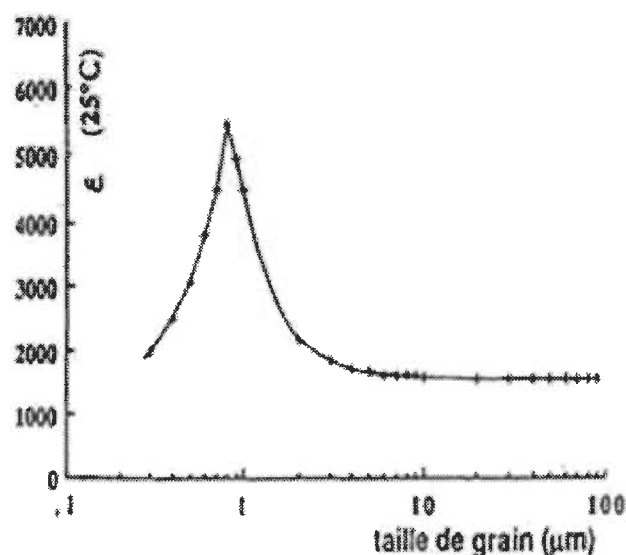


Figure I.15: Constante diélectrique en fonction de la taille moyenne de grains pour des céramiques de BaTiO_3 à 25°C [42].

1.3.4.2. Pics de transition

Le comportement diélectrique des polymères dépend généralement de leurs organisations structurales, qui peuvent être soit amorphe ou semi-cristallin, donnant naissance à une différence au niveau des mouvements de segments polaires plus ou moins longs sur les chaînes principales et latérales du polymère. L'augmentation de la température, permet de rompre les forces intermoléculaires entre les chaînes de polymère. Les dipôles peuvent, ainsi, s'orienter dans la direction du champ appliqué. En plus de l'énergie cinétique acquise sous effet de la température, l'espace libre dans la matrice est nécessaire pour permettre un mouvement segmentaire. Ces mouvements des chaînes et segments dans les polymères sont désignés le plus fréquemment par les lettres α , β , γ sur les courbes équifréquences des pertes diélectriques, dans le sens des températures décroissantes (Figure I.16) et ils sont identifiés comme suit [43]:

- i. Relaxation α : liée à la transition vitreuse (T_g). Elle est due aux mouvements microbrowniens de segments de chaînes macromoléculaires.
- ii. Relaxation β : peut se produire à basse température. Elle est due aux mouvements d'orientation des dipôles élémentaires autour de la chaîne principale C-C, comme la rotation des groupements $-\text{CH}_2\text{Cl}$ et $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ et le changement de conformation des cycles.
- iii. Relaxation γ : apparaît à plus basse température, peut exister dans différents polymères avec des amplitudes différentes. Elle implique des petites entités, comme les cycles phényles et les segments C-H dont les mouvements sont facilement perturbés à basse énergie thermique.

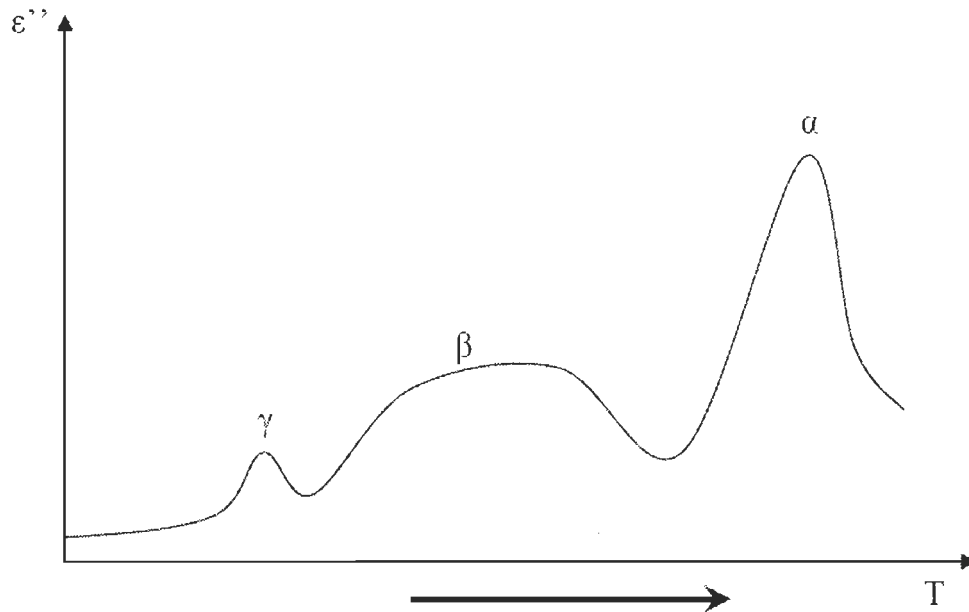


Figure I.16: Courbe schématique de l'évolution des pertes diélectriques d'un polymère en fonction de la température.

I.4. Modèles théoriques des propriétés diélectriques des composites

Dans les composites diélectriques, les charges confèrent principalement les propriétés diélectriques pendant que la matrice confère les propriétés mécaniques. Généralement, les propriétés électriques de ces composites montrent différentes tendances par rapport aux propriétés des phases constitutives pures. Plusieurs lois de mélange ont été proposées pour tenir compte de la permittivité efficace d'un tel système, constitué de deux phases non

miscibles ou multiphasique dont, entre autres, les modèles de milieu effectif et de Lichtnecker.

Dans ce qui suit, il est supposé que les charges et la matrice présentent des pertes diélectriques négligeables, d'où l'utilisation de la permittivité relative au lieu de la permittivité complexe dans les modèles théoriques.

I.4.1. Modèle de milieu effectif

I.4.1.1. Théorie de Maxwell-Garnett

La théorie de Maxwell-Garnett [44] est relative aux milieux continus remplis de particules sphériques uniformément dispersées. Elle n'est valable que pour des taux de charges inférieurs à 50% et des inclusions sans interactions (des grandes distances interparticules) [45]. L'ensemble des inclusions est équivalent à un dipôle unique, isolé dans la matrice, dont la polarisabilité est la somme des polarisabilités individuelles.

La majorité des lois de mélange, prend en considération l'utilisation d'un milieu isotrope (matrice) de permittivité diélectrique ϵ_m remplie d'inclusions sphériques de permittivité ϵ_{incl} . La fraction volumique des particules est désignée par ϕ_{incl} et celle de la matrice $\phi_m = 1 - \phi_{incl}$. La permittivité diélectrique effective du composite est ϵ_{eff} .

La plus basse permittivité attribuée à un composite biphasique, qui prend en considération le modèle en série présenté dans la Figure I.17a, est défini par la relation :

$$(Eq\ I.19) \quad \epsilon_{eff,min} = \frac{\epsilon_m \epsilon_{incl}}{\epsilon_m \phi_{incl} + \epsilon_{incl} \phi_m}$$

La permittivité diélectrique supérieure, correspond à un modèle parallèle comme le montre la Figure I.17b.

$$(Eq\ I.20) \quad \epsilon_{eff,max} = \epsilon_m \phi_m + \epsilon_{incl} \phi_{incl}$$

Cela signifie que pour un système physique donné, la fonction diélectrique ϵ_{eff} , doit se situer entre ces deux bornes. La permittivité d'un composite biphasique se situe donc entre le $\epsilon_{eff,min}$ et $\epsilon_{eff,max}$ ($\epsilon_{eff,min} \leq \epsilon_{eff} \leq \epsilon_{eff,max}$), qui peut être décrite en mélangeant les deux modèles

en série et en parallèle, donnant naissance à un nouveau modèle décrit par la Figure I.17c, en accord avec la forme des composites réels.

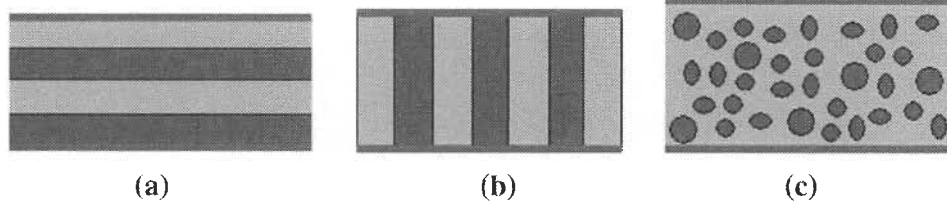


Figure I.17: Connectivité idéale pour les composites, (a) modèle en séries, (b) modèle parallèle et (c) modèle du mélange [46].

Dans la littérature, l'équation de Maxwell-Garnett est exprimée dans de nombreuses formes et on y fait référence également sous plusieurs autres noms tels que Maxwell-Wagner [47], Rayleigh [48], Lorentz-Lorenz [49] ou l'équation de Kenner-Bottcher [50]. L'une de ces formes de l'équation de Maxwell-Garnett, la plus utilisée, est donnée ci-dessous :

$$(Eq\ I.21) \quad \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = \phi_{incl} \frac{\varepsilon_{incl} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{incl} + 2\varepsilon_m}$$

I.4.1.2. Modèle de Bruggeman

Dans le modèle de Bruggeman ou de « milieu effectif approximatif », l'hypothèse d'un milieu hôte n'est plus considérée. Les particules sphériques et la matrice « baignent » dans un milieu effectif de permittivité égale à la permittivité du mélange. L'équation de Bruggeman est :

$$(Eq\ I.22) \quad (1 - \phi_{incl}) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{eff}} + \phi_{incl} \frac{\varepsilon_{incl} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{incl} + 2\varepsilon_{eff}} = 0$$

Pour de faibles fractions volumiques, les deux théories sont similaires, cependant le modèle du milieu effectif approximatif (EMA) assure une meilleure validité pour des fortes fractions volumiques. À partir de l'équation de Bruggeman une expression non symétrique introduisant le facteur de forme n des inclusions a été dérivée [48,51]:

$$(Eq\ I.23) \quad \frac{\varepsilon_{incl} - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{incl} + \varepsilon_m} = (1 - \phi_{incl}) \left(\frac{\varepsilon_{incl}}{\varepsilon_{eff}} \right)^{\frac{1}{n}}$$

I.4.2. Modèle de Lichtnecker

Contrairement aux modèles de Maxwell-Garnett et de Bruggeman, le modèle de Lichtenecker prend en compte la nature statistique de la permittivité diélectrique du milieu. En effet, la polarisation du matériau dépend de la dispersion aléatoire et de l'orientation relative des inclusions dans le mélange. En tenant compte de cette distribution statistique des particules, Lichtenecker et Rother ont établi une relation entre les mêmes paramètres pris par les lois de mélanges, auxquels s'ajoute le facteur de forme n des particules variant entre -1 et 1 [52].

$$(Eq\ I.24) \quad \varepsilon_{eff} = F(\varepsilon_{incl}, \varepsilon_m, \phi, n)$$

Où n est le facteur de forme, dépendant de la forme des inclusions.

La relation finale s'écrit comme suit ;

$$(Eq\ I.25) \quad \varepsilon_{eff}^\alpha = \phi_m \varepsilon_m^\alpha + \phi_{incl} \varepsilon_{incl}^\alpha \quad (-1 \leq \alpha \leq 1)$$

En considérant la théorie des mélanges, Lichtenecker et Rother ont déduit une loi logarithmique pour des particules sphériques donnée par la relation [53]:

$$(Eq\ I.26) \quad \log(\varepsilon_{eff}) = \phi_{incl} \log(\varepsilon_{incl}) + (1 - \phi_{incl}) \log(\varepsilon_m)$$

La loi logarithmique de Lichtenecker rend bien compte des données expérimentales quel que soit la fraction volumique de particules. Tous les effets individuels relatifs aux particules ne sont pas pris en compte par la caractérisation stochastique résultante d'une dispersion aléatoire des inclusions dans la matrice [52].

I.5. Matériaux diélectriques composites

Les matériaux céramiques conventionnels avec des permittivités très élevées (Figure I.18), comme le Titanate de Baryum ($BaTiO_3$), peuvent être fabriqués sous forme de films minces par dépôt de solution chimique, fournissant une permittivité relative élevée de l'ordre de 2500, pour 100 kHz, avec un facteur de dissipation ($\tan\delta$) relativement faible [54]. Cependant, ces matériaux requièrent un procédé de frittage à température très élevée, qui présente une incompatibilité avec la majorité des substrats. De plus, les céramiques sont

facilement fracturées sous contrainte avec un manque de flexibilité qui les classe comme matériaux qui ne se prêtent pas à la fabrication de films minces avec une grande surface. Aussi, le coût élevé de production et la densité élevée sont parmi les désavantages limitant l'utilisation de ces céramiques à permittivité élevée. A l'opposé, les polymères diélectriques présentent une facilité de mise en œuvre avec un champ de claquage électrique élevé, convenables pour l'application dans des condensateurs, mais ils possèdent une permittivité diélectrique faible (Généralement $\epsilon_r=2-10$ (Figure I.18)) qui limite leurs utilisations [55].

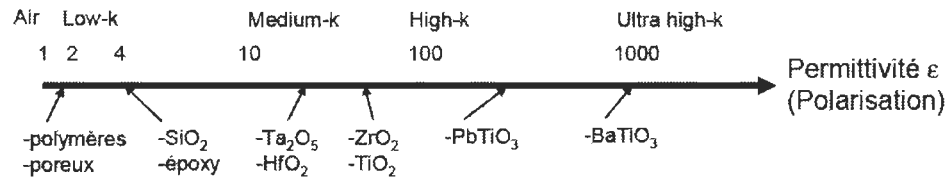


Figure I.18: Axe définissant l'échelle de permittivité, des « low-k » au « ultra high-k » [56].

Récemment, quelques stratégies, y compris la modification des polymères [55,57,58], des polymères sous forme de mousse [59] ainsi que des composites aléatoires [46], ont été développées pour augmenter la densité d'énergie des polymères. Chu [55] obtient une densité énergétique très élevée avec une vitesse de décharge rapide et une faible perte par modification du Polyfluorure de vinylidène (PVDF). Le terpolymère ferroélectrique résultant est le Poly(fluorure de vinylidène-trifluoroéthylène-chlorofluoroéthylène) [P(VDF-TrFE-CFE)] avec une permittivité relative plus élevée de 50 et une densité d'énergie électrique de l'ordre de 9 J/cm^3 obtenue sous 400 MV/m . Ces résultats sont plus élevés que ceux d'autres polymères ferroélectriques connus et des films utilisés dans les condensateurs [57]. Cependant, l'utilisation de produits chimiques toxiques est défavorable du point de vue environnemental et de l'impact sur la santé. Thakur et al. [60], ont fonctionnalisé avec succès, un PVDF par la dopamine et l'ont rendu ami à l'environnement (Figure I.19). La permittivité relative et le facteur de pertes obtenues, sont de l'ordre de 32 (10 fois supérieur par rapport au PVDF pur) et 0,04 respectivement. Aussi, ce PVDF fonctionnalisé possède une densité d'énergie de $2,7 \text{ J/cm}^3$ obtenue à 140 MV/m qui reste inférieure à la force de claquage des films de polymère.

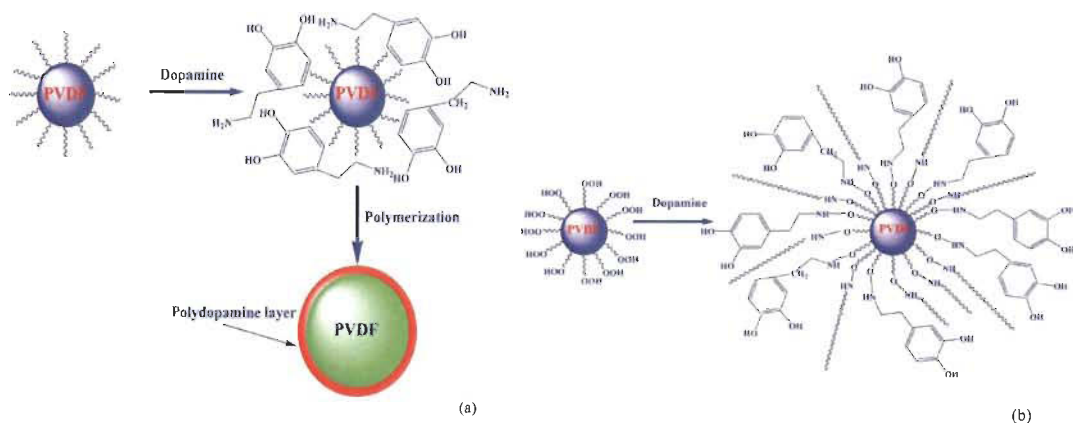


Figure I.19: (a) Schéma d'illustration de la fonctionnalisation du PVDF par dopamine et (b) Le mécanisme possible de greffage de la dopamine sur PVDF [60].

Li et al. [59] ont fabriqué une mousse homogène à base de polyéthercétonecétone (PECC) sulfoné à travers une réaction d'hydratation efficace et facile, utilisant l'approche auto-moussante, avec de l'eau servant comme agent gonflant. La mousse de PECC microcellulaire résultante possède une forte permittivité (10^9 à 0,01 Hz et environ 10^6 à 1000 Hz) comme illustré sur la Figure I.20. Malheureusement, cette mousse possède des pertes diélectriques, entre 2 et 10 sur toute la gamme de fréquence, qui sont un peu élevées pour une utilisation dans des dispositifs de stockage d'énergie.

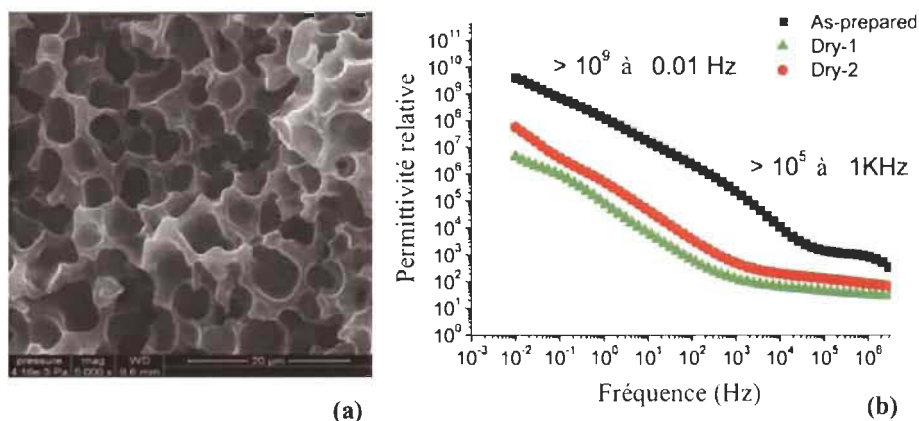


Figure I.20: (a) Image MEB de la structure poreuse de la mousse PECC et (b) sa permittivité relative en fonction de la fréquence [59].

Parmi toutes ces approches pour augmenter la permittivité des polymères, la technologie des composites est la plus étudiée, en raison de sa facilité de mise en œuvre et de la grande variété des propriétés diélectriques par variation des charges avec différentes propriétés (par exemple, la taille, la forme et la conductivité, etc.) ainsi que le contrôle de la microstructure de ces matériaux composites (par exemple, la dispersion et la distribution des

charges). L'introduction des particules céramiques dans des matrices polymères représente l'une des solutions prometteuses dans le domaine diélectrique [61,62]. Ces composites combinent les avantages des céramiques et des polymères. Ils représentent un nouveau type de matériaux flexibles, faciles à mettre en œuvre et possédant une permittivité diélectrique relativement élevée avec une énergie de claquage élevée.

Le Table I.3 regroupe des exemples de quelques matériaux composites céramique/polymère, candidats pour utilisation dans le domaine des condensateurs.

Table I.3: Exemples de composites céramique/polymère [20,63].

Composite	Fraction volumique des charges	Taille des particules (nm)	Permittivité relative
BaTiO ₃ /polyamide	90	240	125
BaTiO ₃ / Poly(époxy)	60	100-200	40
Polyamide/BaTiO ₃	50	100	35
Poly(époxy)/BaTiO ₃	50	650	37
PZT/PVDF	50	20µm	50
BaTiO ₃ /Poly(époxy)	67	400	65
PVDF/ BaTiO ₃	40	700	75
COC/BST	32,5	<200	10
CaCu ₃ Ti ₄ O ₁₂ /P(VDF-TrFE)	50		243
P(VDF-TrFE)/PCLT	15	200	20
Bimodal BaTiO ₃ / Poly(époxy)	75	916+60	90
P(VDF-TrFE)/(BiNa) BaTiO ₃	30	<1000	30

Le succès de ces composites provient de la possibilité d'obtenir des propriétés très diverses en fonction des caractéristiques des phases constituantes, à savoir : la connectivité, la matrice polymérique, la micro ou nanogéométrie des particules, les formes d'inclusions, leur répartition dans la matrice (utilisation ou non d'agent de couplage), de leur fraction volumique (concentration) et finalement en fonction du procédé de fabrication [3,6].

I.5.1. Type de connectivité du composite

Les propriétés des matériaux composites dépendent non seulement du type de charge et de la matrice, mais aussi de la manière dont ils sont couplés, nommé « l'agencement structural du composites » ou « connectivité ». C'est un paramètre primordial dans l'étude de tels matériaux puisqu'il influence les diverses propriétés (mécaniques, électriques, thermiques) des systèmes multiphasiques.

Le premier concept de connectivité des composites biphasiques a été introduit par Newnham et al. [64]. Ce concept décrit la disposition spatiale des deux composants dans un composite, chaque phase peut être connectée en une, deux ou trois dimensions. Deux chiffres α - β sont utilisés pour indiquer le degré de connectivité des phases des composites (α pour les particules et β pour la matrice). En général, pour les composites binaires il y a 10 combinaisons possibles de connectivité ; (0-0), (0-1), (0-2), (0-3), (1-1), (1-2), (2-2), (1-3), (2-3) et (3-3). Ces différentes combinaisons sont illustrées sur la Figure I.21. La notation 0-3, par exemple, concerne les composites réalisés à partir de particules dispersées de manière homogène dans une matrice.

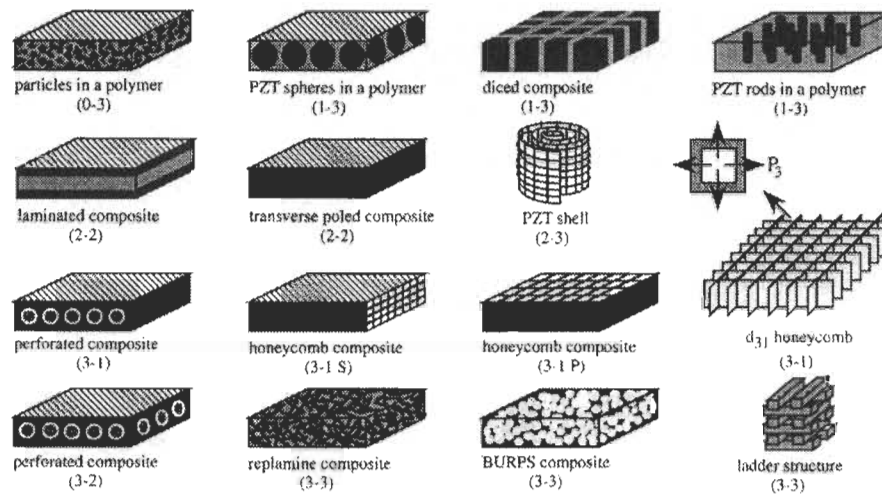


Figure I.21: Connectivité des constituants de composites particules-polymère [65].

I.5.2. Effet de la matrice polymérique

Les polymères avec des permittivités relatives intrinsèques élevées sont souhaitables pour l'obtention des composites à haute permittivité. Cependant, la plupart présentent une permittivité relative intrinsèque inférieure à 5. Par contre, les polymères ferroélectriques, tels que le PVDF ($\epsilon_r \approx 10$ à 1kHz) [66] et P(VDF-TrFE-CFE) ($\epsilon_r \approx 50$ à 1kHz) [57], possèdent des permittivités diélectriques plus élevées. De nombreux travaux ont démontré des applications réussies de ces polymères dans des composites à forte permittivité [46,67-74]. La performance diélectrique de ces composites précités est en grande partie limitée par les pertes diélectriques élevées des polymères ferroélectriques, qui sont généralement provoquées par l'interaction dipôle-dipôle à l'intérieur des chaînes de polymère, en particulier à proximité des fréquences de résonance.

La comparaison, réalisée par B.-H. Fan et al. [4], entre deux composites à base de 50 vol% de BaTiO₃ et deux différentes matrices, à savoir le polyimide PI et le PVDF, confirme la dépendance entre les résultats diélectriques du composite et la nature de la matrice, et plus précisément la permittivité diélectrique de la matrice. La Figure I.22 montre que le composite à matrice PVDF possède une permittivité, de l'ordre de 10000 à 10⁻²Hz, 182 fois supérieure à celle du composite à matrice PI. Ceci provient de la différence de polarité entre les deux matrices. Malgré cette grande différence de permittivité, l'application de ce composite à base de PVDF reste limitée par le facteur de perte élevé qui atteint 4 pour une fréquence de 10⁻²Hz (Figure I.23) par rapport à 0.3 pour le cas du composite à base de PI.

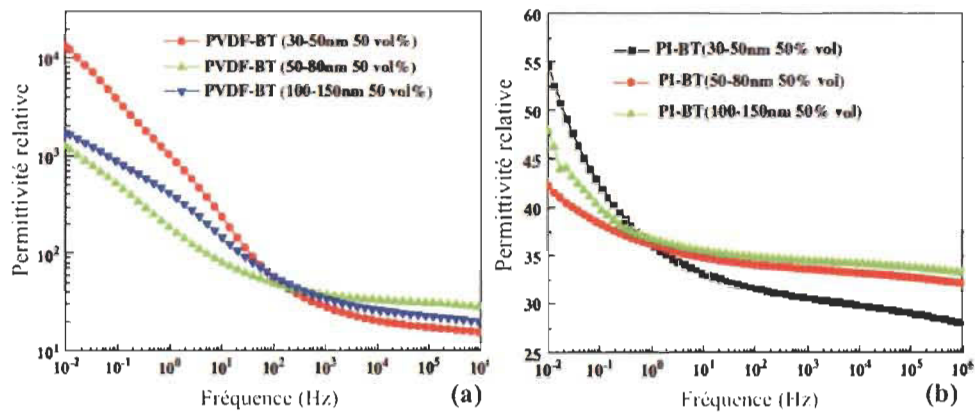


Figure I.22: La permittivité diélectrique en fonction de la fréquence des composites (a) PVDF-BT et (b) PI-BT [4].

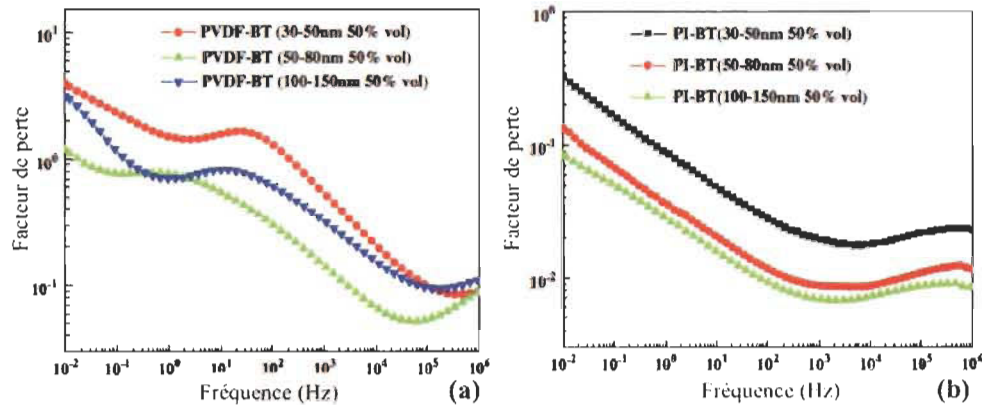


Figure I.23: Les pertes diélectriques en fonction de la fréquence des composites (a) PVDF-BT et (b) PI-BT [4].

L'augmentation de la permittivité diélectrique des composites avec le taux de charge sera d'autant plus importante que la permittivité diélectrique relative de la matrice sera élevée.

I.5.3. Influence du taux de particules

La fraction volumique des particules a aussi une influence sur la permittivité diélectrique des composites. Un minimum, de particules ferroélectriques à haute permittivité diélectrique, est nécessaire [63]. La plupart des chercheurs ont trouvé que la permittivité diélectrique croît au fur et à mesure que le taux de charges augmente [63]. Entre autres, Capsal et al. [75,76] montrent que l'introduction de nanoparticules de titanate de baryum fait augmenter ϵ_r dans le cas des deux polymères P(VDF-TrFE) et Polyamide 11 (PA 11). La Figure I.24, montre que la permittivité à 1 kHz passe de 8 pour le P(VDF-TrFE) à $\epsilon_r = 18.3$ pour 23% en volume de BaTiO₃, $\epsilon_r = 27$ pour 41% en volume et $\epsilon_r = 136$ pour $\phi = 61\%$. Idem, la Figure I.24b montre que la permittivité à 1 kHz passe de 2.5 pour le (PA 11) à 3 pour 3% en volume de BaTiO₃, $\epsilon_r = 6.5$ pour 24% en volume et $\epsilon_r = 10$ pour $\phi = 45\%$.

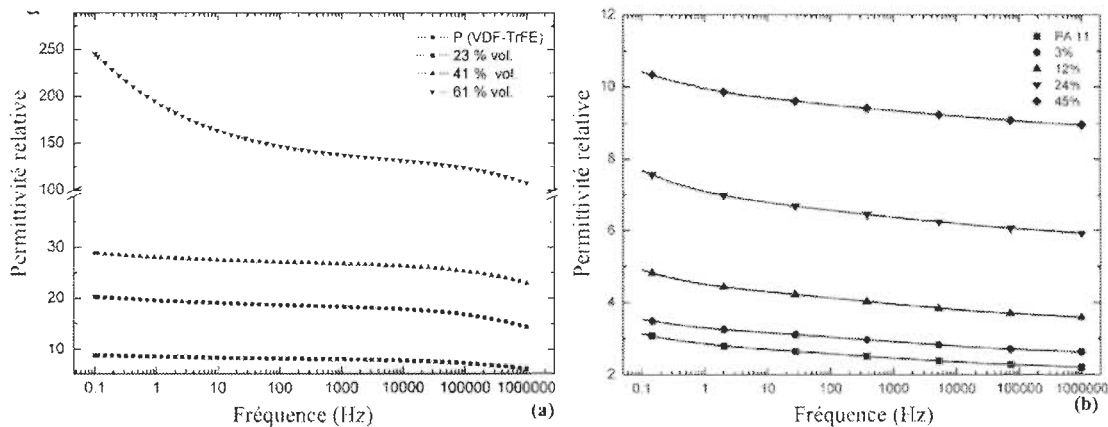


Figure I.24: La permittivité diélectrique relative en fonction de la fréquence à 26°C pour (a) Composites P(VDF-TrFE)/BaTiO₃ [75] et (b) Composites PA11/BaTiO₃ [76].

L'analyse diélectrique dynamique met en évidence les phénomènes interfaciaux dans les matériaux composites. Ils se manifestent par une forte augmentation de la permittivité diélectrique à basses fréquences et hautes températures. C'est la relaxation de Maxwell Wagner Silars (MWS) ou relaxation interfaciale qui se décale vers les basses fréquences avec l'augmentation de la fraction volumique. Les dipôles, responsables de ce type de relaxation, nécessitent moins d'énergie. En effet, l'augmentation de leurs taux induit une diminution de la distance interparticulaire et donc de la taille des dipôles. En conséquence l'énergie d'activation nécessaire pour les orienter diminue [75,76].

Il est à noter toutefois que la quantité élevée des particules, nécessaire pour atteindre les propriétés diélectriques souhaitées, pose un obstacle pour les applications de ces composites. On a souvent des problèmes de mise en œuvre, une mauvaise dispersion, une mauvaise adhésion sur les substrats organiques par manque de liant et des changements de connectivité du composite [63,77].

1.5.3.1. Nouveau type de composites diélectrique : les composites ternaires

Il s'est avéré que l'amélioration de la permittivité relative (ϵ_r) nécessite l'incorporation d'une grande quantité de particules (généralement au-delà de 40 vol%), ce qui affecte les propriétés mécaniques finales des films.

En raison du faible choix de polymères purs à forte permittivité et pour surmonter l'inconvénient des taux élevés des particules incorporées, on a pensé augmenter la connectivité entre l'ensemble des dipôles (ceux de la résine et particules céramique) par l'addition d'un troisième constituant [72,78,79]. Ce dernier aura donc pour rôle d'assurer le lien entre les dipôles, permettant ainsi de diminuer le taux de particules à incorporer. Dang et al. [68] ont montré qu'une faible quantité de MWNTs « multi-walled carbon nanotubes » permet de former un réseau percolatif dans le composite à trois phases. Ils ont pu obtenir une permittivité élevée (Figure I.25).

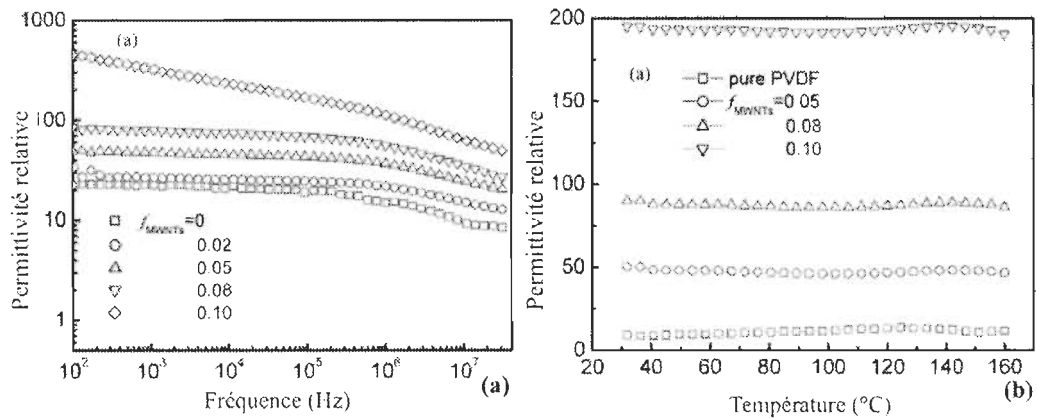


Figure I.25: La permittivité relative des composites (MWNTs-BaTiO₃/PVDF en fonction (a) de la fréquence et (b) la température [68].

Yao et al. [72,80,81] ont ensuite étudié davantage l'effet de la teneur en particules BaTiO₃ sur les propriétés diélectriques du composite (MWNT-BaTiO₃)/PVDF pour deux teneurs en MWNT ($f=1$ et 2 vol%). Ils ont attribué les écarts, entre les résultats obtenus, aux

changements structuraux au sein du composite. La Figure 1.26 présente des images MET des composites binaires et ternaires avec une teneur fixe de 2 vol% en MWNT. L'absence des particules de BaTiO₃ affecte la dispersion des particules de MWNT qui tendent à s'agglomérer et à former un réseau d'agrégats, comme illustré sur la Figure 1.26(a,a'). L'ajout de 5 vol% de BaTiO₃ réduit énormément les associations de MWNT (Figure 1.26(b,b')). L'augmentation du volume de BaTiO₃ à 20%, améliore encore d'avantage la dispersion des particules MWNT. La Figure 1.26(c,c'), montre clairement les grains de BaTiO₃ séparés. La permittivité diélectrique relative (Figure 1.27a) du composite ternaire a atteint une valeur de 643 à 10³Hz avec une nette diminution des pertes diélectriques (Figure 1.27b).

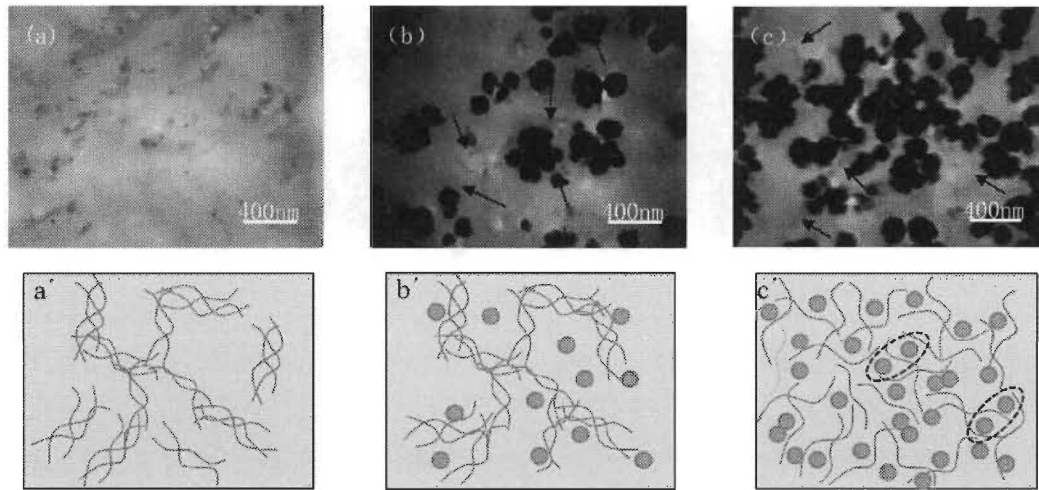


Figure 1.26: Les images MET des composites (MWNT-BaTiO₃)/PVDF avec différents taux de BaTiO₃ (a) 0, (b) 5 vol%, (c) 20 vol%, et les schémas d'illustration de la microstructure des composites (MWNT-BaTiO₃)/PVDF (a') 0, (b') 5 vol%, (c') 20 vol%. Les lignes bleues symbolisent les particules de MWNTs, les sphères vertes BaTiO₃ [80].

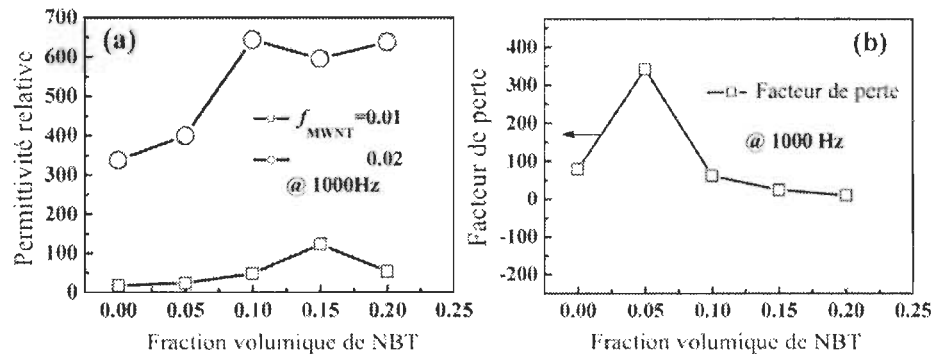


Figure 1.27: (a) Permittivité relative, (b) facteur de perte en fonction de la fraction volumique de BaTiO₃ mesurés à température ambiante à 10³ Hz [80].

I.5.4. Effet de la morphologie des particules

I.5.4.1. Forme des inclusions

La pertinence des matériaux composites provient de la possibilité d'adapter les propriétés des matériaux de bases pour des applications bien spécifiques. La forme, la géométrie et l'orientation des inclusions influent également sur la réponse finale des composites. Plusieurs travaux ont étudié l'effet de ces paramètres, y compris des études sur des composites à base de matériaux fibreux, laminés, des particules dispersées et leurs combinaisons [82]. Luo et al. [83] ont réalisé une étude comparative entre des composites à base de PVDF contenant des types d'inclusions de BaTiO_3 : sous forme de trichites (en anglais whiskers) aléatoires, de trichites fortement orientées et sous formes de poudre. Les résultats expérimentaux regroupés dans le Table I.4 montrent que les propriétés diélectriques relevées pour le composite trichites de $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ sont considérablement plus élevées que celles obtenues pour le composite poudre de $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$, tandis que les facteurs de perte ont suivi la tendance inverse, une nette diminution dans le cas des trichites.

Table I.4 : Permittivité relative et facteur de perte des composites $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$ sous deux formes : whisker et poudre [83].

Matériaux	ϵ_r	$\tan\delta$
$\text{BaTiO}_{3(w)}/\text{PVDF}$ (normale)	90.72	0.0746
$\text{BaTiO}_{3(w)}/\text{PVDF}$ (parallèle)	44.40	0.0325
$\text{BaTiO}_{3(p)}/\text{PVDF}$	23.89	0.2606

I.5.4.2. Taille des particules

Certes, une taille fine des particules est nécessaire pour obtenir un film mince de composite diélectrique. Mais, cette diminution de la taille, dans le cas des céramiques ferroélectriques, peut conduire à la modification de la structure cristalline quadratique, responsable de la forte permittivité de ces céramiques. On a une évolution vers une structure cubique ou pseudo cubique (Figure I.28).

D'une façon générale, la tétragonalité et par conséquent la permittivité résultante diminue avec la taille des particules céramiques. Uchino et al. [84] et Leonard et al. [85] ont révélé que la tétragonalité des particules de BaTiO_3 disparaît totalement lorsque la taille des particules diminue, respectivement, à environ 100nm et 60-70nm.

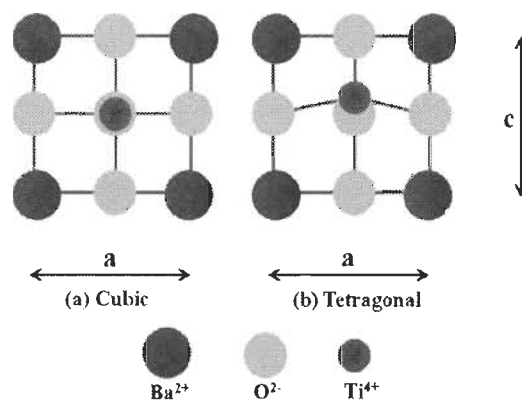


Figure I.28: Structure cristalline des particules de BaTiO₃ (a) cubique et (b) quadratique [4].

Cho et al. [86] ont préparé deux composites Epoxy/BaTiO₃, pour application dans les condensateurs à films intégrés (Embedded Capacitor Films (ECFs)), en utilisant deux tailles moyennes de particules, à savoir 916nm (P1) et 60nm (P2). Les valeurs de permittivité diélectrique de ces ECF contenant P1 étaient plus élevées que ceux à base de P2. Ainsi, les particules grossières sont plus utiles que les particules fines pour l'obtention des permittivités élevées des ECF utilisant des poudres unimodales. Mais en adoptant des charges bimodales, comme présenté sur la Figure 1.22 du paragraphe 1.5.2, les nanoparticules peuvent effectivement améliorer les valeurs de permittivité en maximisant la densité de la répartition des particules et en éliminant les vides et les pores formés dans les films diélectriques [87].

1.5.4.3. Répartition des particules dans la matrice (utilisation d'agent de couplage)

La modification chimique des nanoparticules est une approche utile pour faciliter la dispersion de ces charges dans une matrice. L'addition d'un tensioactif ou un agent dispersant tel que des esters de phosphate permet d'améliorer la dispersion des particules dans la matrice polymérique et par conséquent la qualité de l'ensemble du film et de la performance diélectrique du composite [88]. Cette méthodologie est simple et facilement adaptable à une large gamme de systèmes tout en choisissant des ligands appropriés. Ainsi, Kim et al. [89] ont indiqué que la modification de surface des particules de BaTiO₃ et des oxydes métalliques analogues, type pérovskite, avec des ligands d'acide phosphorique (Figure I.29), mène à des films de composites BaTiO₃/polymère bien dispersés ayant une rigidité diélectrique élevée.

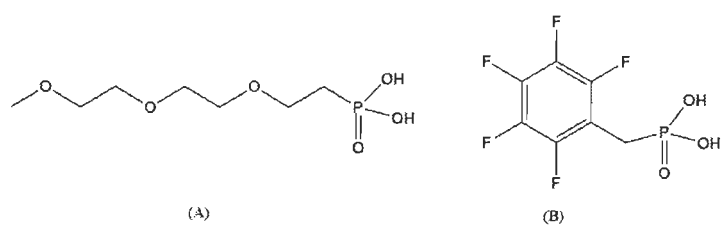


Figure I.29: Structures des ligands d'acide phosphorique utilisés pour la modification de la surface des particules de BaTiO_3 , (A) acide phosphorique {2-[2-(2-methoxyethoxy)éthoxyéthyl]} et (B) acide phosphorique pentafluorobenzyl [89].

La dispersion de ces particules est visible par comparaison entre les images MEB obtenues pour les composites BaTiO_3 /polymère et ligand- BaTiO_3 /polymère présentées sur la Figure I.30. La modification chimique de BaTiO_3 montre une nette amélioration de la qualité du film de composite, surtout du point de vue répartition et enrobage des particules. Aussi une nette amélioration est constatée au niveau des permittivités diélectriques (Figure I.31).

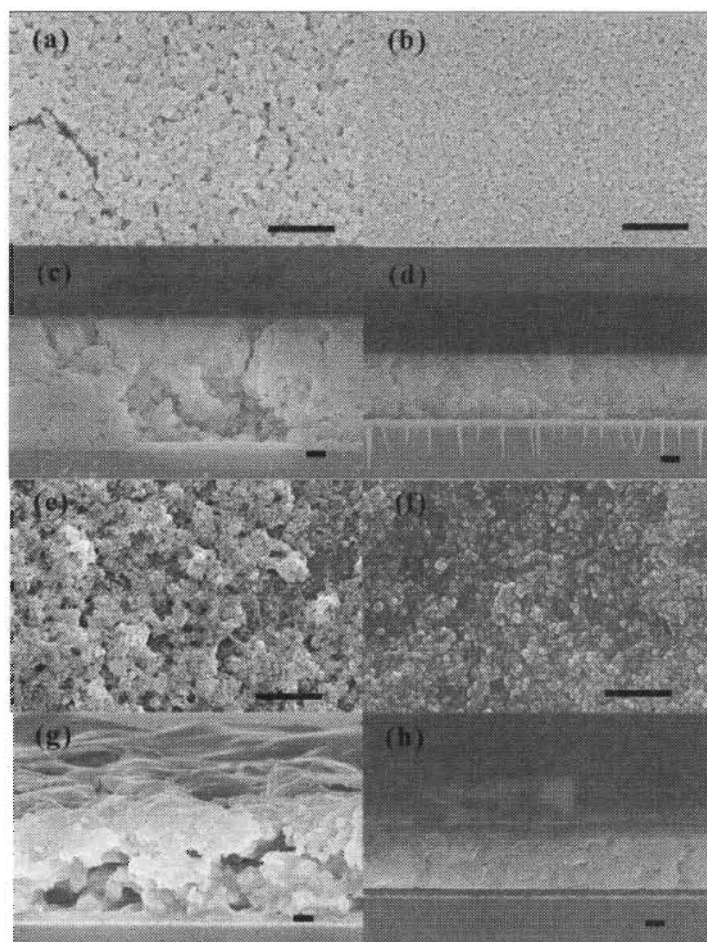


Figure I.30: Images MEB de la surface et la coupe transversale des films de composites, (a,c) BT/PC, (b,d) PEGPA-BT/PC, (e,g) BT/PVDF-HFP, (f,h) PFBA-BT/PVDFHFP [89].

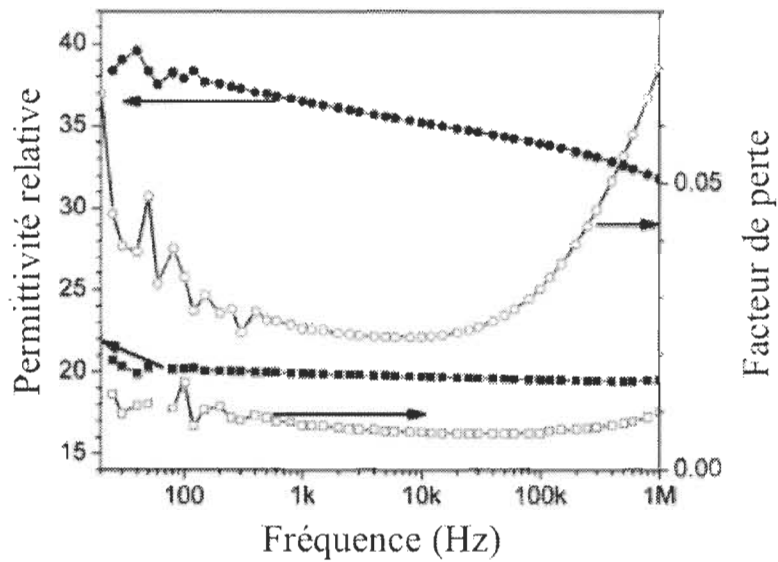


Figure I.31: Permittivité relative et facteur de perte des condensateurs fabriqués à partir des composites PEGBA-BT/PC (carreau) et PFBPA-BT/PVDF-HFP (cercle) [89].

Toutefois, il convient de noter que le procédé de fabrication des composites est l'un des paramètres cruciaux qui offre une combinaison équilibrée des permittivités diélectriques élevées et des faibles pertes diélectriques.

1.5.5. Influence du procédé de fabrication des composites diélectriques

La bonne dispersion, des particules, contribue en grande partie à l'amélioration des propriétés diélectriques des composites et leur reproductibilité, en particulier dans le domaine des applications fonctionnelles [88]. La majorité des procédés utilisés pour la fabrication des composites ont pour but la distribution et la dispersion des particules ferroélectriques dans les matrices de polymère d'une manière appropriée. Le plus ancien des procédés fait appel à des approches mécaniques, il est très simple et repose sur le mélange direct des particules et la matrice à l'aide d'une force mécanique. Il est largement utilisé dans l'industrie en raison de sa simplicité, son faible coût et sa grande productivité.

Le souci de ce type de procédés réside dans l'obtention d'une mauvaise dispersion liée : (i) à la faible interaction interfaciale entre les charges et la matrice, surtout si les charges ont tendance à s'agglomérer, (ii) le risque de détérioration des propriétés mécaniques et diélectriques du composites par cisaillement mécanique et (iii) l'augmentation de la viscosité du polymère fondu en fonction de l'augmentation des charges, rend ce procédé de plus en plus difficile. Aussi, on a pensé utiliser des solvants pour incorporer plus de charges. Ils assurent souvent une meilleure dispersion des charges et une interaction interfaciale forte.

Cependant, ce procédé requière l'utilisation d'un grand volume de solvant pour dissoudre complètement le polymère et disperser les particules. En plus, les solvants couramment utilisés, tels que le toluène, le chloroforme, le tétrahydrofurane (THF) ou le diméthylformamide (DMF), ont une toxicité élevée, ce qui affecte la santé et l'environnement.

Une autre alternative est le procédé par polymérisation *in situ* de monomères contenant des charges (généralement fonctionnalisées). Ce procédé permet d'assurer une forte interaction interfaciale entre les charges et le polymère. Le composite résultant présente d'excellentes propriétés diélectriques. Toutefois, la variété étroite de monomère convenable pour ce procédé constitue un obstacle à son application. Par ce procédé, X. Zhao *et al.* [11] ont réalisé une étude comparative entre des composites Polydiacrylate/BaTiO₃ préparés par pulvérisation et polymérisation par faisceau d'électrons, et d'autres obtenus par polymérisation par traitement thermique. Les résultats montrent une bonne amélioration de la permittivité relative pour le cas de la pulvérisation (Figure I.32), due à la bonne dispersion des particules (Figure I.33).

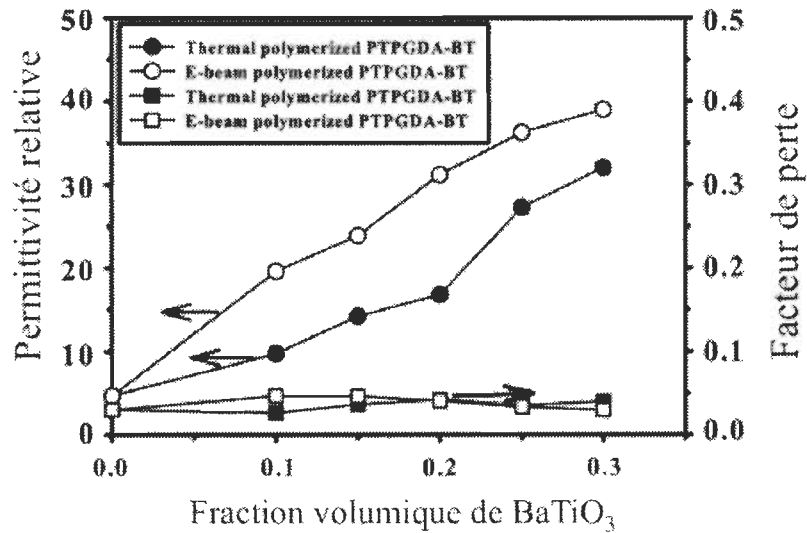


Figure I.32: Constante diélectrique et facteur de perte des composites PTPGDA-BaTiO₃ en fonction de la fraction volumique de BaTiO₃ obtenues à T=25°C et 10KHz comme fréquence [11].

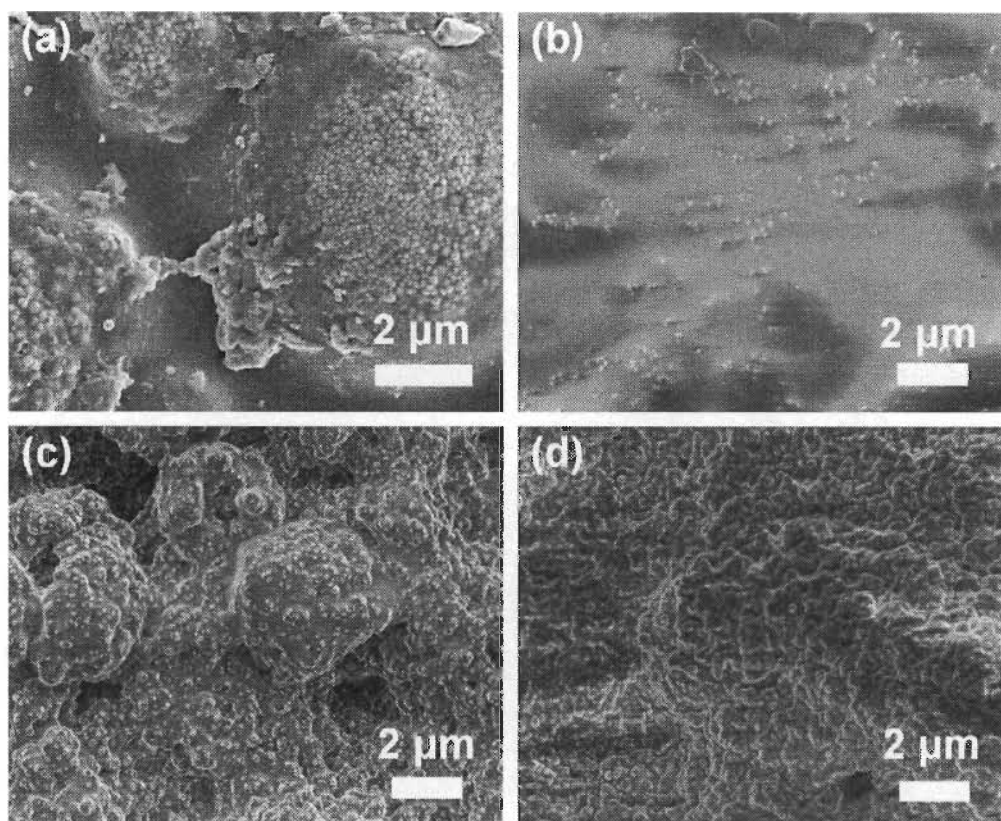


Figure I.33: Images MEB des films de composites PTPGDA-BaTiO₃ obtenus par polymérisation par traitement thermique ; (a) PTPGDA-20 vol%BaTiO₃ et par polymérisation par faisceau d'électrons ; (b) PTPGDA-10 vol%BaTiO₃ (c) PTPGDA-20 vol%BaTiO₃ et (d) PTPGDA-30 vol%BaTiO₃ [11].

En résumé, le procédé de fabrication des composites a un effet essentiel sur les propriétés diélectriques finales. Le choix du procédé de préparation devrait être défini en se basant sur les caractéristiques rhéologiques, thermiques, physiques et chimiques des constituants. La problématique commune entre ces différentes méthodes d'élaboration est l'agglomération des particules inorganiques qui sont souvent hydrophiles, dans une matrice polymère hydrophobe [90]. De manière générale, la stabilité des suspensions dépend de plusieurs facteurs. On peut mentionner tout d'abord :

- La sédimentation qui dépend du rayon des particules, de la viscosité du fluide et de l'écart entre les masses volumiques des particules et du fluide.
- L'agitation brownienne, qui dépend de la température, de la masse et du rayon des particules et de la viscosité du fluide.

Comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit, nous avons utilisé un latex, sous forme d'émulsion aqueuse, pour disperser des particules de BaTiO_3 et/ou de cellulose microcristalline (CMC), afin d'obtenir des composites binaires et ternaires capables d'apporter des propriétés intéressantes du point de vue morphologique et diélectrique, avec une facilité de mise en forme.

I.6. Les latex, des colloïdes particuliers

I.6.1. Définition et usage

Les latex sont définis comme étant un ensemble de particules sphériques de polymères hydrophobes en suspension dans une phase aqueuse [91]. Les latex trouvent des centaines d'applications dans l'industrie des pneumatiques, les adhésifs, les papiers, les textiles, les mortiers, dans la formulation des revêtements et peintures comme liant et plus récemment dans les applications biomédicales. Dans le cas qui nous intéresse, une nouvelle application dans l'élaboration des films composites diélectriques destinés au domaine micro-électronique est envisagée. De par leur nature aqueuse, ils constituent un substitut de choix pour remplacer les polymères à base de solvants organiques, nocifs pour l'environnement.

I.6.2. Stabilité colloïdale des latex

Les latex sont des systèmes colloïdaux caractérisés par deux propriétés clés : la viscosité et la stabilité colloïdale. Ces deux propriétés dépendent des forces interparticulaires attractives et répulsives intervenant entre colloïdes. En général, les latex ne sont pas thermodynamiquement stables, mais ils présentent une stabilité cinétique tant que les particules colloïdales sont maintenues à distance par des forces répulsives interparticulaires. Ces forces électrostatiques répulsives maintiennent une barrière contre les collisions, évitant ainsi une coagulation ultérieure [92].

Les particules polymériques dispersées sont perpétuellement soumises à diverses sollicitations : l'agitation thermique (mouvement brownien), la gravitation, les forces interparticulaires attractives de type London-Van der Waals, les attractions ou répulsions de nature électrostatiques et les effets stériques. Un modèle simplifié, qui décrit les forces interparticulaires, est présenté par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek).

I.6.3. La filmification, une propriété fondamentale des latex

Dans la majorité des applications telles que les peintures, les revêtements ou les mortiers, les dispersions de polymères (latex) subissent toujours une étape de séchage. En raison de la perte d'eau par évaporation, réaction chimique ou par utilisation de substrat poreux, un film de polymère homogène est généralement formé. La qualité du film de latex sec, homogénéité et élasticité, est responsable des propriétés finales du produit [93].

En général, le terme « formation d'un film de latex » décrit le processus à partir d'une dispersion aqueuse de polymère jusqu'à sa transformation à un film polymérique homogène. L'évaluation de la qualité du film et des facteurs qui influencent ce processus, nécessite une compréhension fondamentale du mécanisme de formation du film. Les premiers travaux traitant du processus de filmification des latex remontent aux années 1950-1960 [94-96]. Généralement, le mécanisme de formation de film polymère peut être décrit en trois étapes caractéristiques : la concentration, la déformation des particules et la coalescence (Figure I.34) [97].

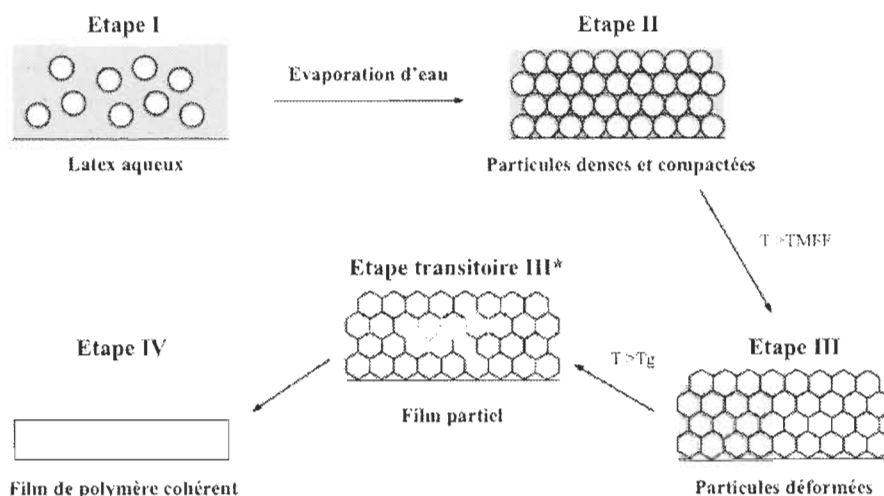


Figure I.34 : Schéma illustrative des étapes du mécanisme de formation de film à partir d'un latex [98].

1. Concentration : Au cours de cette étape, l'évaporation de l'eau entraîne la concentration des particules jusqu'à formation d'un empilement compact et ordonné de sphères. A ce stade les espaces interparticulaires sont encore remplis d'eau, l'extrait sec est proche de 74%. L'évaporation de l'eau se fait à une vitesse constante (Figure I.35) dépendant de différents facteurs tels que l'humidité, la température, la surface d'évaporation...etc.

L'évolution de la masse du latex en fonction du temps de filmification est schématisée sur la Figure I.35.

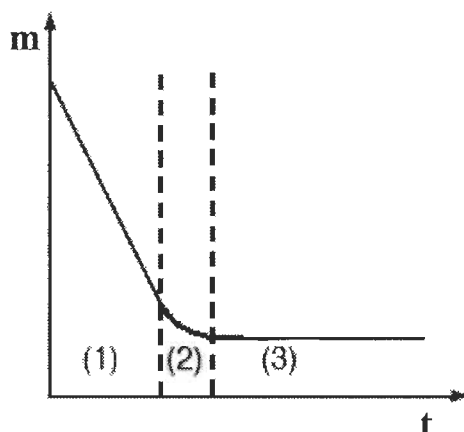


Figure I.35: Évolution de la masse du latex au cours du temps de filmification.

2. Déformation des particules : Après l'élimination de l'eau à partir des espaces interparticulaires, la déformation des particules a lieu généralement à des températures supérieures à la température minimale de formation de film (TMFF). Des forces apparaissent et assurent la compression de l'assemblage de particules de telle sorte qu'elles perdent leur forme sphérique et se transforment alors en polyèdre, précisément en nid d'abeilles hexagonales, dont l'empilement remplit l'espace. La déformation des particules est assurée par l'apparition de la tension de surface polymère/eau une fois que les particules ont été mises en contact, grâce notamment à la pression capillaire. A ce stade, le film est transparent et sec mais les particules sont toujours séparées par une interface nette [99,100].

3. La coalescence : La coalescence des particules de latex se produit lorsque la température ambiante dépasse la température de transition vitreuse du polymère T_g . Dans ce cas, les interfaces interparticulaires du latex se brisent et les chaînes polymériques des particules individuelles se diffusent (interdiffusion) les unes dans les autres. Cette étape conduit à une diminution de la perméabilité du film, et à une augmentation de ses propriétés mécaniques. Au terme de ce processus on obtient un film continu et homogène [101–103].

En résumé, deux paramètres sont primordiaux pour le contrôle de la filmification du latex ; la température et le temps. En effet, la filmification ne peut avoir lieu que si les particules sont suffisamment déformables. C'est pourquoi la TMFF est proche de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère constituant le cœur du latex. La T_g est la

température à partir de laquelle les chaînes deviennent mobiles. De plus, la cinétique d'évaporation de l'eau doit être suffisamment lente pour que les particules aient le temps de former un réseau compact [104].

I.7. Choix des matériaux pour la réalisation des composites diélectriques

Comme nous l'avons vu durant ce chapitre, les propriétés diélectriques des composites sont gouvernées par plusieurs paramètres ; la connectivité, la matrice polymérique, la micro ou nanogéométrie des particules, les formes d'inclusions, de leur répartition dans la matrice (utilisation ou non d'agent de couplage), de leur fraction volumique (concentration) et finalement le procédé de fabrication des composites. Un compromis entre ces différents paramètres doit être trouvé pour réaliser des matériaux composites destinés à des applications dans le domaine diélectrique. En plus de ces impératifs, les matériaux utilisés dans nos travaux doivent obéir aux conditions du développement durable, économiques et respectueux de l'environnement. Dans notre cas, l'objectif visé consiste à évaluer l'apport de différents taux de particules de BaTiO_3 et/ou de la cellulose microcristalline (CMC) sur les propriétés diélectrique du latex EVA/VeoVa, tout en maintenant une facilité de mise en œuvre à température ambiante, avec une bonne dispersion assurée par la viscosité de la matrice.

I.7.1. Pourquoi le latex EVA-VeoVa

Les latex à base d'acétate de vinyle actuellement présents sur le marché peuvent se ranger en deux grandes catégories qui se distinguent souvent au niveau de la viscosité. Les latex de faible viscosité qui sont destinés aux marchés de la papeterie, du textile et des peintures décoratives, sont préparés en présence de tensioactifs et de monomères fonctionnels (acides acrylique, crotonique, vinylsulfonique...). La deuxième catégorie rassemble des latex beaucoup plus visqueux qui sont issus d'une polymérisation en présence de colloïdes protecteurs (alcools polyvinyliques ou éthers cellulosiques). Ces dispersions, sont destinées au marché des adhésifs pour des substrats papier et bois, ou à celui des additifs pour mortiers et bétons dans le secteur du bâtiment [97].

En plus de leur coût de production très faible par rapport à l'ensemble des polymères existant sur le marché, les latex présentent une bonne stabilité hydrothermique et ils ont une meilleure résistance à l'hydrolyse que l'homopolymère d'acétate de vinyle.

La stabilité colloïdale, la grande viscosité, la maniabilité, la filmification (ou capacité filmogène) et le caractère respectueux de l'environnement (eau comme solvant) sont les qualités essentielles de choix de ce latex comme matrice pour l'élaboration de nos composites.

I.7.2. Pourquoi le Titanate de Baryum BaTiO_3

L'étude bibliographique montre que le chef de file des produits ferroélectriques, susceptibles d'améliorer la permittivité diélectrique des composites est le titanate de baryum (BaTiO_3). Etudié depuis les années 1950 [105–107], c'est une céramique utilisée généralement pour ses fortes propriétés diélectriques avec une permittivité de l'ordre de 1500 à 25°C. Aussi le BaTiO_3 est connu par sa température de transition de Curie (130°C pour un monocristal et 120°C pour une céramique), moyennement basses par rapport aux autres céramiques. Ce qui lui donne la possibilité d'être un bon candidat pour l'utilisation comme charge dans des matrices polymériques, surtout dans ceux qui ont une température de relaxation diélectrique proche de celle de BaTiO_3 .

I.7.3. Pourquoi la cellulose microcristalline (CMC)

Une des tendances actuelles consiste dans l'utilisation de produits susceptibles d'être biodégradables. Dans le domaine des matériaux, les fibres naturelles et les dérivés cellulotiques surtout, occupent une place importante. La cellulose microcristalline (CMC) a trouvé des applications dans plusieurs domaines et surtout dans le domaine des composites. Comme le taux de cristallinité des fibres peut atteindre 70%, nous avons pensé utile de chercher d'autres débouchés à cette matière.

L'étude que nous avons entamée, et que nous présentons, vise plusieurs objectifs : (i) trouver une autre issue à cette matière renouvelable et biodégradable, (ii) élaborer des composites ayant des propriétés diélectriques intéressantes. L'espoir aussi est que la CMC avec sa structure de surface hydroxylée, favorisera une certaine percolation dans les matériaux polymériques polaires, surtout hydroxylés.

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

L'utilisation des techniques expérimentales est une étape incontournable qui permet d'étudier l'influence de l'introduction de particules sur la structure physique du polymère et d'évaluer l'intensité de la nouvelle fonction apportée par les particules. Des méthodes de caractérisation structurales, morphologiques, rhéologiques et diélectriques sont utilisées lors de cette étude, dont l'objectif est de comprendre les différents phénomènes physico-chimiques.

II.1. Matériaux

II.1.1. Matrice

La matrice est issue d'un latex (W301[®]) à base du terpolymère Ethylène-Acétate de Vinyle-Acétate Versatate (EVA-VeoVa), sous forme d'émulsion aqueuse, sa structure est représenté sur la Figure II.1. Le latex est fourni par la Société Marocaine des Polymères (SMP)-Casablanca, Maroc, avec une viscosité 92 KU (7600 cP) et un extrait sec de 51.7%.

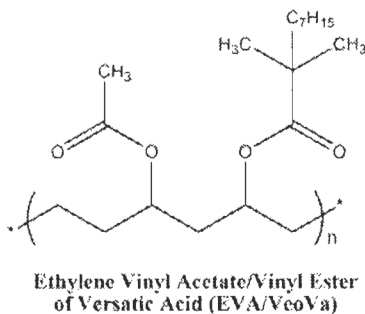


Figure II.1: Structure du terpolymère EVA-VeoVa.

II.1.2. Les renforts

II.1.2.1. Synthèse de BaTiO₃

Les précurseurs utilisés pour obtenir du titanate de baryum sont le carbonate de baryum (BaCO₃) pur à 99% et le dioxyde de titane (TiO₂ en phase rutile) de la même pureté, ils sont achetés auprès de Sigma-Aldrich (Cat 329436 et Cat 1402 respectivement). Ces réactifs, séchés à 100°C, sont tout d'abord pesés en quantité stœchiométrique puis introduits dans un broyeur planétaire de type Retsch PM 100 muni d'un bol en agate contenant 6 billes de diamètre 0.5 cm et 1cm (Figure II.2). Ce broyeur permet d'obtenir une poudre homogène. On réalise, ensuite, l'étape dite de chamottage. Elle consiste à introduire directement la poudre dans un four dont la température est fixée à 1100°C [108]. Après 2 heures à cette température,

le matériau résultant est refroidi en 3 heures jusqu'à 20°C et ensuite rebroyé dans le broyeur planétaire. La synthèse de BaTiO₃ a été effectuée au Laboratoire de la Matière Condensée et Nanostructurée (LMCN) et le Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement (LCME) de la Faculté des Sciences et techniques, Marrakech.

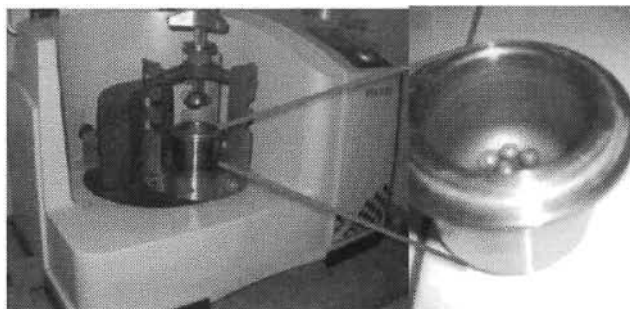


Figure II.2: Broyeur planétaire et bol en agate muni de 6 billes.

II.1.2.2. Cellulose Microcristalline (CMC)

La cellulose Microcristalline (Avicel PH-105) a été achetée auprès de la société FMC Europe NV à Bruxelles (Belgique) sous la forme d'une poudre blanche, contenant des particules d'une taille moyenne de ~20µm, déterminée par granulométrie laser (cf. Chapitre III).

II.2. Méthodes

II.2.1. Elaboration des composites

II.2.1.1. Optimisation de la dispersion des particules (Etude rhéologique)

La dispersion uniforme des particules dans la matrice polymérique reste l'un des importants défis dans le domaine des composites diélectriques. Une optimisation du procédé de fabrication des composites est nécessaire. Cela, par étude de l'impact de la viscosité du latex sur la dispersion des particules de BaTiO₃ et par l'effet de ce paramètre sur les propriétés diélectriques finales des composites. Cette étude a été faite au Centre européen de la céramique (CEC) de l'Université de Limoges, France.

Choix de l'émulsion : trois composites, à base de 50% en masse de BaTiO₃, sont élaborés en utilisant trois émulsions EVA-VeoVa, ayant des extraits secs différents : 51.7%, 44.3% et 38.7%, impliquant des viscosités initiales différentes. Ces essais, nous ont permis de

choisir l'émulsion (latex) qui conduit à une bonne dispersion des particules et à la stabilité du mélange dans le temps, par comparaison entre la morphologie et les propriétés diélectriques des composites élaborés.

II.2.1.2. Procédé de fabrication des composites binaires : RV/BaTiO₃ et RV/CMC

Les deux composites binaires, à base de BaTiO₃ et CMC, sont préparés chacun par ajout du pourcentage massique défini (20 ; 30 ; 40 et 50%) par rapport à la résine. La préparation des composites est réalisée entre le Laboratoire de chimie bioorganique et macromoléculaires (LCBM), FSTG-Marrakech et le Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques (CRML), UQTR-Canada.

Le procédé de fabrication des composites, illustré sur la Figure II.3, présente l'avantage d'être écologique et économique, puisqu'il utilise l'eau comme solvant (Résine sous forme d'émulsion aqueuse). Une simple agitation mécanique du mélange particules-matrice pendant 30 min, permet d'avoir une bonne dispersion. Le mélange est ensuite étalé, à l'aide d'un applicateur ajustable, selon les dimensions souhaitées sur un support à base de Téflon. La formation du film se fait par évaporation de l'eau sous atmosphère saturée afin de donner le temps nécessaire pour la coalescence du film.

Le film ainsi obtenu est séché pendant 24h à 70°C sous un vide primaire, jusqu'à l'obtention d'un poids constant. Cette opération permet d'éliminer les traces d'eau restantes. Les films sont, après retour à la température ambiante, gardés dans un dessiccateur.

II.2.1.3. Procédé de fabrication des composites ternaires : RV/BaTiO₃/CMC

Le mélange, pris comme base pour l'élaboration des composites ternaires est composé de 80% en masse de la résine vinylique et 20% en masse de BaTiO₃, préparé suivant le procédé décrit dans le paragraphe précédent (Figure II.3). Les composites ternaires sont obtenus par ajout de la quantité souhaitée de cellulose microcristalline (1 ; 2 ; 3 ; 4% en masse de CMC) au mélange précité, sous agitation mécanique pendant 30 min. Le reste du procédé est identique à celui des composites binaires (Figure II.3).

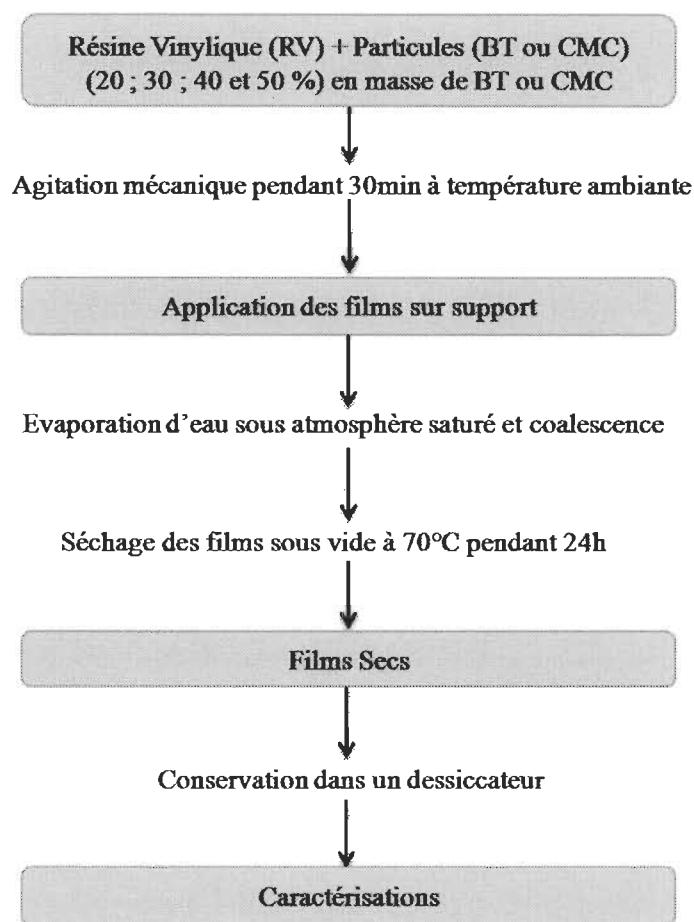


Figure II.3: Procédé de fabrication des composites binaires RV/BaTiO₃ et RV/CMC.

II.2.2. Caractérisations des échantillons

II.2.2.1. Caractérisations structurales

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la spectrométrie de masse sont utilisées pour la détermination de la structure du terpolymère EVA-VeoVa, non fournie par le fournisseur. La température de transition vitreuse (T_g) de la résine est déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour déterminer la structure cristalline de la céramique BaTiO₃ et de la cellulose microcristalline (CMC).

Le spectre infrarouge est enregistré avec un spectromètre à transformée de Fourier du Centre d'Analyse et de Caractérisation (CAC) de la Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech. L'appareil est de type BRUKER IRTF-ATR (Attenuated Total Reflection),

modèle VERTEX 70. L'analyse est faite en réalisant 32 acquisitions entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} sur des films minces.

Le Diméthylsulfoxyde (DMSO) est utilisé comme solvant de l'EVA-VeoVa pour l'acquisition du spectre RMN ^1H , réalisée par un spectromètre Bruker Avance 300MHz équipé d'une sonde QNP. Le spectre est enregistré avec des impulsions de 8.2 μs et 3000Hz de fenêtre spectrale (64K points d'acquisition). Les déplacements chimiques sont donnés en ppm.

Le spectromètre de masse Thermo Finnigan LCQ Advantage MAX couplé à la chromatographie liquide (LC/MS) avec introduction par électro-pulvérisation (Electrospray) en mode ions négatifs, est utilisé pour la masse de chaque fragment de la chaîne polymérique de la résine. L'appareil permet des mesures dans la gamme de masses 50-2000 m/z. Les spectroscopies de masse et RMN ^1H ont été effectuées par le Laboratoire UATRS-CNRST-Rabat.

La détermination de la température de transition vitreuse (T_g) du terpolymère est réalisée, au département de chimie FSTG-Marrakech, par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) type Perkin Elmer Jade DSC. La mesure est effectuée sur un échantillon de masse entre 5-10 mg, avec un balayage de température entre 0 et 80 $^{\circ}\text{C}$ à une vitesse de chauffage de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Ce cycle est suivi d'un refroidissement spontané jusqu'à la température ambiante.

La diffraction des rayons X a été réalisée sous vide à l'aide d'un générateur de rayons X type Bruker D8 Advance X-Ray Diffractomètre, avec une tension 45 kV et une intensité de 40 mA. L'intensité diffractée du rayonnement de Cu $K\alpha$ (longueur d'onde de 1.5406 Å) a été enregistrée entre $2\theta = 5^{\circ}$ et 90° pendant 4h. La caractérisation est réalisée sur des poudres pour BaTiO_3 et CMC et un film pour les composites. Les mesures sont réalisées au sein du Centre européen de la céramique (CEC) de l'Université de Limoges, France.

II.2.2.2. Caractérisations rhéologiques (grandeurs viscoélastiques intrinsèques)

Le comportement rhéologique des trois résines et des composites, décrit dans le paragraphe II.2.1.1, a été étudié au moyen d'un rhéomètre HAAKE Mars III (Thermo Scientific) (Figure II.4) à déformation contrôlée en géométrie plan-plan en utilisant un jeu de

disques en aluminium de diamètre égale à 20 mm. Les surfaces des deux disques sont lisses avec un entrefer de 1 mm. Le plateau inférieur est fixe, tandis que le plateau supérieur, connecté au rotor du rhéomètre, permet l'acquisition des données rhéologiques grâce à la détermination des grandeurs viscoélastiques intrinsèques des échantillons par analyse mécanique dynamique. L'ensemble des dispositifs est contrôlé par le logiciel Rheowin. Les tests rhéologiques sont faites au Centre européen de la céramique (CEC) de l'Université de Limoges, France.

Les conditions opératoires : taux de cisaillement compris entre 10^{-3} à 10^4 s^{-1} ; la vitesse angulaire de 10^{-1} à 10 rad/s ; la fréquence de cisaillement est 1 Hz avec une déformation de l'ordre de 0.5% ; température constante de 30°C .

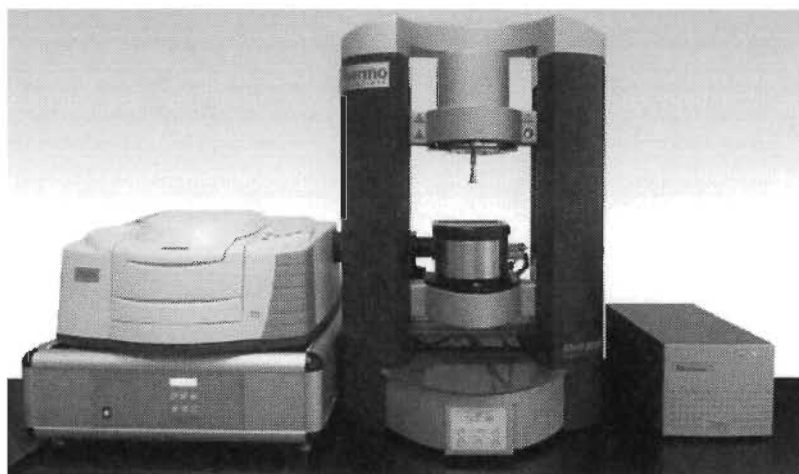


Figure II.4: Rhéomètre HAAKE Mars III (Thermo Scientific) à déformation contrôlée en géométrie plan-plan.

II.2.2.3. Caractérisations morphologiques

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour l'étude de la morphologie de la céramique, de la cellulose microcristalline et des films composites. Les images MEB sont réalisées à l'aide d'un microscope JEOL JSM-5500, opérant en mode électron secondaire avec une intensité de faisceau de 100 mA et 15 kV comme tension d'accélération. Le mode de détection en électrons rétrodiffusés a été utilisé pour favoriser le contraste entre la matrice polymère et les particules. Le microscope JEOL du Centre de recherche sur les matériaux lignocellulosiques (CRML), UQTR-Canada, est équipé d'un détecteur EDS (Spectroscopie de dispersion en énergie des rayons X) type OXFORD Instruments X-Max 20 mm^2 , autorisant une cartographie de la surface des échantillons par

détection des éléments chimiques existants, donnant ainsi des informations sur la dispersion des particules.

La morphologie des composites à base de CMC et la vérification de la dispersion ont été réalisées par microscope optique de type OLYMPUS BH2-RFCA équipé d'une caméra haute définition DP71.

La granulométrie des poudres utilisées (CMC) et synthétisées (BaTiO_3) a été déterminée par granulométrie laser, sur l'instrument HORIBA Partica LA-950 du Centre européen de la céramique (CEC) de l'Université de Limoges, France. La technique de mesure repose sur l'interaction du faisceau de lumière monochromatique d'un laser avec les particules de poudre en suspension dans l'eau. Cette méthode donne accès à la répartition granulométrique, c'est-à-dire au pourcentage volumique de matière, en fonction du diamètre des grains, pour des diamètres compris entre 0.04 et 500 μm . Afin d'éviter les erreurs dues à l'agglomération des particules, la cellule de mesure est placée sous agitation ultrasonique. Les poudres caractérisées, dans notre cas, sont préalablement dispersées par ultra-sonification dans l'eau distillée pendant 15 min avant mesure.

II.2.2.4. Caractérisations diélectriques

Les mesures diélectriques sont effectuées, au Centre européen de la céramique (CEC) de l'Université de Limoges-France, à l'aide d'un impédance-mètre de type Agilent 4294A. Le dispositif permet d'évaluer les grandeurs diélectriques sur une gamme de fréquences s'étendant de 40 Hz à 110 MHz, avec une précision de mesure de ± 0.08 .

Deux cellules de mesures ont été utilisées :

- ***Mesures à température ambiante*** : Réalisées sur une cellule de type Agilent 16451B, Figure II.5. La cellule permet une mesure de l'impédance sans métallisation des échantillons. Elle dispose d'une variété d'électrodes, sous forme de disques (de 10 à 56 mm de diamètre). Les mesures ont été effectuées sur des films de composites de 25x25 mm à l'aide d'une électrode de diamètre 20 mm, équipée d'une électrode de garde (Figure II.5). La tension appliquée est 500 mV et la gamme de fréquences balayées est entre 100 Hz et 1 MHz pour 27°C comme température.

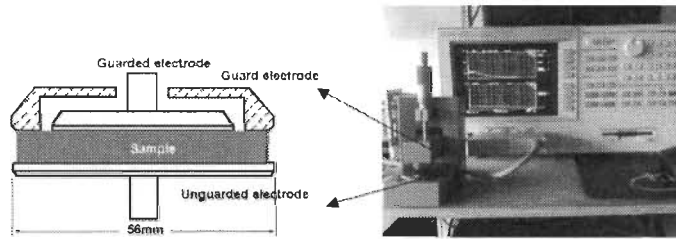


Figure II.5: Image de la cellule de mesure Agilent 16451B et le schéma descriptif des électrodes de la cellule.

- *Mesures avec balayage de température* : L'impédancemètre est lié à un four cylindrique comportant une cellule en platine (Figure II.6), permettant des mesures d'impédance en montée et descente de la température dans l'intervalle de 30-120 °C pour les films à bases de polymères. Ces films sont préalablement métallisés des deux côtés par l'Or/Cadmium afin d'assurer un excellent contact entre l'échantillon et les électrodes de la cellule. La mesure est réalisée par un balayage de fréquences de 100 Hz jusqu'à 1 MHz (21 fréquences).

L'ensemble des dispositifs de mesure est contrôlé et piloté, comme le montre la Figure II.6, par un micro-ordinateur, muni d'un logiciel d'acquisition des données LabView. La mesure de l'épaisseur a été réalisée à l'aide d'un profilomètre de type Phynix Surfix Pro avec une incertitude de mesure de $\pm 1 \mu\text{m}$.

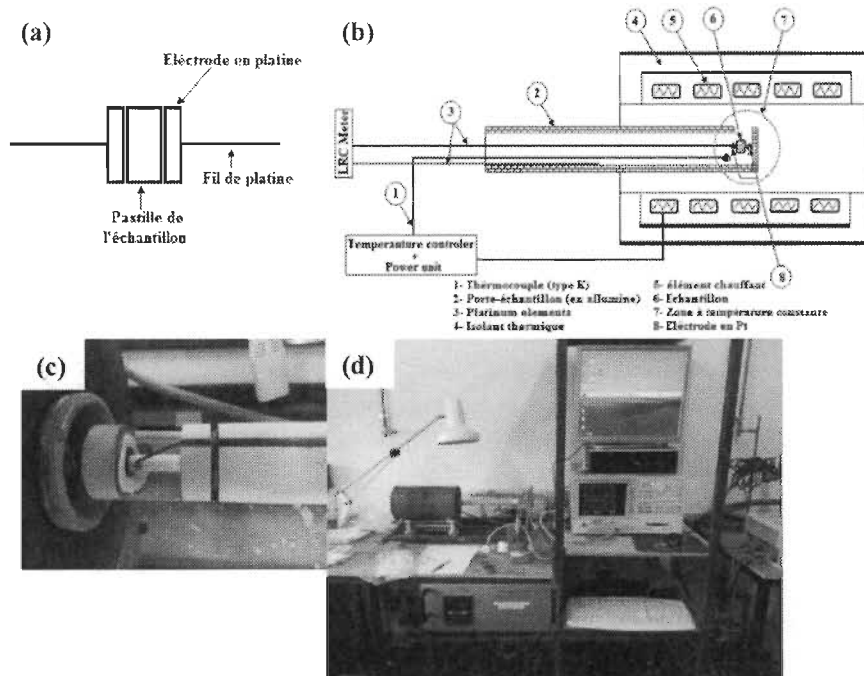


Figure II.6: (a,b) Schéma descriptif [109] et (c,d) photos de l'impédancemètre Agilent 4294A muni de la cellule de mesure diélectrique avec balayage de température.

Chapitre III : Résultats des caractérisations de la matière première

Nous présentons dans ce chapitre les caractéristiques physico-chimiques des particules (BaTiO₃ et CMC) et du latex.

III.1. Caractérisation du latex terpolymère polyvinylique

Le latex utilisé dans cette étude est un terpolymère polyvinylique commercial, sous forme d'émulsion aqueuse, utilisée pour des applications dans le domaine de la peinture. Ce terpolymère comporte trois motifs, l'éthylène, l'acétate de vinyle et l'acétate de versatate (VeoVa). La détermination de la microstructure et la fraction de chaque monomère sont difficiles. Le terpolymère a été caractérisé par IRTF, RMN ¹H, DSC et spectroscopie de masse.

III.1.1. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Figure III.1 illustre le spectre IR du terpolymère à base du EVA-VeoVa en mode transmittance.

Les principales bandes caractéristiques de ce terpolymère relevées du spectre IR sont rassemblées dans le Table III.1. L'attribution des bandes a été réalisée en comparaison avec les travaux reportées dans les références [12,104,110,111].

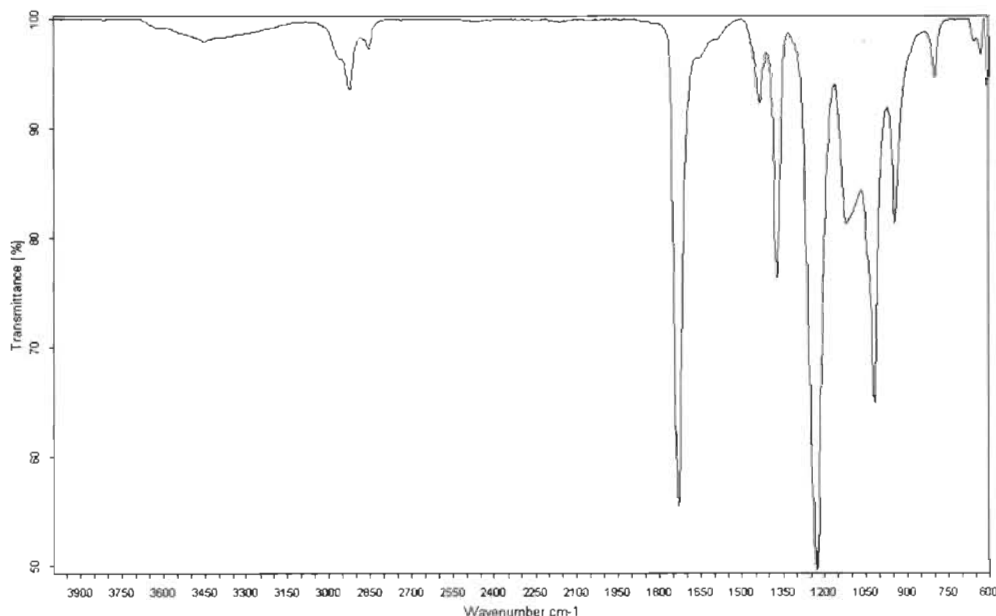


Figure III.1: Spectre Infrarouge du terpolymère EVA-VeoVa.

Table III.1: Attribution des pics infrarouges des latex EVA-VeoVa.

Position du pic (cm ⁻¹)	Groupelement chimique*	Polymère associé
3452	O-H _{elong} (OH)	PVOH (polyvinylalcool) utilisé comme stabilisant du latex
2923	C-H _{elong, asy} (CH ₂ , CH ₃)	Bande de valence asymétrique de l'éthylène
2853	C-H _{elong, sym} (CH ₂ , CH ₃)	Bande de valence symétrique de l'éthylène
1730	C=O _{elong}	Bande d'élongation du C=O de l'ester (Acétate de vinyle et Acétate de versate)
1433	C-H _{def} (CH ₂ , CH ₃)	Bande de déformation de l'éthylène
1370	C-H _{def} (CH ₃)	Bande de déformation C-H de l'acétate de vinyle et de l'acétate de versate
1226	C-O _{elong}	Bande de valence (C-O) de l'acétate de vinyle
1119	C-O _{elong} , OH _{def}	Bande de valence de l'acétate de versate et PVOH
1019	C-O _{elong} , C-H _{def} (CH ₃)	Bandes d'élongation (C-O) et de déformation (C-H) de l'acétate de vinyle
945	C-O _{def} hors plan du groupe ester	Bande de déformation hors plan de l'acétate de vinyle et l'acétate de versate
795	C-H _{def} (CH ₂)	Bande de déformation de l'éthylène
631	OCO	Bande de déformation de la liaison C-O de l'acétate de vinyle, l'acétate de versate et le PVOH
605	C-O du groupe ester	Vibration dans le groupe ester de l'acétate de vinyle, acétate de versate et le PVOH

* : élong : élongation ; asy : asymétrique ; sym : symétrique ; déf : déformation.

III.1.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Le spectre RMN ^1H , illustré sur la Figure III.2 montre les déplacements chimiques de différents noyaux protons dans le terpolymère EVA-VeoVa. Les pics correspondants aux différents protons sont regroupés dans le Table III.2. On observe la résonance des protons méthyléniques des monomères de base de notre échantillon, dans l'intervalle 1.01–1.7 ppm. La résonance des protons du groupement CH_3COO de l'acétate de vinyle et du VeoVa est située entre 1.89 et 1.95 ppm. Le singulet situé à 4.75 ppm est attribué au proton du groupement CHOCO de l'acétate de vinyle et VeoVa [104,112].

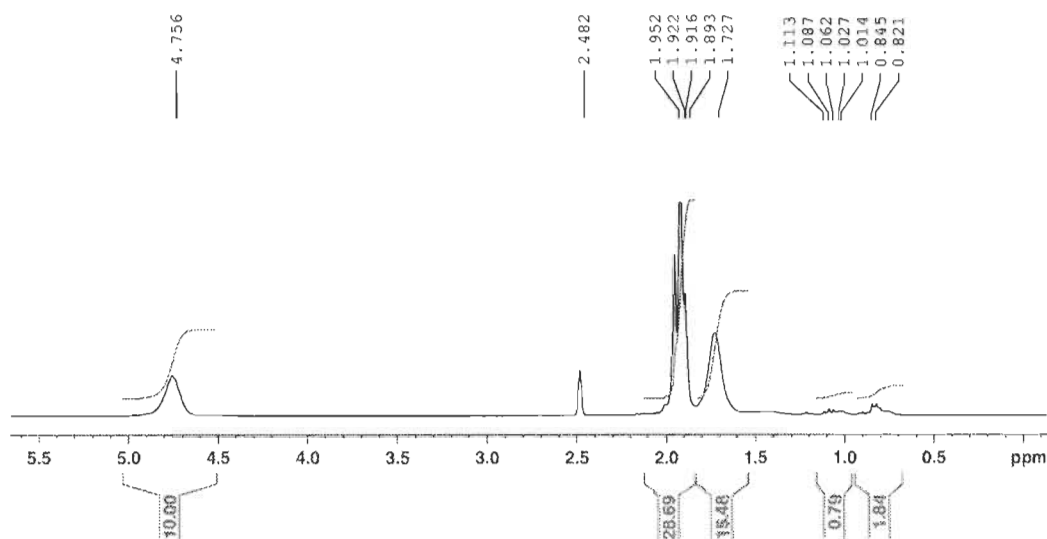


Figure III.2: Spectre RMN ^1H (DMSO- d_6) du terpolymère.

Table III.2: Attribution des pics de RMN ^1H du latex EVA-VeoVa.

Position du pic (ppm)	Groupe chimique	Polymère associé
4.75	CH	Acétate de vinyle Acétate de versatate
2.48		Solvant DMSO
1.89-1.95	CH_3COO	Acétate de vinyle Acétate de versatate
1.72-1.9	CH_2	Acétate de vinyle Acétate de versatate
1.01-1.11	CH_2	éthylène
0.8	CH_3	Bouts de chaînes

III.1.3. Spectrométrie de masse

Le spectre de masse, illustré sur la Figure III.3, montre les valeurs de m/z reflétant les différents fragments dans le terpolymère EVA-VeoVa. Ces derniers sont regroupés dans le Table III.3. Etant donné que l'introduction du Veova dans ce type de polymère n'a pour but que la protection des groupements acétate, de l'acétate de vinyle, contre l'hydrolyse par effet parapluie, nous pouvons dire que les chaînes présentent des régions alternées. Une analyse de la tacticité par RMN ^{13}C permettra d'élucider un peu plus la stéréorégularité de ce terpolymère constitué des monomères : Ethylène, acétate de vinyle et VeoVa.

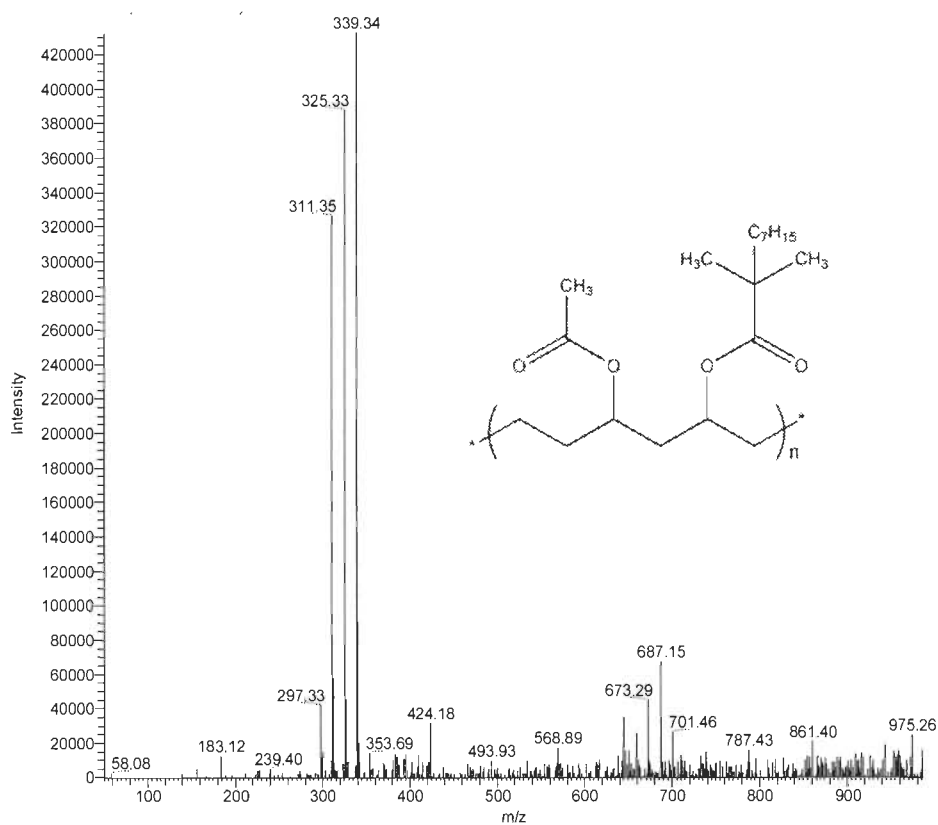
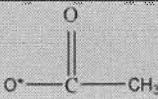
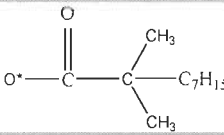
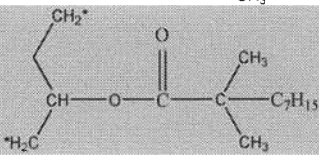
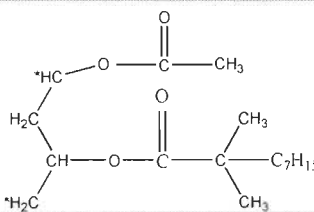
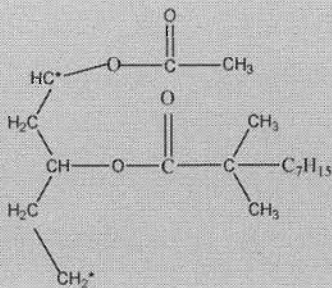
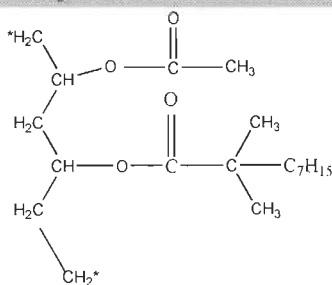


Figure III.3: Spectre de masse du terpolymère EVA-VeoVa.

Table III.3: Attribution des pics de masse du latex EVA-VeoVa.

m/z	Fragmentations
58.08	
183.12	
239.40	
297.33	
311.53	
325.33	

III.1.4. Calorimétrie différentielle DSC

Le thermogramme DSC, illustré sur la Figure III.4, montre que le terpolymère EVA-VeoVa possède une température de transition vitreuse, prise à « mi-pente », située au alentours de 30°C.

La déduction de la T_g théorique d'un terpolymère peut se faire à partir de la loi de Fox [113], dont l'expression est donnée par l'équation suivante:

$$(Eq\ III.1) \quad \frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} + \frac{w_3}{T_{g3}}$$

Avec : T_{gi} et w_i représentent respectivement les températures de transition vitreuse des homopolymères « i » et le pourcentage massique des différents monomères dans le terpolymère.

Sachant que T_g du polyéthylène (PE) est égale à -95°C , celle du polyacétate de vinyle (PACV) étant située à 42°C et celle du VeoVa située à 70°C , alors la T_g du terpolymère qui est de l'ordre de 30°C est plus proche de celle du PACV (% moyen du terpolymère) et loin de celle du PE ($T_g = -95^\circ\text{C}$) traduisant son faible pourcentage dans le terpolymère. La T_g du terpolymère est en accord avec la structure du terpolymère proposée dans le Figure III.4 (reportées dans les références [12,104,110,111]).

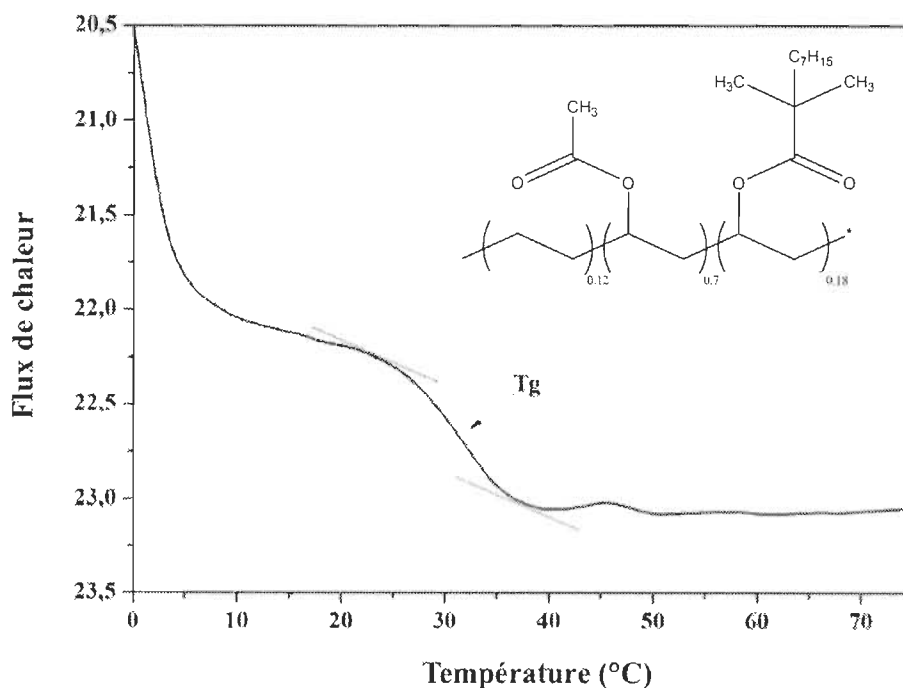


Figure III.4 : Spectre DSC du terpolymère.

III.2. Caractérisation de BaTiO₃

III.2.1. Morphologie des particules de BaTiO₃

L'image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure III.5), montre une polydispersité, des tailles de particules, obtenues après réaction solide-solide entre BaCO₃ et TiO₂. L'analyse par granulométrie laser des particules de BaTiO₃ (Figure III.6) révèle l'existence de deux distributions, une centrée sur 0.6 µm et l'autre vers des tailles plus grandes 2.5 µm due à la détection des agglomérats formés au cours de la manipulation sous l'effet de la dispersion par ultrason (sonification). La comparaison entre les deux figures III.5 et III.6 confirme que le diamètre moyen des particules est de l'ordre de 600 nm.

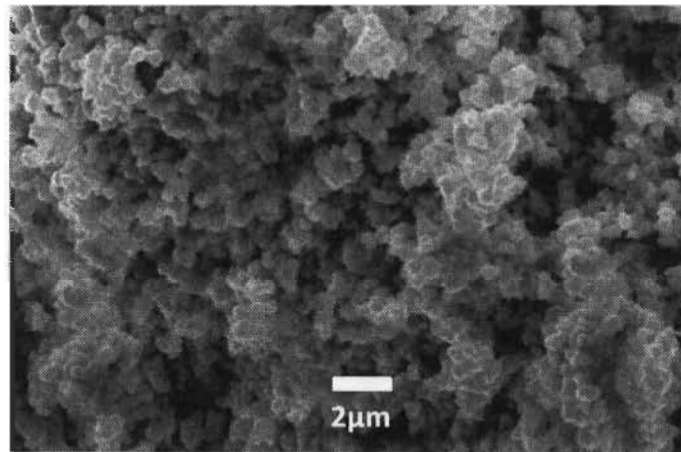


Figure III.5: Image MEB des particules de BaTiO₃.

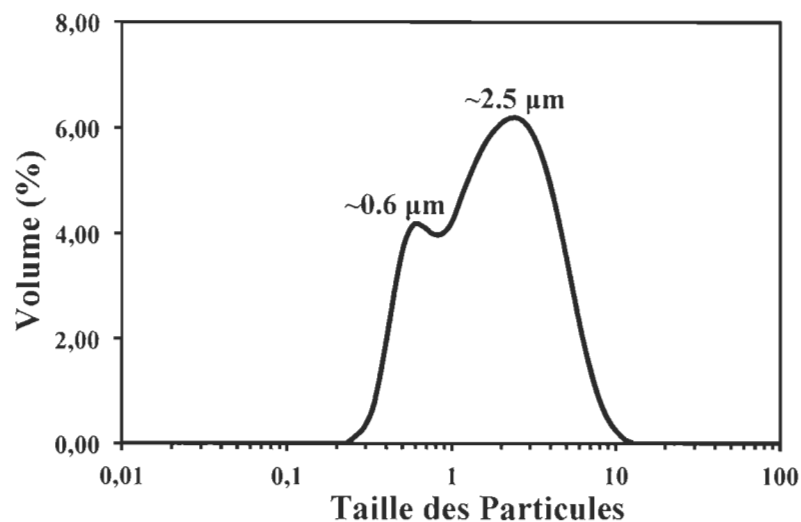


Figure III.6: Distribution granulométrique des particules de BaTiO₃ obtenue par granulométrie laser.

III.2.2. Pureté et structure des particules de BaTiO₃

Les figures III.7 et III.8, donnent, respectivement, l'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDS) et le diagramme de diffraction de rayons X (XRD). L'analyse EDS (Figure III.7) montre que la poudre résultant de la synthèse est constituée des éléments chimiques : Ba, Ti et O avec quelques traces de carbone, provenant du BaCO₃ non réagi lors de la réaction solide-solide. La poudre résultante de la synthèse, analysée par diffraction de rayons X (Figure III.8), montre que la plupart des pics de BaTiO₃ synthétisé sont conformes avec ceux standard de BaTiO₃ qui correspondent à la fiche JCPDS#5-626 (JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Aussi, la poudre synthétisée est constituée de la phase BaTiO₃ quadratique, avec les paramètres de maille $a=b= 0.3993$ nm et $c= 0.4036$ nm, valeurs conformes avec celles données dans la littérature.

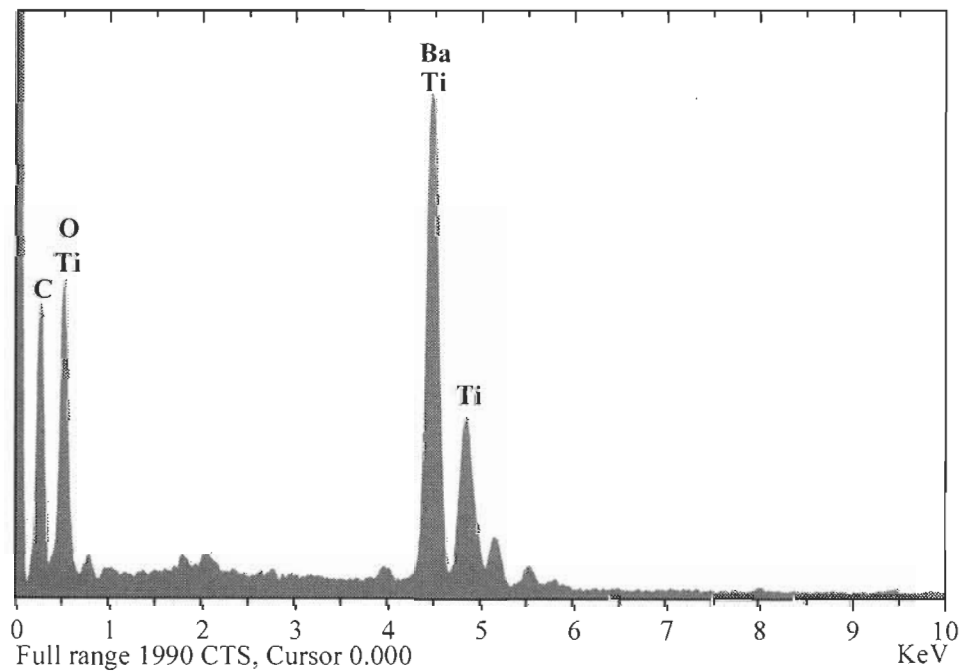


Figure III.7: Analyse dispersive en énergie des rayons X (EDS) de la poudre de BaTiO₃.

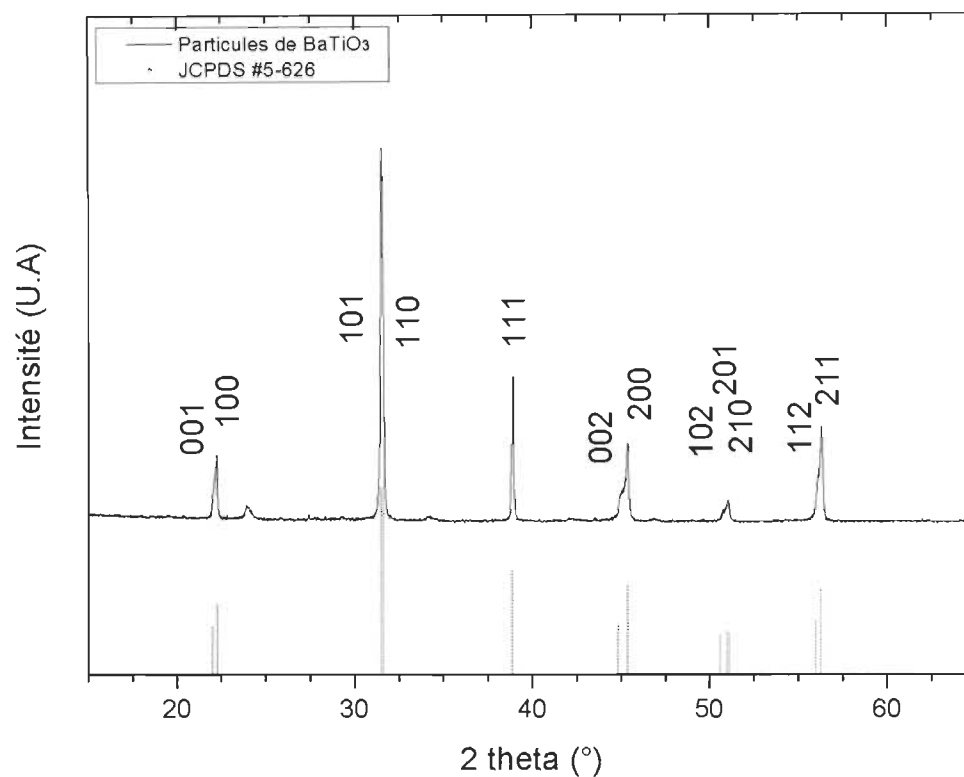


Figure III.8 : Spectre de diffraction des rayons X de la céramique BaTiO₃.

III.3. Caractérisation de la cellulose microcristalline (CMC)

III.3.1. Morphologie des particules de CMC

La morphologie de la cellulose microcristalline est représentée sur la Figure III.9. La poudre de CMC, utilisée pour l'élaboration des composites, présente une grande polydispersité de forme et de taille des particules. L'analyse par granulométrie laser (Figure III.10) révèle que la distribution des tailles des particules est étroite et centrée sur 20 μm comme taille moyenne.

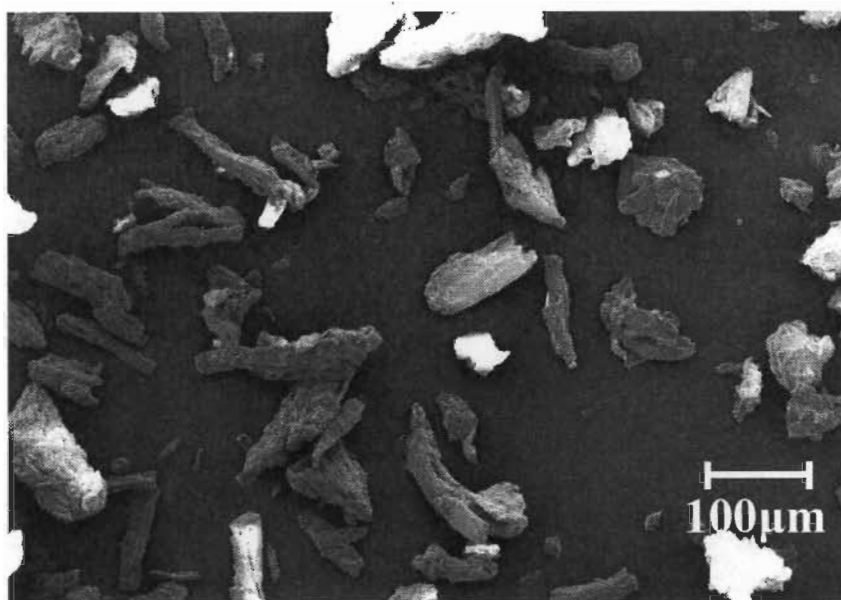


Figure III.9: Image MEB des particules de cellulose microcristalline (CMC).

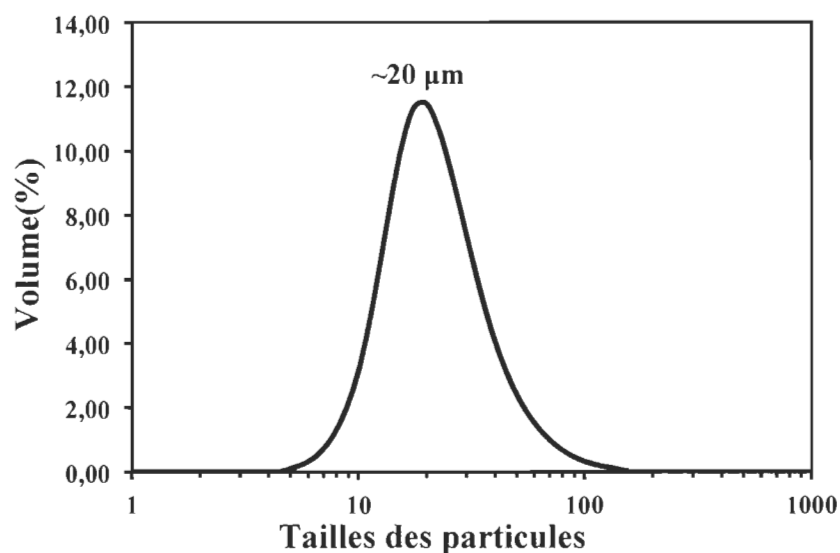


Figure III.10: Distribution granulométrique des particules de CMC obtenue par granulométrie laser.

III.3.2. Structure cristalline et taux de cristallinité des particules de CMC

Le résultat de l'analyse par diffraction des rayons X de la cellulose microcristalline, représenté sur la Figure III.11, montre un diffractogramme similaire à celui de la cellulose native (cellulose I) [114]. Les pics caractéristiques de la CMC apparaissent à des valeurs de $2\theta = 15, 16.4, 22.6$ et 34.7° qui correspondent respectivement aux plans réticulaires présentés sur la Figure III.11 [16,114]. La partie cristalline des particules est représentée par le pic

intense à $2\theta = 22.6^\circ$. Cette cristallinité est due aux fortes liaisons hydrogènes entre les molécules de cellulose, donnant naissance à un taux de cristallinité élevé, de l'ordre de 72% évalué selon la méthode de Ségal en utilisant l'expression suivante :

$$(Eq\ III.2) \quad Cristallinité\ (\%) = \left[\frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right] \times 100$$

Où I_{002} est l'intensité de diffraction par le plan (002) à un angle 2θ entre 22° et 23° , et I_{am} est l'intensité de diffraction de la partie amorphe, qui est prise à un angle 2θ entre 18° et 19° où l'intensité est minimale [16,114].

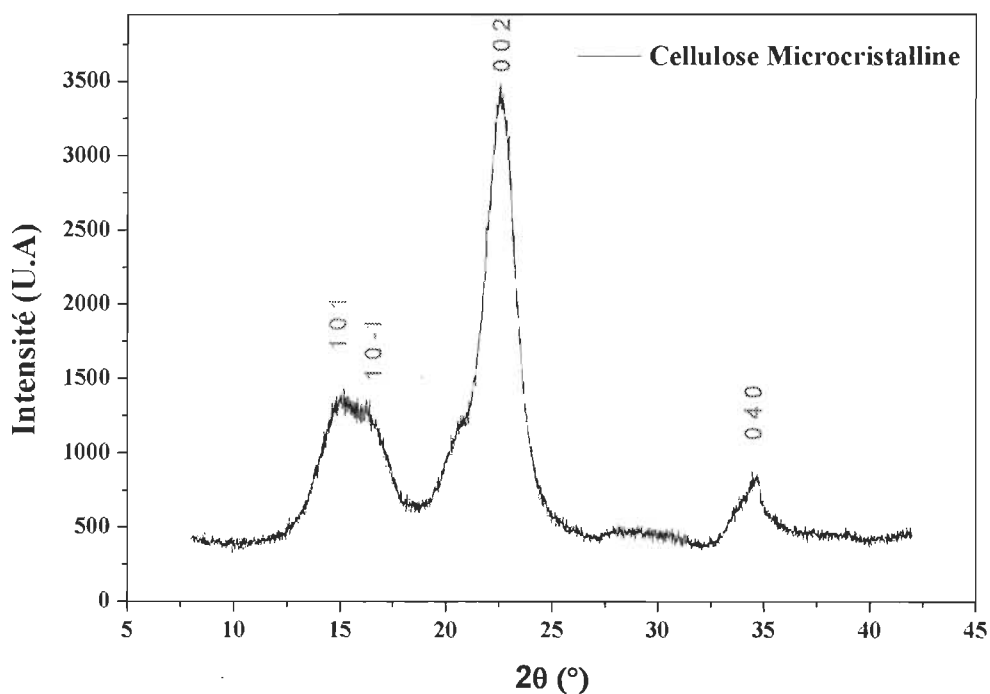


Figure III.11 : Diffractogramme des rayons X de la CMC.

**Chapitre IV : Propriétés diélectriques
des composites binaires à base de
 BaTiO_3**

Partie A : Influence de la viscosité sur la dispersion des particules et impact sur les propriétés diélectriques des composites

La dispersion uniforme des particules dans la matrice polymérique reste l'un des importants défis dans le domaine des composites diélectriques. Pour aboutir à des bonnes propriétés, une compatibilité entre polymère et particules est requise, généralement assurée par l'utilisation d'agent de couplage, limitant ainsi l'agrégation et/ou l'agglomération des particules [5,9,115]. Les composites EVA/BaTiO₃ sont généralement élaborés par broyage mécanique et moulage par compression, sans ou avec ajout d'agent de couplage [116–120], dans le but d'augmenter la dispersion des particules dans la matrice. Dans le même sens, une étude a été menée récemment par utilisation du broyage à boulets à haute énergie (High-energy ball milling HEBM) sous température d'azote liquide (cryo-broyage), les résultats de dispersion (Figure IV.1) sont intéressants mais le procédé reste moins économique [121,122].

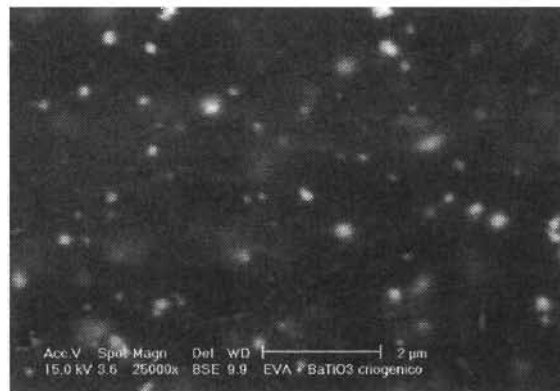


Figure IV.1: Image MEB du film de composite EVA/BaTiO₃ élaboré par cryo-broyage [122].

Dans ce travail, une simple agitation mécanique à température ambiante est utilisée. L'effet conjugué de l'hydrophilie du milieu de dispersion, la stabilité colloïdale et la grande viscosité du latex va permettre le mouillage des particules inorganiques et ainsi aider à leur dispersion. La stabilité du milieu va être réalisée par la création d'un réseau formé par des interactions entre les groupements polaires des segments de chaînes et les particules de

titanate de baryum. Pour ce faire, une optimisation du procédé de fabrication des composites est nécessaire.

Le comportement rhéologique des matériaux composites a été étudié afin de mieux comprendre l'influence de la viscosité et de la cinétique de l'écoulement sur la qualité de la dispersion et le réarrangement spatial des renforts et ainsi l'impact sur les propriétés diélectriques des composites.

IV.1. Influence de la viscosité sur la dispersion des particules (Etudes rhéologiques)

Généralement, les études rhéologiques des échantillons se réalisent selon trois types principaux de mesures [123,124]:

- Les études en régime permanent où la viscosité est mesurée en fonction de taux de cisaillement ;
- Les études en régime dynamique dans le domaine de viscoélasticité linéaire ;
- Les études en régime dynamique dans le domaine de viscoélasticité non linéaire.

Dans notre cas, nous allons nous contenter de l'étude en régime permanent, permettant la détermination de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Ceci par étude de la variation de déplacement des couches de matériau les unes par rapport aux autres correspond à la déformation γ dont la dérivée par rapport au temps notée $\dot{\gamma}$ est égale au gradient de vitesse également appelé taux de cisaillement.

La viscosité η est la capacité d'un fluide à s'écouler et correspond au rapport entre contrainte (σ) et taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) [123,124].

$$(IV.1) \quad \eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$$

IV.1.1. Caractérisation rhéologique des latex

La différence au niveau des extraits secs implique une différence de la viscosité des latex utilisés. Nous avons étudié le comportement rhéologique de trois latex (EVA-VeoVa) qui diffèrent par leurs extraits sec présentés sur le Table IV.1.

Table IV.1: Extrait sec des différents latex EVA-VeoVa utilisés.

	RV₀	RV₁	RV₂
Extrait sec (en % massique)	51.7%	44.3%	38.7%
Aspect de la viscosité	Elevé	Moyen	Faible

La Figure IV.2, représente l'évolution de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement. Les trois émulsions ont un comportement rhéofluidifiants, non Newtoniens, et l'écart de la viscosité entre les trois latex est clairement visible. On les sépare en latex à grande, moyenne et faible viscosité. Pour des gradients de déformation faibles l'écart est plus important, par exemple pour 10^{-2} s^{-1} une viscosité de l'ordre de 2.97 Pa.s est mesurée pour le latex à faible viscosité RV₂, tandis que RV₁ et RV₀ montrent des valeurs de viscosité, respectivement, de 70 Pa.s et 490 Pa.s. Aussi un effet prononcé de diminution de la viscosité lors de l'augmentation du gradient de déformation est observé. Par exemple, une diminution de 490 Pa.s à 10^{-2} s^{-1} à 0.1 Pa.s à 10^2 s^{-1} est observée pour RV₀, indiquant une diminution et/ou une rupture au niveau des interactions interparticulaires dans le latex.

IV.1.2. Caractérisation rhéologique des composites

L'étude des effets induits par l'augmentation du taux massique en charges sur le comportement rhéologique du mélange charges résines est représentée sur la Figure IV.3. L'étude est effectuée sur trois composites, à base de 50% en masse de BaTiO₃, élaborés à partir des trois latex (Table IV.1).

Pour les trois mélanges, identifiés RVBT500, RVBT501 et RVBT502 correspondant respectivement aux latex RV₀, RV₁ et RV₂, la viscosité décroît avec l'augmentation du gradient de déformation ou taux de cisaillement (Figure IV.3), d'une façon identique à celle des latex purs (paragraphe précédent), reflétant un comportement pseudo-plastique de ces

mélanges [125]. La diminution de la viscosité est associée au réarrangement spatial des particules qui s'alignent suivant les bandes de cisaillement existant dans l'entrefer de la cellule du rhéomètre. Cet alignement est d'autant plus important que le gradient de vitesse imposé est grand. Par exemple, une diminution de la viscosité de 4130 Pa.s à 10^{-2} s^{-1} à 1.13 Pa.s à 10^2 s^{-1} est observée pour RVBT500.

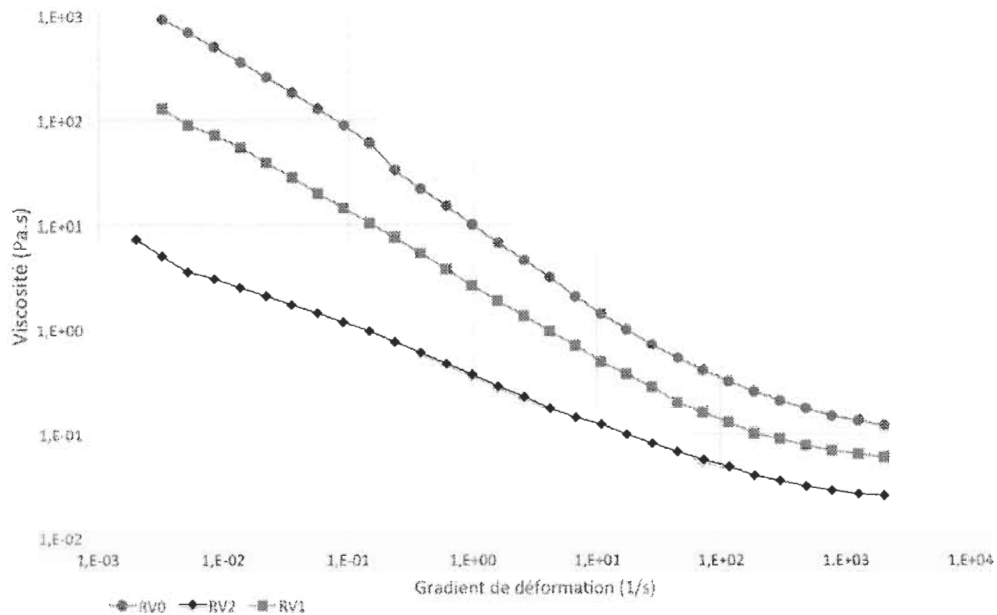


Figure IV.2: Viscosité des différents latex en fonction du gradient de déformation.

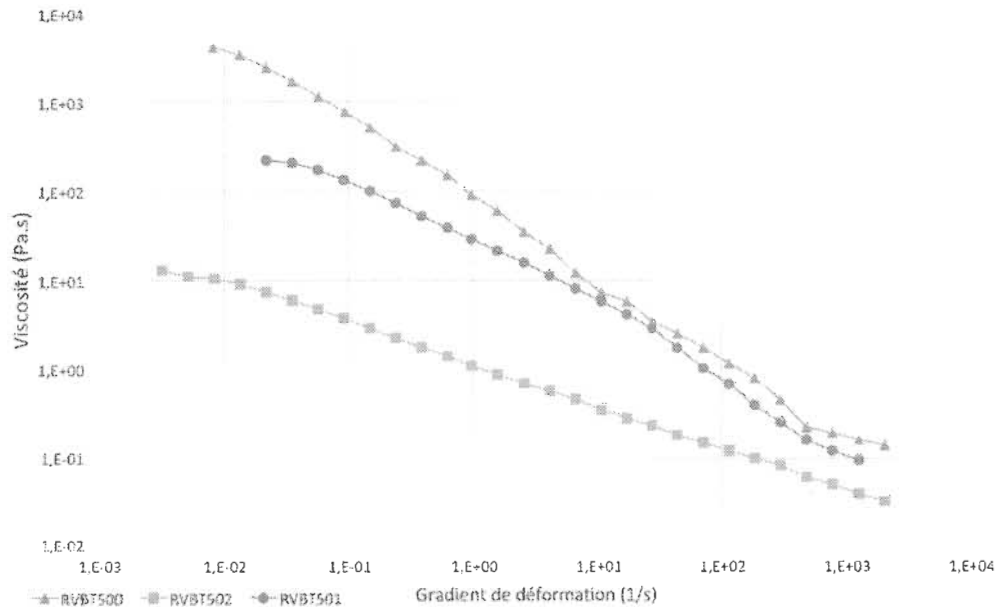


Figure IV.3: Viscosité des composites, à base de 50% en masse de BaTiO₃, en fonction du gradient de déformation.

La Figure IV.4 montre une comparaison entre les valeurs de viscosité des trois latex et leurs composites pour un gradient de déformation fixe 10^{-2} s^{-1} . L'écart est clairement visible entre les viscosités des composites et ceux des latex purs. L'ajout des particules de BaTiO_3 permet une augmentation de la viscosité du mélange [125]. L'augmentation est beaucoup plus prononcée pour le cas du latex RV_0 à grand extrait sec et à viscosité élevée, cela est lié à la grande stabilité colloïdale du latex et aussi à la formation d'intenses interactions interparticulaires de types polymère-particules et particules-particules. Ces interactions sont présentes aussi dans le cas des deux autres latex RV_1 et RV_2 mais avec une faible intensité.

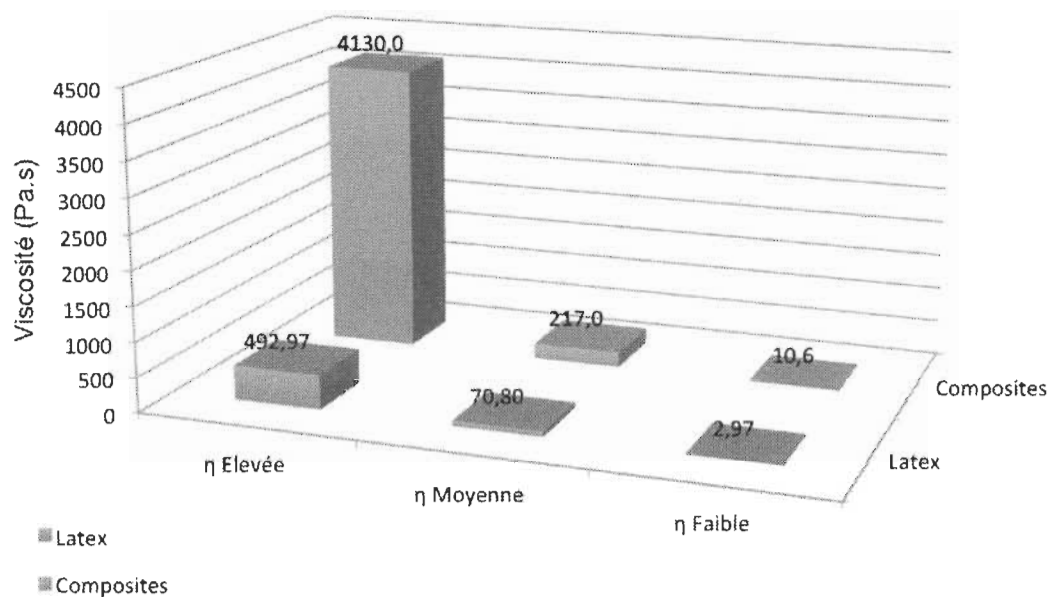


Figure IV.4 : Comparaison entre les valeurs de viscosité (Pa.s) des trois latex (RV_0 , RV_1 et RV_2) et leurs composites (RVBT500, RVBT501 et RVBT502) pour un gradient de déformation fixe 10^{-2} s^{-1} .

IV.1.3. Morphologie des composites

Les images MEB, Figure IV.5, reflètent l'impact des viscosités sur la dispersion des particules de BaTiO_3 . Ces images sont celles des trois composites, à base de 50% en masse de BaTiO_3 , préparés à partir de latex RV_0 , RV_1 et RV_2 . Le RVBT500 (Figure IV.5a) montre une bonne dispersion des particules de BaTiO_3 . Par contre, les deux composites RVBT501 (Figure IV.5b) et RVBT502 (Figure IV.5c) montrent l'apparition d'agglomérations de particules, voir même des sédimentations des particules dans les cas du composite RVBT502 à faible viscosité.

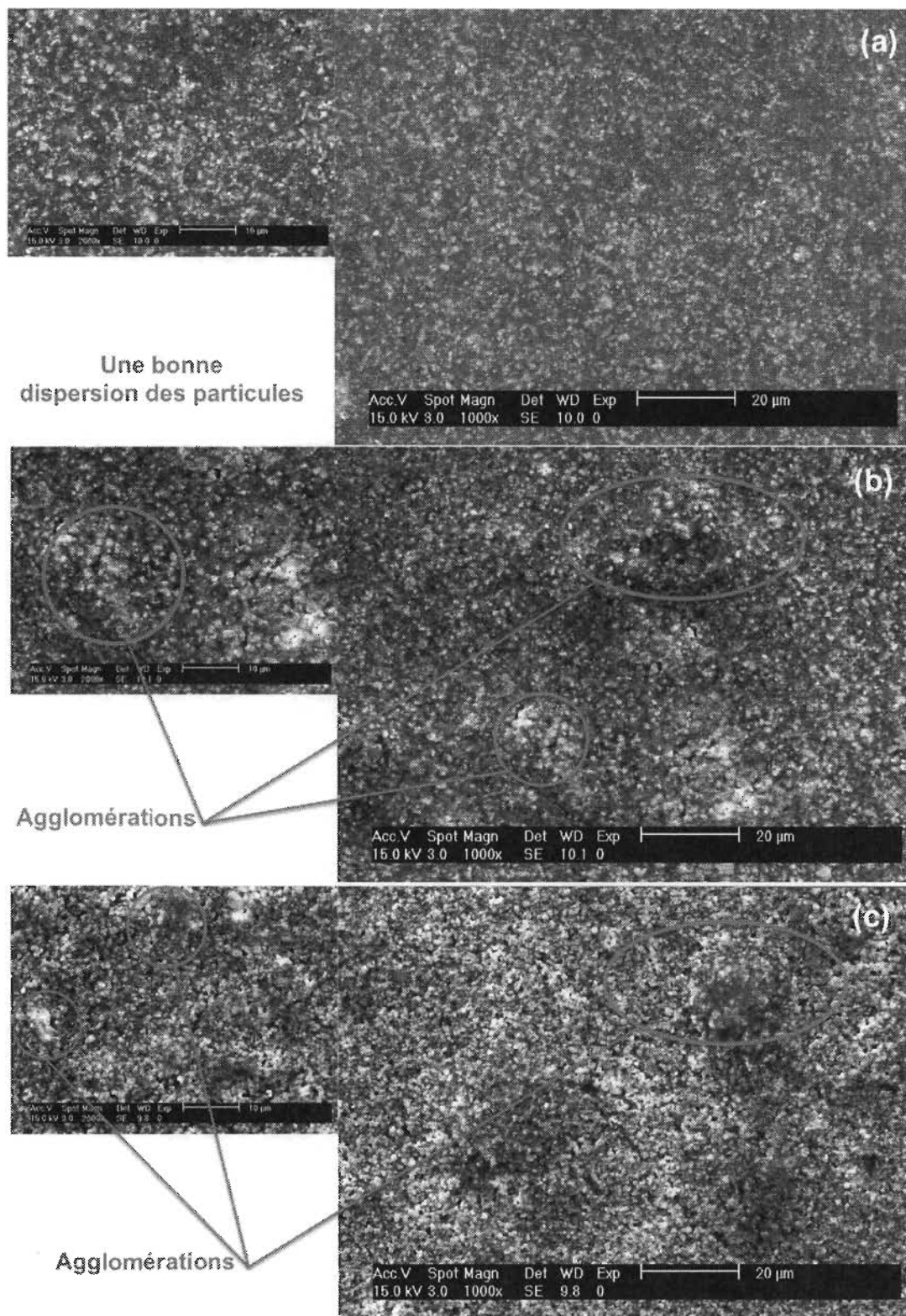


Figure IV.5: Images MEB des composites (a) RVBT500, (b) RVBT501 et (c) RVBT502.

Les résultats de l'analyse cartographique des éléments par EDS présentés sur la Figure IV.6, confirment les observations précédentes (Figure IV.5). L'analyse montre une bonne dispersion des particules de BaTiO₃ dans le cas du composite à haute viscosité (RVBT500), ainsi que des petits agglomérats dans le cas du composite RVBT501 et l'apparition des grands agrégats de particules dans le cas de la faible viscosité (RVBT502). La coupe transversale de ce dernier échantillon, c'est-à-dire le composite RVBT502, illustré sur la Figure IV.7, confirme aussi la mauvaise dispersion des particules et montre la présence de grandes agglomérations de particules de BaTiO₃.

La grande viscosité du latex, permet de garder en suspension les grains de BaTiO₃ entre les chaînes polymériques tout en minimisant la sédimentation et l'agglomération au cours de la préparation du composite et lors de la formation des films, ce qui implique que le latex RV₀ est le plus favorable pour l'élaboration des composites avec une bonne dispersion des particules.

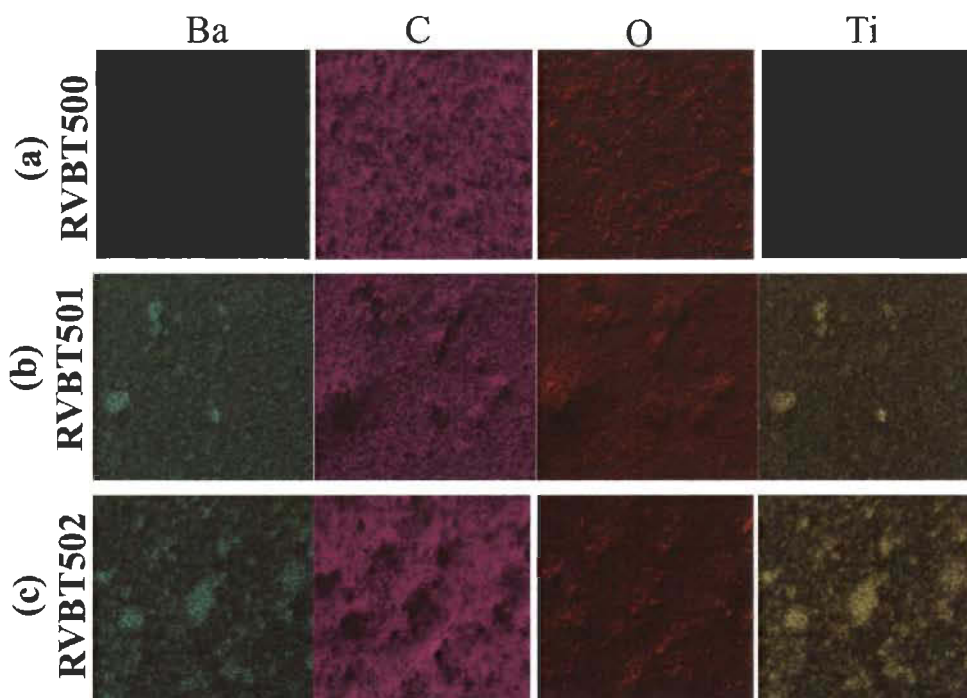


Figure IV.6: Analyse cartographique des éléments par EDS de la surface des films de composites (a) RVBT500, (b) RVBT501 et (c) RVBT502.

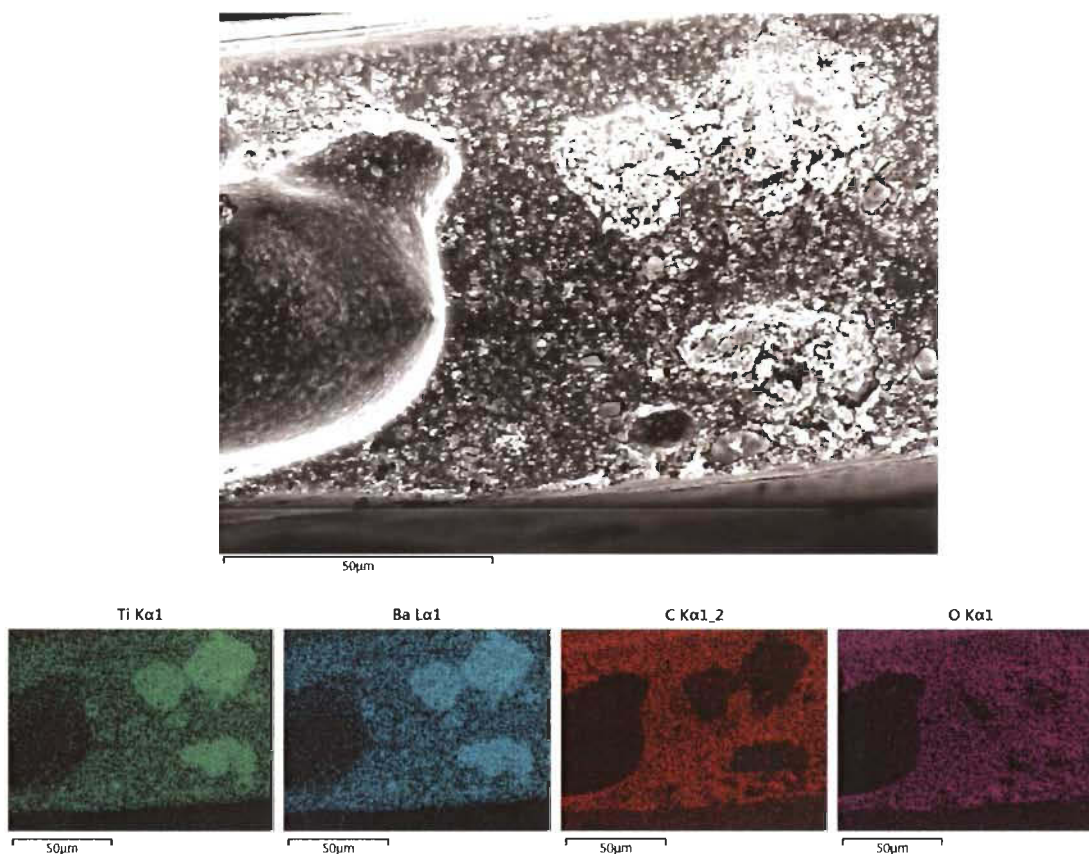


Figure IV.7: Images MEB/EDS de la coupe transversale du film à base du composite RVBT502.

IV.1.4. Impact de la viscosité sur les propriétés diélectriques des composites

La dispersion des particules de BaTiO_3 affecte directement les propriétés diélectriques du composite. Une bonne dispersion engendre une synergie entre les propriétés du polymère et les particules. L'apparition d'un réseau de dipôles continu est responsable de l'augmentation de la permittivité diélectrique finale. L'investigation diélectrique réalisée à température ambiante pour les trois composites est présentée sur la Figure IV.8. Les trois composites présentent la même évolution de la permittivité en fonction de la fréquence. Le composite RVBT500, réalisé avec le latex à forte viscosité, montre une permittivité relative élevée par rapport aux deux autres composites. Pour une fréquence de 1 kHz une valeur de 9.51 est obtenue pour RVBT500, tandis que des valeurs de 6.71 et 6.02 sont obtenues, respectivement, pour les composites RVBT501 et RVBT502.

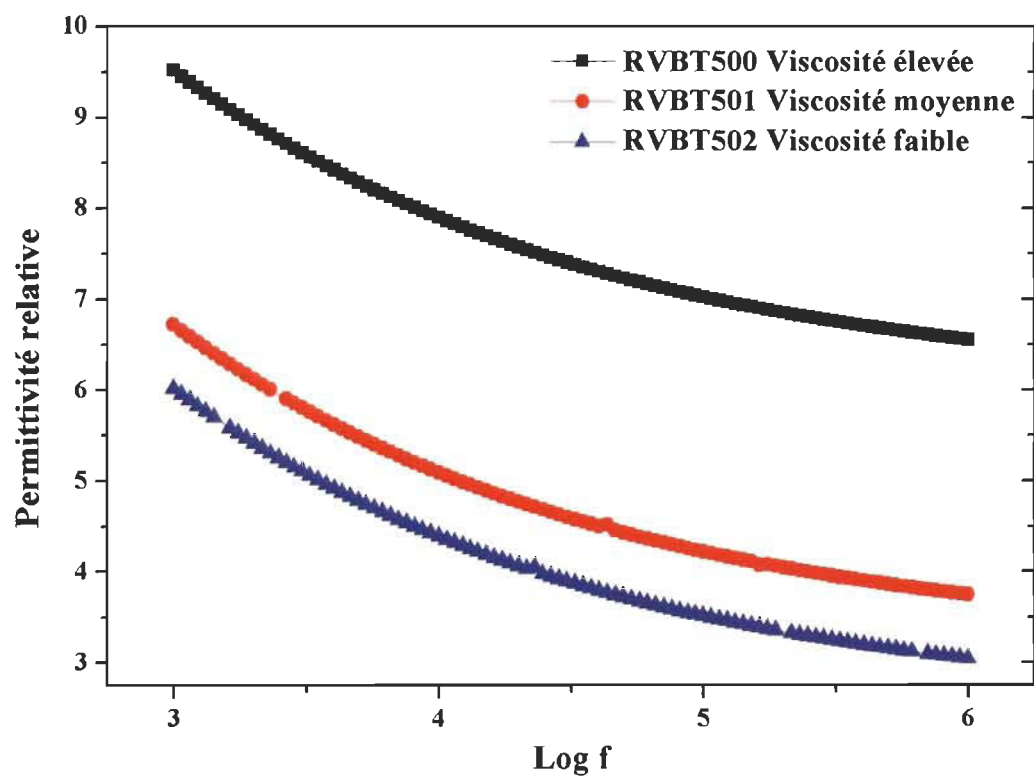


Figure IV.8: Permittivité relative des trois composites, à base de 50% de BT, en fonction de la fréquence et à température ambiante.

Partie B : Propriétés diélectriques des composites RV/BT à différents taux de BaTiO₃

A partir de ce qui précède, on constate que le latex RV₀, avec la plus grande viscosité, montre des propriétés morphologiques et diélectriques intéressantes qui le classe comme matrice souhaitable pour l'élaboration des composites avec une bonne dispersion des particules.

Dans cette partie, l'apport de différents taux de particules de BaTiO₃ sur les propriétés diélectrique de la matrice RV₀ sera évalué par l'étude des composites RV/BT, obtenus tout en maintenant une bonne dispersion assurée par la viscosité et la polarité de la matrice comme décrit dans la partie précédente.

IV.2. Mesures à température ambiante

La Figure IV.9 montre la variation de permittivité relative et du facteur de pertes en fonction du taux massiques de BaTiO₃ mesurés à T=27 °C. La permittivité relative augmente avec le pourcentage de particules incorporées et diminue avec l'augmentation des fréquences. Pour un taux de 50% de BaTiO₃, ϵ_r atteint la valeur de 13.60 à 100Hz, c'est-à-dire 2.10 fois la valeur obtenue pour la résine vinylique seule. Les pertes diélectriques présentent une valeur à peu près constante pour les fréquences élevées. Pour les basses fréquences, les valeurs sont très élevées en raison du mécanisme de polarisation. En effet, la contribution des particules de BaTiO₃ incorporées à l'augmentation de la permittivité diélectrique est due à l'apparition des charges d'espace (ou polarisation interfaciale) qui s'ajoutent à la polarisation d'orientation des dipôles, donnant lieu à une relaxation unique et à des valeurs élevées de permittivités diélectriques et des pertes à basse fréquence. Le même effet est obtenu par N.J.S. Sohi et al. [126] par ajout de noir de carbone, de fibres de carbone courtes (short carbon fiber) ou des nanotubes de carbone (carbon nano-tube (MWNT)) à une résine éthylène/acétate de vinyle (EVA).

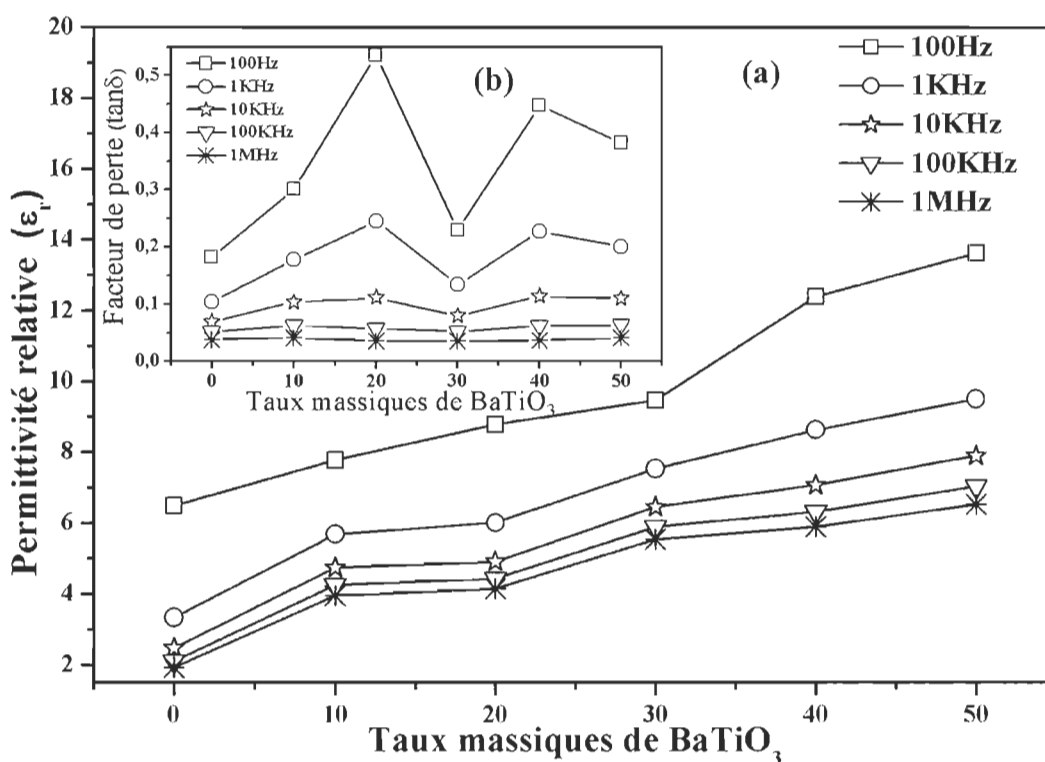


Figure IV.9 : (a) permittivité relative et (b) facteur de perte en fonction du taux de BaTiO₃ pour différentes fréquences à température ambiante (T=27°C).

IV.3. Mesure avec balayage de température

IV.3.1. Latex EVA-VeoVa (RV₀)

La permittivité relative (ϵ_r) et le facteur de perte (tan δ) de la résine vinylique EVA-VeoVa pure en fonction de la température et pour quatre fréquences sont présentés à la Figure IV.10. A 25 °C et pour une fréquence de 1 kHz, le terpolymère EVA-VeoVa possède une permittivité relative de l'ordre de ~ 5.5 avec un facteur de perte ~ 0.06 . Ces valeurs sont relativement supérieures à celles de la résine éthylène acétate de vinyle (EVA) pure, ~ 3.5 comme permittivité diélectrique et ~ 0.01 pour le facteur de perte [120,126]. Cette différence s'explique par la polarité de la résine EVA-VeoVa, conférée par les groupements carbonyles du monomère VeoVa (Figure II.1). Ce dernier présente aussi, un grand encombrement stérique apportant une protection contre les alcalis. La forte polarité et la flexibilité des chaînes engendrent l'augmentation de la polarisation d'orientation, qui constitue la partie la plus importante de la permittivité des polymères polaires comme l'EVA [127]. L'effet de la polarisation dans ce matériau est visible (Figure IV.10) à travers la permittivité diélectrique,

qui est de l'ordre de 10.67 à 1 kHz, et qui diminue à une valeur de 7.40 au fur et à mesure que la fréquence augmente. Quant aux pertes diélectriques (Figure IV.10b), la résine montre une tendance à l'atténuation du pic de relaxation aux fréquences les plus élevées. Généralement, les pics observés dans les figures de dépendance des pertes diélectriques en fonction de la température correspondent aux relaxations dans le polymère, couramment désignées par les lettres α , β et γ [43]. Ces relaxations représentent les mouvements des chaînes et des segments appartenant au polymère. Cependant, la détermination du type de relaxation peut se faire par calcul de l'énergie d'activation (E_a) à partir de la loi d'Arrhenius (Eq IV.2).

$$(Eq IV.2) \quad \omega = \omega_0 e^{\frac{-E_a}{KT}}$$

Avec :

ω : pulsation correspondante au maximum de la relaxation.

E : Energie d'activation associé au processus de relaxation.

K : Constante de Boltzmann.

Dans notre cas, le terpolymère EVA-VeoVA présente une α -relaxation à 60°C pour 1 kHz (Figure IV.10b), confirmée par la valeur d'énergie d'activation, qui est de l'ordre de 156 kJ/mol, calculée à partir des pics de la Figure IV.10b. Cette relaxation associée à la température de transition vitreuse est attribuée au mouvement des segments de chaînes du terpolymère. A savoir, les chaînes flexibles du groupements acétate de vinyle et les chaînes latérales du VeoVa [12,111].

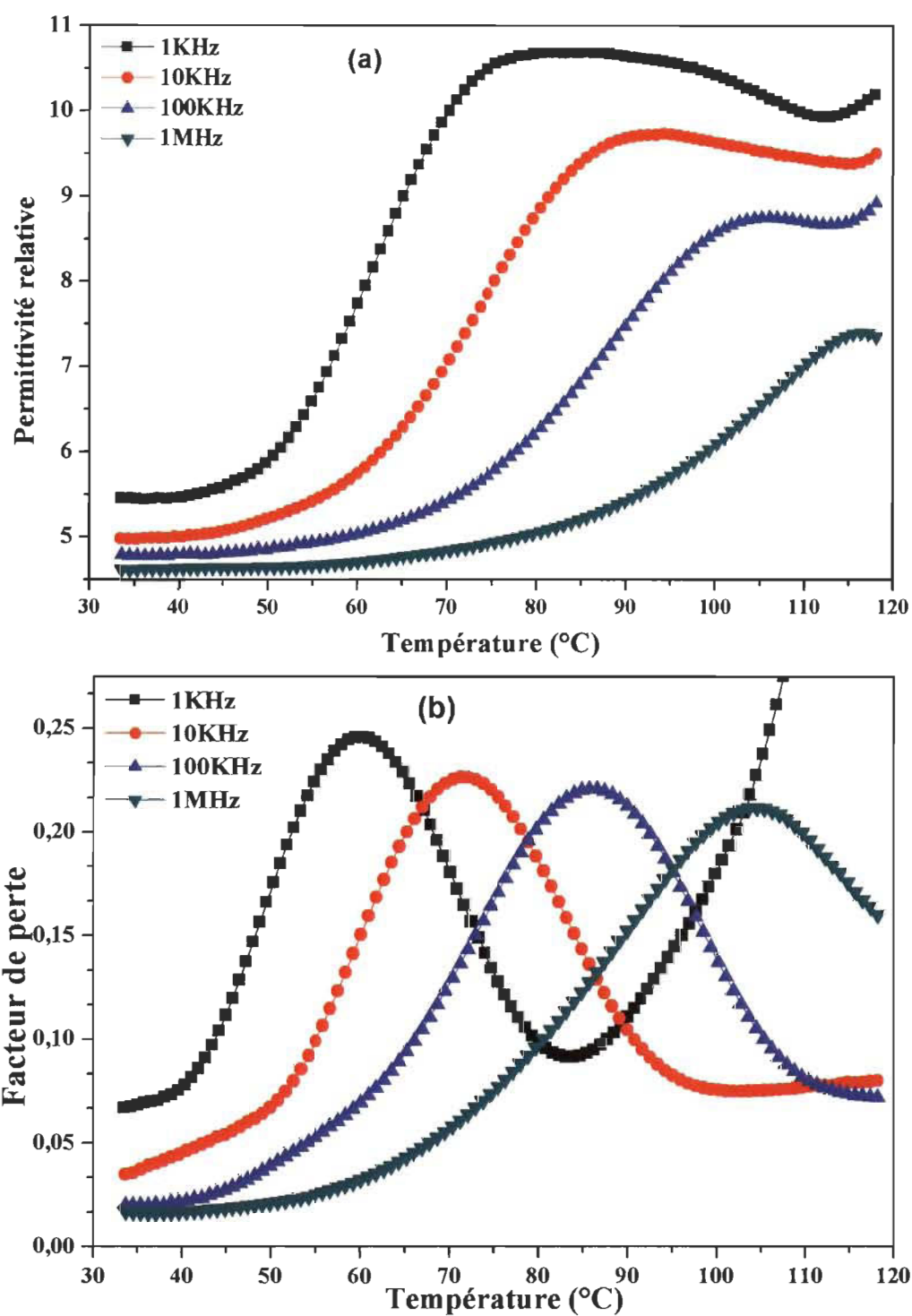


Figure IV.10 : (a) La permittivité relative et (b) le facteur de perte du terpolymère en fonction de la température et pour différentes fréquences.

IV.3.2. Composites RV/BT

Quatre composites de charges croissantes en BaTiO_3 sont préparés : 20, 30, 40 et 50 % en masse de BaTiO_3 . La Figure IV.11 montre l'évolution de la permittivité et le facteur de perte du composite, à base de 50% de particules de BaTiO_3 , en fonction de la température pour quatre fréquences. L'évolution de la permittivité relative est identique à celle de la résine seule (Figure IV.10), c'est-à-dire, que la permittivité diminue avec l'augmentation de la fréquence, cela peut être expliqué par le fait qu'à basses fréquences, les dipôles demandent plus de temps pour s'orienter dans la direction du champ appliqué [126]. La comparaison des deux (Figure IV.12), montre une augmentation de la permittivité diélectrique de 10.67 pour 1 kHz (ϵ_r Résine pure) à ~ 17.10 pour 50% en masse de particules incorporées. Cette augmentation est due à la polarisation interfaciale qui s'ajoute à celle de l'orientation des dipôles [12,126]. En général, la polarisation interfaciale entre les particules de BT et la matrice joue un rôle important dans l'amélioration des propriétés diélectriques des films de composites [128]. En outre, l'augmentation de l'énergie d'activation avec le taux de charge de BT, représentée sur le Table IV.2, confirme l'interaction interfaciale entre la matrice et les particules responsable de la polarisation interfaciale et par la suite l'augmentation de la permittivité. Cette polarisation contribue à l'apparition d'un « réseau de micro-condensateurs » à l'interface particules/polymère, qui augmente avec l'augmentation du taux de particules incorporées. L'effet de ce réseau est assuré par la polydispersité de la forme et de la taille des particules, donnant naissance à un réseau compact de particules durant la formation des films responsable de la synergie entre les propriétés diélectriques des constituants du composites. Cet effet est beaucoup plus visible sur la Figure IV.13, qui représente la permittivité et les pertes diélectriques, au maximum de la transition, en fonction du taux d'incorporation de BaTiO_3 pour trois fréquences. Il résulte de cette figure que la permittivité augmente au fur et à mesure que le taux de BaTiO_3 incorporé augmente. L'augmentation progressive du nombre d'interactions, types liaisons hydrogène et/ou interaction dipôle-dipôle, entre les groupements polaires de l'acétate de vinyle et VeoVa et l'interface des particules BaTiO_3 , favorisent ainsi un mouvement coopératif des polarisations [4,129]. Aussi, les pertes diélectriques (Figure IV.11b et Figure IV.13b) qui ont accompagné la croissance de la permittivité sont inévitables du fait de l'apparition des charges d'espaces entre les particules et la matrice polymérique [4], avec une diminution des valeurs des pertes avec l'augmentation du taux de BaTiO_3 . Cette observation indique que, plus le taux de

particules incorporées augmente, plus la contribution des dipôles orientés et des entités polaires devient faible [118,119].

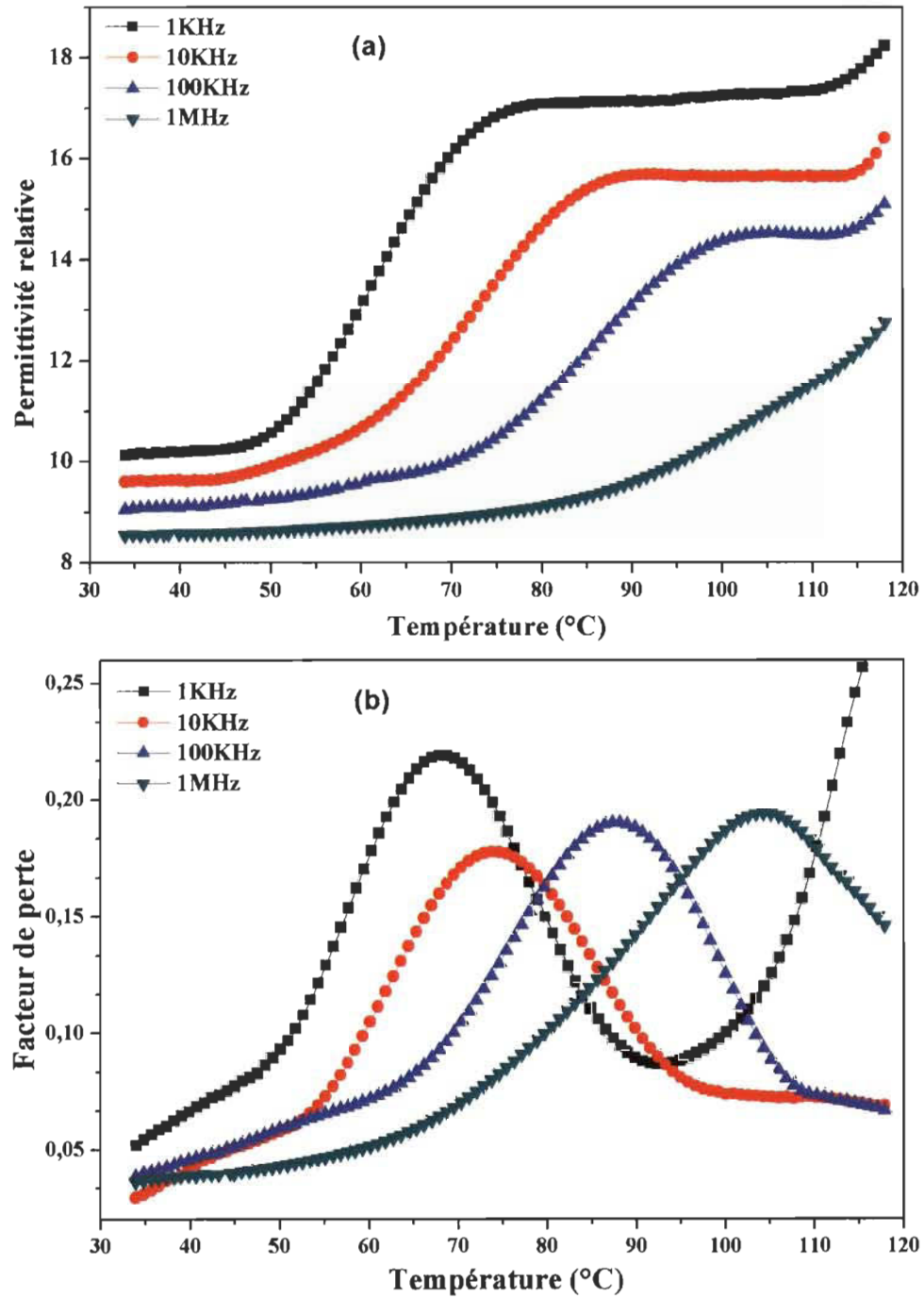


Figure IV.11 : (a) La permittivité relative et (b) le facteur de perte du composite à 50 % en masse de BaTiO₃ en fonction de la température et pour différentes fréquences.

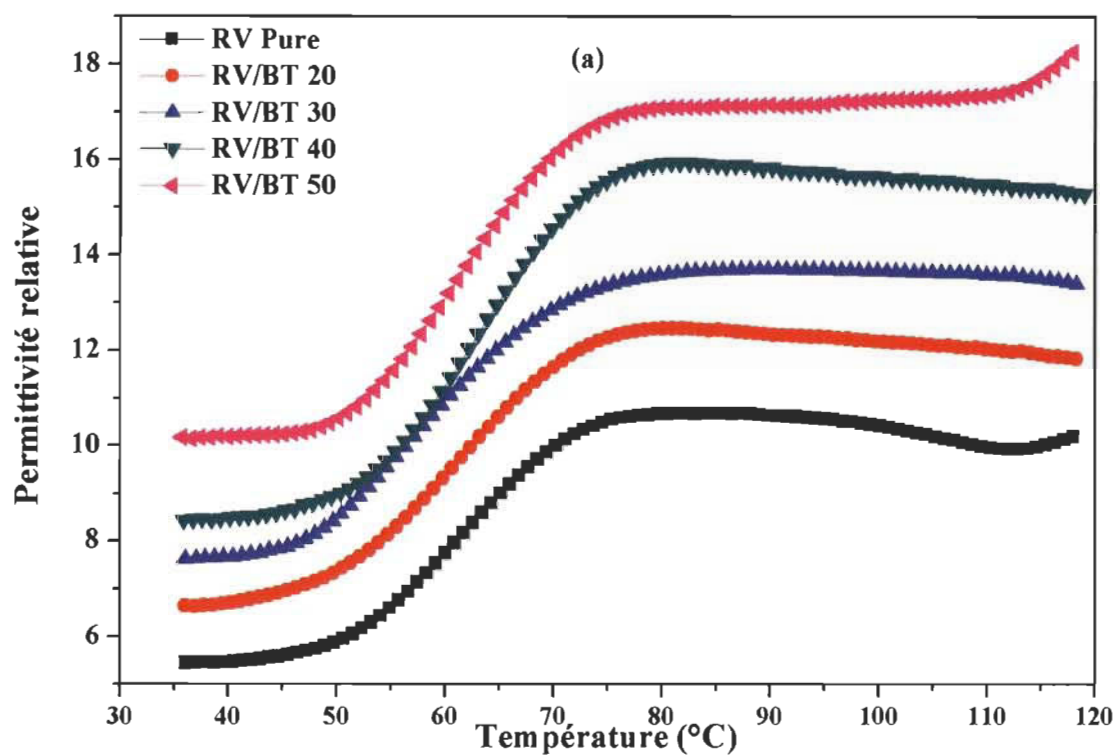


Figure IV.12 : Permittivité relative des différents composites en fonction de la température pour une fréquence de 1 kHz.

Table IV.2 : Les énergies d'activations des différents composites obtenues à partir de la loi d'Arrhenius.

Composites (% en masse de BT)	0	20	30	40	50
Ea (kJ/mol)	156	157,61	166,91	175,79	195,34

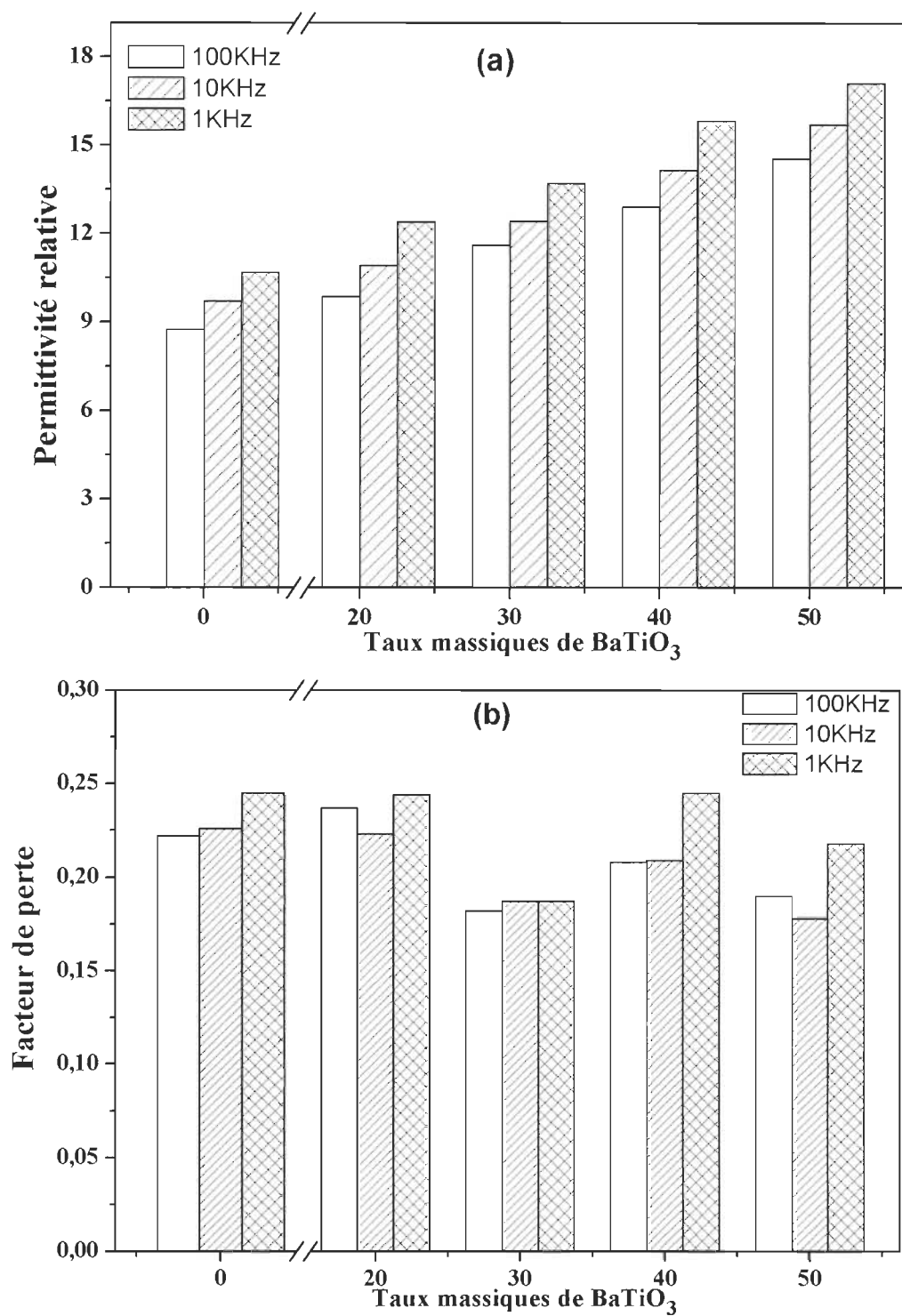


Figure IV.13 : (a) La permittivité relative et (b) le facteur de perte au maximum de la transition, en fonction du taux d'incorporation de BaTiO₃ pour quatre fréquences.

IV.4. Comparaison entre les modèles théoriques et résultats expérimentaux des propriétés diélectriques des composites RV/BT

La littérature montre l'existence de plusieurs modèles numériques permettant de comprendre le comportement diélectrique des composites biphasiques (§Paragraphe I.4), généralement des matrices polymériques continues comportant des particules de céramiques distribuées d'une façon homogène [1]. Deux lois sont majoritairement employées, la loi des mélanges logarithmiques et le modèle du milieu effectif [1,11,79], connus respectivement par: la loi logarithmique de Lichtenecker et la théorie de Maxwell-Garnett [44,45].

- La loi logarithmique de Lichtenecker :

$$(Eq\ IV.3) \quad \log(\varepsilon_{eff}) = \phi_{incl} \log(\varepsilon_{incl}) + (1 - \phi_{incl}) \log(\varepsilon_m) \quad (\S\ (Eq\ I.26)\ Paragraphe\ I.4)$$

- La théorie de Maxwell-Garnett:

$$(Eq\ IV.4) \quad \varepsilon_{eff} = \varepsilon_p \frac{2\varepsilon_m + \varepsilon_{incl} + 2\phi_{incl}(\varepsilon_{incl} - \varepsilon_m)}{2\varepsilon_m + \varepsilon_{incl} - \phi_{incl}(\varepsilon_{incl} - \varepsilon_m)} \quad ((\text{D\'eduit \`a partir de (Eq I.21) Paragraphe I.4})$$

Avec $(\phi_{incl}, \varepsilon_{incl})$ et (ϕ_m, ε_m) les fractions volumiques et permittivité relative de la céramique et du polymère respectivement, ε_{eff} la constante effective du composite.

Utilisant une permittivité relative de 5.4 et 500 [79], respectivement, pour la résine et BaTiO₃ à une fréquence de 1 kHz et 25°C, les équations IV.1 et IV.2 sont tracées sur la Figure IV.14a. Cette figure présente une comparaison entre les résultats expérimentaux, obtenus dans le cas du composite RV/BT en fonction de la fraction volumique de BaTiO₃ incorporée, et les courbes obtenues à partir des équations analytiques (IV.3 et IV.4). Les résultats expérimentaux obtenus obéissent à l'approximation de Maxwell–Garnett. Ceci appuie les résultats précédents en faveur d'une bonne dispersion des particules de BaTiO₃ dans la résine vinylique (Figure IV.14b), une importante condition sur laquelle repose l'approximation de Maxwell–Garnett [44]. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenues par K. Nagata *et al* [129], montrant une bonne relation entre les valeurs expérimentales et théorique de l'équation de Maxwell dans le cas des composites EVA/BaTiO₃. L'augmentation du nombre de groupements polaires d'acétate de vinyle introduits dans le

polymère non polaire LDPE, favorise l'interaction entre la surface des particules BaTiO_3 et le copolymère EVA.

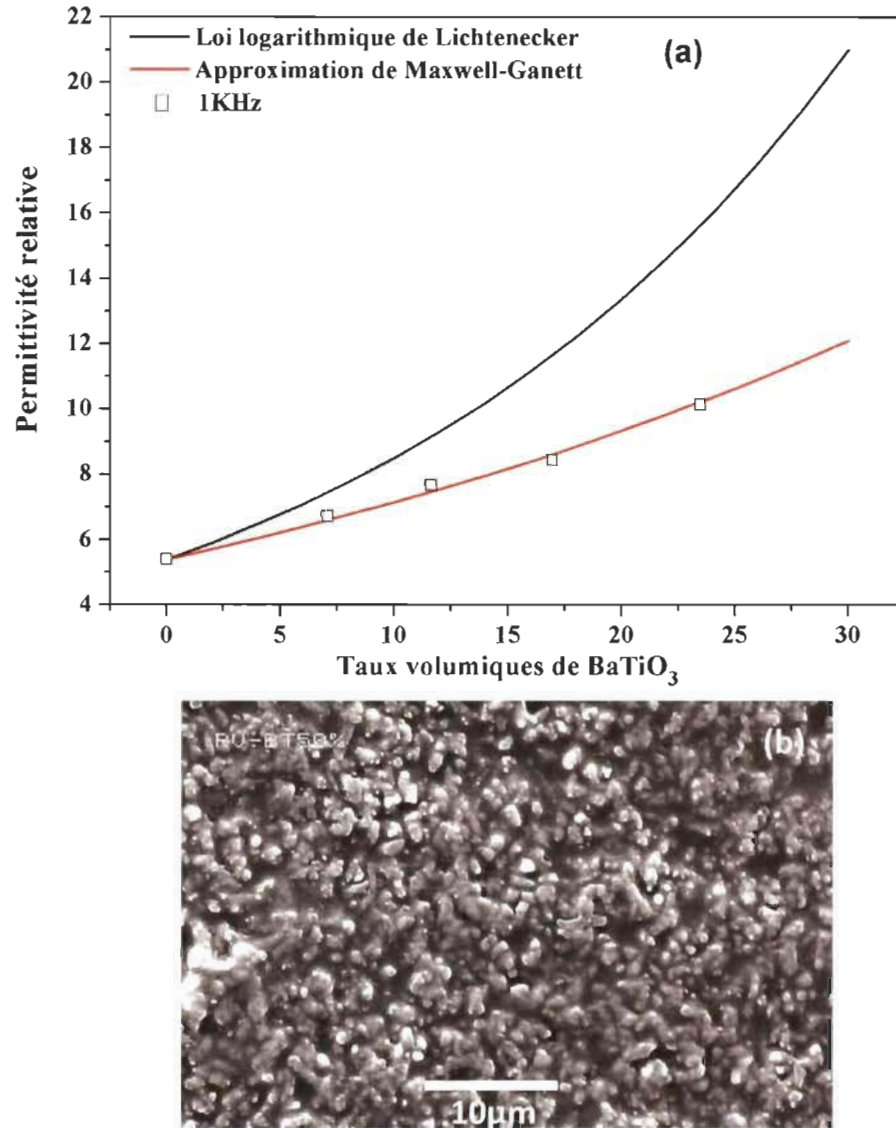


Figure IV.14: (a) Comparaison entre les modèles numériques et les résultats expérimentaux et (b) Image SEM du composite à 50% en masse de BaTiO_3 .

Conclusion

La dispersion homogène des particules diélectriques dans une matrice organique favorise la synergie entre les propriétés diélectriques des phases constituantes du composite. Dans ce chapitre, les résultats du MES/EDS montrent une bonne dispersion des particules de BaTiO_3 , assurée par la forte viscosité et la polarité du terpolymère EVA-VeoVa. Les fortes interactions créées entre les groupements polaires du terpolymère et l'interface des particules de BaTiO_3 donnent naissance à la polarisation interfaciale qui s'ajoute à celle de l'orientation. Ceci explique la nette amélioration de la permittivité diélectrique relative en fonction du taux de charges en BaTiO_3 . Les pertes diélectriques qui ont accompagnées la croissance de la permittivité sont inévitables du fait de l'apparition des charges d'espaces entre les particules et la matrice polymérique.

**Chapitre V : Impact d'ajout de la
CMC sur les propriétés
morphologiques et diélectriques des
composites ternaires**

L'obtention de matériaux avec de hautes permittivités diélectriques a rendu nécessaire l'incorporation d'une grande quantité de particules céramiques, généralement au-delà de 40% dans la matrice, ce qui affecte les propriétés mécaniques des films. Pour surmonter cet inconvénient, un troisième constituant s'est révélé nécessaire [72,78,79]. Ainsi, des particules conducteurs (i.e. fibres de carbone développées en phase vapeur « vapor-grown carbon fibers » [131], nanotubes de carbone à parois multiples « multi-walled carbon nanotubes » [72,132], nanographite [79], nanofeuilles de graphite « graphite nanosheets » [78], graphène [133], ZnO [134]) sont introduites dans le composite polymère/céramique. La quantité totale de ce troisième constituant est très faible par rapport à celle de BaTiO₃, mais il est nécessaire d'atteindre une concentration critique de ces particules conductrices (i.e., seuil de percolation) [135,136]. Cela est requis pour l'obtention d'une augmentation de la permittivité relative significative et des pertes diélectriques minimales. Selon la littérature, le troisième constituant aurait donc pour rôle d'assurer la connectivité entre les dipôles, permettant ainsi de diminuer le taux de particules à incorporer. Aussi, il permet la formation d'un réseau de micro-condensateurs par la séparation des particules conductrices voisines par un film isolant de polymère/céramique [78,132].

Dans ce chapitre, la cellulose microcristalline (CMC) est choisie comme troisième constituant pour l'élaboration du composite ternaire à base de BaTiO₃ et le latex EVA-VeoVa. Ce matériau, la CMC, est abondant, peu coûteux, renouvelable et ami de l'environnement [137]. Aussi, c'est le dérivé cellulosique le plus utilisé dans diverses applications dans les domaines médical, pharmaceutique, alimentaire, cosmétique etc [137,138]. La structure cristalline de ce matériau fait de la CMC un renfort plus performant que la cellulose naturelle [139] qui présente un grand potentiel pour la formation d'un réseau de micro-condensateurs par l'ajout de faibles quantités dans le composite ternaire, à l'instar des composites ternaires à base des particules conductrices [72,78,79,131–134].

V.1. Morphologies des films des composites RV/BT/CMC

La cellulose microcristalline (CMC) utilisée pour l'élaboration des composites possède un diamètre moyen de l'ordre de $\sim 20\mu\text{m}$, comme le montre la première image MEB de la Figure V.1. La structure chimique de la CMC favorise les interactions interfaciales avec la résine vinylique (RV) par création de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles de

la CMC et les carbonyles appartenant aux dipôles des chaînes polymériques du EVA-VeoVa [16,140].

Par rapport au titanate de baryum, la CMC a une densité beaucoup plus faible et une meilleure dispersabilité dans l'émulsion et dans le film après séchage, contribuant ainsi à une bonne dispersion de BT dans le cas du composite ternaire, nettement visible sur la Figure V.1b-d, qui présente, respectivement, les images MEB du composite binaire à base de 20% en masse de BT et des composites ternaires à base de 1 et 4% en masse de CMC.

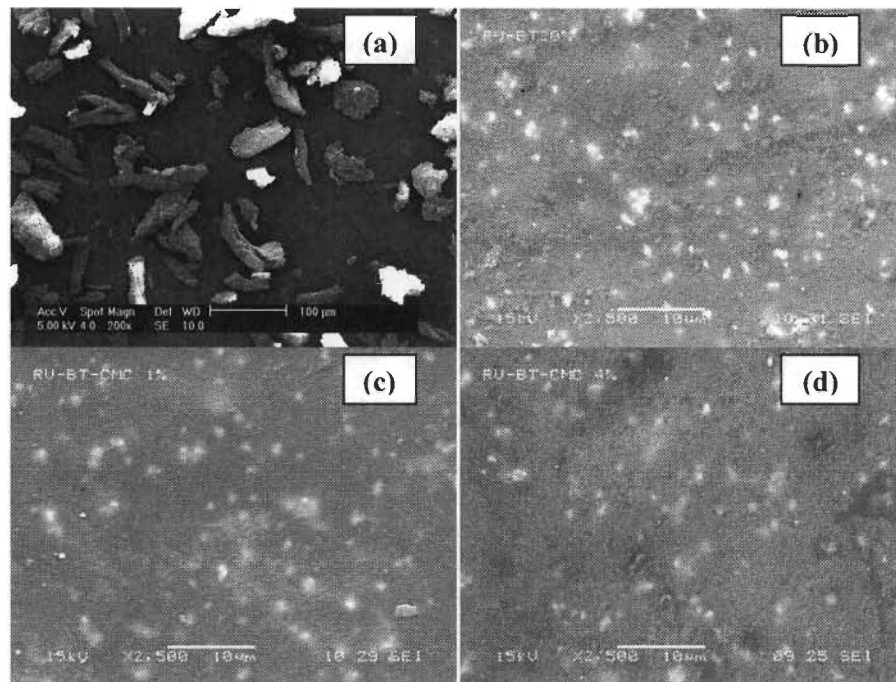


Figure V.1: Images MEB de (a) particules de CMC, (b) composite binaire à base de 20% m/m de BT, (c) et (d) des composites ternaires à base de 1 et 4% en masse de CMC, respectivement.

L'analyse cartographique des éléments par EDS des différents composites (Figure V.2) confirme l'amélioration de la dispersion des particules de BT dans la matrice par ajout d'une faible quantité de particules de CMC. Sur la Figure V.2a, on voit quelques agrégations de particules BT dans le composite RV/BT (80/20% m/m). L'addition de 1% de CMC contribue à la diminution de ces agrégations conduisant à un composite ternaire plus uniforme comme illustré sur la Figure V.2b. L'introduction de 4% de CMC dans le composite RV/BT améliore encore plus la dispersion des particules BT dans la matrice (Figure V.2c), ce qui confirme la contribution de la CMC à l'amélioration de la dispersion de BT. Ce phénomène peut être expliqué par l'interaction interfaciale efficace entre les trois phases constituant le composite.

Par conséquent, il est possible d'imaginer dans ce cas, la formation d'un réseau de micro-condensateurs, de la même manière que le composite PI/graphène/BT [133].

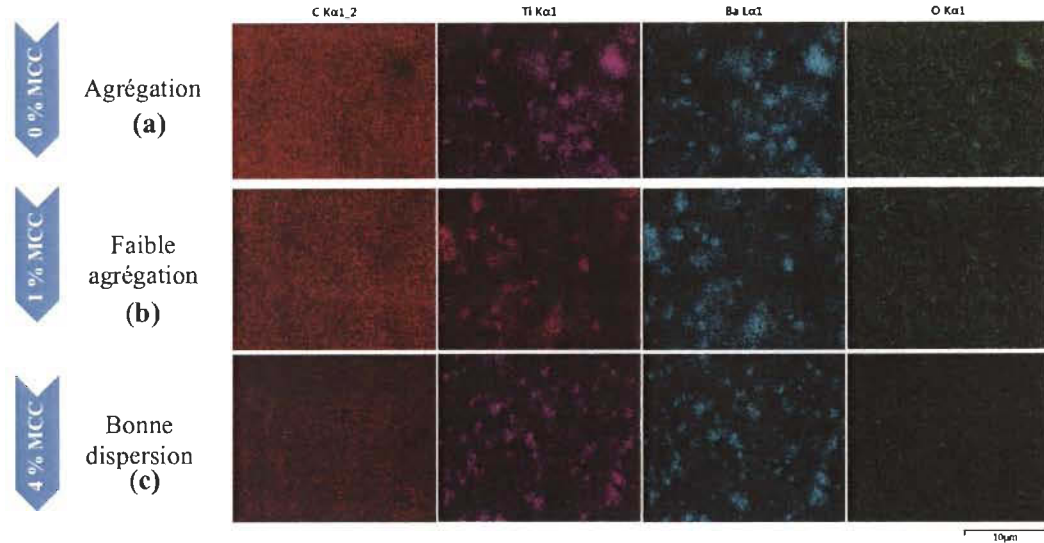


Figure V.2: Analyse cartographique des éléments par EDS des différents composites, (a) binaire à base de 20% m/m de BT, (b) et (c) ternaires à base de 1 et 4% en masse de CMC, respectivement.

V.2. Propriétés diélectriques des composites RV/BT/CMC

V.2.1. Mesure à température ambiante

La Figure V.3 montre la réponse diélectrique (ϵ_r et $\tan\delta$) du composite hybride RV/BT/CMC en fonction du taux massique de CMC (allant de 1 à 4%). La permittivité relative (Figure V.3a) est une fonction croissante de la fraction massique du CMC. Elle atteint une valeur de 13.24, à 100 Hz, correspondant à 4% de CMC incorporé. Cette valeur est 1.5 fois supérieure à celle obtenue pour le composite de base RV/BT/ 80/20 (~8.75). Les pertes diélectriques (Figure V.3b) accusent une diminution remarquable au fur et à mesure que le taux de CMC augmente. Pour une fréquence de 100 Hz, une valeur de 0.53 pour le composite RV/BT 80/20 contre 0.17 pour celui à base de 4% de CMC. Le composite RV/BT/CMC (80/20/4) fournit une permittivité relative identique à celle du composite RV/BT 50/50 (~13.60) décrit précédemment dans le paragraphe IV.2, avec des pertes diélectriques moindres (0.17 pour le composite ternaire et 0.38 pour le binaire). Par conséquent, nous pouvons dire que le taux de BaTiO₃ peut être réduit de 50 à 20% par ajout de 4% en masse de CMC tout en gardant les mêmes permittivités diélectriques, et avec une diminution des pertes.

La grande permittivité obtenue par ajout de la CMC est associée en général à la polarisation par charges d'espace entre CMC/RV et CMC/BT, conduisant à une polarisation interfaciale qui s'ajoute à la polarisation d'orientation des chaînes polymériques, et la polarisation interfaciale entre RV-BT [72]. Selon la théorie de la percolation, cette augmentation peut être attribuée à l'existence de nombreux micro-condensateurs qui sont formés par séparation des charges conductrices voisines d'une couche isolante de polymère/céramique [78,79]. Comme les pertes diélectriques sont liées aux mouvements des charges, relaxation des radicaux ou des segments de chaînes, la constance des pertes, ou leur diminution, peut être expliquée par une immobilisation causée par des liaisons hydrogène fortes dans le système. Ceci confirmerait la création de macrodipôles par l'introduction de la CMC.

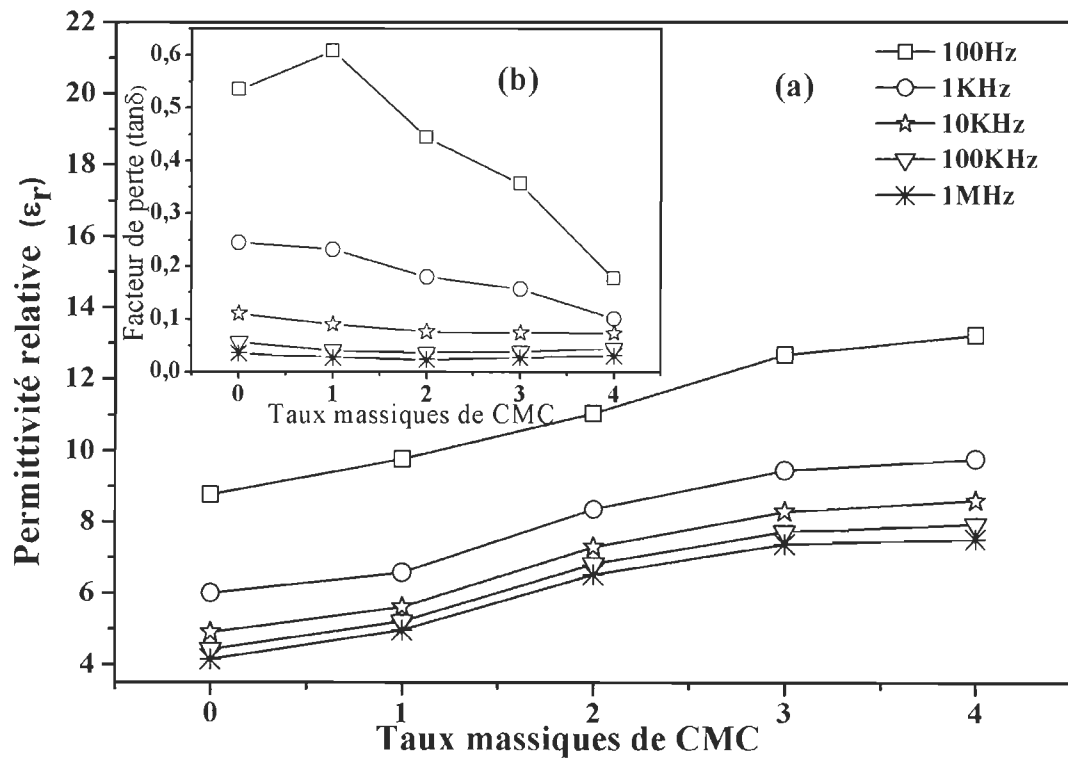


Figure V.3 : (a) Permittivité relative et (b) facteur de perte en fonction du taux de CMC des composites RV/BT/CMC (80/20/x % massique).

V.2.2. Mesure avec balayage de température

La Figure V.4 montre la dépendance en température de la permittivité relative diélectrique et du facteur de perte de la résine pure et des différents composites pour une fréquence de 1 kHz. Comme déjà cité dans le chapitre matériaux et méthodes, les films composites contiennent 20% en masse de BT auxquels s'ajoute une quantité de CMC allant

de 1 à 4%. La Figure V.4a montre que la permittivité relative accuse une augmentation en fonction de la température, due à la polarisation d'orientation des groupes polaires de la chaîne polymérique, comme expliqué précédemment dans le paragraphe IV.3.1. Aussi, la permittivité relative des composites augmente avec l'augmentation du taux de CMC incorporé pour toute la gamme de température étudiée. Le composite RV/BT/CMC atteint une permittivité de l'ordre de 19.15 pour le composite à 4% en masse de CMC, ce qui est 1.8 et 1.5 fois supérieur à la permittivité obtenue, respectivement, pour la résine pure RV et le composite RV/BT (80/20). Ceci confirme le résultat précédent, selon lequel le taux de BaTiO_3 peut être réduit de 50 à 20% par ajout de 4% de CMC tout en gardant les mêmes permittivités diélectriques.

Les applications diélectriques tiennent compte d'un autre paramètre important, le facteur de perte ($\tan\delta$). La dépendance en température de la perte diélectrique des composites pour différents taux de CMC est représentée sur la Figure V.4b. Les composites constitués par les deux charges BT et CMC présentent des pertes diélectriques très faibles par rapport à la résine pure et au composite binaire RV/BT, ce qui donne une valeur ajoutée à cette étude. Le composite RV/BT/CMC présente un facteur de perte de l'ordre de 0.012 à basse température et 0.15 au maximum de la relaxation lorsque la quantité de la CMC atteint une valeur de 4%. Ces résultats sont 5.5 et 1.7 fois inférieurs, respectivement, à ceux de la résine pure RV et du composite RV/BT (80/20). Les pertes diélectriques réduites résultent de la formation progressive de fortes interactions entre les interfaces CMC/RV, BT/RV et BT/CMC. D'autre part, les légers courants de fuites responsables des pertes diélectriques ne sont pas liés au troisième constituant dans notre cas [133]. À l'inverse des résultats rapportés par Fu-An et al [78], concernant le composite sPS/ BaTiO_3 -GNs, qui montrent une augmentation des pertes à cause de la connectivité entre le nanographite et les courants de fuites. Les composites RV/BT/CMC ne contiennent pas de pistes conductrices, qui favorisent l'apparition des courants de fuites, responsables de l'augmentation des pertes diélectriques. Dans notre cas, l'incorporation de la CMC conduit à la formation de couches diélectriques minces successives qui bloquent efficacement les courants de fuites et contribuent à la réduction de la perte diélectrique des composites ternaires.

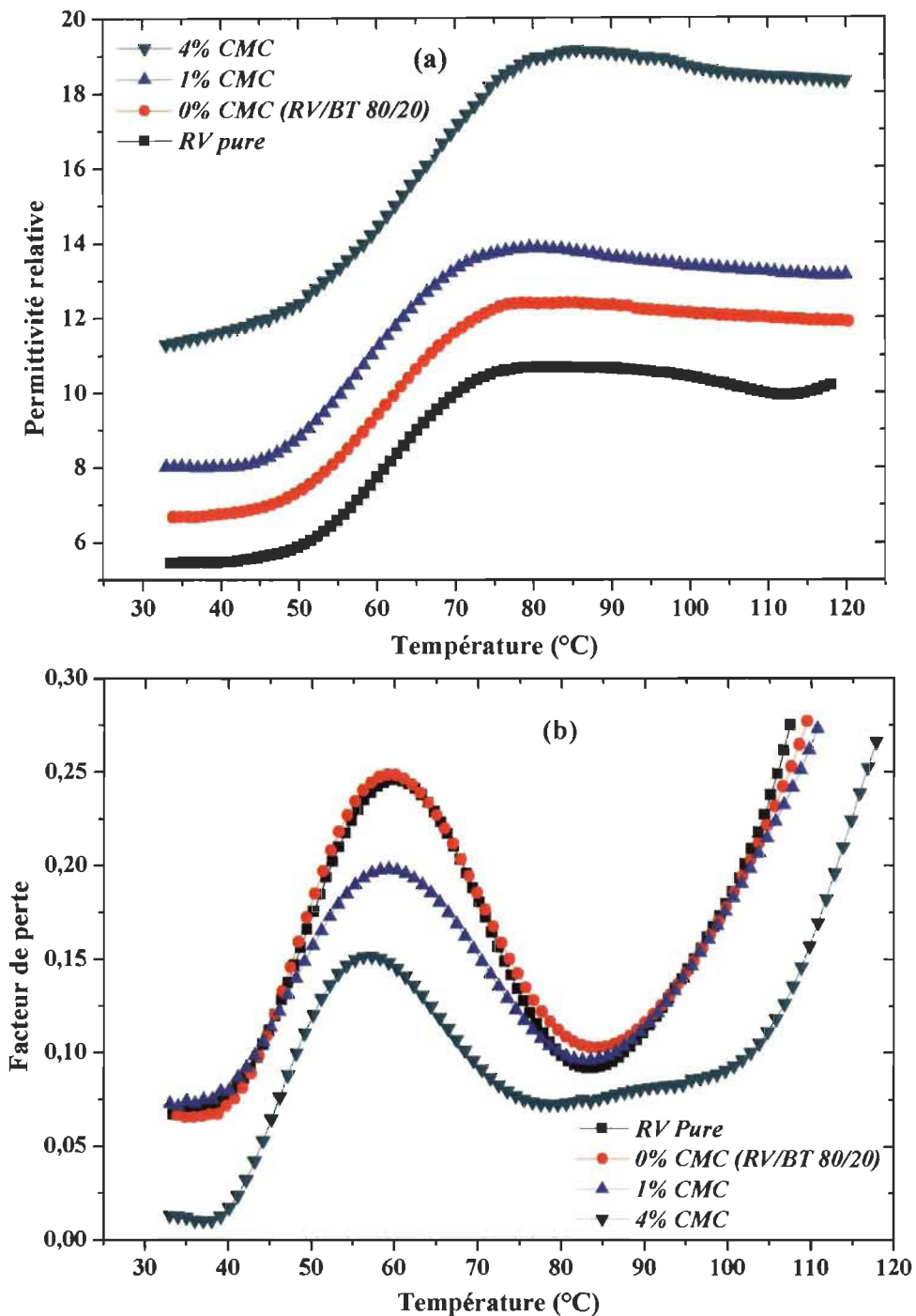


Figure V.4 : (a) la dépendance en température de (a) la permittivité relative diélectrique et (b) du facteur de perte de la résine pure et des différents composites pour une fréquence de 1 kHz.

La Figure V.5 représente la permittivité relative au maximum de la transition (Figure V.4a) en fonction du taux d'incorporation de CMC pour différentes fréquences. Cette figure montre une diminution de la permittivité relative avec l'augmentation de la fréquence. Cette

dépendance inverse peut être expliquée de manière expérimentale : lorsque la fréquence augmente, les dipôles possèdent moins de temps pour s'orienter dans le sens du champ appliqué [126]. Aussi, la Figure V.5 montre que la permittivité relative augmente avec l'augmentation du taux de CMC d'une façon similaire pour toutes les fréquences. Cette augmentation peut être attribuée à la polarisation interfaciale (l'effet Maxwell-Wagner) provenant des interfaces RV/CMC, RV/BT et BT/CMC [141]. Cependant, d'après la théorie de la percolation, cette augmentation de la polarisation peut être attribuée à l'existence de plusieurs micro-condensateurs, résultant de la séparation des charges conductrices voisines avec une couche mince isolante de polymère/céramique comme il a été montré pour d'autres composites ternaires : PVDF/BT/GN et PS/BT/GNs (Graphite Nanosheets) [78,79]. Dans notre cas, il est possible d'imaginer la formation d'un réseau de micro-condensateurs.

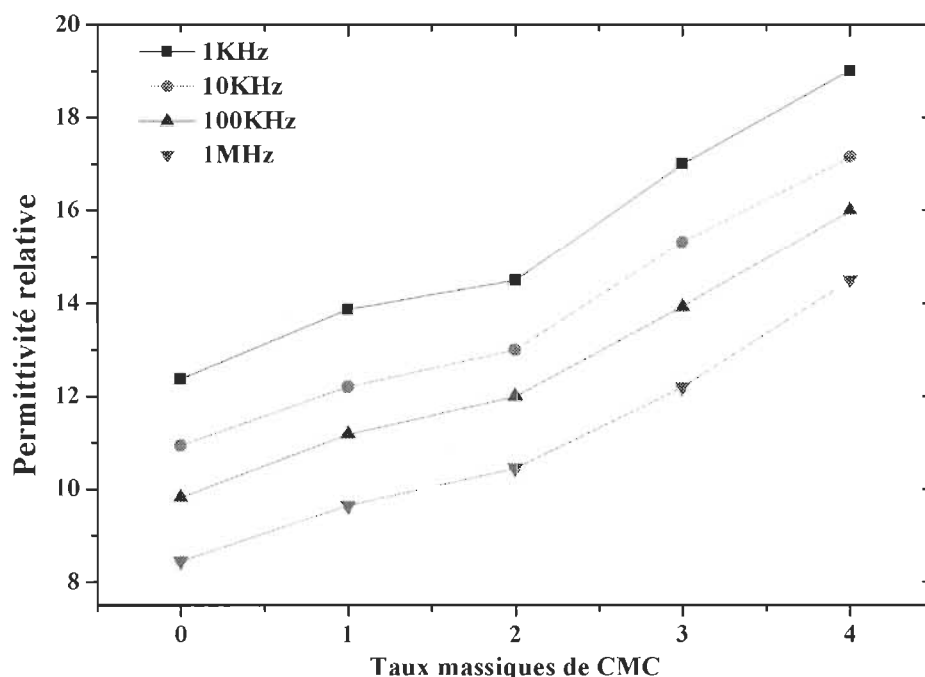


Figure V.5 : Permittivité relative des composites ternaires RV/BT/CMC en fonction du taux de CMC incorporé pour quatre fréquences.

Pour une compréhension visuelle de la structure tridimensionnelle des différents constituants dans le composite ternaire, la Figure V.6 montre une représentation schématique de l'évolution de la microstructure des composites RV/BT (0% en masse de CMC) et RV/BT/CMC (1 et 4% en masse de CMC). La Figure V.6a montre que les particules de BT peuvent être distribuées d'une façon uniforme dans la matrice RV, avec une légère agrégation en accord avec l'analyse cartographique (Figure V.2). Ces agrégations diminuent lors de l'incorporation de 1% de CMC dans le composite RV/BT, comme illustré sur le schéma de la

Figure V.6b. L'introduction de 4% de CMC dans le composite RV/BT améliore la dispersion des particules de BT dans la matrice comme le montre la Figure V.6c. Cependant, les particules de CMC peuvent inhiber efficacement les connexions entre les particules de BT. Cela a comme résultante, d'un côté l'augmentation de la dispersion des charges et de l'autre côté la réduction des courants de fuites dans le réseau BT ce qui donne un film diélectrique doté de pertes diélectriques réduites. De plus, l'incorporation des particules de CMC conduit à la formation d'un réseau de micro-condensateurs, dont la structure est représentée par des cercles en traits hachurés rouges dans la Figure V.6c. Par conséquent, des charges élevées sont générées et accumulées aux bornes des micro-condensateurs lors de l'application d'un champ électrique. Ceci induit la brusque augmentation de la capacité et la permittivité relative diélectrique augmente par la suite.

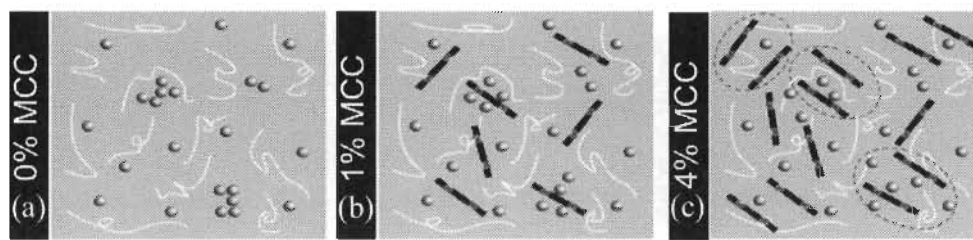


Figure V.6: Représentation schématique de l'évolution de la microstructure des composites (a) RV/BT (0% m/m de CMC) et RV/BT/CMC ((b) 1 et (c) 4% m/m de CMC).

Conclusion

Dans ce chapitre la cellulose microcristalline (CMC) a été choisie comme troisième constituant pour l'élaboration de nouveaux composites ternaires à base de latex EVA-VeoVa (RV) et de BaTiO_3 (BT). L'addition de la CMC au composite RV/BT, conduit à une amélioration significative des propriétés diélectriques des composites : (i) Les particules de CMC peuvent inhiber efficacement la connexion entre les particules de BT, favorisant ainsi la dispersion des charges dans la matrice en créant des interactions entre les différents constituants des composites ; (ii) Les particules de CMC favorisent la formation d'un réseau de micro-condensateurs pouvant générer et accumuler des charges élevées lorsqu'un champ électrique est appliqué au film. Ceci induit une augmentation brusque de la capacité et une augmentation subséquente de la permittivité diélectrique ; (iii) Les particules de CMC conduisent à la formation de couches diélectriques minces qui bloquent efficacement les courants de fuites et contribuent à la réduction de la perte diélectrique.

**Chapitre VI : Potentiel d'utilisation
de la CMC comme substituant au
BaTiO₃ dans les composites
binaires**

Les législations internationales sur l'environnement ont obligé les industriels à tenir compte du devenir dans la nature, après usage, de tous les produits artificiels ou synthétiques. Aussi, la tendance est à l'utilisation de produits susceptibles d'être biodégradables. Dans le domaine des matériaux, les fibres naturelles et les dérivés cellulosiques surtout, occupent une place importante. La cellulose microcristalline (CMC) a trouvé des applications dans plusieurs domaines et surtout dans le domaine des composites. Comme le taux de cristallinité des fibres peut atteindre 70%, nous avons pensé utile de chercher d'autres débouchés à cette matière, surtout que les résultats des composites ternaires sont forts intéressants sur le plan diélectrique. Alors, une tentative de substitution totale de la céramique BaTiO_3 , dans les composites binaires, est proposée dans ce chapitre.

VI.1. Cristallinité des composites RV/CMC

La présence des particules de CMC dans le composite peut être confirmée par des études de diffraction des rayons X (DRX). Les diagrammes DRX du latex EVA-VeoVa, de la CMC et des composites RV/CMC avec différents taux de CMC sont regroupés dans la Figure VI.1. Les principaux pics DRX du terpolymère EVA-VeoVa montrent une large bande, qui apparaît dans la gamme $10\text{-}27^\circ$, attribuée à la partie amorphe du terpolymère. Les trois pics de réflexion détectés à 29.40° , 39.4° et 47.6° , correspondent respectivement aux plans réticulaires hkl: 200, 020 et 220. Ceci, indique que le terpolymère EVA-VeoVa est semi-cristallin [12], avec un taux de cristallinité de l'ordre de 52%, calculé à partir de la méthode de Ségel (c.f. Eq III.2, paragraphe III.3.2.). Cependant, les diagrammes DRX des composites RV/CMC présentent un regroupement des pics caractéristiques des particules cellulosiques et ceux du terpolymère, ce qui indique l'introduction d'un ordre cristallin supplémentaire ou la formation d'une nouvelle phase cristalline dans le composite. En général, les pics DRX mesurent la cristallinité dans le matériau, plus le degré de régularité dans le matériau est élevé plus la cristallinité est élevée [142]. Il est clair, à partir de la Figure VI.1, que l'intensité des pics augmente avec l'augmentation du taux de CMC incorporé dans le composite, ce qui indique l'augmentation du degré de cristallinité du composite de 48.3% à 63% pour 20 et 50% en masse de CMC incorporée, respectivement. Par ailleurs, l'augmentation du degré de cristallinité suite à l'ajout de la CMC, peut être expliqué par la forte interaction interfaciale entre les groupement carbonyles (C=O) correspondant à l'acétate de vinyle et les segments de chaînes du EVA-VeoVa et les groupement hydroxyles (-OH) des particules de CMC [16].

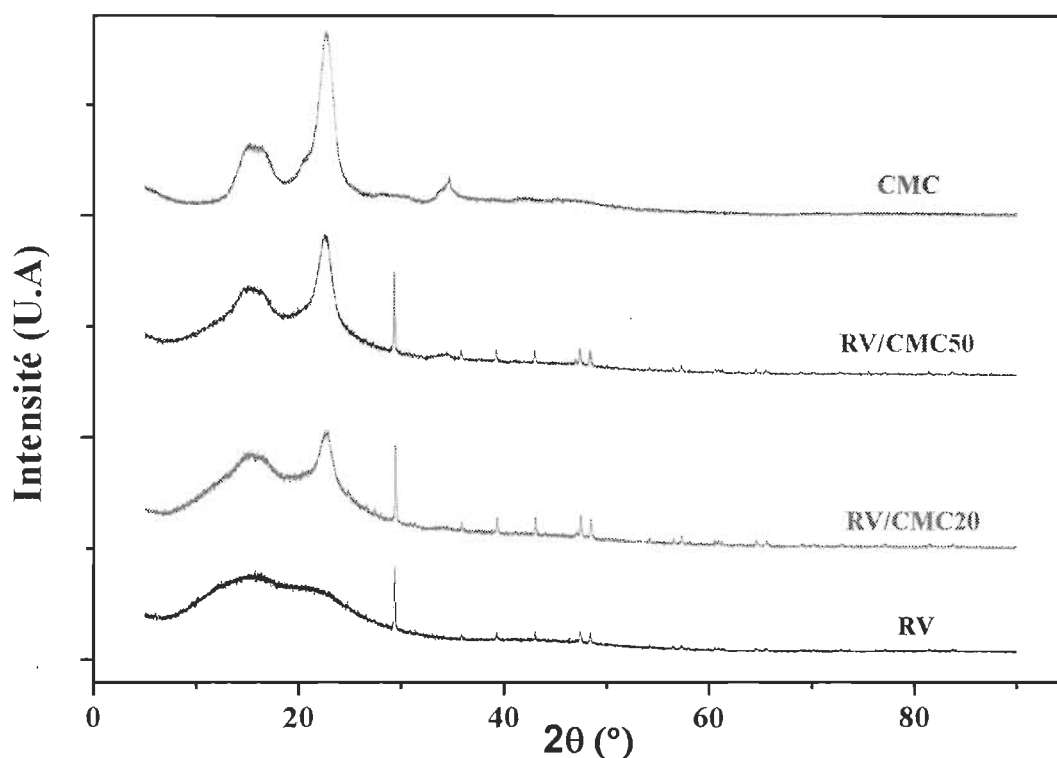


Figure VI.1 : Diagrammes DRX du terpolymère EVA-VeoVa, particules de CMC et des composites RV/CMC avec différent taux de CMC.

VI.2. Morphologies des films des composites RV/CMC

La forte interaction interfaciale déduit à partir des mesures de diffractions de rayons X peut être aussi confirmée par l'étude de la morphologie des films de composites. La Figure VI.2 montre les images, obtenues par microscope optique, des composites RV/CMC avec différent taux de CMC. Une distribution uniforme des particules de CMC dans la matrice EVA-VeoVa est observée, avec l'absence d'agglomérations même pour le composite à grand taux d'incorporation, c.à.d. 50% de CMC, expliquée par les fortes interactions entre les groupements hydroxyles des particules de CMC et les groupements carbonyles du terpolymère. D'autre part, la faible densité des particules de CMC et la grande viscosité de la matrice, assurent aussi une bonne suspension de ces particules dans la matrice. Ce qui donne naissance ainsi à des films de composites homogènes présentant des grands potentiels pour fournir de propriétés diélectriques intéressantes.

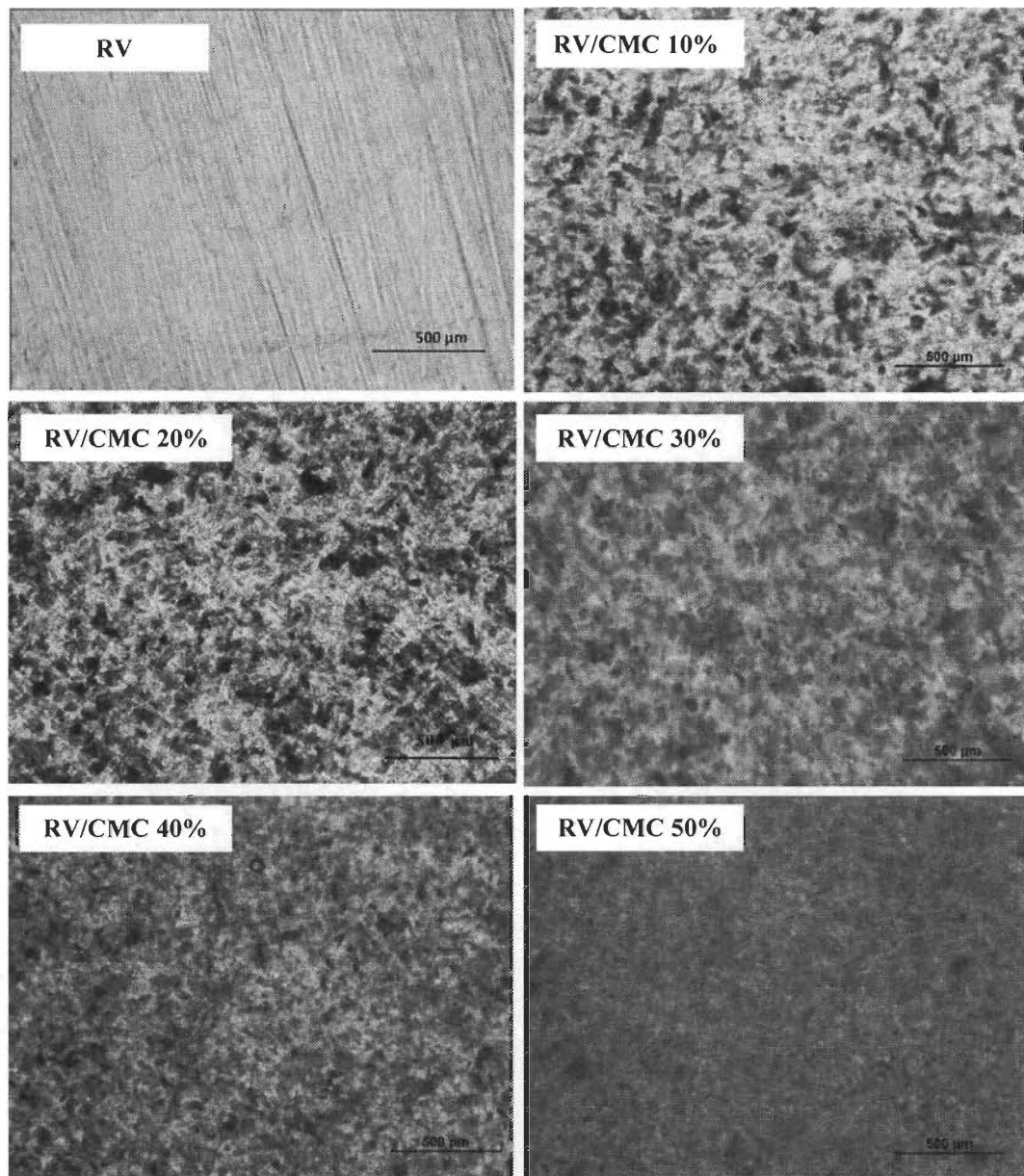


Figure VI.2: Images de microscope optique des composites RV/CMC avec différents taux de CMC.

VI.3. Propriétés diélectriques des composites RV/CMC

VI.3.1. Mesure à température ambiante

La Figure VI.3 montre la variation de la permittivité relative et du facteur de pertes en fonction du taux massiques de CMC mesurés à $T=27\text{ }^{\circ}\text{C}$. Identiquement à l'évolution des propriétés diélectriques du composites RV/BT (c.f. paragraphe IV.2), la permittivité relative

augmente avec le pourcentage des particules de CMC incorporées et diminue avec l'augmentation des fréquences. La permittivité relative (ϵ_r) atteint une valeur de l'ordre de 13.20 à 100 Hz pour un taux de 50% en masse de CMC, c'est-à-dire 2 fois la valeur obtenue pour la résine vinylique seule. Ce résultat est identique à celui obtenu pour un taux de 50% en masse de BaTiO₃ avec une valeur de permittivité diélectrique égale à 13.60 (c.f. paragraphe IV.2). Pour des fréquences élevées les composites RV/CMC manifestent des pertes diélectriques à peu près constantes. Par contre, des valeurs très élevées de $\tan\delta$ sont obtenues pour les basses fréquences, liées aux mouvements des charges, relaxation des radicaux ou des segments de chaînes dans l'ensemble du composite.

L'augmentation des propriétés diélectriques dans le cas des composites RV/CMC est expliquée par l'apparition de la polarisation interfaciale, par l'accumulation des charges d'espace au niveau de l'interface particules CMC et terpolymère, qui s'ajoutent à la polarisation d'orientation des dipôles assurée par les mouvements locaux des chaînes polysaccharidiques, donnant lieu à une relaxation unique et à des valeurs élevées des permittivités relatives et des pertes à basses fréquences [143,144].

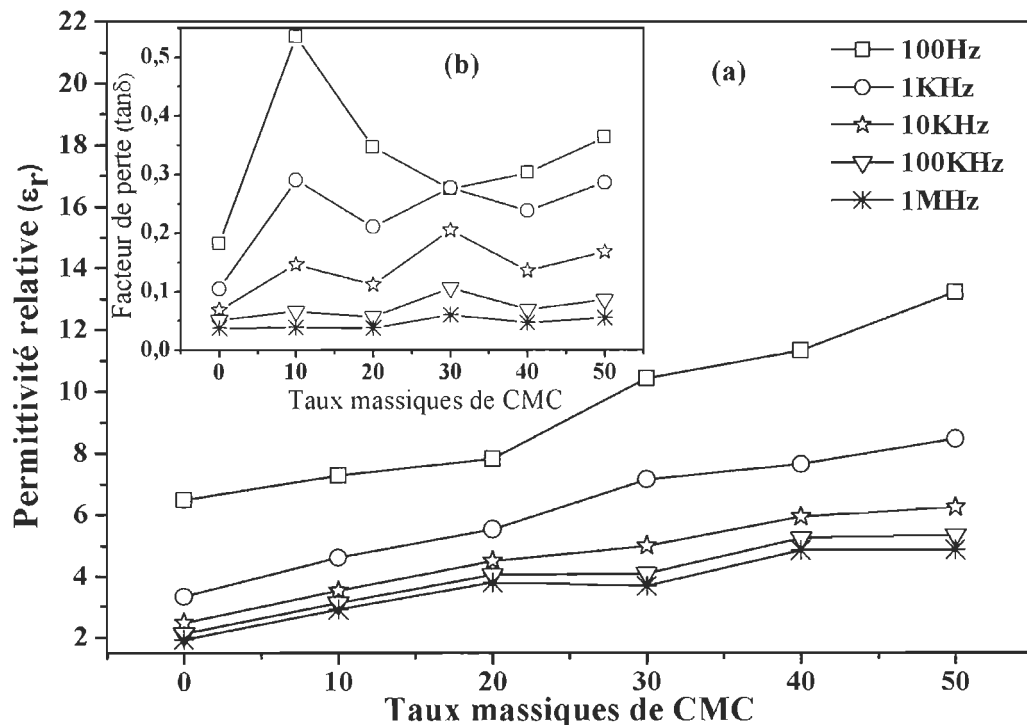


Figure VI.3 : (a) Permittivité relative et (b) facteur de perte en fonction du taux de CMC pour différentes fréquences à température ambiante.

VI.3.2. Mesure en fonction de la température

La permittivité relative et le facteur de perte des différents composites à base de CMC en fonction de la température et pour $f=1$ kHz sont représentées sur la Figure VI.4. Les pertes diélectriques montrent l'existence de deux relaxations : la première à 60°C relative à la relaxation α du terpolymère et la deuxième se manifeste à haute température, vers 120°C, due au phénomène de conduction ionique [145]. La relaxation α correspond aux mouvements des chaînes alkyles et aux chaînes latérales des monomères EVA et VeoVa présents dans le terpolymère [12]. Le fait d'ajouter des particules de CMC a un effet visible sur l'amélioration de la permittivité relative, qui tend à augmenter au fur et à mesure que la quantité de particules de CMC augmente. Cela est expliqué par l'augmentation du nombre d'unités moléculaires mobiles possédant un moment dipolaire permanent [13]. Ces derniers proviennent de la partie amorphe de la CMC, contribuant ainsi à l'augmentation de la polarisation d'orientation. D'autre part, la CMC a un taux de cristallinité intéressant, ce qui permet la création de charges d'espace à l'interface CMC-RV responsable de la polarisation interfaciale qui s'ajoute à celle de l'orientation [13,15]. Au niveau des pertes diélectriques (Figure VI.4b), l'ajout de CMC montre une diminution de ce paramètre en fonction du taux de CMC incorporée. Elle est attribuée à la compatibilité entre CMC et RV, qui se manifeste par la création de fortes liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxyles (-OH) de CMC et carbonyles (C=O) de la matrice vinyliques [15,143].

La Figure VI.5 représente la permittivité relative au maximum de la transition en fonction du taux d'incorporation de la CMC pour différentes fréquences. D'une façon identique aux deux chapitres précédents, les composites RV/CMC présentent aussi une diminution de la permittivité relative avec l'augmentation de la fréquence. A basses fréquences, les dipôles possèdent largement de temps pour s'orienter dans la direction du champ appliqué, fournissant ainsi des valeurs de permittivités relatives intéressantes. Pour des fréquences élevées, ces dipôles possèdent moins de temps pour s'orienter ce qui engendre la diminution des permittivités relatives. Aussi, les composites RV/CMC montrent une augmentation de la permittivité au fur et à mesure que le taux de CMC incorporé augmente. Cette augmentation de la permittivité allant de 10.67 pour RV pure à 21 pour le composite RV/CMC à base de 50% est expliquée par l'apparition de la polarisation interfaciale (Effet Maxwell-Wagner) provenant de l'interface RV/CMC [141]. La comparaison entre ces résultats et ceux obtenus pour le composite RV/BT à un taux de charge de 50% à 1 kHz (c.f.

paragraphe IV.3.2) montre que le composite RV/CMC présente une permittivité relative de l'ordre de 21 supérieure à celle obtenue dans le cas du RV/BT qui est de l'ordre 17.10. Au niveau des pertes diélectriques le composite à base de CMC fournit moins de pertes que celui à base de BT (0.16 contre 0.22, respectivement). L'obtention de composites présentant des propriétés diélectriques améliorées et une nette flexibilité mécanique visible sur l'image (Figure VI.5) du film à base du composite RV/CMC à 50% de charges, incite à envisager la possibilité de substitution de BaTiO_3 par la CMC.

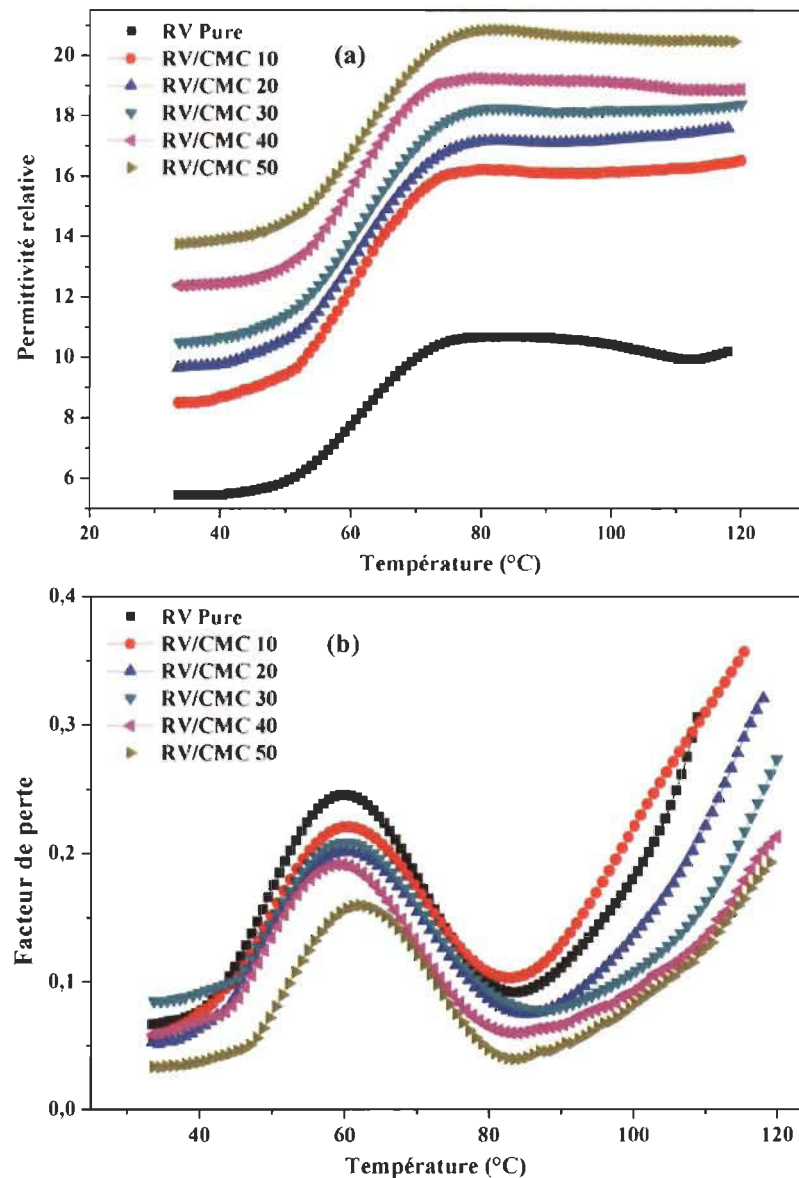


Figure VI.4 : (a) La permittivité relative et (b) le facteur de perte des différents composites à base de MCC en fonction de la température et pour $f=1$ kHz.

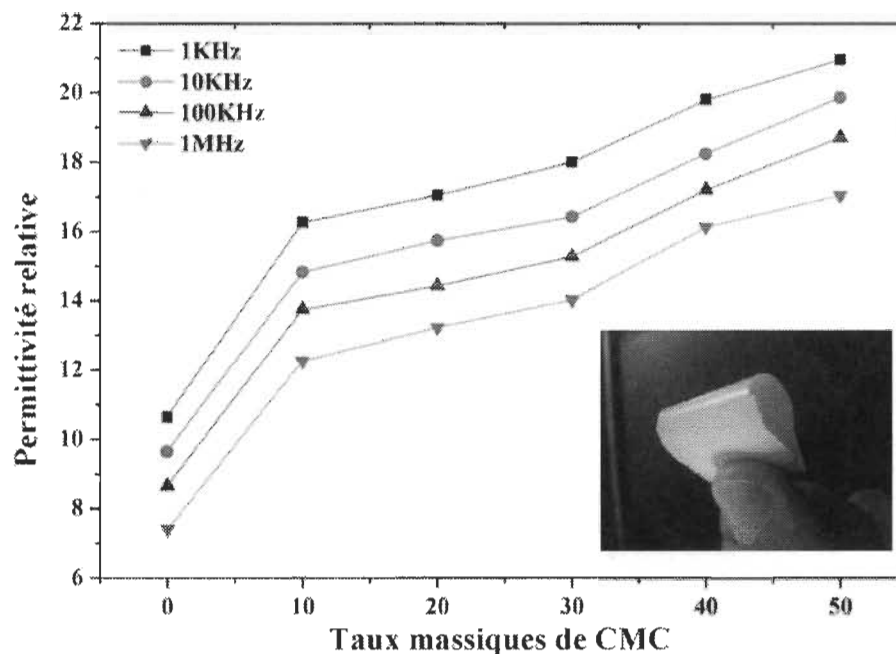


Figure VI.5 : La permittivité relative au maximum de la transition, en fonction du taux d'incorporation de CMC pour quatre fréquences.

Conclusion

En conclusion, d'une part, la CMC a montré qu'elle peut être un bon concurrent, voire même un remplaçant de BaTiO_3 pour améliorer les grandeurs diélectriques (ϵ_r et $\tan\delta$) des composites. D'autre part, l'utilisation de la CMC dans les composites binaires illustre les potentialités de ce composé organique naturel dans le domaine des diélectriques, avec l'obtention de permittivités relatives élevées et des pertes diélectriques réduites. Ces résultats ouvrent donc de nouvelles possibilités en chimie verte des composites, pour des applications dans le domaine de l'industrie électronique.

Conclusion générale

Le besoin de composants diélectriques flexibles, à bas coût, faciles à mettre en forme, peut passer par la conception de nouveaux matériaux hybrides combinant, des composés organiques et inorganiques. Le succès de ces composites provient de la possibilité d'obtenir des propriétés très diverses en fonction des caractéristiques des phases constituantes, notamment la micro ou nanogéométrie, les formes d'inclusions, le procédé de fabrication, leur répartition dans la matrice et leur fraction volumique. La dispersion des particules dans la matrice reste le souci de la plupart des recherches dans le domaine de composite, surtout pour les applications diélectriques qui requièrent des propriétés homogènes le long du film final. L'utilisation de dispersants, d'agents de couplage ou les modifications de la surface des particules sont proposés pour remédier au problème de dispersion. D'autre part, des changements du procédé de fabrication ont été tentés, minimisant ainsi la facilité de mise en forme des composites. Malgré les améliorations de dispersion, ces deux solutions restent moins économiques et présentent moins de potentiel d'utilisation à l'échelle industrielle.

L'objectif affiché de ce travail de thèse était de réaliser de tels matériaux composites à matrice polymère pour une application dans le domaine diélectrique. Cet objectif incluait le choix du système, qui s'est rapidement porté sur une matrice sous forme de latex avec des particules de BaTiO_3 et/ou de la cellulose microcristalline (CMC). Le latex utilisé est à base d'eau, ce qui lui confère son caractère ami de l'environnement, permettant ainsi d'éviter l'utilisation de solvants à mauvais impact sur la santé et l'environnement. Aussi, la grande stabilité colloïdale et la viscosité du latex sont susceptibles de conférer aux particules une bonne dispersion dans la matrice. L'utilisation de la cellulose microcristalline (CMC), matériau à caractère biosourcé, augmente l'aspect vert des composites réalisés dans cette étude et présente les potentiels d'une nouvelle application de ce matériau connu comme étant; abondant, peu coûteux, renouvelable et ami de l'environnement. Cet objectif incluait aussi le choix de la méthode de fabrication des composites, la mise au point et l'optimisation des nombreux paramètres du procédé, l'étude de la dispersion des particules, puis l'élaboration et la caractérisation des composites eux-mêmes.

Dans ce manuscrit, après avoir présenté la théorie diélectrique des matériaux, nous avons exposé un état de l'art sur les composites diélectriques : les modèles théoriques des

propriétés diélectriques des composites et l'effet des différents paramètres des constituants des composites. Aussi un aperçu sur les latex, leur stabilité colloïdale et leur qualité de filmification facile.

Dans la première partie de la thèse, un travail important a consisté à optimiser le procédé de fabrication des composites. Ce travail expérimental est essentiel pour trouver d'une part la meilleure viscosité capable de bien disperser les particules et, d'autre part, pour voir l'impact de cette viscosité sur les propriétés diélectriques des composites. Une étude rhéologique est réalisée par un rhéomètre plan afin de comprendre le comportement des trois résines choisies et leurs composites à base de 50% de BaTiO_3 . Les morphologies des films de composites ont été étudiées par MEB combiné avec l'EDS pour déterminer la cartographie de la surface des différents éléments existants et déterminer la qualité de dispersion, suivi d'une comparaison des propriétés diélectriques des trois composites.

La seconde partie de notre travail a porté sur l'étude des propriétés diélectriques de films composites élaborés à partir du latex à forte viscosité choisi à partir de l'étude précédente comme meilleure matrice. Les composites binaires contenant différents taux de particules de BaTiO_3 ont été étudiés par MEB/EDS, afin de confirmer la bonne dispersion des particules, et par impédance-mètre en vue de déterminer l'influence de l'incorporation des particules de BaTiO_3 sur les propriétés diélectriques du terpolymère EVA-VeoVa. Les résultats obtenus sont comparés à des modèles mathématiques de prédiction des propriétés diélectriques des composites.

La troisième partie a été consacrée à l'élaboration d'un nouveau type de composite ternaire, visant à réduire le taux de particules de BaTiO_3 par incorporation d'une faible quantité de cellulose microcristalline (CMC). Ce troisième constituant assure une bonne synergie entre les propriétés des différents constituants du composite et présente des améliorations aux niveaux morphologiques et diélectriques des composites.

Les résultats intéressants obtenus dans le cas des composites ternaires montrent que la CMC peut être un bon concurrent de BaTiO_3 pour l'amélioration des propriétés diélectriques des composites. Ce qui fait l'objet de la quatrième partie de cette thèse, qui consiste à tester les potentiels de la CMC par substitution totale de BaTiO_3 et l'utilisation de la CMC seule comme charge pour la réalisation des composites binaires à base du latex EVA-VeoVa. La

morphologie des composites a été étudiée par microscopie optique vue que les films restent transparents après ajout de la CMC.

Ce travail de thèse a permis un certain nombre d'avancées scientifiques et technologiques.

Citons notamment :

- ✓ L'utilisation d'un procédé économique et écologique ; une simple agitation mécanique à température ambiante et utilisant l'eau comme solvant.

- ✓ La grande viscosité du latex permet de piéger les particules entre les chaînes polymériques, ce qui engendre une minimisation de la sédimentation et l'agglomération des particules de BaTiO_3 au cours de la préparation du composite et lors de la formation des films de composite, induisant ainsi une bonne dispersion des particules sans utilisation d'agent de couplage ou de modification.

- ✓ La dispersion, d'une manière homogène, des particules diélectriques dans la matrice organique a favorisé la synergie entre les propriétés diélectriques des phases constituantes du composite binaire RV/BT.

- ✓ Les fortes interactions créées entre les groupements polaires du terpolymère et l'interface des particules de BaTiO_3 , donnent naissance à la polarisation interfaciale qui s'ajoute à celle de l'orientation, expliquant la nette amélioration de la permittivité diélectrique en fonction du taux de charges en BaTiO_3 . Les pertes diélectriques qui ont accompagné la croissance de la permittivité sont inévitables du fait de l'apparition des charges d'espaces entre les particules de BaTiO_3 et la matrice polymérique.

- ✓ L'addition de la CMC au composite RV/BT conduit à une amélioration significative des propriétés diélectriques des composites ternaires: (i) Les particules de CMC peuvent inhiber efficacement la connexion entre les particules de BT, favorisant ainsi la dispersion des charges dans la matrice en créant des interactions entre les différents constituants des composites ; (ii) Les particules de CMC favorisent la formation d'un réseau de micro-condensateurs pouvant générer et accumuler des charges élevées lorsqu'un champ électrique est appliqué au film. Ceci induit une augmentation brusque de la capacité et une augmentation subséquente de la permittivité diélectrique ; (iii) Les particules de CMC conduisent à la formation de couches diélectriques minces qui bloquent efficacement les courants de fuites et contribuent à la réduction de la perte diélectrique.

✓ L'introduction de la CMC seule dans la résine (composite binaire RV/CMC) a engendré une amélioration des caractéristiques diélectriques du composite en comparaison avec le titanate de baryum seul. Par rapport au titanate de baryum, la CMC a une densité beaucoup plus faible et une meilleure dispersabilité dans l'émulsion et dans le film après séchage. Aussi, ce n'est pas étonnant d'imaginer l'apparition de macrodipôles, créés par les grains de CMC, dans toute l'épaisseur du composite responsables de l'amélioration des permittivités diélectriques relatives du composites. Comme les pertes diélectriques sont liées aux mouvements des charges, relaxation des radicaux ou des segments de chaînes, la constance des pertes, ou leur diminution, peut être expliquée par une immobilisation causée par des liaisons hydrogène fortes dans le système. Ceci confirmerait la création de macrodipôles par l'introduction de la CMC.

Finalement, la simplicité du procédé utilisé dans cette étude a rendu possible l'obtention des composites diélectriques avec des bonnes dispersions des particules, utilisant la viscosité de la matrice comme paramètre clé. Les composites RV/BT montrent une augmentation des propriétés diélectriques. La CMC a montré qu'elle peut être un bon concurrent de BaTiO_3 pour améliorer les grandeurs diélectriques (ϵ_r et $\tan\delta$) des matériaux polymères. D'autre part, l'utilisation de la CMC à l'instar du nanotube de carbone, comme troisième phase du composite RV/BT 80/20, illustre les potentialités de ce composé organique naturel dans le domaine des diélectriques. Aussi l'utilisation de la CMC seule a montré la possibilité de substituer le BaTiO_3 dans les composites binaires avec des permittivités diélectriques supérieures et des pertes moindres. Ces résultats ouvrent donc de nouvelles possibilités en chimie verte des composites, pour des applications dans le domaine de l'industrie électronique.

Annexe : Polarisation dans les matériaux cellulosiques

L'utilisation du papier et du carton comme matériaux d'isolation électrique (dans l'industrie du câblage, la fabrication des condensateurs et des transformateurs hautes puissances) a motivé plusieurs études sur les propriétés diélectriques des matériaux cellulosiques [146]. La majorité des travaux s'intéressent aux propriétés dynamiques de ces matériaux afin de générer une image complète sur les propriétés diélectriques de la cellulose et leurs dérivés [147–154].

La constitution moléculaire, la structure physique et la composition chimique sont quelques-uns des paramètres influençant les propriétés diélectriques de la cellulose. En outre, ils sont aussi affectés par d'autres facteurs qui caractérisent le matériau lui-même, à savoir, l'espèce (arbre), la densité, le taux d'humidité, l'anisotropie, la quantité et la composition des substances présentes, les matériaux introduits et/ou enlevés dans la fabrication de la cellulose ou des matériaux à base de cellulose (matériaux de collage, de remplissage et des substances colorantes), ainsi que par des facteurs externes tels que la fréquence, l'orientation du vecteur champ électrique et la température. La variété des facteurs qui agissent sur les propriétés diélectriques des matériaux cellulosiques rend difficile l'estimation de l'influence de tous ces facteurs, et ceci est la raison pour laquelle les auteurs traitent chaque paramètre individuellement [146].

Le processus de relaxation et son existence dans la cellulose sèche ont fait l'objet de plusieurs travaux. Ces travaux incluent ceux de Trapp [155], Muus [156], Calkins [157], Ishida [158] et Mikhailov [159]. Par exemple Trapp [155] a reporté que le processus de relaxation diélectrique se produit dans la cellulose sèche dans la gamme de fréquence de 10^7 Hz à 10^8 Hz à température ambiante. Muus [156] a mesuré les propriétés diélectriques du cellophane et du coton, deux absorptions dans la gamme de fréquence de 0,1 à 100 kHz ont été détectées. Il attribue ces absorptions à la polarisation d'orientation des groupes hydroxyles dans les zones cristallines et non cristallines de la cellulose, ces groupements hydroxyles comportent un groupe hydroxyle primaire en C₆ et deux groupes hydroxyles secondaires en C₂ et C₃ pour chaque unité de glucose (Figure A. 1). L'étude des propriétés diélectrique de trois fibres cellulosiques par Ishida [158], confirme l'interprétation précédente montrant que les dipôles

de la partie amorphe et ceux qui sont présents sur la surface des cristallites fournissent la principale contribution au processus de relaxation.

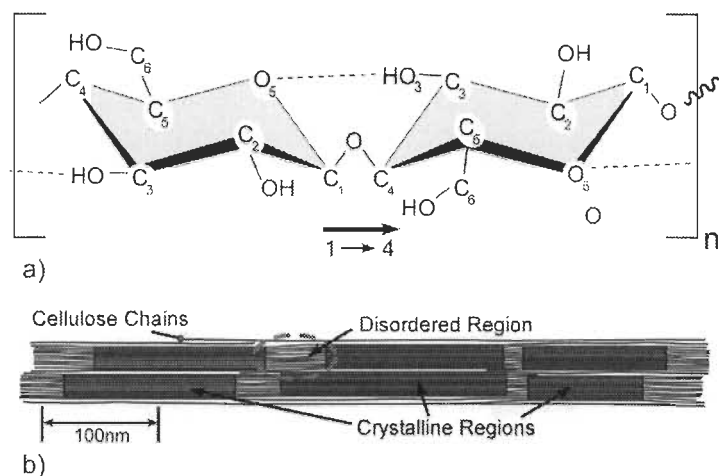


Figure A. 1: Schémas de (a) l'unité répétitive d'une chaîne de cellulose et (b) régions cristallines et amorphes d'une microfibrille de cellulose [160].

Mikhailov [159] attribue cette relaxation au mouvement du groupement hydroxyle, situé en C₆ de l'unité de glucose, de la région amorphe. La Figure A. 2 illustre le mouvement moléculaire du groupement méthylol (groupement hydroxyle primaire en C₆) de l'unité glucose. Zhbankov [161] a rapporté que l'atome O₆ du groupe méthylol (Figure A. 2) a trois positions stables, à savoir, 80, 177 et 300 degrés dans le sens horaire, les hauteurs de la barrière d'énergie entre ces trois positions sont entre 3 et 10 kcal/mole.

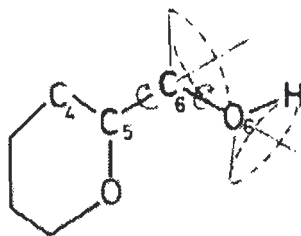


Figure A. 2: Le mode de mouvement moléculaire du groupement méthylol du glucose [162].

De ce qui précède, le processus de relaxation dans la cellulose est associé aux groupements hydroxyles situés sur la chaîne cellulosique et spécialement ceux de la région non cristalline (partie amorphe). Ceci mène à une relation entre les propriétés diélectriques et la cristallinité de la cellulose. Ainsi, plusieurs auteurs ont étudiés la corrélation entre les propriétés diélectriques et le contenu non cristallin de la cellulose. Parmi ces auteurs, Calkins [157], Verseput [163], Kane [164], Ishida [158] et Venkateswaran [165]. Par exemple,

Calkins [157] a trouvé que la permittivité diélectrique de la cellulose régénérée est considérablement plus élevée que celle de la cellulose native et que la compression de la cellulose régénérée provoque une diminution de sa permittivité diélectrique, indiquant une relation possible entre les propriétés diélectriques et de la cristallinité. Ceci est confirmé par Verseput [163] qui a examiné la permittivité diélectrique pour plusieurs fibres cellulosiques, il a montré que la polarisation semble être due à la vibration rotationnelle des chaînes cellulosique de la région non cristalline ce qui confirme que la permittivité diélectrique est profondément influencée par la cristallinité de la cellulose. La Figure A. 3 présente l'évolution de la permittivité diélectrique, des différents échantillons de cellulose du Table A. 1, en fonction de l'indice de cristallinité CI. Les résultats montrent que la diminution du taux de cristallinité provoque une augmentation de la permittivité diélectrique due à l'augmentation de la liberté des chaînes cellulosiques de la partie amorphe [162].

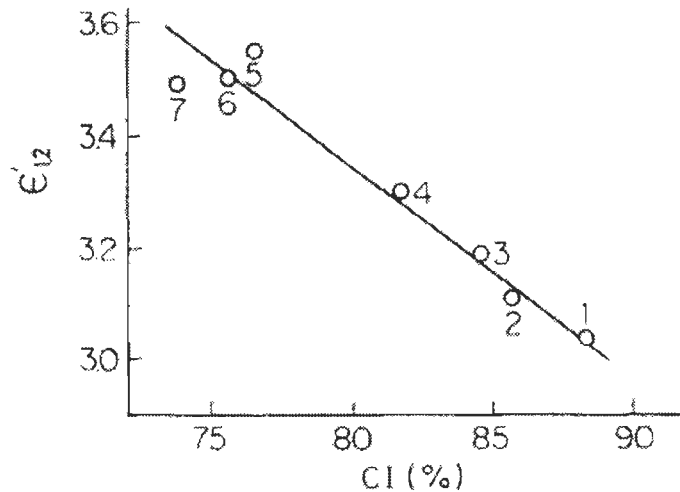


Figure A. 3: La permittivité diélectrique en fonction de l'indice de cristallinité pour différents celluloses sèches [162].

Table A. 1: Valeurs de l'indice de cristallinité pour différents échantillons de cellulose [162].

No.	Samples	CI (%)	SR	($\epsilon'_{1,2}$) 1kHz	α'	CW(Å)*
1	Cotton treated with 3 % HCl	88.4	1.000	3.04	0.304	69
2	Whatman cellulose	85.7	1.025	3.11	0.300	66
3	Whatman cellulose ground for 15 mins.	84.6	1.027	3.19	0.289	66
4	Whatman cellulose ground for 30 mins.	81.7	1.119	3.30	0.279	64
5	Avicel	76.5	1.252	3.55	0.302	46
6	Merck cellulose	75.6	1.225	3.50	0.299	44
7	Whatman cellulose ground for 1 hr.	73.8	1.326	3.49	0.274	60

Références bibliographiques

- [1] P. Barber, S. Balasubramanian, Y. Anguchamy, S. Gong, A. Wibowo, H. Gao, H.J. Ploehn, H.-C. zur Loye, Polymer Composite and Nanocomposite Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage, *Materials*. 2 (2009) 1697–1733. doi:10.3390/ma2041697.
- [2] R.K. Goyal, S.S. Katkade, D.M. Mule, Dielectric, mechanical and thermal properties of polymer/BaTiO₃ composites for embedded capacitor, *Compos. Part B Eng.* 44 (2013) 128–132. doi:10.1016/j.compositesb.2012.06.019.
- [3] Z.-M. Dang, Y.-J. Xia, J.-W. Zha, J.-K. Yuan, J. Bai, Preparation and dielectric properties of surface modified TiO₂/silicone rubber nanocomposites, *Mater. Lett.* 65 (2011) 3430–3432. doi:10.1016/j.matlet.2011.07.056.
- [4] B.-H. Fan, J.-W. Zha, D.-R. Wang, J. Zhao, Z.-F. Zhang, Z.-M. Dang, Preparation and dielectric behaviors of thermoplastic and thermosetting polymer nanocomposite films containing BaTiO₃ nanoparticles with different diameters, *Compos. Sci. Technol.* 80 (2013) 66–72. doi:10.1016/j.compscitech.2013.02.021.
- [5] L. Ramajo, M.S. Castro, M.M. Reboredo, Effect of silane as coupling agent on the dielectric properties of BaTiO₃-epoxy composites, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 38 (2007) 1852–1859. doi:10.1016/j.compositesa.2007.04.003.
- [6] S.-F. Wang, Y.-R. Wang, K.-C. Cheng, Y.-P. Hsiao, Characteristics of polyimide/barium titanate composite films, *Ceram. Int.* 35 (2009) 265–268. doi:10.1016/j.ceramint.2007.10.004.
- [7] N.G. Devaraju, E.S. Kim, B.I. Lee, The synthesis and dielectric study of BaTiO₃/polyimide nanocomposite films, *Microelectron. Eng.* 82 (2005) 71–83. doi:10.1016/j.mee.2005.06.003.
- [8] D.-H. Kuo, C.-C. Chang, T.-Y. Su, W.-K. Wang, B.-Y. Lin, Dielectric behaviours of multi-doped BaTiO₃/epoxy composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1171–1177.
- [9] S.-H. Xie, B.-K. Zhu, X.-Z. Wei, Z.-K. Xu, Y.-Y. Xu, Polyimide/BaTiO₃ composites with controllable dielectric properties, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 36 (2005) 1152–1157. doi:10.1016/j.compositesa.2004.12.010.
- [10] X. Zhang, Y. Ma, C. Zhao, W. Yang, High dielectric constant and low dielectric loss hybrid nanocomposites fabricated with ferroelectric polymer matrix and BaTiO₃ nanofibers modified with perfluoroalkylsilane, *Appl. Surf. Sci.* 305 (2014) 531–538. doi:10.1016/j.apsusc.2014.03.131.
- [11] X. Zhao, C. Hinchliffe, C. Johnston, P.J. Dobson, P.S. Grant, Spray deposition of polymer nanocomposite films for dielectric applications, *Mater. Sci. Eng. B.* 151 (2008) 140–145. doi:10.1016/j.mseb.2008.05.024.
- [12] M.T. Ramesan, Dynamic mechanical properties, magnetic and electrical behavior of iron oxide/ethylene vinyl acetate nanocomposites, *Polym. Compos.* (2014) n/a–n/a. doi:10.1002/pc.22858.
- [13] M. Jawaid, H.P.S. Abdul Khalil, Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review, *Carbohydr. Polym.* 86 (2011) 1–18. doi:10.1016/j.carbpol.2011.04.043.

- [14] D. Pathania, D. Singh, A review on electrical properties of fiber reinforced polymer composites, *Int. J. Theor. Appl. Sci.* 1 (2009) 34–37.
- [15] D.M. Panaitescu, P.V. Notingher, M. Ghiurea, F. Ciuprina, H. Paven, M. Iorga, D. Florea, Properties of composite materials from polyethylene and cellulose microfibrils, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 9 (2007) 2526–2528.
- [16] A. Sonia, K. Priya Dasan, Celluloses microfibers (CMF)/poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) composites for food packaging applications: A study based on barrier and biodegradation behavior, *J. Food Eng.* 118 (2013) 78–89. doi:10.1016/j.jfoodeng.2013.03.020.
- [17] F. Zhao, H. Li, S. Liu, J. Chen, Preparation and properties of an environment friendly polymer-modified waterproof mortar, *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 2635–2638. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.12.012.
- [18] M. Ambid, Evaluation de nanocomposites polypropylène/silicate pour l'isolation électrique : étude des phénomènes de polarisation, de conduction et des propriétés optiques, phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2007. <http://thesesups.ups-tlse.fr/795/> (accessed September 9, 2015).
- [19] L. Houf, Développement de nanocomposites à propriétés piézoélectriques et optiques non-linéaires, phdthesis, Université de Grenoble, 2011. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00686925/document> (accessed September 9, 2015).
- [20] J.-F. Capsal, Elaboration et analyse des propriétés physiques de nanocomposites hybrides ferroélectriques, phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2008. <http://thesesups.ups-tlse.fr/835/> (accessed October 23, 2015).
- [21] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Applications*, North-Holland, 1991.
- [22] L.E. Cross, Ferroelectric materials for electromechanical transducer applications, *Mater. Chem. Phys.* 43 (1996) 108–115.
- [23] H.S. Nalwa, *Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications*, Two-Volume Set, Academic Press, 1999.
- [24] Z. Ahmad, Polymer Dielectric Materials, in: M.A. Silaghi (Ed.), *Dielectr. Mater., InTech*, 2012. <http://www.intechopen.com/books/dielectric-material/polymer-dielectric-materials> (accessed December 28, 2015).
- [25] J. Dubois, Propriétés diélectriques des plastiques, *Tech. Ing. Propr. Générales Plast. base documentaire : TIB152DUO* (2001). <http://www.techniques-ingénieur.fr#>.
- [26] L. Ibos, Contribution à l'étude de la pyroélectricité dans les polymères ferroélectriques pour capteurs intégrés, Université de Toulouse, 2000. https://bibliotheque.ensma.fr/index.php?lvl=notice_display&id=15078.
- [27] A.R.V. Hippel, *Dielectrics and waves*, Wiley, 1954.
- [28] S. Orlowska, Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale, phdthesis, Ecole Centrale de Lyon, 2003. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00144550/document> (accessed September 9, 2015).
- [29] D.H. Nguyen, Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011251>.

- [30] H. Stoyanov, Soft nanocomposites with enhanced electromechanical response for dielectric elastomer actuators, Elastomer-Nanokomposite mit erhöhter elektro-mechanischer Sensitivität für dielektrische Elastomer Aktoren, (2011). <https://publishup.uni-potsdam.de/opus4-ubp/frontdoor/index/index/year/2011/docId/4864> (accessed October 23, 2015).
- [31] Z. Bao, J. Locklin, Organic Field-Effect Transistors, CRC Press, 2007.
- [32] G. Kofod, Dielectric elastomer actuators, phdthesis, The Technical University of Denmark, 2001.
- [33] Fournié Robert, Coelho Roland, Diélectriques Bases théoriques, Tech. Ing. Matér. Isolants En Électrotechnique. base documentaire: TIB255DUO (2000). <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/materiaux-isolants-en-electrotechnique-42255210/dielectriques-d2300/>.
- [34] R. Coelho, A. Bernard, Les diélectriques propriétés diélectriques des matériaux isolants, Hermes, Paris, 1993.
- [35] J.C. Mage, Origine des pertes dans les matériaux, Rev. Générale Lélectricité. (1991) 24–31.
- [36] C. Huber, synthesis and characterisation of new tunable ferroelectric materials for hyperfrequency applications, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2003. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00203599>.
- [37] A. Boudefel, Propriétés diélectriques de polymères composites et leurs applications en microélectronique, phdthesis, Université Badji Mokhtar Annaba, Faculté des Sciences de l'Ingénieur, 2009.
- [38] W.J. Merz, The Electric and Optical Behavior of BaTiO₃ Single-Domain Crystals, Phys. Rev. 76 (1949) 1221–1225. doi:10.1103/PhysRev.76.1221.
- [39] Z.-G. Ye, Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials: Synthesis, Properties and Applications, Elsevier, 2008.
- [40] M.H. Frey, Z. Xu, P. Han, D.A. Payne, The role of interfaces on an apparent grain size effect on the dielectric properties for ferroelectric barium titanate ceramics, Ferroelectrics. 206 (1998) 337–353. doi:10.1080/00150199808009168.
- [41] K. Kinoshita, Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics, J. Appl. Phys. 47 (1976) 371. doi:10.1063/1.322330.
- [42] G. Arlt, D. Hennings, G. de With, Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics, J. Appl. Phys. 58 (1985) 1619. doi:10.1063/1.336051.
- [43] R.J. Young, P.A. Lovell, Introduction to polymers, Chapman & Hall London, 1991. <http://library.wur.nl/WebQuery/clc/2030389> (accessed January 11, 2016).
- [44] J.C.M. Garnett, Colours in Metal Glasses and in Metallic Films, Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci. 203 (1904) 385–420. doi:10.1098/rsta.1904.0024.
- [45] J.P. Calame, A. Birman, Y. Carmel, D. Gershon, B. Levush, A.A. Sorokin, V.E. Semenov, D. Dadon, L.P. Martin, M. Rosen, A dielectric mixing law for porous ceramics based on fractal boundaries, J. Appl. Phys. 80 (1996) 3992. doi:10.1063/1.363357.

- [46] Z.-M. Dang, J.-K. Yuan, J.-W. Zha, T. Zhou, S.-T. Li, G.-H. Hu, Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer–matrix composites, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 660–723. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.08.001.
- [47] K.W. Wagner, The after effect in dielectrics, *Arch Electrotech.* 2 (1914) 378–394.
- [48] S.O. Nelson, T.-S. You, Relationships between microwave permittivities of solid and pulverised plastics, *J. Phys. Appl. Phys.* 23 (1990) 346–353. doi:10.1088/0022-3727/23/3/014.
- [49] L.C. Shen, W.C. Savre, J.M. Price, K. Athavale, Dielectric properties of reservoir rocks at ultra-high frequencies, *GEOPHYSICS*. 50 (1985) 692–704. doi:10.1190/1.1441944.
- [50] N. Jayasundere, B.V. Smith, Dielectric constant for binary piezoelectric 0-3 composites, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 2462–2466.
- [51] S.A. Wilson, G.M. Maistros, R.W. Whatmore, Structure modification of 0–3 piezoelectric ceramic/polymer composites through dielectrophoresis, *J. Phys. Appl. Phys.* 38 (2005) 175.
- [52] T. Zakri, J.-P. Laurent, M. Vauclin, Theoretical evidence for ‘Lichtenecker’s mixture formulae’ based on the effective medium theory, *J. Phys. Appl. Phys.* 31 (1998) 1589–1594. doi:10.1088/0022-3727/31/13/013.
- [53] S. Orlowska, Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale, phdthesis, Ecole Centrale de Lyon, 2003. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00144550/document> (accessed September 9, 2015).
- [54] J. Ihlefeld, B. Laughlin, A. Hunt-Lowery, W. Borland, A. Kingon, J.-P. Maria, Copper Compatible Barium Titanate Thin Films for Embedded Passives, *J. Electroceramics*. 14 (2005) 95–102. doi:10.1007/s10832-005-0866-6.
- [55] B. Chu, A Dielectric Polymer with High Electric Energy Density and Fast Discharge Speed, *Science*. 313 (2006) 334–336. doi:10.1126/science.1127798.
- [56] T. Bertaud, Elaboration and wideband frequency characterization of “high-k” materials in a “MIM” configuration, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2010. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00555345>.
- [57] B. Chu, X. Zhou, B. Neese, Q.M. Zhang, F. Bauer, Relaxor ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer for high energy density storage capacitors, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 13 (2006) 1162–1169. doi:10.1109/TDEI.2006.247845.
- [58] W. Li, Q. Meng, Y. Zheng, Z. Zhang, W. Xia, Z. Xu, Electric energy storage properties of poly(vinylidene fluoride), *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 192905. doi:10.1063/1.3428656.
- [59] B. Li, T. Liu, Z.C.W. Tang, J. Ji, W.-H. Zhong, Novel hydration induced flexible sulfonated poly(etherketoneketone) foam with super dielectric characteristics, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 13546. doi:10.1039/c1jm11797a.
- [60] V.K. Thakur, M.-F. Lin, E.J. Tan, P.S. Lee, Green aqueous modification of fluoropolymers for energy storage applications, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 5951. doi:10.1039/c2jm15665b.

- [61] M. Arbatti, X. Shan, Z.-Y. Cheng, Ceramic–Polymer Composites with High Dielectric Constant, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1369–1372. doi:10.1002/adma.200601996.
- [62] Z.-M. Dang, H.-P. Xu, H.-Y. Wang, Significantly enhanced low-frequency dielectric permittivity in the BaTiO₃/poly(vinylidene fluoride) nanocomposite, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 012901. doi:10.1063/1.2393150.
- [63] D. Lu, C.P. Wong, eds., *Materials for Advanced Packaging*, Springer US, Boston, MA, 2009. <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-78219-5> (accessed April 7, 2016).
- [64] R.E. Newnham, D.P. Skinner, L.E. Cross, Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites, *Mater. Res. Bull.* 13 (1978) 525–536. doi:10.1016/0025-5408(78)90161-7.
- [65] J.F. Tressler, S. Alkoy, A. Dogan, R.E. Newnham, Functional composites for sensors, actuators and transducers, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 30 (1999) 477–482. doi:10.1016/S1359-835X(98)00137-7.
- [66] J.-K. Yuan, Z.-M. Dang, S.-H. Yao, J.-W. Zha, T. Zhou, S.-T. Li, J. Bai, Fabrication and dielectric properties of advanced high permittivity polyaniline/poly(vinylidene fluoride) nanohybrid films with high energy storage density, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 2441. doi:10.1039/b923590f.
- [67] Z.-M. Dang, L. Wang, Y. Yin, Q. Zhang, Q.-Q. Lei, Giant Dielectric Permittivities in Functionalized Carbon-Nanotube/ Electroactive-Polymer Nanocomposites, *Adv. Mater.* 19 (2007) 852–857. doi:10.1002/adma.200600703.
- [68] Z.-M. Dang, L.-Z. Fan, Y. Shen, C.-W. Nan, Dielectric behavior of novel three-phase MWNTs/BaTiO₃/PVDF composites, *Mater. Sci. Eng. B.* 103 (2003) 140–144. doi:10.1016/S0921-5107(03)00177-6.
- [69] C. Huang, Q.M. Zhang, J. Su, High-dielectric-constant all-polymer percolative composites, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3502. doi:10.1063/1.1575505.
- [70] L. Wang, Z.-M. Dang, Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 042903. doi:10.1063/1.1996842.
- [71] S. Yao, J. Yuan, Z. Dang, J. Bai, Preparation of BaTiO₃-MWNT/polyvinylidene fluoride three-phase composites with novel dielectric behavior, in: *Prop. Appl. Dielectr. Mater.* 2009 ICPADM 2009 IEEE 9th Int. Conf. On, 2009: pp. 765–768. doi:10.1109/ICPADM.2009.5252146.
- [72] S.-H. Yao, J.-K. Yuan, Z.-M. Dang, J. Bai, High dielectric performance of three-component nanocomposites induced by a synergetic effect, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2682–2684. doi:10.1016/j.matlet.2010.09.001.
- [73] S.-H. Yao, Z.-M. Dang, M.-J. Jiang, H.-P. Xu, J. Bai, Influence of aspect ratio of carbon nanotube on percolation threshold in ferroelectric polymer nanocomposite, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 212901. doi:10.1063/1.2817746.
- [74] S. Zhang, N. Zhang, C. Huang, K. Ren, Q.M. Zhang, Microstructure and Electromechanical Properties of Carbon Nanotube/ Poly(vinylidene fluoride—trifluoroethylene—chlorofluoroethylene) Composites, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1897–1901. doi:10.1002/adma.200500313.
- [75] J.-F. Capsal, E. Dantras, J. Dandurand, C. Lacabanne, Physical structure of P(VDF-TrFE)/barium titanate submicron composites, *J. Non-Cryst. Solids.* 358 (2012) 794–798. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.028.

- [76] J.-F. Capsal, E. Dantras, J. Dandurand, C. Lacabanne, Molecular mobility in piezoelectric hybrid nanocomposites with 0–3 connectivity: Volume fraction influence, *J. Non-Cryst. Solids*. 357 (2011) 3410–3415. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2011.06.009.
- [77] M.P. Wenger, D.K. Das-Gupta, Mixed connectivity composite material characterization for electroactive sensors, *Polym. Eng. Sci.* 39 (1999) 1176–1188. doi:10.1002/pen.11504.
- [78] F.-A. He, K.-H. Lam, J.-T. Fan, L.-W. Chan, Novel syndiotactic polystyrene/BaTiO₃-graphite nanosheets three-phase composites with high dielectric permittivity, *Polym. Test.* 32 (2013) 927–931. doi:10.1016/j.polymertesting.2013.05.002.
- [79] Y.C. Li, Dielectric properties of binary polyvinylidene fluoride/barium titanate nanocomposites and their nanographite doped hybrids, *Express Polym. Lett.* 5 (2011) 526–534. doi:10.3144/expresspolymlett.2011.51.
- [80] Z.-M. Dang, S.-H. Yao, J.-K. Yuan, J. Bai, Tailored Dielectric Properties based on Microstructure Change in BaTiO₃-Carbon Nanotube/Polyvinylidene Fluoride Three-Phase Nanocomposites, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 13204–13209. doi:10.1021/jp103411c.
- [81] S.-H. Yao, Z.-M. Dang, H.-P. Xu, M.-J. Jiang, J. Bai, Exploration of dielectric constant dependence on evolution of microstructure in nanotube/ferroelectric polymer nanocomposites, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 082902. doi:10.1063/1.2870104.
- [82] R.M. Jones, *Mechanics Of Composite Materials*, CRC Press, 1998.
- [83] X. Luo, L. Chen, X. Chen, Q. Huang, Preparation and Electromechanical Properties of PVDF Matrix Piezoelectric Composites Containing Highly Oriented BaTiO₃ Whiskers, *J Mater Sci Technol.* 20 (2004) 441–444.
- [84] K. Uchino, E. Sadanaga, T. Hirose, Dependence of the Crystal Structure on Particle Size in Barium Titanate, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1555–1558. doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb07706.x.
- [85] M.R. Leonard, A. Safari, Crystallite and grain size effects in BaTiO₃/sub 3/, in: *IEEE*, 1996: pp. 1003–1005. doi:10.1109/ISAF.1996.598198.
- [86] S.-D. Cho, J.-Y. Lee, J.-G. Hyun, K.-W. Paik, Study on epoxy/BaTiO₃ composite embedded capacitor films (ECFs) for organic substrate applications, *Mater. Sci. Eng. B*. 110 (2004) 233–239. doi:10.1016/j.mseb.2004.01.022.
- [87] Q.M. Zhang, V. Bharti, X. Zhao, Giant Electrostriction and Relaxor Ferroelectric Behavior in Electron-Irradiated Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) Copolymer, *Science*. 280 (1998) 2101. doi:10.1126/science.280.5372.2101.
- [88] S.K. Bhattacharya, R.R. Tummala, Next generation integral passives: materials, processes, and integration of resistors and capacitors on PWB substrates, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 11 (2000) 253–268. doi:10.1023/A:1008913403211.
- [89] P. Kim, S.C. Jones, P.J. Hotchkiss, J.N. Haddock, B. Kippelen, S.R. Marder, J.W. Perry, Phosphonic Acid-Modified Barium Titanate Polymer Nanocomposites with High Permittivity and Dielectric Strength, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1001–1005. doi:10.1002/adma.200602422.
- [90] H. Althues, J. Henle, S. Kaskel, Functional inorganic nanofillers for transparent polymers, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 1454. doi:10.1039/b608177k.

- [91] J.L. Keddie, Film formation of latex, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 21 (1997) 101–170.
- [92] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, John Wiley & Sons, *Physics and chemistry of interfaces*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
<http://public.ebib.com/choice/publicfullrecord.aspx?p=481364> (accessed February 9, 2016).
- [93] J.L. Keddie, A.F. Routh, *Fundamentals of Latex Film Formation*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2010. <http://link.springer.com/10.1007/978-90-481-2845-7> (accessed February 9, 2016).
- [94] G.L. Brown, Formation of films from polymer dispersions, *J. Polym. Sci.* 22 (1956) 423–434. doi:10.1002/pol.1956.1202210208.
- [95] R.E. Dillon, L.A. Matheson, E.B. Bradford, Sintering of synthetic latex particles, *J. Colloid Sci.* 6 (1951) 108–117. doi:10.1016/0095-8522(51)90031-1.
- [96] W.A. Henson, D.A. Taber, E.B. Bradford, Mechanism of Film Formation of Latex Paint, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 735–739. doi:10.1021/ie50520a025.
- [97] J.-C. Daniel, C. Pichot, eds., *Les latex synthétiques: élaboration, propriétés, applications*, Tec & Doc, Lavoisier, Paris, 2006.
- [98] S.M. Baueregger, *Interaction of Latex Polymers with Cement-Based Building Materials*, Technische Universität München, 2014. <http://mediatum.ub.tum.de/node?id=1232013> (accessed April 10, 2016).
- [99] P.R. Sperry, B.S. Snyder, M.L. O'Dowd, P.M. Lesko, Role of Water in Particle Deformation and Compaction in Latex Film Formation, *Langmuir*. 10 (1994) 2619–2628. doi:10.1021/la00020a021.
- [100] J.W. Vanderhoff, H.L. Tarkowski, M.C. Jenkins, E.B. Bradford, Theoretical Consideration of Interfacial Forces Involved in Coalescence of Latex Particles, *Rubber Chem. Technol.* 40 (1967) 1246–1269. doi:10.5254/1.3539136.
- [101] Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, M. Joanicot, K. Wong, J. Maquet, P. Lindner, B. Cabane, Film formation with latex particles, *Colloid Polym. Sci.* 270 (1992) 806–821. doi:10.1007/BF00776153.
- [102] J.N. Yoo, L.H. Sperling, C.J. Glinka, A. Klein, Characterization of film formation from polystyrene latex particles via SANS. 2. High molecular weight, *Macromolecules*. 24 (1991) 2868–2876. doi:10.1021/ma00010a036.
- [103] A. Zosel, G. Ley, Influence of crosslinking on structure, mechanical properties, and strength of latex films, *Macromolecules*. 26 (1993) 2222–2227. doi:10.1021/ma00061a013.
- [104] T. Goto, *Influence des paramètres moléculaires du latex sur l'hydratation, la rhéologie et les propriétés mécaniques des composites ciment*, 2006.
- [105] W.R. Cook, D.A. Berlincourt, F.J. Scholz, Thermal Expansion and Pyroelectricity in Lead Titanate Zirconate and Barium Titanate, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1392. doi:10.1063/1.1729587.
- [106] T.A. Perls, T.J. Diesel, W.I. Dobrov, Primary Pyroelectricity in Barium Titanate Ceramics, *J. Appl. Phys.* 29 (1958) 1297. doi:10.1063/1.1723430.

- [107] S. Roberts, Dielectric and Piezoelectric Properties of Barium Titanate, *Phys. Rev.* 71 (1947) 890–895. doi:10.1103/PhysRev.71.890.
- [108] J.-F. Blach, Characterization and manipulation of domains of ferroelectric baryum titanate thin films by scanning probe microscopy : application to the local reorientation of liquid crystal molecules, Ph.D Thesis, Université d'Artois, 2003.
- [109] M. Loutou, M. Hajjaji, C. Favotto, Granulats à base de boues de phosphates Transformations thermiques, propriétés physiques et application, 2016. <http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:101:1-201603024899> (accessed April 11, 2016).
- [110] C.E.M. Gomes, O.P. Ferreira, M.R. Fernandes, Influence of vinyl acetate-versatic vinylester copolymer on the microstructural characteristics of cement pastes, *Mater. Res.* 8 (2005). doi:10.1590/S1516-14392005000100010.
- [111] J.S. Sefadi, A.S. Luyt, Morphology and properties of EVA/empty fruit bunch composites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 25 (2012) 895–914. doi:10.1177/0892705711421806.
- [112] N. Gospodinova, L. Terlemezyan, M. Mihailov, U. Men Han, Kim Ben Du, Microstructure of ethylene-(vinyl acetate) copolymers prepared by emulsion copolymerization, *Eur. Polym. J.* 28 (1992) 961–967. doi:10.1016/0014-3057(92)90325-V.
- [113] T.G. Fox, Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system, *Bull Am Phys Soc.* 1 (1956) 123–35.
- [114] A.N. Frone, D.M. Panaitescu, D. Donescu, C.I. Spataru, C. Radovici, R. Trusca, R. Somoghi, Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication, *BioResources.* 6 (2011) 487–512.
- [115] D. Olmos, J.M. Martínez-Tarifa, G. González-Gaitano, J. González-Benito, Uniformly dispersed submicrometre BaTiO₃ particles in PS based composites. Morphology, structure and dielectric properties, *Polym. Test.* 31 (2012) 1121–1130. doi:10.1016/j.polymertesting.2012.08.005.
- [116] B. Agoudjil, L. Ibos, Y. Candau, J.C. Majeste, Dielectric and thermophysical properties of Ethylene Vinyl Acetate/BaTiO₃ composites, in: *IEEE*, 2007: pp. 385–388. doi:10.1109/ICSD.2007.4290833.
- [117] B. Agoudjil, L. Ibos, Y. Candau, J.-C. Majesté, A comparative analysis of dielectric, rheological and thermophysical behaviour of ethylene vinyl acetate/BaTiO₃ composites, *J. Phys. Appl. Phys.* 41 (2008) 055407. doi:10.1088/0022-3727/41/5/055407.
- [118] X. Huang, L. Xie, P. Jiang, G. Wang, F. Liu, Electrical, thermophysical and micromechanical properties of ethylene-vinyl acetate elastomer composites with surface modified BaTiO₃ nanoparticles, *J. Phys. Appl. Phys.* 42 (2009) 245407. doi:10.1088/0022-3727/42/24/245407.
- [119] X. Huang, L. Xie, P. Jiang, F.L. Shanghai, Enhancing the permittivity, thermal conductivity and mechanical strength of elastomer composites by using surface modified BaTiO₃ nanoparticles, in: *IEEE*, 2010: pp. 1–4. doi:10.1109/ICSD.2010.5568234.
- [120] X. Huang, L. Xie, Z. Hu, P. Jiang, Influence of BaTiO₃ nanoparticles on dielectric, thermophysical and mechanical properties of ethylene-vinyl acetate elastomer/BaTiO₃

- microcomposites, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 18 (2011) 375–383. doi:10.1109/TDEI.2011.5739440.
- [121] R. Serra-Gómez, G. González-Gaitano, J. González-Benito, Thermoplastic-ceramic composites for electronics prepared by cryomilling, *SPE Plast. Res. Online*. (2012). doi:10.2417/spepro.004512.
- [122] R. Serra-Gómez, G. González-Gaitano, J. González-Benito, Composites based on EVA and barium titanate submicrometric particles: Preparation by high-energy ball milling and characterization, *Polym. Compos.* 33 (2012) 1549–1556. doi:10.1002/pc.22291.
- [123] J.D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, 3d ed, Wiley, New York, 1980.
- [124] C.W. Macosko, ed., *Rheology: principles, measurements, and applications*, VCH, New York, 1994.
- [125] M.R. Kamal, A. Mutel, Rheological Properties of Suspensions in Newtonian and Non-Newtonian Fluids, *J. Polym. Eng.* 5 (1985) 293–382. doi:10.1515/POLYENG.1985.5.4.293.
- [126] N.J.S. Sohi, M. Rahaman, D. Khastgir, Dielectric property and electromagnetic interference shielding effectiveness of ethylene vinyl acetate-based conductive composites: Effect of different type of carbon fillers, *Polym. Compos.* 32 (2011) 1148–1154. doi:10.1002/pc.21133.
- [127] S. Hui, T.K. Chaki, S. Chattopadhyay, Dielectric properties of EVA/LDPE TPE system: Effect of nanosilica and controlled irradiation, *Polym. Eng. Sci.* 50 (2010) 730–738. doi:10.1002/pen.21577.
- [128] Y.-H. Wu, J.-W. Zha, Z.-Q. Yao, F. Sun, R.K.Y. Li, Z.-M. Dang, Thermally stable polyimide nanocomposite films from electrospun BaTiO₃ fibers for high-density energy storage capacitors, *RSC Adv.* 5 (2015) 44749–44755. doi:10.1039/C5RA06684K.
- [129] K. Nagata, S. Kodama, H. Kawasaki, S. Deki, M. Mizuhata, Influence of polarity of polymer on inorganic particle dispersion in dielectric particle/polymer composite systems, *J. Appl. Polym. Sci.* 56 (1995) 1313–1321. doi:10.1002/app.1995.070561013.
- [130] Y.C. Li, Dielectric properties of binary polyvinylidene fluoride/barium titanate nanocomposites and their nanographite doped hybrids, *Express Polym. Lett.* 5 (2011) 526–534. doi:10.3144/expresspolymlett.2011.51.
- [131] C. Zhang, J.F. Sheng, C.A. Ma, M. Sumita, Electrical and damping behaviors of CPE/BaTiO₃/VGCF composites, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3648–3651. doi:10.1016/j.matlet.2005.07.004.
- [132] W. Xu, Y. Ding, S. Jiang, L. Chen, X. Liao, H. Hou, Polyimide/BaTiO₃/MWCNTs three-phase nanocomposites fabricated by electrospinning with enhanced dielectric properties, *Mater. Lett.* 135 (2014) 158–161. doi:10.1016/j.matlet.2014.07.157.
- [133] J. Liu, G. Tian, S. Qi, Z. Wu, D. Wu, Enhanced dielectric permittivity of a flexible three-phase polyimide–graphene–BaTiO₃ composite material, *Mater. Lett.* 124 (2014) 117–119. doi:10.1016/j.matlet.2014.02.105.
- [134] G. Wang, Enhanced dielectric properties of three-phase-percolative composites based on thermoplastic-ceramic matrix (BaTiO₃ + PVDF) and ZnO radial nanostructures, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 1290–1293. doi:10.1021/am100296u.

- [135] M. Panda, V. Srinivas, A.K. Thakur, On the question of percolation threshold in polyvinylidene fluoride/nanocrystalline nickel composites, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 132905. doi:10.1063/1.2900710.
- [136] S.-H. Yao, Z.-M. Dang, M.-J. Jiang, J. Bai, BaTiO₃-carbon nanotube/polyvinylidene fluoride three-phase composites with high dielectric constant and low dielectric loss, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 182905. doi:10.1063/1.3013833.
- [137] H.-F. Zuo, Y.-R. Guo, S.-J. Li, Q.-J. Pan, Application of microcrystalline cellulose to fabricate ZnO with enhanced photocatalytic activity, *J. Alloys Compd.* 617 (2014) 823–827. doi:10.1016/j.jallcom.2014.08.071.
- [138] M. Gibis, V. Schuh, J. Weiss, Effects of carboxymethyl cellulose (CMC) and microcrystalline cellulose (MCC) as fat replacers on the microstructure and sensory characteristics of fried beef patties, *Food Hydrocoll.* 45 (2015) 236–246. doi:10.1016/j.foodhyd.2014.11.021.
- [139] N. Izzati Zulkifli, N. Samat, H. Anuar, N. Zainuddin, Mechanical properties and failure modes of recycled polypropylene/microcrystalline cellulose composites, *Mater. Des.* 69 (2015) 114–123. doi:10.1016/j.matdes.2014.12.053.
- [140] Dongfang Li, Jianzhang Li, Xiaohong Hu, Li Li, Effects of Ethylene Vinyl Acetate Content on Physical and Mechanical Properties of Wood-Plastic Composites, *BioResources.* 7 (2012) 2916–2932.
- [141] C.-W. Nan, Y. Shen, J. Ma, Physical Properties of Composites Near Percolation, *Annu. Rev. Mater. Res.* 40 (2010) 131–151. doi:10.1146/annurev-matsci-070909-104529.
- [142] A.N. Banerjee, K.K. Chattopadhyay, Recent developments in the emerging field of crystalline p-type transparent conducting oxide thin films, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 50 (2005) 52–105.
- [143] M. Beztout, A. Boukerrou, H. Djidjelli, D. Hamiche, S. Krim, Influence de l'acétylation de la cellulose sur les propriétés physiques et diélectriques des composites PVC/cellulose, *Ann. Chim. Sci. Matér.* 37 (2012) 185–200. doi:10.3166/acsm.37.185-200.
- [144] P. Ortiz-Serna, R. Díaz-Calleja, M.J. Sanchis, E. Riande, R. Nunes, A. Martins, L. Visconte, Dielectric spectroscopy of natural rubber-cellulose II nanocomposites, *J. Non-Cryst. Solids.* 357 (2011) 598–604. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.044.
- [145] A. Ladhar, M. Arous, H. Kaddami, M. Raihane, M. Lahcini, A. Kallel, M.P.F. Graça, L.C. Costa, Dielectric relaxation studies on nanocomposites of rubber with nanofibrillated cellulose, *J. Non-Cryst. Solids.* 378 (2013) 39–44. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2013.06.018.
- [146] G.I. Torgovnikov, *Dielectric Properties of Wood and Wood-Based Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1993. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-77453-9> (accessed January 9, 2016).
- [147] J. Einfeldt, Influence of the p-toluenesulphonylation of cellulose on the polymer dynamics investigated by dielectric spectroscopy, *Carbohydr. Polym.* 49 (2002) 357–365. doi:10.1016/S0144-8617(01)00345-9.
- [148] J. Einfeldt, L. Einfeldt, R. Dicke, D. Klemm, A. Kwasniewski, The influence of the type of substituents on the polymer dynamics of different regioselective 2-O-esters of

- starch using dielectric spectroscopy, *Polymer*. 43 (2001) 1391–1397. doi:10.1016/S0032-3861(01)00706-6.
- [149] J. Einfeldt, A. Kwasniewski, D. Klemm, R. Dicke, L. Einfeldt, Analysis of side group motion in O-acetyl-starch using regioselective 2-O-acetyl-starches by means of dielectric spectroscopy, *Polymer*. 41 (2000) 9273–9281.
- [150] J. Einfeldt, D. Meißner, A. Kwasniewski, Comparison of the molecular dynamics of celluloses and related polysaccharides in wet and dried states by means of dielectric spectroscopy, *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000) 1969–1975.
- [151] T. Fukuda, A. Takada, T. Miyamoto, Thermotropic Cellulose Derivatives, in: Gilbert RD Ed Cellul. Polym. Blends Compos., Hanser Verlag, Munich, Germany, 1994: pp. 47–70.
- [152] G.R. Saad, Dielectric study of β -relaxation in some cellulosic substances, *Polym. Int.* 41 (1996) 293–299.
- [153] T. Sato, Y. Tsujii, M. Minoda, Y. Kita, T. Miyamoto, Preparation and dielectric properties of cellulose derivatives with high-polarity substituents, *Makromol. Chem.* 193 (1992) 647–658. doi:10.1002/macp.1992.021930310.
- [154] S. Tasaka, N. Inagaki, S. Miyata, T. Chiba, Electrical properties of cyanoethylated polysaccharides., *Seni Gakkaishi*. 44 (1988) 546–550. doi:10.2115/fiber.44.11_546.
- [155] W. Trapp, L. Pungs, Einfluß von Temperatur und Feuchte auf das dielektrische Verhalten von Naturholz im großen Frequenzbereich, *Holzforschung*. 10 (1956) 144–150. doi:10.1515/hfsg.1956.10.5.144.
- [156] L.T. Muus, Dielectric Investigations of Cellulose with Special Consideration of the Cellophane-water System, Akademiet for de tekniske videnskaber, G.E.C. Gad, 1953.
- [157] C.R. Calkins, Studies of dielectric properties of chemical pulps. 3. Dielectric properties of cellulose, *Tappi*. 33 (1950) 278–285.
- [158] Y. Ishida, M. Yōshino, M. Takayanagi, F. Irie, Dielectric studies on cellulose fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 1 (1959) 227–235. doi:10.1002/app.1959.070010213.
- [159] G.P. Mikhailov, A.I. Artyukhov, V.A. Shevelev, Dielectric and NMR study of the molecular mobility of cellulose and of its derivatives, *Polym. Sci. USSR*. 11 (1969) 628–640. doi:10.1016/0032-3950(69)90050-1.
- [160] R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3941. doi:10.1039/c0cs00108b.
- [161] R.G. Zhabankov, N.V. Ivanova, V.P. Komar, Structural peculiarities of CH₂OH groups of polycarbohydrates and their model systems, *Polym. Sci. USSR*. 8 (1966) 1962–1967. doi:10.1016/0032-3950(66)90319-4.
- [162] M. Norimoto, Dielectric Properties of Wood, *Wood Res. Bull. Wood Res. Inst. Kyoto Univ.* 59/60 (1976) 106–152.
- [163] H.W. Verseput, Studies of dielectric properties of chemical pulps 4. The relationship between the dielectric constant and crystallinity of cellulose, *Tappi*. 43 (1951) 572.

- [164] D.E. Kane, The relationship between the dielectric constant and water-vapor accessibility of cellulose, *J. Polym. Sci.* 18 (1955) 405–410. doi:10.1002/pol.1955.120188909.
- [165] A. Venkateswaran, J.A.V.D. Akker, Effect of ethylamine treatment on the dielectric properties and crystallinity of cellulose. I, *J. Appl. Polym. Sci.* 9 (1965) 1149–1166. doi:10.1002/app.1965.070090331.

Résumé

Depuis le siècle dernier, l'amélioration de la conduction et de l'isolation dans les systèmes électroniques constituent les axes prioritaires de plusieurs centres de recherches à travers le monde. La conception de nouveaux matériaux hybrides combinant des composés organiques et inorganiques, dits composites, est proposée. La dispersion des particules dans la matrice reste le souci de la plupart des recherches dans le domaine des composites, surtout pour les applications diélectriques qui requièrent une isotropie du film final. De plus, les nombreuses législations environnementales à l'échelle internationale obligent les industriels à tenir compte du devenir dans la nature, après usage, de tous les produits artificiels ou synthétiques. Aussi, la tendance est à l'utilisation de produits susceptibles d'être biodégradables.

La simplicité du procédé utilisé dans cette étude a rendu possible l'obtention de composites diélectriques avec de bonnes dispersions des particules, mettant à profit la viscosité du latex comme paramètre clé. Le latex, à base d'eau, permet d'éviter l'utilisation de solvants organiques volatils nocifs pour la santé et l'environnement. Aussi, la grande stabilité colloïdale et la viscosité du latex sont susceptibles de conférer aux particules une bonne dispersion dans la matrice, confirmée par les analyses MEB/EDS et microscopie optique. Cette dispersion homogène des particules diélectriques dans la matrice organique a favorisé la synergie entre les propriétés diélectriques des phases constituantes du composite binaire Latex/BaTiO₃, expliquant la nette amélioration de la constante diélectrique en fonction du taux de charges en titanate de baryum (BaTiO₃).

L'utilisation de la cellulose microcristalline (CMC), un matériau biosourcé, améliore l'aspect vert des composites réalisés dans cette étude et présente les potentiels d'une nouvelle application de ce matériau dans le domaine des composites diélectriques. La CMC a montré qu'elle peut être un bon concurrent de BaTiO₃ pour améliorer les grandeurs diélectriques des composites ternaires (Latex/BaTiO₃/CMC) et binaires (Latex/CMC), avec des permittivités diélectriques supérieures et des pertes moindres que celles des composites binaires Latex/BaTiO₃. Ces résultats ouvrent ainsi une perspective extrêmement intéressante vers des composites diélectriques écologiques et économiques.
