

61107

50376  
1992  
270

N° d'ordre : 977

50376  
1992  
270

THESE

A RETOURNER

L'UNIVERSITE DES SCIENCES & TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES-ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

par



Mathieu ULRICH



**ARGENTURES  
REALISANT LA JONCTION CATHODIQUE D'UN  
CONDENSATEUR AU TANTALE.  
CARACTERISATION, ETUDES THERMIQUE ET MECANIQUE**

Soutenu le 21 Septembre 1992 devant la commission d'examen



050 002464 4

Membres du jury :

P. VIALIER	Professeur à l'ENSITM	Président, rapporteur
A. CRESPIY	Professeur à l'EMA	Rapporteur
B. CLERVAL	Ingénieur R&D THOMSON LCC	Examineur
J-Y. DAUPHIN	Maître de Conférences à l'USTL	Examineur
C. LOUCHEUX	Professeur à L'USTL	Examineur
L. SARRAF	Maître de Conférences à l'USTL	Examineur

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, où Monsieur le Professeur C. LOUCHEUX a bien voulu m'accueillir et au laboratoire R&D de l'usine THOMSON LCC de Marly.

Je remercie le groupe THOMSON LCC d'avoir financé ce travail en m'embauchant en tant qu'ingénieur dans le cadre d'une convention CIFRE et particulièrement Monsieur B. CLERVAL, responsable du service R&D pour la confiance qu'il m'a témoignée.

Je tiens à remercier tout particulièrement Madame L. SARRAF, Maître de Conférences à l'Université de Lille I, qui a suivi avec intérêt l'avancement de mes travaux et m'a utilement conseillé.

Je remercie Messieurs A. CRESPIY, professeur à l'Ecole des Mines d'Alès et P. VIALIER, professeur à l'Ecole Textile de Mulhouse pour avoir accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie également Monsieur J-Y. DAUPHIN, Maître de Conférences à l'IDN, de sa chaleureuse collaboration et de son accueil.

Je n'oublierai pas tous mes camarades à l'université avec lesquels j'ai passé ces trois années dans une bonne ambiance ainsi que Nadine et Anne-Marie, qui nous facilitent tous les jours la vie au laboratoire.

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION

<b>I GENERALITES</b>	<b>1</b>
I-1 LE CONDENSATEUR TANTALE	1
I-2 CONDENSATEURS A ANODE FRITTEE ET ELECTROLYTE SOLIDE	3
<b>II PROCESSUS DE FABRICATION</b>	<b>5</b>
II-1 LA CONNEXION CATHODIQUE	5
II-2 HABILLAGE	7
<b>III OBJET DE LA THESE</b>	<b>7</b>

## CHAPITRE I

<b>I INTRODUCTION</b>	<b>9</b>
<b>II BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>9</b>
<b>II-1 SEPARATION PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE</b>	<b>10</b>
<b>II-1.1 Principe de la chromatographie</b>	<b>10</b>
<i>II-1.1.1 Chromatographie liquide-solide HPLC</i>	10
<i>II-1.1.2 Chromatographie de perméation sur gel (GPC)</i>	11
<b>II-1.2 Séparation de résines</b>	12
<b>II-1.3 Détection</b>	13
<b>II-1.4 Applications particulières</b>	15
<i>II-1.4.1 Calcul des masses moléculaires en GPC</i>	15
<i>II-1.4.2 Contrôle de la qualité des résines</i>	16
<b>II-2 IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS D'UNE RESINE</b>	<b>17</b>
<b>II-2.1 Fractionnement</b>	17
<b>II-2.2 Identification par spectroscopie</b>	19
<i>II-2.2.1 Infra-Rouge</i>	19
<i>II-2.2.2 Spectroscopie de Masse</i>	19
<i>II-2.2.3 Résonance Magnétique Nucléaire <sup>13</sup>C et <sup>1</sup>H</i>	20
<b>II-3 NOUVELLES TECHNOLOGIES</b>	<b>20</b>
<b>II-3.1 Chromatographie gazeuse couplée à la spectroscope de masse</b>	20
<b>II-3.2 Chromatographie liquide couplée à l'analyse IR à transformée de FOURIER</b>	21
<b>II-3.3 Chromatographie liquide couplée à la spectroscope de masse</b>	21
<b>II-4 CONCLUSION</b>	<b>21</b>

<b>III FRACTIONNEMENT DES ARGENTURES</b>	<b>22</b>
III-1 SEPARATION DES GRAINS D'ARGENT DE LA RESINE	22
III-2 ETUDE DES RESINES PAR GPC	22
III-2.1 DUPONT	23
III-2.2 J. MATTHEY	23
III-2.3 ABLEBOND 2	23
III-2.4 AMICON	24
III-2.5 ABLEBOND 1	24
III-2.6 Résultats et discussion	25
III-3 ETUDE PAR HPLC	25
III-3.1 AMICON	25
III-3.2 ABLEBOND 1	25
III-4 CONCLUSIONS	27
<b>IV IDENTIFICATION DES FRACTIONS PAR DES TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES</b>	<b>28</b>
IV-1 DUPONT	28
IV-1.1 Etude Infra Rouge	28
IV-1.2 RMN <sup>13</sup> C	28
IV-1.3 RMN du proton	28
IV-1.4 Analyse élémentaire	30
IV-1.5 Conclusion	30
IV-2 J. MATTHEY	31
IV-2.1 Etude Infra Rouge	31
IV-2.2 RMN <sup>13</sup> C	31
IV-2.3 RMN du proton	31
IV-2.4 Analyse élémentaire	33
IV-2.5 Conclusion	33
IV-3 ABLEBOND 1	34
IV-3.1 Fraction HPLC N°2	34
IV-3.1.1 Etude Infra Rouge	34
IV-3.1.2 Spectre RMN <sup>13</sup> C	34
IV-3.1.3 RMN du proton	35
IV-3.1.4 Analyse élémentaire	37
IV-3.1.5 Conclusion	37
IV-3.2 Autres fractions HPLC N°3 à 8	37
IV-3.3 Analyse élémentaire	39
IV-3.4 Conclusion	39
IV-4 AMICON	40
IV-4.1 Fraction GPC N°1	40
IV-4.1.1 Etude Infra-Rouge	40
IV-4.1.2 RMN <sup>13</sup> C	41
IV-4.1.3 RMN du proton	41
IV-4.1.4 Conclusion	43
IV-4.2 Fraction GPC N°4	43
IV-4.2.1 Etude Infra-Rouge	43
IV-4.2.2 RMN <sup>13</sup> C	44
IV-4.2.3 RMN du proton	44
IV-4.4 Conclusion	46
IV-4.3 Conclusion	46

<b>IV-5 ABLEBOND 2</b>	47
IV-5.2.1 <i>Etude Infra-Rouge</i>	47
IV-5.2 <i>RMN <sup>13</sup>C</i>	48
IV-5.3 <i>RMN du proton</i>	50
IV-5.4 <i>Analyse élémentaire</i>	50
IV-5.5 <i>Conclusion</i>	51
<b>V CONCLUSION</b>	<b>52</b>
<i>Références bibliographiques du chapitre I</i>	53

## CHAPITRE II

<b>I INTRODUCTION</b>	<b>58</b>
<b>II BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>59</b>
<b>II-1 CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE</b>	59
<b>II-1.1 Principe</b>	59
<b>II-1.2 Grandeurs physiques accessibles par DSC</b>	60
II-1.2.2 <i>Température de transition vitreuse</i>	63
II-1.2.3.1 Méthodes d'OZAWA et KISSINGER	63
II-1.2.3.2 Méthode BORCHARDT et DANIELS	64
II-1.2.4 <i>Calorimétrie différentielle isotherme</i>	64
II-1.2.4.1 Taux de conversion	64
II-1.2.4.2 Ordre de la réaction	65
<b>II-2 APPAREILS D'ANALYSE THERMIQUE TBA ET TMA</b>	66
<b>II-2.1 Torsional Braid Analysis ou TBA</b>	66
<b>II-2.2 Analyse Mécanique Différentielle ou DMA</b>	66
<b>II-3 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE</b>	67
<b>II-3.1 Principe</b>	67
<b>II-3.2 Evaluation de la stabilité thermique des composants</b>	69
<b>III RESULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>70</b>
<b>III-1 INTRODUCTION</b>	70
<b>III-1.1 Grandeurs physico-chimiques recherchées</b>	70
<b>III-1.2 Echantillons</b>	70
<b>III-1.3 Cycles de cuisson</b>	71
<b>III-1.4 Appareillage</b>	71
<b>III-2 DUPONT</b>	72
<b>III-2.1 Résine</b>	72
III-2.1.1 Résine avant séchage	72
III-2.1.2 Résine après séchage	72
<b>III-2.2 Argenture</b>	73
III-2.2.1 <i>Argenture avant séchage</i>	73
III-2.2.2 <i>Argenture après séchage</i>	73
<b>III-2.3 Conclusion</b>	73
<b>III-3 J. MATTHEY</b>	74
<b>III-3.1 Résine</b>	74
III-3.1.1 <i>Résine avant séchage</i>	74
III-3.1.2 <i>Résine après séchage</i>	74

<b>III-3.2 Argenture</b>	75
<i>III-3.2.1 Argenture avant séchage</i>	75
<i>III-3.2.2 Argenture après séchage</i>	75
<b>III-3.3 Conclusion</b>	75
<b>III-4 ABLEBOND 1</b>	76
<b>III-4.1 Résine</b>	76
<i>III-4.1.1 Résine avant polymérisation</i>	76
<i>III-4.1.2 Résine après polymérisation</i>	77
<b>III-4.2 Argenture</b>	78
<i>III-4.2.1 Argenture avant polymérisation</i>	78
<i>III-4.2.2 Argenture après polymérisation</i>	79
<b>III-4.3 Conclusion</b>	80
<b>III-5 AMICON</b>	81
<b>III-5.1 Résine</b>	81
<i>III-5.1.1 Résine avant polymérisation</i>	81
<i>III-5.1.2 Résine après polymérisation</i>	82
<b>III-5.2 Argenture</b>	83
<i>III-5.2.1 Argenture avant polymérisation</i>	83
<i>III-5.2.2 Argenture après polymérisation</i>	83
<b>III-5.3 Conclusion</b>	84
<b>III-6 ABLEBOND 2</b>	85
<b>III-6.1 Résine</b>	85
<i>III-6.1.1 Résine avant imidisation</i>	85
<i>III-6.1.2 Résine après imidisation</i>	85
<b>III-6.2 Argenture</b>	86
<i>III-6.2.1 Argenture avant imidisation</i>	86
<i>III-6.2.2 Argenture après imidisation</i>	86
<b>III-6.3 Conclusion</b>	87
<b>III-7 PERTE DE MASSE A 260°C</b>	87
<b>IV CONCLUSION DE L'ETUDE THERMIQUE</b>	<b>89</b>
<i>Figures du chapitre II</i>	91
<i>Références bibliographiques du chapitre II</i>	101

<b>CHAPITRE III</b>
---------------------

<b>I INTRODUCTION</b>	<b>104</b>
<b>II ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>105</b>
<b>II-1 THEORIE DE LA MECANIQUE DE LA RUPTURE</b>	105
<b>II-1.1 Micromécanismes de rupture</b>	105
<i>II-1.1.1 Les bandes de cisaillement</i>	106
<i>II-1.1.2 Les microcraquelures</i>	106
<b>II-1.2 Mécanique Linéaire Elastique de la Rupture</b>	107
<i>II-1.2.1 Approche énergétique G</i>	107
<i>II-1.2.2 Approche mécanique K</i>	108
<i>II-1.2.3 Relation entre K et G</i>	109

II-1.2.4 Modes de rupture	109
II-1.2.5 Méthodes expérimentales de détermination de K et G.	109
II-1.2.5.1 Détermination de G	109
II-1.2.5.2 Détermination de K	110
<b>II-2 ADHESION DES RESINES EPOXYDES AUX METAUX</b>	<b>110</b>
II-2.1 Etat de surface du métal	110
II-2.2 Préparation de la surface	111
II-2.3 Mécanisme d'adhésion des résines époxydes sur les métaux	112
II-2.4 Interface époxyde / métal	112
II-2.5 Mécanismes de réduction de la ténacité du joint	113
II-2.6 Prétraitements du métal	114
II-2.6.1 Agents de couplage	114
II-2.6.2 Formation d'oxydes stables	114
II-2.6.3 Prévention de la corrosion	115
<b>II-3 ESSAIS MECANIQUES</b>	<b>116</b>
II-3.1 Fractures selon le mode I	116
II-3.1.1 Appareil de traction mécanique	116
II-3.1.2 Essai D.C.B. (Double Cantilever Beam)	116
II-3.1.3 Test du coing (ou wedge test)	117
II-3.2 Fractures selon le mode II	117
<b>III PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>119</b>
III-1 BUT DES TESTS MECANIQUES SUR LES RESINES	119
III-2 CONDITIONS EXPERIMENTALES. APPAREILLAGE	119
III-2.1 Appareil de traction INSTRON	119
III-2.2 Forme de l'éprouvette	119
III-2.2.1 Essais de traction sur la colle ABLEBOND 1	119
III-2.2.2 Essais de traction sur le joint colle / argenture	120
III-2.2.3 Réalisation des éprouvettes	121
III-2.3 Montage pour les essais de traction	121
<b>IV RESULTATS et DISCUSSION</b>	<b>122</b>
IV-1 JOINT DE COLLE ABLEBOND 1	123
IV-1.1 Colle sans les grains d'argent	123
IV-1.2 Argenture	124
IV-1.3 Commentaires	124
IV-2 JOINT ENTRE LES DIFFERENTES ARGENTURES ET LA COLLE ABLEBOND 1	126
IV-2.1 Argenture DUPONT	126
IV-2.2 Argenture J. MATTHEY	126
IV-2.3 Argenture AMICON	127
IV-2.3.1 Argenture polymérisée à 180°C	127
IV-2.3.2 Argenture polymérisée à 200°C	127
IV-2.3.3 Commentaires	128
IV-2.4 Argenture ABLEBOND 2	129
<b>V CONCLUSION DE L'ETUDE MECANIQUE</b>	<b>129</b>

## CHAPITRE IV

<b>I INTRODUCTION</b>	<b>131</b>
I-1 BUT DE L'ETUDE	131
I-2 APPAREILLAGE	131
I-3 ECHANTILLONS	131
<b>II BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>132</b>
II-1 DETERMINATION DE LA LOCALISATION DE LA FRACTURE	132
II-2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE	133
II-2.1 Types de fracture	134
<b>III OBSERVATION DES FRACTURES AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE</b>	<b>135</b>
III-1 ABLEBOND 1	135
III-1.1 Résine ABLEBOND 1	135
III-1.1.1 Observations	135
III-1.1.2 Analyse	135
III-2.2 Colle ABLEBOND 1	136
III-2.2.1 Observations	136
III-2.2.2 Analyse	137
III-2.3 Conclusion	138
III-3 DUPONT	139
III-3.1 Tests à température ambiante	139
III-3.2 Analyse	139
III-4 J. MATTHEY	140
III-4.1 Tests à température ambiante	140
III-4.2 Analyse	140
III-5 AMICON	141
III-5.1 Observations	141
III-5.2 Analyse	142
III-6 ABLEBOND 2	143
III-6.1 Observations	143
III-6.2 Analyse	144
<b>IV CONCLUSION DE L'ETUDE MICROSCOPIQUE</b>	<b>145</b>
<i>Photographies du chapitre IV</i>	147
<i>Références bibliographiques du chapitre III et IV</i>	156

## CONCLUSION GENERALE

<i>PARTIE EXPERIMENTALE</i>	163
<i>GLOSSAIRE</i>	171

INTRODUCTION

**LE  
CONDENSATEUR TANTALE**

# I GENERALITES

Les condensateurs au tantale sont les condensateurs électrolytiques les plus stables que l'on connaisse. Le tantale pur, un des éléments les plus rares de l'écorce terrestre, est un métal gris-argenté. Il fût découvert en 1802 par le chimiste suédois EKEBERG. Le métal fût appelé "Tantale", d'après le personnage de la mythologie grecque, à cause de cette propriété qu'il a de ne pas réagir aux sollicitations extérieures. Il résiste à la plupart des acides et agents chimiques en dessous de 175°C. Un film d'oxyde de tantale est extrêmement stable et possède d'excellentes propriétés diélectriques. Aussi le condensateur électrolytique au tantale est devenu le type le plus apprécié pour les applications requérant impérativement une haute fiabilité et une longue utilisation.

Le tantale, dans la nature, ne se trouve pas à l'état pur. On le trouve surtout en Afrique et au Brésil dans un certain nombre d'oxydes minéraux. Après extraction, l'oxyde est réduit et transformé en poudre de tantale. Des techniques métallurgiques spéciales transforment cette poudre en plaques, feuilles ou films pour l'industrie aéronautique, aérospatiale, nucléaire et électronique. Le prix de cette matière première est élevé de l'ordre de 3 à 6000 francs le kilo, selon la qualité.

## I-1 LE CONDENSATEUR TANTALE

La plupart des métaux forment des oxydes cristallins qui ne sont pas protecteurs. Quelques métaux forment des oxydes denses, stables, très adhérents et isolants: le titane, le niobium, le tantale, l'aluminium... En outre, certains d'entre eux permettent un contrôle précis de l'épaisseur de la couche d'oxyde, comme le tantale et l'aluminium.

Un condensateur électrolytique au tantale consiste en deux surfaces conductrices, séparées par un isolant ou diélectrique: le pentoxyde de tantale ( $Ta_2O_5$ ). Ce film isolant est transparent, mais prend des couleurs variées, par réfraction de la lumière, en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Sa constante diélectrique est très élevée (tableau 1). Le film déposé peut être extrêmement mince. Ces deux qualités font que la capacité d'un condensateur au tantale par rapport à son volume est très élevée.

DIELECTRIQUES	$\epsilon$ constante diélectrique
Vide ou air	1
Papier	2,0-6,0
Plastique	2,1-6,0
Huile minérale	2,2-2,3
Quartz	3,8-4,4
Verre	4,8-8,0
Porcelaine	5,1-5,9
Mica	5,4-8,7
Huile ASKAREL (synthétique non inflammable)	5,6-5,9
Oxyde d'aluminium	8,4
Pentoxyde de tantale	26
Céramique	12-400.000

Tableau 1: Comparaison des constantes diélectriques de différents matériaux utilisés comme isolants dans les condensateurs.

La tension de service d'un condensateur est déterminée par l'épaisseur du diélectrique. La capacité est fonction de la surface et de l'épaisseur de ce diélectrique (figure 1).

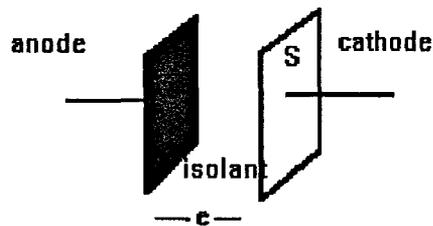


Figure 1: Représentation schématique d'un condensateur.

La capacité s'exprime en Farads ou microfarads [F ou  $\mu\text{F}$ ] et est donnée par la formule:

$$C = \epsilon.S / e$$

C	capacité
$\epsilon$	constante diélectrique
S	surface
e	épaisseur

Dans les condensateurs à anode poreuse, l'électrolyte peut être une solution d'acide sulfurique ou de chlorure de lithium, il forme la plaque cathodique ou négative du condensateur. Dans les condensateurs à électrolyte solide, l'électrolyte est un matériau sec, le bioxyde de manganèse. Ce matériau solide et conducteur constitue la cathode.

## I-2 CONDENSATEURS A ANODE FRITTEE ET ELECTROLYTE SOLIDE

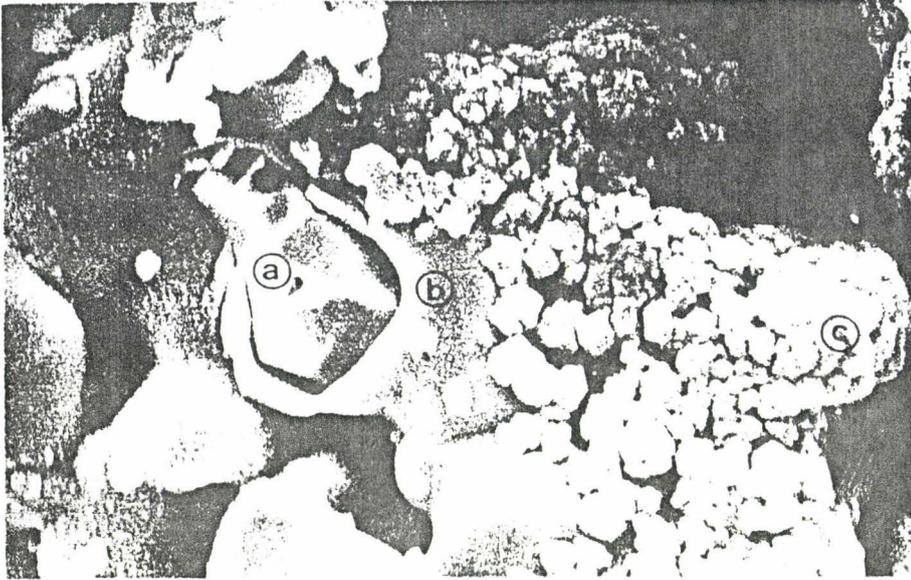
L'anode est constituée d'une pastille en poudre de tantale frittée, possédant une vaste zone superficielle, comparée à sa taille. De la poudre de tantale d'une finesse appropriée, quelquefois mélangée à des agents liants, est pressée sous forme de pellet. Les pellets subissent une opération de frittage au cours de laquelle les impuretés, agents de liaison, sont vaporisés. Les particules de tantale sont agglomérées, légèrement soudées en une masse poreuse présentant une vaste zone superficielle interne.

Un film de pentoxyde de tantale est formé par électrochimie sur toute la surface des particules frittées. La cathode est fixée sur le diélectrique par imprégnation du pellet dans une solution de nitrate de manganèse, nitrate ensuite transformé en bioxyde de manganèse (figure 2).

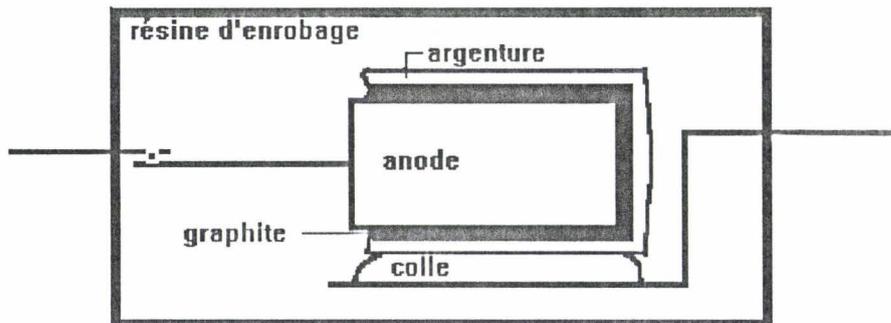
Les caractéristiques des condensateurs au tantale dépendent de leurs modes de fabrication (tableau 2):

Types de condensateur	Tension de service (VCC)	Capacité ( $\mu\text{F}$ )	Principales applications
<b>Tantale-feuille</b>	3 à 300	0,5 à 1300	Equipements industriels et militaires nécessitant: - petite taille - caractéristiques électriques stables - utilisation longue
<b>Tantale-gélifié</b>	6 à 150	1,7 à 1200	Equipements industriels et militaires nécessitant: - faible courant de fuite - grand appel de courant - rendement volumétrique élevé
<b>Tantale-solide</b> 1) boîtier	6 à 125	0,0047 à 1000	Equipements industriels et militaires nécessitant: - fiabilité - faible courant de fuite ( $i_F$ ) - faible facteur de dissipation ( $\delta$ ) - stabilité en température
2) enrobé (goutte)	4 à 50	0,10 à 330	Equipements grand public: - prix bas - grande stabilité - faibles $i_F$ et $\delta$ .
3) enrobé ("chip")	4 à 100	0,10 à 330	

Tableau 2: Caractéristiques des principaux condensateurs au tantale, selon leurs modes de fabrication



**Figure 2:** Photographie au microscope électronique à balayage de la structure d'un condensateur au tantale à électrolyte solide <sup>(1)</sup>.  
 a) particule de tantale frittée, constituant l'anode (+)  
 b) diélectrique  $Ta_2O_5$   
 c) couche de bioxyde de manganèse, formant la cathode (-).  
 Agrandissement: 10.000X



**Figure 3:** Schéma d'un condensateur au tantale à électrolyte solide

(1) Photographie tirée de la publication:

**Study of the impregnation of porous anodes of tantalum capacitors with liquids**  
 F. CLIMENT, R. CAPELLADES and E. GARCIA  
 J of Colloid and Interface Sci. Vol. 128, (2) p320-27, 1989

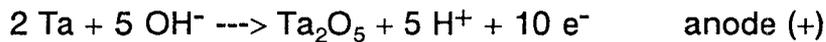
## II PROCESSUS DE FABRICATION

Pour des raisons évidentes de secret industriel, nous ne ferons que suivre les différentes étapes du processus de production sans jamais donner de détails techniques.

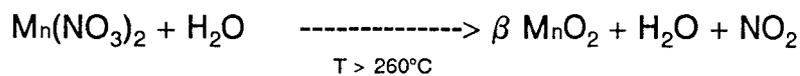
Pressage: la poudre de tantale est pressée sous forme de pellets de dimensions variables, suivant la tension ou la capacité finale désirée. Elle constituera l'anode (+).

Frittage: réalisation de microsoudures entre les grains de tantale dans un four entre 1500 et 2000°C.

Formation du diélectrique: par oxydation électrochimique on forme l'oxyde de tantale.



Formation de la cathode: le pellet est imprégné d'une solution de nitrate de manganèse, qui sous l'effet de la température se transforme en bioxyde de manganèse, un bon semi conducteur.



Le condensateur, après cette étape, est réalisé: on peut déterminer sa capacité, son courant de fuite, sa tangente ( $\delta$ ) et sa résistance interne (ESR). Mais pour son utilisation sur une carte électronique il faut encore réaliser les connexions externes. Souder un fil conducteur sur le tantale (anode) n'est pas difficile, mais irréalisable sur le bioxyde de manganèse (cathode).

### II-1 LA CONNEXION CATHODIQUE

Sur le bioxyde de manganèse, il est impossible de souder directement un métal ou de déposer une argenture.

Une argenture est un mélange de grains d'argent finement divisés et d'un liant polymère. Le pourcentage de grains d'argent est suffisant pour créer une percolation au travers de la matrice de polymère. Cette argenture est soudable et conductrice d'électricité, mais elle n'adhère pas au bioxyde de manganèse.

Dépôt d'une couche de graphite: le graphite est conducteur et adhère bien à l'oxyde de manganèse.

Dépôt d'une argenture: on peut maintenant, par trempage ou projection, déposer sur la couche de graphite, une argenture qui sera filmée, puis séchée ou polymérisée.

Arrivé à ce stade du processus, deux finitions sont possibles:

1) on utilise une colle conductrice pour lier l'argenture à un support étamé ou "lead frame" et le condensateur sera vendu sous l'appellation "chip" (figure 3).

2) un fil de nickel est directement soudé sur l'argenture pour former la seconde connexion extérieure et le condensateur prend le nom de goutte (figure 4).

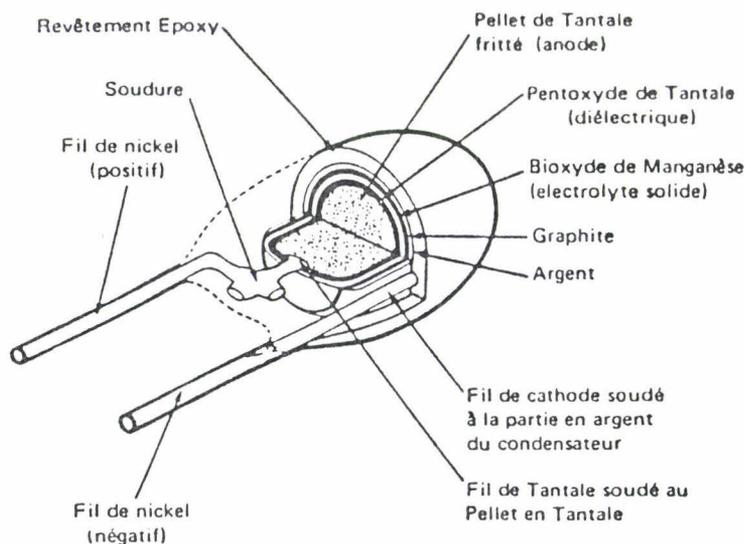


Figure 4: Représentation schématique d'un condensateur de type goutte.

Il est important de noter que déjà au dessus de 220°C et obligatoirement au dessus de 300°C, l'oxyde de tantale se modifie:



L'oxyde n'est plus isolant et apparaissent des courants de fuite importants rendant le condensateur inutilisable.

## II-2 HABILLAGE

L'ensemble du condensateur, excepté l'extrémité des connexions anodiques et cathodiques est recouvert d'une résine, souvent époxyde, le protégeant des agressions extérieures et lui apportant une cohésion mécanique. Les gouttes sont recouvertes par trempé et la résine est ensuite polymérisée. Les "chips" sont placés dans un moule et la résine est injectée sous pression à la température de 150°C.

Après marquage et avant emballage, toutes les caractéristiques électriques (le courant de fuite  $i_F$ , le coefficient de dissipation ou tangente  $\delta$ , la résistance équivalente série ou ESR et la capacité) sont contrôlées sur 100% des pièces et celles, non conformes, sont éliminées.

## III OBJET DE LA THESE

Le programme de recherche aboutissant à la rédaction de cette thèse a été financé par le laboratoire de R&D de l'usine THOMSON LCC de MARLY (59), où je suis employé comme ingénieur dans le cadre d'une convention CIFRE (Convention Industrielle de Formation à la REcherche). L'étude qui m'a été confiée porte sur les matériaux composant la connexion cathodique. Cette liaison, outre qu'elle assure la conduction électrique, doit résister aux sollicitations mécaniques lors du moulage et à la température lors des tests de contrôle ou de son utilisation courante.

Le soucis d'améliorer sans cesse la qualité de nos produits, nous a conduit à solliciter de nos fournisseurs de nouveaux produits ou des produits que nous n'utilisons pas, afin, à la fois de les tester en production, mais aussi de réaliser une étude plus fondamentale.

Cette étude plus fondamentale portant sur l'interface entre l'argenture et la colle conductrice doit nous ouvrir la possibilité, dans un futur proche, de faire synthétiser nos propres produits possédant les caractéristiques qui seront définies dans ce premier travail.

L'étude portera sur quatre argentures et une colle. Deux des argentures sont déjà couramment utilisées dans l'industrie: DUPONT et AMICON. Les deux autres sont en cours d'homologation: ABLEBOND 2 et J. MATTHEY. La colle est de marque ABLEBOND et la référence: 1. Ces produits n'ont pas été choisis au hasard, ils appartiennent à quatre familles de polymères différents: époxyde, polyester, polyimide et acrylique.

De plus, tous ont fait l'objet de tests préliminaires, sous forme de petits lots d'essai en production. Ces tests préliminaires permirent en outre de déterminer les caractéristiques physico-chimique que nous aurions à étudier:

- I) Détermination des constituants des argentures et de la colle
- II) Analyse thermique
- III) Comportement mécanique de la jonction
- IV) Localisation de la fracture.

CHAPITRE I

**COMPOSITION CHIMIQUE DES  
RESINES SERVANT DE BASE  
AUX ARGENTURES**

## I INTRODUCTION

Nous nous proposons d'étudier cinq résines d'origine industrielle:

- DUPONT
- ABLEBOND 1
- J. MATTHEY
- AMICON
- ABLEBOND 2

Nous ne possédons que très peu d'information, quant à leur composition chimique. L'industriel ne nous fournit que les noms des familles chimiques de résines (époxyde, polyester...) et le diluant principal qui servira à ajuster la viscosité du produit lors de son emploi sur les chaînes de montage.

Afin de pouvoir exploiter au mieux les résultats des analyses thermiques, mécaniques,... de ces résines, il convient donc de s'informer de leurs natures chimiques, tout au moins de déterminer les principaux constituants présents.

## II BIBLIOGRAPHIE

La caractérisation chimique d'une résine polymère inconnue requière un certain nombre de techniques <sup>(1, 2 et 3)</sup> résumés sur la figure 1.

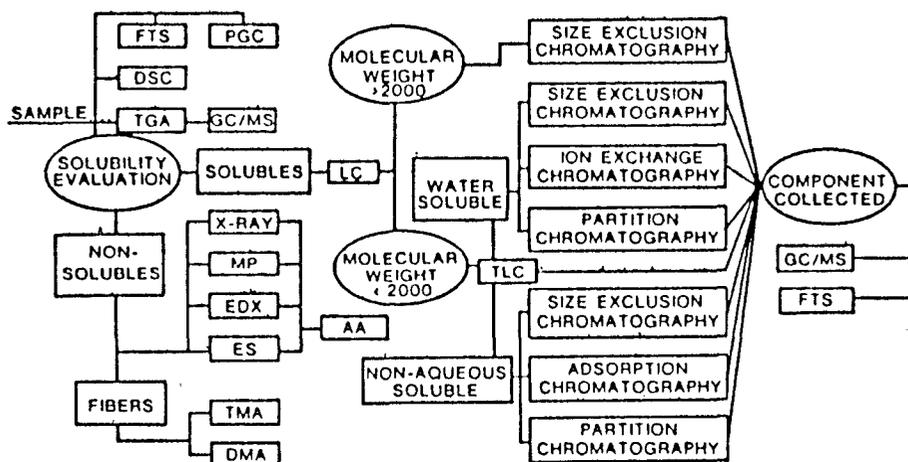


Figure 1: Méthodologie d'analyse proposée par A.B. HUNTER <sup>(1)</sup>

Toutes nos résines sont solubles dans certains des solvants usuels suivants (T.H.F., acétonitrile, eau, toluène, DMF...).

## II-1 SEPARATION PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE

Les techniques <sup>(3, 4, 5 et 6)</sup> les plus utilisées, à ce jour, sont:

- la GPC: Chromatographie par Perméation sur Gel
- la HPLC: Chromatographie Liquide Haute Pression

Dans les deux cas, il existe deux types de colonne: analytique ou préparatrice. Dans les premières, la masse d'échantillon injectée (quelques  $\mu\text{g}$ ) ne permet pas de récupérer suffisamment de produit en fin d'analyse, mais sont à haut pouvoir de résolution. Les secondes sont utilisées pour le fractionnement (injection jusqu'à 1g), mais la résolution et le pouvoir de séparation sont plus faibles.

### II-1.1 Principe de la chromatographie <sup>(7, 8)</sup>

#### II-1.1.1 Chromatographie liquide-solide HPLC

La séparation liquide-solide est effectuée avec une phase mobile liquide et une phase stationnaire solide qui adsorbe réversiblement les solutés (figure 2-1).

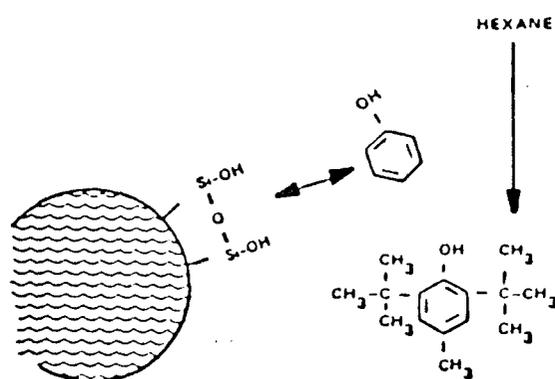


Figure 2-1: Adsorption en phase normale

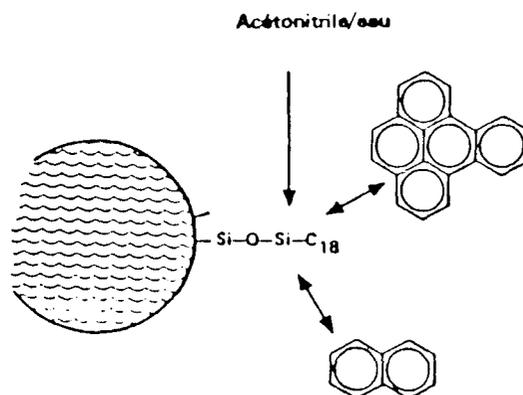


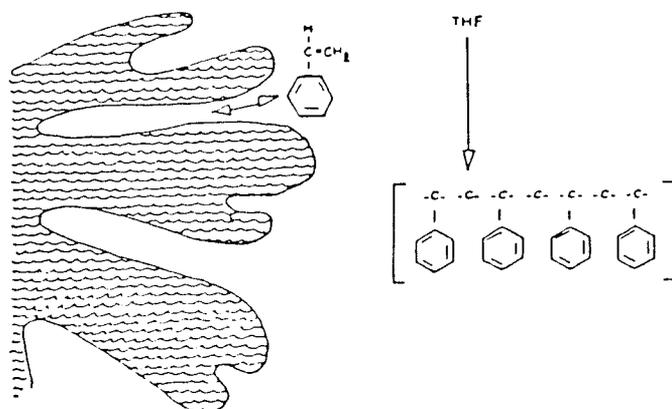
Figure 2-2: Adsorption en phase inverse

Ces surfaces solides polaires sont constituées le plus fréquemment de gel de silice, d'alumine ou de billes de verre poreuses. La chromatographie liquide-solide est indiquée, lorsque les groupes fonctionnels des composants à analyser diffèrent en polarité.

C'est un mode dont la prévisibilité est supérieure à la chromatographie liquide-liquide. La phase mobile est habituellement un solvant relativement non polaire. Quelquefois, il est préférable d'utiliser une phase mobile polaire, et dans ce cas, la phase stationnaire peu polaire sera constituée de particules de silice, greffée avec des groupes fonctionnels. Dans ce cas, on parle de chromatographie d'adsorption en phase inverse (figure 2-2).

### II-1.1.2 Chromatographie de perméation sur gel (GPC)

La chromatographie par perméation sur gel est un phénomène physique différenciant les molécules en fonction de leur taille en solution. La séparation par taille a lieu à travers un gel poreux compatible avec le solvant mobile. Les molécules qui sont plus grandes que les pores du gel formant la phase stationnaire ne sont pas retenues par le système et seront de ce fait éluées par le front de solvant. Les molécules plus petites que les pores les plus fins entreront dans tous les pores, et de ce fait parcourront un chemin extrêmement sinueux, c'est-à-dire long, donc leur temps de rétention sera plus grand. Les molécules dont les tailles en solution se situent entre ces deux extrêmes se sépareront à une certaine vitesse en fonction de leur taille selon que celles-ci se rapprochent de l'une ou l'autre de ces extrêmes. En chromatographie par perméation de gel vraie, il n'y a pas d'affinité de l'échantillon pour le gel. Donc la quantité maximum de solvant nécessaire pour éluer totalement l'échantillon est égale au volume de solvant contenu dans la colonne (figure 3)



**Figure 3:** Chromatographie par perméation sur gel ou GPC

## II-1.2 Séparation de résines

G.L. HAGNAUER <sup>(7)</sup> utilise la GPC et la HPLC pour étudier des résines époxydes commerciales (figure 4).

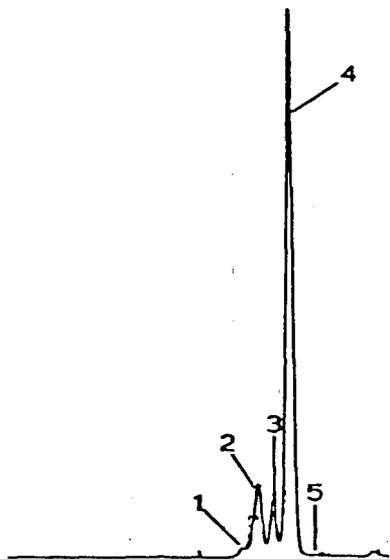


Figure 4: Chromatogramme GPC de la résine EPON 828  
4 colonnes  $\mu$ Styragel (120cm \* 7,8mm) de porosité 1000, 500, 200 et 100Å.  
2ml/mn, THF, 10 $\mu$ l, détecteur UV 254nm.

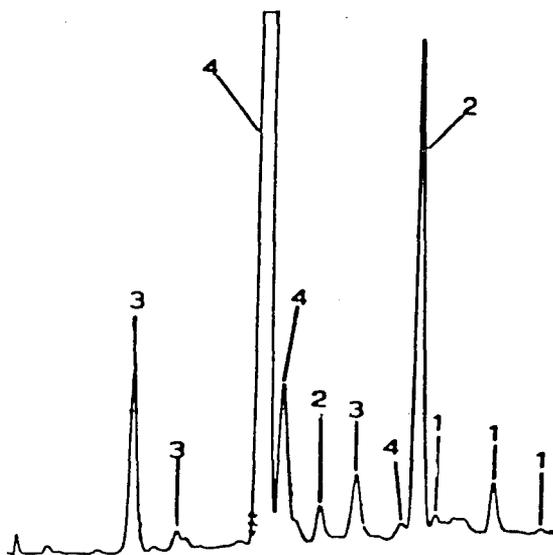


Figure 5: Chromatogramme HPLC de la résine EPON 828  
Colonne BONDAPAK C-18 (30cm \* 3.9mm)  
Elution: gradient linéaire sur 30mn 60% THF / H<sub>2</sub>O 40% à 100% THF, 2ml/mn  
Détection UV à 280nm

HAGNAUER suggère que les pics numérotés de 1 à 5 représentent:

- 1) HPM du DGEBA (tri, tétramères)
- 2) Di-mères p-p et o-p DGEBA
- 3) Dihydroxy DGEBA
- 4) p-p et o-p DGEBA
- 5) Impuretés solvant

Ces 5 fractions ont été récupérées et injectées sur une colonne HPLC. L'auteur attribue les pics d'éluion d'après son expérience et en les comparant à des chromatogrammes de substances pures: il sait qu'il a affaire à une résine synthétisée à partir du Bisphénol A et d'épichlorohydrine.

Comme on peut le constater sur les figures 4 et 5, la HPLC fait beaucoup plus ressortir la différence de composition chimique que la GPC. C'est également le cas pour d'autres résines.

Ainsi C. KUO <sup>(9)</sup> trouve également une meilleure résolution en utilisant des colonnes HPLC pour des résines polyester. (figures 6 et 7)

D.J. CRABTREE et son équipe <sup>(10)</sup> utilise la GPC et la HPLC pour étudier des résines époxydes mélangées à un durcisseur (figure 8).

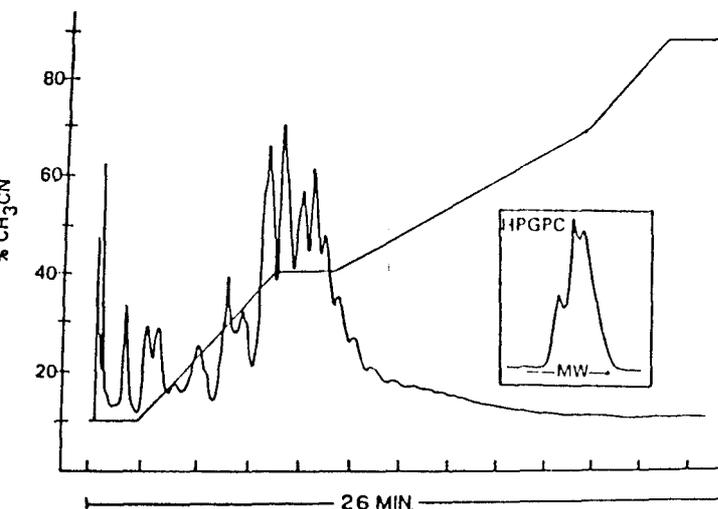


Figure 6: Chromatogrammes HPGPC et HPLC d'une résine polyester de faible masse.

**HPGPC:** Colonnes VARIAN MICROPAC TSK 2000H et 3000H, T=40°C, 1ml/mn, THF

**HPLC:** Colonne VARIAN MCH-10

La courbe de gradient utilisée est donnée sur le chromatogramme:

départ 10% CH<sub>3</sub>CN/90%H<sub>2</sub>O, 2ml/mn, UV220nm

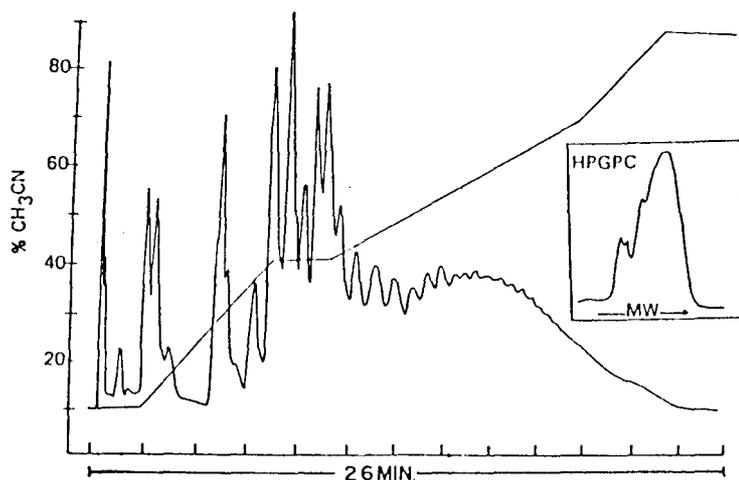


Figure 7: Chromatogrammes HPGPC et HPLC d'une résine polyester de masses élevées réalisés dans les mêmes conditions opératoires (figure 6).

### II-1.3 Détection:

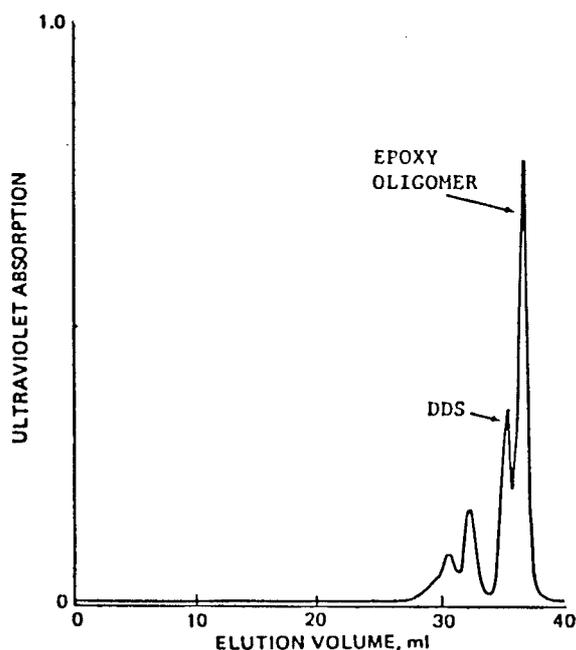
Contrairement à la chromatographie en phase gazeuse, il n'existe pas de détecteur universel pour les chromatographes liquides<sup>(1)</sup>. On distingue deux grandes familles <sup>(11)</sup>:

- ceux qui détectent les variations physiques du solvant éluant
- ceux qui détectent la présence du soluté d'après certaines de ces propriétés physico-chimiques

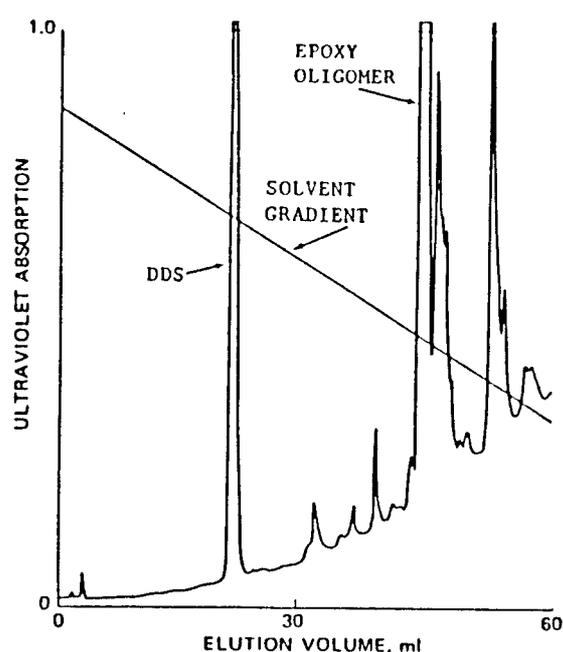
Dans la première catégorie, on trouve les appareils sensibles au changement de l'indice de réfraction (R.I.), de la conductivité et de la constante diélectrique. Pratiquement seuls les détecteurs RI sont utilisés en LC et encore ne peuvent-ils être utilisés en HPLC lorsqu'on emploie un programme d'élution en gradient, car la composition du solvant change sans cesse <sup>(12)</sup>.

Dans la seconde, on trouve des détecteurs d'absorption UV, de fluorescence, de radioactivité <sup>(13,14)</sup> et plus récemment de diffusion de la lumière <sup>(15)</sup>. Dans plus de 80% des cas <sup>(1)</sup>, on utilise la détection par UV en opérant avec des solvants absorbant peu aux longueurs d'onde de 200 à 300nm (THF, acétonitrile, H<sub>2</sub>O, chloroforme...). Mais si l'un des constituants ne devait pas contenir de groupements fonctionnels absorbant en UV ou à la longueur d'onde utilisée, il ne serait pas détecté. Concernant les résines époxydes, de nombreuses études <sup>(16, 17)</sup> montrent que, suivant les types, il faut employer des longueurs d'onde différentes:

- 254 nm :TGMDA
- 230 et 280 nm :ECN
- 280 nm :DDS



**GPC:** 5 colonnes en séries: 1000 / 500 / 500 / 100 / 100Å STYRAGEL, 1ml/mn, THF.



**HPLC:** Colonne BONDAPAK C-18/ CORASIL  
Gradient: [10% THF / 90% H<sub>2</sub>O] ----> [100% THF] en 60mn, 2ml/mn

**Figure 8:** Chromatogrammes GPC et HPLC: Epoxyde MY 720 (TGMDA) et durcisseur DDS.

## II-1.4 Applications particulières

### II-1.4.1 Calcul des masses molaires en GPC

Pour calculer la masse moyenne d'un échantillon, il faut étalonner l'appareil de GPC avec des masses étalons, et chaque laboratoire ne dispose en général qu'une seule variété chimique de ces étalons (souvent du polystyrène). Or, en solution le volume d'une molécule de polystyrène ne sera pas le même que celui d'une molécule de polyester de masse égale. S. MORI et son équipe<sup>(19)</sup> ont établi les courbes d'étalonnage dans des conditions expérimentales identiques pour les composés suivants:

- polystyrène (PS)
- n hydrocarbures
- résine époxyde
- p-crésol NOVOLAC
- oligoéthylène glycol

Ainsi il a pu établir des équations de conversion qui, dans le chloroforme ou le THF, permettent de donner la masse exacte d'une des résines étudiées à partir des masses étalons de PS (tableau 1).

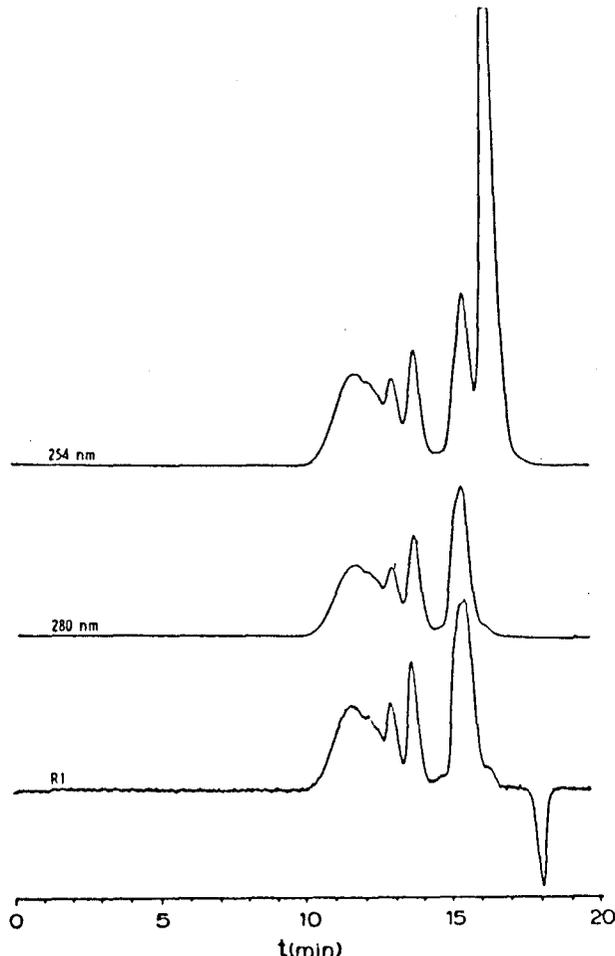
Eluants	Chloroforme	THF
n-hydrocarbures	$M = 3,07 M_S^{0,76}$	$M = 2,45 M_S^{0,779}$
	$170 < M < 510$	
PCR Novolac	$M = 5,47 M_S^{0,747}$	$M = 0,362 M_S^{1,122}$
	$345 < M < 830$	$105 < M < 830$
PEG	$M = 0,506 M_S^{1,004}$	$M = 0,967 M_S^{0,945}$
	$195 < M < 3400$	
résines époxydes	$M = 0,70 M_S^{1,001}$	$M = 4,50 M_S^{0,748}$
	$340 < M < 1760$	

**Tableau 1:** Tableau de conversion des masses équivalentes PS, dans le THF et le chloroforme.

M: masse molaire corrigée des oligomères

$M_S$ : masse molaire des étalons polystyrènes

Les chromatographies liquides GPC et HPLC permettent donc une séparation et une détection des constituants d'une résine inconnue, soluble dans l'eau ou un solvant organique. L'attribution des pics dans les études précitées se fait de manière empirique par analogie avec des résines connues.



**Figure 9:** Chromatogrammes GPC d'une résine époxyde commerciale. Comparaison entre les détections RI et UV à des longueurs d'onde différentes. Colonnes  $\mu$ Styragel 1000/ 500/ 100/ 100Å, THF; 1ml/mn.

Ceci suppose la connaissance d'un minimum d'informations au départ.

Mais si l'on ne dispose pas de ce minimum, il faut rajouter à ces techniques de séparation d'autres, permettant l'identification des pics d'éluion.

#### *1-1.4.2 Contrôle de la qualité des résines*

G.L. HAGNAUER et son équipe <sup>(6)</sup> utilise la chromatographie liquide pour essayer de définir des paramètres d'acceptation d'une résine époxyde avant son usage dans l'aéronautique. Les principaux constituants TGDMA, DICY et DIURON (accélérateur) furent identifiés, après fractionnement, par IR.

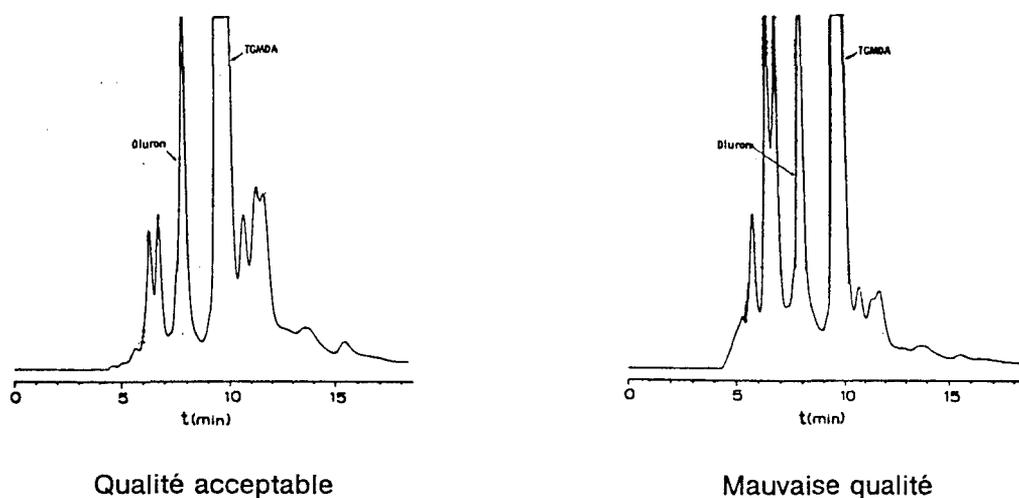
Au cours des contrôles de résistance mécanique, des différences sont apparues selon l'âge ou le numéro de lot de la résine. L'auteur eût l'idée de comparer les chromatogrammes HPLC de ces différents lots (figure 10).

Il note de nombreuses différences:

- 2% de résine gélifiée et 31% de TGMDA dans le lot non conforme contre pas de gel et 51% de TGMDA (figure 10).

- les pics à 5.3, 5.8, 6.4, et 6.8mn sont plus larges dans le cas de la résine non conforme et attribués à la réaction des oligomères de TGMDA avec le durcisseur DICY.

Grâce à ces constatations, il a pu établir un cahier des charges et des valeurs limites d'acceptation des lots d'époxyde. Mais il n'a pas pu relier directement ces résultats avec leurs défauts mécaniques.



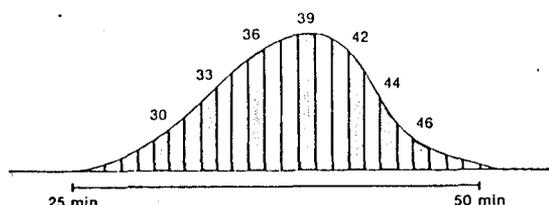
**Figure 10:** Chromatogrammes HPLC de 2 résines, l'une de qualité acceptable, l'autre non. Colonne  $\mu$ Bondapak C-18, mode d'élution isocratique, 40% H<sub>2</sub>O / 60% CH<sub>3</sub>CN, UV 254nm

## II-2 IDENTIFICATION DES CONSTITUANTS D'UNE RESINE

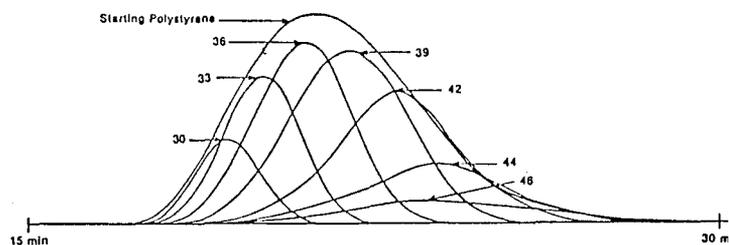
### II-2.1 Fractionnement

Avant d'envisager l'identification d'un produit par quelque méthode que ce soit, il faut isoler ce produit aussi pur que possible. Chaque constituant de la résine inconnue à analyser doit donc être séparé et recueilli en quantité suffisante.

Les quantités à recueillir étant de l'ordre de plusieurs dizaines de mg, il n'est plus envisageable d'utiliser des colonnes analytiques. Il convient de se servir de colonnes préparatrices (figures 11 et 12), aussi bien en GPC, qu'en HPLC <sup>(19)</sup>.

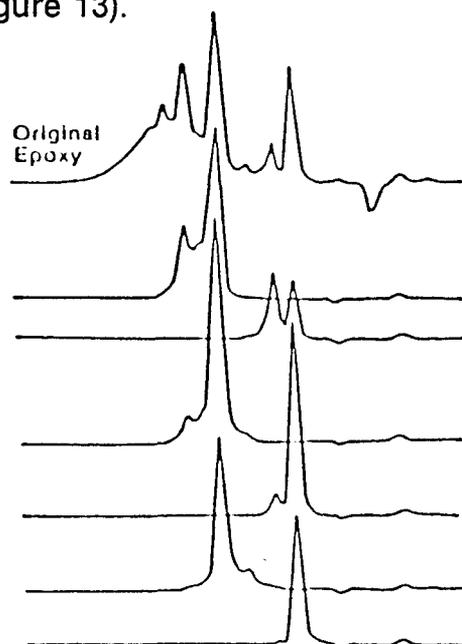


**Figure 11:** Chromatogramme GPC d'un échantillon de 400mg de PS (20ml à 2%)  
Colonne STYRAGEL  $10^5$  Å (57mm I.D. x 4ft), THF, 50ml/mn, RI (R403), 64X



**Figure 12:** Chromatogrammes GPC analytiques des fractions de PS obtenues en 11.  
Colonnes:  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$  Å, THF, 1ml/mn, RI

J.L. EKMANIS utilise des colonnes GPC STYRAGEL de 122cm et 57mm de diamètre, de  $10^3$  et  $10^5$  Å pour fractionner un échantillon de PS. Il peut injecter en même temps jusqu'à 1g de produit. Après collecte des fractions, il vérifie son travail en GPC analytique (figure 13).



**Figure 13:** Chromatogrammes en GPC analytique avant et après fractionnement d'une résine époxyde. Colonnes ULTRASTYRAGEL  $10^3$  et 500 Å THF, 1ml/mn, injection: 100 $\mu$ l, Détecteur: RI

L'auteur arrive également en utilisant les mêmes colonnes à fractionner des résines époxydes.

## II-2.2 Identification par spectroscopie

### II-2.2.1 Infra-Rouge (IR)

R.O. ALLEN et son équipe <sup>(20)</sup> ont caractérisé par infra-rouge des résines époxydes ainsi que leurs durcisseurs (figure 14). Tous ces spectres IR consignés dans des banques de données permettent, par comparaison avec ceux des fractions collectées, d'identifier leur structure chimique.

N.S. SCHNEIDER <sup>(21)</sup> ainsi que J.L. HAGNAUER <sup>(22)</sup> ont utilisé la spectroscopie IR à transformée de FOURIER pour identifier les constituants de résines époxydes après séparation par HPLC.

Parfois la seule identification par IR ne suffit pas ou les résultats demandent à être confirmés.

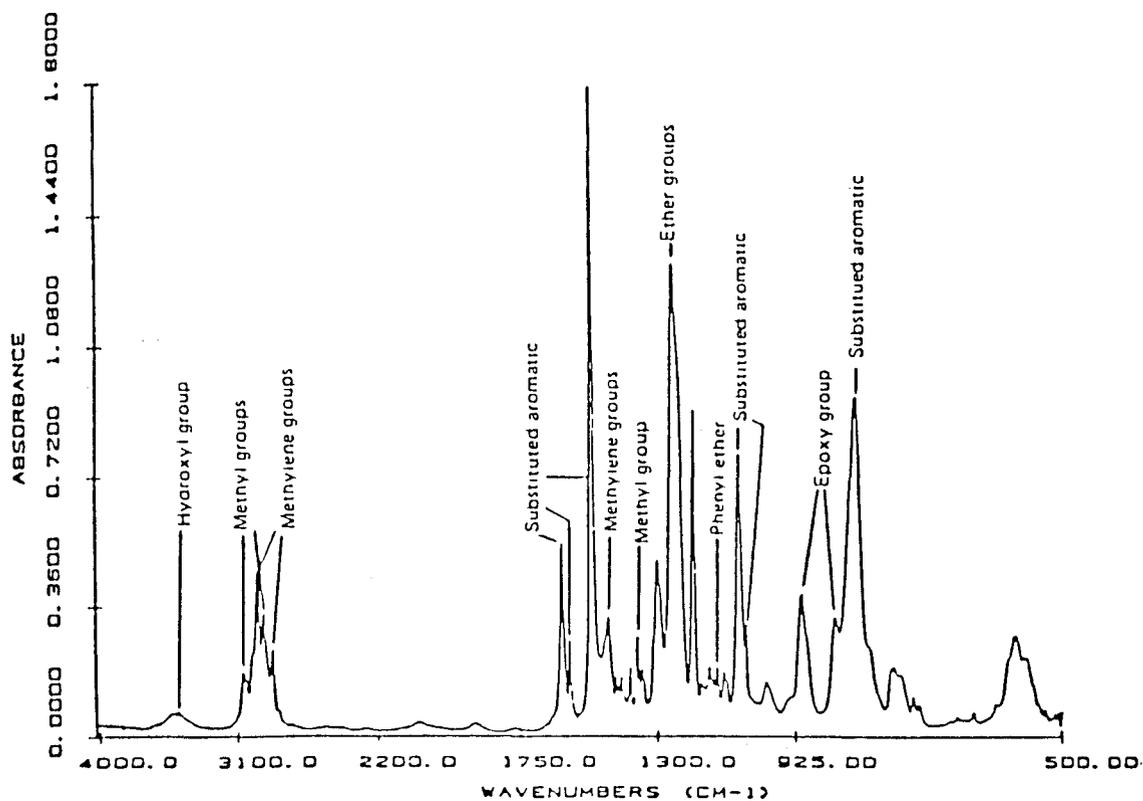


Figure 14: Assignation des bandes IR de la résine DGEBA

### II-2.2.2 Spectroscopie de Masse

Elle fractionne les molécules ionisées et permet, à partir de banques de données informatiques, d'identifier les échantillons.

### II.2.2.3 Résonance Magnétique Nucléaire du $^{13}\text{C}$ et $^1\text{H}$

Cette dernière technique spectroscopique est utilisée afin de confirmer une hypothèse établie à partir des résultats obtenus par les deux précédentes.

Comme on peut le constater, l'identification d'un composé par méthode spectroscopique, après séparation sur colonne GPC ou HPLC est une technique au point et qui donne de bons résultats. Cependant certains inconvénients subsistent:

1) L'identification des pics secondaires souvent indispensable à la compréhension des mécanismes de synthèse ou de dégradation est quasi impossible, faute de pouvoir disposer d'une quantité suffisante de produit à analyser après fractionnement.

2) La méthode est coûteuse en temps

3) Les rendements de fractionnement sont faibles

4) Il n'est pas toujours possible, au départ, de posséder plusieurs centaines de mg de produit à analyser.

Aussi dans les quinze dernières années a-t-on essayé de coupler directement à la sortie des colonnes de séparation chromatographique GPC, HPLC ou GC des appareils d'identification par spectroscopie IR, RMN, SM ou AA.

## II-3 NOUVELLES TECHNOLOGIES

### II-3.1 Chromatographie gazeuse (GC) associée à la spectroscopie de masse (SM)

Ce fut le premier appareil diffusé sur le marché. En effet ces deux techniques se complètent assez bien <sup>(23)</sup>. La GC sépare des composants volatiles, ensuite ionisés pour être identifiés par SM.

Mais cette technique <sup>(24)</sup> présente des limites, notamment lorsqu'il s'agit d'étudier des éléments non volatiles ou polymérisés. Certains, néanmoins utilisent une technique légèrement modifiée (PGC Chromatographie gazeuse par pyrolyse) où le produit est étudié après pyrolyse <sup>(25, 26)</sup>.

### **II-3.2 Chromatographie liquide couplée à l'analyse infra-rouge**

La grande difficulté lors du couplage de ces deux techniques est l'élimination du solvant à la sortie du détecteur. Le solvant absorbe énormément dans la fenêtre de longueur d'onde IR considérée. La société PHILIPS <sup>(27)</sup> a breveté un certain nombre de procédés qui éliminent le solvant au fur et à mesure de l'analyse, même s'il s'agit d'eau. L'appareil qu'elle a mis au point permet sur un intervalle de 3 secondes de réaliser 8 spectres avec une résolution de  $4\text{cm}^{-1}$ . La limite de détection se situe autour de 100 nanogrammes. D'après l'auteur <sup>(27)</sup>, cet appareil permet l'identification de tous les polymères et additifs. La plupart des phases mobiles utilisées en GPC et HPLC sont compatibles avec le système d'évaporation. Les réelles difficultés résident dans le réglage de l'appareil et des températures d'évaporation des mélanges de solvants utilisés.

### **II-3.3 Chromatographie liquide HPLC couplée à la spectroscopie de masse**

Un montage expérimental de ce type a été réalisé et testé au LASIR de l'université de Lille. Les difficultés de mise en oeuvre sont nombreuses (interface entre les deux appareils...). Le montage permet néanmoins d'identifier des polymères de masse molaire de l'ordre de 2000g après séparation sur des colonnes adéquates.

### **II-4 CONCLUSION:**

Il faut cependant noter, qu'à l'heure actuelle, ces appareils restent très coûteux et sont de ce fait peu diffusés:

- PHILIPS en Hollande: LC-FTIR
- ELF Aquitaine à LACQ: LC-SM

L'accès à ces appareils est donc, soit réservé, soit trop coûteux. Nous aurons donc, pour l'analyse des cinq résines à étudier, recours à la méthode plus classique:

- 1) Séparation des résines par HPLC ou GPC
- 2) Elimination des solvants
- 3) Identification par spectroscopie IR, puis RMN <sup>13</sup>C et <sup>1</sup>H.
- 4) Analyse élémentaire

### III FRACTIONNEMENT DES ARGENTURES

#### III-1 SEPARATION DES GRAINS D'ARGENT DE LA RESINE

Les argentures commerciales sont principalement composées de:

- résine polymère assurant le rôle de liant
- solvant du polymère autorisé dans l'industrie, faiblement toxique par inhalation, à faible tension superficielle de vapeur et donc, température d'ébullition élevée
- grains d'argent finement divisés assurant la conduction électrique
- agents tensioactifs
- agents de thixotropie
- agents antioxydants
- diluant, durcisseur et accélérateur dans le cas des résines époxydes

La présence des grains d'argent rend tout fractionnement direct par GPC ou HPLC impossible. Dans un premier temps, il faut séparer la résine et les grains d'argent, puis se débarrasser du solvant majoritaire, en évitant de monter en température.

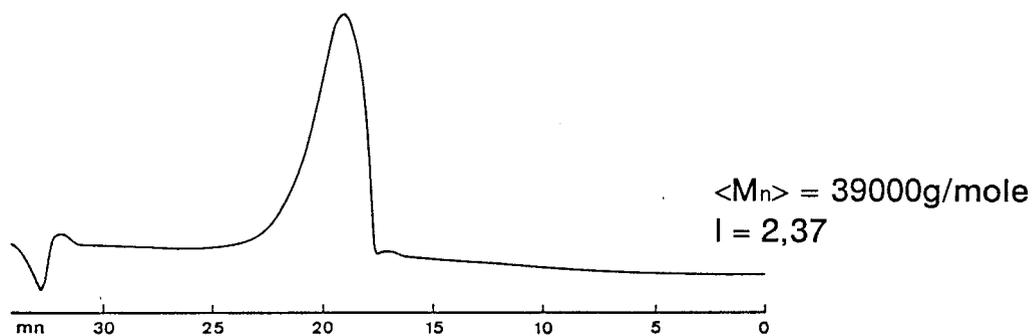
Le mode opératoire complet est décrit dans la partie expérimentale rejetée à la fin de ce mémoire.

#### III-2 ETUDE DES RESINES PAR GPC

Avant tout fractionnement, il faut déterminer le nombre d'éléments à séparer et les masses moyennes, afin de choisir la meilleure méthode de séparation. Tous les polymères extraits ont été analysés en GPC, afin de déterminer leurs masses moyennes et le nombre de constituants. Les masses moyennes sont données en équivalent polystyrène. Les résines de faibles masses sont encore analysées en chromatographie HPLC.

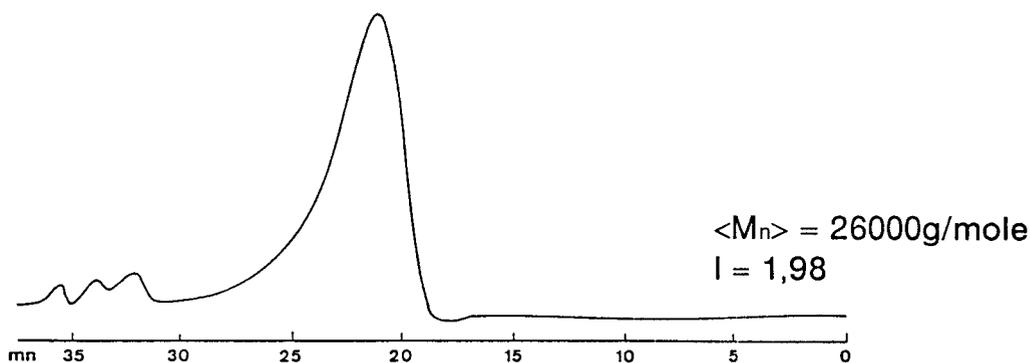
**N.B.:** La masse de la résine polyimide ABLEBOND n'a pas été déterminée, car l'appareil de mesure n'était pas étalonné dans le DMF.

### III-2.1 DUPONT



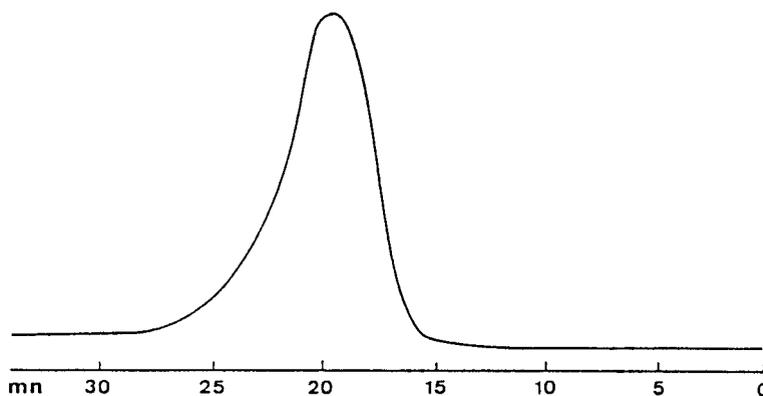
**Figure 15:** Chromatogramme GPC de la résine DUPONT  
 Colonnes: 500/10<sup>3</sup>/10<sup>4</sup> Å  
 Injection: 100 $\mu$ l à 1% en masse; Toluène 1ml/mn; RI

### III-2.2 J.MATTHEY



**Figure 16:** Chromatogramme GPC de la résine J.MATTHEY  
 Colonnes: 500/10<sup>3</sup>/10<sup>4</sup> Å  
 Injection 100 $\mu$ l à 1% en masse; Toluène 1ml/mn; RI

### III-2.3 ABLEBOND 2



**Figure 17:** Chromatogramme GPC de la résine ABLEBOND 2  
 Colonnes: 500/100/100/50 Å  
 Injection 40 $\mu$ l à 0.3% en masse; DMF 1ml/mn; UV 280nm

### III-2.4 AMICON

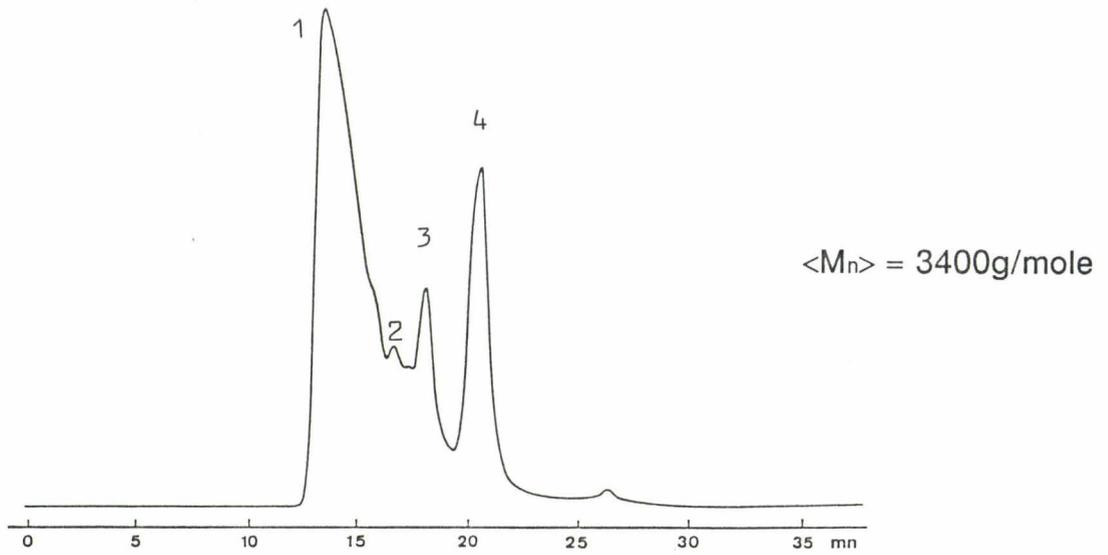


Figure 18: Chromatogramme GPC de la résine AMICON  
 Colonnes: 100/100/50 Å  
 Injection 100 $\mu$ l à 0.2% en masse; THF 1ml/mn; UV 230nm

### III-2.5 ABLEBOND 1

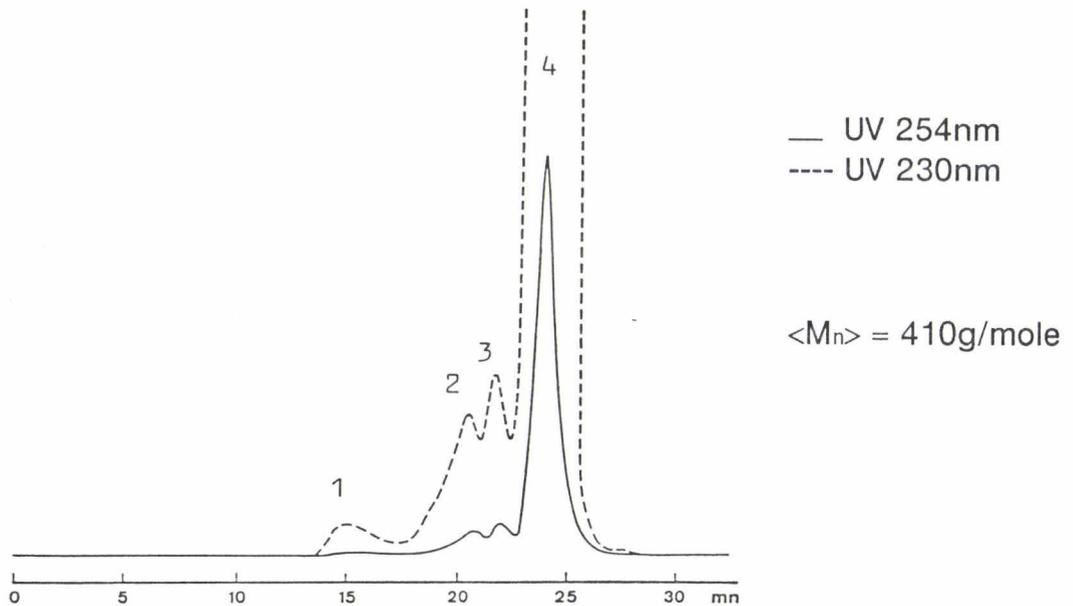


Figure 19: Chromatogramme GPC de la résine ABLEBOND 1  
 Colonnes 500/ 100/ 50Å  
 Injection 100 $\mu$ l à 0.2% en masse; THF 1ml/mn; UV 230nm

### **III-2.6 Résultats et discussion**

Dans le cas des trois premiers chromatogrammes, nous n'observons qu'un seul pic large, majoritaire. Les résines et ont des masses molaires élevées contrairement aux autres, qui ne sont pas polycondensées. Les résines et présentent 4 pics majoritaires et séparables avec les colonnes dont nous disposons.

### **III-3 ETUDE PAR HPLC**

Les résines de faible masse molaire ont pu être étudiées par HPLC. Cette technique chromatographique, offrant une meilleure résolution, fait apparaître un nombre de constituants bien plus important qu'en GPC.

#### **III-3 1 AMICON**

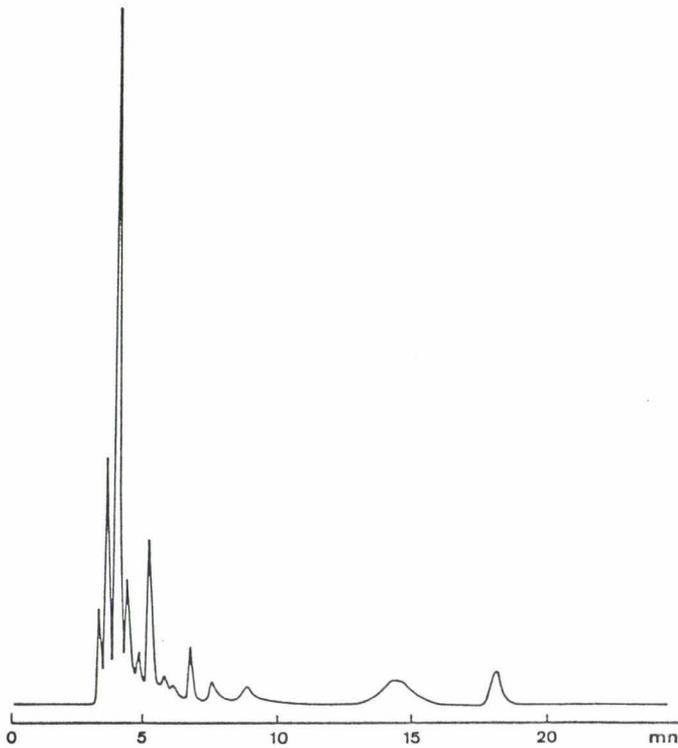
Le nombre de pics et donc de constituants à séparer est bien plus importants qu'en GPC, nous avons donc cherché à déterminer les meilleures conditions de fractionnement. La résine étant peu soluble dans un mélange eau/acétonitrile, nous avons essayé un mélange THF/eau (figure 20). Pour séparer suffisamment les pics les uns des autres, nous avons augmenté la polarité du mélange. Pour des solutions concentrées (5 à 10% en poids), non seulement l'étalement de la sortie des fractions dans le temps n'était pas suffisant, mais encore la résine précipitait et polluit les colonnes. Nous avons alors préféré séparer cette époxyde par GPC.

#### **III-3.2 ABLEBOND**

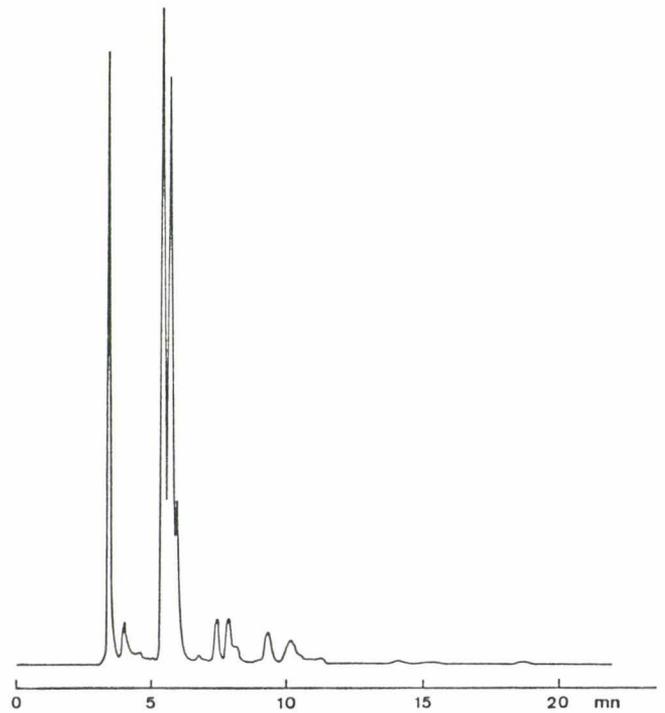
Nous pouvons observer 8 pics importants (figure 21). En augmentant la polarité du mélange on constate un étalement des pics dans le temps, mais la résine reste soluble. De plus, en réinjectant sur colonne HPLC les fractions pures obtenues par GPC, nous pouvons trouver une corrélation entre ces fractions et celles obtenues après passage sur colonne HPLC.

Fractions HPLC GPC	1	2	3	4	5	6	7	8
2							oui	oui
3					oui	oui		
4	oui	oui	oui	oui				

**Tableau 2:** Corrélation entre les fractions obtenues par GPC et HPLC  
La fraction 1 en GPC correspond à un pic en HPLC sortant à 2,7mn, très minoritaire



**Figure 20:** Chromatogramme HPLC de la résine AMICON  
Colonne Nucléosil C18 300Å 5 $\mu$   
THF 65/H<sub>2</sub>O 35; 1ml/mn; 5 $\mu$ l à 0.2% en masse; UV 230nm



**Figure 21:** Chromatogramme HPLC de la résine ABLEBOND 1  
Colonne Nucléosil C18 300Å 5u  
CH<sub>3</sub>CN 65/H<sub>2</sub>O 35; 1ml/mn; 5 $\mu$ l à 0.5% en masse; UV 230nm

### III-3.3 Conclusion

Suite aux résultats analytiques précédents, nous avons fractionné les résines de la manière suivante (cf paragraphe partie expérimentale):

<ul style="list-style-type: none"><li>- DUPONT</li><li>- ABLEBOND 2</li><li>- J.MATTHEY</li></ul>	<p><u>pas de fractionnement GPC ou HPLC</u>, isolation de la résine, des grains d'argent et du/des solvants</p>
<ul style="list-style-type: none"><li>- AMICON</li></ul>	<p><u>fractionnement par GPC</u>, après isolation de la résine, des grains d'argent et du/des solvants</p>
<ul style="list-style-type: none"><li>- ABLEBOND 1</li></ul>	<p><u>fractionnement par HPLC</u>, après isolation de la résine, des grains d'argent et du/des solvants</p>

## IV IDENTIFICATION DES FRACTIONS PAR DIFFERENTES TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES

### IV-1 DUPONT

#### IV-1.1 IR

Le spectre IR (figure 22) correspond à celui du polyméthacrylate de méthyle ou PMMA.

#### IV-1.2 RMN <sup>13</sup>C

Tous les pics (figure 23) ont pu être attribués. Les valeurs des déplacements chimiques sont données dans le tableau 3 et comparées à celles du PMMA <sup>(28)</sup>. Les numéros des carbones correspondent à ceux de la figure 24.

N° carbone	1	2	3	4	5
<i>DUPONT</i>	54.46	44.46	13.81	176.77	51.67
δ en ppm		44.83	16.48 18.66	177.93 177.68	
<i>PMMA</i> <sup>(28)</sup>	54.89	44.47	17.07(s)	175.84	50.93
δ en ppm		44.68	19.05(a)	76.72	

Tableau 3: Comparatif entre les déplacements chimiques des carbones du PMMA et de la résine DUPONT, dans CDCl<sub>3</sub>. Référence TMS.

Le PMMA, suivant son mode de synthèse se présentera plutôt sous les formes isotactique (i), syndiotactique (s) ou atactique (a).

#### IV-1.3 RMN du proton

Tous les pics (figure 25) ont pu être attribués. Les déplacements chimiques sont donnés dans le tableau 4 et comparés à ceux du PMMA<sup>(28)</sup>.

Protons	Ha(s)	Ha(a)	Hb(l)	Hb(a)	Hb(s)	Hd
<i>DUPONT</i>	1,74	1.81 à 2.1	1.15	0.95	0.78	3.53
δ en ppm						
<i>PMMA</i> <sup>(28)</sup>	1.7 à 1.90*	1.8 à 2.50*	0.8 à 1.7*			3.5 à 3.62*
δ en ppm						

Tableau 4: Comparatif entre les déplacements chimiques des protons du PMMA et de la résine DUPONT. \* selon la tacticité du polymère.

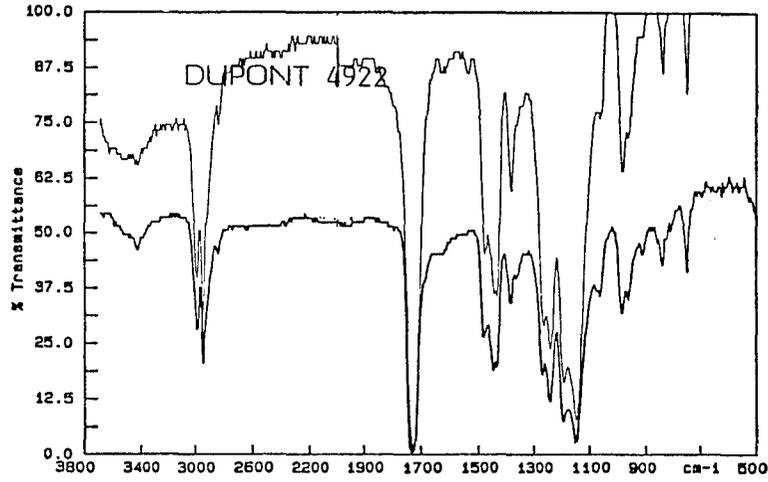


Figure 22: Spectre IR de la résine DUPONT et du PMMA.

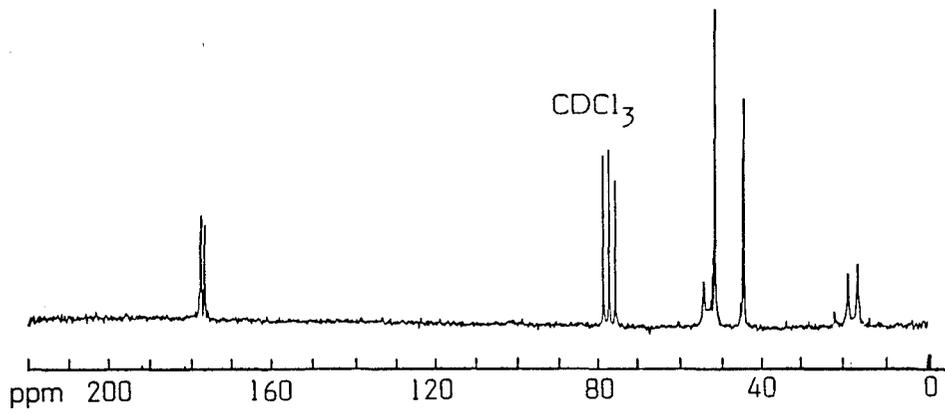


Figure 23: Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de la résine DUPONT dans  $\text{CDCl}_3$ , référence TMS.

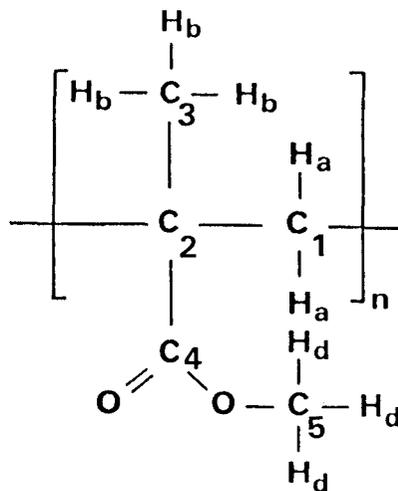
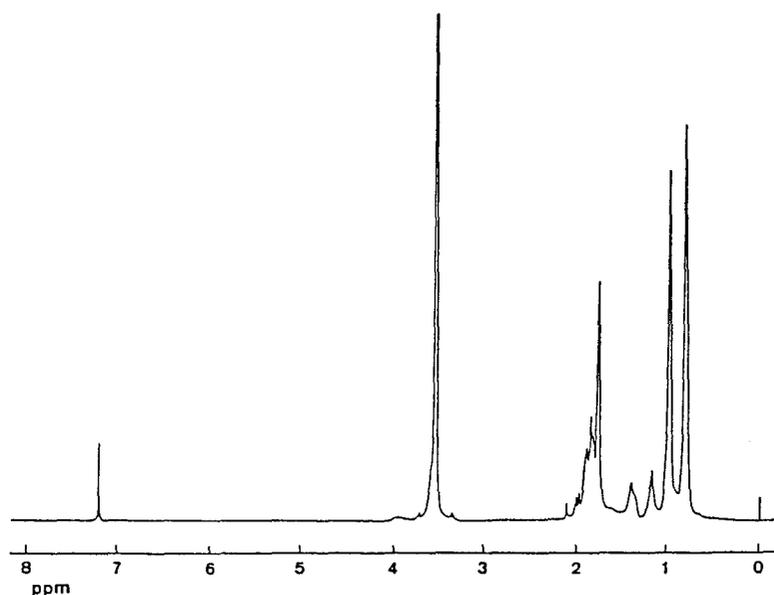


Figure 24: Formule développée de la molécule de PMMA.



**Figure 25:** Spectre RMN du proton de la résine DUPONT dans  $\text{CDCl}_3$ .  
Référence: TMS.

#### IV-1.4 Analyse élémentaire

Eléments	% massiques	
	PMMA	DUPONT
<b>C</b>	60	59.33
<b>H</b>	8	8.06
<b>O</b>	32	31.41
<b>N</b>	0	<0.10

**Tableau 5:** Comparatif entre les pourcentages théoriques du PMMA et expérimentaux de la résine DUPONT.

Les pourcentages expérimentaux sont tous comparables avec une marge d'erreur inférieure à 1%. Les traces d'azote sont dues à l'acide cyanhydrique ou à l'ammoniaque utilisé au cours du processus de synthèse du MMA.

#### IV-1.5 Conclusion

La base polymère de cette argentine est le PMMA. La voie de synthèse est probablement radicalaire, en effet la répartition des différentes tacticités montre que le processus de propagation répond à une loi de BERNOUILLI. D'autres espèces chimiques, à l'état de trace, sont probablement présentes, mais nous n'avons pu les mettre en évidence. Le solvant industriel de solubilisation est l'acétate de butyle.

## IV-2 J. MATTHEY

### IV-2.1 Etude Infra Rouge

Le spectre (figure 26) correspond à celui d'un polyester. Notons les pics d'absorption à:

- 1718 cm <sup>-1</sup>	-C=O ester
- 1267 et 1246 cm <sup>-1</sup>	-C-O ester
- 729 cm <sup>-1</sup>	benzène substitué

### IV-2.2 RMN <sup>13</sup>C (figure 27).

Par inversion des carbones secondaires sur le spectromètre nous notons la présence de trois carbones quaternaires et deux carbones secondaires (figure 27). La formule de ce polyester est donnée sur la figure 28 et l'attribution des pics dans le tableau 6.

Carbones	1, 1'	2	3	4	5, 5'	6, 6'	7	8, 8'
J. MATTHEY	165,37	35,35	21,95	130,29	129,54	133,91	128,74	70,03
δ en ppm					129,70	134,04		62,97

Tableau 6: Attribution des déplacements chimiques δ, par rapport au TMS, des carbones de la résine J. MATTHEY.

Les carbones -CH<sub>2</sub> devrait être équivalents, mais nous observons deux pics en RMN. Ils correspondent aux deux formes isomères possibles du polymère.

### IV-2.3 RMN du proton

Tous les pics du spectre (figure 29) ont pu être attribués aux protons de la molécule de la figure 28.

Type de proton	J.MATTHEY δ en ppm	δ calculés en ppm	multiplicité
- CH <sub>3</sub>	1.2 à 1.3	1.25	3
-O-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -O-	4.2 4.7	3.95	4
<b>protons benzéniques</b>	7.5 à 8.7	7 à 8.5	4

Tableau 7: Attribution des déplacements chimiques δ en ppm aux protons de la molécule du spectre de la figure 35.

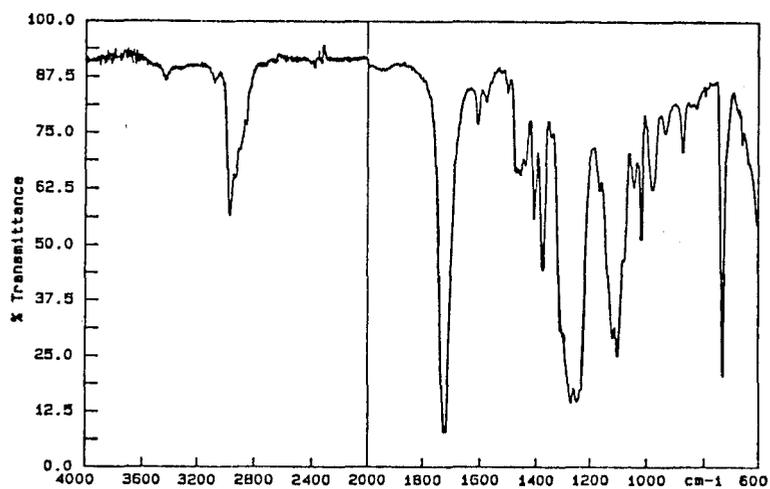


Figure 26: Spectre IR de la résine J. MATTHEY.

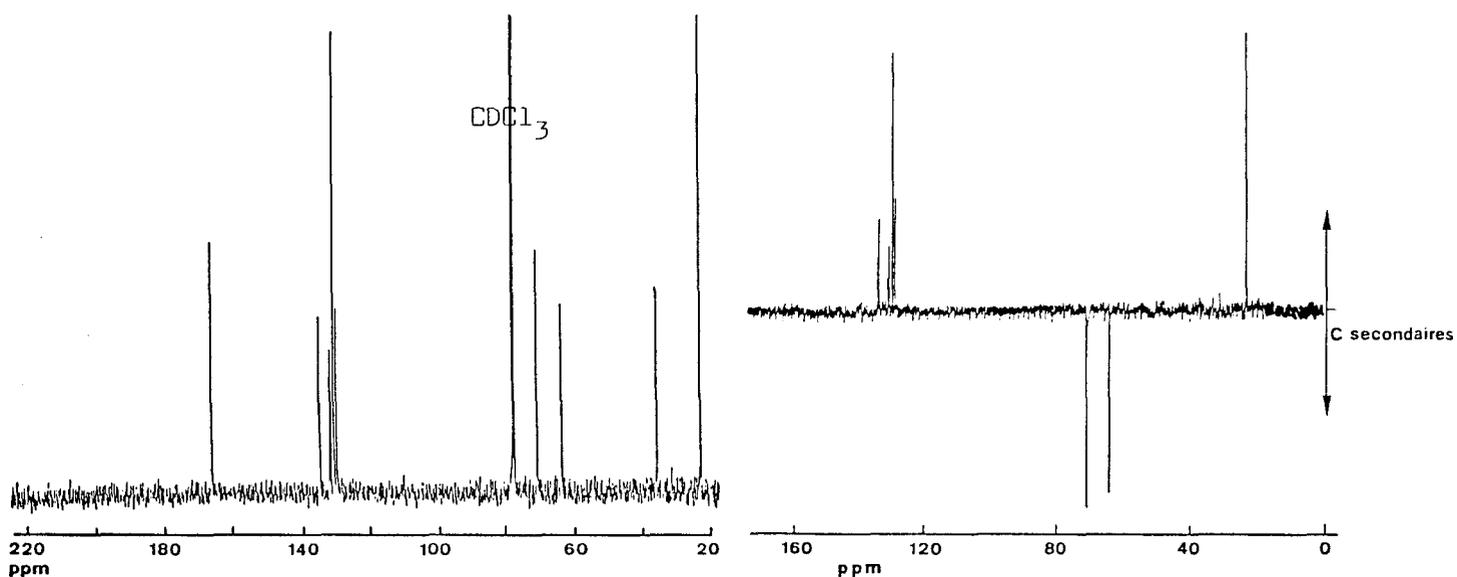


Figure 27: Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de la résine J. MATTHEY dans  $\text{CDCl}_3$ .  
Le second spectre correspond à une séquence spéciale permettant de différencier les carbones secondaires (bas), des primaires et tertiaires (haut).  
Référence TMS.

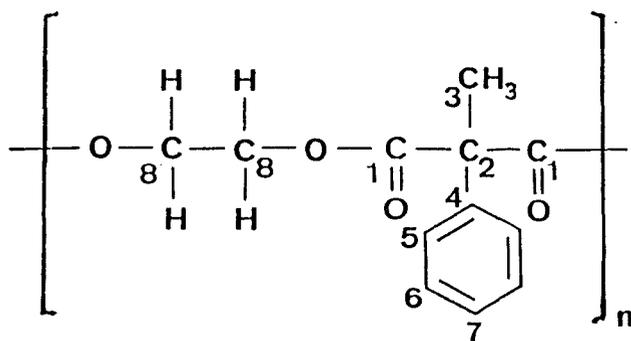


Figure 28: Formule développée de la molécule polyester.

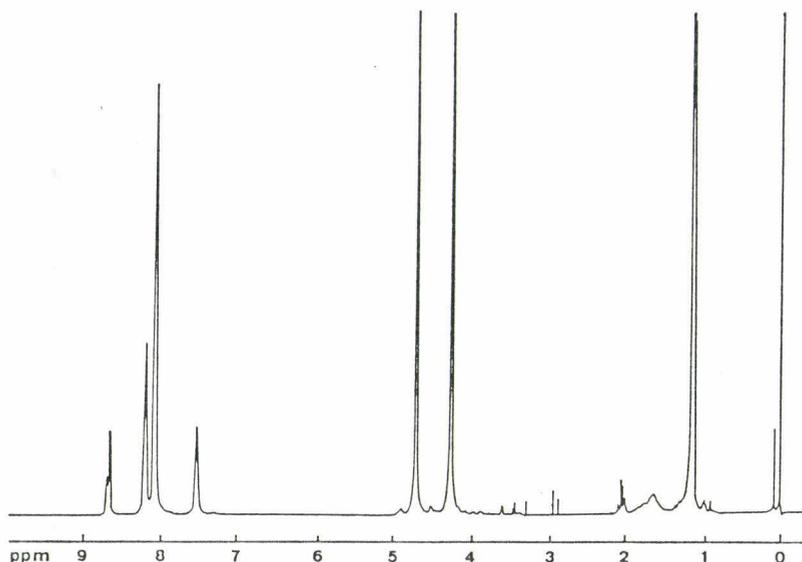


Figure 29: Spectre RMN du proton de la résine J. MATTHEY dans  $\text{CDCl}_3$ . Référence TMS.

Notons cependant que le déplacement chimique des protons secondaires, bien que en position  $\alpha$  d'un ester, est très important. La différence de déplacement chimique des deux pics à 4.2 et 4.7 ppm correspond aux formes isomères du polymère.

#### IV-2.4 Analyse élémentaire

Les pourcentages trouvés par analyse de la résine et ceux théoriques, de la molécule proposée, sont tout à fait comparables (tableau 8).

Eléments	% massiques		
	théoriques	J.MATTHEY	Erreur
C	65.45	63.88	2.45%
H	29.09	29.67	1.99%
O	5.45	5.49	0.72%

Tableau 8: Comparatif entre les résultats expérimentaux d'analyse élémentaire de la résine J. MATTHEY et ceux théoriques de la molécule supposée (figure 28).

#### IV-2.5 Conclusion

La base polymère de cette argentine est un polyester de l'éthylène glycol et de l'acide méthyl-2 phényl-2 propanedioïque, obtenu par polycondensation. Nous n'avons pu mettre en évidence aucun autre composant important. Le solvant industriel, utilisé pour sa solubilisation, est le 3-méthoxy butyl acétate.

### IV-3 ABLEBOND 1

Par HPLC, nous avons fractionné cette résine de type époxyde. Huit fractions furent collectées et analysées par RMN et IR. Dès les premières observations, nous avons constaté des similitudes entre les fractions 2 à 8 incluse. La fraction N°1, même après purification n'a pu être identifiée. L'analyse de la fraction N°2 est donnée avec tous les détails; celle des autres sera résumée dans le tableau 13.

#### IV-3.1 Fraction HPLC N°2

##### IV-3.1.1 Etude Infra Rouge (figure 32).

Fraction 2 (cm <sup>-1</sup> )	DGEBA <sup>(29)</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Attributions
1608m	1608m	$\nu$ (C=C) du phényle
1507i	1511i	$\nu$ (C=C) du phényle
1244i	1248i	$\nu$ (C-O) sur phényle
1347m	1347m	-C-H époxyde
908	916	pont époxyde
863	863	pont époxyde

Tableau 9: Attribution des fréquences de résonance en IR pour la fraction HPLC N°2 de la résine ABLEBOND 1 et comparaison avec celles du DGEBA (figure 39).

Notation: i = intense    m = moyen     $\nu$  = fréq. d'élongation

##### IV-3.1.2 Spectre RMN <sup>13</sup>C

L'attribution des pics de la fraction HPLC N°2 de la résine ABLEBOND 1, observés en RMN <sup>13</sup>C (figure 33), est faite dans le tableau 10.

Carbones	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fraction 2 $\delta$ en ppm	44,73	50,16	68,85	156,88	114,68	129,79	134,23	40,12	-
DGEBA <sup>(30)</sup> $\delta$ en ppm	44,09	50,15	69,30	156,70	114,63	127,81	143,66	41,69	31,01

Tableau 10: Attribution des pics observés en RMN <sup>13</sup>C de la fraction HPLC N°2 de la résine ABLEBOND 1. Les carbones notés de 1 à 8 de la fraction N°2 correspondent à la molécule de la figure 30a. Les carbones notés de 1 à 9 de la DGEBA correspondent à la molécule de la figure 30b.  $\delta$  en ppm par rapport au TMS.

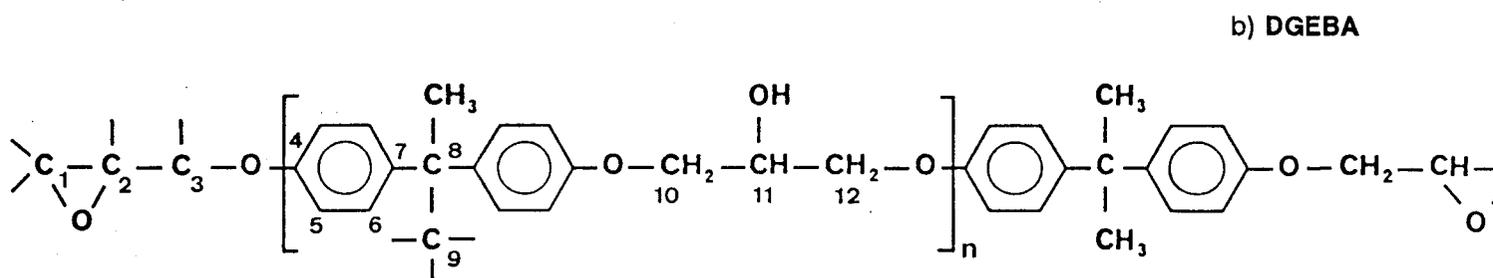
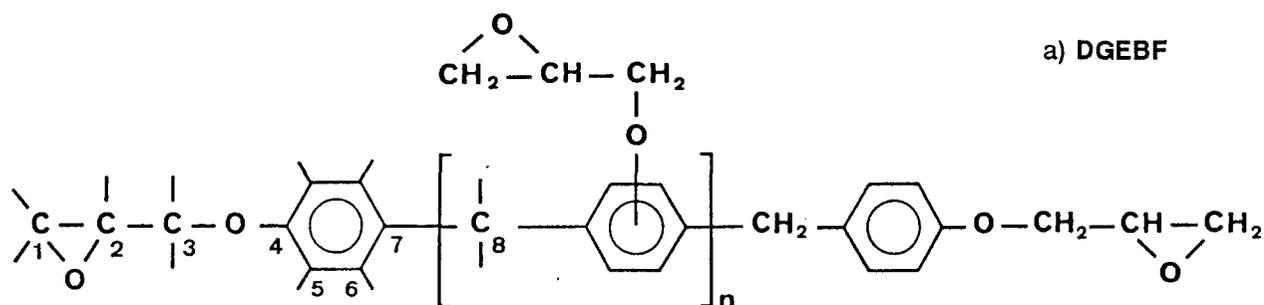


Figure 30: a) Formule développée de la molécule p-p' de DGEBF  
b) Formule développée de la molécule de DGEBA

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de la molécule de DGEBA est en effet très semblable à celui de la fraction HPLC N°2. Mais notre molécule ne présente pas de carbone  $-\text{CH}_3$ . La molécule que nous proposons est donc la DGEBF (figure 30a) et notre hypothèse est confirmée par l'étude du spectre RMN du proton.

#### IV-3.1.3 RMN du proton (figure 34).

L'attribution des pics est donnée dans le tableau 10 et facilitée par la comparaison avec des spectres de la littérature <sup>(31, 32)</sup>.

Hydrogènes	a	b	c	d	e	k	l	z
Fraction 2 $\delta$ en ppm	2,89	2,73	4,16	3,95	3,33	6,82	7,06	3,85

Tableau 11: Attribution des pics de la fraction HPLC N°2 de la résine ABLEBOND 1 en RMN du proton (figure 34). Référence au TMS.

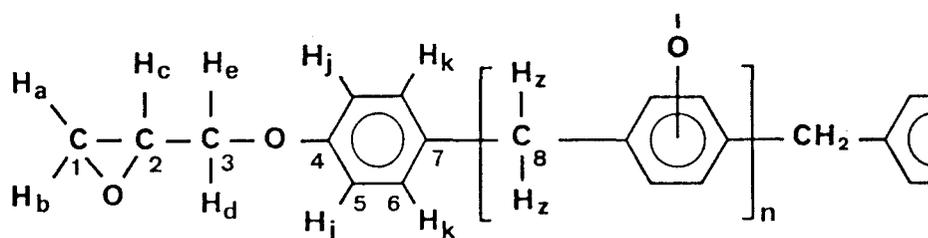


Figure 31: Formule chimique partielle de la molécule de DGEBF (figure 30a) avec identification des différents protons, notés comme dans le tableau 11.

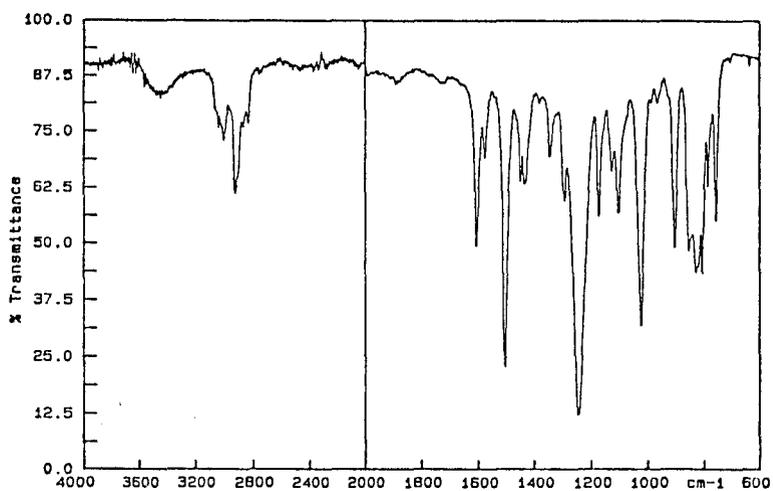


Figure 32: Spectre IR de la fraction 2 de la résine ABLEBOND 1.

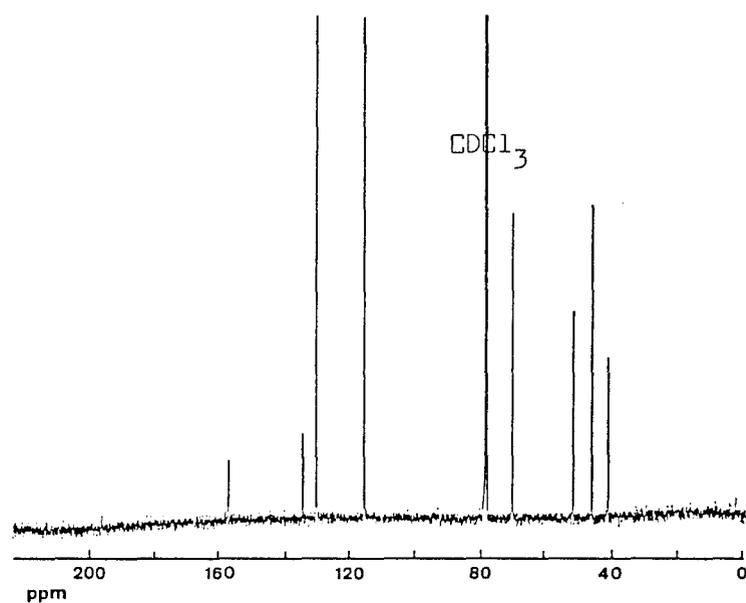


Figure 33: Spectre RMN <sup>13</sup>C de la fraction HPLC N°2 de la résine ABLEBOND 1 dans CDCl<sub>3</sub>. Référence TMS.

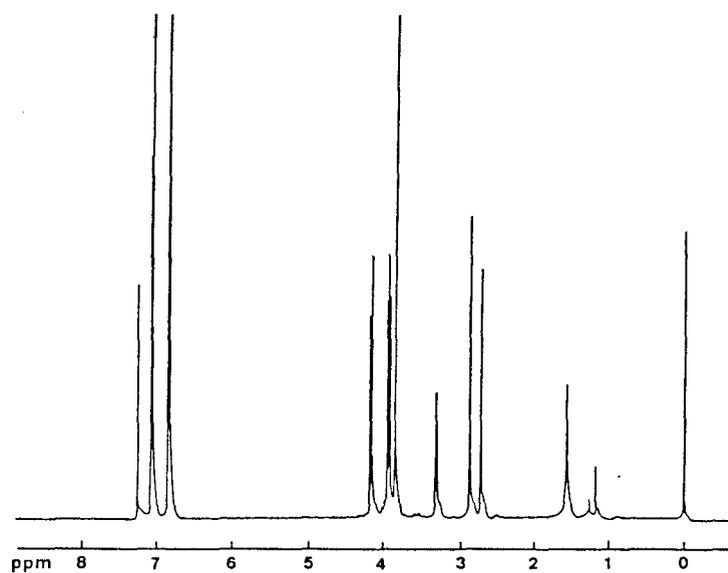


Figure 34: Spectre RMN du proton de la fraction HPLC N°2 de la résine ABLEBOND 1 dans CDCl<sub>3</sub>.

#### IV-3.1.4 Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire confirment ceux déjà obtenus par spectroscopie (tableau 12).

Eléments	% massiques		
	C	H	O
Fraction HPLC N°2	72,76	6,65	19,98
DGEBF $n=0$ <sup>(a)</sup>	73,07	6,41	20,51

**Tableau 12:** Analyse élémentaire de la fraction HPLC N°2 de la résine ABLEBOND 1 et comparaison avec les pourcentages théoriques du DGEBF.  
(a): % théoriques calculés pour le p-p' du DGEBF  $n=0$ .

#### IV-3.1.5 Conclusion

L'un des constituants de la résine époxyde ABLEBOND 1, présent majoritairement dans la fraction HPLC N°2, est la molécule p-p' du DGEBF, dont la formule est très proche de celle de la DGEBA, mais qui du fait de l'absence des groupements  $-CH_3$  présente une plus grande souplesse après réticulation.

#### IV-3.2 Autres fractions HPLC N° 3 à 8

Le mécanisme réactionnel simplifié de la synthèse de la résine époxyde du bisphénol F est résumé sur la figure 34. Le résultat est un mélange de trois isomères phénoliques o-o', o-p', p-p', qui après époxydation conduit à la DGEBF. La fraction N°2 représente l'isomère p-p' et  $n = \varepsilon$ , ( $\varepsilon < 1$ ) Toutes les fractions HPLC notées de 3 à 8 ne sont que des isomères ou multimères de la résine époxyde du bisphénol F. Les multimères ont été identifiés grâce à la GPC et les isomères par RMN  $^{13}C$ . Les résultats sont donnés dans le tableau 13 et ont été comparés à ceux de la littérature <sup>(33)</sup>.

Fractions							
Attribution	2	3	4	5	6	7	8
	$\delta$ en ppm	$\delta$ en ppm	$\delta$ en ppm	$\delta$ en ppm	$\delta$ en ppm	$\delta$ en ppm	$\delta$ en ppm
<b>-CH<sub>2</sub>-</b> o-o'			30,12		29,89 30,17 30,29		
<b>-CH<sub>2</sub>-</b> o-p'		35,15		35,31	34,98 35,21 35,27	35,21	35,20
<b>-CH<sub>2</sub>-</b> p-p'	40,12			40,15	40,20	40,12	40,12
<b>CH<sub>2</sub>-CH-</b> -O-	44,73	44,51 44,56 44,63	44,69	44,61 44,74	44,62 44,68 44,76	44,61 44,73	44,61 44,73
<b>CH<sub>2</sub>-CH-</b> -O-	50,16	50,10 50,15	68,89	50,19 50,24	50,20 50,24 50,50	50,17	50,23
<b>-CH<sub>2</sub>-O-</b> époxyde	68,85	68,76		68,83 68,98	68,76 68,85 68,97 69,07	68,65 68,84	68,64 68,83
<b>C<sub>5</sub></b> (figure 30) o-p'		111,51 111,62	111,60	111,83	111,49 111,68	111,32 111,66	111,19 111,67
<b>C<sub>ortho</sub></b>	114,68			114,46 114,62	114,45 114,60	114,42 114,59 114,67	114,42 114,58 114,68
<b>C<sub>para</sub></b>		121,05	121,01		120,94 121,08	121,04 121,14	120,94 121,14
<b>autres</b>		127,07 127,30	127,16	127,50	127,04 à 127,60	127,37 127,69	126,97 127,37 127,49
<b>C</b> aromatiques	129,79  134,23	128,94 à 131,13	129,63  130,73	129,27 à 131,04 133,79 134,05	128,97 à 131,43 133,33 à 134,49	129,30 à 130,87 134,23	129,37 à 130,39
<b>C-OH</b>					154,76 154,92		
<b>C(Φ)-O-</b>	156,88	156,39 156,80	156,49	156,69	156,20 156,69	156,78	156,75
Identification des fractions	p-p' DGEBF n=ε	o-p' DGEBF n=ε	o-o' DGEBF n=ε	DGEBF n>ε	DGEBF n>ε	DGEBF n>>ε	DGEBF n>>ε

**Tableau 13:** Tableau récapitulatif des déplacements chimiques  $\delta$  en ppm des pics des fractions HPLC (2 à 8) de la résine ABLEBOND 1 en RMN <sup>13</sup>C dans le CDCl<sub>3</sub>. Attribution des pics sur la molécule de DGEBF (figure 30). Identification des différentes fractions.

### IV-3.3 Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire (tableau 14) montrent la présence d'azote à hauteur de 1,33%, mais aussi, en très faible quantité, de bore et de fluor. Les pourcentages de carbone et d'hydrogène ne correspondent pas exactement à ceux d'une résine DGEBF ( $n=0$ ), car d'autres molécules sont également présentes (amines).

Eléments	% massiques							
	C	H	N	O	F	B ppm	Si	Cl ppm
ABLEBOND 1	70,84	7,23	1,33	19,08	0,20	400	0,47	1540
DGEBF $n=0$	73,07	6,41	0	20,51	0	0	0	0

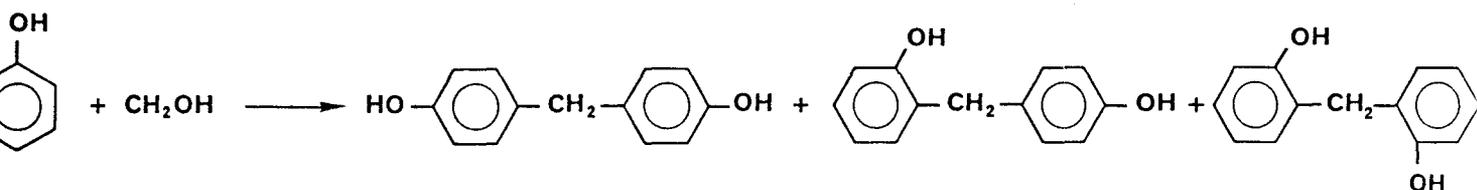
Tableau 14: Analyse élémentaire de la résine ABLEBOND 1 et comparaison avec les pourcentages théoriques obtenus pour la résine DGEBF ( $n=0$ ).

### IV-3.4 Conclusion

Le principal constituant de la résine ABLEBOND 1 est une résine époxyde: le di glycidyl éther du bisphénol F ou DGEBF. Comme le processus de synthèse conduit à trois isomères de position, nous les retrouvons dans les différentes fractions HPLC. La GPC nous apprend que la fraction majoritaire est d'ordre  $n=0$  ( $M_n = 365\text{g/mole}$ ), mais d'autres multimères sont également identifiables ( $n=1,2$ ). La masse moyenne en nombre (GPC) est de  $410\text{g/mole}$  ( $405\text{g/mole}$  en donnée corrigée <sup>(19)</sup>) et  $n$  de l'ordre de 0,60.

L'équivalent époxyde en masse (EEW) est de 158g, ce qui correspond à un indice époxyde de 6,32 et  $n$  moyen est égal à 0,78. Les résultats obtenus par deux voies différentes (GPC et RMN) sont comparables; les différences entre les  $n$  sont dues aux erreurs de détermination de la masse en GPC (présence d'autres espèces chimiques).

Cette résine est un adhésif dont la viscosité a été ajustée afin de pouvoir servir dans l'industrie électronique. La température de polymérisation préconisée par le fabricant ( $150^\circ\text{C}$ ) correspond bien aux systèmes autocatalysés des complexes du trifluorure de bore <sup>(36)</sup>. La présence d'azote dans le système correspond sans doute à une amine tertiaire, mais qui n'a pu être identifiée. Ces systèmes nécessitent une polymérisation longue à haute température, mais présentent l'avantage de posséder un temps de vie en pot très long <sup>(37)</sup>.



après époxydation des fonction -OH, par l'épichlorhydrine, en présence de soude, on obtient:

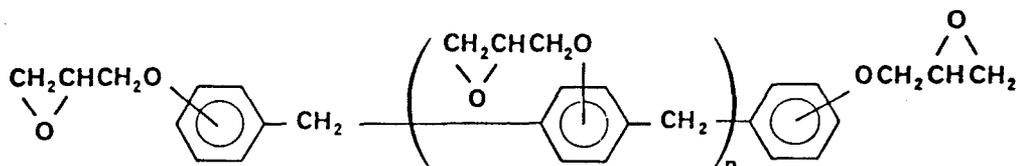


Figure 35: Schéma de synthèse de la molécule de DGEBA<sup>(37)</sup>.

#### IV-4 AMICON

La résine a été fractionnée par GPC en quatre. Toutes les fractions furent étudiées par RMN et IR. L'étude montre que les fractions 1, 2 et 3 sont identiques, seules leurs masses molaires sont différentes. Aussi nous ne présenteront que les analyses des fractions 1 et 4.

##### IV-4.1 Fraction GPC N°1

###### IV-4.1.1 Etude Infra-Rouge

Fraction GPC N°1 (cm <sup>-1</sup> )	DGEBA <sup>(29)</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Attributions
3060	3057	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub> époxyde
2872	2874	$\nu_s$ -CH <sub>3</sub>
1361	1363	$\delta_s$ -CH <sub>3</sub> géminés
1365	1361	$\delta_s$ -CH <sub>3</sub> géminés
1253	1248	$\nu$ (Φ-O)
917	916	cycle oxirane
861	863	cycle oxirane

Tableau 15: Attribution des fréquences de résonance en IR de la fraction GPC N°1 de la résine et comparaison avec le DGEBA.

$\nu$ : vibration d'élongation     $\delta$ : vibration de déformation  
 $s$ : symétrique     $as$ : asymétrique

Le spectre correspond à celui du Di Glycidyle Ether du Bisphénol A ou DGEBA (figure 37).

#### IV-4.1.2 Etude RMN <sup>13</sup>C

L'attribution des pics observés est faite dans le tableau 16.

Carbones	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10, 11, 12
<b>Fraction 1</b>	44,74	50,21	69,13	156,30	114,00	127,45	143,63	41,71	29,14	67,65
$\delta$ en ppm						127,75			30,33	67,92
<b>DGEBA</b> (30)	44,09	50,15	69,30	156,70	114,63	127,81	143,66	41,69	31,01	67
$\delta$ en ppm										à 69*

Tableau 16: Attribution des déplacements chimiques expérimentaux de la fraction GPC N°1 de la résine AMICON. Comparaison avec ceux de la molécule de DGEBA. Les déplacements  $\delta$  sont exprimés en ppm par rapport au TMS dans le CDCl<sub>3</sub>. \* selon la conformation.

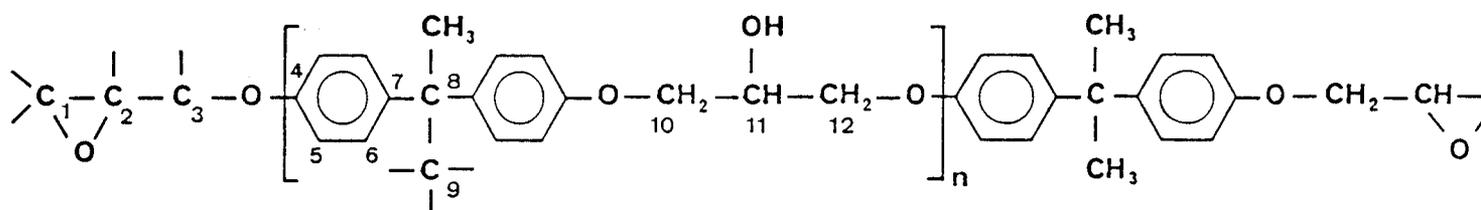


Figure 36: Formule développée de la molécule de DGEBA (n=0).

Les valeurs expérimentales sont comparées à celle de la molécule de DGEBA <sup>(30)</sup>. Les déplacements chimiques sont en tout point les mêmes. Notre hypothèse sera encore confirmée par l'étude du spectre RMN du proton.

#### IV-4.1.3 Etude RMN du proton

L'attribution de tous les pics n'a pu être possible, car des éléments minoritaires sont présents. Cependant il apparaît clairement que la molécule majoritairement présente est celle de DGEBA. L'attribution des pics expérimentaux observés, est faite dans le tableau 17. La désignation des protons se fait sur la molécule de DGEBA de la figure 40.

La présence plus nombreuse de protons du type c, d et e par rapport aux protons de type a et b montre que la molécule de DGEBA est un multimère.

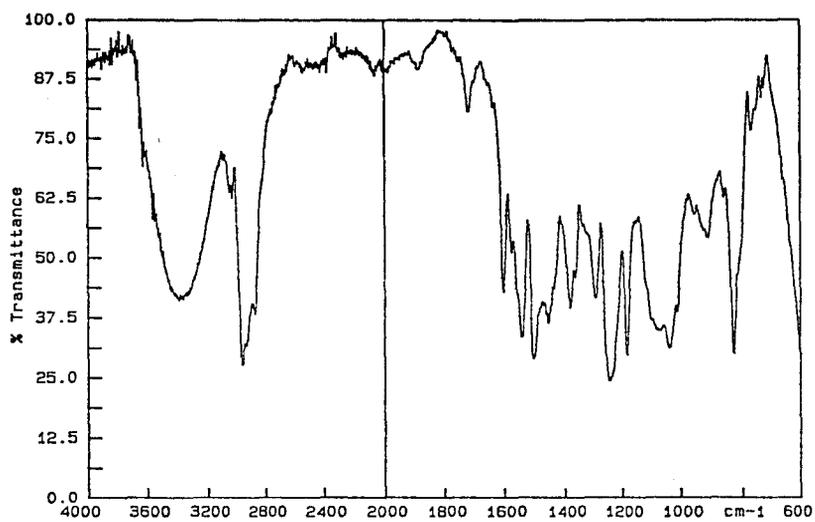


Figure 37: Spectre IR de la fraction GPC N°1 de la résine AMICON

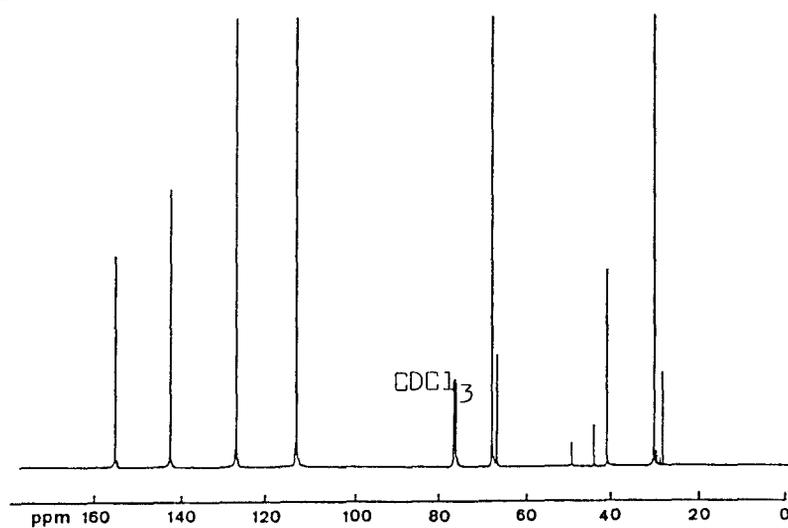


Figure 38: Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de la fraction GPC N°1 de la résine AMICON, dans  $\text{CDCl}_3$ .  
Référence au TMS.

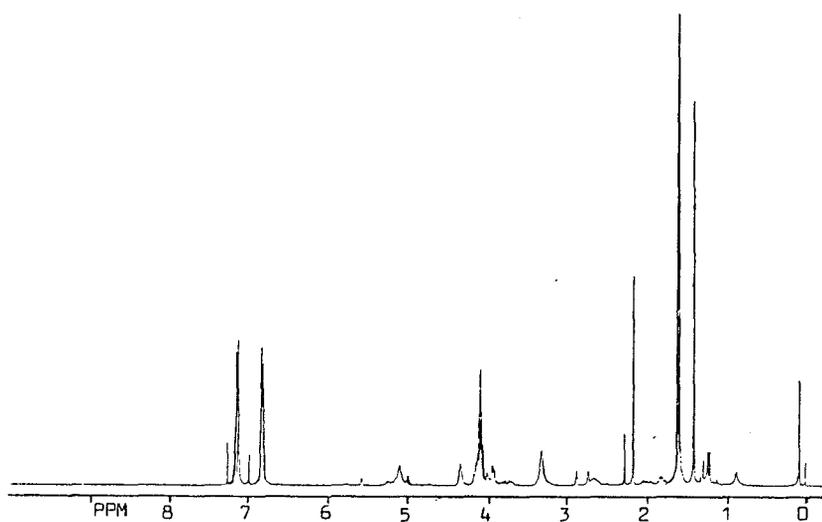
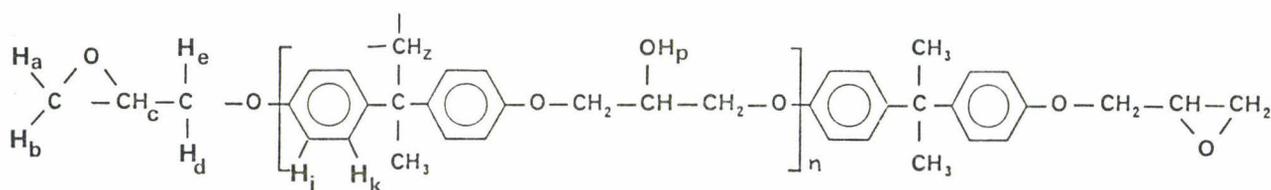


Figure 39: Spectre RMN du proton de la fraction GPC N°1 de la résine AMICON dans  $\text{CDCl}_3$ .

Lés résultats de la GPC ( $M_n = 3400\text{g/mole}$ ) confirme que  $n$  est proche de 8. Le rapport entre le nombre de protons de type  $-\text{CH}_3$  (z) et benzéniques (j,k) est de 9/12, il est égal au rapport théorique 6/8 de la molécule de DGEBA.

Hydrogènes	a	b	c	d	e	j	k	p	z
<b>Fraction 1</b>	2,77	2,63	4,26	3,88	3,27	7,01	6,70	4,00	1,36
$\delta$ en ppm	2,78	2,64	4,27	3,89		7,03	6,72	4,07	1,52
<b>Multiplicité</b>	1	1	1,5	1,5	2	6	6	6	9

**Tableau 17:** Attribution des pics observés en RMN du proton de la fraction GPC N°1 de la résine AMICON. Les protons désignés sont ceux de la molécule représentée sur la figure 40. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en ppm par rapport au TMS.



**Figure 40:** Formule développée de la molécule de DGEBA avec annotation des protons.

#### IV-4.1.4 Conclusion

La molécule présente très majoritairement dans les fractions GPC N°1, 2 et 3 de la résine AMICON est le Di Glycidyle Ether du Bisphénol A ou DGEBA.

La résine est très visqueuse à la température ambiante: les trois fractions représentent trois multimères du même polymère.

### IV-4.2 Fraction GPC N°4

#### IV-4.2.1 Etude Infra-Rouge

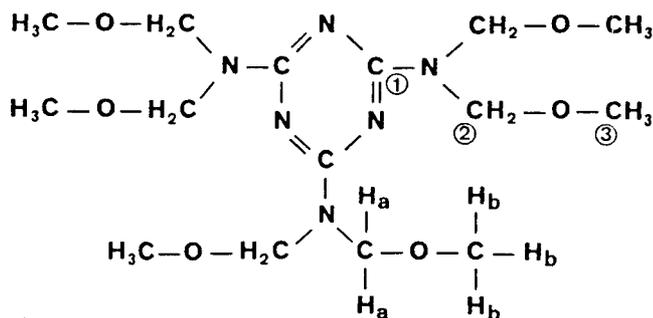
Le spectre correspond à celui d'une amine tertiaire: l'Héxa Méthoxy Méthyl Mélamine HMMM (figure 41) ou amine secondaire: la Tri méthoxy Méthyl Mélamine TMMM. L'intensité de la bande vers  $3350\text{ cm}^{-1}$  ne nous permet pas de les différencier.

#### IV-4.2.2 Etude RMN <sup>13</sup>C

L'attribution des pics observés en RMN <sup>13</sup>C est présentée dans le tableau 18. Les valeurs des déplacements chimiques sont comparées à celles des molécules de HMMM et TMMM <sup>(34,35)</sup>. Il apparaît alors que les deux molécules peuvent coexister dans le milieu.

Fraction 4 δ en ppm	Carbones HMMM	HMMM <sup>(34)</sup> δ en ppm	HMMM <sup>(35)</sup> δ en ppm	Carbones TMMM	TMMM <sup>(34)</sup> δ en ppm	TMMM <sup>(35)</sup> δ en ppm
166,54 166,65	1	167,2	165,8	1	166,7	166,6
77,31 78,03	2	77,1	76,8			
71,99 72,76 72,96				2	72,9	72,6
55,20 55,39 55,74	3	55,5	55,4	3	55,0	54,8

**Tableau 18:** Attribution des pics observés en RMN <sup>13</sup>C de la fraction GPC N°4 de la résine AMICON. Comparaison avec les déplacements chimiques de l'HMMM et du TMMM selon deux auteurs. δ en ppm par rapport au TMS.



**Figure 41:** Représentation schématique de la molécule d' Héxa Méthoxy Méthyl Mélamine.

#### IV-4.2.3 Etude RMN du proton

L'attribution des pics du spectre est faite dans le tableau 19. Dans le cas d'une molécule de mélamine substituée, on devrait observer le pic du proton -NH entre 7,2 et 7,4 ppm <sup>(35)</sup>, or aucun pic n'est visible au delà de 7,2 ppm.

Hydrogènes	Fraction 4	HMMM <sup>(35)</sup>
a	5,00 à 5,07	5,00
b	3,29	3,29

**Tableau 19:** Attribution des pics de la fraction GPC N°4 de la résine AMICON en RMN du proton et comparés à ceux de l'HMMM (figure 41). δ en ppm par rapport au TMS

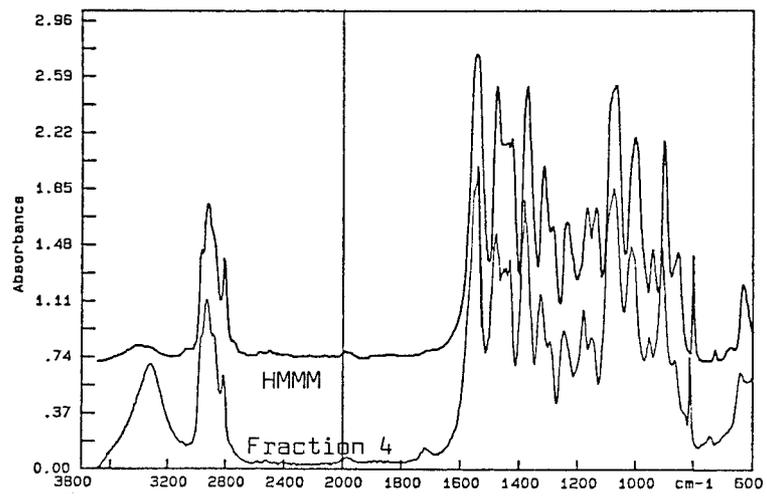


Figure 42: Spectre IR de la fraction GPC N°4 de la résine AMICON

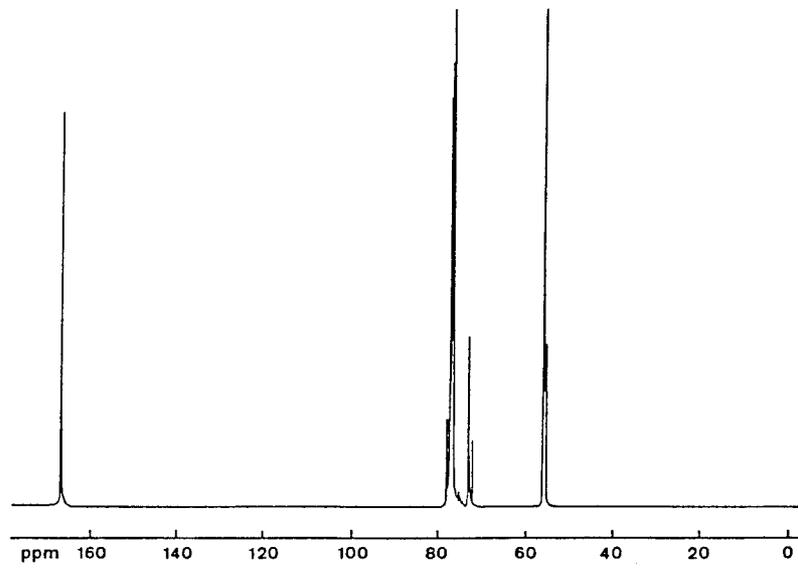


Figure 43: Spectre RMN <sup>13</sup>C de la fraction GPC N°4 de la résine AMICON dans CDCl<sub>3</sub>.

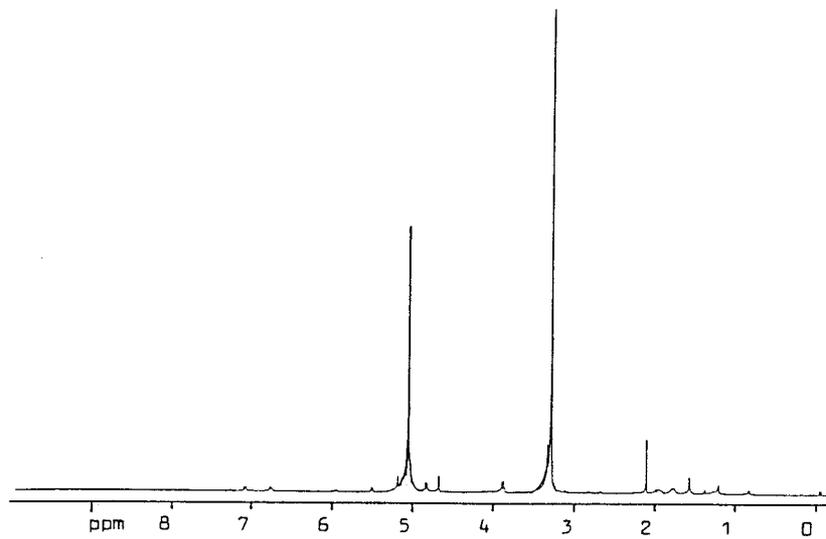


Figure 44: Spectre RMN du proton de la fraction GPC N°4 dans CDCl<sub>3</sub>.

#### IV-4.2.4 Conclusion

La molécule présente, très majoritairement, dans la fraction GPC N°4 de la résine AMICON est une amine tertiaire: l'héxa méthoxy méthyl mélamine ou HMMM (figure 41).

#### IV-4.3 Conclusion

La base polymère de l'argentine AMICON est une résine époxyde: le DGEBA. Sa polymérisation est assurée par une résine mélamine-formaldéhyde: l'héxa méthyl méthoxy mélamine ou HMMM. En effet ce type de durcisseur est employé très fréquemment surtout lorsque la masse de l'époxyde est élevée. Le nombre de motifs hydroxyles augmente alors, au détriment des motifs époxydes. L'HMMM réagit avec les groupements hydroxyles pour former un réseau réticulé selon le schéma de la figure 45.

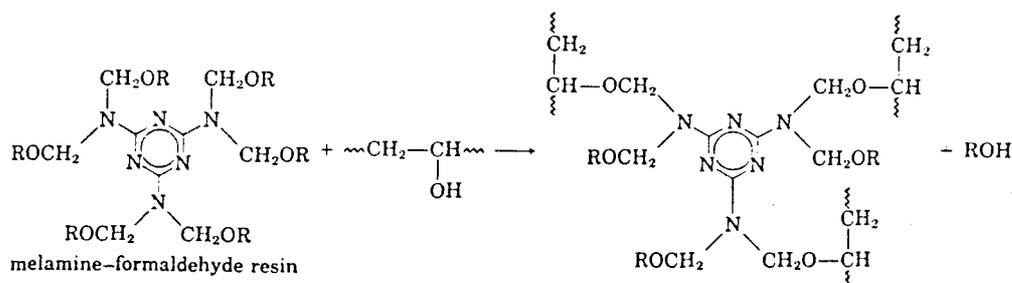


Figure 45: Schéma de réticulation d'une époxyde avec l'HMMM <sup>(37)</sup>. R = -CH<sub>3</sub>.

Le filmage de ce produit est rendu possible par l'ajout d'un solvant peu volatil et donc autorisé dans l'industrie:

- le 2-butoxy éthyl acétate de formule [CH<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>].

Son point d'ébullition est à 192°C. D'autres molécules sont également présentes dans le mélange, mais en quantité si faible que nous n'avons pu les identifier. La masse moyenne en nombre des trois fractions composant la résine époxyde, déduite de la GPC est: M<sub>n</sub> = 3400g/mole. La masse équivalente d'époxyde ou EEW est de 1984g, l'indice d'époxyde de 0,50 et n de l'ordre de 9,5 (8 en GPC), ce qui correspond sur le catalogue des résine époxydes EPIKOTE à la résine de référence 1007 <sup>(36)</sup>. Les valeurs de n, trouvé par deux voies différentes, (RMN et GPC) sont comparables.

La différence est justement due à ce que les masses en GPC sont données en masse équivalente PS (cf calculs dans la partie expérimentale). Les résines de ce type (EPIKOTE 1007) sont solides à la température ambiante et utilisées habituellement avec des résines d'urée ou de mélamine formol comme apprêt, vernis et couché pour emballages métalliques dans l'industrie<sup>(36)</sup>.

## IV-5 ABLEBOND 2

### IV-5.1 Etude Infra Rouge

L'étude infra rouge de cette résine a porté sur le spectre d'absorption avant et après cuisson. Les deux spectres sont reportés sur la figure 46 et nous avons attribué quelques fréquences dans le tableau 20.

Le spectre avant cuisson représente celui d'un acide polyamique, l'autre, après cuisson, le polyimide correspondant.

Fréquences d'absorption <sup>(38)</sup> (cm <sup>-1</sup> )		Attribution
Avant	Après Imidisation	
-	1773i	$\nu$ C=O imide
-	1725i	$\nu$ C=O imide
1716i	-	$\nu$ C=O acide
1660i	-	$\nu$ C=O amide
1428m	-	-C-O acide
-	1383	$\nu$ -C-N-C-
1240	-	$\delta$ N-H
-	1168	$\nu$ -C-N-C-

**Tableau 20:** Attribution des fréquences observées en IR pour la résine ABLEBOND 2 avant et après imidisation.

**Notation:** i = intense m = moyen  $\nu$  = fréq. d'élongation  $\delta$  = cisaillement

On note la disparition des pics d'absorption des liaisons C=O, acide et amide après chauffage et l'apparition des bandes C=O caractéristiques des imides à 1773 et 1725cm<sup>-1</sup>.

IV-5.2 RMN  $^{13}\text{C}$ .

Dégager des résultats de la RMN du proton a été assez difficile, car notre molécule était dissoute dans deux solvants différents (NMP et DMF deutéré). Nous ne pouvions évaporer tout la NMP sans provoquer l'imidisation et donc rendre la résine insoluble et il n'existe pas sur le marché, à notre connaissance, de NMP deutéré. Notre molécule est donc très minoritaire dans le milieu, lors de l'analyse RMN

L'attribution des pics est faite dans le tableau 21, les numéros des carbones correspondent à ceux de la figure 50. Les spectres sont réalisés avant imidisation en solution (figure 48) et après imidisation (250°C/ 2h) en RMN  $^{13}\text{C}$  du solide (figure 49). Les attributions sont faites en accord avec d'autres travaux (38, 39, 40, 41).

Déplacements chimiques en ppm <sup>(38, 39, 40, 41)</sup>													
N° carbones	1	2	3	4	5	6 7	8	9	10	11	12	13 14	C=O
<b>ABLEBOND 2</b> (avant cuisson)	132,03	120,07 120,69	127,42	151,78	155,94	128,59 128,64	155,94	161,86	120,51	118,64	151,78	29,57	166,52 <sup>a</sup> 178,05 <sup>b</sup>
<b>ABLEBOND 2</b> (après cuisson)	131,12	123,67	123,67	151,67	158,00	131,12						29,13	166,53

Tableau 21: Attribution aux carbones des figures 46a et 46b, des déplacements chimiques observés, en RMN  $^{13}\text{C}$  liquide et solide, de la résine ABLEBOND 2. Notons que les pics à 67,94 et 73,33ppm (74ppm en RMN du solide) n'ont pu être attribués.

(a) : imide (b) : acide

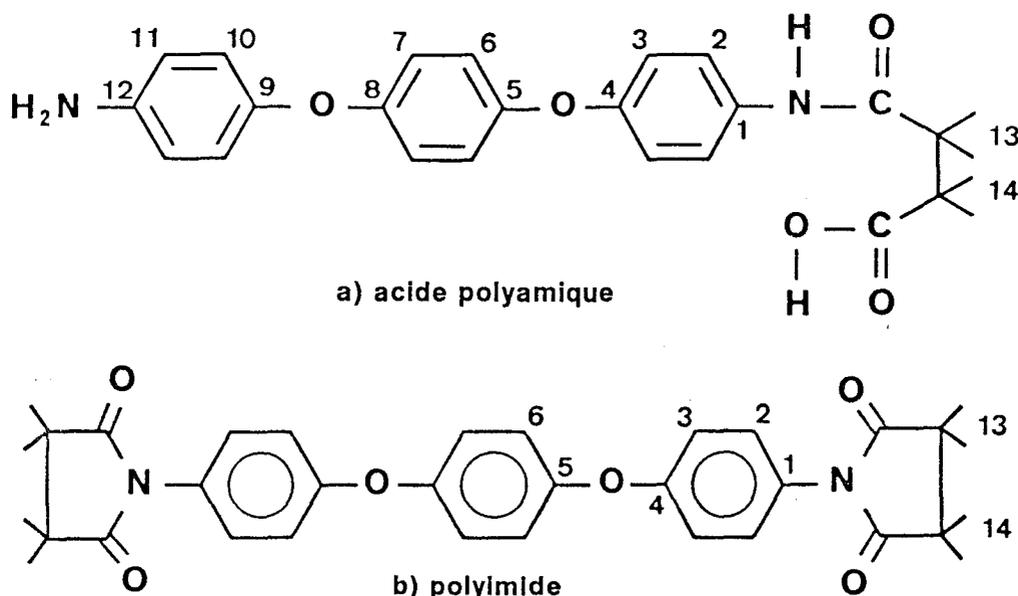


Figure 46: Formules développées des molécules correspondant aux spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de la résine ABLEBOND 2:

a) d'acide polyamique b) polyimide

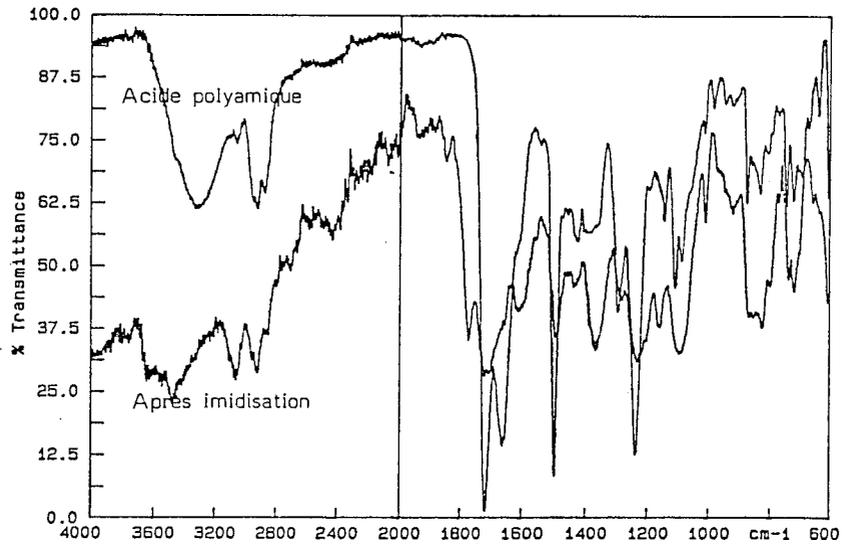


Figure 47: Spectres IR de la résine ABLEBOND 2, avant et après imidisation.

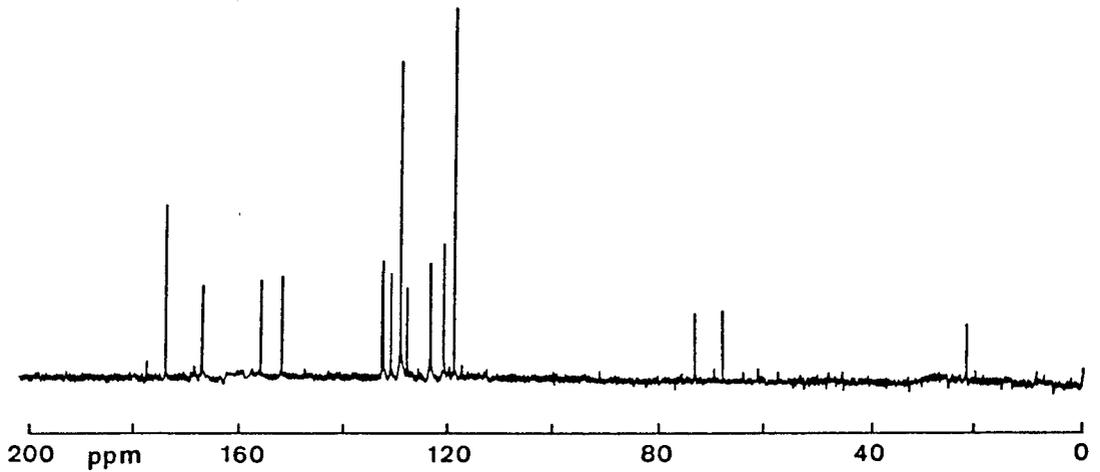


Figure 48: Spectre RMN <sup>13</sup>C de la résine ABLEBOND 2 avant cuisson, dans le DMF deutéré.  $\delta$  exprimés en ppm par rapport au TMS.

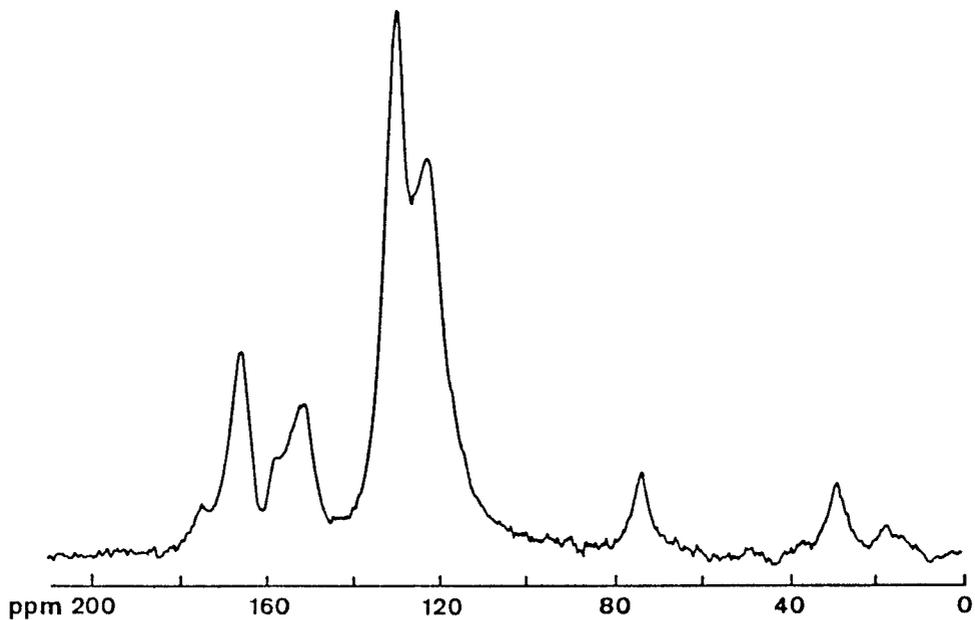


Figure 49: Spectre RMN <sup>13</sup>C du solide de la résine ABLEBOND 2 après imidisation.  $\delta$  en ppm par rapport au TMS. Référence interne: Adamenthane C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>

### IV-5.3 RMN du proton <sup>(40)</sup>

Pour les mêmes raisons qu'au paragraphe précédent, il ne nous a pas été permis d'identifier tous les pics observés sur le spectre RMN du proton. En effet, malgré l'élimination par comparaison, des pics des deux solvants, il était difficile de faire la distinction entre les pics appartenant à la molécule principale de la résine et d'autres additifs. L'analyse de ce spectre vient cependant corroborer les résultats précédents.

On notera la présence à 7,42 et 7,76ppm de deux doublets caractéristiques de noyaux benzéniques di-substitués, à 8,30ppm du pic de protons benzéniques en  $\beta$  d'un groupe  $-NH_2$  et à 2,63 et 4,44ppm des triplets du groupement terminal  $HOOC-CH_2-CH_2-NH-C=O$  (figure 46a).

Par contre, à aucun moment, nous n'avons pu observer le pic du proton acide du groupement  $-COOH$  du précurseur de la polyimide.

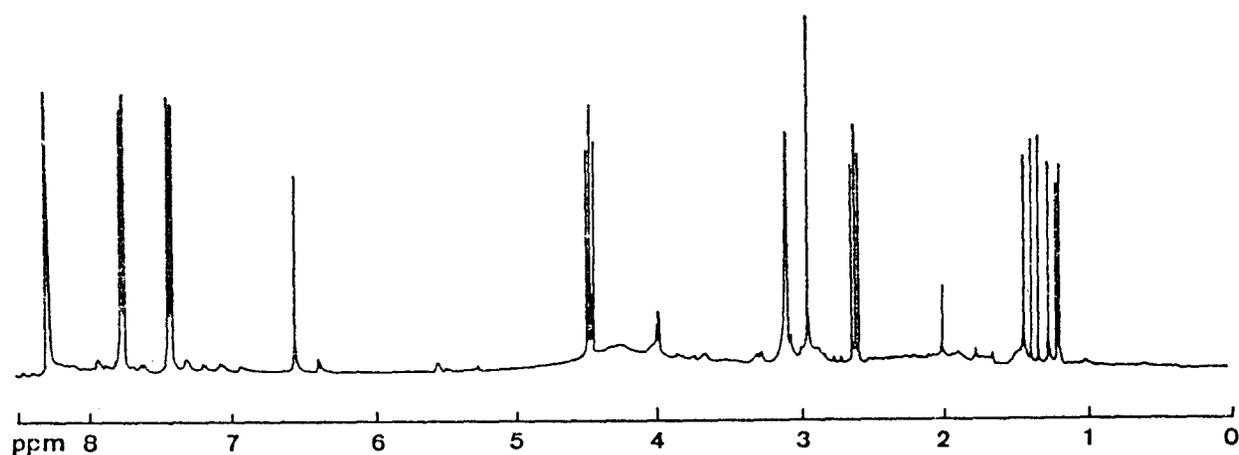


Figure 50: Spectre RMN du proton de la résine ABLEBOND, dans son solvant d'origine (NMP) et le DMF deutéré.  $\delta$  en ppm par rapport au TMS.

### IV-5.4 Analyse élémentaire

Eléments	% massiques		% d'erreur
	ABLEBOND 2 après imidisation	théoriques (figure 45a)	
C	69,05	68,42	0,91
H	4,52	4,38	3,09
O	19,74	21,05	6,63
N	6,03	6,14	1,82

Tableau 22: Comparaison entre les pourcentages massiques théoriques de la molécule imide à base succinique (figure 45b) et ceux obtenus lors de l'analyse élémentaire de la résine ABLEBOND 2 après cuisson (250°C/ 2h).

L'écart entre les pourcentages massiques de la molécule proposée et ceux de la résine ABLEBOND est faible, il atteint au maximum 6,63% dans le cas de l'oxygène et se situe entre 0,9 et 3,09% pour les autres composants.

#### IV-5.5 Conclusion

Tous les pics n'ayant pu être attribués en RMN, nous ne pouvons être totalement affirmatif quant à la structure de la molécule principale de cette résine polyimide. Cependant, la convergence des analyses physico-chimiques effectuées, nous permet de penser que sa structure, si elle n'est pas exacte, s'en rapproche énormément.

Le composé principal de la résine ABLEBOND 2 serait un acide polyamique à base succinique (figure 50a). Il résulterait de l'addition du 1,4 bis (p-aminophénoxy) benzène (APB) et de l'anhydride succinique <sup>(38)</sup>. Après chauffage, il se transforme en polyimide insoluble (figure 50b). Ces deux molécules de base sont couramment utilisées par les formulateurs <sup>(42)</sup>.

Pour l'industrie électronique, les problèmes rencontrés avec les polyimides sont leurs courtes durées de vie, la présence d'impuretés et leurs prix.

## V CONCLUSION DE L'ANALYSE CHIMIQUE

Le polymère, constituant majoritaire, de toutes les résines étudiées a pu être identifié. Un récapitulatif des principaux résultats est donné dans le tableau suivant:

Nom commercial	Famille du polymère	Nomenclature	Masse moyenne (g/mole)	Solvant principal
<i>DUPONT</i>	Acrylique	PMMA	39000	acétate de butyle
<i>J. MATTHEY</i>	Polyester	Poly[éthylène (méthyl-2 phényl-2 propionate)	26000	3-méthoxy butyl acétate
<i>ABLEBOND 1</i>	Epoxyde BF <sub>3</sub> / amine	DGEBF	410	sans
<i>AMICON</i>	Epoxyde Mélamine	DGEBA HMMM	3400	2-butoxy éthyl acétate
<i>ABLEBOND 2</i>	Polyimide	Bis(succinimide) 1,4 bis (phénoxy) benzène	non déterminée	NMP

Nous avons constaté, au cours de ces travaux d'analyse, que malgré l'utilisation de moyens d'investigation lourds et modernes (HPLC, IR, RMN 400MHz...), il ne nous a pas été possible d'identifier les constituants minoritaires, tels que des antioxydants, des agents thyxotropes etc, que les industriels ajoutent à leurs produits. En effet, ces composés sont souvent présents à l'état de trace et leurs formules peu connues des profanes.

Trois des cinq polymères sont très couramment utilisés dans l'industrie autre que celle de l'électronique: le PMMA, le DGEBA et le DGEBF. Les deux restantes sont, à notre connaissance, des nouveaux produits plus spécifiquement synthétisés pour la fabrication d'argentures destinées à l'industrie des composants électroniques.

La bibliographie se rapportant aux deux dernières résines est quasi inexistante: nous nous référerons donc à des polyesters et polyimides dont la structure est voisine.

A la fin de ce premier chapitre, l'essentiel des constituants étant connu, l'étude thermique peut être guidée à partir de ces premiers résultats.

<p>CHAPITRE I <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b></p>
--

- 1 : CHROMATOGRAPHY OF EPOXY RESINS**  
S.A. MESTAN and C.E.M. MORRIS  
Rev. Macromol. Chem. Phys. C24(1), p117-172, 1984
- 2 : CHARACTERIZATION OF EPOXY RESINS, PREPEGS AND COMPOSITES USING HPLC, FTS-IR AND DSC**  
G.R. THOMAS, B.M. HALPIN, J.F. SPROUSE, G.L. HAGNAUER  
Nath. SAMPE Symp. Exhib., [Proc.], 24(1, Enigma Eighties: Environ., Econ., Energy Book 1), p458-505 USAMMRC Watertown Massachusetts 02172, 1979
- 3 : CHARACTERIZATION OF EPOXY GLUES WITH FTIR**  
R.O. ALLEN and P. SANDERSON  
Appl. Spectroscopy Reviews 24, p175-187, 1988
- 4 : HPLC FOR QUALITY CONTROL OF POLYIMIDES**  
P.R. YOUNG and G.F. SYKES  
NASA Conf. Publ., NASA-CP-2079, Graphite/Polyimide p361-73  
NASA Langley Research Center, 1980
- 5 : HPLC A RELIABLE TECHNIQUE FOR EPOXY RESIN PREPREG ANALYSIS**  
G.L. HAGNAUER and D.A. DUNN  
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 21, p68-73, 1982
- 6 : ANALYSIS OF COMMERCIAL EPOXIES BY HPLC AND GPC**  
G.L. HAGNAUER  
Industrial research and development p128-33, April 1981
- 7 : HPLC ANALYSIS OF POLYMERS.**  
G.D. ANDREWS AND A. VATVARS  
Macromolecules 14, p1603-1605, 1981
- 8 : TECHNIQUES DE L'INGENIEUR GPC / HPLC.**
- 9 : LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE**  
G. SEROUSSI, R. BARBES and J-D. DAUCHY  
Spectra 2000 Vol 7, Chap. 1 à 6, 1979

- 10: APPLICATION OF HPGPC AND HPLC TO CHARACTERIZE OLIGOMERES AND SMALL MOLECULES USED IN COATINGS SYSTEMS**  
C. KUO, T. PROVIDER and R.M. HOLSWORTH  
Chromatogr. Sci. 19, p169-206, 1981
- 11: CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF EPOXY RESINS**  
D.J. CRABTREE and D.B. HEWITT  
Chromatogr. Sci. 8, p63-77, 1977
- 12: INTRODUCTION TO MODERN LC**  
L.R. SNYDER and J.J. KIRKLAND  
2nd. éd. Wiley N-Y USA, 1979
- 13: L.C OF POLYMERS AND RELATED MATERIALS 1**  
D.J CRABTREE and D.B. HEWITT  
Chromatogr. Sci. Series Vol. 8, J. Cases éd. Dekker  
N-Y USA p63, 1977
- 14: INSTRUMENTAL LC**  
N.A. PARRIS  
Elsevier Amsterdam, 1976
- 15: INSTRUMENTATION FOR HIGH PERFORMANCE LC**  
J-K.F. HUBER (éd.)  
Elsevier Amsterdam, 1978
- 16: CHARACTERIZATION OF THE PRODUCTS OBTAINED BY GRAFTING MMA ONTO ETHYLENE-PROPENE-DIENE BY SEC-HPLC CROSS FRACTIONATION USING EVAPORATIVE LIGHT SCATTERING DETECTION**  
M. AUGENSTEIN M.STICKLER  
Makromol.Chem. 191, p415-428, 1990
- 17: J.E. TWICHELL and J.Q. WALKER**  
J of Chromatogr. Sci., 17, p259, 1979
- 18: R. HINRICHS and J. THUEN**  
25th Natl SAMPE Symp. Exhib. p404, 1980
- 19: ELUTION BEHAVIORS AND RATIONLIZED CALIBRATION FOR LOW MOLECULAR WEIGHT POLYMERS IN SEC**  
S. MORI and A. YAMAKAWA  
J. of Liquid Chromatography 3, p329-342, 1980

- 20: PREPARATIVE GPC**  
J.L. EKMANIS  
American Chemical Society chapter 3, p47-58, 1987
- 21: STUDIES AND CHARACTERIZATION OF RESINS**  
N.S. SCHNEIDER, J.F. SPROUSE and G.L. HAGNAUER  
Polym. Eng. Sci. 22, p821, 1982
- 22:** G.L. HAGNAUER and I. SETTON  
J. of Liquid Chromatogr. 1, 53, 1978
- 23:** C. D'OYOL WATKINS  
US Army Mat. Mech. Res. Cent.  
Rep. AMMRC MS 77-2 p197, 1978
- 24:** V.G. BEREZKIN  
Critical Rev. in Anal. Chem. 11(1), 1, 1981
- 25:** J.R. BROWN and D.J. HALL  
Rep. US AMMRC MS 77-2 p365, 1977
- 26:** C.J. WOLF and M.A. GRAYSON  
Anal. Chem. 52 p349, 1980
- 27: ON-LINE LC-FTIR FOR THE ANALYSIS OF POLYMERS AND ADDITIVES**  
J.A.J. JANSEN  
Fresenius J. of Anal. Chem. 337, p398-402, 1990
- 28: HIGH RESOLUTION NMR OF MACROMOLECULES**  
F.A. BOVEY (Ed.)  
Academic Press N-Y and LONDON p71-81
- 29: APPLICATION OF FT-IR AND NMR TO EPOXY RESINS**  
E. MERTZEL and J.L. KOENIG  
Advances in polymer sciences Tome 75, p79, 1986
- 30: REACTIVITE DU GROUPEMENT EPOXYDE VIS A VIS D'AMINES AROMATIQUES A L'ETAT FONDU**  
F. CAZAUX  
Thèse N° 16, Université de PAU p47, 1987
- 31: EPOXY RESIN CHEMISTRY**  
MONIZ and PORANSKI  
ACS Symposium Series 114 R.S. BAUER Editor p84-85, 1979

**32: PHENOLIC RESINS**

Encyclopedia of Polymer Science and engineering Second Edition  
A WILEY Interscience Publication N-Y Vol 11 p44-71, 1986

**33: NOVEL SYNTHETIC ROUTE TO ALL ORTHO NOVOLAC RESINS**

G. CASIRAGHI, G. SARTORI, F. BIGI and M. MARA  
Makromol. Chem. 182(8) p2151-9, 1981

**34: <sup>13</sup>C NMR ANALYSIS OF FORMALDEHYDE RESINS**

A.J.J. DE BREET and W. DANKELMANN  
Die Angewandte Makromolekulare Chemie 62 p7-31, 1977

**35: ANALYSIS OF FONCTIONAL GROUPS IN AMINO RESINS**

G. CHRISTENSEN  
Prog. Org. Coat. 8(3) p211-39, 1980

**36: GENERALITES EPIKOTE**

SHELL Chimie, 55 rue d'AMSTERDAM 75008 PARIS  
Références SC-RE 110-3385, 1971

**37: EPOXY RESINS**

Encyclopedia of Polymer Science and engineering Second Edition  
A WILEY Interscience Publication N-Y Vol 6 p322-82, 1986

**38 SYNTHESSES, CHARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUES, MECANISMES ET CINETIQUES DE POLYMERISATION DE MODELES DE POLYMERES THERMOSTABLES, THERMO PLASTIQUES OU THERMODURCISSABLES**

F. JOUBERT  
Thèse N°127 de l'université de PAU et des pays de l'ADOUR, 1992

**39: NMR <sup>13</sup>C SPECTROSCOPY OF POLYAMIC ACIDS AND POLYIMIDES**

K.S. SESHADRI, P.A.. ANTONOPLOS and W.J. HEILMAN  
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18(8) p2649-62, 1980

**40: SYNTHESIS AND NMR STUDY OF AMIDE AND IMIDE DERIVATIVES OF PMR 15 MONOMERIC UNITS**

A. MILHOURAT HAMMADI, H. CHAYRIGUES and H. LEROY  
J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 29(9) p1347-57, 1991

**41: PROTON AND <sup>13</sup>C NMR STUDIES OF NEW POLYAMIDE IMIDES CONTAINING FLUORENE UNITS**

JAHNKE TAMERA S. and MOHITE SANJIV S.  
Magn. Reson. in Chem., 28(12) p1076-8, 1990

**42: POLYIMIDES**

Encyclopedia of Polymer Science and engineering Second Edition  
A WILEY Interscience Publication N-Y Vol 12 p365-382, 1986

**43: W.B. MONIZ and CF PORANSKI**

JR. ACS Org. Coat. Plat. Chem. 39, Miami preprints p99-102, 1978

**44: CROSSLINKING MECHANISM OF AN ANHYDRIDE CURED EPOXY RESIN AS STUDIED BY FTIR**

M.K. ANTOON and J.L. KOENIG

J. of Polymer Science Vol 19 p549-70, 1981

CHAPITRE II

**ANALYSE THERMIQUE**

## I INTRODUCTION

Les tests de résistance des composants électroniques actuels comportent entre autres le RTSH (Rapid Test Solder Heating). Il consiste à copier le choc thermique que subit le composant lors de son soudage, par vague, sur un support. Le composant électronique est plongé dans un bain d'étain et de plomb à 260°C pendant 10s, l'opération peut être renouvelée trois fois et à chaque fois toutes sortes de caractéristiques électriques sont mesurées (capacité en  $\mu\text{F}$ , tangente  $\delta$  en %, résistance équivalente série en ohms ( $\Omega$ ) et courant de fuite en  $\mu\text{A}$ ). La résistance équivalente série ou ESR étant liée à la qualité de la liaison cathodique, il est important de connaître l'évolution, avec la température, du comportement des argentures et résines qui la composent.

Les grandeurs qui nous intéressent sont:

- les conditions de polymérisation ou de séchage
- les taux de conversion en fonction du temps et/ ou de la température
- les températures de transition vitreuse ou  $T_g$
- les températures de dégradation et de décomposition thermique
- les coefficients d'expansion

Cette liste n'est bien sûr pas exhaustive. Dans la partie bibliographique, nous présenterons les techniques couramment utilisées, puis les paragraphes suivants résumeront les résultats obtenus pour chaque argenture.

Par soucis de rester le plus proche possible des conditions réelles d'utilisation, toutes les manipulations seront effectuées sous atmosphère d'azote. En effet, la majorité des chocs thermiques que le composant subit, se produisent lorsqu'il est déjà habillé de sa coque de résine protectrice. Il subit donc cette élévation de température, à l'abri de l'air.

## II BIBLIOGRAPHIE

### II-1 CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE (DSC)

#### II-1.1 Principe <sup>(1)</sup>

Schématiquement, il existe deux types de DSC (figure 1). Le premier est composé de deux résistances indépendantes.

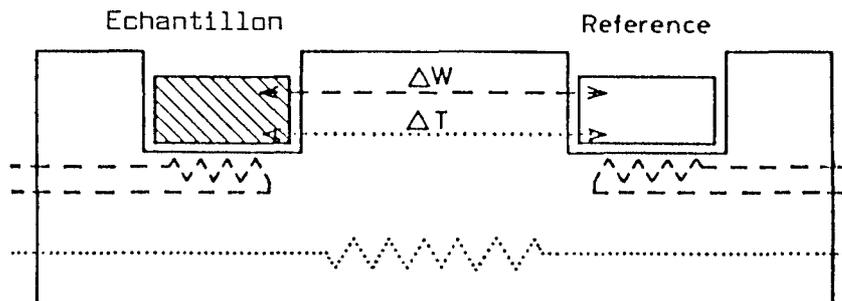


Figure 1: Représentation schématique d'un DSC à puissance différentielle (- - -) et à température différentielle (...).

Si l'échantillon subit une transformation endo ou exothermique il en résulte un déséquilibre entre les températures des deux creusets. Pour maintenir une température constante, le système électronique de régulation fournit une puissance électrique différente aux résistances situées sous les creusets. Cette différence  $dQ/dt$  est directement enregistrée en mcal/s ou mW. Il ne reste plus qu'à relier  $dQ/dt$  à  $dH/dt$ , seule grandeur possédant une signification physique.

$$dH/dt = -dQ/dt + (C_s - C_r) T - RC_s d^2Q/dt^2$$

$$C_s = C_s^o + mC_p$$

$C_s$  : chaleur spécifique de la cellule échantillon

$C_p$  : chaleur spécifique de l'échantillon

$C_r$  : chaleur spécifique de la cellule de référence

T : température imposée aux creusets

R : résistance thermique entre les échantillons et les creusets

Dans le second, la résistance de chauffage est unique. La différence mesurée est  $dT$  et dépend, à la fois de l'échantillon et des caractéristiques de chaque appareil (chaque appareil possède sa propre courbe d'étalonnage).

Si on observe un échantillon, au voisinage de sa température de fusion, sa température restera constante à concurrence de la quantité de chaleur, nécessaire à sa fusion, par contre la température de la référence continuera de croître et on observera:  $\Delta T = T_S - T_R$

## II-1.2 Grandeurs physiques accessibles par DSC

### II-1.2.1 Chaleurs spécifiques

M.J. RICHARDSON<sup>(2)</sup> utilise le DSC pour accéder directement aux valeurs de  $C_p$  de ses échantillons. Il réalise trois mesures successives:

- |                          |                                   |
|--------------------------|-----------------------------------|
| 1) creusets vides        | $S_v = K \Delta Q$                |
| 2) creuset + échantillon | $S_e = K(\Delta Q + m_e C_{p,e})$ |
| 3) creuset + référence   | $S_r = K(\Delta Q + m_r C_{p,r})$ |

S signal obtenu

$\Delta Q$   $C_p$  ou chaleur spécifique de la cellule vide du DSC

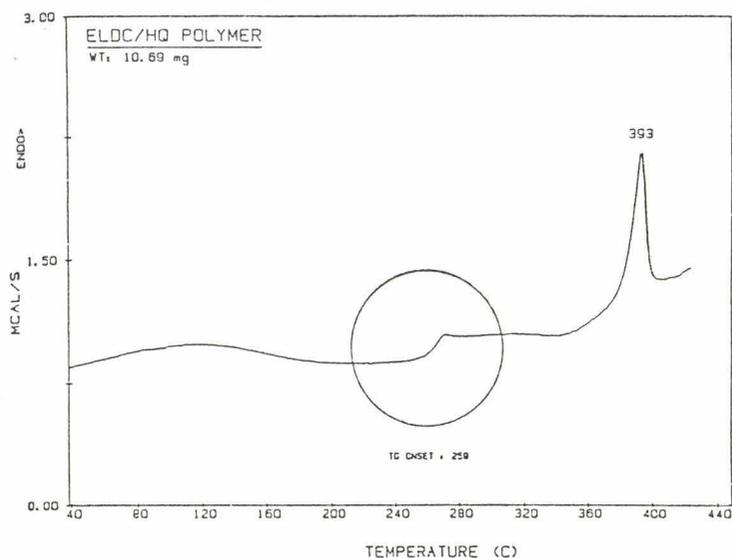
Il en tire la valeur de la chaleur spécifique de l'échantillon:

$$C_{p,e} = \frac{(S_e - S_v) m_r C_{p,r}}{(S_r - S_v) m_e}$$

La référence fréquemment utilisée pour calibrer l'appareil de DSC se compose d' $\alpha$ -alumine.

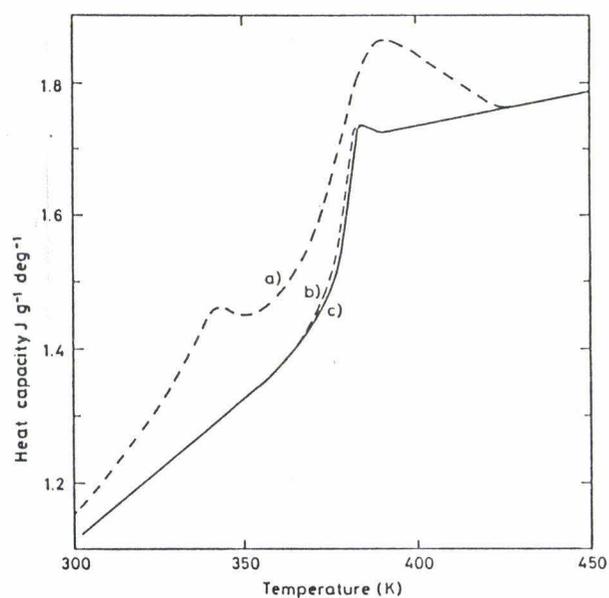
### II-1.2.2 Température de transition vitreuse ou $T_g$

La température de transition vitreuse ou  $T_g$  (figure 2) est typiquement la température où les principales caractéristiques mécaniques du polymère se modifient. Le polymère passe d'un état vitreux (dur, cassant, bonne résistance mécanique...) à l'état caoutchoutique (fluage possible, mauvaise résistance mécanique...). Avant cette température les mouvements des chaînes les unes par rapport aux autres sont bloqués, seuls sont possibles des mouvements locaux ou de groupements latéraux. Au delà l'apport d'énergie thermique permet aux chaînes de glisser les unes par rapport aux autres; le polymère flue, son volume spécifique augmente.

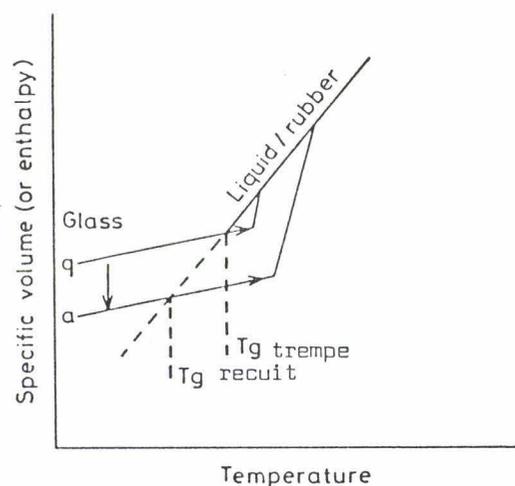


**Figure 2:** Courbe DSC d'un polymère à 20°C/mn.  
La zone de transition est entourée.  $T_g = 259^\circ\text{C}$

La  $T_g$  dépend évidemment du matériau, mais aussi de son histoire (figure 3). Elle dépend des conditions de trempe, de cuisson ou de recuit du matériau (2).



**Figure 3:** Courbe DSC à 20°C/mn de la transition vitreuse d'un polymère époxyde  
a) après polymérisation  
b) après refroidissement de 430 à 300°K à 40°K/mn  
c) comme b) mais refroidit à partir de 530°K.



**Figure 4:** Schéma théorique du volume spécifique fonction de la température selon que le polymère s'est recuit (a) ou trempé (q).

Sur la figure 4, la  $T_g$  du matériau trempé (q) est plus haute car les chaînes n'ont pas eu le temps de se réarranger.

Si on laisse plus de temps aux chaînes pour se relaxer ou si on refroidit plus lentement on obtient une  $T_g$  plus basse (a).

Dans les polymères du type époxyde, la  $T_g$  va également varier en fonction du durcisseur employé (figure 5) ou de la quantité d'accélérateur (figure 6)<sup>(3)</sup>. On pourra aussi observer une  $T_g$  (figure 7) avant polymérisation correspondant au polymère époxyde seul ou pré-polymère <sup>(4)</sup>.

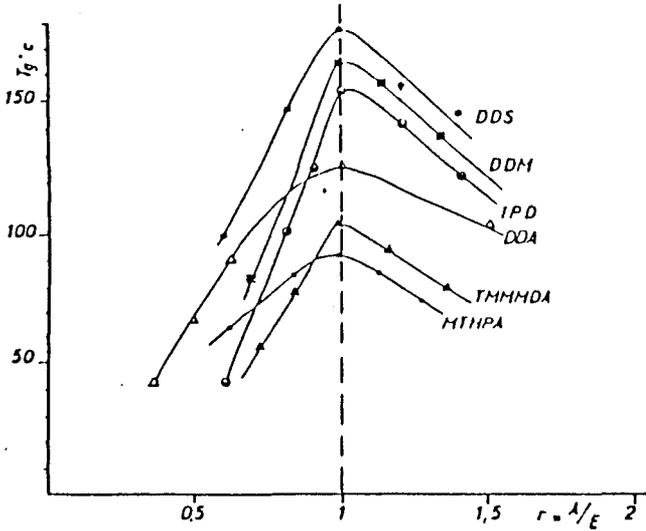


Figure 5: Evolution de la  $T_g$  d'une DGEBA en fonction du % de durcisseur, pour différents types de durcisseurs. Vitesse 10°C/mn

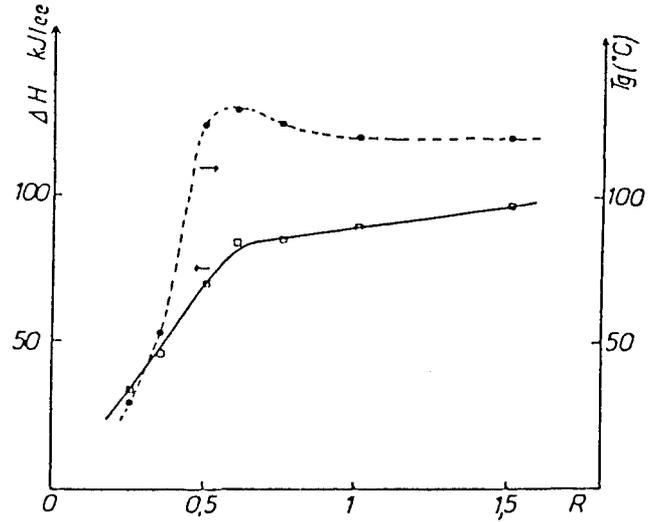


Figure 6: Dépendance de la  $T_g$  en fonction du rapport stoechiométrique résine /durcisseur dans un système DGEBA/ DDA/ 1%BDMA

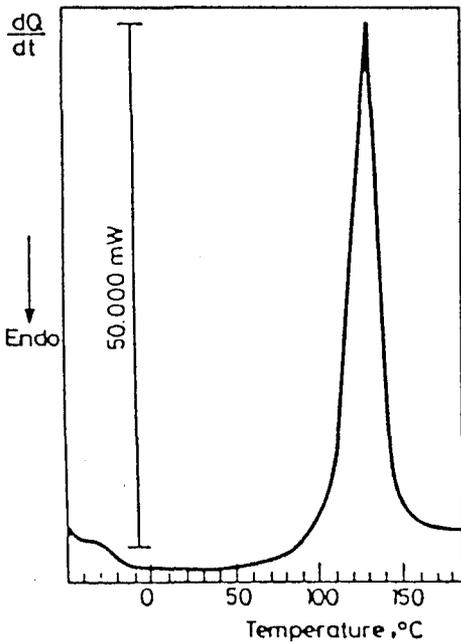


Figure 7: Courbe DSC d'une résine époxyde commerciale avant polymérisation

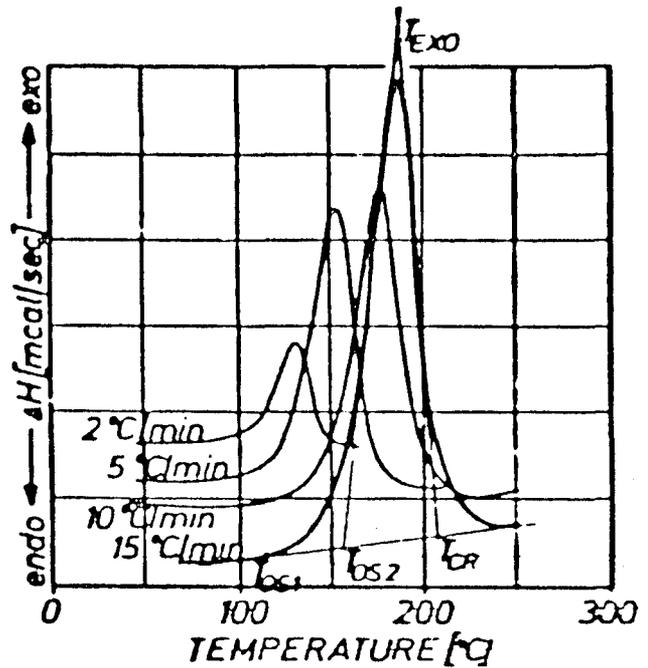


Figure 8: Thermogrammes DSC de la résine époxyde MY 720 en fonction de la vitesse de chauffage

### II-1.2.3 Cinétique de polymérisation

Lors d'une polymérisation on observe un pic exothermique (figure 8) et la surface sous cette courbe est proportionnelle à la quantité de chaleur échangée au cours de la réaction <sup>(5)</sup>.

$$dH = C_p dT + K \Delta T dt$$

$$\Delta H = C_p (\Delta T_{\infty} - \Delta T_0) + K \int_0^{\infty} \Delta T dt$$

Comme  $\Delta T_{\infty} = \Delta T_0 = 0$

$$\Delta H = K \int_0^{\infty} \Delta T dt$$

K coefficient de résistance thermique

A partir de ces résultats OZAWA <sup>(6)</sup> et KISSINGER <sup>(7)</sup> développent leur méthode, qui indépendamment de l'ordre de réaction de la cinétique, permet de déterminer l'énergie d'activation ( $E_a$ ) et le facteur d'Arrhénius (A).

#### II-1.2.3.1 Méthode d'OZAWA et de KISSINGER

Dans un premier temps il faut réaliser plusieurs thermogrammes de la même résine à des vitesses de chauffage différentes (figure 8), KISSINGER propose ensuite de représenter les courbes suivantes:

$$\ln ( v / T_p^2 ) = Ft ( 1 / T_p ) \text{ et OZAWA: } \ln v = Ft ( 1 / T_p )$$

v vitesse de chauffage en K/ s

$T_p$  température maximum du pic exothermique

Les valeurs des pente et ordonnée à l'origine donnent respectivement  $E_a$  et A avec:

$$k(T) = A e^{- (E_a/RT)} \quad \text{Loi d'Arrhénius}$$

En effet, en augmentant cette vitesse de montée en température, on déplace les températures maximales de polymérisation vers les hautes températures <sup>(8)</sup> (figure 8).

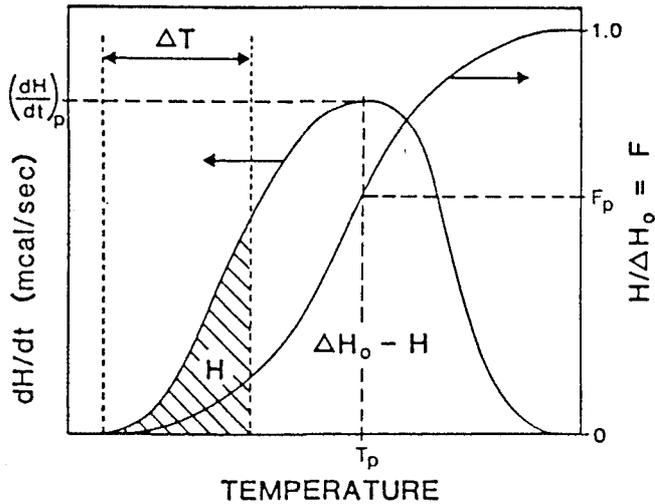


Figure 9: courbe DSC schématique d'un pic exothermique et taux de conversion

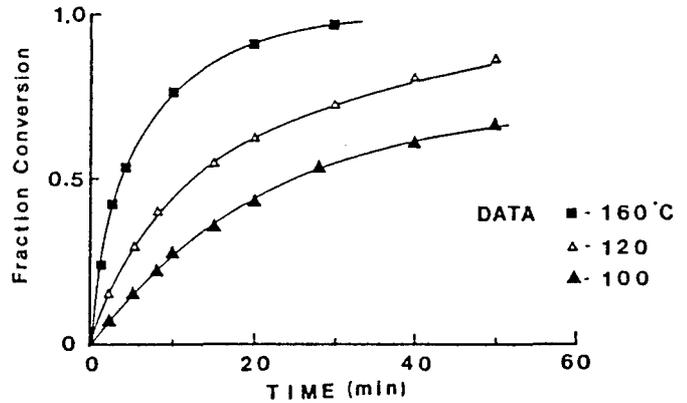


Figure 10: Taux de conversion en fonction du temps d'une résine époxyde. Mélange DGEBA/TMA, à différentes températures

### II-1.2.3.2 Méthode BORCHARDT et DANIELS <sup>(5)</sup>

R.L. REED <sup>(9)</sup> compara les méthodes de KISSINGER et d'autres, il trouva des différences significatives dans certains cas. Aussi BORCHARDT et DANIELS proposèrent de déterminer les mêmes paramètres à partir d'un seul thermogramme par une méthode itérative.

$$\ln A - E_a/RT = \ln \frac{dH(t, T) / dt}{[\Delta H_0 - H(t, T)]^n / \Delta H_0^{n-1}}$$

n  
autres paramètres

ordre de la réaction  
définis sur la figure 9

### II-1.2.4 Calorimétrie différentielle isotherme

#### II-1.2.4.1 Taux de conversion

On peut également suivre par DSC l'évolution d'un polymère à température constante au cours du temps. On observe ainsi le taux de conversion d'une espèce chimique en fonction du temps lors d'une réaction de polymérisation <sup>(10)</sup> (figure 10), ou le départ d'un solvant, lors d'un séchage.

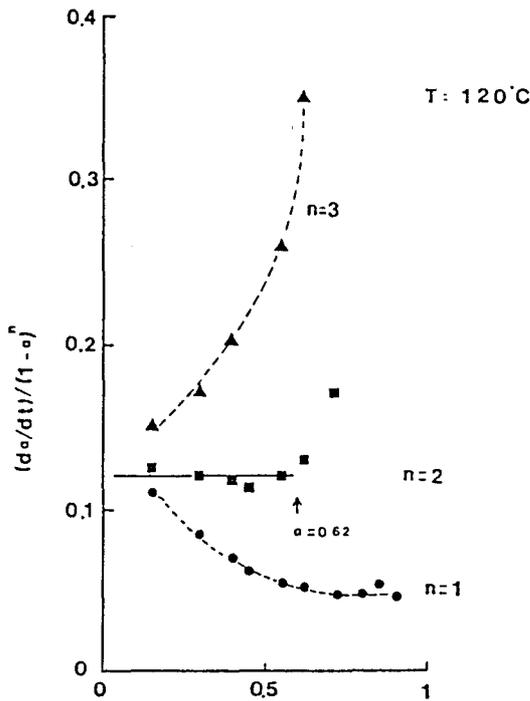


Figure 11: Courbes de conversion isotherme d'un système DGEBA/ TMA en fonction des différents ordres de réactions

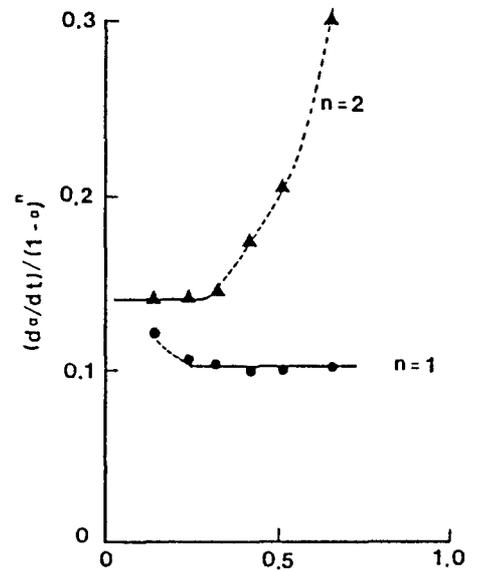


Figure 12: Taux de conversion isotherme système DGEBA/ TMA catalysé

#### II-1.2.4.2 Ordre de la réaction

E.M. WOO <sup>(10)</sup> nous donne l'expression suivante:

$$\Gamma_n = \frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)^n} = k(T, \alpha)$$

$\alpha$ : fraction de réactif ayant disparu au temps  $t$   
 $k$ : constante de vitesse  
 $n$ : ordre de la réaction

En traçant  $\Gamma_n$  en fonction du taux de conversion  $\alpha$ , pour différents ordres de réaction  $n$ , on trouve une droite lorsque  $n$  correspond à l'ordre réel de la réaction (figure 11). Sur la figure 11 la cinétique est d'ordre 2 jusqu'à un taux de conversion de 62%. On peut également par cette méthode suivre la variation d'ordre dans la cinétique d'un système (figure 12). Sur la figure 12, la cinétique est d'ordre 2 jusqu'à un taux de conversion de 30%, puis suit une cinétique d'ordre 1.

## II-2 APPAREILS D'ANALYSE THERMIQUE TBA ET TMA

### II-2.1 TBA ou Torsional Braid Analysis

L'appareil se présente comme un pendule de torsion <sup>(11)</sup>. Sur les fibres qui composent l'axe, on dépose le polymère liquide à étudier. L'ensemble est placé dans un four et l'on étudie la réponse en fréquence du couple de torsion en fonction du temps et ou de la température. Un exemple de thermogramme nous est donné par la figure 13. On obtient des informations sur la rigidité, mais aussi les transitions primaires ( $T_g$ ) et secondaires <sup>(12)</sup> du polymère (mouvements locaux de groupements fonctionnels), ainsi que la température de gélification (figure 14).

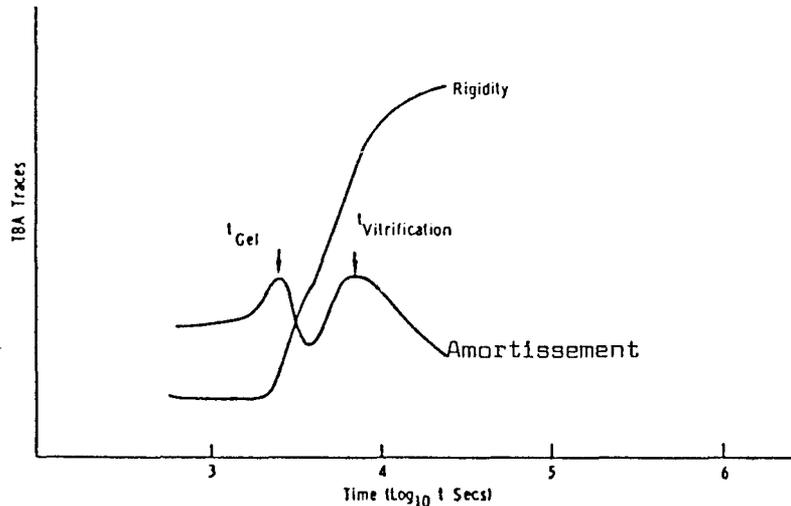
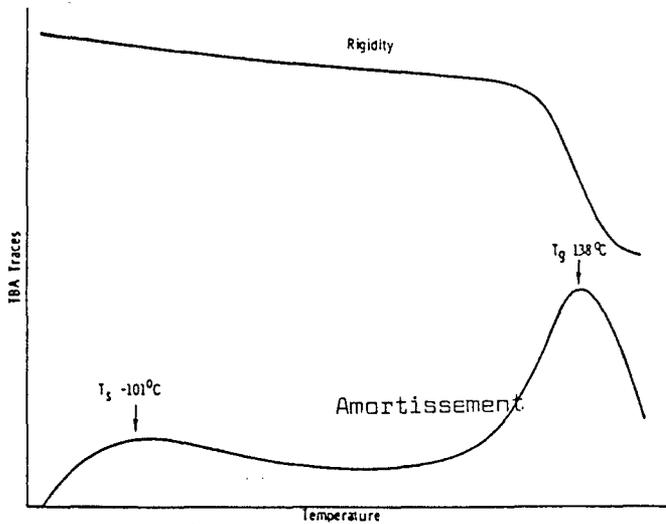


Figure 13: Réponse en fonction de la température à 1Hz d'un système époxyde/ amine commercial. Courbes de rigidité (haut) et d'amortissement (bas) après le cycle de polymérisation suivant:

- 1) 71°C/ 20mn
- 2) 71°C à 127°C, vitesse 3.3°C/mn
- 3) 127°C/ 2h
- 4) 127 à -190°C, vitesse 1.5°C/mn

Figure 14: Courbes TBA de rigidité et d'amortissement en fonction du temps d'un système DGEBA/ DICY à 100°C

### II-2.2 DMA ou Dynamic Mechanical Analysis

Le principe <sup>(13)</sup> reste proche de celui du TBA, sauf que le support de la résine à analyser, toujours composé de fibres calibrées, est fixé horizontalement dans deux mâchoires, l'une rigide, l'autre solidaire d'un vibreur.

On enregistre la réponse en fréquence en fonction du temps et/ ou de la température de l'échantillon (figure 15). On peut observer deux types de courbes:

- 1) le profil en fréquence relié au module ou à la rigidité du système
- 2) le profil d'amortissement relié à l'énergie dissipée

Pour un thermoplastique le profil en fréquence chutera lors du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique ou liquide. Pour un thermodurcissable, le profil chutera pour les mêmes raisons, puis remontera lors de la gélification pour s'arrêter après réticulation complète. Les coefficients d'expansion thermique sur une plage de température donnée peuvent être également déterminés en enregistrant l'allongement du polymère en fonction du temps et de la température.

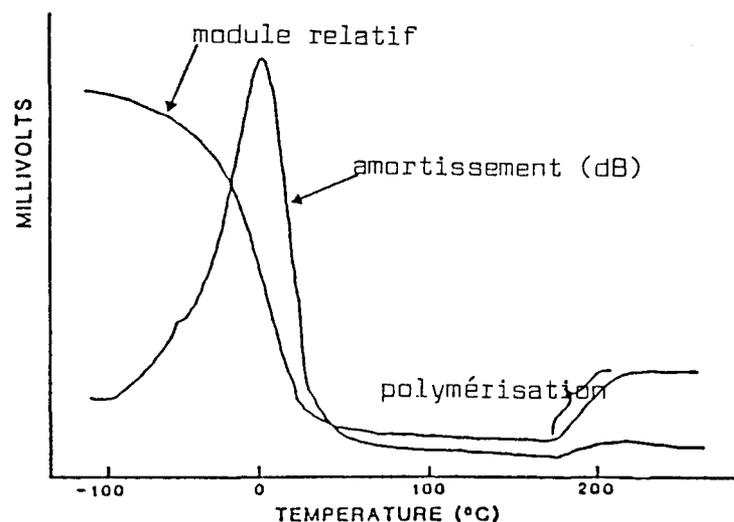


Figure 15: Illustration d'un profil d'amortissement et de module DMA

## II-3 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE ou ATG

### II-3.1 Principe <sup>(14)</sup>

Un creuset en alumine ou en platine est fixé au bout d'une tige reliée à une balance de précision. Ce creuset et l'échantillon qu'il contient est ensuite placé entre les parois d'un four programmable. La grandeur physique accessible est la perte de poids au cours du temps en fonction de la température.

Un ordinateur enregistre les informations données par la balance et trace la courbe de perte de poids, ainsi que sa dérivée en fonction du temps. L'échantillon peut être placé sous diverses atmosphères inertes ou corrosives.

### II-3.2 Evaluation de la stabilité thermique des matériaux

S.U. SHEIKH <sup>(15)</sup> a étudié par ATG, la stabilité thermique de nombreux polymères pour les comparer (figure 16). Il est à noter qu'un même polymère aura un comportement différent selon qu'il sera chauffé dans l'air (oxydation) ou sous azote (pyrolyse). D'autres auteurs comme B.S. RAO <sup>(16)</sup> se servent de la thermogravimétrie pour évaluer la stabilité thermique de leurs nouveaux produits de synthèse. Enfin une étude ATG est souvent le complément indispensable à celle effectuée par DSC. J.K. GILLHAM <sup>(12)</sup>, en étudiant par DSC un système époxyde/ amine (TGMDA/ DICY), observa trois pics exothermiques. L'attribution de ces pics ne fût possible qu'en constatant par ATG que la perte de poids était de 2% entre 75 et 140°C, inchangée entre 140 et 160°C et augmentait rapidement après. Le premier pic correspondait à la polymérisation, le deuxième à une post polymérisation et le dernier à la dégradation thermique du polymère réticulé.

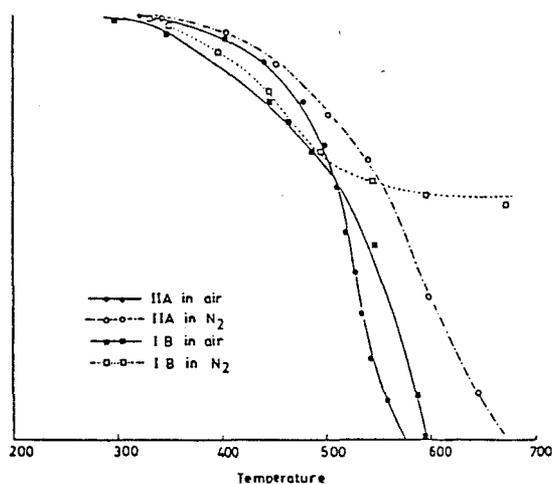


Figure 16: Courbes TG montrant la thermo-oxydation des polymères polybenzoxazole (IIA) et polyimide (IIB) dans l'air ou l'azote.

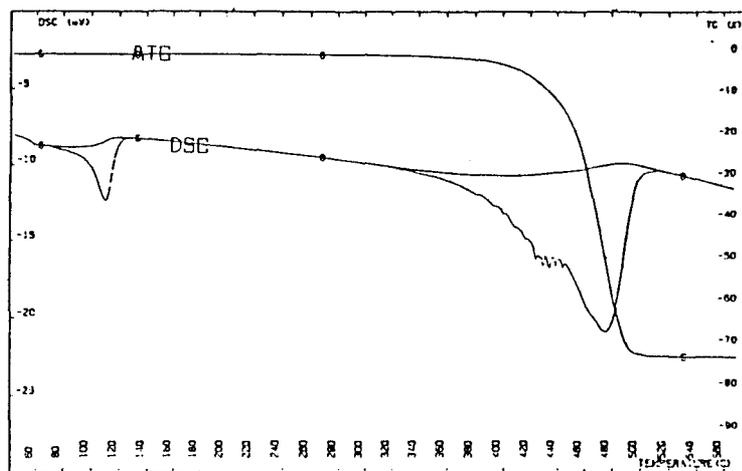


Figure 17: Mesures thermogravimétrique et calorimétrique simultanées du polyéthylène sous azote.

Aussi la société SETARAM (France) eût-elle l'idée de marier les deux techniques et propose sur le marché un appareil où les mesures de DSC et ATG peuvent être réalisées simultanément (figure 17). En effet d'après L. BENOIST (17) l'utilisation d'un seul appareil permet une reproductibilité et une adéquation totale entre les deux mesures (même échantillon, même programmation en température, même environnement...).

#### II-4 CONCLUSION

Pour l'étude thermique des polymères un grand nombre d'appareils et de méthodes existent et permettent d'accéder aux grandeurs physiques qui nous intéressent (conditions de polymérisation, résistance thermique...). Un tableau récapitulatif des techniques et grandeurs physiques accessibles suit ce paragraphe. Pour notre part, nous avons disposé des techniques de DSC et ATG pour évaluer et comparer les cinq argentes de cette étude.

Tableau récapitulatif:

Appareils	Grandeurs physiques accessibles
DSC	Tg Taux de conversion Cinétique Dégradation thermique
TBA	Tg Températures de transitions secondaires
DMA	Tg Température de gélification Coefficients d'expansion thermique
ATG	Perte de masse en fonction de la température Dégradation thermique

## III RESULTATS ET DISCUSSION

### III-1 INTRODUCTION

#### III-1.1 Grandeurs physico-chimiques recherchées

Les résines, des argentures que nous étudions sont, soit polymérisées, soit filmées et séchées. Dans le premier cas nous pouvons déterminer :

- 1) l'énergie d'activation  $E_a$  de la réaction selon la méthode d'OZAWA:

$$\ln v = Ft (1/\tau)$$

v: vitesse de chauffage

T: température absolue (°K)

avec la valeur de la pente proportionnelle à  $E_a$  et l'ordonnée à l'origine égale à A constante de vitesse.

$$\ln k(T) = \ln A - (E_a/RT)$$

Loi d'Arrhénius

- 2) La courbe de conversion (taux de polymérisation/ temps) en régime isotherme: En effet, les argentures sont actuellement cuites dans des fours à température constante.

- 3) Les  $T_g$  des polymères avant et après polymérisation.

- 4) Les températures de dégradation et décomposition thermique.

Dans le cas des peintures, celles-ci n'étant que séchées, nous déterminerons :

- 1) La courbe de conversion (% de solvant évaporé/ temps) en régime isotherme,

- 2) Les  $T_g$  des polymères et leurs évolutions avec les conditions de séchage,

- 3) Les températures de dégradation thermique.

#### III-1.2 Echantillons

Dans toutes les études qui vont suivre les échantillons analysés seront les suivants :

- 1) Résine extraite de l'argentine et séchée sous vide

- 2) Idem 1), puis séchage ou polymérisation dans les conditions indiquées

- 3) Argenture commerciale n'ayant subie aucune modification
- 4) Idem 3), puis polymérisée ou séchée dans les conditions indiquées

### III-1.3 Cycles de cuisson

Les cycles de cuisson pour les peintures ou de polymérisation pour les résines réticulables ont été déterminés en fonction de trois critères d'appréciation. Le premier est la température maximale que peut supporter un condensateur au tantale pendant un temps donné sans provoquer la migration au travers de la couche d'oxyde des ions oxygènes. Elle est fixée à 220°C. Le deuxième est le cycle recommandé par nos fournisseurs. Le troisième reprend les résultats d'une étude préliminaire sur les argentures effectuée à l'usine de MARLY en 1989/ 90. Les cycles amenant aux meilleurs résultats en terme de minimalisation de l'ESR des condensateurs ont été retenus. Ils seront rappelés au cours de l'étude et sont rassemblés dans le tableau 1:

Argentures	Cycles de polymérisation
DUPONT	150°C/ 1h
ABLEBOND 1	150°C/ 1h 170°C/ 1h 200°C/ 1h
ABLEBOND 2	200°C/ 1h
J. MATTHEY	180°C/ 1h
AMICON	180°C/ 1h 200°C/ 1h

Tableau 1: Cycles de polymérisation ou de cuisson selon les argentures utilisées.

### III-1.4 Appareillage

Les appareils d'analyse pour cette étude thermique sont les suivants:

1. DSC 101 SETARAM
2. DSC 7 PERKIN ELMER
3. ATG - DTA SETARAM: TG 85

## III-2 DUPONT

### III-2.1 Résine

#### III-2.1.1 Résine avant séchage

Sur les thermogrammes DSC (figure 18) et ATG (figure 19) du polymère, on distingue quatre phénomènes différents :

① [110 ---> 130°C] Zone de la transition vitreuse du PMMA (figure 20), la  $T_g$  se situe vers 121°C et après recuit reste inchangée.

② [130 ---> 220°C] Réarrangement du polymère: En effet nous envisageons cette possibilité car d'une part ce pic endothermique disparaît après recuit, d'autre part ce phénomène n'engendre aucune perte de masse.

③ [260 ---> 300°C] Dégradation du PMMA en MMA : Ce phénomène est maintenant bien connu <sup>(18)</sup> et le rendement de la transformation passe de 89,7% ( $DP_n = 20$ ) à 98,7% ( $DP_n = 170$ ) selon la longueur des chaînes.

④ [310°C ---> ] Volatilisation du MMA dans l'atmosphère

#### III-2.1.2 Résine après séchage

Le PMMA est filmé à 150°C pendant une heure. Il se présente sous forme d'un film dur et cassant. Sur les thermogrammes DSC (figure 21) et ATG (figure 22) on n'observe plus que trois phénomènes:

① [100 ---> 135°C] Transition vitreuse du PMMA.  $T_g = 124^\circ\text{C}$ , il est un peu plus élevé que précédemment, car à la sortie de l'étuve, il subit une légère trempe.

② [240 ---> 320°C] Décomposition du PMMA en son monomère: le MMA.

③ [330°C ---> ] Décomposition du MMA.

## III-2.2 Argenture

### III-2.2.1 Argenture avant séchage

Sur les thermogrammes DSC (figure 23) et ATG (figure 24), nous pouvons distinguer trois phénomènes différents:

- ① [110 ---> 150°C] Evaporation du solvant: l'acétate de butyle  
( $T_{éb} = 125^{\circ}\text{C}$ )
- ② [240 ---> 280°C] Décomposition du PMMA en son monomère le MMA.
- ③ [300°C ---> ] Décomposition du MMA.

**N.B.:** La transition vitreuse est masquée par le départ du solvant.

### III-2.2.2 Argenture après séchage

Les thermogrammes DSC (figure 25) et ATG (figure 26) nous permettent d'observer trois domaines distincts:

① [110 ---> 130°C] Transition vitreuse du PMMA. La présence des grains d'argent rend le saut de  $C_p$  beaucoup moins important et net que dans le cas de la résine seule. Néanmoins, la transition est observable:

- $T_g = 118^{\circ}\text{C}$       [150°C/ 1h]
- $T_g = 120^{\circ}\text{C}$       [180°C/ 1h]

- ② [200 ---> 260°C] Décomposition du PMMA en MMA.
- ③ [300 ---> ] Décomposition du MMA.

## III-2.3 Conclusion

@ L'argenture DUPONT est simplement une peinture que l'on filme et qui est ensuite séchée pour adhérer à son support. Sa tenue en température est liée à celle du PMMA.

@ Or, ce polymère se dégrade très rapidement avec la température pour redonner son monomère et ceci dès 240°C lorsqu'il est isolé et 200°C lorsqu'il est mélangé aux grains d'argent.

@ Sa tenue aux températures élevées (260°C) dépendra en fait de sa cinétique de décomposition. Mais il est indéniable qu'exposé à de telles températures, plus d'un court instant, il est rapidement dégradé, puis détruit.

### III-3 J. MATTHEY

#### III-3.1 Résine

##### III-3.1.1 Résine avant séchage

Les thermogrammes DSC (figure 27) et ATG (figure 28) révèlent trois zones où interviennent des phénomènes différents :

① [45 ---> 70°C] Transition vitreuse du polymère polyester (58°C). Elle est proche de celle d'un PBTP (Poly Butadiène TéréPhtalate).

② [T<sub>g</sub> ---> 330°C] Période de stabilité du polymère, il ne subit aucune variation sur son plateau caoutchoutique.

③ [330°C ---> ] Décomposition thermique brutale.

**N.B.:** La légère perte de masse (-2%) avant 300°C est due au départ du solvant résiduel.

##### III-3.1.2 Résine après séchage

Les études isothermes en DSC montrent que tout le solvant a disparu après une heure à 180°C. Nous utilisons ces conditions de séchage.

Les thermogrammes DSC (figure 29) et ATG (figure 30) présentent les mêmes allures que dans le paragraphe précédent à la différence près que la T<sub>g</sub> est passée de 58°C à 64°C. Elle peut cependant varier beaucoup plus si on laisse les chaînes se relaxer en chauffant doucement au-dessus de la T<sub>g</sub>, puis en laissant l'échantillon refroidir doucement (T<sub>g</sub> = 68°C). La dégradation thermique se situe toujours après 330°C.

### III-3.2 Argenture

#### III-3.2.1 Argenture avant séchage

Les thermogrammes DSC (figure 31) et ATG (figure 32) indiquent trois zones différentes:

- ① [130 ---> 190°C] Evaporation du solvant: le 3-Méthoxy butyl acétate
- ② [190 ---> 300°C] Zone stable du polymère
- ③ [300°C ---> ] Dégradation thermique.

Aucune  $T_g$  n'a pu être mise en évidence au cours de l'étude, celle-ci est masquée par le départ du solvant très abondant.

#### III-3.2.2 Argenture après séchage

L'argenture est séchée pendant une heure à 180°C. Sur le thermogramme ATG on constate que le polymère ne subit aucune variation avant sa décomposition (figure 33), constat également confirmé par la DSC (figure 34).

Aucune transition vitreuse n'a pu être mise en évidence. Il est probable que le pourcentage de polymère présent dans l'échantillon soit trop faible par rapport à celui de l'argent, pour entraîner une variation de  $C_p$  détectable.

La dégradation du polymère commence à 300°C.

### III-3.3 Conclusion

@ Le polymère et donc l'argenture sont très stables thermiquement. La dégradation du polyester n'intervient qu'au dessus de 330°C. La  $T_g$  varie de 64 à 68°C (suivant les conditions de retour à la température ambiante de l'échantillon).

@ L'adjonction de grains d'argent à la base polymère entraîne une diminution des températures de décomposition thermique (330°C ---> 300°C).

@ Il s'agit d'une peinture qui est filmée et séchée par évaporation du solvant sous l'effet de la température. Le polyester assure le rôle de liant.

### III-4 ABLEBOND 1

#### III-4.1 Résine

##### III-4.1.1 Résine avant polymérisation

Cette résine étant thermodurcissable, nous avons dans un premier temps déterminer l'énergie d'activation de polymérisation selon la théorie d'OZAWA <sup>(6)</sup>

Chaque échantillon a été polymérisé dans le DSC à des vitesses de chauffage différentes (2 à 20°C/ mn) et les valeurs des extremums ( $T_{max}$ ) des pics exothermiques ont été relevées (figure 35). Les résultats sont donnés dans le tableau 2.

v (°K/ mn)	$T_{max}$ (°C)	$T_{max}$ (°K)
2	151,82	424.97
5	172,30	445.45
8	191,40	464.55
10	195,95	469.10
12	201,28	474.43
15	206,25	479.40
20	216,79	489.94

Tableau 2: Vitesse (K/ mn) en fonction de la température maximale du pic exothermique  $T_{max}$  (°K)

La courbe  $\ln v$  en fonction de  $(1/ T_{max})$  représente bien une droite, ce qui nous permet, après calcul, et en utilisant la formule d'Arrhénius,:

$$\ln v = \ln A - (E_a / RT)$$

de trouver une énergie d'activation  $E_a$  de 14,86 Kcal/ K.mol

On observera toujours avant le pic de polymérisation, un pré-pic d'autant plus visible et séparé de son grand voisin que la vitesse augmente. Ce pré-pic, également exothermique, correspond à l'énergie indispensable à la libération des sites actifs et à la désinhibition de la réaction bloquée à basse température.

L'étude des thermogrammes DSC (figure 36) et ATG (figure 37) nous permettent de distinguer trois domaines différents:

① [140 ---> 180°C] Pré-pic de libération des sites actifs,  $T_{\max}$  se déplace vers les hautes températures en fonction de l'augmentation de la vitesse de chauffage.

② [140 ---> 260°C] Polymérisation catalytique de la résine époxyde.

③ [340°C --->] Décomposition et calcination du polymère réticulé.

#### III-4.1.1 Résine après polymérisation

La première étape de cette étude a été de vérifier si la polymérisation était complète après une heure à 150, 170, et 200°C. Pour cela nous avons déterminé par DSC en mode isotherme les taux de conversion en fonction du temps. Ils sont résumés dans le tableau 3 et les courbes de conversion sont tracées sur la figure 38.

T° cuisson Taux de conversion	150°C	170°C	200°C
50%	870s	510s	270s
85%	1410s	920s	570s
95%	2010s	1560s	980s
100%	>3510s	>3441s	>2760s

Tableau 3: Taux de conversion en fonction des températures de polymérisation et du temps exprimé en seconde (s).

Quelle que soit la température considérée, après une heure, la réaction est complètement terminée.

L'étude des thermogrammes DSC (figure 39) et ATG (figure 40) montrent trois variations:

① [40 ---> 90°C] Intervalle des transitions vitreuses du polymère réticulé. Après polymérisation une transition vitreuse est observable, sa valeur absolue sera fonction des températures de cuisson (tableau 4).

Il est à noter que lors de la sortie de l'étuve les échantillons subissent une trempe qui bloque le système dans deux conformations différentes (figure 41).

Polymérisation Isotherme (1h)	150°C	170°C	200°C	post cuisson 200°C/ 1h
T <sub>g</sub>	66°C	69°C	67°C	T <sub>g max</sub> = 75°C

**Tableau 4:** Température de transition vitreuse T<sub>g</sub> en fonction de la température de polymérisation. Les valeurs furent déterminées après passage au-dessus de la T<sub>g</sub> et refroidissement.

Ce phénomène est parfaitement reproductible quels que soient les échantillons et les températures de cuisson. Il disparaît après chauffage au dessus de la T<sub>g</sub> et refroidissement (figure 42). Il disparaît également si le refroidissement est moins brutal après la cuisson isotherme. Dans ce dernier cas la température de transition vitreuse est plus élevée (70°C). La T<sub>g</sub> maximale est obtenue après post polymérisation à 200°C/ 1h (T<sub>g</sub> = 75°C). La différence entre les T<sub>g</sub> obtenues en fonction des différents cycles de polymérisation et la T<sub>g</sub> maximale est faible. On peut donc considérer que la réaction est complète quel que soit le cycle utilisé.

② [T<sub>g</sub> ---> 260°C] La résine est stable: aucun changement thermodynamique n'est observable.

③ [280°C ----> 320°C] Lente dégradation du polymère, avec légère perte de masse (-3%).

④ [320°C ---> ] Décomposition brutale et calcination du polymère.

### III-4.2 Argenture

#### III-4.2.1 Argenture avant polymérisation

L'étude conjointe des thermogrammes DSC (figure 43) et ATG (figure 44) permet d'observer trois domaines distincts:

① [90 ---> 140°C] Activation de la réaction.

② [150 ---> 220°C] Polymérisation exothermique de la résine. La réaction n'est pas catalysée par la présence des grains d'argent: en DSC, à vitesse égale, les deux pics de polymérisation (résine/argenture) se recouvrent.

③ [300°C ---> ] Décomposition brutale du polymère réticulé servant de base à l'argenture.

De même que pour la résine nous avons calculé, par la méthode d'Ozawa, l'énergie d'activation  $E_a$ . Les thermogrammes DSC ont été réalisés à des vitesses allant de 2 à 15°C/mn. Les valeurs des extremums de chaque courbe sont données dans le tableau 5 et la courbe  $\ln v = f(T_{\max})$  est bien une droite.

v (°K/ mn)	$T_{\max}$ (°C)	$T_{\max}$ (°K)
2	148,62	421,77
5	169,58	442,73
10	190,03	463,18
12	197,13	470,28
15	204,45	477,60

Tableau 5: Tableau de la vitesse de montée en température (v) en fonction de la température ( $T_{\max}$ ) des extremums exothermiques

L'énergie d'activation calculée est de 14,94 Kcal/ K.mol. Elle est la même que pour la résine.

#### III-4.2.2 Argenture après polymérisation

La première étape de cette étude passe par la vérification de la polymérisation complète des échantillons avant analyse. Nous effectuons la détermination par DSC en mode isotherme des taux de conversion en fonction du temps et de la température (tableau 6).

T° cuisson	150°C	170°C	200°C
Taux de conversion			
50%	750s	420s	210s
85%	1350s	795s	440s
95%	1895s	1240s	672s
100%	>2575s	>2485s	>1212s

Tableau 6: Taux de conversion en fonction du temps (s) et de la température (°C), lors de la polymérisation de l'argenture ABLEBOND 1 .

La réaction est totalement terminée après une heure quelle que soit la température. La fin de la réaction est plus rapide pour l'argentine que pour la même résine extraite.

L'étude des thermogrammes DSC (figure 45) et ATG (figure 46) fait apparaître trois domaines distincts:

① [65 ---> 75°C] Transition vitreuse du polymère. De même que dans le cas de la résine, une sortie rapide de l'étuve, entraîne une trempe de la résine de l'argentine dans deux conformations différentes. Les valeurs des  $T_g$  sont regroupées dans le tableau 7. La valeur de la  $T_g$  maximale, obtenue après une post cuisson d'une heure à 200°C est 76°C.

Polymérisation isotherme (1h)	150°C	170°C	200°C	post cuisson 200°C/ 1h
$T_g$	68°C	70°C	74°C	$T_{g \text{ max}} = 76^\circ\text{C}$

Tableau 7: Température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de l'argentine ABLEBOND 1 en fonction de la température de polymérisation. Ces valeurs sont obtenues après un passage en DSC au-dessus de la  $T_g$  et refroidissement.

② [ $T_g$  ---> 260°C] Polymère stable: aucun phénomène thermique observable.

③ [260 ---> 300°C] Dégradation lente du polymère.

④ [300°C ---> ] Décomposition brutale et calcination du polymère de base.

### III-4.3 Conclusion

@ L'énergie d'activation de la réaction est la même pour la résine extraite (14,86 Kcal/ K.mol) et l'argentine (14,94 Kcal/ K.mol).

@ Au bout d'une heure, quelle que soit la température (150, 170 et 200°C), la polymérisation est complète. La réaction est catalysée par la présence des grains d'argent, tel que le montrent les tableaux des taux de conversion de la résine extraite et de l'argentine.

@ La température de transition vitreuse varie de 66 à 74°C.

Elle est légèrement supérieure, à cycle de polymérisation égal, dans le cas de l'argenture. La différence, avec  $T_{g \text{ max}}$ , est faible: la polymérisation est complète.

@ Cette température apparaît comme relativement faible pour apporter une bonne tenue mécanique à haute température (150°C au moulage).

@ La dégradation du réseau époxyde intervient vers 280°C, mais est accélérée en présence des grains d'argent (260°C).

### III-5 AMICON

#### III-5.1 Résine

##### *III-5.1.1 Résine avant polymérisation*

L'étude simultanée des thermogrammes DSC (figure 47) et ATG/ ATD (figure 48) nous permet d'observer cinq phénomènes différents:

① [100 ---> 200°C] Evaporation des solvants: 2-éthoxy éthyl acétate ( $T_{\text{éb}} = 156^\circ\text{C}$ ) et de 2-butoxy éthyl acétate ( $T_{\text{éb}} = 192^\circ\text{C}$ )

② [130°C ---> 200°C] Polymérisation exothermique de la résine époxyde et de la mélamine substituée.

Le pic exothermique de la polymérisation n'a pu être mis en évidence qu'après un très long séchage sous vide (48 heures/ 30°C) de la résine. Sans cela, le pic de l'évaporation du solvant masque complètement ce phénomène. Malheureusement un séchage aussi long entraîne également un début de polymérisation, qui ne permet plus de calculer l'énergie d'activation de la réaction.

③ [200°C ---> 310°C] Le polymère perd encore 6 % de sa masse; la polymérisation se poursuit.

④ [310°C ---> 350°C] Dégradation du polymère sans changement de masse significative.

⑤ [350°C ---> ] Décomposition irréversible et carbonisation

### III-5.1.2 Résine après polymérisation

Deux cycles de polymérisation ont été étudiés, l'un à 180°C, l'autre à 200°C, les deux d'une durée d'une heure. L'étude des thermogrammes DSC (figure 49) et ATG (figure 50) montre cinq zones différentes:

① [40 ---> 70°C] Transition vitreuse du polymère réticulé. Sa température dépend du cycle de séchage (figure 51):

- $T_g = 47^\circ\text{C}$	150°C/ 1 h
- $T_g = 50^\circ\text{C}$	180°C/ 1 h
- $T_g = 53^\circ\text{C}$	200°C/ 1 h

La polymérisation n'est pas terminée après une heure quelle que soit la température. En effet, une post cuisson entraîne toujours une variation de la valeur de la transition vitreuse. La  $T_g$  passe de 50 à 61°C, après une post cuisson de une heure à 180°C et à 131°C après 12 heures à 200°C.

② [ $T_g$  ---> 200°C] La courbe suit la ligne de base, le solvant est complètement évaporé.

③ [200 ---> 290°C] La pente change: il se produit un phénomène thermique accompagné d'une perte de masse sensible de (-7% sur l'intervalle). Ce phénomène se produit quels que soient les cycles de polymérisation (180, 200 et 220°C/ 1h). Il ne s'agit donc plus du départ du solvant servant à ajuster la viscosité, mais de la poursuite de la polymérisation.

④ [290 ---> 350°C] Dégradation du polymère, perte de ses propriétés plastiques.

⑤ [350°C ---> ] Décomposition thermique et calcination dans le creuset.

**N.B.:** Nous ne présentons en général, que les courbes DSC et ATG du cycle à 180°C, l'allure de celles à 200°C étant la même. Les seules différences sont exprimées dans le texte.

### III-5.2 Argenture

#### III-5.2.1 Argenture avant polymérisation

L'étude des thermogrammes DSC (figure 53) et ATG (figure 54) nous permet d'observer quatre variations:

- ① [160 ---> 220°C] Evaporation du solvant: 2-butoxy éthyl acétate.
- ② [210 ---> 300°C] Modification structurelle possible: on constate encore une perte de masse (-4%) en ATG,
- ③ [300 ---> 350°C] Dégradation de la résine servant de liant à l'argenture (époxyde/ amine).
- ④ [350°C --->] Décomposition thermique et calcination de la résine servant de liant.

Aucune  $T_g$  n'est observable: la résine, servant de liant, n'a pas eu le temps de polymériser.

#### III-5.2.2 Argenture après polymérisation

En DSC isotherme, on observe très nettement que tout le solvant a disparu après 20 mn à 180°C et 15 mn à 200°C.

L'étude simultanée des thermogrammes DSC (figure 55) et ATG (figure 56) nous révèle quatre comportements différents:

- ① [60 ----> 110°C] Zone des transitions vitreuses selon les cycles de cuisson (figure 52):

$T_g = 68^\circ\text{C}$	180°C/ 1h
$T_g = 106^\circ\text{C}$	200°C/ 1h

La polymérisation n'est cependant pas totalement terminée, car une post cuisson entraîne encore une variation de la  $T_g$ , qui atteint 132°C après 6 heures à 200°C (il faut, néanmoins, noter que la variation de  $C_p$  est alors très faible et difficile à observer).

② [ $T_g \rightarrow 180^\circ\text{C}$ ] Plateau caoutchoutique

③ [ $180 \rightarrow 280^\circ\text{C}$ ] Rupture de pente sur le thermogramme DSC, liée à une perte de masse (-4%), qui correspond à la reprise de la polymérisation.

④ [ $280 \rightarrow 320^\circ\text{C}$ ] Dégradation du polymère.

⑤ [ $320^\circ\text{C} \rightarrow$ ] Décomposition et calcination du polymère

### III-5.3 Conclusion

@ La polymérisation est exothermique et a lieu conjointement au départ du solvant. Les thermogrammes DSC isothermes montrent la disparition de tout le solvant après une heure à 180, 200 et 220°C. Cependant les  $T_g$  sont très différents suivant les cycles de cuisson et quel que soit ce cycle, on constate toujours une perte de masse sensible entre 200 et la température de dégradation de la résine ( $\cong -4\%$ ). Les systèmes résine époxyde/ mélamine-formaldéhyde sont peu réactifs et nécessitent des températures très élevées pour réagir. Après le cycle à 180°C, le polymère est peu réticulé et la  $T_g$  faible de l'ordre de 68°C. A 200°C, la  $T_g$  grimpe à 106°C, le polymère est plus fortement réticulé. Cependant, il reste encore des groupements hydroxyles n'ayant pas réagis La réaction reprend au-dessus de 200°C entraînant le départ de méthanol, ce qui explique la perte de masse, régulièrement constatée en ATG.

@ La décomposition thermique intervient soit après 350°C (résine), soit après 320°C (argenteure), mais les propriétés du polymère se dégradent déjà de manière irréversible après 300°C (résine) et 280°C (argenteure).

@ La présence des grains d'argent, entraîne, du fait d'une meilleure conduction thermique, une accélération du départ du solvant, une réticulation plus rapide et plus importante, mais entraîne une dégradation plus rapide des qualités du polymère à haute température.

@ La température de transition vitreuse augmentera avec le temps de présence dans l'étuve jusqu'à atteindre une valeur maximale (132°C).

## III-6 ABLEBOND 2

### III-6.1 Résine

#### III-6.1.1 Résine avant imidisation

Les thermogrammes DSC (figure 57) et ATG (figure 58) de la résine extraite et séchée sous vide présentent quatre changements thermodynamiques, correspondant à des phénomènes différents:

① [90 - 140°C] Evaporation de l'eau due à un début de réaction

② [180 - 210°C] Evaporation du solvant résiduel : le N-METHYL PYRROLIDONE ou NMP ( $T_{éb} = 202^{\circ}\text{C}$ )

③ [350 - 440°C] Lente dégradation du polymère: on observe une rupture de pente sur la courbe DSC et le saut de  $C_p$ , au moment de la transition vitreuse s'amenuit. Ce phénomène n'est accompagné d'aucune perte de masse.

④ [440°C ---> ] Décomposition thermique du polyimide.

#### III-6.1.2 Résine après imidisation

Après imidisation à 200°C pendant une heure, l'échantillon se présente sous forme d'un polymère lisse, brun-noir et dur. Les thermogrammes DSC (figure 59) et ATG (figure 60) suggèrent les phénomènes suivants:

① [180 - 220°C] 1) Evaporation d'un reste de solvant.

2) Transition vitreuse de la résine polyimide:  $T_g = 198^{\circ}\text{C}$

La transition vitreuse n'est pas visible lors du premier passage en DSC. L'échantillon après cuisson à 200°C/ 1h, a donc été porté à la température de 250°C, à 10°C/ mn, puis refroidit à 20°C. La détermination de la  $T_g$  a été possible sur la courbe suivante. Un autre échantillon fût cuit à 250°C pendant 12 heures et la valeur de la  $T_g$  est passée à 200°C.

② [410°C ---> ] Décomposition du polyimide.

La résine, après cuisson, n'est plus soluble, ni dans la NMP, le DMF ou le DMSO. Le pré-polymère s'est donc bien transformé en polyimide insoluble.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature la valeur de la  $T_g$  de la molécule que nous proposons dans le chapitre I, mais plusieurs composés, dont la formule est proche. Les valeurs de  $T_g$  de ces composés sont comprises entre 170 et 240°C, suivant les cycles de cuisson. La valeur de la transition vitreuse que nous observons est donc compatible avec celles de la littérature <sup>(18)</sup>.

### III-6.2 Argenture

#### III-6.2.1 Argenture avant imidisation

L'étude simultanée en DSC (figure 61) et ATG (figure 62) permet de définir et distinguer quatre zones différentes:

- ① [80 ---> 140°C] Volatilisation de l'eau produite par l'imidification,
- ② [180 ---> 220°C] Evaporation du solvant principal servant à l'ajustement de la viscosité: la NMP
- ③ [280 ---> 320°C] Changement dans la structure de la matrice polymère.
- ④ [380°C ---> ] Décomposition thermique du polyimide.

#### III-6.2.2 Argenture après imidisation

La cuisson s'effectue à 200°C pendant une heure et est contrôlée en DSC isotherme. On observe un pic exothermique de polycondensation, mais assez faible. Bien que l'argenture soit conservé à -18°C, elle réagit au cours du temps. Au moment de son étude, l'imidisation avait déjà commencé, comme en témoigne le pic important entre 90 et 140°C (cf paragraphe précédent). Toute trace de solvant, vers 200°C, a disparu. L'étude conjointe des thermogrammes DSC (figure 63) et ATG (figure 64) permet de différencier trois zones:

- ① [200 ---> 230°C] Transition vitreuse du polyimide. La variation de  $C_p$  est très faible:  $T_g = 212^\circ\text{C}$

② [280 ---> 320°C] Changement dans la structure de la matrice polyimide.

③ [340 ---> ] Décomposition du polymère.

### III-6.3 Conclusion

@ La résine, base de cette argenture est très stable thermiquement et ne se dégrade qu'au dessus de 350°C, pour être carbonisée après 440°C,

@ La transition vitreuse de ce polyimide est assez basse et se situe vers 200°C

@ Il reste du solvant après cuisson à 200°C de la résine

@ La réaction d'imidisation a commencé dans nos échantillons, bien qu'ils soient conservés à -18°C.

@ La présence des grains d'argent entraîne les conséquences suivantes:

- L'évaporation du solvant est complète après cuisson à 200°C/1h
- La base polymère est plus rapidement détériorée [410 ---> 340°C]
- La  $T_g$  augmente légèrement (200 ---> 212°C).

@ L'adjonction de grains d'argent à la base polymère a pour effet de diminuer sa stabilité thermique sans doute en facilitant la conduction de la chaleur à travers les mailles du réseau. Elle accélère par contre le temps de cuisson sans doute pour les mêmes raisons.

### III-7 PERTE DE MASSE A 260°C

Le test de soudabilité du composant se faisant à 260°C, nous nous sommes intéressés à la perte de masse à cette température en fonction du temps. Les expériences furent effectuées par analyse thermogravimétrique. Les échantillons introduits dans le four à 260°C sont préalablement polymérisés suivant les cycles présentés dans le tableau 1. On mesure la perte de masse en fonction du temps. Les résultats sont accessibles dans le tableau 8 et la comparaison plus facile sur la figure 65.

Temps (mn)	Perte de masse en % de la masse de départ					
	DUPONT 150°C/ 1h	J.MATTHEY 180°C/ 1h	ABLEBOND 2 200°C/ 1h	AMICON 180°C/ 1h	AMICON 200°C/ 1h	ABLEBOND 1 170°C/ 1h
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,5	-0,06	-0,08	-0,01	-0,07	-0,01	-0,05
1	-0,10	-0,13	-0,08	-0,12	-0,06	-0,12
1,5	-0,38	-0,24	-0,17	-0,22	-0,10	-0,23
2	-1,44	-0,42	-0,26	-0,37	-0,14	-0,34
5	-8,60	-0,82	-0,39	-1,17	-0,75	-0,75
10	-10,94	-1,04	-0,45	-1,69	-1,25	-1,15
15	-12,19	-1,17	-0,49	-1,91	-1,49	-1,47

Tableau 8: Perte de masse (en pourcentage) des argentures, après polymérisation, en fonction du temps et à la température de 260°C.

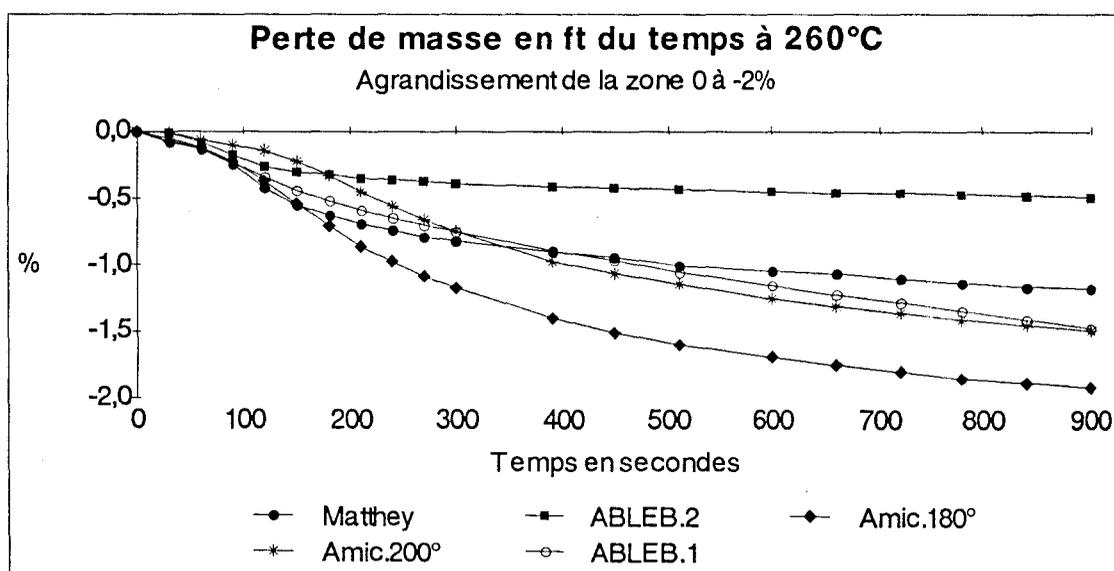
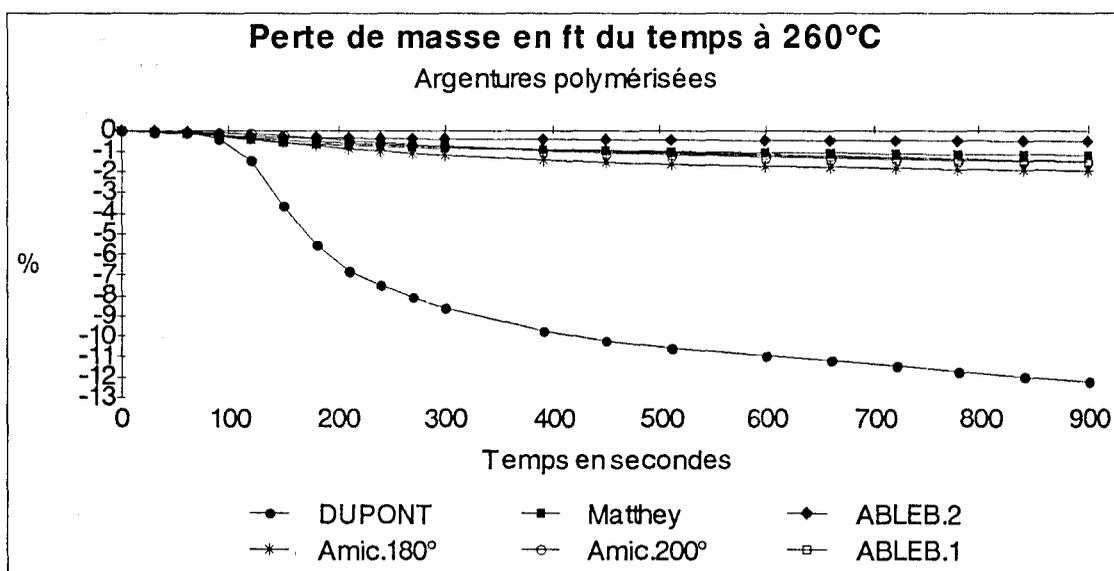


Figure 65: Perte de masse en %, des différentes argentures, après cuisson, en fonction du temps et à la température de 260°C.

La perte de masse la plus faible est enregistré dans le cas de l'argenture à base polyimide (-0,49%). Les autres pertes sont comprises entre 1,17 et 1,49%, sauf celles de la DUPONT qui atteignent 12,19% après 15mn (figure 65). Le liant PMMA se décompose à cette température, néanmoins la cinétique (-0,06% après 30s) permet d'envisager son emploi pour la fabrication de condensateurs. En effet, ces composants électroniques sont prévus pour ne pas séjourner plus de trois fois 10s dans un bain de soudure à 260°C.

## V CONCLUSION DE L'ETUDE THERMIQUE

L'ensemble des caractéristiques physico-chimiques accessibles par la calorimétrie différentielle à balayage et la thermogravimétrie peuvent être résumés dans le tableau suivant. Tous les résultats sont donnés après cuisson et toutes les manipulations ont été effectuées sous azote.

	Température de transition vitreuse Tg (°C)		Température de décomposition du polymère (°C)		Perte de masse en % à 260°C après 60s
	Résine	Argenture	Résine	Argenture	Argenture
<b>DUPONT</b> 150°C/1h	124	118	240	200	-0,10
<b>J. MATTHEY</b> 180°C/1h	64	non observée	330	300	-0,13
<b>ABLEBOND 1</b> 150°C/1h	66	68	320	300	non déterminé
<b>ABLEBOND 1</b> 170°C/1h	69	70	320	300	-0,12
<b>AMICON</b> 180°C/1h	50	68	350	320	-0,12
<b>AMICON</b> 200°C/1h	53	106	350	320	-0,06
<b>ABLEBOND 2</b> 200°C/1h	198	200	410	340	-0,08

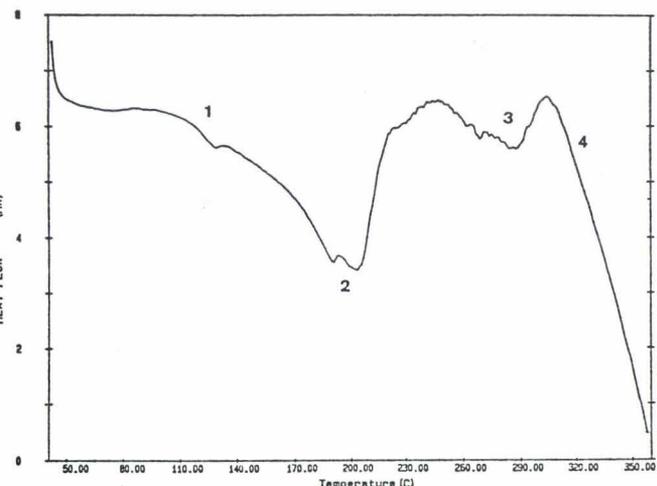
La résine polyimide est la dernière à se décomposer (410°C), alors que le PMMA se transforme déjà à 240°C.

Les températures de dégradation des autres résines se situent toutes entre ces deux extrêmes, mais au dessus de 300°C.

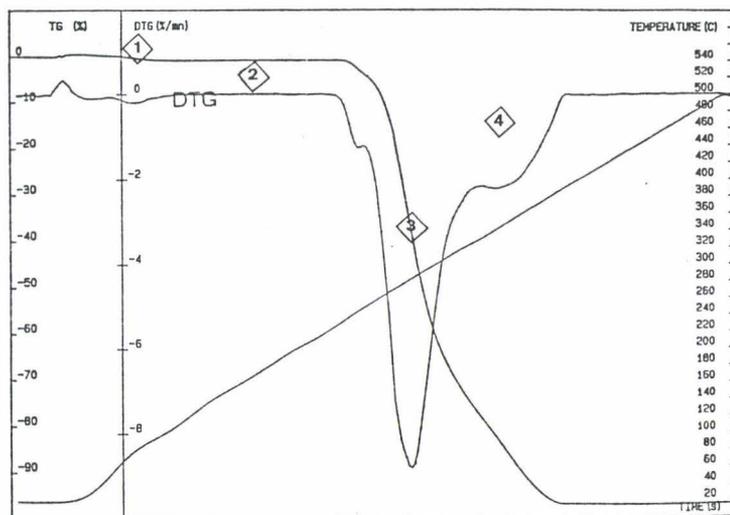
L'adjonction de grains d'argent a, dans tous les cas, pour effet de faire baisser cette température de 20 à 70°C. Cette charge d'argent est donc à l'origine de l'accélération de la décomposition thermique des argentures.

Il faut noter que les températures relevées dans ce tableau constitue une limite maximale, mais que souvent les propriétés du polymère sont altérées bien avant: ABLEBOND 1 et AMICON. En effet, ces deux résines se dégradent de manière irréversible, respectivement 40 à 60°C avant cette limite où le polymère est définitivement détruit.

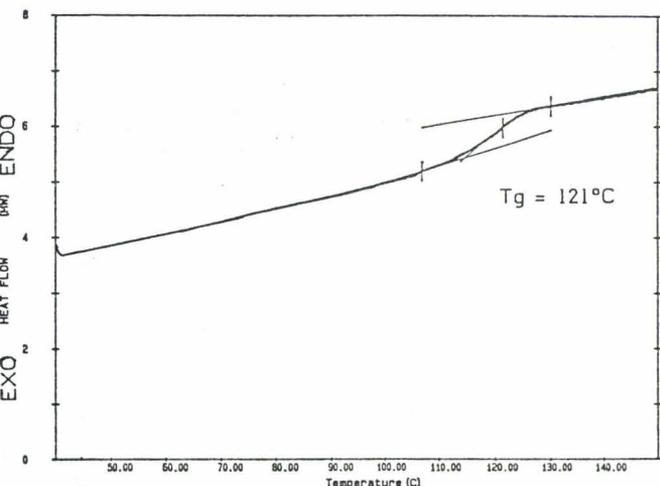
On pourrait, au vu de ces résultats, penser éliminer l'argenture DUPONT, car son polymère de base se détruit au dessus de 200°C. Mais les composants électroniques ne sont pas constamment soumis à de telles températures: le diélectrique n'y résisterait pas (cf introduction, le condensateur tantale). La perte de masse à 260°C, après 60 secondes est quasiment la même quelle que soit l'argenture. Aussi dans des conditions normales d'utilisation, toutes les argentures que nous avons étudiées sont susceptibles de passer les tests en vigueur dans l'industrie électronique, même si la logique nous pousserait à l'utilisation d'un matériau thermiquement plus stable.



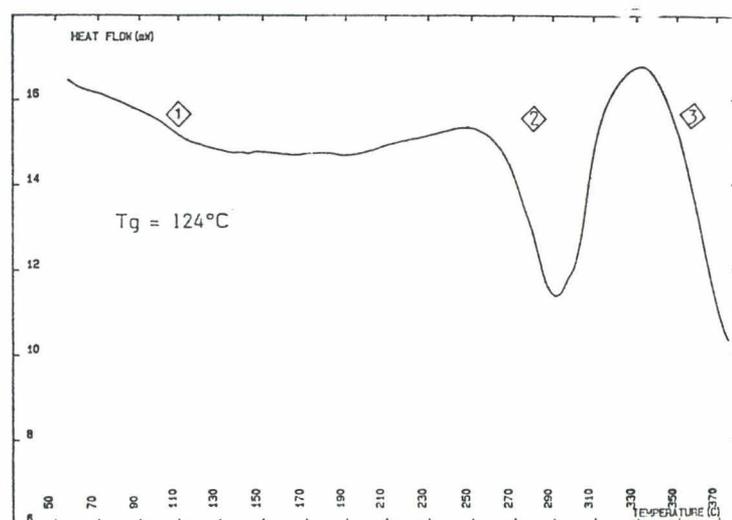
**Figure 18:** Courbe DSC 7 PERKIN  
Résine DUPONT, 10°C/mn, m = 4,56mg



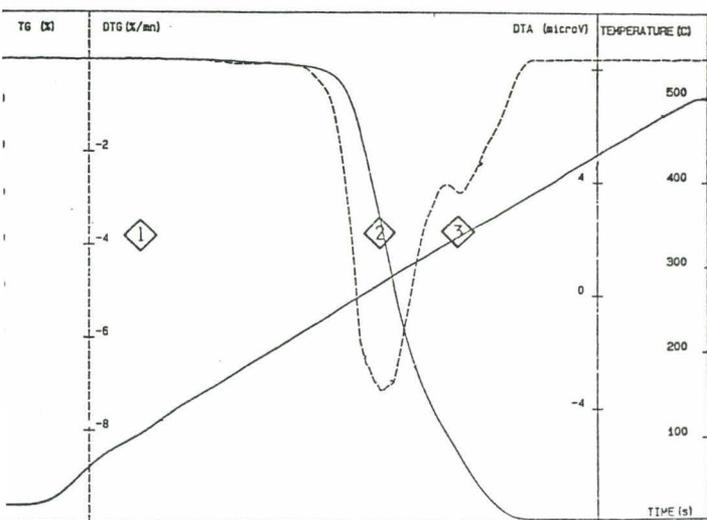
**Figure 19:** Courbe ATG/ DTG SETARAM TG 85  
Résine DUPONT, 5°C/mn, m = 18,10mg



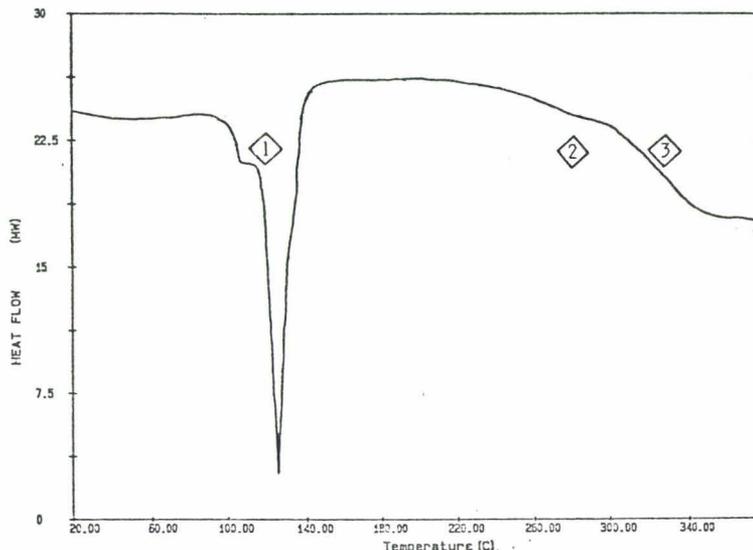
**Figure 20:** Courbe DSC 7 PERKIN  
Résine DUPONT, 20°C/mn, m = 8,67mg



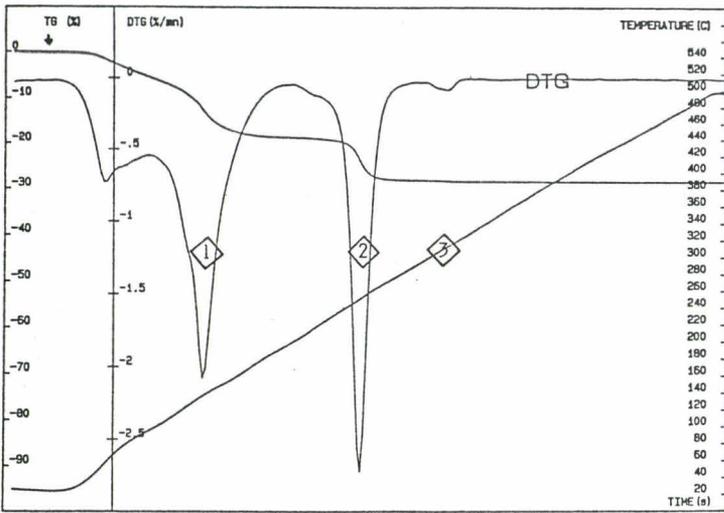
**Figure 21:** Courbe DSC 101 SETARAM  
Résine DUPONT après cuisson 150°C/ 1h  
10°C/mn, m = 8,00mg



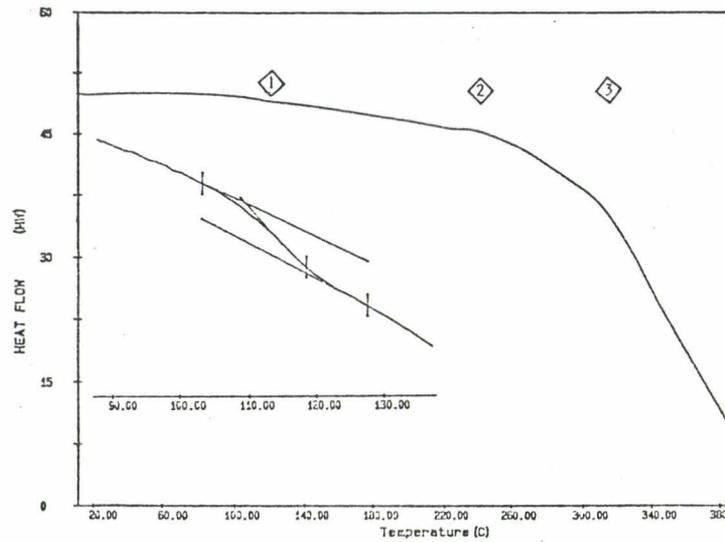
**Figure 22:** Courbe ATG/ DTG SETARAM TG 85  
Résine DUPONT après cuisson 150°C/ 1h  
5°C/mn, m = 17,6mg



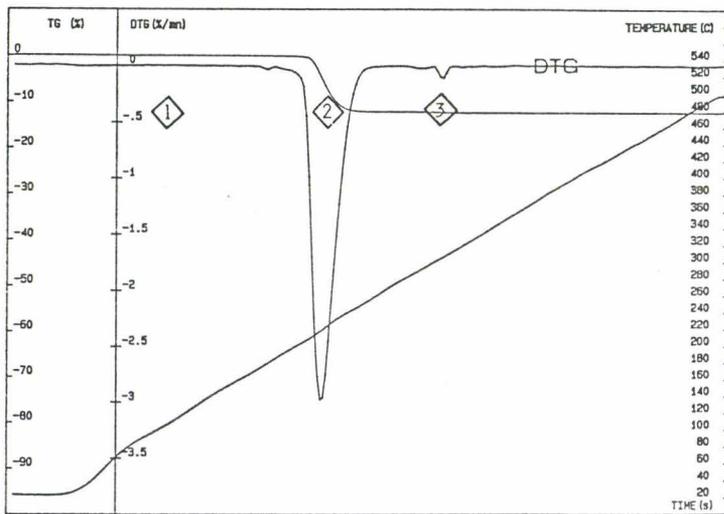
**Figure 23:** Courbe DSC 7 PERKIN  
Argenture DUPONT, 10°C/mn, m = 45,3mg



**Figure 24:** Courbe ATG/ DTG SETARAM TG 85  
Argenture DUPONT, 5°C/mn, m = 74,5mg



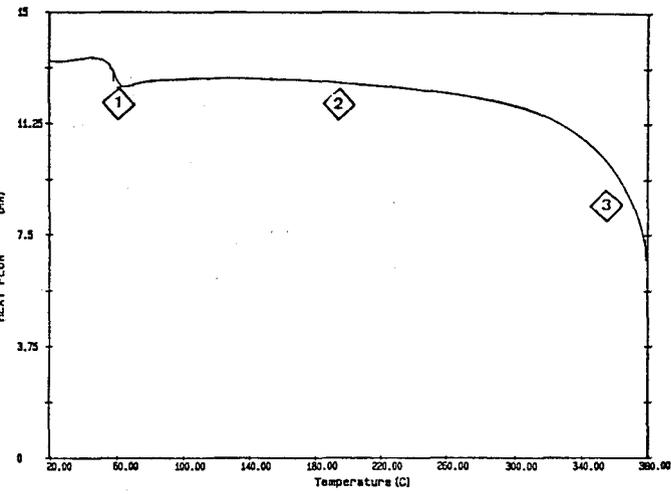
**Figure 25:** Courbe DSC 7 PERKIN  
Argenture DUPONT, 10°C/mn, m = 43,5mg  
Agrandissement de la zone de transition vitreuse  
 $T_g = 118^\circ\text{C}$



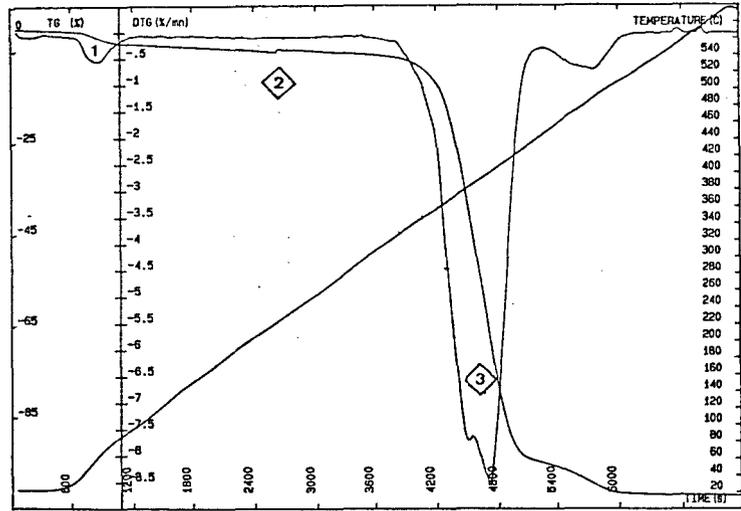
**Figure 26:** Courbe ATG/ DTG SETARAM TG 85  
Argenture DUPONT après cuisson 150°C/ 1h  
5°C/mn, m = 79,70mg

**N.B.:** Sauf indications spéciales, en DSC, les variations endothermiques sont toujours dirigées vers le bas des schémas.

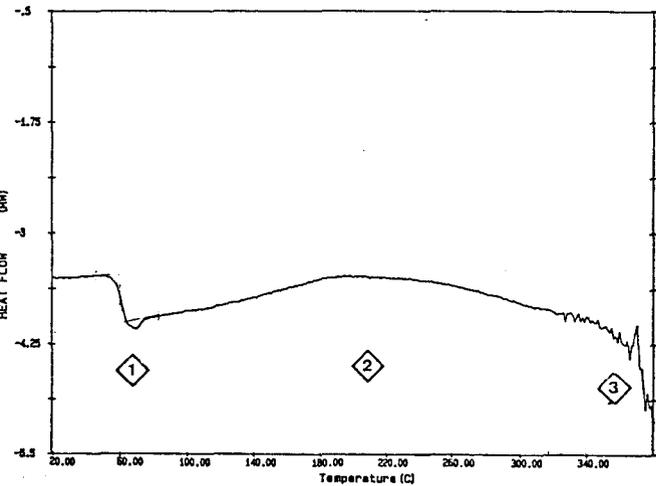
Les chiffres cerclés sur les figures correspondent aux zones décrites dans le texte.



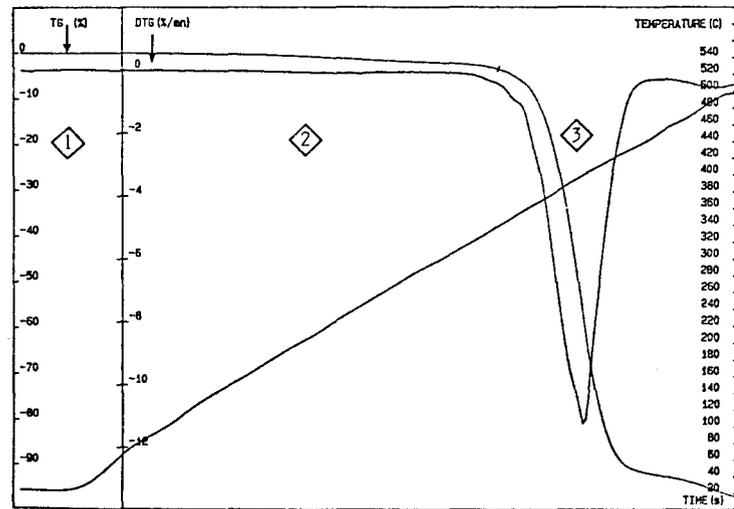
**Figure 27:** Courbe DSC 7 PERKIN  
Résine J. MATTHEY, 10°C/mn, m = 18,56mg



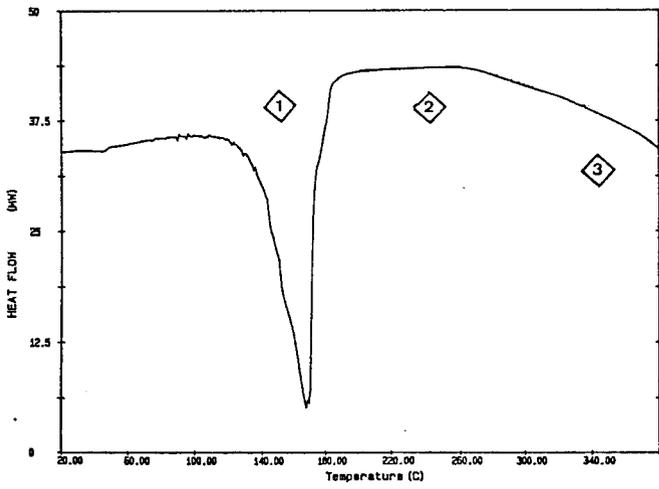
**Figure 28:** Courbe ATG/ DTG SETARAM TG 85  
Résine J. MATTHEY, 5°C/mn, m = 12,4mg



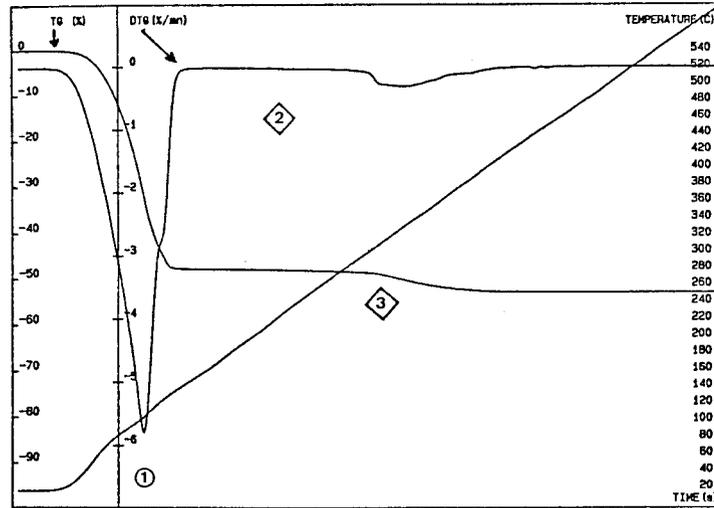
**Figure 29:** Courbe DSC 7 PERKIN  
Résine J. MATTHEY après cuisson 180°C/ 1h  
10°C/mn, m = 25,00mg



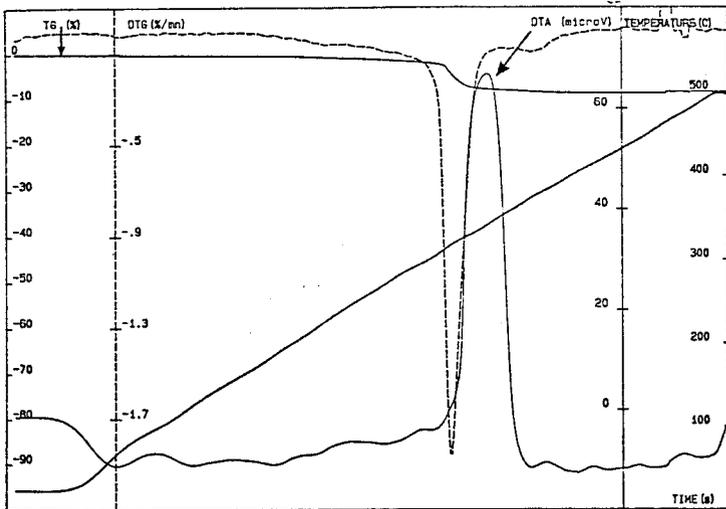
**Figure 30:** Courbe ATG/ DTG SETARAM TG 85  
Résine J. MATTHEY après cuisson 180°C/ 1h  
5°C/mn, m = 21,70mg



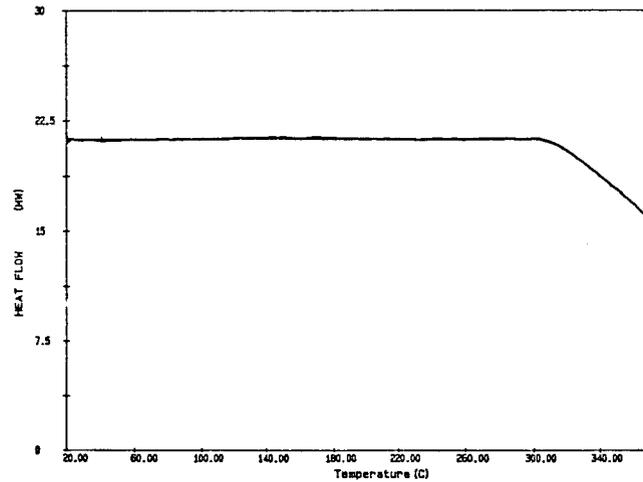
**Figure 31:** Courbe DSC 7 PERKIN  
Argentre J. MATTHEY  
10°C/mn, m = 39,70mg



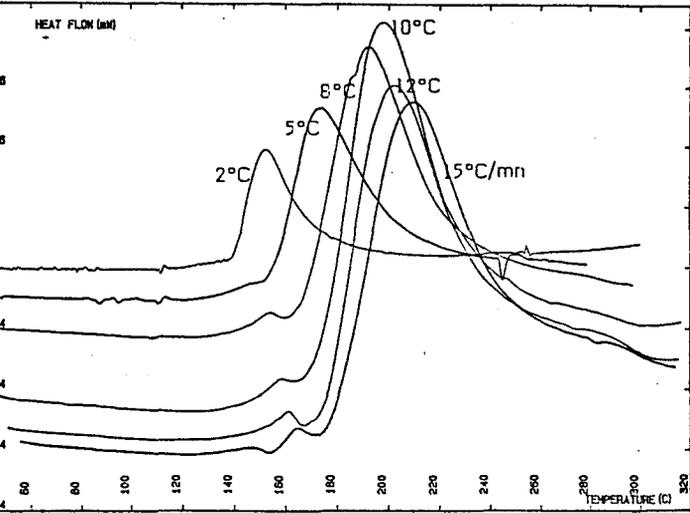
**Figure 32:** Courbe ATG/ DTG SETARAM TG 85  
Argentre J. MATTHEY  
5°C/mn, m = 62,30mg



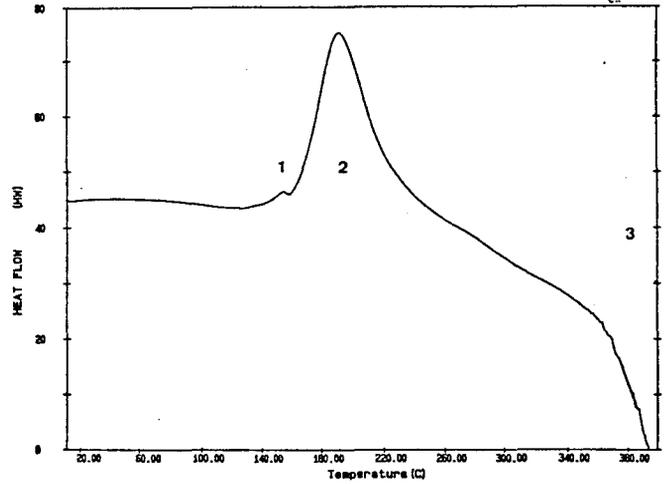
**Figure 33:** Courbe ATG/ DTG et DTA SETARAM TG 85  
Argentre J. MATTHEY après cuisson 180°C/ 1h  
5°C/mn, m = 37,10mg



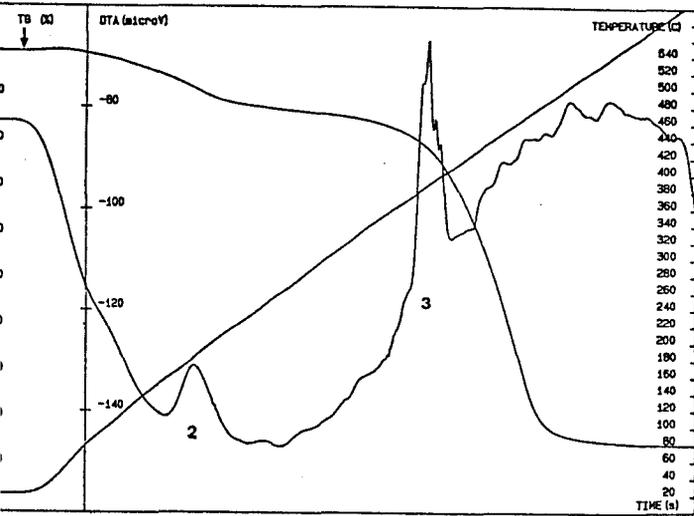
**Figure 34:** Courbe DSC 7 PERKIN  
Argentre J. MATTHEY après cuisson 180°C/ 1h  
10°C/mn, m = 25,00mg



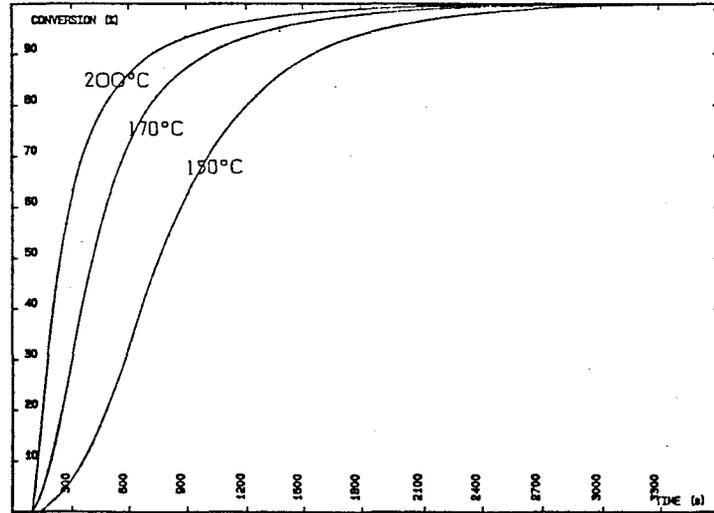
**Figure 35:** Courbes DSC 101 SETARAM  
Résine ABLEBOND 1  
Vitesses variant de 2 à 15°C/mn, 19,90 < m < 20,10mg



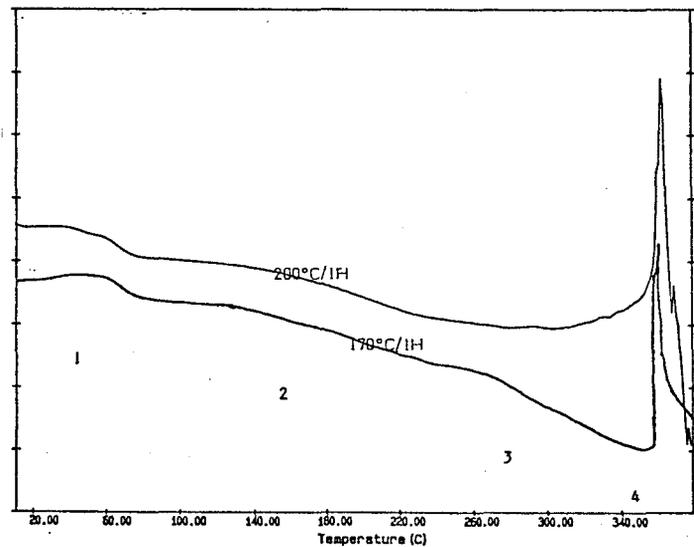
**Figure 36:** Courbe DSC 7 PERKIN  
Résine ABLEBOND 1  
10°C/mn, m = 19,71mg



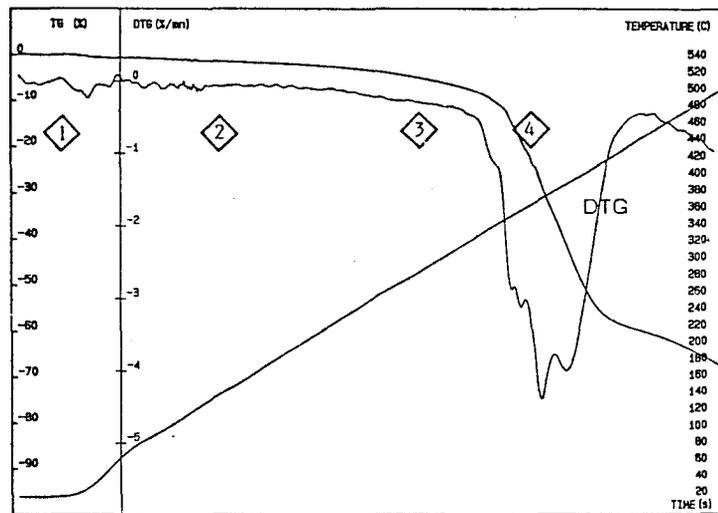
**Figure 37:** Courbes ATG/ DTA SETARAM TG 85  
Résine ABLEBOND 1  
5°C/mn, m = 16,80mg



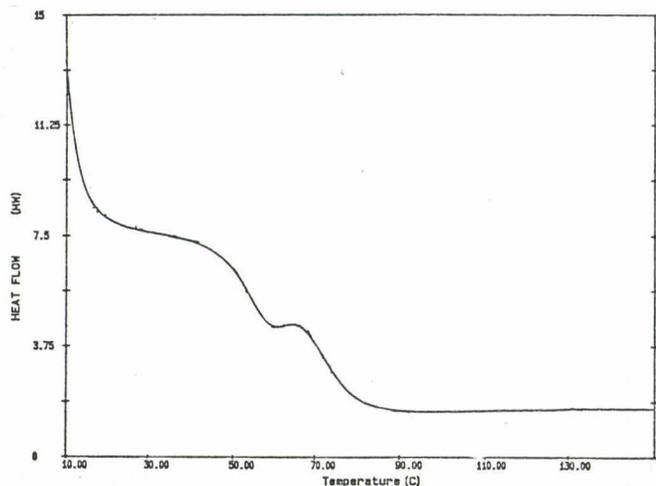
**Figure 38:** Courbes de conversion en fonction du temps du degré d'avancement de la réaction de polymérisation de la résine ABLEBOND 1 à différentes températures: 150, 170, 200°C.



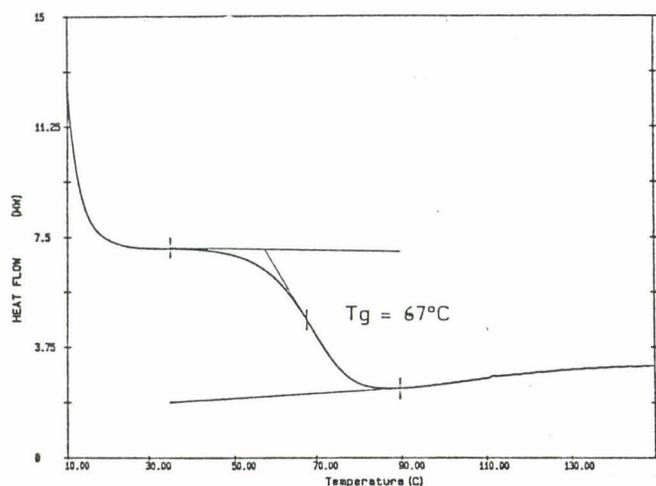
**Figure 39:** Courbes DSC 7 PERKIN  
Résine ABLEBOND 1 après polym.: 1) 170°C/1h  
2) 200°C/1h  
10°C/mn, 1) m = 22,75mg 2) m = 22,42mg



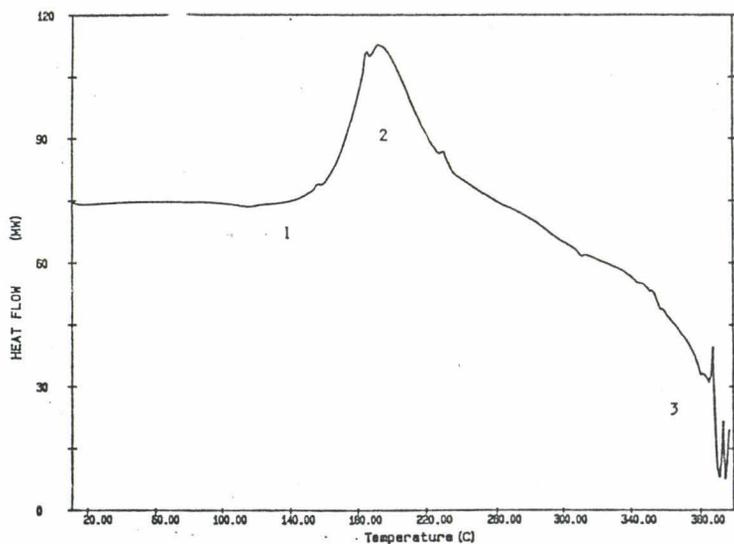
**Figure 40:** Courbes ATG/ DTG SETARAM TG 85  
Résine ABLEBOND 1 après polym. 150°C/1h  
5°C/mn, m = 11,30mg



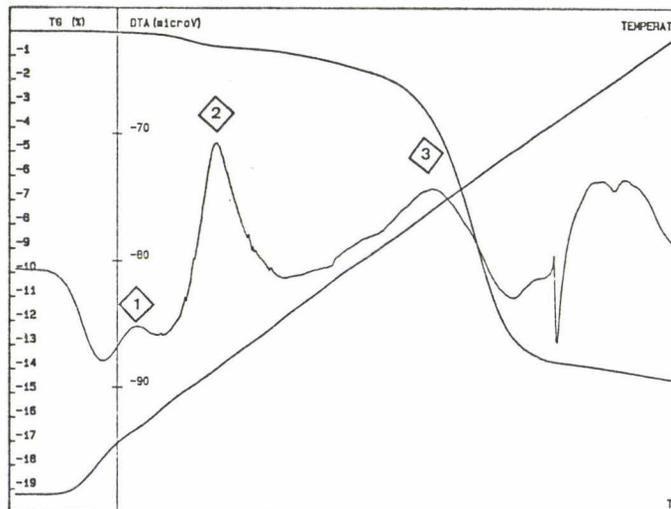
**Figure 41:** Courbe DSC 7 PERKIN  
Résine ABLEBOND 1 après polym. 200°C/1h  
20°C/mn, m = 21,51mg



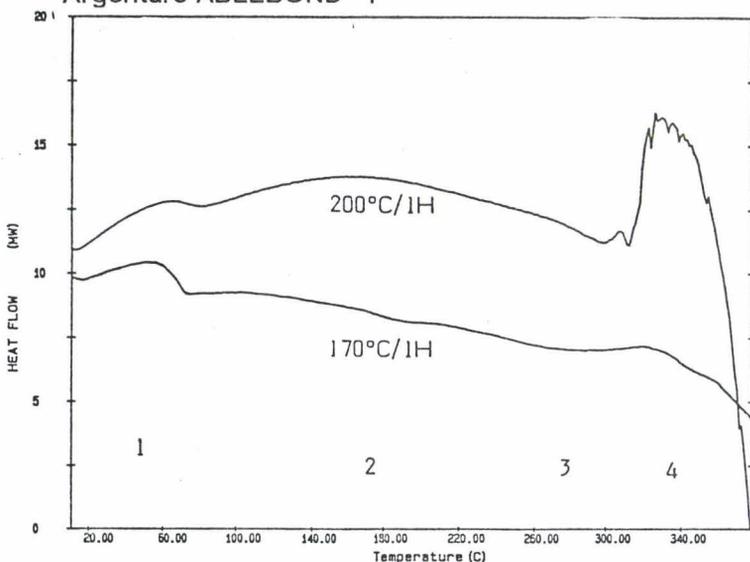
**Figure 42:** Courbe DSC 7 PERKIN  
Résine ABLEBOND 1 après: 1) 200°C/1h  
2) montée de 20 à 100°C, 10°C/mn et refroidissement  
20°C/mn, m = 21,51mg



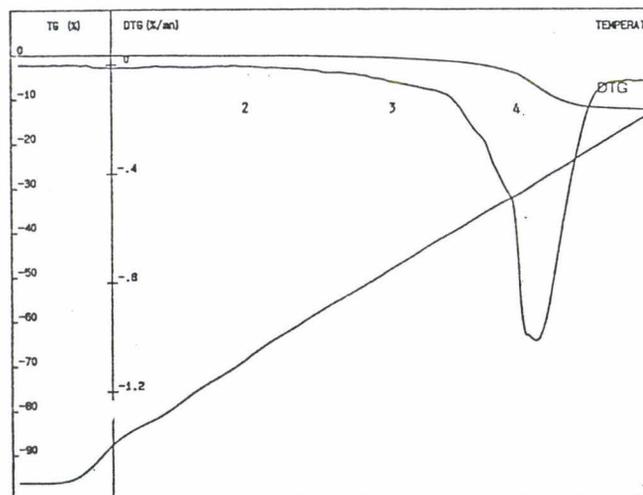
**Figure 43:** Courbe DSC 7 PERKIN  
Argenture ABLEBOND 1



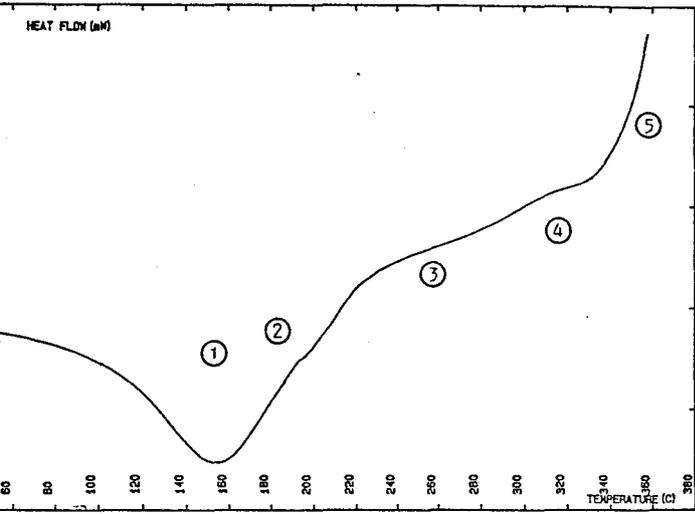
**Figure 44:** Courbes ATG/ DTA SETARAM TG 85  
Argenture ABLEBOND 1  
5°C/mn, m = 103,70mg



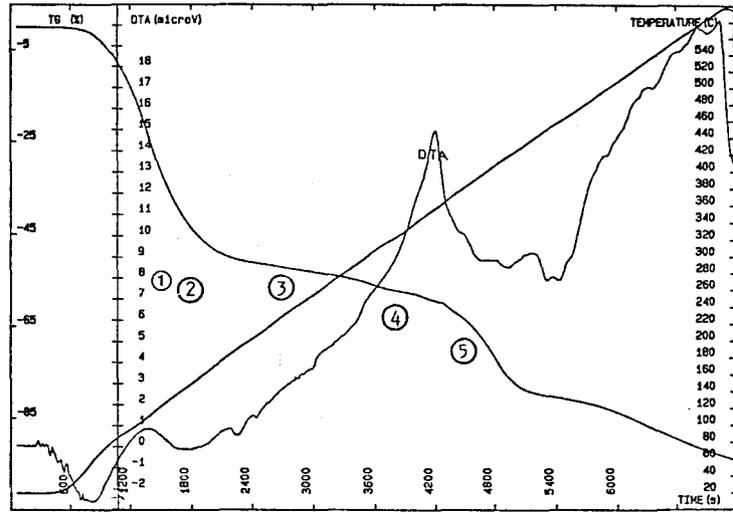
**Figure 45:** Courbes DSC 7 PERKIN  
Argenture ABLEBOND 1, 10°C/mn, après:  
1) 170°C/1h                      2) 200°C/1h  
1) m = 96,33mg                2) m = 96,85mg



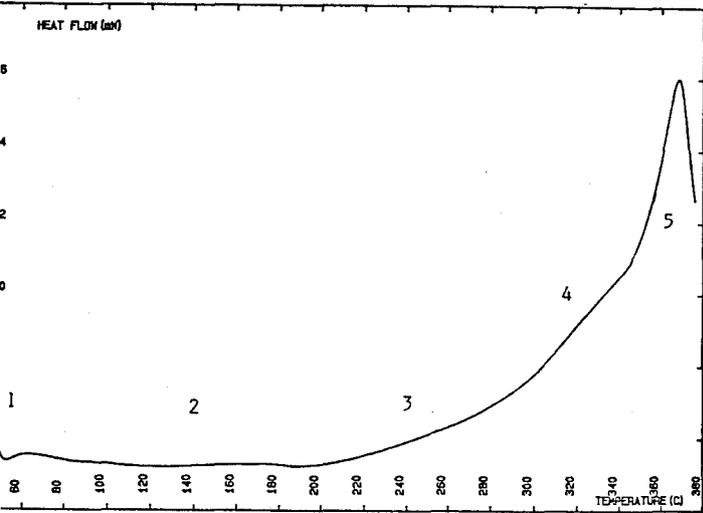
**Figure 46:** Courbes ATG/ DTG SETARAM TG 85  
Argenture ABLEBOND 1 après polym. 170°C/1h  
5°C/mn, m = 101,70mg



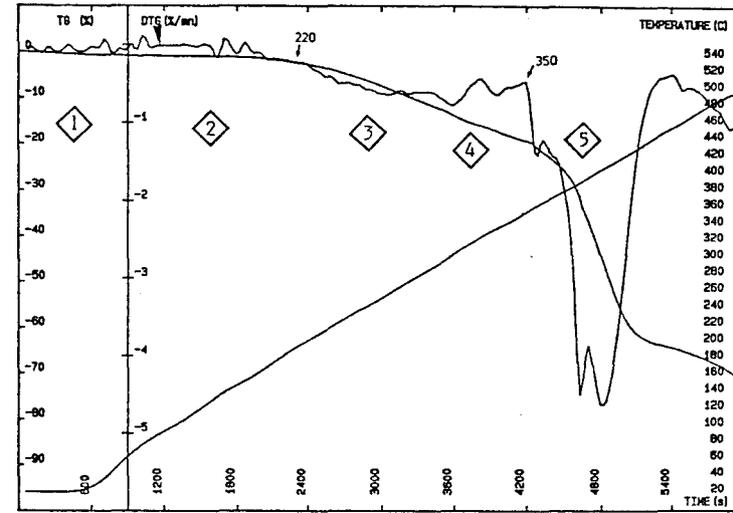
**Figure 47:** Courbe DSC 101 SETARAM  
Résine AMICON  
10°C/mn, m = 38,20mg



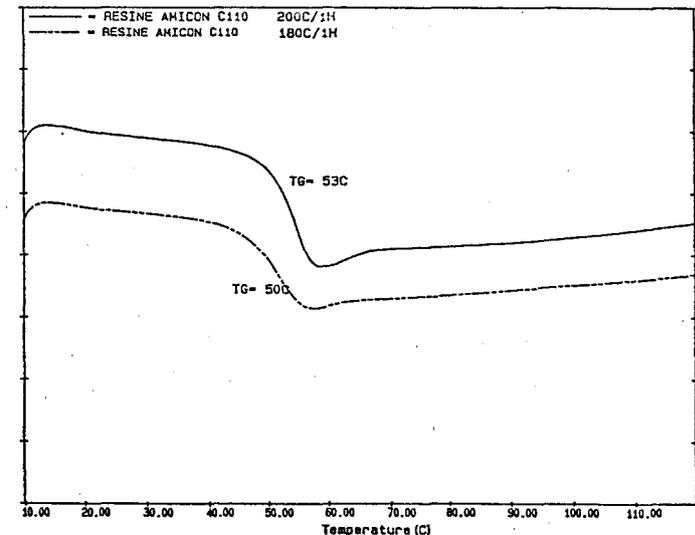
**Figure 48:** Courbe ATG/ DTA SETARAM TG 85  
Résine AMICON  
5°C/mn, m = 23,00mg



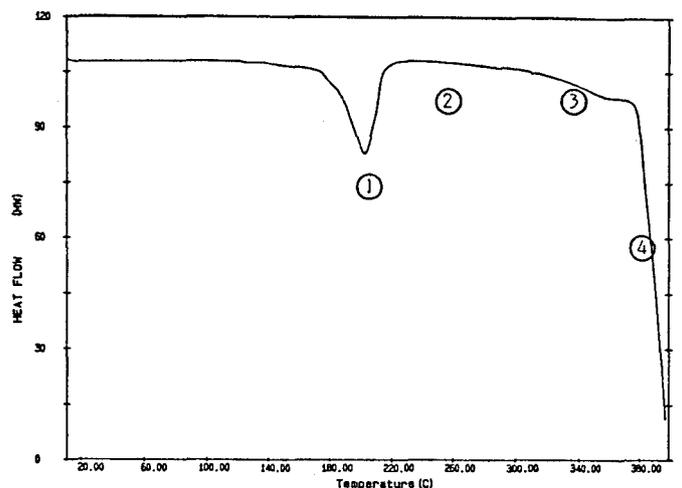
**Figure 49:** Courbe DSC 101 SETARAM  
Résine AMICON après polymérisation 180°C/ 1h  
10°C/mn, m = 7,60mg



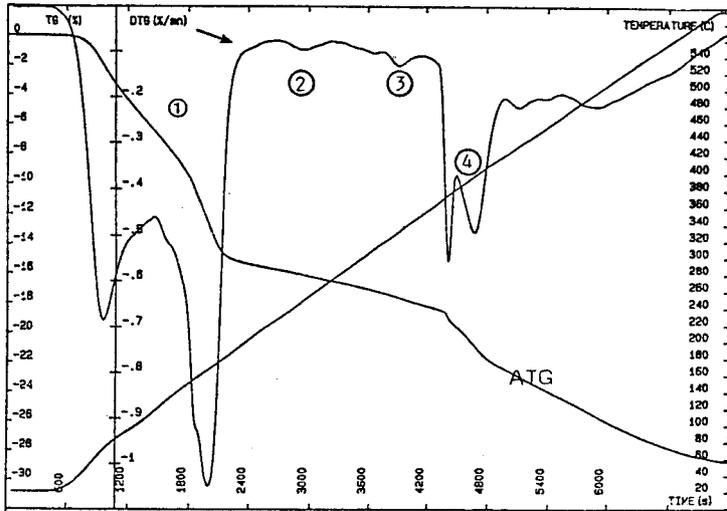
**Figure 50:** Courbe ATG/ DTG SETARAM TG 85  
Résine AMICON après polymérisation 180°C/ 1h  
5°C/mn, m = 7,50mg



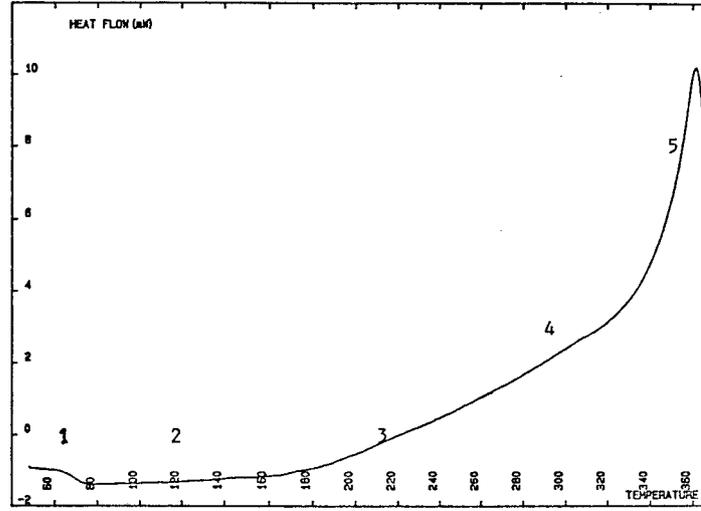
**Figure 51:** Courbe DSC 7 PERKIN  
Résine AMICON après 1) 180°C/1h 2) 200°C/1h  
20°C/mn, 1) m = 12,40mg 2) m = 14,10mg



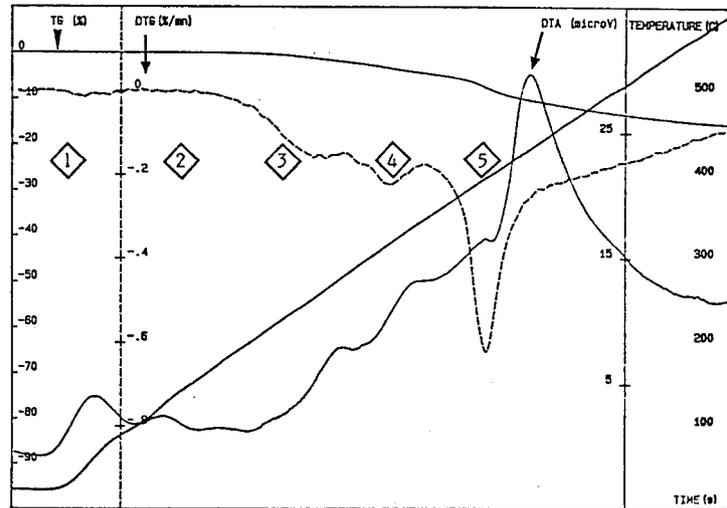
**Figure 52:** Courbe DSC 7 PERKIN  
Argenture AMICON  
10°C/mn, m = 75,94mg



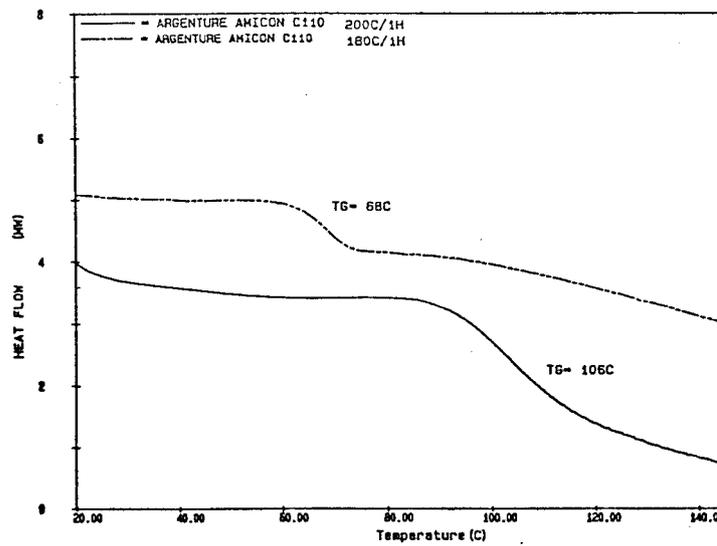
**Figure 53:** Courbe ATG/ DTG SETARAM TG 85  
Argenture AMICON  
5°C/mn, m = 53,40mg



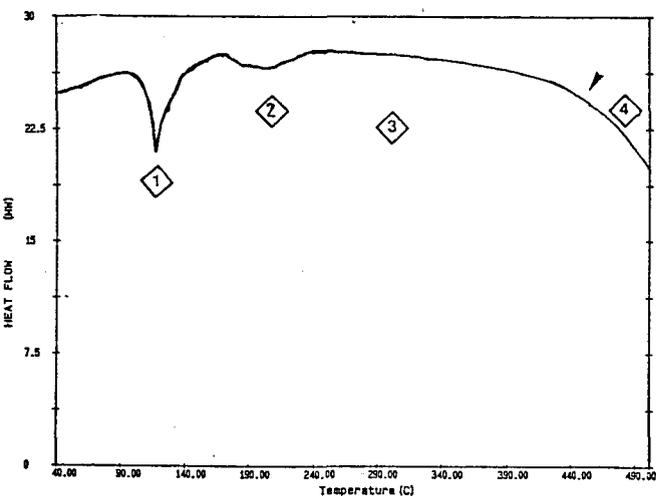
**Figure 54:** Courbe DSC 101 SETARAM  
Argenture AMICON après polym. 180°C/ 1h  
10°C/mn, m = 90,00mg



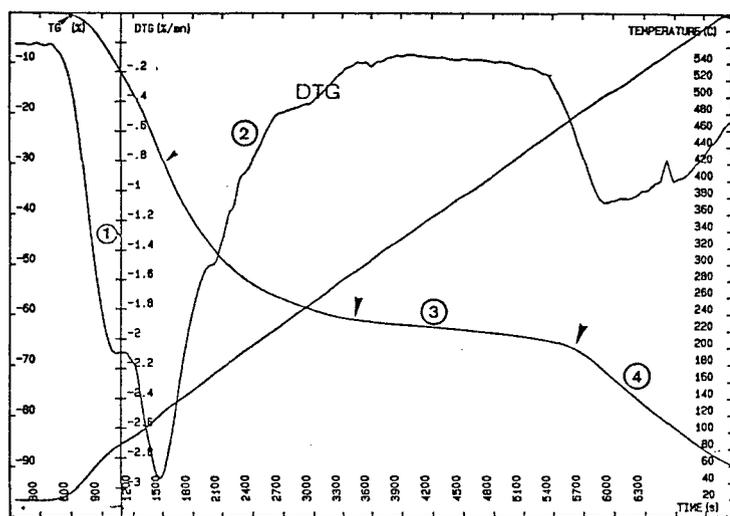
**Figure 55:** Courbes ATG/ DTG et DTA SETARAM TG 85  
Argenture AMICON après polym. 180°C/1h  
5°C/mn, m = 63,00mg



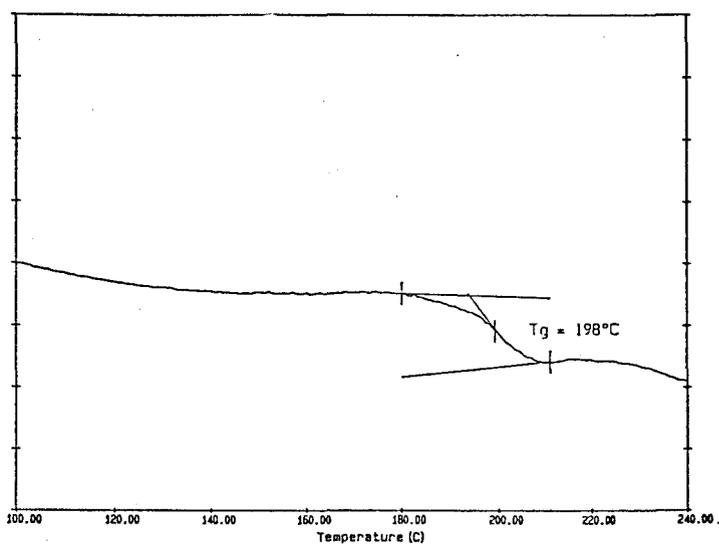
**Figure 56:** Courbes DSC 7 PERKIN  
Argenture AMICON après polym. 1) 180°C/1h  
2) 200°C/1h  
20°C/mn, 1) m = 38,80mg 2) m = 40,20mg



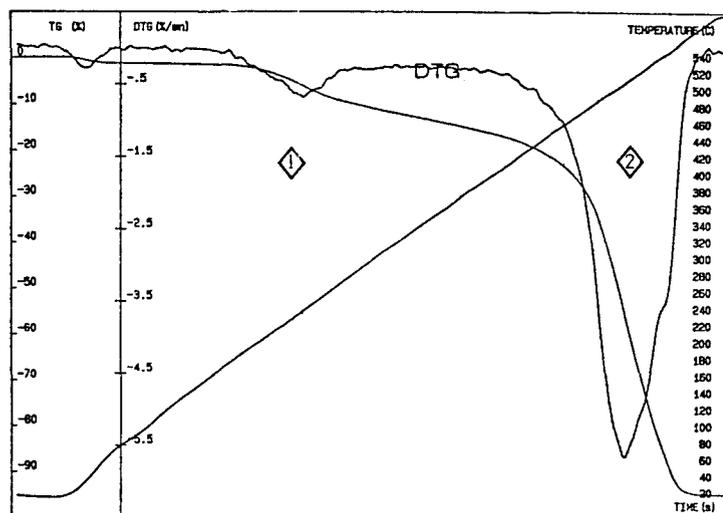
**Figure 57:** Courbe DSC 7 PERKIN  
Résine ABLEBOND 2  
10°C/mn, m = 5,80mg



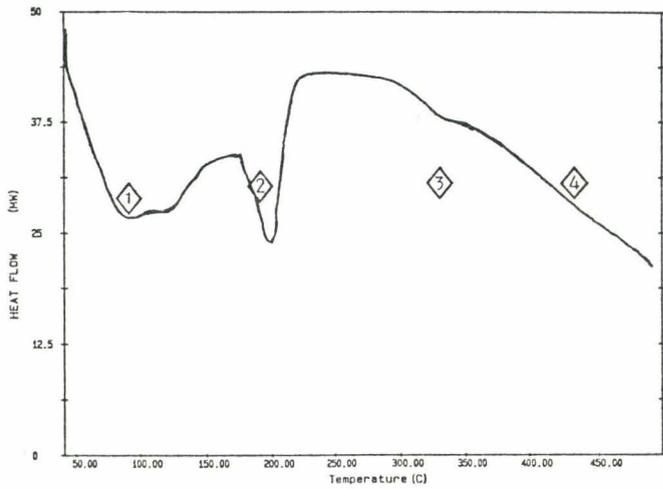
**Figure 58:** Courbe ATG/ DTG SETARAM TG 85  
Résine ABLEBOND 2  
5°C/mn, m = 24,60mg



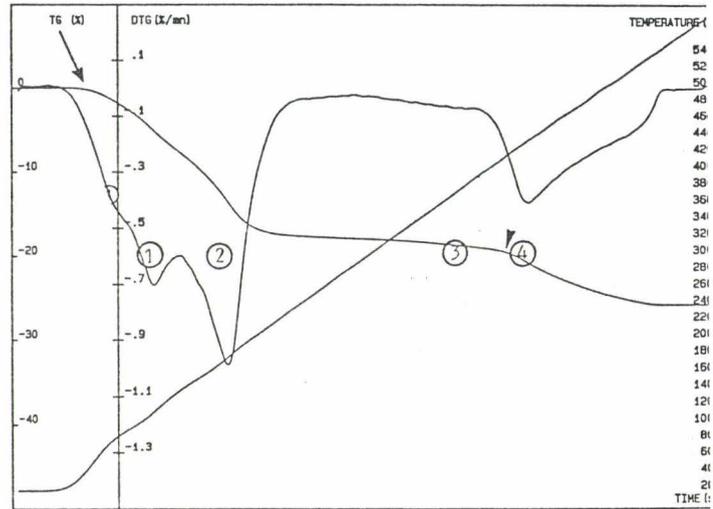
**Figure 59:** Courbe DSC 7 PERKIN  
Résine ABLEBOND 2 : après 1) cuisson 200°C/ 1h  
2) montée de 20 à 250°C, 10°C/ mn  
20°C/mn, m = 11,12mg



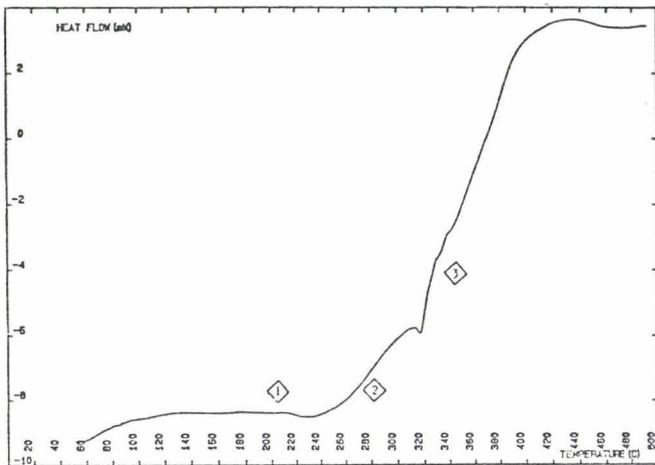
**Figure 60:** Courbe ATG/ DTG SETARAM TG 85  
Résine ABLEBOND 2 après 200°C/ 1h  
5°C/mn, m = 5,20mg



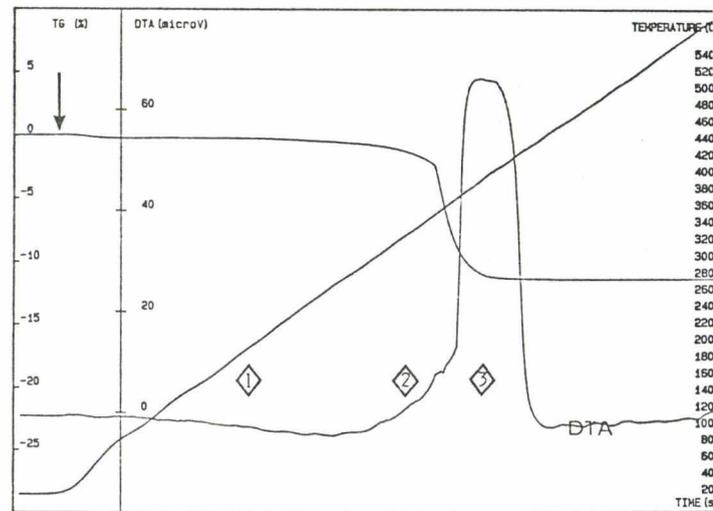
**Figure 61:** Courbe DSC 7 PERKIN  
Argentine ABLEBOND 2  
10°C/mn, m = 87,63mg



**Figure 62:** Courbe ATG/ DTG SETARAM TG 85  
Argentine ABLEBOND 2  
5°C/mn, m = 77,90mg



**Figure 63:** Courbe DSC 101 SETARAM  
Argentine ABLEBOND 2 après cuisson 200°C/ 1h  
10°C/mn, m = 26,10mg



**Figure 64:** Courbe ATG/ DTA SETARAM TG 85  
Argentine ABLEBOND 2 après cuisson 200°C/ 1h  
5°C/mn, m = 25,00mg

<b>CHAPITRE II</b> <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>
--

- 1: CAPACITES CALORIFIQUES DE DURCISSEURS AMINES, DE RESINES EPOXYDES ET DE LEURS PRODUITS D'ADDITION: COMPOSES MODELES POLYMERES**  
CHRISTINE LESBATS  
Université de PAU N°218, 16.01, 1987
- 2: THERMAL ANALYSIS OF POLYMERS USING QUANTATIVE DSC**  
M.J. RICHARDSON  
Polymer Testing 4, p101-115, 1984
- 3: CHARACTERIZATION OF EPOXY THERMOSETTING SYSTEMS BY DSC**  
J. GALY, A. SABRA et J6P. PASCAULT  
Polymer Engineering and Science, Vol 26, N°21, 11, 1986
- 4: QUALITY CONTROL OF THE CURE PROCESS OF THERMOSETTING RESINS BY MEANS OF DSC**  
A. APICELLA, C.A. BERETTA & Co  
J of Thermal Analysis, Vol 30, p1349-1357, 1985
- 5: THE APPLICATION OF DTA TO THE STUDY OF REACTION KINETICS**  
H.J. BORCHARDT and F. DANIELS  
Appl. of DTA, Vol 79,05.01, 1957
- 6: T. OZAWA**  
J. of Therm. Anal. 2, p301, 1970
- 7: H.E. KISSINGER**  
Anal. Chem. 29 (11) p1702, 1957
- 8: CHARACTERIZATION OF POLYMERS USED IN PRINTED CIRCUIT BOARD MANUFACTURE**  
C.A. SMITH  
Polymer Testing Vol. 7, p79-84, 1987

- 9: R.L. REED  
Ind. Eng. Chem. Fundam. 4 (1) p38, 1965
- 10: **CURE KINETICS OF EPOXY/ANHYDRIDE THERMOSETTING MATRIX SYSTEMS**  
E.M. WOO and J.C. SEFERIS  
J. of Appl. Sci. Vol. 40, p1237-1256, 1990
- 11: J.K. GILLHAM  
A I Ch. E. J. Vol 20, p1066, 1974
- 12: **DSC AND TBA STUDIES OF THE CURING BEHAVIOR OF 2 DICY CONTAINING EPOXY RESINS**  
N.S. SCHNEIDER, J. F. SPROUSE and G.L. HAGNAUER  
Polymer Eng. and Sci. Vol. 19, N°4, 1979
- 13: **DMA FOR T.M. PROPERTY CHARACTERIZATION OF ORGANIC COATINGS**  
T. PROVDER  
Advances in Chemistry Series N°203, Craver C.D. (Ed), ACS Washington DC 77, 1983
- 14: NOTICE D'EMPLOI DE L'ATG SETARAM TG85  
Société Setaram 7 rue Oratoire 69300 Caluire et Cuire
- 15: **EVALUATION OF THE THERMAL STABILITY OF CYCLIZED POLYMERS**  
S.U. SHEIKH, IMTIAZUD DIN and A. GHAFOOR  
Thermochimica Acta 113, p1-6, 1987
- 16: **NOVEL BISMALIMIDES VIA EPOXY CARBOXY ADDITION REACTION: SYNTHESIS CHARACTERIZATION AND THERMAL STABILITY**  
B.S. RAO  
J. of Polymer Sci. Part C, Vol. 26, p3-10, 1988
- 17: **ANALYSE TG/DSC DE POLYMERES (POLYETHYLENES) et RESINES (EPOXY, POLYESTER)**  
L. BENOIST  
SETARAM, 7 rue de l'Oratoire 69300 Caluire et Cuire, 1987

**18: SYNTHÈSES, CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES, MÉCANISMES ET  
CINÉTIQUES DE POLYMERISATION DE MODÈLES DE POLYMERES  
THERMOSTABLES, THERMOPLASTIQUES OU THERMODURCISSABLES**

F. JOUBERT

Thèse N°127 de l'université de PAU et des pays de l'ADOUR, 1992

CHAPITRE III

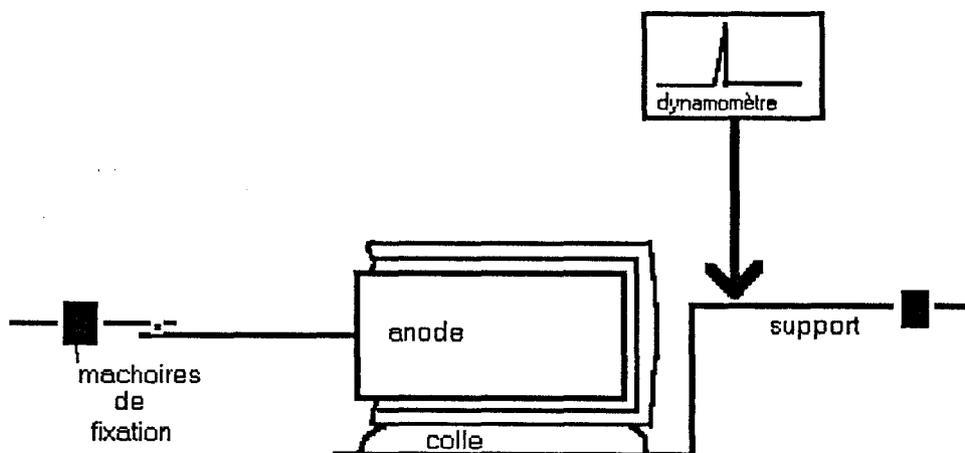
**ETUDE MECANIQUE**

## I INTRODUCTION

Une des causes de rebut des condensateurs lors des tests électriques finaux est la trop grande résistance interne (ESR) ou résistance infinie due à l'ouverture du circuit électrique. Cette ouverture a une origine mécanique et dépend de la solidité du collage de l'anode sur le support étamé (figure 1). La fracture peut se situer au niveau de toutes les interfaces mentionnées sur cette figure. Cependant, lors des tests préliminaires effectués à l'usine, la majorité des fractures se situait entre la colle et l'argenture. Les tests de contrôle en production sont du type: mode I (traction). Les essais se font à température ambiante à l'aide d'un appareil de flexion trois points (figure 1). En réalité, du fait de la déformation toujours possible du support étamé, le mode de rupture est une combinaison du mode I et II. Au cours de cet étude, nous négligerons le mode de cisaillement (mode II): le mode I étant toujours celui qui nécessite le moins d'énergie avant rupture.

Au cours de la fabrication, la liaison cathodique peut être rompue à deux moments:

- 1) lors du transfert, à température ambiante, des supports étamés sur les plaques de moulage
- 2) lors du moulage sous pression à 150°C.



**Figure 1:** Schéma du condensateur, lors du test mécanique de contrôle de la valeur de contrainte à la rupture du joint anode / support.

## II ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### II-1 THEORIE DE LA MECANIQUE DE LA RUPTURE <sup>(1)</sup>

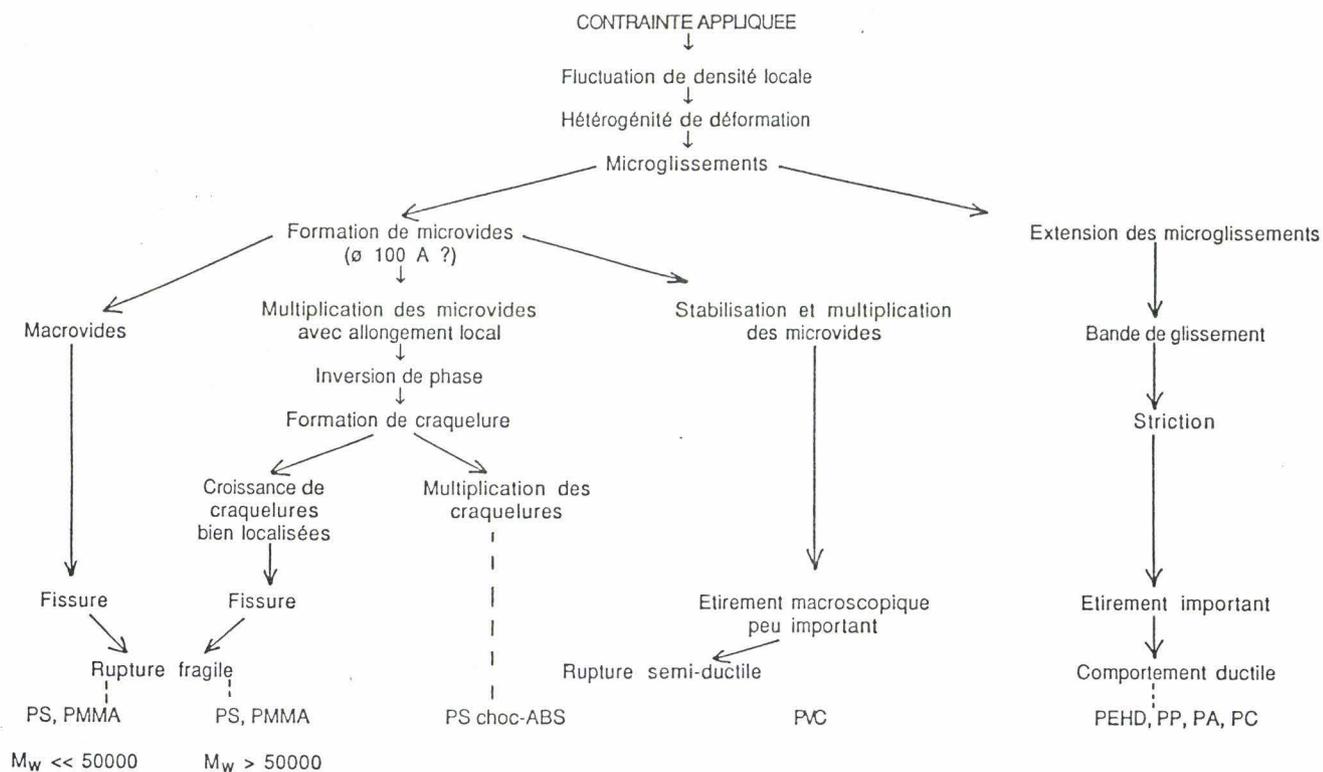
La rupture des polymères est un vaste sujet que l'on peut séparer en deux aspects:

- 1) micromécanique
- 2) mécanique

Le premier point concerne l'étude des micromécanismes de déformation conduisant à la rupture finale du matériau. Le second décrit la rupture selon la loi de la Mécanique Linéaire Elastique de la Rupture ou MLER. Elle permet de décrire et de prédire le type de rupture dans différentes situations.

Les matériaux ne sont pas parfaits, mais renferment des défauts qui seront des amorces de rupture précoce et brutale d'un joint de colle, d'une pièce ou d'une éprouvette.

#### II-1.1 Micromécanismes de rupture



**Tableau 1:** Comportements possibles des polymères soumis à un essai de traction. La déformation macroscopique croît de haut en bas du tableau.

Lorsqu'un matériau est soumis à une contrainte suffisante pour dépasser le seuil d'écoulement et donc entrer dans le domaine plastique, il y a apparition de micromécanismes de déformation qui sont, soit des bandes de cisaillement, soit des microcraquelures. Ces deux mécanismes peuvent apparaître indépendamment l'un de l'autre ou simultanément et interagir fortement. Les divers comportements possibles sont résumés dans le tableau 1.

### *II-1.1.1 Les bandes de cisaillement*

Les bandes de cisaillement sont caractéristiques d'un comportement ductile en traction. Elles correspondent à un glissement moléculaire sans changement de densité et donc sans changement de volume. Elles sont inclinées suivant l'axe de contrainte de cisaillement maximum (figures 2 et 3).

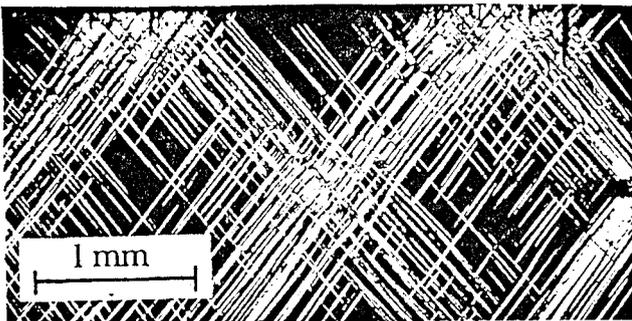


Figure 2: Bandes de cisaillement localisées

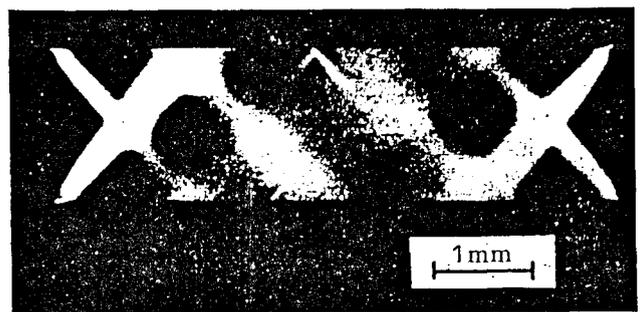


Figure 3: Bandes de cisaillement diffuses

### *II-1.1.2 Les microcraquelures*

Elles sont caractéristiques d'un comportement fragile en traction et correspondent à la formation de microvides. Elles sont donc accompagnées par un changement de densité et donc d'une variation de volume. C'est un phénomène qui n'est observé qu'en contrainte de tension. En fait, elles correspondent à une pseudo fissure contenant des filaments de matière fortement étirés (figure 4). Les microcraquelures apparaissent toujours perpendiculaires à la contrainte principale. Si elles restent localisées, la rupture devient rapidement catastrophique (ex: PS, PMMA). Par contre si elles se multiplient, une déformation plastique devient possible (ex: PS choc).

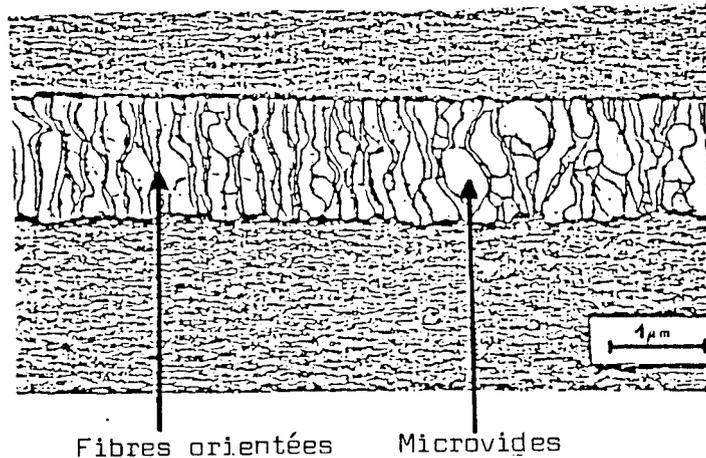


Figure 3: Structure d'une microcraquelure

## II-1.2 Mécanique Linéaire Elastique de la Rupture ou MLER

Dans les années 1920, GRIFFITH <sup>(2)</sup> a montré l'importance du rôle des fissures. En effet, il existe une différence entre les valeurs de résistance à la rupture théoriques et expérimentales. Cette différence est expliquée par les défauts de structure de tous les matériaux. La MLER permet de relier la résistance à la fissuration aux conditions de sollicitation d'une structure de géométrie donnée et contenant un défaut. La MLER possède deux approches différentes. L'une est mécanique et basée sur l'intensité du champ de contrainte en pointe de fissure, l'autre est énergétique et repose sur un bilan énergétique au cours de l'avancement de la fissure.

### II-1.2.1 Approche énergétique $G$

La faible résistance à la rupture des matériaux est à relier à l'importance de leurs imperfections. Lorsque l'on provoque une fissure dans un matériau sous contrainte, il libère une certaine quantité d'énergie élastique. Deux comportements peuvent alors être observés:

- 1) La quantité d'énergie élastique libérée est supérieure à l'énergie nécessaire pour créer la nouvelle surface et la fissure se propage.
- 2) Cette quantité est inférieure et la fissure est stable.

L'évolution possible de la fissure est décrite par le paramètre  $G$ , correspondant au taux de restitution d'énergie élastique. En pratique si  $G$  est supérieur à un certain  $G_c$ , paramètre intrinsèque et caractéristique du matériau, la fissure se propage.

Le facteur  $G$  peut être calculé en fonction des contraintes appliquées et des dimensions de la fissure. La fissuration se propage ou se produit pour une valeur critique de la contrainte  $\sigma_c$  :

$$\sigma_c = (EG_c / \pi a)^{1/2} \quad \text{état de contrainte plane}$$

$$\sigma_c = (EG_c / \pi a(1-\nu^2))^{1/2} \quad \text{état de déformation plane}$$

avec       $E$     : Module de YOUNG  
              $2a$    : longueur de la fissure  
              $\nu$     : facteur de POISSON

Le paramètre  $G_c$  ne dépend donc pas de l'état de contrainte ou de la géométrie du défaut. Il évalue la résistance à la rupture.

### II-1.2.2 Approche mécanique $K$

IRWIN <sup>(3)</sup> analyse le champ de contrainte autour du sommet de la fissure à l'aide des lois classiques de la mécanique.

$$\begin{array}{lll} \sigma = K_1 \cdot \mathcal{M}(r, \theta) & \sigma_{33} = 0 & \text{état de contrainte plane} \\ & \sigma_{33} = \nu(\sigma_{11} + \sigma_{22}) & \text{état de déformation plane} \\ & \sigma_{23} + \sigma_{13} = 0 & \end{array}$$

$K_1$  est appelé le facteur d'intensité de contrainte. Il ne dépend que du chargement et de la géométrie de la fissure. Le critère de rupture  $K_{1c}$ , facteur de contrainte limite, est par contre intrinsèque au matériau et ne dépend par conséquent, ni de la géométrie de la fissure, ni du système d'application de la contrainte. La valeur critique de  $K_{1c}$ , au delà de laquelle la fracture va se propager est atteinte lorsque:

- 1) la contrainte appliquée devient trop grande pour une longueur de fissure  $2a$ , donnée,
- 2) la longueur de la fissure est trop grande pour une contrainte donnée.

La connaissance de ces paramètres permet théoriquement un contrôle non destructif des pièces dans l'industrie. En effet, l'industriel vérifie que pour l'usage courant de son matériau la taille des défauts reste en dessous du seuil critique de propagation  $K_{1c}$ . Inversement la présence de défauts d'une certaine taille limitera la contrainte applicable.

### II-1.2.3 Relation entre $K$ et $G$

Les paramètres intrinsèques  $K_c$ ,  $G_c$  et  $E$  sont théoriquement indépendants de la forme des défauts et du type de chargement.

$$G_c = K_c^2 / E \quad \text{en état de contrainte plane (éprouvette mince)}$$

$$G_c = K_c^2 (1-\nu^2) / E \quad \text{en état de déformation plane (éprouvette large)}$$

### II-1.2.4 Modes de rupture

La théorie de la MLER prévoit que toute rupture puisse se décomposer en trois modes de clivage différents (figure 5):

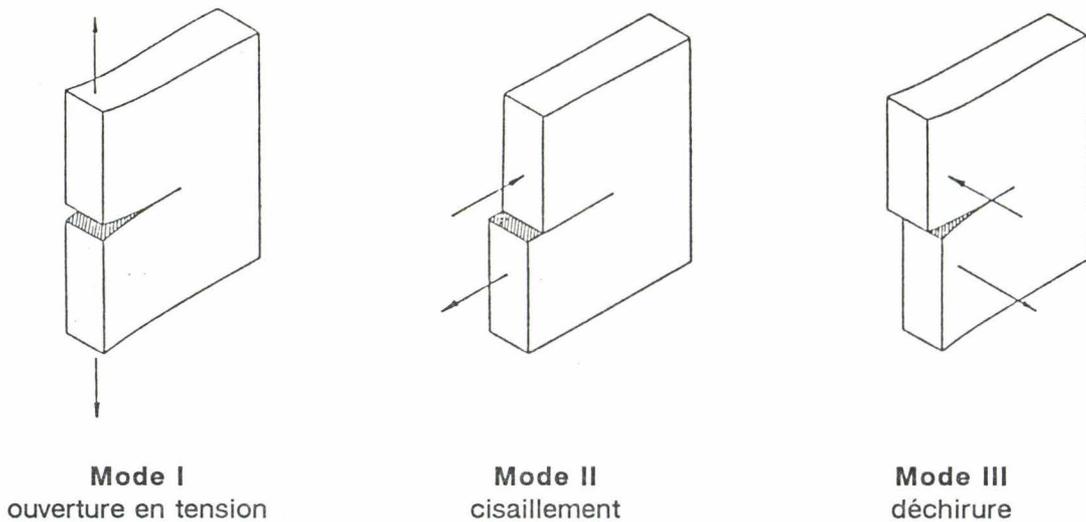


Figure 5: Modes de rupture dans la théorie de la MLER

### II-1.2.5 Méthodes expérimentales de détermination de $K$ et $G$

#### II-1.2.5.1 Détermination de $G$

Sur une plaque, possédant une fissure de longueur  $a$  et soumise à une charge  $\rho$  qui entraîne un déplacement  $\delta$  du point de chargement on a:

$$G = (\rho^2 / 2B) \cdot (dC / da) \quad \begin{array}{l} C = \delta / \rho \quad \text{compliance} \\ B: \quad \text{largeur de l'éprouvette} \end{array}$$

Après étalonnage, on détermine  $\rho_c$  (charge critique), puis  $G_c$ .

### II-1.2.5.2 Détermination de K

Dans tous les cas, K est donné par la formule:

$$K = \sigma \cdot a^{1/2} \cdot Y \quad Y : \text{facteur de forme}$$

Le facteur de forme dépend de la géométrie de l'éprouvette et du type de contrainte appliquée. Dans le cas d'une expérience de traction avec une éprouvette de faible section (contrainte plane), Y s'exprime selon la formule:

$$Y = [ 1,99 - 0,41 (a/L) + 18,70 (a/L)^2 - 38,48 (a/L)^3 + 53,85 (a/L)^4 ]$$

L : largeur de l'éprouvette  
a : longueur de la fissure

## II-2 ADHESION DES RESINES EPOXYDES SUR LES METAUX<sup>(4)</sup>

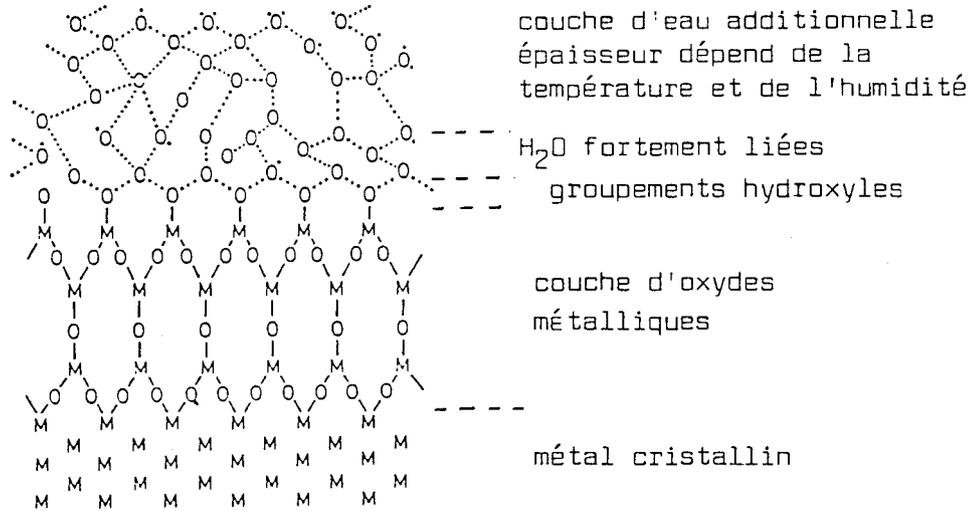
Pour n'importe quel joint de colle entre une résine époxyde et un métal les liaisons d'adhésion sont de trois types <sup>(4, 5)</sup>:

- 1) physiques: force électrostatique de Van der WAALS
- 2) chimiques: liaisons covalentes établies par une réaction chimique au travers de l'interface
- 3) mécaniques: accrochage mécanique par enchevêtrement des chaînes moléculaires

### II-2.1 Etat de surface du métal

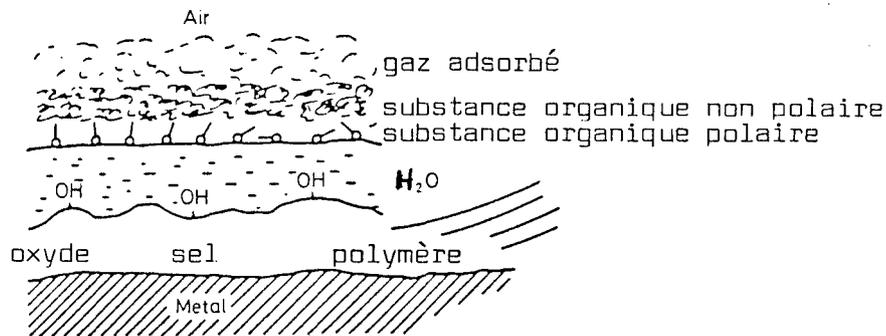
Si tous les métaux avaient en surface les mêmes oxydes, l'adhésion devrait toujours être la même. Or, ce n'est pas le cas. L'activité des groupements hydroxyles en surface (figure 6) est influencée par:

- 1) le type de métal
- 2) l'histoire thermique de la surface
- 3) les impuretés



**Figure 6:** Représentation schématique de la surface d'un métal

La présence de groupements hydroxyles est souvent un avantage pour l'adhésion car il augmente le pouvoir mouillant de la surface, mais cette couche est souvent cachée par de nombreuses impuretés (figure 7).



**Figure 7:** Schéma représentant les couches d'impuretés à la surface d'un métal. Elles sont dans l'ordre croissant d'adsorption spontanée.

Ces diverses couches de saletés polluent la surface et empêchent l'optimisation du collage. Un nettoyage est nécessaire avant l'application de la colle.

## II-2.2 Préparation de la surface

Divers prétraitements sont utilisés, à ce jour, pour mettre à nu la surface d'un métal. Ils vont du simple traitement mécanique (sablage,...) au décapage chimique (NaOH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, acide chromique,...) en passant par le dégraissage (acétone, trichloroéthane,...).

### II-2.3 Mécanisme d'adhésion des résines époxydes sur les métaux

L'adhésion des colles à base d'époxyde sur les métaux est excellente pour beaucoup d'entre eux (Fe, Al, Ti...). La résistance du joint est principalement due à trois raisons:

1) électrostatique: les résines époxydes avant et après polymérisation sont très fortement polaires. Les groupements polaires forment avec ceux des métaux de très fortes interactions électromagnétiques (liaisons hydrogènes 5-10Kcal/ mole)

2) chimique: le groupement oxirane peut réagir directement avec les hydroxyles à la surface du métal et former des liaisons covalentes M-O-R <sup>(6)</sup>.

3) mécanique: si la surface du métal est particulièrement rugueuse ou si l'oxyde en surface est poreux ou fibreux, la résine peut, avant polymérisation, investir ces cavités et s'y encastrer lors de la polymérisation. L'énergie dissipée, lors de la déformation plastique de la résine ainsi encastrée, augmentera d'autant l'énergie de liaison.

### II-2.4 Interface époxyde / métal <sup>(7)</sup>

RACICH et KONTSKY <sup>(8)</sup> ont montré par TEM que la morphologie des résines époxydes est très différente au voisinage de l'interface, de celle dans la masse. Ils distinguent trois zones:

1) la région la plus proche du métal, d'une profondeur de 100Å environ, est constituée de très petits nodules très compacts. La petite taille de ces nodules est due à la présence, en excès, d'agents réticulants ayant réagi avec l'oxyde du métal et les groupements oxiranes.

2) La région intermédiaire est constituée de très grands nodules. Cette zone est déficitaire en agent réticulant.

3) Dans la masse, les nodules ont environ un diamètre de 100 à 400Å.

J.S. CRAMPTON <sup>(9)</sup> observe que les fractures de joints époxyde/ alliage Si-Mg-Al se produisent toujours dans cette interface. Les fractures restent cohésives, mais se produisent très près du métal (20 à 500Å).

Les contraintes qu'il faut appliquer pour casser un joint époxyde/ métal sont élevées, de l'ordre de 40 à 56MPa <sup>(10)</sup> et plus. Cependant, de nombreux auteurs <sup>(11,12)</sup> ont mis en évidence que la qualité de ce joint était fortement affectée dans un milieu humide. La fracture change de nature et devient adhésive, la force de contact peut diminuer de 90% après seulement un vieillissement de 4 ans en milieu tropical.

## II-2.5 Mécanismes de réduction de la ténacité du joint (4, 10, 11)

En introduction, il faut rappeler que tous les métaux ont des énergies de surface très grandes (500-700mJ/ m<sup>2</sup>) et que toutes les résines sont perméables à l'eau. D'après R.A. GLEDHILL <sup>(13)</sup> la présence de 1,35% d'eau dans le polymère suffit à entraîner une réduction significative de son adhésion sur le métal. Les fractures deviennent adhésives et ce phénomène est principalement expliqué par trois raisons:

1) L'eau migre à travers la résine époxyde jusqu'à l'interface. Elle vient casser les liaisons hydrogènes à la surface du métal et crée une couche mince entre le substrat et l'adhésif.

2) L'eau vient hydrater la couche d'oxyde à l'interface et la rend beaucoup plus friable. VENABLES <sup>(14)</sup> a étudié ce phénomène dans le cas de l'aluminium: l'oxyde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est hydraté et se transforme en boémite AlOOH, puis en cristaux de bayerite Al(OH)<sub>3</sub>, adhérant peu à l'aluminium métal.

3) Corrosion: la délamination d'une peinture époxyde peut être la conséquence directe d'une réaction électrochimique. Si un défaut apparaît dans le revêtement de l'oxyde métallique, LEIDHEISER <sup>(15)</sup> observe la réaction suivante:



Cette corrosion, induite lorsque cinq facteurs sont réunis (eau, oxygène, e<sup>-</sup>, contre-ions et oxyde métallique) provoque un affaiblissement de l'adhérence époxyde/ métal (figure 8).

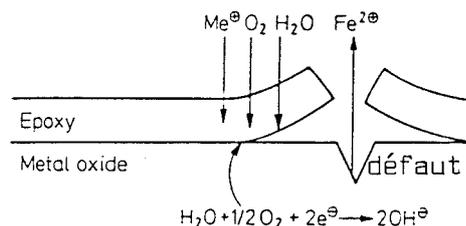


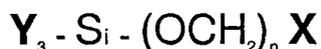
Figure 8: Schéma du mécanisme de délamination, induit par corrosion, d'une peinture époxyde à la surface d'un métal ferreux.

Les problèmes de dépréciation de l'adhésion des joints de colle ont bien sur été étudiés. Les moyens de lutte sont rarement curatifs, mais plutôt préventifs et sont exposés dans les paragraphes suivants.

## II-2.6 Prétraitements du métal

### II-2.6.1 Agents de couplage

Pour combattre la délamination due à la présence d'une couche interfaciale d'eau entre l'oxyde et la résine, certains auteurs <sup>(6, 16)</sup> préconisent l'utilisation d'agents de couplage de type:



Y: groupement hydrolysable

X: groupement fonctionnel pouvant réagir avec les ponts époxydes

On forme ainsi à la surface du métal un réseau polysiloxane très résistant à l'hydrolyse et le groupement X est disponible pour réagir et former avec le durcisseur ou le pont époxyde des liaisons covalentes ou hydrogènes (figure 9).

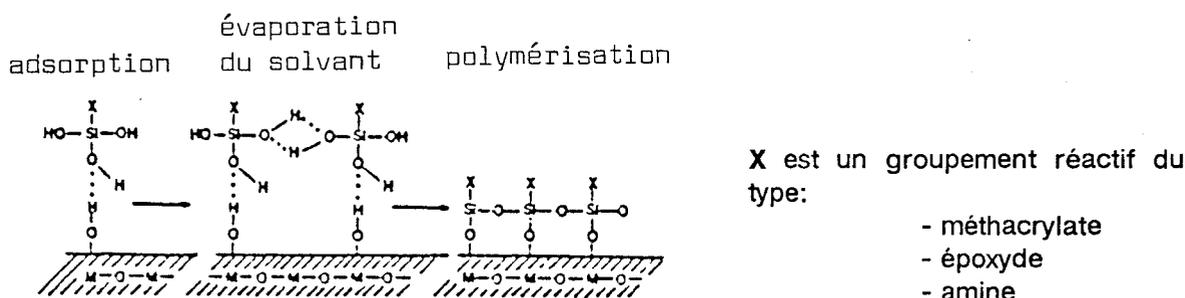


Figure 9: Réseau schématique de polysiloxane formé en surface d'un métal à l'aide d'un agent de couplage

A la suite de ce prétraitement, la durabilité du joint en milieu humide et chaud est considérablement augmentée <sup>(15)</sup>. Lors des premières utilisations des agents de couplage, on pensait que l'époxyde réagissait directement avec le groupement réactif X (souvent  $-NH_2$ ). Mais d'autres auteurs, comme W. TSAI <sup>(17,6)</sup> montrent que c'est toujours le durcisseur que l'on retrouve à l'interface et qui réagit prioritairement avec X. Lors de la polymérisation, la résine époxyde forme un réseau au travers des cavités de l'agent de couplage et du durcisseur.

### II-2.6.2 Formation d'oxydes stables

Des techniques, maintenant industrielles, comme le FPL (Forest products Laboratories) ou le PAA (Phosphoric Acid Anodizing) permettent, dans le cas de l'aluminium, la création, en surface, d'oxydes très stables.

D'autres travaux ont porté sur la création de microfibrilles sur le cuivre, le zinc ou l'acier <sup>(18)</sup>.

Les conformations spatiales de ces oxydes permettent à la résine de pénétrer leurs cavités et de s'encastrent ainsi solidement lors de l'étape de polymérisation (figure 10). La qualité mécanique de la jonction est largement augmentée pour deux raisons:

- 1) l'oxyde est stable, la durabilité du joint est accrue
- 2) le pouvoir d'adhésion du joint augmente grâce à des aspects purement mécaniques (déformation plastique de la résine à travers les cavités de l'oxyde lors de la traction sur le joint).

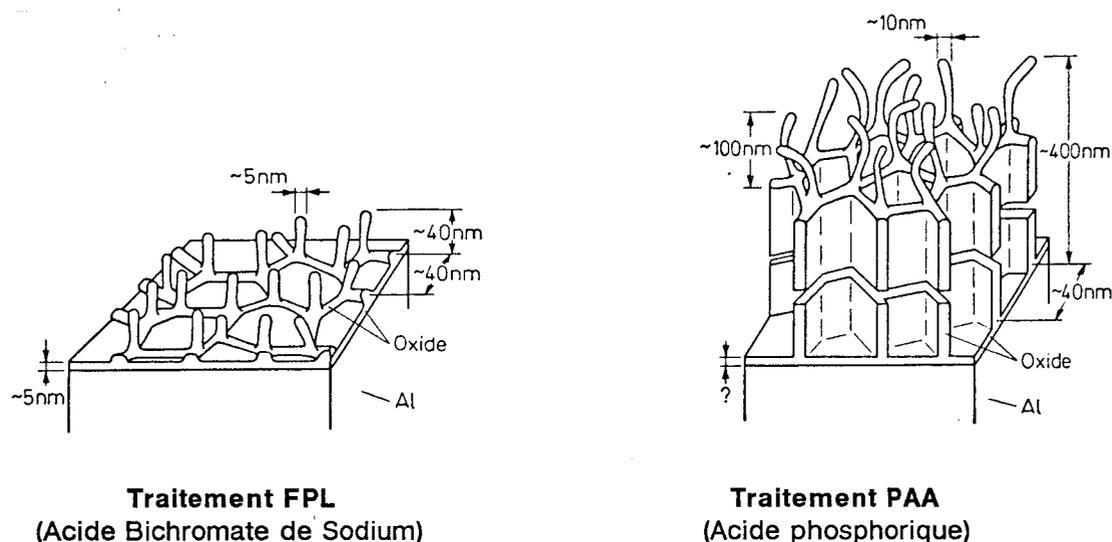


Figure 10: Schéma de la morphologie des oxydes d'aluminium produits par les deux traitements: FPL et PAA <sup>(19)</sup>.

### II-2.6.3 Prévention de la corrosion

Différentes méthodes sont utilisées et les plus courantes sont résumées dans ce paragraphe:

- 1) Utilisation de résines hydrophobes fluorées: elles retardent l'absorption de l'eau, mais ne l'empêche pas <sup>(20)</sup>.
- 2) Utilisation d'inhibiteur de corrosion afin de réduire la vitesse de réaction cathodique <sup>(15)</sup>:  $\text{CoCl}_2$  réduit l'activité catalytique de l'oxyde de zinc sur les tôles galvanisées.

## II-3 ESSAIS MECANQUES

Même si aujourd'hui certaines équipes <sup>(21,22)</sup> essaient de déterminer la résistance d'un matériau ou d'un joint par modélisation, l'essentiel des tests sont encore destructifs. Les techniques et appareils de test dépendent de l'usage que l'on réserve à la pièce et des modes de sollicitation au cours de sa durée de vie.

### II-3.1 Fractures selon le mode I

C'est un mode très étudié, car c'est celui qui nécessite le moins d'énergie pour qu'une fracture se propage.

#### II-3.1.1 Appareils de traction mécanique

Les extrémités d'une éprouvette, composée de deux parallélépipèdes reliés entre eux par un joint de colle, sont montées verticalement dans la machine de traction et coincées dans les deux mors d'une pince. On écarte les deux mors, parfois jusqu'à rupture du joint. On mesure la force nécessaire à la traction grâce à un dynamomètre. On relève la température de l'essai, l'allongement de la pièce, la vitesse d'élongation etc. On détermine ainsi les modules de traction des joints neufs ou vieillis.

#### II-3.1.2 Essai DCB (Double Cantilever Beam)

Il est utilisé pour la mesure de la résistance au délaminage des stratifiés (figure 11).

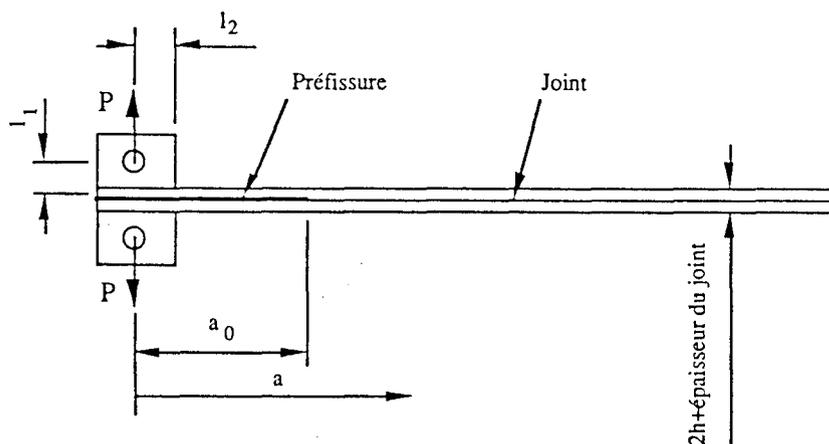


Figure 11: Schéma de l'essai DCB

L'énergie de propagation de la fissure est donnée par le paramètre  $G_{ic}$  dans la théorie de la MLER <sup>(23)</sup>:

$$G_{ic} = dW/dS$$

W: énergie employée pour propager la fissure  
S: surface de la propagation

$$G_{ic} = (P^2 / 2B) \cdot (dC/da)$$

P: charge  
B: largeur de l'éprouvette  
C: compliance  $\delta/P$   
 $\delta$ : déplacement  
a: longueur de la fissure

### II-3.1.3 Test du coing ou "wedge test"

Cet essai (figure 12) est surtout utilisé pour estimer la durabilité d'un joint sollicité dans différents environnements agressifs <sup>(24)</sup>. L'énergie d'adhérence W s'exprime:

$$W = (3Ee^3h^4)/(16l_0^4)$$

E: module de YOUNG du matériau des supports  
autres paramètres: voir figure 12

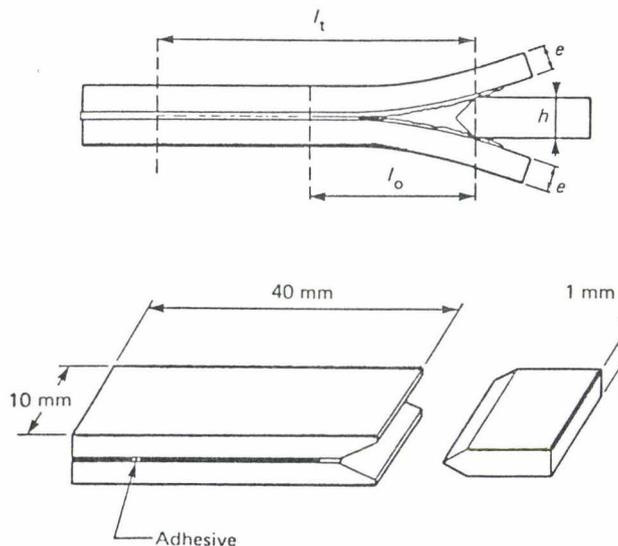
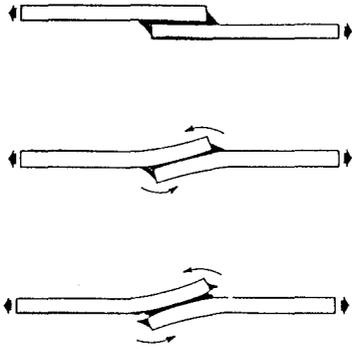


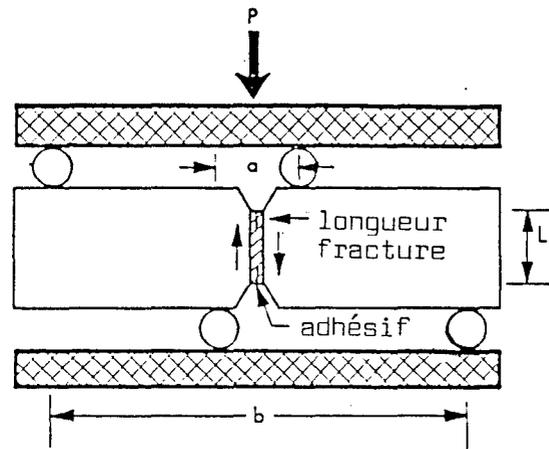
Figure 12: Schéma du test du coing ou "wedge test"

### II-3.2 Fractures selon le mode II

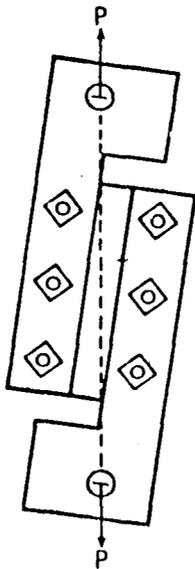
Dans tous les cas, les expérimentateurs essaient de reproduire le plus fidèlement possible les conditions réelles d'utilisation. Nous ne donnerons ici que quelques schémas (figure 13) des différents montages utilisés <sup>(25,26,27)</sup>.



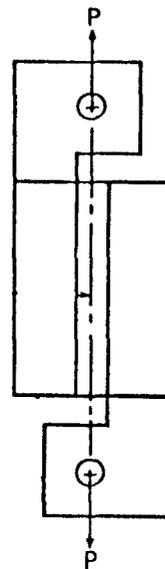
Configurations successives au cours du test selon la norme ASTM D1002



Test en vigueur dans la NAVY pour les matériaux cassants



contrainte diagonale



contrainte axiale

Figure 13: Schémas de différents tests de cisaillement utilisés pour la recherche et dans l'industrie, notamment aéronautique

## **III PARTIE EXPERIMENTALE**

### **III-1 BUT DES TESTS MECANQUES SUR LES RESINES**

Il s'agit d'étudier le maillon faible de la liaison cathodique du condensateur au tantale: l'adhérence entre l'argenture et la colle époxyde argentée. Nous serons amenés à nous rapprocher le plus possible des conditions de mise en oeuvre industrielles. Nous utiliserons les cycles de séchage et de polymérisation définis au chapitre précédent et tous les tests de traction seront effectués à température ambiante et à 150°C.

### **III-2 CONDITIONS EXPERIMENTALES. APPAREILLAGE**

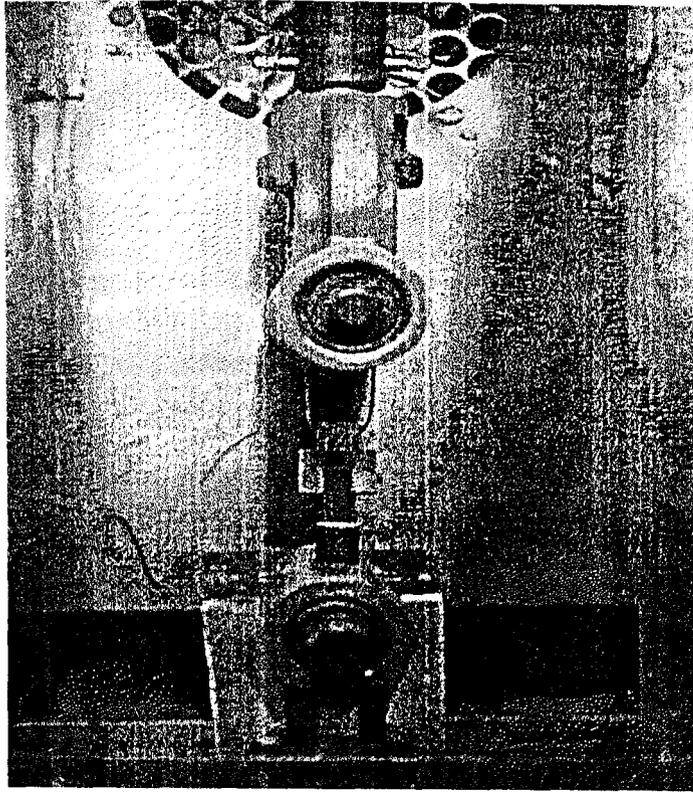
#### **III- 2.1 Appareil de traction de marque INSTRON**

Pour l'étude du mode I de rupture, nous disposons d'un appareil de traction de marque INSTRON. Il se compose d'une partie fixe, de deux pinces, d'une partie mobile reliée à une tête de mesure dynamométrique [5N - 500N]. Les éprouvettes sont placées dans l'axe de l'appareil et étirées selon cet axe. La vitesse d'étirement est réglable (0,5 à 50 mm/mn). L'ensemble éprouvette/support mobile est placé dans une enceinte adiabatique dont la température est réglable [10 à 170°C] (figure 14).

#### **III-2.2 Forme de l'éprouvette**

##### *II-2.2.1 Essais de traction sur la colle ABLEBOND 1*

L'éprouvette est constituée de deux parallélépipèdes en acier doux [20x7x7 mm] et d'un joint de colle sur la section 7x7 mm. La surface en contact est de 0,49 cm<sup>2</sup>. Le joint a une épaisseur d'environ 100 à 150 m. L'éprouvette est percée à ses deux extrémités pour permettre le passage d'une entretoise de 2mm de diamètre (figure 15a).



**Figure 14:** Photographie de l'intérieur de l'enceinte adiabatique de l'appareil de traction INSTRON. L'éprouvette est en place.

### *III-2.2.2 Essai de traction sur le joint colle époxyde/ argentine*

L'éprouvette (figure 15b) est constituée de:

- 1) un parallélépipède en acier percé à l'une de ses extrémités [20x7x7mm]
- 2) une couche de résine époxyde ABLEBOND 1 polymérisée dans les conditions définies au chapitre 2
- 3) deux couches d'argente, séchée selon les conditions définies au chapitre 2
- 4) un crayon de carbone [40xΦ14mm].



a) joint de colle époxyde



b) joint argentine/colle époxyde

**Figure 15:** Photographie des éprouvettes utilisées pour les tests de traction

### *III-2.2.3 Réalisation des éprouvettes*

Les parallélépipèdes sont réalisés en acier doux et les surfaces en contact sont rectifiées. Les surfaces sont parfaitement dégraissées à l'acétone, dix minutes dans une cuve à ultra-sons, et séchées sous un flux d'azote. Les crayons de graphite ont une longueur de 40mm, leurs surfaces sont polies à la toile émeri de grain de plus en plus fin [1000 à 400]. La surface est dégraissée à l'acétone et séchée sous un flux d'azote. Les éléments, avant et après essai, sont conservés à l'abri de l'air et de l'humidité dans un dessiccateur.

Une face du crayon de carbone est recouverte d'une couche d'argenture à 50% en masse, par trempage, et la goutte est essuyée sur un papier absorbant. L'argenture est séchée dans une étuve. Une seconde couche est déposée dans les mêmes conditions. Parallèlement, une goutte de colle époxyde est déposée sur la section du carré d'acier, puis étalée à la spatule. On réalise l'éprouvette en appuyant les deux faces l'une contre l'autre et les deux extrémités sont montées sur un support conservant l'alignement. Le support est placé dans une étuve à la température de polymérisation souhaitée.

### **III-2.3 Montage pour les essais de traction**

Afin d'éviter le cisaillement des éprouvettes lors de leurs serrages dans les mors des pinces de l'appareil de traction, nous avons réalisé le montage de la figure 14. Il comporte deux avantages:

- 1) il évite la rupture du joint par cisaillement lors du serrage des éprouvettes
- 2) il permet une introduction plus rapide des éprouvettes lors des tests en température.

Ce montage présente donc l'avantage de respecter l'alignement tête dynamométrique, éprouvette et partie fixe de l'appareil de mesure. En effet, les éprouvettes, qui sont percées, sont montées sur une ou deux manilles, reliées aux pinces par un câble d'acier, l'alignement est toujours respecté et l'éprouvette n'est sollicitée qu'en traction.

## **IV RESULTATS EXPERIMENTAUX DES TESTS DE TRACTION**

Toutes les valeurs de contrainte à la rupture, des joints étudiés, sont la moyenne de huit essais à température ambiante et six essais à 150°C. Dans le cas des essais à température ambiante, douze éprouvettes ont été réalisées: nous avons délibérément éliminé, lors de la synthèse des résultats, les deux valeurs extrémales, puis éventuellement des points aberrants, dus à une mauvaise réalisation de l'éprouvette.

Concernant la colle, les paramètres variables seront:

- la température de polymérisation
- la présence ou l'absence de grains d'argent.

La vitesse de traction est fixée pour tous les essais à 0,5 mm par minute.

Les résultats des tests de traction sont exprimés sous forme de nuages de points, reliés par une droite. Les comparaisons entre les différents cycles de polymérisation ou les différentes argentures sont ainsi facilitées.

Des tableaux reprendront toutes les valeurs moyennes de contrainte à la rupture et des valeurs statistiques:

- écart type
- écart moyen à la moyenne en pourcentage (contrainte à la rupture moyenne/ écart type).

Les deux dernières colonnes de chaque tableau reprendront les valeurs minimales et maximales de la contrainte à la rupture de chaque essai.

## IV-1 JOINT DE COLLE ABLEBOND 1

## IV-1.1 Colle sans les grains d'argent

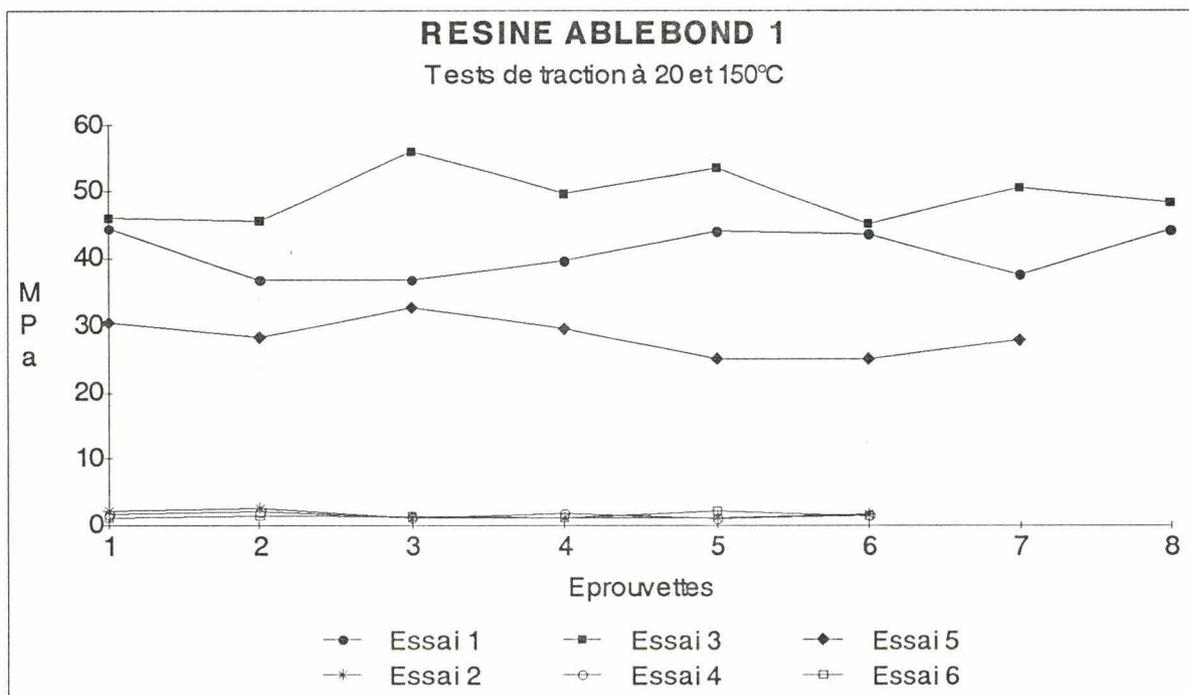


Figure 16: Graphique comparant les valeurs de la contrainte à la rupture de la résine ABLEBOND 1, à 20 et 150°C pour des cycles de polymérisation différents (150, 170 et 200°C/1h).

Essai	Cycle de polymérisation	Température de l'essai (°C)	Contrainte à la rupture moyenne (MPa)	Ecart type (MPa)	Ecart moyen à la moyenne en %	Contrainte de rupture minimale (MPa)	Contrainte de rupture maximale (MPa)
1	150°C/1h	20	40,9	3,3	8,1	36,8	44,4
2	150°C/1h	150	1,7	0,6	40	1,2	2,6
3	170°C/1h	20	49,3	3,7	7,5	45,6	56
4	170°C/1h	150	1,6	0,4	25	1,1	2,1
5	200°C/1h	20	28,5	2,5	8,8	25,2	32,7
6	200°C/1h	150	1,5	0,34	22,4	1,2	2,2

Tableau 2: Résultats des tests mécaniques de contrainte à la rupture des joints de colle époxyde ABLEBOND 1 sans charge d'argent

### IV-1.2 Argenture

Les résultats des tests d'arrachement sont représentés sur le graphique 17:

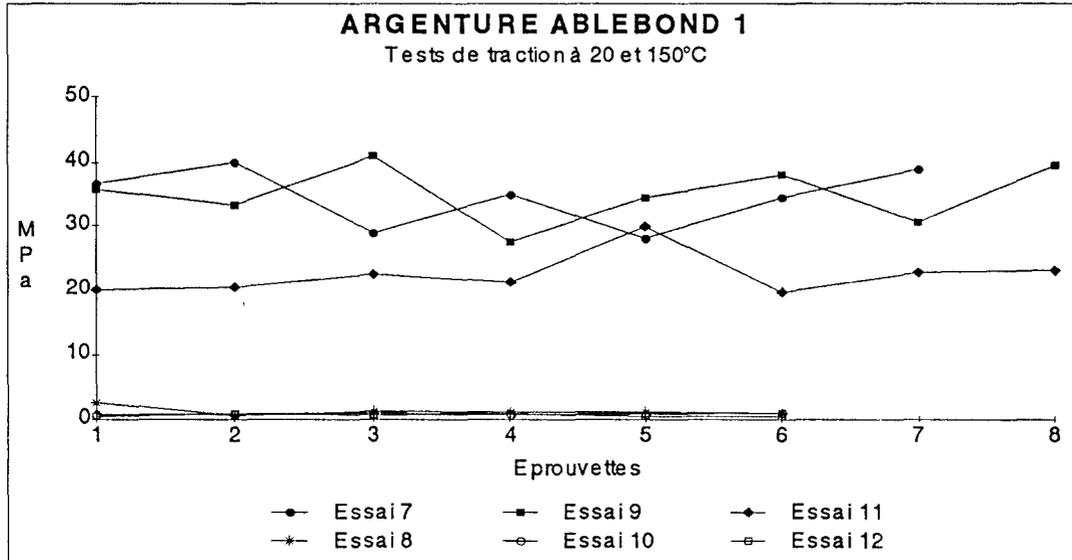


Figure 17: Graphique comparant les valeurs de la contrainte à la rupture de l'argenture ABLEBOND 1, à 20 et 150°C, pour des cycles de polymérisation différents (150, 170 et 200°C/1h).

Essai	Cycle de polymérisation	Température de l'essai (°C)	Contrainte à la rupture moyenne (MPa)	Ecart type (MPa)	Ecart moyen à la moyenne en %	Contrainte de rupture minimale (MPa)	Contrainte de rupture maximale (MPa)
7	150°C/1h	20	33,26	4,97	15,0	25,00	40,00
8	150°C/1h	150	1,32	0,62	47,0	0,60	2,60
9	170°C/1h	20	34,30	4,88	14,2	27,40	41,00
10	170°C/1h	150	0,88	0,09	10,5	0,80	1,04
11	200°C/1h	20	22,23	3,50	15,7	19,60	29,80
12	200°C/1h	150	0,68	0,16	23,4	0,48	0,88

Tableau 3: Résultats des tests mécaniques de contrainte à la rupture des joints de l'argenture ABLEBOND 1.

### IV-1.3 Commentaires

A température ambiante: La résistance du joint, à la traction, est meilleure sans les grains d'argent (figure 18).

Elle est conforme aux valeurs couramment obtenues pour des joints époxy/acier (50-60MPa).

Les meilleurs résultats sont réalisés lorsque la polymérisation a lieu à 170°C.

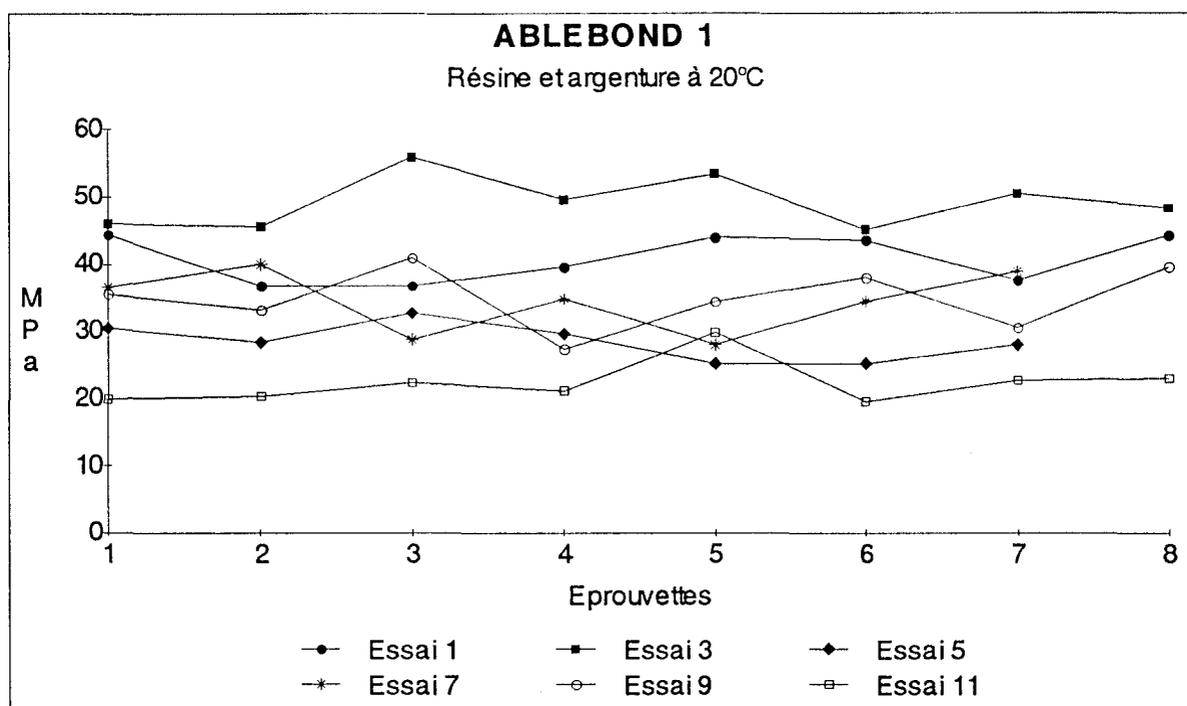
On notera qu'avec un cycle à 200°C le joint est beaucoup plus cassant. Il perd plus de 40% de sa ténacité dans la meilleure des comparaisons.

La fluctuation des résultats aux tests est plus grande lorsque la colle contient des grains d'argent.

A 150°C: La résistance à la traction est catastrophique, et dans tous les cas 30 à 50 fois inférieure à celle obtenue à 20°C (figures 16 et 17). Il est arrivé que le joint cède simplement sous l'effet du poids de l'éprouvette.

La comparaison entre deux cycles de polymérisation est impossible car les valeurs des écarts type sont de l'ordre de grandeur de la valeur moyenne de contrainte.

Le polymère très au-dessus de sa température de transition vitreuse a perdu toutes ses propriétés mécaniques et ne résiste à aucune sollicitation en traction.



**Figure 18:** Graphique comparant les valeurs de la contrainte à la rupture de la résine et de l'argenture ABLEBOND 1,  
Résine: essais 1-3-5, polymérisé respectivement à 150, 170 et 200°C  
Argenture: essais 7-9-11, polymérisé respectivement à 150, 170 et 200°C

Au vu des résultats précédents, nous éliminons de l'étude le cycle de polymérisation à 200°C. Les joints seront réalisés avec les argentures DUPONT, ABLEBOND 2, J. MATTHEY et AMICON et la colle étudiée ci-dessus, polymérisée à 150°C et 170°C.

## IV-2 JOINT ENTRE LES DIFFERENTES ARGENTURES ET LA COLLE ABLEBOND 1

### IV-2.1 Argenture DUPONT

L'argenture DUPONT est diluée dans l'acétate de butyle à 50% en masse d'argent. Deux couches sont successivement déposées sur le graphite par trempage et séchées 30 minutes sous une hotte, puis à 150°C pendant une heure dans une étuve.

Essai	Cycle de polymérisation	Température de l'essai (°C)	Contrainte à la rupture moyenne (MPa)	Ecart type (MPa)	Ecart moyen à la moyenne en %	Contrainte de rupture minimale (MPa)	Contrainte de rupture maximale (MPa)
13	150°C/1h	20	8,72	1,61	18,50	6,50	11,70
14	150°C/1h	150	0,67	0,16	23,90	0,48	1,02
15	170°C/1h	20	12,25	1,84	15,00	10,20	15,70
16	170°C/1h	150	0,77	0,21	27,30	0,32	1,01

**Tableau 4:** Résultats des tests mécaniques de contrainte à la rupture en traction des joints entre la colle ABLEBOND 1 et l'argenture DUPONT

### IV-2.2 Argenture J. MATTHEY

L'argenture J. MATTHEY est diluée à 50% en masse d'argent dans le 3-méthoxy butyl acétate. Deux couches sont successivement déposées sur le graphite par trempage et séchées 30 minutes sous une hotte, puis à 180°C pendant une heure dans une étuve.

Essai	Cycle de polymérisation	Température de l'essai (°C)	Contrainte à la rupture moyenne (MPa)	Ecart type (MPa)	Ecart moyen à la moyenne en %	Contrainte de rupture minimale (MPa)	Contrainte de rupture maximale (MPa)
17	150°C/1h	20	1,24	0,11	9,18	1,00	1,38
18	150°C/1h	150	0,16	0,08	50,0	0,10	0,32
19	170°C/1h	20	5,47	0,56	10,28	4,68	6,36
20	170°C/1h	150	0,35	0,14	41,0	0,14	0,59

**Tableau 5:** Résultats des tests mécaniques de contrainte à la rupture en traction des joints entre la colle ABLEBOND 1 et l'argenture J. MATTHEY.

### IV-2.3 Argenture AMICON

#### IV-2.3.1 Argenture polymérisée à 180°C

L'argenture est diluée à 50% en masse d'argent dans le 2-éthoxy éthyl acétate. Deux couches sont successivement déposées par trempage sur le graphite et réticulées 30 minutes sous une hotte, puis à 180°C pendant une heure dans une étuve.

Essai	Cycle de polymérisation	Température de l'essai (°C)	Contrainte à la rupture moyenne (MPa)	Ecart type (MPa)	Ecart moyen à la moyenne en %	Contrainte de rupture minimale (MPa)	Contrainte de rupture maximale (MPa)
21	150°C/1h	20	6,77	1,82	26,9	4,00	9,50
22	150°C/1h	150	0,47	0,22	47,0	0,20	0,84
23	170°C/1h	20	18,26	2,71	14,9	13,80	23,50
24	170°C/1h	150	0,83	0,27	32,0	0,54	1,23

**Tableau 6:** Résultats des tests mécaniques de contrainte à la rupture en traction des joints entre la colle ABLEBOND 1 et l'argenture AMICON polymérisée à 180°C.

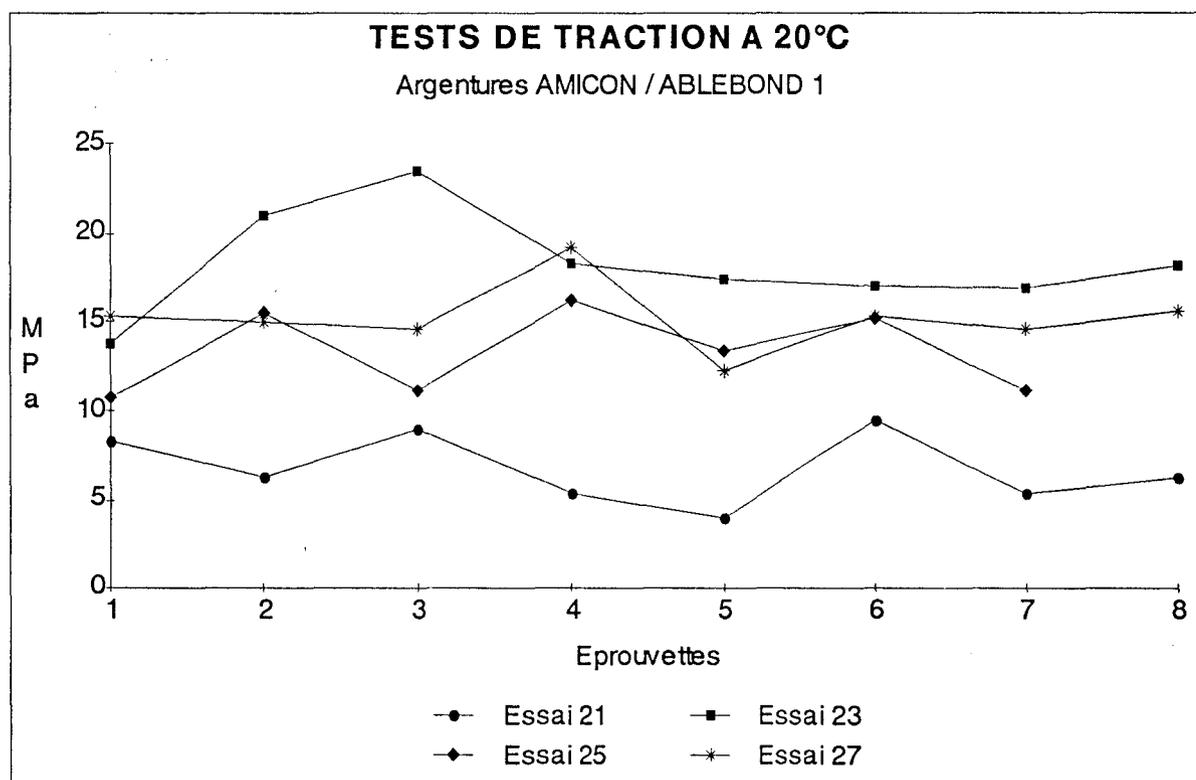
#### IV-2.3.2 Argenture AMICON polymérisée à 200°C

L'argenture est utilisée de la même manière qu'au paragraphe IV-2.3.1 sauf que la réticulation s'effectue à 200°C afin de faire varier la  $T_g$  comme nous l'avons mis en évidence dans le chapitre II.

Essai	Cycle de polymérisation	Température de l'essai (°C)	Contrainte à la rupture moyenne (MPa)	Ecart type (MPa)	Ecart moyen à la moyenne en %	Contrainte de rupture minimale (MPa)	Contrainte de rupture maximale (MPa)
25	150°C/1h	20	13,35	2,13	16,0	10,80	16,20
26	150°C/1h	150	0,61	0,15	24,6	0,31	0,82
27	170°C/1h	20	15,23	1,77	11,7	12,3	19,20
28	170°C/1h	150	0,61	0,15	24,6	0,49	0,92

**Tableau 7:** Résultats des tests mécaniques de contrainte à la rupture en traction des joints entre la colle ABLEBOND 1 et l'argenture AMICON, polymérisée à 200°C

## IV-2.3.3 Commentaires



**Figure 19:** Graphique comparant les tests de traction des joints AMICON et ABLEBOND 1, suivant les cycles de polymérisation des essais 21, 23, 25 et 27.

Si on compare les résultats des quatre joints entre les argentures ABLEBOND et AMICON, on peut constater que la plus forte résistance à la traction est réalisée lors de l'essai 23. Les températures de transition vitreuse des deux polymères sont alors très proches et la post cuisson à 170°C entraîne la reprise de la polymérisation de la résine époxyde de l'argentine AMICON, comme nous l'avons mis en évidence au cours de l'étude calorimétrique. Il se crée probablement au travers de l'interface des liaisons covalentes, ou tout au moins un enchevêtrement des deux réseaux époxydes. Dans le cas, où la  $T_g$  de la peinture passe à 106°C (essais 25 et 27), on constate encore que la meilleure résistance est obtenue après polymérisation de la colle à 170°C.

#### IV-2.4 Argenture ABLEBOND 2

L'argenture est diluée à 50% en masse d'argent dans la N méthyl pyrrolidone. Deux couches sont déposées successivement, par trempage, sur le graphite et séchées 30 minutes sous une hotte, puis à 200°C pendant une heure dans une étuve.

Essai	Cycle de polymérisation	Température de l'essai (°C)	Contrainte à la rupture moyenne (MPa)	Ecart type (MPa)	Ecart moyen à la moyenne en %	Contrainte de rupture minimale (MPa)	Contrainte de rupture maximale (MPa)
29	150°C/1h	20	4,71	0,98	20,9	3,30	6,40
30	150°C/1h	150	0,58	0,16	27,6	0,36	0,83
31	170°C/1h	20	9,01	1,64	18,3	6,70	11,50
32	170°C/1h	150	0,81	0,17	20,9	0,50	1,04

Tableau 8: Résultats des tests mécaniques de contrainte à la rupture en traction des joints entre la colle ABLEBOND 1 et l'argenture ABLEBOND 2

## V CONCLUSION DE L'ETUDE MECANIQUE

A température ambiante: l'étude des tableaux de résultats et des figures 20 et 21, nous permettent de faire les constatations suivantes:

*@Le cycle de polymérisation à 170°C apporte les meilleurs résultats.*

*@La tenue mécanique des joints réalisés avec les argentures ABLEBOND 2 et J. MATTHEY est la plus faible.* Il est probable que la compatibilité entre les polymères, composant ces résines (polyimide et polyester respectivement) et la colle époxyde soit très mauvaise.

*@Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'argenture AMICON,* tandis que ceux de la DUPONT sont intermédiaires, mais plutôt plus proches de ces derniers.

*@Les derniers résultats apparaissent comme logique,* car il s'agit de l'interface de deux résines époxydes. Les liaisons hydrogènes doivent être très fortes, mais il est également probable que la conformation du réseau polymère à l'interface entraîne une déformation mécanique des chaînes lors de traction augmentant la valeur de la contrainte de rupture.

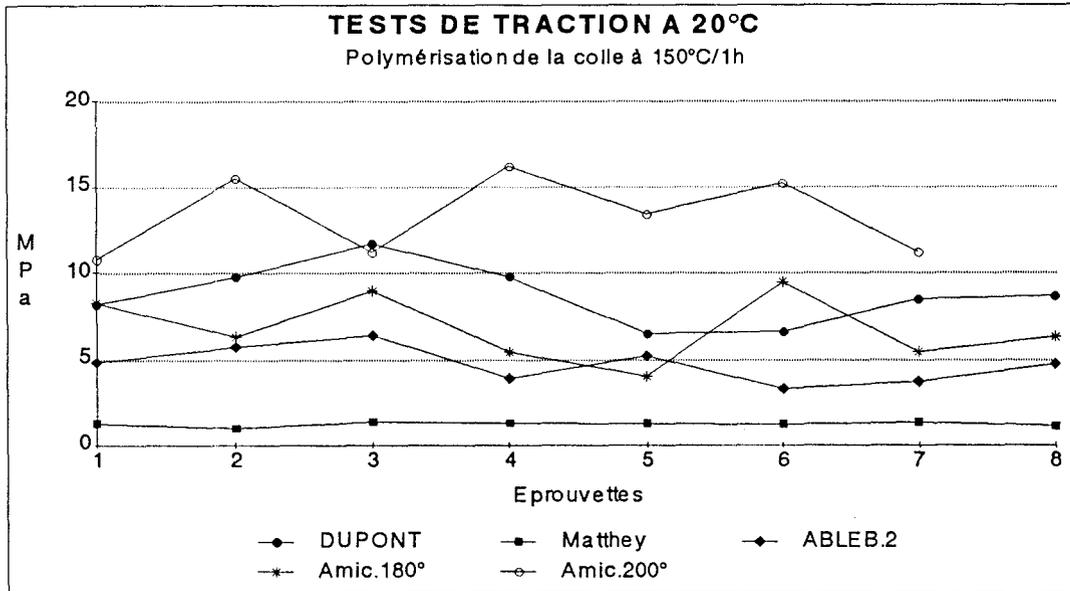


Figure 20: Graphique comparant les valeurs de la contrainte à la rupture, à 20°C, des joints entre les différentes argentures, citées en légende, et l'argenture (colle) ABLEBOND 1 polymérisée à 150°C/1h.

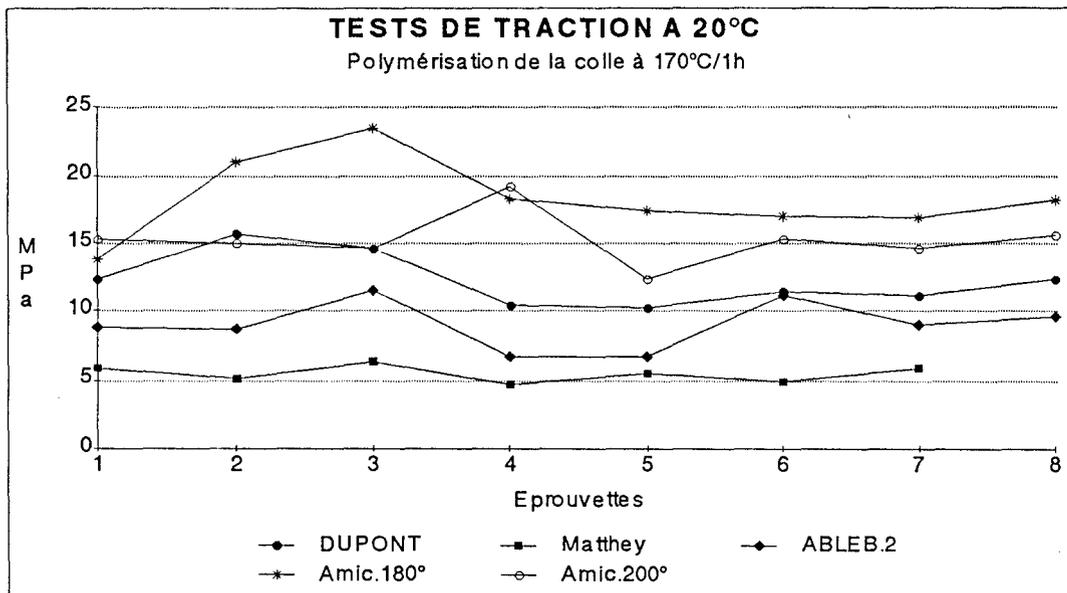


Figure 21: Graphique comparant les valeurs de la contrainte à la rupture, à 20°C, des joints entre les différentes argentures, citées en légende, et l'argenture ABLEBOND 1 polymérisée à 170°C/1h.

**A 150°C:** la très mauvaise tenue mécanique entraîne dans le meilleur des cas une élévation de l'ESR du condensateur, due à une conductivité réduite dans la jonction cathodique. Elle entraîne, dans le cas extrême, l'ouverture de la liaison, donc du circuit électrique et la destruction de la liaison cathodique du condensateur.

CHAPITRE IV

**MICROSCOPIE ELECTRONIQUE**

# I INTRODUCTION

## I-1 But de l'étude

Les tests mécaniques ont mis en évidence des différences de résistance à la traction des joints de colle ABLEBOND 1 et des argentures, suivant les cycles de polymérisation et la nature de l'interface. Le but de cette étude est de corrélérer les résultats obtenus, lors des tests de traction, aux observations des surfaces des fractures, mais aussi d'entrevoir le mécanisme de propagation de la rupture, afin de proposer des solutions pouvant améliorer les propriétés d'adhérence de ces différents produits industriels.

## I-2 Appareillage

L'observation des surfaces des fractures est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage HITACHI 8000. Il permet de former à l'écran une image de la surface bombardée, à partir des électrons secondaires et rétrodiffusés. Les premiers peu pénétrants sont réfléchis par les aspérités en surface et permettent donc de visionner le relief de la fracture. Les seconds, nous ont surtout permis de différencier la résine, des grains d'argent: les régions riches en polymère absorbant plus les électrons, elles apparaissent à l'écran beaucoup plus sombres. En outre, l'appareil est équipé d'une sonde EDX (Energie Dispersive X Rays), capable de cartographier, à partir des énergies des électrons réémis, les éléments chimiques présents en surface.

## I-3 Echantillons

Deux éprouvettes fracturées prises au hasard sont, après métallisation, introduites dans la chambre sous vide du microscope. Les échantillons sont minutieusement observés et des photographies, des zones jugées les plus intéressantes et/ ou représentatives sont prises.

**N.B.:** Pour la suite de ce chapitre et dans le soucis de clarifier les explications nous avons décidé d'employer le vocabulaire suivant:

- résine, lorsque l'on ne parlera que du polymère
- colle, pour l'argenteure ABLEBOND 1
- argentures, pour les argentures DUPONT, J. MATTHEY etc.

## II BIBLIOGRAPHIE

### II-1 DETERMINATION DE LA LOCALISATION DE LA FRACTURE

L'origine de la fracture dans un système résine époxyde/ métal est souvent difficile à déterminer car elle peut se produire dans une ou plusieurs régions différentes du joint.

Elle peut se propager à travers:

- le métal
- la résine
- la couche d'oxyde
- l'interface métal/ oxyde
- l'interface oxyde/ résine
- les couches sensibles ou fragiles proches de l'interface

Certains auteurs <sup>(28,29)</sup> pensent que les fractures initiales se propagent toujours à travers les couches de l'époxyde proches de l'interface alors que d'autres observent des variantes <sup>(30)</sup>. L'étude de la propagation et de la localisation des fractures fait appel à un grand nombre de techniques optiques et spectroscopiques. La propagation et la vitesse de propagation sont suivis pendant les tests mécaniques à l'aide de systèmes optiques comprenant un microscope et un système vidéo <sup>(31)</sup>, car si les vitesses sont mesurables par l'observateur au dessus de la  $T_g$ , elles ne le sont qu'électroniquement en deçà.

Les autres valeurs ou observations importantes sont:

- 1) l'état de surface des éprouvettes avant collage
- 2) les éléments de surface
- 3) la configuration des interfaces du joint avant rupture
- 4) l'état de surface et le type de fracture après rupture.

L'ensemble des techniques permettant l'accès à toutes ces informations est résumé dans le tableau suivant:

Observations	Techniques utilisées
<b>Morphologie de la surface</b>	Microscope Electronique à Balayage <sup>(6,26,32,33)</sup> . Microscope Electronique à Transmission <sup>(9)</sup> .
<b>Analyse de surface</b>  - Pour un polymère déposé sur un métal réfléchissant - pour un polymère déposé sur un autre	@Spectrométrie d'émission <sup>(23)</sup> optique avec lampe à décharge lumineuse (GDOS). @Spectroscopie IR de vibration des couches ultraminces déposées sur un bon réflecteur <sup>(23)</sup> . @Diffusion Raman SERS <sup>(17)</sup> (Surface Enhanced Raman Scattering). @Spectroscopie <sup>(6,7)</sup> d'émission Photo-électronique (XPS). @Spectroscopie Electronique Auger (AES); pénétration 50 à 300Å <sup>(6)</sup> . @Spectroscopie de dispersion des RX (EDX); pénétration de 10 à 20.000Å <sup>(6,33)</sup> @Réflexion Absorption IR (RAIR) <sup>(7)</sup> .  @Attenuated Total Reflection IR (ATR) <sup>(7)</sup> .
<b>Mouillabilité</b> <b>Epaisseur de la couche d'oxyde</b> <b>Energie de surface</b>	Electrochimie <sup>(34)</sup> .  Tension superficielle de vapeur <sup>(35)</sup> .
<b>Rugosité de la surface</b>	Profil de rugosité SurfTest <sup>(32)</sup> , Talysurf Trace <sup>(22)</sup> .

## II-2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La microscopie électronique, parfois couplée avec d'autres techniques résumées dans le tableau précédent, est un moyen d'investigation très puissant et usité pour l'étude des fractures. Elle permet l'observation des surfaces de fracture après rupture, mais aussi, au travers de coupes métallographiques, du joint avant cette rupture. D.E. PACKHAM utilise cette technique pour analyser la topographie des oxydes de métaux, qu'il a créés, avant collage et après des tests mécaniques de pelage <sup>(18)</sup>.

Depuis plus d'une décennie, la ténacité des joints de résines époxydes est accrue grâce à l'apport de charges caoutchouteuses (Carboxyl-Terminated Butadiène acryloNitrile ou CTBN, Amine-TBN ou ATBN). S.C. KUNZ et son équipe ont étudié par microscopie l'état de surface, la taille des particules, leur répartition en surface et dans la masse <sup>(35)</sup>. Ainsi ils trouvent que la répartition des amas de charges influence plus, que leurs tailles, les coefficients intrinsèques du matériau  $K_{1c}$  et  $G_{1c}$ .

Certains se sont intéressés à des problèmes concernant d'autres condensateurs, ainsi G. SPECCHIULLI et son équipe ont étudié, à l'aide de la microscopie, les causes de défaillances des condensateurs films (MPC).

Ils trouvent que l'utilisation intensive des MPC (Metallized Polyester Capacitors), à 100°C entraîne une élévation de l'ESR et l'apparition d'une capacité parasite, dues à la dégradation de la jonction électrodes métallisées/ spray d'argenture.

## II-2.1 Types de fracture

Mais l'étude des fractures passe depuis longtemps par leurs descriptions. Il n'existe pas à ce jour de théorie universelle pouvant prédire la ténacité, le mode ou le type de fracture d'un joint. Aussi, l'observation du type de rupture est encore et toujours un passage obligé. Les types de fractures sont universellement classés dans trois catégories différentes (figure 1) <sup>(37)</sup> :

1) Fracture adhésive: La rupture se produit à l'interface entre le métal ou l'oxyde métallique et la résine.

2) Fracture cohésive: La rupture se produit à l'intérieur et entièrement au travers de la résine.

3) Fracture mixte: L'initiation de la rupture se fait à l'interface, puis se propage à l'intérieur de la résine.

Il faut cependant noter qu'aucune fracture ne peut être parfaitement de type adhésif, car il reste toujours à la surface des deux cotés de l'éprouvette, soit des traces de métal, soit une fine couche de polymère <sup>(37)</sup>.

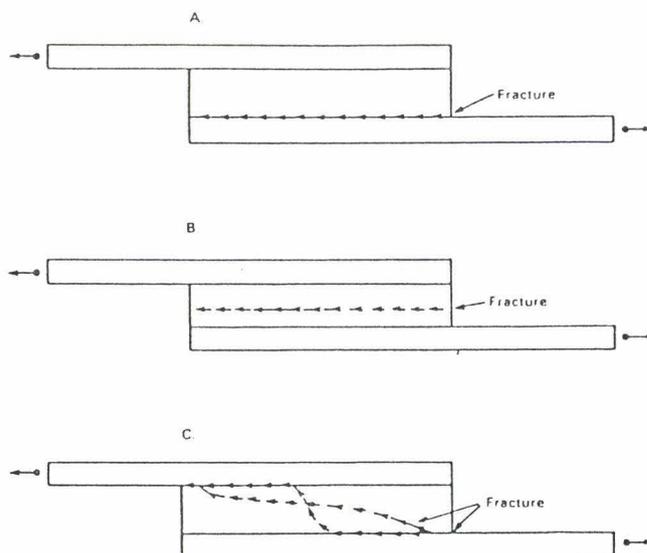


Figure 1: Représentation schématique des trois types de fracture actuellement répertoriés: a) Adhésive b) Cohésive c) Mixte

### III OBSERVATION DES FRACTURES AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

#### III-1 ABLEBOND 1

L'utilisation de cette colle époxyde étant commune aux différents tests de traction, nous avons en priorité étudié son mode de rupture. La connaissance de sa structure permettra en plus de l'identifier dans les autres joints.

##### III-1.1 Résine ABLEBOND 1

###### *III-1.1.1 Observations*

A température ambiante: les fractures se situent toutes dans la colle, mais très proche de l'interface. La résine se déchire, mais ne met pas le métal à nu. Il reste toujours une fine pellicule polymère à sa surface (photo 1). Déjà à faible grossissement, il apparaît de très nombreux microvides ressemblant à des alvéoles. Ces vides n'existent pas sur les coupes métallographiques réalisées avant traction. Leurs tailles, mesurées à fort grossissement ( $\times 3500$ ) sont, pour les plus grandes, comprises entre 5 et 8  $\mu\text{m}$  de diamètre (photos 2, 3). Avant et après la rupture, la couleur du polymère n'est plus la même et elle passe du jaune transparent au blanc plutôt opaque. On ne distingue sur aucune surface ou zone particulière pouvant être à l'origine de la fracture.

A 150°C: les microvides sont de très petits diamètres ( $< 1\mu\text{m}$ ) et quasi inexistants (photos 4, 5). Le métal est nu par endroit. La résine se déforme et se décroche du métal (photo 6). Les morceaux encore attachés ne résistent pas à la pression de l'ongle. La couleur est passée du jaune transparent à l'orange vif.

###### *III-1.1.2 Analyse*

A température ambiante: la fracture est cohésive et du type cassant, elle se propage très vite, d'où le bruit sec et fort que l'on entend lors de la rupture.

Des micro-glissements sont visibles et annoncent les lignes de fracture.

Les microvides croissent jusqu'à une taille critique, au delà, l'épaisseur des parois séparant deux vides devient trop faible, les parois s'effilochent et la rupture en chaîne s'amorce.

Le mécanisme proposé est le suivant:

- 1) contrainte de traction
- 2) apparition de micro-glissements et formation de microvides
- 3) multiplication des microvides, qui croissent jusqu'à une taille critique
- 4) fissures macroscopiques
- 5) rupture du joint

A 150°C: le polymère, au dessus de sa température de transition vitreuse se comporte comme un caoutchouc, se déforme et n'adhère plus au métal. La fracture est du type adhésif.

En revanche toutes nos observations ne nous ont pas permis d'expliquer les différences de résistance à la traction des joints selon les cycles de polymérisation (150°C, 170°C et 200°C/1h).

### III-2.2 Colle ABLEBOND 1

#### III-2.2.1 Observations

A température ambiante: la résine occupe la même superficie que les grains d'argent (photos 7, 8). Deux zones distinctes apparaissent à la surface d'une même fracture (photos 8, 9). La première est désordonnée et ne présente aucune symétrie. Dans la seconde on distingue très nettement des petits puits au fond desquels on retrouve la structure intacte de l'argenteure avant la traction. Ces puits, de conformation toujours identiques (figure 1), ont un diamètre variant de 30 à 80 $\mu\text{m}$ .

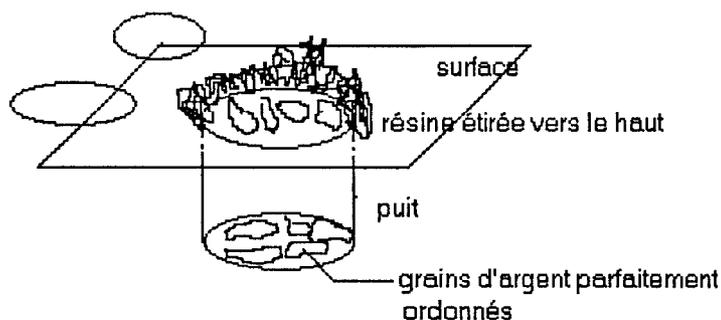


Figure 2: Schéma d'un des puits visibles sur la surface de fracture de la colle ABLEBOND 1 (photos 8 et 9).

Plus la résistance du joint est grande, plus la seconde zone est étendue. On relève, dans les deux zones également la présence de microvides, mais de faibles diamètres (0,8 à 1,2 $\mu$ m). Une fissure est visible entre la résine et les grains d'argent (photo 10).

A 150°C: sur l'acier apparaissent des îlots d'argenteure dont les bords sont toujours constitués de résine (photo 11). Deux sortes de microvides sont visibles: les mêmes alvéoles que précédemment mais de diamètre très réduits (0,5  $\mu$ m) et des rectangles ou dents d'engrenage, plus grands et formés par l'arrachement des grains d'argent de la matrice polymère. Les grains sont soulevés et la résine se sépare autour d'eux (photo 12).

### *III-2.2.2 Analyse*

A température ambiante: la résistance à la traction est moindre que dans le cas de la résine. La fragilité est introduite par la multitude de défauts que constituent les grains d'argent. L'amorce de la fracture se fera toujours entre la résine et les grains d'argent (photo 10).

Heureusement une résistance purement mécanique est induite dans le milieu lors de la délamination de certains amas de grains d'argent fortement soudés, formant ensuite les puits (photo 9). Ce phénomène est à l'origine de la résistance acceptable de ce type de joint (30-35 MPa).

La fracture reste majoritairement cohésive.

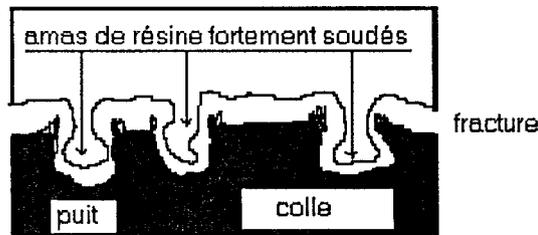
Le schéma de rupture est alors modifié par rapport à celui de la résine afin d'en tenir compte:

- 1) contrainte de traction
- 2) formation de microvides dans la masse de la résine (qui n'ont pas le temps de se développer pour atteindre leurs tailles critiques)
- 3) micro-fissure entre les grains d'argent et la résine
- 4) multiplication des fissures
- 5) rupture macroscopique

A 150°C: avant même la traction le joint est fragile, l'adhérence de la résine sur le métal ou les grains d'argent est faible. Tout semble se passer en même temps: des microvides se forment, mais ils n'ont pas le temps de grandir, car déjà la résine autour des grains d'argent et de la surface du métal se détache.

Le schéma de la rupture peut être ainsi résumé:

- 1) contrainte de traction
- 2) amorce de microvides dans la masse de la résine, délamination de cette dernière de la surface du métal et autour des grains d'argent
- 3) rupture



**Figure 3:** Représentation schématique des deux faces en regard, lors de la fracture de la colle, expliquant la formation des puits observés.

### III-2.3 Conclusion

Comme nous pouvions le prévoir, nous observons deux types de fracture suivant la température de l'essai:

1) Au dessous de la température de transition vitreuse, la fracture est du type cassant avec un temps de propagation de la rupture, après fissure, très rapide.

@ La différence d'adhérence entre les joints d'argenture et de résine est due à la présence des grains d'argent, qui amorcent la rupture avant que les microvides aient atteint leurs tailles critiques.

2) Au dessus de la température de transition vitreuse, le matériau est ductile, il se déforme et la propagation de la fissure est lente.

@ Comme nous l'avons montré, lors des tests mécaniques à 150°C, la valeur de la contrainte à la rupture de tous les joints: colle, colle/ différentes argentures, est la même. *C'est donc la qualité de la colle, à cette température, qui détermine la résistance de la liaison.*

# Dans la suite de la rédaction, nous ne parlerons plus, sauf exception, de l'étude de la surface des fractures à 150°C, car elles se rapportent toutes aux constatations que nous avons faites pour la colle à 150°C. Il nous semble inutile de répéter cinq fois le même commentaire.

### III-3 DUPONT

Afin de pouvoir différencier l'argentine de la colle, nous avons réalisé des coupes métallographiques de l'interface, des clichés de la surface de la colle et de l'argentine avant les tests de traction (photos 13, 14 et 15). Nous ne pouvons différencier les argentes de la colle que par la géométrie ou la taille de des grains d'argent. Dans le cas de l'argentine DUPONT, ses grains sont environ dix fois plus petits que ceux de la colle. L'épaisseur du joint est de  $70+30\mu\text{m}$  (colle:  $50+20\mu\text{m}$ ; argentine  $20+10\mu\text{m}$ ).

#### III-3.1 Tests à température ambiante

La surface de fracture ressemble, à faible grossissement ( $\times 20$ ), à un labyrinthe dont les murs sont constitués de la colle et le parterre de résine. En effet, même si on aperçoit les grains de l'argentine, c'est toujours au travers d'une mince couche de résine (photos 16, 17, 18). On y distingue également des microvides de diamètres  $0,8$  à  $1,8\mu\text{m}$ .

#### III-3.2 Analyse

Les observations faites conduisent à penser que la fracture est cohésive. Cependant la valeur de la contrainte à la rupture est environ trois fois inférieure à celle du joint de colle seul. Comme le traitement de l'acier est le même, nous en déduisons que l'argentine fragilise l'adhésion de la colle au travers de l'interface. L'amorce de la rupture se fait au voisinage de cette interface, mais toujours dans la colle. C'est entre la couche de résine, qui restera fixée à l'argentine et les premiers grains d'argent que se produit la fissure (figure 4).

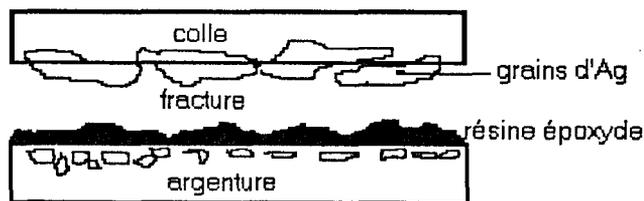


Figure 4: Représentation schématique de la rupture entre la colle et l'argentine DUPONT.

Le schéma de rupture est le suivant:

- 1) contrainte de traction
- 2) formation de microvides, dont la croissance s'arrête lorsque la première fissure se produit
- 3) fissure entre les grains d'argent de la colle et la couche de résine époxyde directement en contact avec l'interface
- 4) propagation et rupture

A 150°C, l'interface fragile se situe plutôt entre l'acier et la colle, on voit toutes les traces des stries d'usinage de la face acier sur l'une des faces fracturées. Mais on peut aussi voir la résine de la colle se déformer comme une pâte visqueuse et se détacher de l'interface (photo 19).

### III-4 J. MATTHEY

L'interface a été mise en évidence grâce à la différence de taille entre les grains d'argent, qui sont, en moyenne, 10 à 15 fois plus petits, de plus ils sont presque totalement recouverts par le polyester (photo 20). L'épaisseur du joint est de  $80+30\mu\text{m}$  (colle:  $60+25\mu\text{m}$ ; argenture:  $20+5\mu\text{m}$ ).

#### III-4.1 Tests à température ambiante

Des microvides de très petites tailles sont visibles à fort grossissement ( $\times 3500$ ), leurs diamètres ne dépassent pas  $0,3\mu\text{m}$ . L'argenture apparaît très nettement par endroit (photos 21, 22).

#### III-4.2 Analyse

L'adhérence entre la colle et l'argenture semble être le maillon faible de l'interface. Au moment de la traction la résine époxyde se fissure et des microvides apparaissent. Mais très rapidement l'interface colle/ argenture cède et la fissure se propage par décollement de la résine époxyde, du polyester de l'argenture. En effet, tous les grains d'argent de cette dernière sont recouverts de polymère lors du séchage et l'adhésion ne se fait pas entre la résine époxyde et le métal, mais sur le polyester.

L'adhérence entre ces deux polymères est mauvaise et explique la faible résistance de ce joint.

Le schéma de rupture est le suivant:

- 1) contrainte de traction
- 2) formation de microvides dont la croissance s'arrête rapidement
- 3) fissure entre les résines époxyde et polyester à l'interface
- 4) propagation plutôt lente
- 5) rupture

### III-5 AMICON

Les tests mécaniques ont porté sur cette argenture polymérisée à deux températures différentes (180 et 200°C). Les valeurs de contrainte à la rupture sont égales à 13,35, 15,23 et 18,26MPa sauf dans le cas où l'argenture est polymérisée à 180°C/1h et la colle à 150°C/1h (Essai 21: 6,77MPa). L'épaisseur du joint est de 60+30 $\mu$ m (colle: 30+15 $\mu$ m; argenture: 30+15 $\mu$ m).

Essai	Cycle de polymérisation de l'argenture (°C)	Cycle de polymérisation de la colle (°C)	Contrainte à la rupture (MPa)	Température d'essai (°C)
21	180	150	6,77	20
23	180	170	18,26	20
25	200	150	13,35	20
27	200	170	15,23	20

Tableau 1: Récapitulatif des essais de traction du joint colle/ argenture AMICON

#### III-5.1 Observations

La différence entre les surfaces de l'argenture après polymérisation à 180 et 200°C est très nette (photos 23, 24). La structure de la seconde est plus compacte, les grains d'argent sont recouverts par une pellicule de résine, les espaces entre les grains sont occupés, au contraire de la première. L'état des surfaces après fracture est également différent, mais la disparité se situe plutôt entre l'essai 21 et les autres essais, à température ambiante.

Essai 21: formation de microvides (diamètre: 0,4 à 0,8 $\mu$ m). Décrochement de la colle de l'argenture par plaque (photos 25, 26).

Autres essais: formation de microvides beaucoup plus importants, 3 à 5 $\mu$ m de diamètre (photo 27). On observe de petites fissures entre la colle et l'argenture (photo 28), mais le faible soulèvement des grains de la colle par rapport à celui de l'essai 21 laisse supposer que la ténacité était meilleure.

### III-5.2 Analyse

La polymérisation à 200°C crée un réseau plus dense qu'à 180°C. Les observations faites au microscope viennent corroborer la théorie échafaudée dans la partie "tests mécaniques" de ce chapitre.

Les différences de résistance à la traction des différents joints selon les conditions de polymérisation sont expliquées de la manière suivante:

Essais 25 et 27: La colle et la résine de l'argenture sont correctement polymérisés et assure un collage de qualité.

Essai 23: Bien que, au départ, la polymérisation de la résine AMICON, à 180°C, soit insuffisamment avancée, la résistance de ce joint est la meilleure, car au cours de la cuisson, ultérieure, de la colle à 170°C, il se crée des liens au travers de l'interface entre les deux résines époxydes et leurs durcisseurs. En effet, nous supposons qu'au cours du cycle de cuisson de la colle, la température est suffisante pour relancer le processus de polymérisation du couple DGEBA / HMMM de l'argenture. Il se crée alors à l'interface un enchevêtrement des deux réseaux époxydes, d'où l'accroissement de la ténacité du joint.

Essai 21: Par contre, à 150°C (cycle de cuisson de la colle), la température est insuffisante pour réactiver la réaction de réticulation DGEBA/ HMMM (argenture). Le réseau polymère de l'argenture reste de ce fait peu dense et sa réticulation insuffisante pour assurer une bonne tenue mécanique. De plus, tous les essais ont montré que la ténacité du joint de colle, réticulé à 150°C/1h, est, dans tous les cas, inférieure à celle obtenue à 170°C. Toutes ces raisons font que l'interface est fragilisée et que la colle se détache facilement, par plaque, de l'argenture.

Le schéma de propagation de la rupture est proposé sous forme de tableau afin de tenir compte des spécificités de chaque essai :

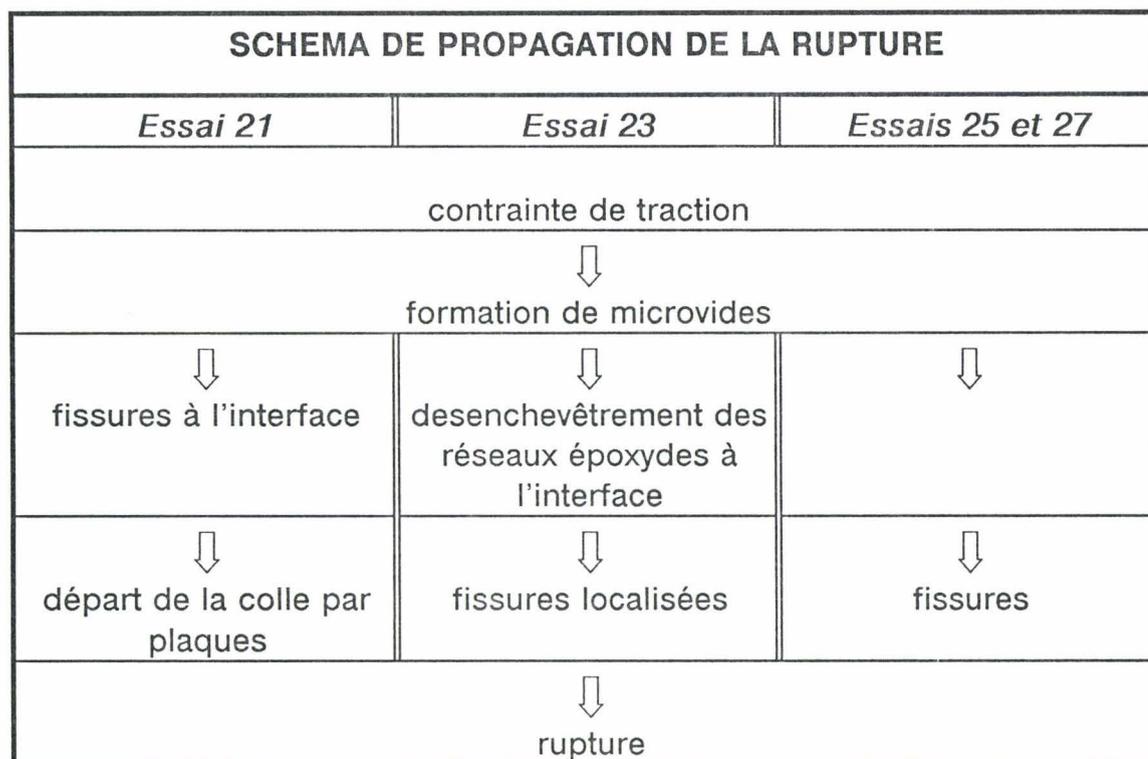


Tableau 2: Propagation de la rupture entre la colle et l'argenteure AMICON, polymérisées à différentes températures (tableau 1).

### III-6 ABLEBOND 2

De toutes les argenteures c'est celle qui possède les plus gros grains d'argent, leurs tailles sont de l'ordre de grandeur de ceux de la colle. A fort grossissement, le plat des paillettes d'argent est comme grenelé par le polymère, tandis que la tranche laisse le métal à nu (photo 29). L'épaisseur du joint est égal à  $80+30\mu\text{m}$  (colle:  $50+20\mu\text{m}$ ; argenteure:  $30+10\mu\text{m}$ ).

#### III-6.1 Observations

Toute la surface est recouverte de colle, parsemée de petits puits ( $30-40\mu\text{m}$ ) identiques à ceux observés au paragraphe III-2.

Mais on trouve également des trous, au fond desquels apparaît très nettement l'argenture (photos 30, 31) et des microvides dans la résine de la colle, de tailles différentes suivant la température du cycle de polymérisation:

- 0,8 à 1,2 $\mu\text{m}$  (150°C) (photo 32)
- 1,5 à 2,5 $\mu\text{m}$  (170°C) (photo 33)

### III-6.2 Analyse

Une fois encore la taille des microvides dans la résine de la colle nous renseigne sur la force qu'il a fallu exercer pour casser l'éprouvette. Dans le cas où leurs diamètres ne dépassent pas 1 $\mu\text{m}$ , la contrainte à la rupture est de 4,71MPa; lorsqu'elle passe à 9,01MPa, les microvides ont grandi (1,5 à 2,5 $\mu\text{m}$ ). L'amorce de la rupture se fait à l'interface de la colle et de l'argenture. Elle se produit simultanément en de nombreux endroits. L'adhésion de la résine époxyde ne peut se faire directement sur le métal des paillettes. Néanmoins, contrairement à la résine polyester, qui présente au départ les mêmes problèmes, la ténacité est meilleure. Nous pensons expliquer cette différence par plusieurs éléments:

- la résine polyimide comprend de nombreux sites favorables à la formation de liaisons hydrogènes (-C=O, -O-) sans doute plus accessible du fait de la plus petite taille du polymère après imidisation.

- les grains d'argent étant nettement plus grands, ils laissent entre eux des espaces plus importants. La résine époxyde est alors plus à même de s'encastrent dans ces vides et d'y créer une résistance d'origine mécanique.

Le schéma de la propagation de la rupture est le suivant:

- 1) contrainte de traction
- 2) formation de microvides
- 3) fissures à l'interface époxyde/ polyimide
- 4) résistance mécanique, due à l'encastrement de la résine époxyde entre les grains d'argent de l'argenture à l'interface
- 5) multiplication des fissures
- 6) rupture

## IV CONCLUSION DE L'ETUDE MICROSCOPIQUE

Résine ABLEBOND 1: la fracture est cohésive et la rupture du type cassant, à température ambiante et elle devient adhésive et ductile, à 150°C.

Colle ABLEBOND 1: la fracture est cohésive et la rupture de type cassant à température ambiante. Le joint est plus fragile que celui de la résine car les grains d'argent introduisent une multitude de défauts, susceptibles d'amorcer une fissure.

Argenture DUPONT: la fracture initiale intervient dans la colle au voisinage immédiat de l'interface, entre la résine époxyde et les premiers grains d'argent.

Argenture J. MATTHEY: le polyester recouvrant presque totalement les grains d'argent, l'adhésion de la résine époxyde se fait difficilement. Ces deux polymères ayant peu d'affinité, la rupture se fait à leur interface.

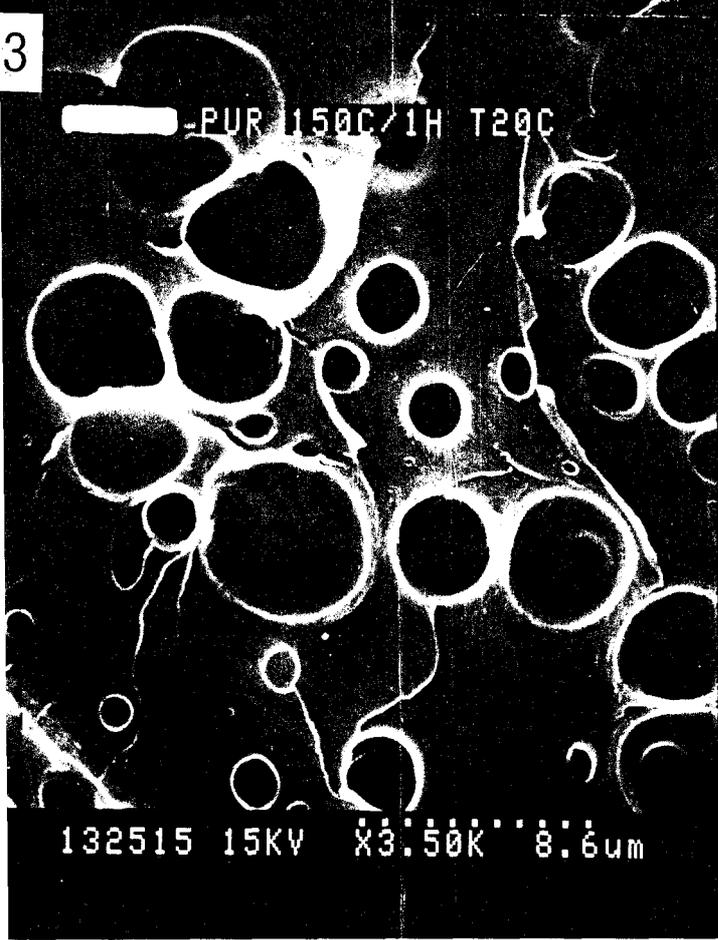
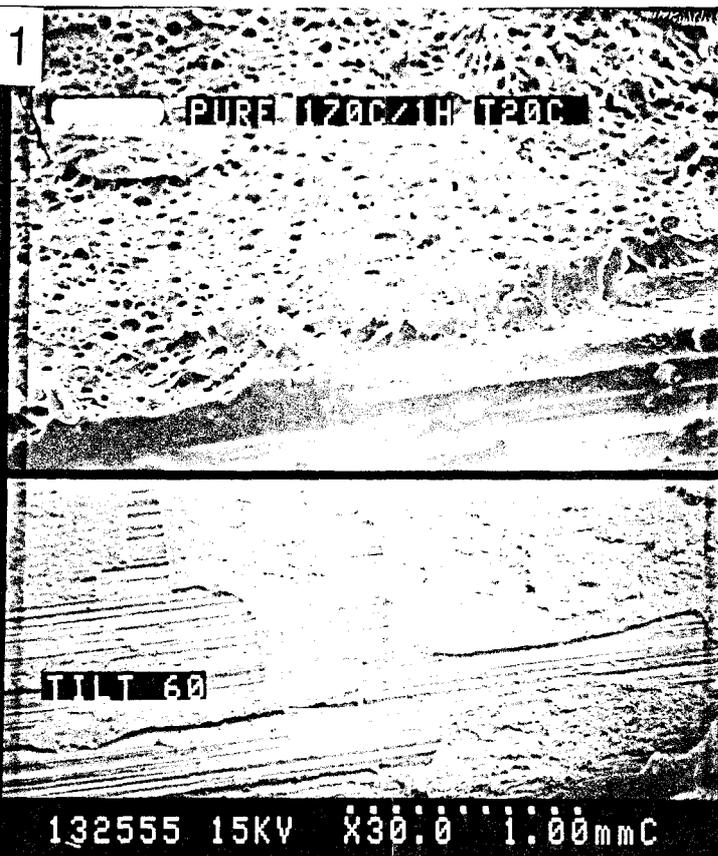
Argenture AMICON: en choisissant de bonnes conditions de réticulation, c'est le joint le plus résistant à la traction. A la bonne compatibilité chimique se rajoute l'enchevêtrement des deux réseaux époxydes au travers de l'interface.

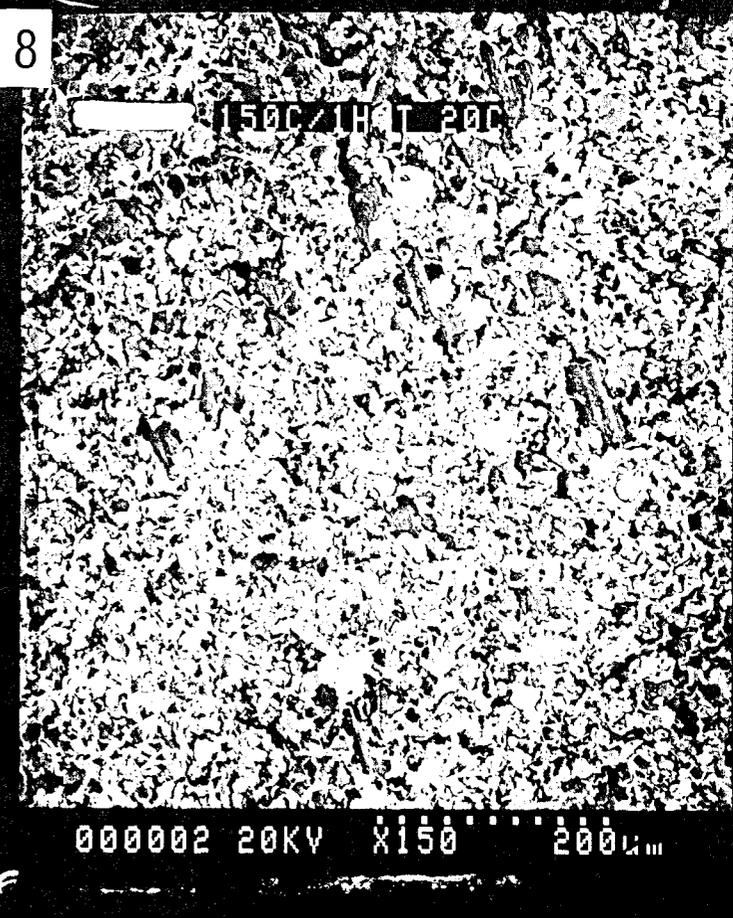
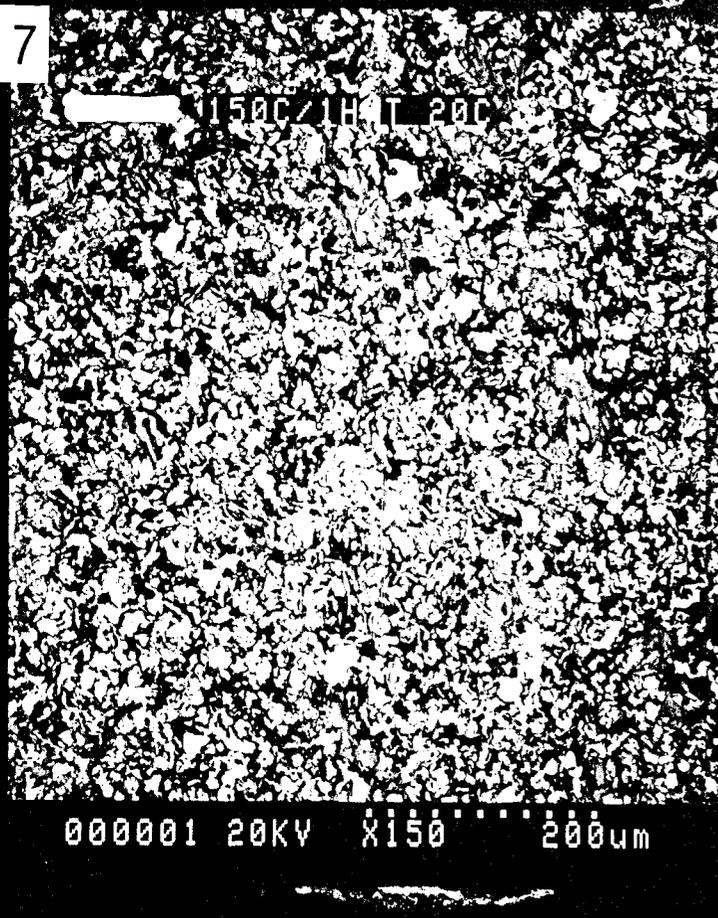
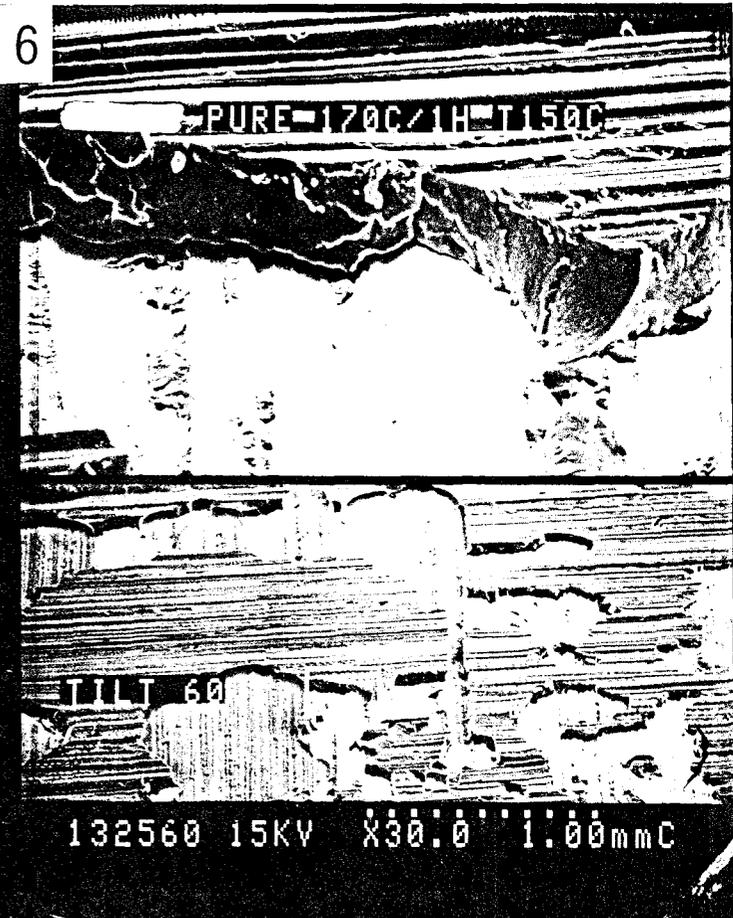
Argenture ABLEBOND 2: le polyimide recouvrant presque totalement les grains d'argent, l'adhésion de la résine époxyde ne peut se faire sur le métal. Néanmoins, des sites favorables à la formation de liaisons hydrogènes et la possibilité pour la résine époxyde de pouvoir s'encastrier entre les grains d'argent de l'argenture à l'interface, permettent au joint de mieux résister à la traction que l'argenture à base de résine polyester.

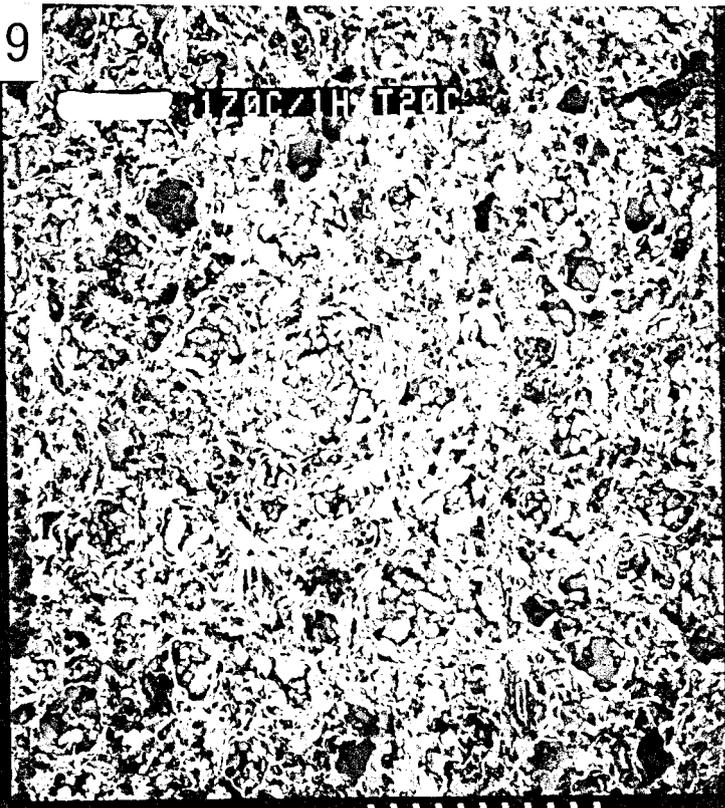
Comme le révèle ce chapitre, consacré aux observations des surfaces de fracture des joints entre la colle et les différentes argentures, la présence de grains d'argent constitue le principal défaut introduit à l'interface. Ces paillettes sont indispensables à la conduction électrique, mais nuisent à la résistance mécanique du joint.

La synthèse des observations faites au cours de l'étude microscopique, permet néanmoins de proposer des solutions visant à accroître la ténacité du joint:

- ① Utiliser une colle possédant une  $T_g$  après polymérisation la plus proche possible de  $150^\circ\text{C}$ , ou la plus proche de la température maximale où le joint est exposé.
- ② Utiliser des produits, dont les liants polymères soient chimiquement compatibles et permettent la création de liens au travers de l'interface.
- ③ Les grains métalliques doivent être de tailles suffisantes pour laisser entre eux des cavités permettant à la colle de s'encastrent. Une résistance purement mécanique s'ajoutera aux autres composantes lors de la traction.
- ④ Choisir un polymère dont le pouvoir couvrant ne soit pas parfait. L'adhésion des époxydes sur l'argent est meilleure que sur un autre polymère et la conduction électrique à l'interface sera accrue.







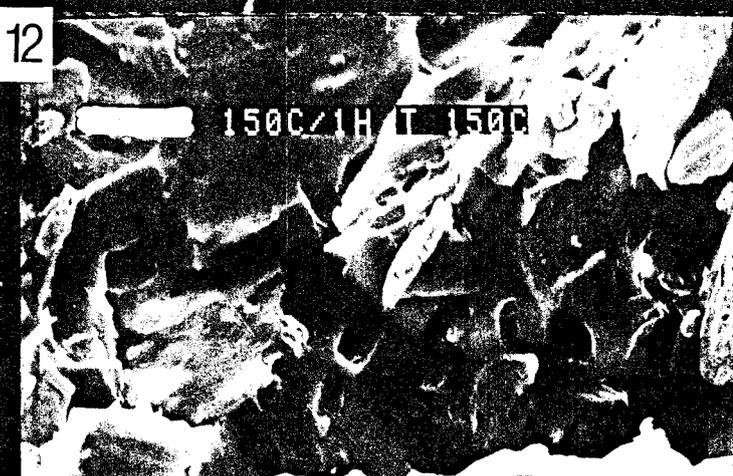
000012 15KV X150 200um



000005 20KV X3.00K 10.0um



000020 15KV X35.0 .86mmB



110813 15KV X350 86umB

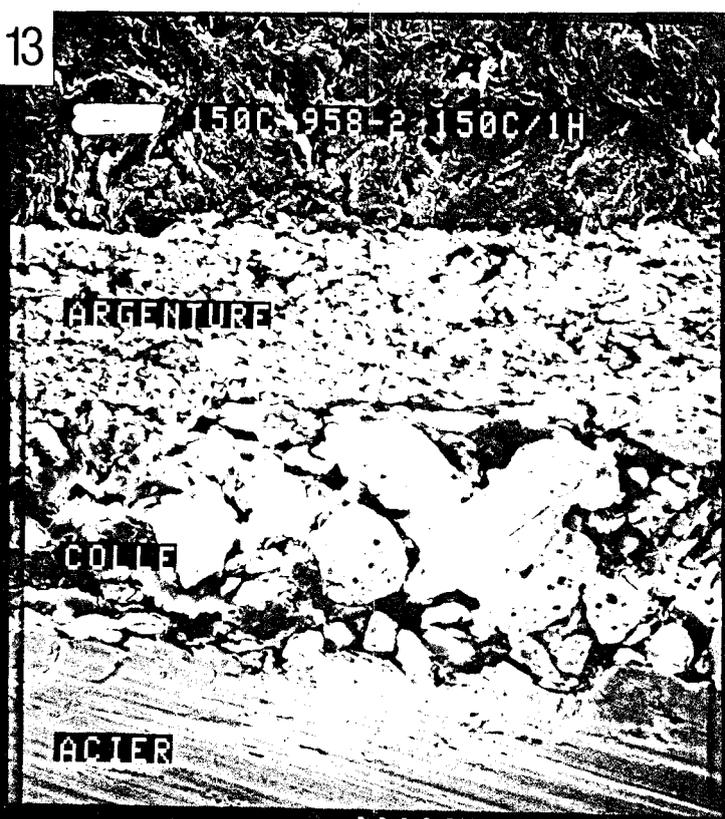


TILT60



TILT  
60

13



150C 958-2 150C/1H

ARGENTURE

COLLE

PACTER

000008 15KV X1.00K 30um

14



150C/1H T200  
COLLE SEULE

132569 15KV X1.00K 30um

15



150C/1H T200  
ARGENTURE SEULE

132567 15KV X1.00K 30um

16



170C/1H T200

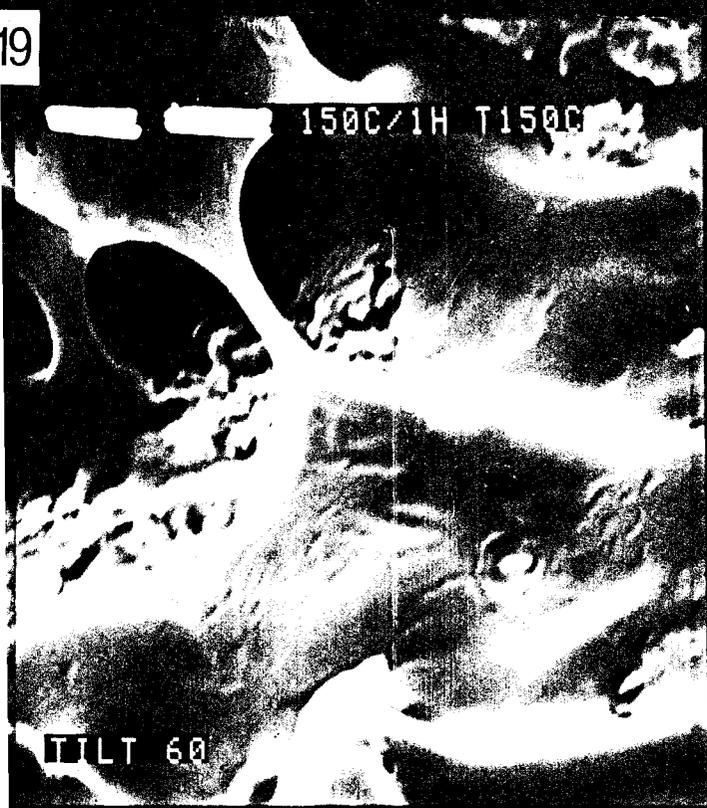
02 15KV X300 100um



01 15KV X1.00K 30um

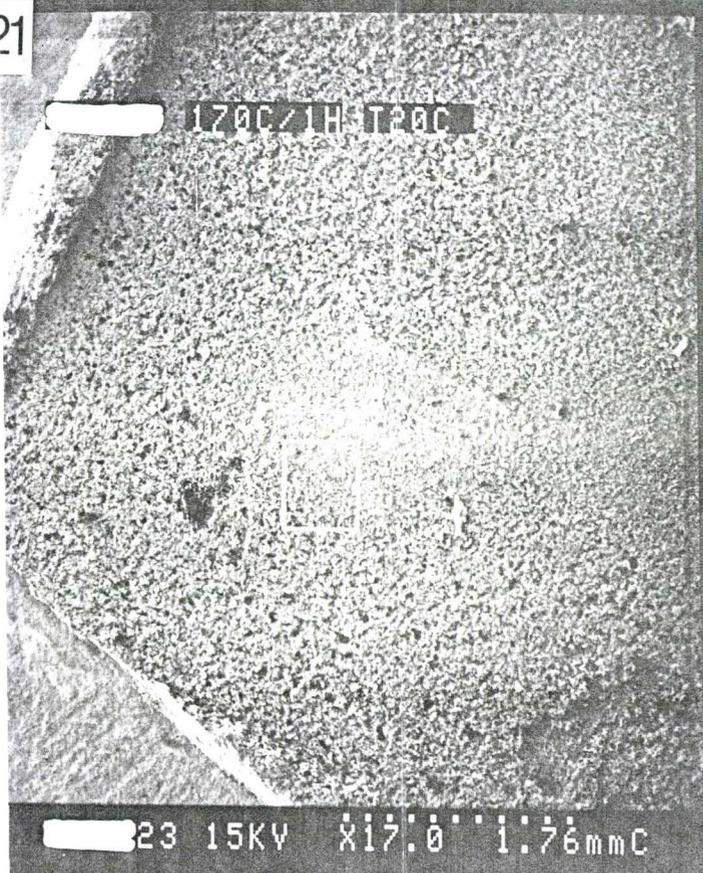
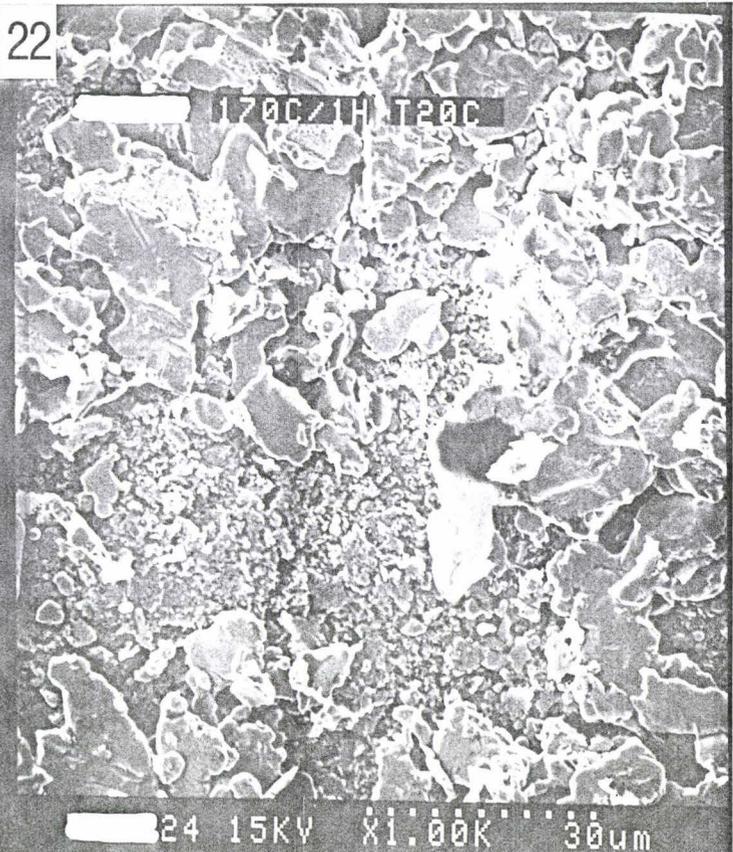


13 15KV X3.50K 8.6um



TILT 60

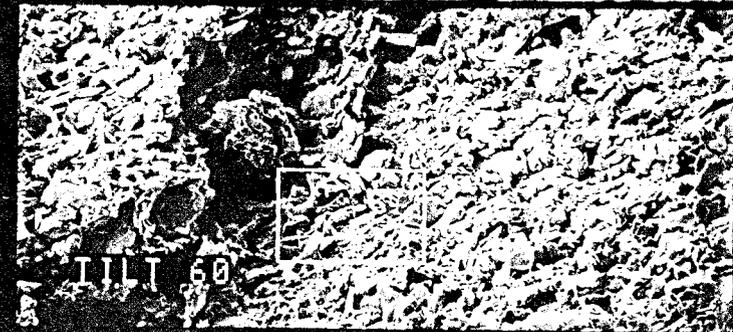
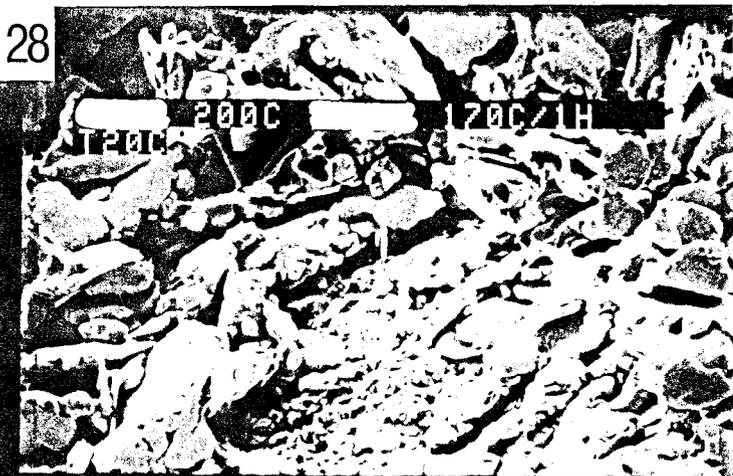
132577 15KV X3.50K 8.6um







132589 15KV X3.50K 8.6um



132592 15KV X250 120umB



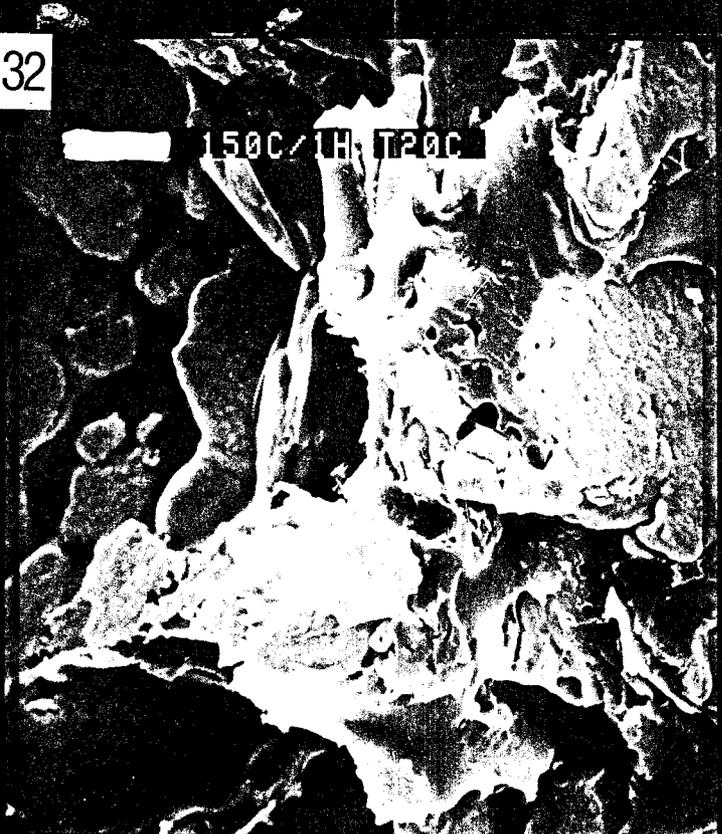
132529 15KV X3.50K 8.6um



015 15KV X1.00K 30um



001 15KV X1.00K 30um



016 15KV X3.50K 8.6um



004 15KV X3.50K 8.6um

<p>CHAPITRES III et IV</p> <p><b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b></p>
--

- 1 : POLYMERES ET COMPOSITES: COLLOQUE SUR LA MECANIQUE DE LA RUPTURE**  
C. WROTECKI (CREY WALLEY)  
Laboratoire de physique des polymères, USTL 59665 V.A., 1991
- 2 : A.A. GRIFFITH**  
Phil. Trans. Roy. Soc. A221 p163, 1921
- 3 : G.R. IRWIN**  
J. of Appl. Mech. p361,Sept. 1957
- 4 : EPOXY ADHESION TO METALS**  
R.G. SCHMIDT and J.P. BELL  
Advances in polymer sciences V75 K. Dusêk (Ed), 1985
- 5 : ASPECTS MECANIKES DE LA RUPTURE A L'INTERFACE**  
H.H. KAUSCH et L. BOOGH  
Le vide, les couches minces, Suppl.258 p53, 1991
- 6 : ADHESION OF EPOXY RESINS TO METALS**  
E.H. ANDREWS and N.E. KING  
J. Mater. Sci. 11(11) p2004-14, 1976
- 7 : CHARACTERIZATION OF POLYMER INTERPHASES IN ADHESIVE TO METAL BONDING**  
D. ONDRUS  
UMI Dissertation Services N°9003258, 1989
- 8 : J.L. RACICH and J.A. KONTSKY**  
Chemistry and properties of crosslinked polymers S.S. Labana (Ed) Acad. Press N-Y p303, 1977

- 9 : AN EXAMINATION OF INTERFACIAL FAILURE IN ADHESIVELY BONDED ALUMINIUM**  
J.S. CROMPTON  
J. of Adhes. 28 (2-3) p135-43, 1989
- 10: VIEILLISSEMENT D'UN ADHESIF STRUCTURAL DE TYPE EPOXYDE**  
M.P. ZANNI DEFFARGES and MER SHANAHAN  
Le vide, les couches minces. Suppl.258 p53, 1991
- 11: A.J. KINLOCH**  
J. of Adhes. 10 p193, 1979
- 12: J.F. WATTS and J.E. CASTLE**  
J. Mat. Sci. 18 p2987, 1987
- 13: R.A. GLEDHILL and A.J. KINLOCH**  
J. Polym. Eng. Sci. 19 p82, 1979
- 14: J.D. VENABLES and D.K. Mac NAMARA**  
Proc. of 12th Nat. SAMPE Technical Conf. Seattle oct. 1980 p909
- 15: Jr. H. LEIDHEISER**  
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20 p547, 1981
- 16: A.N. GENT**  
Int. J. Adh. and Adhesion p175, April 1981
- 17: MOLECULAR STRUCTURE OF INTERPHASES BETWEEN DGEBA/BTDA ADHESIVES AND SILVER SUBSTRATES USING SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING (SERS)**  
W. H. TSAI and J.T. YOUNG  
J. of Adhesion Vol.33 p211-222, 1991
- 18: PREPARATION OF METALLIC SURFACES WITH MICROFIBROUS TOPOGRAPHY AND THEIR EFFECT ON ADHESION OF HOT MELT AND THERMOSET ADHESIVES**  
D.E. PACKHAM  
J. Adhesion and Adhesives Vol. 6 (4) p225-8, 1986

- 19: J.D. VENABLES and D.K. Mac NAMARA  
Appl. Surf. Sci. 3 p88, 1979
- 20: J.R. GRIFFITH and J.D. BULTMAN  
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 17(1) p8, 1978
- 21: **PREDICTING BOND STRENGTH**  
G.P. ANDERSON and K.L. DEVRIES  
J. of Adhesion 23(4) p289-302, 1987
- 22: **ADHESION OF EPOXY RESINS TO METALS**  
E.H. ANDREWS and N.E. KING  
J. Mater. Sci 11(11) p2004-14, 1976
- 23: **COLLAGE ENTRE ACIER GALVANISE ET RESINE EPOXYDIQUE**  
F. GAILLARD et M. ROMAND  
Le vide, les couches minces Suppl. 258 p46,1991
- 24: **USE OF THE WEDGE TEST TO ESTIMATE THE LIFETIME OF AN  
ADHESIVE JOINT IN AN AGGRESSIVE ENVIRONMENT**  
J. COGNARD  
Int. J. of Adhesion and Adhesives Vol.6 (4) p215, 1986
- 25: **RAIL SHEAR TEST METHOD**  
R. GARCIA and R.R. Mc WITHEY  
J. of Adhes. 23(4) p289-302, 1987
- 26: **BEHAVIOR OF ADHESIVE BONDED ASSEMBLIES OF GALVANIZED  
STEEL SHEETS UNDER SHEAR LOADING**  
E. ZIANE and G. BERANGER  
Int. J. Adhes. and Adhesives 6(2) p67-71, 1986
- 27: **SOME NOVEL APPROACHES TO THE STUDY OF ADHESIVE  
INTERPHASE PHENOMENA AND BOND STRENGTH**  
A.D. JONATH  
Struct. Adhes. Bonding Pap. Conf.72-92 Technol. Conferences Assoc. El  
Segundo, California, 1979

- 28: J.J. BIKERMAN  
The science of adhesive joints Acad. Press N-Y, 1968
- 29: W. BROCKMANN and O.D. HENNEMANN  
Adhesive Joints K.L. MITTAL (Ed.) Plenum Press N-Y p469, 1984
- 30: R.J. GOOD  
Adhesion measurement of thin films, thick films and bulk coatings K.L. MITTAL (Ed.) ASTM STP 640 Philadelphia PA p41, 1978
- 31: **MACROSCOPIC, MICROSCOPIC AND MOLECULAR ASPECTS OF FRACTURE IN POLYMERS**  
K.L. DEVRIES  
Polymer Degradation and stability 24 p213-240, 1989
- 32: **EVALUATION OF SOME MACHINING PROCESSES AS ADHEREND SURFACE TREATMENTS IN BONDING ALUMINIUM**  
B.D. BHATT and V. RADHAKRISHNAN  
J. of Adhesion Sci. Technol. Vol.3 (5) p386-396, 1989
- 33: **ADHESIVE BOND DURABILITY WITH CONVERSION COATINGS**  
E.A. PODOBA, S.P. KODALI and R.C. CURLEY  
Appl. Surf. Sci. 9 (1-4) p359-376, 1981
- 34: **SURFACE CONDITIONING EFFECTS ON STAINLESS STEEL/EPOXY BOND STRENGTH AND ADHEREND SURFACE CHARACTERIZATION**  
F. GAILLARD et A.A. ROCHE  
Applied Chem. Dept. Lyon I 69622 Villeurbanne FRANCE
- 34: **SURFACE ENERGETICS AND STRUCTURAL RELIABILITY OF ADHESIVE BONDED METAL STRUCTURES**  
D.H. KAELEBE  
Science Center Rockwell International Thousand Oaks 91360 California US
- 35: **MORPHOLOGY AND TOUGHNESS CHARACTERIZATION OF EPOXY RESINS MODIFIED WITH AMINE AND CARBOXYL TERMINATED RUBBERS**  
S.C. KUNZ, J.A. SAYRE and R.A. ASSINK  
Polymer 23 (13) p1897-906, 1982

**36: A DEGRADATION MODEL FOR METALLIZED POLYESTER CAPACITORS**

G. SPECCHIULLI

Microelectron. Reliab. Vol. 27 (1) p145-63, 1987

**37: ADHESIVE BONDING TO GALVANIZED STEEL**

R.T. FOISTER

J. Adhesion Vol. 24 p279-313, 1987

**CONCLUSION  
GENERALE**

*Tout au long de son utilisation, le condensateur au tantale subit des contraintes principalement thermiques (soudage) et mécaniques (manipulation des connexions, encapsulation...). L'un de ses maillons faibles est la jonction cathodique, réalisée par des polymères chargés en grains d'argent: les argentures. La médiocre qualité de cette interface entraîne une élévation de l'ESR, qui peut alors atteindre des valeurs inacceptables, ou provoque l'ouverture du circuit électrique et donc la destruction du condensateur. L'amélioration de cette jonction passait donc par une meilleure connaissance des produits la composant et de leurs interactions.*

*Par chromatographie (GPC, HPLC) nous avons séparé les principaux constituants de quatre argentures et d'une colle conductrice, proposés actuellement sur le marché. Des techniques spectroscopiques (IR, RMN  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ ) nous ont permis de les identifier. Il en ressort que les produits les plus anciens se composent de polymères très répandus dans d'autres domaines que l'industrie électronique:*

<b>DUPONT</b>	---->	<b>PMMA</b>
<b>ABLEBOND 1</b>	---->	<b>DGEBF</b>
<b>AMICON</b>	---->	<b>DGEBA/ HMMM</b>

*tandis que les deux plus récents sont spécialement synthétisés:*

<b>ABLEBOND 2</b>	---->	<b>polyimide</b>
<b>J. MATTHEY</b>	---->	<b>polyester.</b>

*L'étude thermique, sous atmosphère non oxydante met en évidence que toutes les résines résistent à des températures supérieures ou égales à 300°C, sauf le PMMA, qui est détruit à 240°C.*

*Mais on constate dans tous les cas que la présence de grains d'argent, mélangés aux résines, entraîne une baisse, voire une chute de la température de décomposition du polymère (20 à 70°C).*

*L'étude mécanique à 150°C (température d'encapsulation des condensateurs) souligne les qualités médiocres de l'argente servant d'adhésif (ABLEBOND 1).*

*Les tests de traction à température ambiante mettent en évidence le fait que la résistance du joint entre les argentures et la colle dépend de la*

*compatibilité chimique des polymères mis en contact, des cycles de cuisson et de la taille des grains d'argent. Nous constatons également que l'adhérence des époxydes sur le polyester ou le polyimide est faible.*

*Dans le cas de notre étude, le meilleur compromis est atteint lorsque l'on utilise l'argenteure AMICON et l'adhésif ABLEBOND 1 (deux systèmes époxydes), bien que, pour l'avenir il nous faille envisager l'utilisation d'un adhésif ne perdant pas toutes ses qualités mécaniques à 150°C.*

*Cependant, il nous paraît utile de mener la réflexion plus loin et de concevoir l'idée de modifier une partie du processus de fabrication de notre condensateur au tantale. Afin de parer à tous problèmes de compatibilités, et parce que jamais la résistance de l'interface argenteure/colle n'atteint celle de la colle seule, nous pourrions envisager de n'utiliser plus qu'un adhésif conducteur. Il relierait directement l'anode graphitée au support étamé.*

*Le développement de tout produit dans l'industrie électronique passe toujours par l'amélioration de ses qualités techniques et la baisse de son prix de revient. Le condensateur au tantale de demain devra répondre à un nouveau défi technologique: résister aux normes imposées par l'industrie automobile. Ses améliorations techniques passeront par le choix d'un polymère résistant aux hautes températures prolongées (180-200°C), ayant une bonne résistance à la traction, même à 150°C, aux chocs. En supprimant du processus de fabrication l'étape de recouvrement de l'anode par l'argenteure, on gagne en matière première, en temps et on supprime une cause de défaillance.*

*Il reste donc à celui qui poursuivra ces recherches à trouver ce polymère, à tester ses qualités thermiques, mécaniques, mais aussi électriques, car si nous en avons peu parlé, cette jonction cathodique doit présenter une résistance ohmique aussi faible que possible.*

# **PARTIE EXPERIMENTALE**

## I SEPARATION DES GRAINS D'ARGENT DE LA RESINE

Les argentures ont été redissoutes dans un solvant adéquat (tableau 1) et filtrées sous pression d'azote. Des filtres PTFE de porosités successives ont été employés (5 à  $0,2\mu\text{m}$ ). Le filtrat est récupéré.

Argentures	Solvants
ABLEBOND 1	acétone
AMICON	acétone
DUPONT	acétate de butyle
J. MATTHEY	méthyl éthoxy acétate
ABLEBOND 2	N méthyl pyrrolidone

## II RECUPERATION DES RESINES POLYMERES

Les filtrats des argentures DUPONT et J. MATTHEY sont repris dans un non solvant (éthanol) et filtrés sous vide sur un fritté N°4. Le polymère obtenu est placé à l'étuve sous vide pendant 48 heures à  $30^{\circ}\text{C}$ . Les autres filtrats sont placés dans un évaporateur rotatif et le solvant est évaporé sous vide à  $40^{\circ}\text{C}$  pour l'ABLEBOND 2 et à  $20^{\circ}\text{C}$  pour les AMICON et ABLEBOND 1. Le polymère de l'ABLEBOND 2 est encore filmé et mis sous vide, pendant 24 heures à  $20^{\circ}\text{C}$ . Tous les échantillons sont conservés à l'abri de la lumière et dans un congélateur à moins  $18^{\circ}\text{C}$ .

## III FRACTIONNEMENT DES RESINES

Les résines DUPONT, J. MATTHEY et ABLEBOND 2 n'étant constituées majoritairement que d'une seule espèce chimique, elles sont utilisées telles que préparées dans le paragraphe précédent.

## I-1 FRACTIONNEMENT DE LA RESINE ABLEBOND 1

La résine ABLEBOND 1 a été fractionnée par HPLC sur une colonne dite semi préparatrice de marque INTERCHROM distribuée par INTERCHIM [NUCLEOSIL 300Å, C18, 5 $\mu$ , (250\*10,0 mm)]. Les conditions opératoires sont:

Appareillage: 2 pompes WATERS 510  
 contrôleur de gradient WATERS 680  
 injecteur manuel WATERS U6K  
 détecteur UV WATERS 481

### Conditions opératoires:

débit	: 4 ml/mn
injection	: 200 $\mu$ l à 10% en masse
éluant	: mélange isocratique 45% H <sub>2</sub> O et 55% CH <sub>3</sub> CN
pression	: 2400 psi
détection	: UV 230 nm

Avant l'injection la résine est filtrée sur filtre MILLIPORE de 0,2 $\mu$ m de porosité. Dans ces conditions, la séparation des pics 2, 3 et 4 est médiocre. Ce mélange est alors refractionné dans les mêmes conditions sauf:

éluant	: mélange isocratique 60% H <sub>2</sub> O et 40% CH <sub>3</sub> CN
pression	: 2900 psi

Toutes les fractions sont récupérés manuellement à la sortie du détecteur UV dans 8 ballons. Les solvants sont évaporés sous vide. La pureté de chacun des 8 échantillons est vérifiée par HPLC analytique:

Appareillage: colonne NUCLEOSIL 300Å, C18, 5 $\mu$  (250\*4,6 mm)  
 intégrateur SHIMADZU

### Conditions opératoires:

débit	: 1 ml/mn
injection	: 20 $\mu$ l à 0,5% en masse
éluant	: mélange isocratique 45% H <sub>2</sub> O et 55% CH <sub>3</sub> CN
pression	: 1250 psi
détection	: UV 230 nm

Dans le cas d'une pureté inférieure à 90%, le cycle de fractionnement est repris autant de fois que nécessaire. La pureté est déterminée en comparant l'aire sous les pics résiduels à celle du pic majoritaire.

### III.2 FRACTIONNEMENT DE LA RESINE AMICON

La résine AMICON a été fractionnée par GPC sur des colonnes analytiques de marque PHENOMENEX de 100 et 50Å. Les conditions opératoires sont les suivantes:

Appareillage: chromatographe GPC Waters

Conditions opératoires:

colonnes	: 100/ 100/ 50Å
débit	: 1 ml/mn
injection	: 100 $\mu$ l à 15% en masse
éluant	: THF
pression	: 650 psi
détection	: UV 230 nm

Avant injection, la résine est filtrée sur filtre MILLIPORE 0,2 $\mu$ m. Les fractions sont collectées à la sortie du détecteur UV dans des ballons. Le solvant est éliminé dans un évaporateur rotatif sous vide. La pureté des échantillons est vérifiée par GPC dans les mêmes conditions que précédemment et le cycle de fractionnement est repris dans le cas où les impuretés représentent plus de 5% de la masse totale.

Le bilan massique est le suivant:

Fractions	Masse (mg)
1	228
2	28
3	21
4	72

Le rendement du fractionnement est d'environ 46% et le rapport massique amine (fraction 4)/ époxyde (fractions 1, 2 et 3) de 26%.

## IV DETERMINATION DES EQUIVALENT EPOXYDE EN MASSE ET INDICE D'EPOXYDE

### IV-1 DEFINITIONS

Equivalent époxyde en masse ou EEW: Masse, en gramme, de résine contenant un équivalent-gramme d'époxyde.

Indice époxyde ou I: Nombre de fonctions époxydes terminales dans 1000g de résine.

Relation entre ces deux grandeurs:  $EEW = 1000 / \text{indice époxyde}$

### IV-2 METHODE EXPERIMENTALE

Toutes les résines que nous étudions sont des monocomposants. Les méthodes chimiques traditionnelles (CIBA GEIGY) ou de KING nécessitent une grande quantité de résine et un chauffage: ce qui entraînerait un début de polymérisation. Aussi pour la détermination de EEW, nous avons utilisé une méthode spectroscopique décrite par MONIZ <sup>(43)</sup> et plus particulièrement une variante <sup>(44)</sup>. Le calcul repose sur le rapport des aires de certains pics du spectre RMN <sup>13</sup>C de la molécule de DGEBA ou DGEBF. Soient n le nombre moyen d'unités polymère (figure 30, page 35) et A<sub>i</sub> l'aire du pic à i ppm, du spectre <sup>13</sup>C, en RMN quantitative.

$$n = [(2 A_{41,69\text{ppm}} / \langle A_{44,09\text{ppm}} + A_{50,15\text{ppm}} \rangle) - 1] \quad \text{DGEBA}$$

$$n = \frac{[2 A_{40,12\text{ppm}} - \langle A_{44,09\text{ppm}} + A_{50,15\text{ppm}} \rangle]}{[2 \langle A_{44,09\text{ppm}} + A_{50,15\text{ppm}} \rangle - A_{40,12\text{ppm}}]} \quad \text{DGEBF}$$

[..]: valeur absolue      <..>: valeur moyenne

Dans le cas de ces molécules, EEW se déduit de la formule:

$$EEW = (384n + 340) / 2 \quad \text{DGEBA}$$

$$EEW = (312 + 162n) / (2 + n) \quad \text{DGEBF}$$

**IV-3 RESINE AMICON**Modèle DGEBA:

$$n = [(2 A_{41,69\text{ppm}} / \langle A_{44,09\text{ppm}} + A_{50,15\text{ppm}} \rangle) - 1]$$

$$n = [(4. 40,5 / 8 + 7,5) - 1] = 9,45$$

$$\text{EEW} = (384n + 340) / 2 = 1984\text{g}$$

$$I = 1000 / \text{EEW} = 1000 / 1984 = 0,50$$

**IV-4 RESINE ABLEBOND 1**Modèle DGEBF:

$$n = \frac{[2 A_{40,12\text{ppm}} - \langle A_{44,09\text{ppm}} + A_{50,15\text{ppm}} \rangle]}{[2 \langle A_{44,09\text{ppm}} + A_{50,15\text{ppm}} \rangle - A_{40,12\text{ppm}}]}$$

$$n = \frac{[(2.10 - (59,5 + 51,5) / 2]}{[(59,5 + 51,5) / 2 - 10]} = 0,78$$

$$\text{EEW} = (162n + 312) / (2 + n) = 158\text{g}$$

$$I = 1000 / \text{EEW} = 1000 / 158 = 6,32$$

## MATERIELS UTILISES

### Spectroscopie IR :

Les spectres infra-rouges sont enregistrés sur un spectromètre PERKIN-ELMER 882. Les solides sont mélangés à du KBr et pressés sous forme de pastilles translucides. Les liquides, ou produits visqueux sont étalés entre deux plaques de NaCl.

### Résonance magnétique nucléaire :

Les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ , en solution, sont enregistrés sur un spectromètre BRÜCKER AM-400 aux fréquences de 400,13 MHz pour le proton et 100,61 MHz pour le carbone. Les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  du solide sont effectués sur un spectromètre BRÜCKER CXP 100, aux fréquences de 100,13 MHz pour le proton et 25,17 MHz dans le cas du carbone.

### Chromatographie liquide d'exclusion (GPC) :

Les chromatogrammes sont réalisés sur un appareil WATERS. Il dispose d'un détecteur de changement de l'indice de réfraction. Les solvants utilisés sont le toluène, le THF et le DMF. Les masses moyennes sont déterminées, grâce à un intégrateur, à partir d'une courbe d'étalonnage de masses étalons PS.

### Chromatographie liquide à haute pression :

Les chromatogrammes sont enregistrés sur un appareil WATERS. Il dispose de deux pompes WATERS 510, d'un contrôleur de gradient WATERS 680 et d'un injecteur manuel WATERS U6K. Les colonnes que nous avons utilisés sont les suivantes:

colonne NUCLEOSIL 300Å, C18, 5 $\mu$ , (250x10 mm)

colonne NUCLEOSIL 300Å, C18, 5 $\mu$  (250x4,6 mm)

colonne MACROSPHERE 300Å, C18, 5 $\mu$  (250x4,6 mm)

colonne VERSAPACK 80Å, C18, 10 $\mu$ , (250x4,1 mm).

### **Détecteur UV :**

La détection des molécules éluées en HPLC ou GPC est réalisée par le détecteur UV WATERS 481. Il accepte des débits de 0,1 à 5 ml/mn et dispose d'une gamme très étendue de sensibilités.

### **Calorimétrie différentielle :**

Les thermogrammes ont été enregistrés sur deux appareils différents:

PERKIN-ELMER DSC7

SETARAM DSC 101

Le montage d'un cryostat permet de couvrir, respectivement, une gamme de température allant de 0 à 600°C et 10 à 510°C à des vitesses de 0,1 à 40°C/mn. Les échantillons sont pesés sur une microbalance PERKIN ELMER (10<sup>-4</sup>g) et scellés dans des capsules d'aluminium. Pour favoriser les échanges thermiques, les creusets du four sont constamment sous flux d'azote. Les spectres sont enregistrés sur un micro-ordinateur permettant leurs traitements.

### **Thermobalance :**

Les thermogrammes sont réalisés sur une thermobalance SETARAM TG85. La microbalance est très sensible et asservie électroniquement, elle permet de détecter des variations de masse de l'ordre de 10<sup>-8</sup>g. Plusieurs thermocouples sont disponibles et permettent, outre l'enregistrement de la température sur une grande échelle (20-1700°C), l'acquisition de la courbe différentielle de température DTA. Le traitement par micro-ordinateur des signaux transmis permet de tracer sur un même graphique:

- 1- la température en fonction du temps
- 2- la perte de masse, en pourcentage, en fonction du temps et/ou de la température

3- la dérivée de la précédente courbe, visualisant les chutes brutales de masse

4- les variations de température entre l'échantillon et un creuset vide placé dans les mêmes conditions expérimentales (DTA).

### **Traction mécanique :**

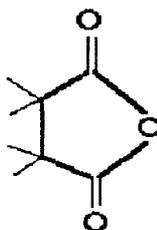
La contrainte à la rupture des joints collés est déterminée grâce à un appareil de traction INSTRON 3111. Il est relié à un enregistreur SEFRAM. Nous disposons de quatre têtes dynamométriques couvrant une gamme de 5 à 500N. La vitesse d'étirement est réglable (0,5 à 50 mm/mn).

### **Microscopie électronique :**

Les clichés sont réalisés sur un microscope à balayage HITACHI 8000. Il dispose de sondes capables de traiter les électrons secondaires, rétrodiffusés et de former sur un écran une image reconstituée. Une sonde EDX, couplé à un puissant mini-ordinateur permet de cartographier les éléments chimiques en surface.

<b>NOMENCLATURE des NOMS ABREGES</b>
--

Å	: Ångstrom
AA	: Adsorption Atomique
Acétonitrile	: CH <sub>3</sub> CN



Anhydride succinique	:
DDS	: Diamino Diphényl Sulfone
DGEBA	: Di-Glycidyl Ether du Bisphénol A
DGEBF	: Di Glycidyl Ether du Bisphénol F
Dicy	: Di Cyandiamide
Diuron	: 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée
DMA	: Analyse Mécanique Différentielle
DMF	: Di Méthyl Formamide [HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]
DSC	: Calorimétrie Différentielle à Balayage
DTA	: Analyse Thermique Différentielle
ECN	: Epoxy Crésol Novolac
EEW	: Equivalent Epoxyde en Masse
ESR	: Résistance Série Equivalente
Φ	: Abréviation pour le cycle benzénique
FT	: Transformée de Fourier
GC	: Chromatographie Gazeuse
GPC	: Chromatographie par Perméation de Gel
HMMM	: Héxa Méthoxy Méthyl Mélamine (figure 40, p36)
HPGPC	: GPC Haute Pression

HPLC	: Chromatographie Liquide Haute Pression.
HPM	: Hauts Poids Molaires
IR	: Infra-Rouge
LC	: Chromatographie Liquide
MEB	: Microscope Electronique à Balayage
MMA	: Méthyl Méthacrylate, monomère du PMMA
Monuron	: 3-(p-chlorophényl)-1,1-diméthylurée
MS	: Spectroscopie de Masse
NMP	: N Méthyl Pyrrolidone
PE	: Polyéthylène
PEG	: Poly Ethylène Glycol
PETP	: Poly Ethylène TéréPhtalate
PGC	: Chromatographie Gazeuse par Pyrolyse
PMMA	: Poly Méthyl Méthacrylate
PS	: Poly Styène
PTFE	: Poly Tétra Fluoro Ethylène (C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> )
RI	: Indice de Réfraction
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire
SEC	: Chromatographie par Perméation de Gel
TBA	: Analyse Mécanique en Torsion
TEM	: Microscopie Electronique à Transmission
T <sub>g</sub>	: Température de transition vitreuse
TGA	: Analyse Thermo-Gravimétrique
TGMDA	: Tétra Glycidyl Méthylène Di Aniline
THF	: Tétra Hydro Furane
TMA	: Tri Mellitique Anhydride
TMMM	: Tri Méthoxy Méthyl Méléamine
UV	: Ultra Violet

