

THÈSE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

ABID Djamilia

**Détermination de l'effet du champ électrique sur les polymères
isolants par les méthodes BDS et DSC**

Faculté : Génie Électrique

Département : Electrotechnique

Spécialité : Electrotechnique

Option : Matériaux isolants et décharges électriques

Devant le Jury Composé de :

<i>Membres de Jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
<i>Ouidir Rabah</i>	Professeur	Président	USTO MB
<i>Hadi Hocine</i>	Professeur	Encadrant	USTO MB
<i>Remaoun Sidi Mohamed</i>	MCA		USTO MB
<i>Tilmatine Amar</i>	professeur	Examineurs	UDL Sidi Bel Abbess
<i>Miloua Farid</i>	Professeur		UDL Sidi Bel Abbess
<i>Hamid Azzedine</i>	Professeur		Université El Bayad
<i>Benzohra Mohamed</i>	Professeur	Invité	Université Rouen

DÉDICACE

Par habitude, on oublie qu'ils sont précieux Comme des diamants dans leur écrin bleu, ils brillent de mille feu ils resteront à jamais serti dans mon cœur, mes parents.

- A la mémoire de mon très cher père
- A ma très chère mère
- A ma très chère sœur.
- A ma très chère nièce.
- A mes amis (es)

A vous tous, je dédie avec joie cette thèse.

« Que DIEU nous garde unis et heureux ».

REMERCIEMENTS

En premier, je remercie Dieu tout puissant qui m'a donnée la force d'accomplir ce travail.

Cette thèse de Doctorat a été réalisée au sein du laboratoire de haute tension et d'environnement du département d'électrotechnique, université des Sciences et de technologie d'Oran (Mohamed BOUDIAF), pour la partie d'irradiation des échantillons des polymères isolants par un fort champ électrique sous la direction du professeur Hadi Hocine chef de ce laboratoire. Son expérience professionnelle requise dans le domaine de haute tension a permis d'établir le protocole de cette partie de la thèse qui est l'irradiation des polymères par un fort champ électrique. Je tiens à le remercier pour les connaissances et les orientations qu'il m'a prodiguées et surtout pour ses encouragements le long de mon travail.

Toutes mes reconnaissances à monsieur Benzohra Mohamed, professeur à l'université de Rouen, France qui a pris en charge la deuxième partie de ce travail concernant la caractérisation des échantillons par la spectroscopie diélectrique à large bande (Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS)), la caractérisation par la technique de la calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry (DSC)) et la technique des courants de dépolariation thermiquement stimulés (CDTS) au laboratoire AMME-LECAP. Il m'a encadrée tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente, pour la direction de mes travaux de recherche, de ses précieux conseils et de son soutien dont il a fait preuve tout au long de ce travail. Cette thèse est le fruit d'une collaboration de recherche et d'analyse avec lui. C'est à ses côtés que j'ai compris ce que rigueur et précision voulaient dire.

Je tiens à exprimer avec émotion ma profonde gratitude à Monsieur Boulos Youssef professeur à INSA Rouen, France et au professeur Hiballi Mourad pour leur contribution et m'ont aidée à mener à bien le présent mémoire de doctorat.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et ma sincère gratitude à monsieur Benharir Nédjadi chargé de cours à l'E.N.S.E.T d'Oran pour l'aide et les encouragements. J'ai énormément apprécié ses qualités tant sur le plan humain que professionnel. Sa très grande gentillesse, ses précieux conseils et son soutien dont il a fait preuve.

Par ailleurs, je souhaite remercier l'ensemble des membres du Laboratoire de haute tension qui m'ont témoigné leur amitié par leur soutien et leurs encouragements.

Je désire adresser à toute ma famille mes remerciements les plus profonds, puisqu'ils m'ont permis de mener ce travail à terme.

Table des matières

Introduction	.1
Chapitre I	4
La décharge électrique à la pression atmosphérique	4
I.1 Mécanismes de formation des décharges électriques	5
I.1.1 Processus physique fondamental de la conduction dans les gaz	5
I.1.1.1 Phénomène d'excitation	6
I.1.1.2 Ionisation par choc électrique	6
I.1.1.3 Photon suffisamment énergétique	6
I.1.1.4 Recombinaison et attachement	6
I.1.2 Mécanisme de formation des décharges électriques	6
I.2 La décharge couronne	7
I.2.1 Mécanisme de la décharge couronne	7
I.2.1.1 La décharge couronne positive	9
I.2.1.2 La décharge couronne négative	9
I.2.1.3 Décharge en régime alternatif	10
I.2.2 Caractéristique Courant moyen – Tension continue en configuration pointe-plan et à pression atmosphérique	11
I.2.3 Les différents régimes de décharge couronne	12
I.2.4 Effet de la décharge couronne sur les polymères	15
I.2.5 Différents processus qui peuvent contribuer à la dégradation des polymères par la décharge couronne	16
I.2.5.1 Neutralisation atmosphérique	16
I.2.5.2 Phénomène piézoélectrique	17
I.2.5.3 Conduction de surface	17
I.2.5.4 Polarisation de l'échantillon	17
I.2.5.5 Injection de charges	17
I.2.6 Le phénomène du vieillissement du polymère par la décharge couronne	18
I.2.6.1 Modification des propriétés optiques	20
I.2.6.2 Evolution structurale	20
I.3 La décharge électrique surfacique	21
I.3.1 La décharge glissante aux interfaces air/solide	21
I.3.2 la décharge à barrière diélectrique	22
I.4 Conclusion	22
Chapitre II	24
Etude bibliographique sur le mécanisme de relaxation et de conduction électrique dans les polymères isolants	24
II.1 Mécanismes de relaxation	24
II.1.1 Étude physique de la polarisation dans les polymères	24
II.1.1.1 La polarisation dans les polymères	24
II.1.1.2 La polarisation statique	25

II.1.1.3.	Différent type de polarisation diélectrique.....	26
II.1.1.4.	Etablissement de la polarisation d'orientation.....	30
II.1.1.5.	La réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel.....	33
II.1.1.6.	La conduction électrique dans le domaine fréquentiel.....	34
II.1.2.	Relaxation dipolaire dans les polymères.....	35
II.1.2.1.	Modèle de relaxation.....	35
II.1.2.1.1.	Relaxation de Debye et conduction.....	35
II.1.2.1.2.	Distribution des temps de relaxation et sa description empirique...36	
II.1.2.2.	L'effet de la température sur la relaxation dipolaire.....	38
II.1.2.2.1.	Comportement d'Arrhenius.....	38
II.1.2.2.2.	Comportement de type Vogel-Fulcher-Tammann (VFT).....	39
II.1.3.	Relaxations multiples dans les polymères.....	40
II.1.3.1.	Relaxations multiples dans un polymère amorphe.....	40
II.1.3.1.1.	Relaxation β du polymère amorphe.....	41
II.1.3.1.2.	Relaxation α du polymère amorphe.....	42
II.1.3.1.3.	Processus de relaxation ($\alpha\beta$).....	42
II.1.3.2.	Relaxations multiples dans un polymère semi – cristalline.....	43
II.1.3.2.1.	Morphologie de la structure semi-cristalline.....	43
II.1.3.2.2.	Relaxations diélectriques des Polymère avec un degré de cristallinité moyen.....	44
II.1.3.2.3.	Polymère avec un degré de cristallinité élève.....	45
II.1.4.	Dispersion aux basses fréquences.....	46
II.1.4.1.	Conduction par saut sous champ sinusoïdal.....	46
II.1.4.1.1.	Bases théoriques.....	46
II.1.4.2.	Phénomène de l'électrode bloquante.....	47
II.1.4.3.	Phénomène de la dispersion aux basses fréquences.....	48
II.1.5.	Relaxation inter faciale dans un matériau hétérogène.....	49
II.1.5.1.	Modèle de Maxwell – Wagner – Sillars dans le volume.....	50
II.1.5.2.	Polarisation aux électrodes.....	51
II.1.5.3.	Mécanismes d'injection de charges dans l'isolant.....	52
II.1.5.3.1.	Effet Schottky	53
II.1.5.3.2.	Effet Fowler – Nordheim.....	53
II.2	Conclusion	53
Chapitre III	56
Méthodes et matériaux	56
III.1.	Méthodes.....	56
III.1.1.	La spectroscopie diélectrique à large bande (BDS).....	56
III.1.1.1.	La représentation de Debye.....	58
III.1.1.2.	La représentation de Cole et Cole.....	59
III.1.1.3.	La représentation de Davidson-Cole.....	62
III.1.1.4.	La représentation de HavriliakNegami.....	63
III.1.1.5.	Interprétation des diagrammes d'Argand.....	64
III.1.1.6.	Le module électrique complexe M^*	66

III.1.2. L'Analyse Calorimétrique différentielle DSC.....	67
III.1.2.1.Principe de mesure de la DSC.....	67
III.1.2.2.Explication du thermo gramme de DSC.....	69
III.1.2.2.1. La capacité thermique massique Cp.....	69
III.1.2.2.2. La transition vitreuse Tg.....	70
III.1.2.2.3. L'enthalpie de cristallisation ΔH_C	73
III.1.2.2.4. L'enthalpie de fusion ΔH_f	73
III.1.2.2.5. La fraction de la phase amorphe.....	74
III.1.2.2.6. Le taux de cristallinité.....	75
III.1.3. La méthode des courants de décharges thermo stimulés (CDTS).....	76
III.1.3.1.Domaine d'application de la méthode des courants thermo stimulés.....	77
III.1.3.2.Phénoménologie des courants thermiquement stimulés.....	77
III.1.3.3.Principe de la méthode.....	79
III.1.3.4.La théorie des courants thermiquement stimulés.....	81
III.1.3.5.Expression du temps de relaxation.....	82
III.1.3.5.1. Théorie des barrières de potentiel.....	82
III.1.3.5.2. Théorie d'Eyring.....	84
III.1.3.5.3. Le temps de relaxation de type Williams, Landel ET Ferry.....	85
III.1.3.5.4. Le temps de relaxation d'Adam et Gibbs.....	87
III.1.3.6.Méthode de calcul des caractéristiques.....	88
III.1.3.6.1. Méthodes d'intégration partielle des pics.....	88
III.1.3.6.2. Méthodes de J.van Turnhout.....	89
III.2. Matériaux.....	89
III.2.1. Le polyéthylène téréphtalate PET.....	89
III.3. Conclusion	89
Chapitre IV.....	92
Résultats de la caractérisation par l'Analyse Calorimétrique différentielle (DSC) et La spectroscopie diélectrique à large bande (BDS).....	92
IV.1. Introduction.....	92
IV.2. Le système de dégradation du PET.....	93
IV.3. La technique de caractérisation structurale du PET.....	94
IV.4. La technique de caractérisation de la dynamique moléculaire du PET.....	95
IV.5. Résultats et discussions.....	96
IV.5.1. Caractérisation du PET non irradié	96
IV.5.2. Caractérisation du PET irradié.....	100
IV.6. Conclusion.....	103
Conclusion générale.....	106
Références bibliographiques.....	109

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'étude de la dégradation des polymères isolants est d'un grand intérêt pour les applications industrielles, notamment dans l'industrie électrique. Dans cette industrie, nombreux est l'appareillage à haute et moyenne tension qui présente des structures isolantes mixtes gaz/isolant, à titre d'exemple, les transformateurs et condensateurs de puissance, les disjoncteurs et les câbles. Que cela soit dans les pièces isolantes ou dans les câbles électriques moyens et haute tension; Durant leur exploitation les polymères, qui sont des matériaux possédant des propriétés remplissant les critères exigés par l'industrie électrique, sont soumis à des contraintes mécanique, thermique, électrique qui affectent leurs propriétés et donc la durée de vie de l'appareillage.

En effet la tendance, actuelle et future est de véhiculer l'énergie électrique au moyen des câbles isolés. Le choix technique des câbles moyen tension, haute tension ou très haute tension à isolation synthétique repose sur leur fiabilité sous l'influence des contraintes thermiques, électriques, mécaniques et électromécaniques. Néanmoins, leur point faible reste la dégradation de leurs propriétés diélectriques et structurale sous l'action d'un fort champ électrique.

La caractérisation d'un polymère dégradé est alors nécessaire pour la conception et le dimensionnement des structures isolantes. Aujourd'hui, la recherche se concentre sur certains polymères utilisés ou seront utilisés dans l'industrie électrique en tenant compte des normes bioéthiques actuellement en vigueur. La dégradation considérée ici est induite par un fort champ dans l'atmosphère ambiante avec une gamme de haute tension réduite autour de 12kV. La caractérisation structurale est réalisée par une mise en œuvre des techniques expérimentales telles que la calorimétrie différentielle (DSC) et la spectroscopie diélectrique à large bande (BDS).L'analyse porte sur la comparaisant d'un PET non dégradé et d'un PET dégradé sous 12 kV pendant 1 heure.

Plusieurs auteurs ont présenté la dégradation de surface sous champs électrique fort des polymères isolants. Notre étude présente la dégradation dans le volume du polyéthylène téréphtalate (PET) le plus utilisé. La transition de phase, la relaxation moléculaire et la conduction électrique sont discutés se basant sur des mesures BDS et DSC.

Nous avons présenté notre travail sur une étude basée sur des mesures BDS et DSC sur des échantillons PET utilisant des bancs de mesure haute performance. Pour vérifier la précision de nos mesures, nous avons appliqué le même protocole à des échantillons de PET irradiés à

12 kV pendant 1 heure. Après irradiation, il y a eu des relaxations moléculaires (par DSC et BDS). L'originalité de notre caractérisation est la présentation de l'effet des champs électriques dans le volume du PET alors que d'autres études ont présenté l'effet des champs électriques sur la surface du PET. Les résultats pourront être étendus à l'étude des autres diélectriques organiques.

Au niveau de l'organisation du manuscrit, notre travail est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre de ce manuscrit rappelle quelques notions sur La décharge électrique à pression atmosphérique qui a constitué la décharge électrique au quelle nous nous sommes principalement intéressés, vu que dans notre étude nous avons opté pour la dégradation du polymère par la décharge électrique dans l'air afin de se rapprocher du comportement d'un câble électrique dont l'isolation est un polymère. Dans ce chapitre nous avons évoqué les mécanismes de formation des décharges électriques, le mécanisme de la décharge couronne ainsi que effet de la décharge couronne sur les polymères selon les travaux présentés dans ce domaine.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit regroupe les informations relatives au phénomène physico chimique nécessaire à l'interprétation des résultats expérimentaux qui seront étudiés dans le dernier chapitre de cette thèse.

Comme notre étude se base sur le comportement diélectrique des polymères sous un fort champ. Deux mécanismes sont jugés importants à développer : le mécanisme de relaxation diélectrique et le mécanisme de conduction électrique.

Le troisième chapitre de ce manuscrit, pour des raisons de clarté, Il nous a semblé nécessaire de découper ce chapitre en deux parties :

-La première partie est dédiée aux méthodes et techniques d'analyse et de caractérisation telles que :

- La spectroscopie diélectrique à large bande (BDS).
- L'analyse calorimétrique différentielle (DSC).
- La méthode des courants de décharges thermo stimulés (CDTS).

- La seconde partie est consacrée à la présentation du matériau qui est l'objet de notre étude à savoir le polyéthylène téréphtalate (PET). La structure du PET lui confère certaines caractéristiques physicochimiques, telles que la thermo plasticité, la réversibilité chimique, l'aptitude à se cristalliser, une assez bonne stabilité thermique, comme il possède de même une résistance électrique et une résistance aux ultra-violets.

Le quatrième chapitre, regroupe l'ensemble des résultats pertinents obtenus par application de la méthode de la spectroscopie diélectrique à large bande (BDS) et la méthode basée sur l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) sur le polyéthylène téréphtalate PET. Pour se faire nous avons utilisé un échantillon du PET se présentant sous forme d'un film d'épaisseur de 130 μ m et 20mm de diamètre, de couleur transparente, et flexible. L'analyse porte sur la comparaison d'un PET non dégradé et d'un PET dégradé sous 12 kV pendant 1 heure.

La décharge électrique appliquée au PET est créée par un système pointe – plan à pression atmosphérique. Les mesures obtenues par ces méthodes sont également présentées dans ce chapitre.

Ce manuscrit se termine par une *conclusion générale* où nous récapitulons les principaux résultats obtenus et l'originalité de notre étude.

CHAPITRE I

Chapitre I

La décharge électrique à la pression atmosphérique

La décharge électrique à la pression atmosphérique est créée par l'application d'une tension entre deux électrodes. L'origine de cette décharge électrique ce sont des électrons énergétiques créés lors de leurs accélérations par le champ électrique au sein même du milieu gazeux.

Selon que la configuration des électrodes, les décharges électriques à la pression atmosphérique peuvent être de type couronne (lorsque l'électrode portée à la haute tension a une structure incurvée) ou à barrière diélectrique DBD (lorsque une ou les deux électrodes sont recouvertes d'un diélectrique).

Dans notre étude nous avons opté pour la dégradation du polymère par la décharge électrique dans l'air, pour se rapprocher du comportement d'un câble électrique dont l'isolation est un polymère. Selon l'intensité du champ électrique aux différents points (ou zones) de la structure isolante considérée, des décharges partielles peuvent prendre naissance à la surface ou dans le volume de la structure (en général dans les défauts) et conduire au contournement ou au claquage respectivement. L'issue peut être fatale pour l'installation [1].

I.1 Mécanismes de formation des décharges électriques

I.1.1 Processus physique fondamental de la conduction dans les gaz

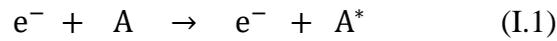
Un électron placé dans un champ électrique uniforme ($E = V/d$, où V est la différence de potentiel appliquée entre deux électrodes de distance d) est accéléré et peut ioniser des atomes ou des molécules par le transfert de l'énergie cinétique des électrons aux molécules neutres du gaz. Il existe deux types de collisions (chocs) entre ces éléments :

1. **Choc élastique**, dans ce cas les atomes conservent la même structure interne, seule leur vitesse est accrue. L'énergie du système reste inchangée.

2. **Choc inélastique**, dans ce cas l'énergie interne des particules change. Les chocs inélastiques sont la source d'un nombre important de réactions physico-chimiques qui vont alors modifier les propriétés macroscopiques du gaz.

I.1.1.1 Phénomène d'excitation : Un atome neutre peut être excité par collision avec un électron ou bien par absorption d'un photon.

✓ *Excitation par collision*



✓ *Excitation par absorption*



Avec :

h : Constante de Planck, $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ J. s.

ν : Fréquence du photon (Hz).

$h\nu$: Énergie du photon (J).

Lorsque l'atome excité revient à son état initial, un photon est émis, Ce phénomène intervient dans l'effet couronne et qui est responsable des effets lumineux.

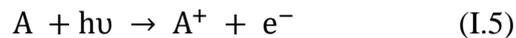


I.1.1.2 Ionisation par choc électrique

Ce phénomène est régi par l'équation (I.4).



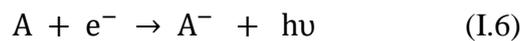
I.1.1.3 Photon suffisamment énergétique



I.1.1.4 Recombinaison et attachement

Les processus conduisant à la diminution du nombre d'électrons libres dans un gaz ionisé peuvent être de deux types : attachement ou recombinaison.

✓ L'attachement



✓ La recombinaison



I.1.2 Mécanisme de formation des décharges électriques [2].

Par ionisation d'une espèce, on aboutit donc à une particule chargée et à la libération d'un électron supplémentaire ; ce dernier va être accéléré et acquérir une énergie suffisante pour ioniser une seconde particule. Ce mécanisme est connu sous le nom « d'avalanche électronique ou décharge de Townsend.

Pour que la décharge soit auto-entretenu, il est nécessaire que tout électron qui quitte la zone d'ionisation soit remplacé. Chaque électron doit créer suffisamment d'ions positifs, de photons et d'espèces métastables pour qu'au moins l'un d'eux puisse produire un nouvel électron. Sous l'influence du champ électrique appliqué, toutes les particules ainsi créées vont se déplacer dans l'espace inter-électrodes et générer un courant électrique qui est le courant de décharge [2].

I.2 La décharge couronne

I.2.1 Mécanisme de la décharge couronne

Les décharges couronnes sont caractérisées par une dissymétrie géométrique des électrodes. Les configurations courantes utilisées dans les expériences sont de type pointe plan, fil-plan et fil-cylindre.

Lors de l'application d'une haute tension au niveau de l'électrode ayant le plus petit rayon de courbure, le champ électrique réduit produit dans l'espace inter-électrodes est fortement inhomogène. Il a une valeur élevée au voisinage de cette électrode puis décroît rapidement au fur et à mesure qu'on s'approche de la cathode plane. Dans cette zone proche de la pointe les processus d'ionisation prédominent sur les processus d'attachement des électrons. En revanche, si on s'éloigne de la pointe, le champ électrique devient plus faible.

L'avantage de la décharge couronne est de pouvoir fonctionner avec tous les types d'alimentation électrique.

La difficulté principale rencontrée avec ce type de décharge est la transition à l'arc électrique.

Cette transition est accompagnée par une forte augmentation de courant circulant dans la décharge et une hausse de la température de gaz et par conséquent le plasma généré est proche de l'équilibre thermodynamique et la puissance injectée dans le gaz est majoritairement dissipée par effet de Joule.

Dans la majorité des applications utilisant des décharges couronnes, on cherche à éviter le passage à l'arc pour ne pas détériorer les électrodes et pour optimiser les processus de formation d'espèces actives en fonction de l'énergie injectée [3].

L'effet de couronne en tension alternative est la synthèse des deux polarités. Néanmoins, c'est l'apparence lumineuse de l'alternance positive (streamers) qui prédomine [2].

En l'absence de charge d'espace, Hartmann (1977) [4] a établi une expression du champ électrique E en fonction du potentiel appliqué à la pointe le long de l'axe de symétrie x :

$$E(x) = \frac{V}{(x+r/2) \ln \left[\frac{2d+r}{r} \right]} \quad (I.9)$$

Avec V le potentiel, d la distance inter-électrodes, r le rayon de courbure de la pointe et x l'abscisse du point considéré par rapport à l'extrémité de la pointe prise comme origine. Dans une configuration fil-plaque, Lacoste *et al.* [5] ont utilisé :

$$E(x) = E_i \frac{r}{x} \quad (I.10)$$

Avec E_i le champ électrique à la surface du fil que l'on peut déterminer par la formule empirique de Peek.

I.2.1.1. la décharge couronne positive

La décharge couronne positive est celle qui se produit quand la pointe est portée à un potentiel positif et la plaque à la terre. Dans ce cas, dans la zone de champ intense autour de la pointe, des électrons sont produits par photo-ionisation et sont accélérés vers l'anode (la pointe). Autour de celle-ci, se développe alors une région de forte ionisation : zone en pointillé à la Figure I.1. Les ions positifs ainsi créés sont repoussés par l'anode, sous l'effet des forces de Coulomb, jusqu'à une distance de la pointe (inférieure au millimètre) au-delà de laquelle le champ électrique trop faible (< 30 kV/cm dans l'air à pression atmosphérique) ne permet plus la création d'ions positifs. Les ions positifs migrent donc vers la cathode (la plaque).

Cette zone unipolaire, puisqu'il n'y a que des ions positifs [6], est appelée région de « dérive » (Figure I.1.).

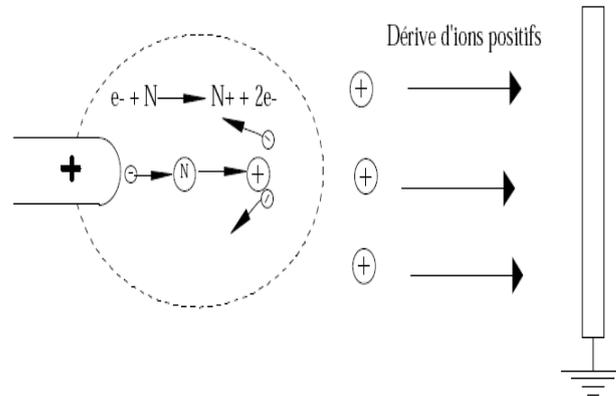


Figure I.1. Description de la décharge couronne positive.

Pour cette décharge, il y a avancement de streamer, qui se propage en quelque sorte comme une extension de l'anode. D'après les modélisations de Loiseau *et al.* [7], la décharge est composée d'une phase de propagation du streamer (durée de la propagation de 50 ns à la vitesse de 2×10^5 m/s) et d'une phase de restauration pendant laquelle les ions dérivent. Ces deux phases forment un cycle de fréquence 10 kHz. Le courant de décharge n'est donc pas continu, mais correspond à une succession de phénomènes transitoires. Goldman *et al.* [8] indiquent qu'un courant positif de 50 μA se décomposerait en un courant unipolaire continu de 20 μA , distribué uniformément à la surface de la cathode, et de streamers contribuant à 30 μA percutant la cathode à une fréquence de 10 kHz.

I.2.1.2. La décharge couronne négative

Dans le cas où la pointe est portée à un potentiel négatif, il y a toujours création d'électrons par photo-ionisation et apparition de la zone d'ionisation autour de la pointe. Goldman et Sigmond [9] expliquent que les ions positifs alors créés reviennent rapidement à la cathode (figure I.2). Seuls les ions négatifs créés par attachement dans une zone où le champ est plus faible peuvent migrer vers la plaque. De plus, lorsque la haute tension dépasse un seuil, il y a passage à l'arc.

Le courant de cette décharge est dû à des impulsions de Trichel à une fréquence qui dépend de la tension appliquée [6]. Ces impulsions sont régulières et sont dues au champ électrique qui s'affaiblit au voisinage de la cathode. Les ions négatifs empêchent en effet la multiplication des avalanches électroniques.

Une fois ces ions migrés vers l'anode, de nouvelles avalanches apparaissent. L'intervalle entre deux pics de courant, impulsions de Trichel, dépend donc du temps nécessaire aux ions négatifs à atteindre l'anode.

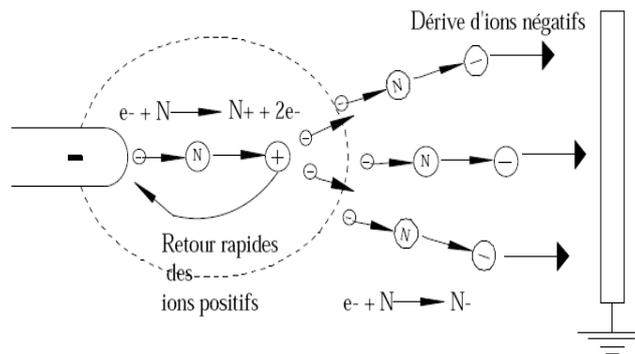


Figure I.2 : description de la décharge couronne négative

Les mécanismes physico-chimiques au sein des décharges couronnes sont assez complexes et sont encore amplement étudiés par les physiciens des plasmas, car ils ne sont pas encore totalement connus. On peut par exemple citer les travaux déjà de Loeb [10] ou Dascalescu [6].

I.2.1.3. Décharge en régime alternatif

A la place d'un potentiel continu appliqué à la pointe, on peut également y appliquer un signal sinusoïdal à valeur moyenne nulle. Dans ce cas, les processus de la décharge soumise à une excitation alternative sont identiques à ceux décrits pour une excitation continue, dans la mesure où l'intervalle de temps entre les inversions de polarité est suffisamment long pour que toutes les charges résiduelles de l'alternance précédente soient écoulées. Ceci implique l'existence d'une fréquence f et d'une distance inter-électrodes d limites reliées par l'expression (I.11) [11].

$$d_{\max} = \frac{\mu E_0}{\pi f} \Leftrightarrow f_{\max} = \frac{\mu E_0}{\pi d} \quad (\text{I.11})$$

Avec μ la mobilité des ions et E_0 l'amplitude du champ électrique.

Si l'excitation est supérieure à cette fréquence f_{max} , la charge d'espace va osciller et augmenter à chaque période entre les électrodes. Cet effet cumulatif aura pour conséquence des passages à l'arc pour des potentiels plus faible qu'en continu.

Goldman *et al.* [8] ont identifié trois composantes du courant dans le cas d'une tension alternative :

- **le courant capacitif** dû à l'intervalle gazeux entre les électrodes qui jouent le rôle d'un condensateur,
- **le courant synchrone**, continu et en phase avec la tension appliquée,
- **le courant impulsionnel**, somme des impulsions « streamers » pour les alternances positives et des impulsions de « Trichel » lors des alternances négatives.

On peut aussi utiliser des décharges couronnes pulsées. Elles consistent à appliquer des pics de forte tension mais pendant un très court instant (< 1 ms) pour limiter le passage à l'arc. Dans ce cas, la valeur moyenne de la tension n'est pas nulle.

I.2.2 Caractéristique Courant moyen – Tension continue en configuration pointe – plan et à pression atmosphérique [2].

La caractéristique Courant moyen – Tension d'une décharge positive continue de type « pointe – plan » à pression atmosphérique représentée sur la figure I.3, est obtenue à l'aide d'un montage électrique représenté par la figure I.4. La caractéristique est obtenue en variant la résistance de charge R_{ch} . La diminution de la résistance de charge R_{ch} , pour une même tension E , entraîne l'augmentation du courant i .

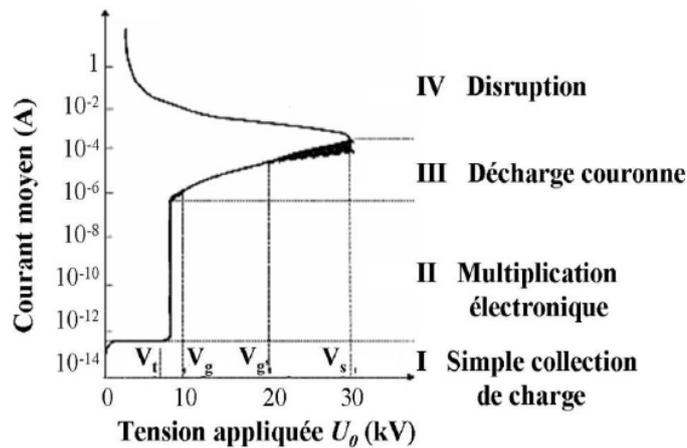


Figure I.3 : Caractéristique courant moyen – tension d’une décharge continue « pointe-plan » dans l’air à pression atmosphérique, pour une distance inter-électrode de 1cm [3].

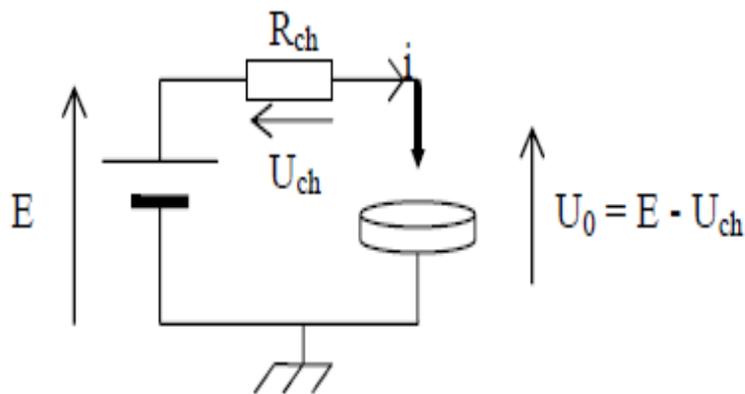


Figure I.4 : Montage électrique permettant de tracer la caractéristique courant moyen – tension

Sur la courbe de la figure I.3, des courants les plus faibles vers les plus importants, il apparaît différents régimes de décharge :

- **Domaine I :** Il n’y a pas de phénomène lumineux et un courant très faible est entretenu par des sources externes d’ionisation. La décharge est non autonome.
- **Domaine II :** le Seuil de tension V_t . Une multiplication électronique importante se développe ce qui entraîne une augmentation importante et un entretien autonome du courant.
- **Domaine III :** Domaine de la décharge couronne.
- **Domaine IV :** Au-delà de la valeur de tension de claquage V_s , il y a formation d’un arc. La tension inter-électrodes U_0 décroît à cause de l’augmentation de la tension U_{ch} provoquée par un courant i important (voir schéma du circuit électrique figure I.4).

Dans le domaine III; la plage de tension entre V_t et V_s correspond à des courants moyens relativement faibles (plusieurs dizaines de micro-ampères) qui permettent de ne pas trop endommager les électrodes, tout en assurant une activité chimique importante avec une consommation d'énergie réduite.

Le streamer laisse derrière lui un canal conducteur formant un pont entre les deux électrodes lorsqu'il atteint le plan. Une nouvelle phase d'ionisation massive peut se produire menant à la transition vers l'arc.

I.2.3 Les différents régimes de la décharge couronne

Les différents régimes de la décharge couronne sont dans le domaine III de la figure (I.3). Un zoom de la caractéristique Courant moyen–tension de ce domaine est présenté sur la figure I.5.

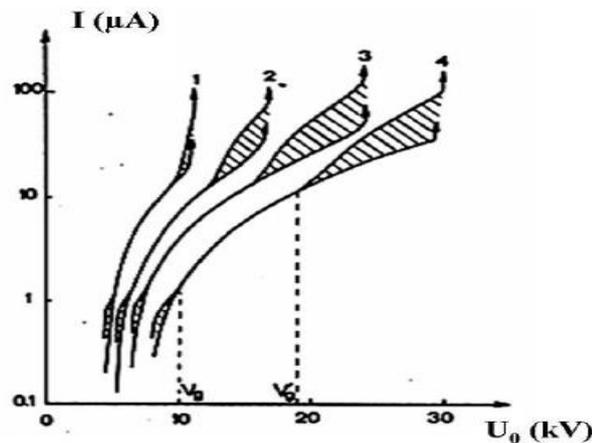


Figure I.5 : Caractéristique courant moyen- tension de la décharge couronne pour 4distances inter-électrodes entre 1et 3 cm à pression atmosphérique

a. La zone d'auto- stabilisation de la décharge couronne apparaît pour des tensions inférieures à V_g . Le courant de la décharge est impulsionnel. La décharge est dite en régime « onset streamer ».

Ce régime est caractérisé par l'augmentation du courant moyen (autour du microampère dans les conditions opératoires de la figure I.5). Ces impulsions de courant ont des temps de montée rapide (20 à 40 ns) et un temps de décroissance beaucoup plus lent (100 ns). L'amplitude de ces impulsions est de l'ordre du milliampère pour des pointes fines.

La figure I.6 est une photographie de la décharge couronne en régime « onset streamer ».

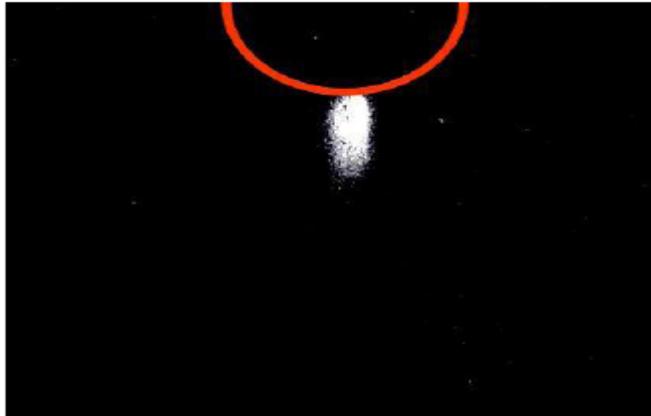


Figure I.6 : Photographie des impulsions d'auto-stabilisation de la décharge couronne, pour un rayon de courbure de la pointe de 1cm et une tension inter-électrodes $U_0 = 48\text{kV}$.

b. Régime « glow » : Décharge à courant continu

L'asymétrie du système d'électrodes d'une décharge couronne permet d'obtenir une ionisation du gaz pour des tensions beaucoup plus faibles que celles nécessaires pour un système symétrique « plan – plan ». En effet, dans un espace « pointe – plan », le champ électrique n'est pas uniforme le long de l'axe inter – électrodes z ; il est très important au niveau de la pointe où une zone d'ionisation se forme (voir figure I.7) et il diminue vers le plan.

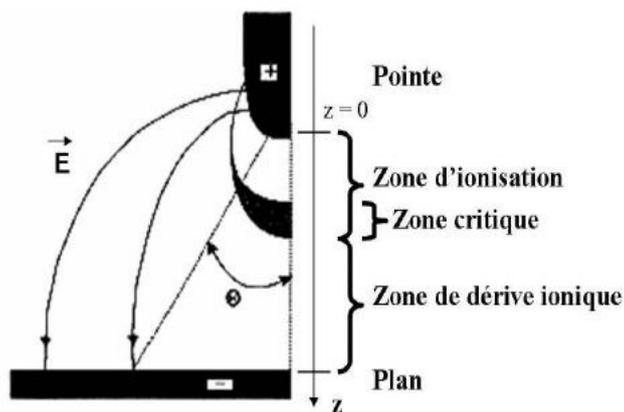


Figure I.7 : Topographie de la décharge couronne « pointe-plan » en régime glow .

Le régime glow de décharge couronne apparaît pour des tensions inter-électrodes comprises entre V_g et $V_{g'}$ (voir la Figure I.5), le courant de la décharge est continu et on observe visuellement un halo lumineux autour de la pointe comme le montre la figure I.8.



Figure I.8 : Photographie de la décharge couronne en régime glow pour un rayon de courbure de la pointe de 1cm et $U_0 = 75$ kV.

c. Régime « *breakdown streamer* »

En polarité positive, pour des tensions supérieures à $V_{g'}$ (voir la figure I.5), des impulsions de courant s'ajoutent de manière significative au courant continu. Ces impulsions sont appelées « *breakdown streamer* ». Contrairement au régime glow, les décharges de type *breakdown streamer* créent dans l'espace inter-électrodes des chemins ionisés très fins qui ont une impédance assez élevée pour ne pas conduire à l'arc. La décharge est dite filamentaire. Les diagnostics d'imagerie rapide (voir par exemple la figure I.9) montrent que le streamer s'apparente à la propagation d'une boule lumineuse de faible dimension (de quelques dizaines de micromètres de rayon) et de très grande vitesse (107 à 108 cm.s⁻¹).

Le canal formé peut écouler des courants instantanés (d'une amplitude de quelques dizaines de milliampères) bien supérieurs au courant moyen de la décharge (de quelques microampères).

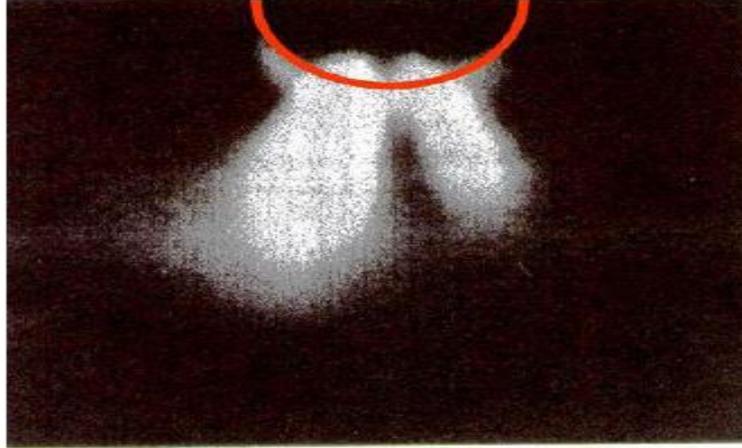


Figure I.9 : Photographie de la décharge couronne à courant impulsionnel , un rayon de courbure de la pointe de 1 cm et $U_0= 126$ kV.

I.2.4 Effet de la décharge couronne sur les polymères

A cause du champ électrique élevé proche de l'électrode active (électrode à faible rayon de courbure (une pointe ou un fil)), l'air normalement isolant devient ionisé et les ions résultants (positifs ou négatifs selon la polarité de la pointe) sont dérivés vers l'électrode passive (le plateau) à faible champ. Le seuil d'excitation de la décharge couronne dépend de l'existence d'électrons libres d'énergie suffisante pour déclencher le phénomène d'avalanche responsable de l'ionisation du gaz présents entre les deux électrodes. Les électrons sont des agents ionisants effectifs parce que lors des chocs, ils transfèrent toute l'énergie acquise du champ électrique, aux molécules du gaz [12]. Il se crée une région d'ionisation au voisinage de la pointe qui contient des porteurs de charges des deux polarités (figure 1.8). Autour de cette région on retrouve une région de dérive ou unipolaire où les ions de même signe que la pointe dérivent jusqu'à leur neutralisation sur l'autre électrode.

Les types d'ions générés dans les décharges couronnes positives et négatives selon la polarité de la tension appliquée ont été déterminés par les techniques de spectroscopie de masse [12]. Par exemple, dans l'air les espèces les plus rencontrées dans le cas d'une décharge positive sont des ions hydratés avec la formule générale $(H_2O)_nH^+$, où n est un entier qui augmente avec le taux d'humidité relative.

D'autres espèces d'ions peuvent apparaître à des faibles taux d'humidité tels que $(H_2O)_n NO^+$ et $(H_2O)_n(NO_2)^+$. Pour la décharge négative, les ions les plus déposés sont : CO_3^- , CO_4^- , O_2^- et O_3^- ainsi que d'autres ions hydratés $(H_2O)_n CO_3^-$ à 50% d'humidité relative [12].

La décharge couronne produit aussi des espèces neutres excitées comme l'ozone (O_3), O_2 , N_2 et l'oxyde d'azote [13, 14,15]. Baum et al [16] ont mis en évidence le rôle des photons de la décharge couronne et des espèces neutres excitées dans l'injection de charges dans le volume pour les échantillons de polyéthylène chargés par décharge couronne négative [17].

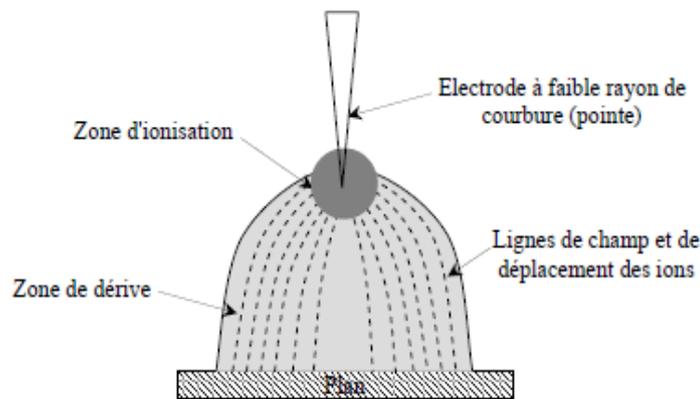


Figure I.10 : Zone d'ionisation et de dérive dans la décharge couronne continue [12].

La figure I.11, résume les effets de la décharge couronne sur la structure des polymères.

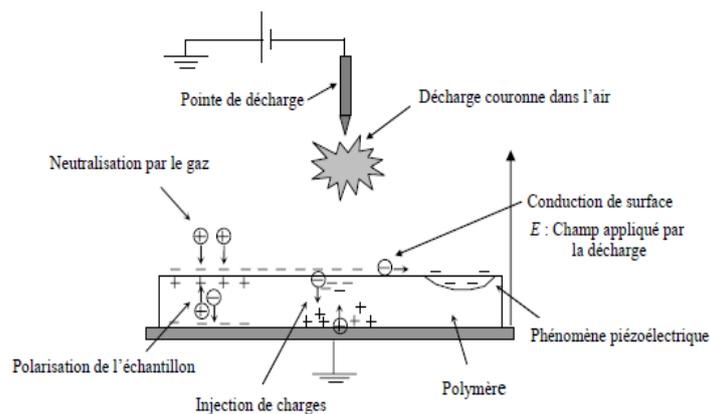


Figure I.11 : Effets de la décharge couronne sur la structure des polymères.

I.2.5 Différents processus qui peuvent contribuer à la dégradation des polymères par la décharge couronne.

Plusieurs processus contribuent à la dégradation du polymère par la décharge couronne, on peut citer les cas suivants :

I.2.5.1. Neutralisation atmosphérique

La charge déposée en surface par décharge couronne peut être neutralisée par les charges libres provenant directement de l'atmosphère environnant le matériau. On peut trouver un exemple de neutralisation par le gaz dans des études sur le Téflon [18].

I.2.5.2. Phénomène piézoélectrique

L'application d'un champ électrique élevé à un diélectrique peut générer dans le matériau une pression électrostatique. Cette dernière conduit à une contraction mécanique du volume du matériau qui peut avoir une influence sur le potentiel de surface [14], une conduction de charge peut être générée.

I.2.5.3. Conduction de surface

La conduction de surface est observée surtout dans les cas d'échantillons épais vieillis par décharge couronne [15] alors que la conduction volumique est présente surtout dans le cas d'échantillons minces (épaisseur de l'ordre du micron) et certains polymères épais [19].

Dans les matériaux isolants désordonnés que sont les polymères, en dehors de conditions particulières d'activation (par la température, le champ, le rayonnement), la conduction proprement dite se manifeste surtout sous forme de conduction de surface [17].

Dans le cas de films de polyéthylène téréphtalate (PET), les charges implantées sur la surface du (PET) s'étalent latéralement par un processus de diffusion de la charge le long de la surface de film [20]. Ce processus a été prouvé par une augmentation des charges à la partie périphérique de la surface du matériau.

I.2.5.4. Polarisation de l'échantillon

Le champ appliqué par les charges déposées en surface oriente les dipôles déjà existants (pour le cas des matériaux dipolaires) ou crée des dipôles dans le volume qui provoquent une charge en surface de signe opposé. Ce phénomène est caractérisé par une constante diélectrique croissante avec le temps $\epsilon(t)$ [21].

I.2.5.5. Injection de charges

L'injection de charge dépendante du champ conduit à une transition d'un régime limité par le volume à champ élevé à un régime limité par la surface à champ faible. D'autres phénomènes, notamment le piégeage et le dé piégeage des charges injectées dans le volume sont inclus dans certains modèles surtout dans un matériau désordonné [22]. Wintle [23] a pris en compte l'évolution de la mobilité en fonction du champ électrique. Cette mobilité est déterminée par le transport par sauts par les niveaux de transport entre pièges peu profonds.

Une partie de la charge est définitivement piégée dans le volume du matériau dans les niveaux énergétiques profonds. Le transport des charges injectées dans le volume se fait par l'intermédiaire de sauts entre les sites localisés, sous l'action de leurs propres champs électriques. Ce modèle introduit également l'existence des pièges profonds et peu profonds dans le volume. En plus, les expériences qui ont été menées par Baum et al [16] ont mis en évidence le rôle des photons et des espèces neutres excitées produits par la décharge couronne dans l'injection de charges. Perlman et al [24] ont mis en évidence que ce sont uniquement les espèces neutres excitées qui assistent l'injection de charges et non pas la radiation de la décharge couronne. L'énergie de la décharge couronne, le temps d'exposition à la décharge couronne, la température et l'humidité sont des facteurs qui peuvent jouer un rôle important dans l'injection de charges [14], [17].

I.2.6 Phénomène du Vieillissement du polymère par la décharge couronne.

Le vieillissement radiochimique regroupe généralement l'ensemble des mécanismes induits directement ou indirectement par l'interaction entre un matériau et un rayonnement ionisant. Les conséquences de l'irradiation dépendent bien entendu du type de polymère considéré mais aussi des mécanismes généraux considérés. En particulier, les effets directs de l'absorption de particules par un polymère dépendent de l'énergie du rayonnement ionisant [25], [26]:

- si l'énergie est suffisamment forte, il y a ionisation de la molécule.
- Si l'énergie n'est pas suffisante pour ioniser la molécule, il y a création de molécules excitées.
- L'instabilité des espèces ioniques formées peut entraîner des recombinaisons. Ce qui favorise des réactions de dissociations, et la formation de radicaux libres.
- Une autre possibilité est la formation de cations par fragmentation moléculaire.

Ces réactions primaires qui se traduisent par la formation de radicaux libres sont responsables de l'ensemble des modifications moléculaires généralement observées lors de l'irradiation des polymères. L'énergie d'un photon γ est bien plus importante que l'énergie de n'importe quelle liaison. Toute liaison est donc susceptible de se rompre excepté dans le cas où elle appartient à une structure résonante. Des études [27] [26] montrent le rapport qu'il peut exister entre la structure des polymères et la résistance à l'irradiation. Par exemple la présence d'électrons π dans les noyaux benzéniques entraîne une redistribution dans le nuage électronique et une répartition rapide sur des nombreuses liaisons de l'énergie du rayonnement. Cette dispersion de l'énergie permet le passage de l'état excité à un état stable sans rupture du cycle et donc sans dégradation. La réactivité du matériau dépend de sa microstructure et de conditions environnementales. On peut donc distinguer deux sortes de paramètres :

- 1 Les *paramètres intrinsèques* qui sont liés à la mobilité moléculaire (taux de réticulation, de cristallinité, arrangement des atomes).
- 2 Les *paramètres extrinsèques* qui dépendent fondamentalement du milieu (présence d'oxygène, humidité ...).

Lorsque l'irradiation forme des radicaux à une température bien inférieure à la température de transition vitreuse, ils restent piégés dans la structure. Si par la suite, la température du matériau augmente, la mobilité moléculaire permet des mouvements de chaînes et favorise la réaction de ces espèces. Les paramètres extrinsèques sont alors fondamentaux. En présence d'hydrogène une in saturation peut former une liaison saturée ou réagir avec un radical libre pour former une espèce réactive saturée.

L'irradiation en présence d'oxygène conduit généralement à plus de scissions de chaînes que sous gaz neutre [28]. La réticulation fait intervenir des couplages de radicaux et dans un milieu riche en oxygène ces molécules réagissent rapidement avec les radicaux et empêchent les recombinaisons et donc la réticulation du polymère.

Les processus d'oxydation sont maintenant bien déterminés [29]. Les produits d'oxydations qui peuvent se former sont nombreux : des hydro peroxydes (PO_2H), des peroxydes (PO_2P), des aldéhydes ou des cétones ($\text{P}=\text{O}$), des alcools (POH). La vitesse de propagation est généralement gouvernée par l'arrachement d'un atome d'hydrogène du polymère ce qui permet de relier la stabilité à l'oxydation d'un polymère, avec les énergies des liaisons C-H de la structure.

Lorsque le polymère est dans un état vitreux à la température d'irradiation, la faible mobilité moléculaire de la structure peut la rendre plus imperméable à l'oxygène et limite donc sa propagation. Mais les radicaux piégés dans le réseau lors de l'irradiation ont des durées de vie longues et si le milieu est riche en oxygène ils réagissent rapidement avec les molécules d'O₂ (d'autant plus rapidement que la mobilité moléculaire augmente). Lors de la radiolyse, l'oxydation des polymères est donc liée aux cinétiques de diffusion de l'oxygène dans le matériau et à la vitesse à laquelle se produisent les réactions d'oxydation.

Cette concurrence entre ces deux phénomènes peut créer des effets d'hétérogénéité entre le cœur et la peau du matériau. Si la diffusion de l'oxygène est rapide par rapport à la consommation des radicaux, les produits d'oxydation sont répartis de façon homogène dans l'échantillon. Si au contraire la diffusion d'oxygène est lente et la consommation rapide, les produits d'oxydation seront concentrés en surface, créant une peau d'oxydation qui peut former des microfissures traduisant des coupures de chaînes. L'impact de la radio-oxydation des polymères dépend non seulement de facteurs intrinsèques (mobilité moléculaire), mais également de paramètres extrinsèques (conditions expérimentales appliquées pendant et après l'irradiation).

I.2.6.1. Modification des propriétés optiques

Certains auteurs [30] [31] [32] montrent que la radiolyse change la couleur des polymères. Mais généralement, les évolutions des propriétés optiques traduisent des processus de dégradation chimique qui n'influent pas directement sur les propriétés mécaniques.

I.2.6.2. Evolution structurale

L'irradiation électromagnétique des polymères aboutit généralement à deux possibilités d'évolution de la structure : des coupures ou des réticulations de chaînes. La destruction d'une liaison latérale conduit à la formation d'une macro radicale comme le montre la figure I.12 ci-dessous :

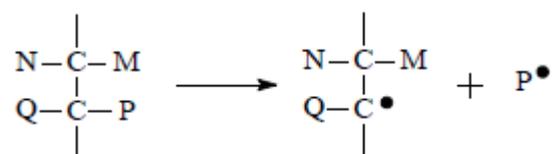


Figure I.12 : Formation d'une macro radicale par la destruction d'une liaison latérale.

La formation des macros radicales dans le polymère peut modifier sa structure de deux manières :

1. Par une coupure de chaîne observée dans les polymères de faible énergie de liaison entre motifs monomères (figure I.13).

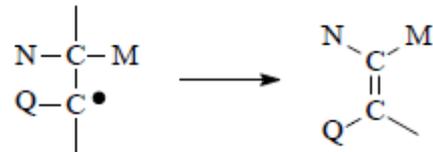


Figure I.13 : Coupure de chaîne observée dans les polymères de faible énergie.

2. Par réticulation grâce à un autre radical (figure I.14).

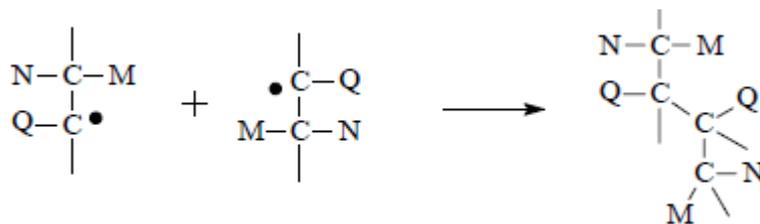


Figure I.14 : Réticulation des polymères

En présence d'oxygène nous rencontrons le phénomène de diffusion d'oxygène dans la structure selon les caractéristiques physiques du polymère si elle permet cette diffusion (figure I.15).

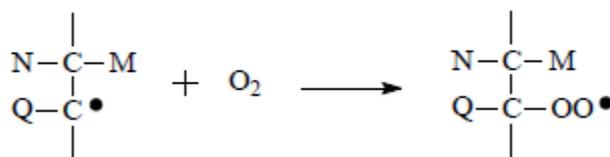


Figure I.15 : Diffusion d'oxygène dans la structure du polymère.

La réticulation par couplage de radicaux est empêchée par la pénétration d'oxygène et la dégradation plus forte.

L'impact sur les propriétés mécaniques de ces phénomènes est fondamental. Ces mécanismes sont intimement liés et dans le cas le plus fréquent, aucun des deux n'existe sans la présence de l'autre : il y a presque toujours compétition entre coupures et réticulations de chaînes.

I.3 Décharge électrique surfacique

La décharge électrique de surface est une décharge qui se produit en contact avec la surface d'un diélectrique solide placé dans un fluide isolant. Cette décharge a été découverte en 1777 [3], quand Lichtenberg découvre par le fait du hasard, la formation de petites figures de poudre sur une surface chargée d'électricité. Ces figures dites de Lichtenberg sont aussi appelées aussi figures de poudre [3].

On distingue deux catégories de décharge électrique de surface.

I.3.1. La décharge glissante aux interfaces air/solide

La décharge glissante aux interfaces air/solide est d'une décharge qui se propage sur la surface d'un diélectriques solide et le contourner. En ce propageant ces décharges peuvent creuser la surface du solide et laisser des traces telles des canaux ramifiés de faible diamètre appelés « figures de Lichtenberg ». Pour le soumettre à la contrainte électrique, l'épaisseur du solide doit être assez grande ou l'échantillon doit être placé sur un disque de verre pour empêcher la perforation en volume et le passage à l'arc des deux électrodes.

La décharge électrique prend naissance et se développe dans l'air en restant en contact avec la surface du solide isolant sur laquelle elle se propage (figure I.16)[17].

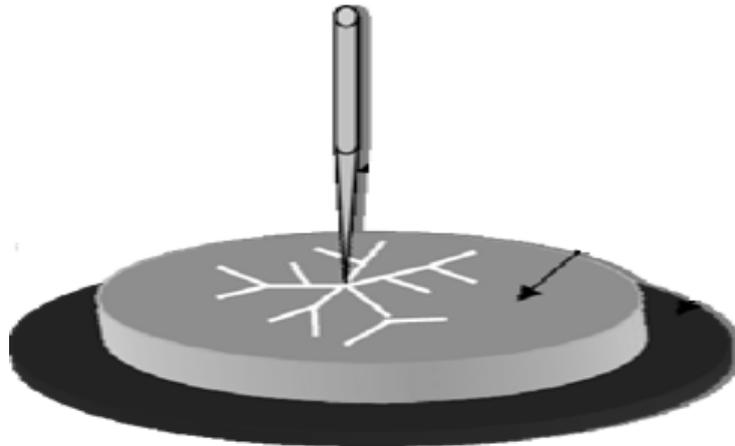


Figure I.16 : Système à décharge glissant.

I.3.2. La décharge à barrière diélectrique

La première DBD à pression atmosphérique dans l'air a été obtenue par Von Engle et al. [33]. Les décharges à barrière diélectrique (DBD) où les isolants gazeux et solides sont généralement en série entre les deux électrodes, la décharge se développe d'abord dans le volume du gaz avant qu'elle se propage sur la surface du solide.

De manière générale, dans ce type de décharge, l'une des deux électrodes est reliée à la terre, l'autre est reliée à l'alimentation électrique. En configuration diélectrique simple, c'est l'électrode reliée à la terre qui supporte le diélectrique. L'accumulation de charges à la surface de cette barrière diélectrique entraîne une chute de potentiel entre les deux électrodes et évite le passage à l'arc. [34],[35].

L'alimentation alternative est indispensable (de quelques Hz à quelques centaines de kHz) pour éviter que l'accumulation des charges électriques à la surface du diélectrique ne neutralise pas la décharge. Le système le plus simple pour obtenir des décharges couronne avec barrière diélectrique est le système pointe-plan, largement décrit dans la littérature [36],[37],[38].

I.4 Conclusion

Dans notre étude nous avons opté à la dégradation du polymère par la décharge électrique dans air, pour cela nous avons jugé utile de faire une étude bibliographique sur les mécanismes de formation des décharges électriques dans l'air d'où l'objectif de ce chapitre.

Pour ce faire nous avons évoqué le mécanisme de la décharge couronne là où nous avons cité les différents régimes de décharge couronne et les effets de la décharge couronne sur les polymères.

Dans ce chapitre nous avons aussi parlé du phénomène de Vieillessement du polymère par la décharge couronne.

Comme dans notre étude nous avons utilisé pour la dégradation un système point - plan dont l'échantillon et placé sur l'électrode de masse nous avons consacré une partie de ce chapitre à l'étude théorique de la décharge électrique surfacique.

Après avoir fait une étude théorique et globale sur la décharge électrique à la pression atmosphérique ; le chapitre II sera consacré à l'étude bibliographique sur le mécanisme de relaxation et de conduction électrique dans les polymères isolants.

CHAPITRE II

Chapitre II

Etude bibliographique sur le mécanisme de relaxation et de conduction électrique dans les polymères isolants

L'objectif de ce chapitre est le regroupement de toutes les informations relatives aux phénomènes physico chimiques nécessaires à l'interprétation des résultats expérimentaux qui seront évoqués dans le dernier chapitre de cette thèse.

Vu que notre étude se base sur le comportement diélectrique des polymères sous un fort champ. Deux mécanismes sont jugés importants; le mécanisme de relaxation diélectrique et le mécanisme de conduction électrique.

Concernant les mécanismes de relaxations nous déplaçons les phénomènes qui apparaissent dans les fréquences inférieures à 10^6 Hertz correspondant à la limite supérieure de notre étude.

Nous décrivons donc les relaxations α et β observées dans les polymères. Une partie de ce chapitre est consacré à l'étude des phénomènes se manifestant dans la basse fréquence telle que la polarisation d'électrodes et la relaxation inter faciale.

Concernant les mécanismes de conduction, ils sont présentés pour le régime stationnaire. Cette partie est consacrée à la présentation de chaque mécanisme et la relation entre la conduction et le champ appliqué. Ainsi que l'origine de cette conduction telle que le phénomène d'injection de charge depuis une électrode dans l'isolant et le phénomène de charge d'espace.

II.1. Mécanismes de relaxation

Pour l'étude de la relaxation diélectrique nous avons opté pour la technique de spectroscopie diélectrique qui représente une technique très fine pour l'analyse des structures et le comportement électrique dans les polymères diélectriques tels que les différentes transitions de phase comme la transition vitreuse et le phénomène de recristallisation froide.

La spectroscopie diélectrique permet d'examiner la relaxation des dipolaires, des molécules, des macromolécules dans les polymères diélectriques. Dans ce chapitre nous voulons représenter des notions que nous jugeons indispensables pour notre étude.

II.1.1. Étude physique de la polarisation dans les polymères

II.1.1.1. La polarisation dans les polymères [39].

Un matériau diélectrique et grâce à ses dipôles, est capable de stocker l'énergie électrique lorsqu'un champ électrique externe lui est appliqué; ce phénomène s'appelle: polarisation.

L'estimation de cette grandeur physique est calculée en comptant le nombre de moments dipolaires par unité de volume. La polarisation désigne l'aptitude du diélectrique à se laisser influencer par le champ électrique en déplaçant ses barycentres de charges positives et négatives.

Supposant maintenant qu'un champ électrique externe est appliqué, le point matériel sera alors sous l'effet de deux sources de champ électrique: l'une causée par les dipôles permanents, l'autre par le champ externe. Le champ affectant ce point matériel est celui résultant des deux sources. On l'appelle : champ électrique local. Il est la somme du champ externe E_{ext} et du champ $E_{dipôles}$ créé par les différents dipôles qui l'entourent.

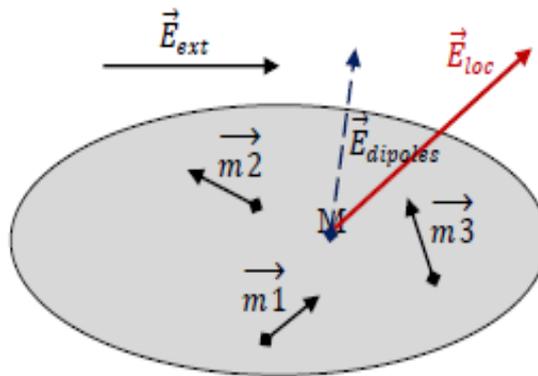


Figure II.1. Application d'un champ externe sur un point matériel M entouré de dipôles [39].

On peut écrire:

$$\vec{E} = \vec{E}_{EXT} + \vec{E}_{Dipôles} \quad (II.1)$$

Pour un milieu cristallin linéaire, homogène et isotrope, le champ local est donné par l'expression

$$\vec{E} = \vec{E}_{ext} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (II.2)$$

Où $\frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}$ est le champ créé par les dipôles et qu'on appelle champ de Lorentz.

II.1.1.2. La polarisation statique

Une charge électrique soumise à un champ électrique se déplace dans la direction de ce champ sous l'action d'une force (F) définie par la formule suivante :

$$F = qE \quad (\text{II. 3})$$

Si la charge est contrainte, la distance du déplacement est limitée ce qui conduit à un moment dipolaire qu'on appelle la polarisation diélectrique P :

$$\vec{P} = N\epsilon_0\vec{E} = (\epsilon - 1)\epsilon_0\vec{E} = N_0\alpha\vec{E} \quad (\text{II. 4})$$

Avec :

ϵ_0 est la permittivité du vide qui vaut $8.854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$, ϵ est la permittivité relative (ou constante diélectrique) du matériau, N_0 est le nombre de dipôles par unité volumique, α est la polarisabilité de la charge.

Le terme $\epsilon_0\vec{E}$ dans l'équation (II.4) est le déplacement électrique D dans le matériau. L'équation (II.2) devient donc :

$$\vec{D} = \epsilon_0\epsilon\vec{E} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P} \quad (\text{II. 5})$$

II.1.1.3. Différents types de polarisation diélectrique

Lorsqu'une tension est appliquée à un polymère diélectrique plusieurs phénomènes se manifestent tels que :

- *L'orientation des dipôles permanents.*
- *La formation des dipôles induits.*
- *Le déplacement de charges préexistantes dans l'isolant, dues aux impuretés, nommées les hétéros charges telles que les charges positives se déplacent vers l'électrode négative. Les charges négatives vers l'électrode positive.*
- *Les transferts de charge entre l'électrode et l'isolant nommé, homo charge, car lorsqu'elles sont introduites dans le volume du matériau elles se comportent comme les charge du volume. Charge positives du côté de l'électrode positive. Charge négative du côté de l'électrode négative.*

Ainsi selon la polarisabilité α des entités dans le matériau et suivant leur sensibilité à la fréquence d'excitation, Les molécules se polarisent selon quatre mécanismes différents :

Polarisation électronique : Elle est due à la déformation du nuage électronique entourant chaque atome. En effet un atome est conçu d'un noyau atomique chargé positivement, entouré de nuages d'électrons négatifs ayant des symétries déterminées par leur état quantique tel que le barycentre des charges positives soit égal au barycentre des charges négatives. Un champ électrique externe provoque un léger déplacement élastique des électrons ayant des fréquences naturelles égales ou plus grandes que celles de la lumière visible par rapport au noyau, ce qui conduit à la formation de moments dipolaires induits qui provoquent la polarisation électronique. Cet effet est relativement peu intense et a un temps d'établissement très court (environ 10^{-15} s).

Polarisation ionique ou atomique : Elle est due à la distorsion par le champ électrique de l'arrangement atomique d'une molécule. Lorsque différents atomes sont présents dans une molécule ne possédant pas de moment dipolaire, par suite de l'interaction entre eux il y a une redistribution des électrons entre les atomes la constituant. Les électrons participant aux liaisons covalentes se déplacent préférentiellement, vers l'atome le plus électronégatif, créant ainsi, sans contrainte externe, un moment dipolaire induit du fait que les atomes prennent des charges de polarité opposée séparée par une petite distance.

Si l'on superpose un champ électrique, les atomes se déplacent les uns par rapport aux autres modifiant ainsi les positions d'équilibre des atomes eux même. Le champ provoque la modification de la distance entre les atomes et changeant alors le moment dipolaire de la molécule.

L'inertie des masses mises en jeu augmente le temps de manifestation d'un facteur 10^3 à 10^4 par rapport à la polarisation électronique. Il en résulte que la polarisation atomique cesse à des fréquences du champ électrique appliqué plus faible que celle où disparaît la polarisation électronique. La fréquence de coupure se situe dans le domaine des fréquences infrarouges vers 10^{12} Hz. La polarisation atomique se superpose à la polarisation électronique et intervient pour augmenter la permittivité relative ϵ' . Elle représente environ 5 à 10% de la polarisation électronique dans le polymère [40]. Vu l'inertie des ions relativement lourds, ce type de polarisation s'établi à environ 10^{-13} s donc plus lentement que la polarisation électronique et dépend de la charge de l'ion et des forces de liaisons ioniques mutuelles. Les mécanismes de polarisation électronique et ionique, sont liés à la création de dipôle (dipôles induit) sous l'action du champ électrique appliqué, elle ne provoque pas de perte d'énergie et disparaît avec la suppression du champ appliqué. C'est une polarisation élastique.

Ces deux types de polarisation ne sont pas affectées par la température ce qui fait que les pertes sont très faibles aux basses fréquences.

Pour les fréquences considérées ci-dessus, il se produit un phénomène de résonance du fait que les unités polarisables ne peuvent plus suivre le champ. La fréquence du champ est égale à la fréquence de vibration propre des unités polarisables.

Polarisation d'orientation ou polarisation de Debye : Certaines molécules de par leur géométrie ainsi que de par leur nature et leur lien chimique possèdent un moment dipolaire électrique permanent. Comme par exemple l'eau et le PVC, appelés matériaux polaires. La structure de ces molécules est asymétrique car le centre de gravité résultant de toutes les charges négatives d'une telle molécule ne coïncide pas avec celui de toutes les charges positives.

En absence du champ électrique externe tous les dipôles permanents sont orientés de façon aléatoire de telle sorte que la polarisation nette résultante est zéro.

En présence d'un champ électrique, ces dipôles vont commencer à s'orienter dans la direction du champ (la molécule toute entière tourne autour de son axe de symétrie) et la polarisation résultante est non nulle. C'est le phénomène de polarisation d'orientation, dit de Debye.

Etant donné que les masses moléculaires sont beaucoup plus grandes, les fréquences pour lesquelles l'inertie commence à avoir un effet sont plus faibles. La création d'une polarisation dipolaire sous l'effet d'un champ ne peut être instantanée. En effet, elle exige la rotation des molécules qui sont perturbées par les chocs intermoléculaire dus à l'agitation thermique. Ce qui fait que ce phénomène présente un temps de retard par rapport au champ électrique appliqué. De même, la suppression brusque de ce champ n'entraîne pas immédiatement l'annulation de cette polarisation, mais elle se fait d'une façon progressive.

Ces évolution dans le temps sont appelées phénomène de relaxation. Les temps caractéristiques sont dits constants de temps de relaxation. Cet effet sera indésirable en champ alternatif où chaque changement d'alternance du champ électrique engendre un échauffement du diélectrique. Le temps d'établissement de cette polarisation varie dans la gamme de temps (10^{-9} à 10^3 s) selon le type de dipôles.

Polarisation inter faciale ou de charge d'espace. Effet maxwell-Wagner- sillars : Cette polarisation est due à la présence dans le matériau des porteurs de charges en excès. Les charges peuvent être intrinsèques au matériau ou injectées par les électrodes au cours de l'application du champ électrique au polymère. Cette polarisation provient de l'accumulation de ces charges aux interfaces entre deux milieux qui ont des permittivités et des conductivités différentes. Tel que le noir de carbone contenu dans le polyéthylène là ou l'application du champ électrique fait apparaitre aux interfaces polymère – charge des charges électriques.

Ce mécanisme induit un moment dipolaire macroscopique dont le temps d'établissement est long ($>10^3$ s), et se manifeste aux basses fréquences (10^{-1} à 10^2) suivant la conductivité de la charge. Aux pertes induites par la polarisation inter faciale s'ajoutent les pertes par conduction ionique observées essentiellement à haute température et à basse fréquence.

Le tableau II.1 ci-dessous résume les différents types de polarisation des molécules polaires ou non polaires apparaissant successivement sous l'effet d'un champ électrique.

Type de polarisation	Sans champ électrique	Avec champ électrique
Électronique		
Atomique		
D'orientation		
De charge d'espace		

Tableau II.1. Représentation des différents types de polarisation diélectrique [41].

Lors de l'application d'un champ électrique, ces types de polarisation apparaissent respectivement selon leur temps de relaxation. Au fur à mesure que la fréquence augmente les contributions de chaque type de polarisation disparaissent les unes après les autres suivies d'un pic qui apparaît à chaque fois sur la partie imaginaire de la permittivité révélant la relaxation de l'espèce concernée. Aux plus basses fréquences, les quatre polarisations contribuent à une valeur élevée de la permittivité relative ϵ' .

Compte tenu de la gamme de fréquence de notre étude (10^{-1} à 10^6 Hz), les contributions instantanées des polarisations électronique et atomique auront déjà eu lieu et leur influence sera donc négligeable devant les autres.

La figure II.2, montre l'influences des différents types de polarisation sur la permittivité relative ϵ' et l'indice de perte ϵ'' .

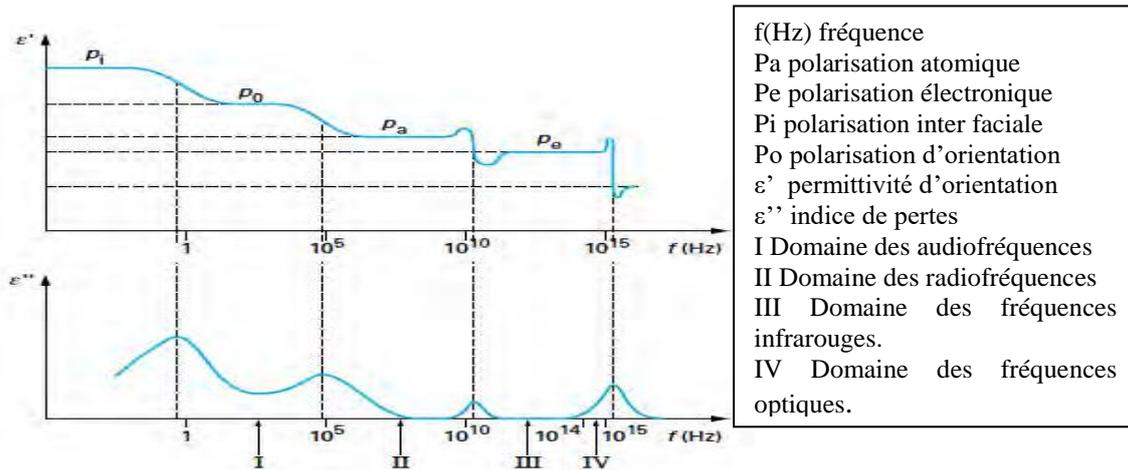


Figure II.2. Réponse diélectrique des différents types de polarisation avec la fréquence [41].

L'interprétation de la réponse diélectrique représentée sur la figure, ci-dessus est basée sur le mouvement d'un dipôle dans le matériau sous l'effet d'un champ appliqué. La rotation de ce dipôle va s'accompagner d'une libération d'énergie justifiée par la Gaussienne mesurée sur le facteur de pertes. En considérant le matériau comme un système hermétique, cette énergie libérée par ce dipôle va rester emmagasinée dans le matériau ; ce qui conduit à l'augmentation de la constante diélectrique ϵ' et par conséquent l'augmentation de la capacité du matériau.

On voit donc la correspondance d'une libération d'énergie due aux dipôles vers une absorption d'énergie dans le matériau. Comme le matériau réel n'étant pas hermétique, l'énergie libérée qui n'aura pas été absorbée sera donc l'énergie perdue ; ceci correspond donc bien au rapport $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$.

Par ailleurs, ces mécanismes de relaxation sont fortement dépendants de la température et se décalent vers des fréquences plus élevées avec l'augmentation de la température.

Aux fréquences 'basses' ($< 1\text{GHz}$), nous avons le phénomène de relaxation. Aux fréquences élevées les polarisations mises en jeu s'accompagnent de pics de résonance. Nous avons donc le phénomène de résonance.

II.1.1.4. Etablissement de la polarisation d'orientation [42].

Pour déterminer l'expression de la polarisation d'orientation, nous définissons ϵ_{∞} comme la permittivité du matériau au temps suffisamment court ou fréquences suffisamment élevées, pour que l'orientation des dipôles ne puisse pas suivre le champ appliqué et ϵ_s comme la permittivité aux temps suffisamment longs ou la fréquence suffisamment faible, pour que l'orientation des dipôles puisse suivre le champ. Langevin a déterminé la polarisation de saturation ou la polarisation d'orientation d'équilibre par l'expression suivante :

$$\overrightarrow{P_{eq}^{or}} = \frac{N_{or} \cdot \mu^2}{3 \cdot K_B \cdot T} \cdot \overrightarrow{E_{loc}} \quad (II. 6)$$

Où μ est le moment dipolaire moyen.

K_B la constante de Boltzmann.

N_{or} nombre total de dipôles par unité de volume.

E_{loc} le champ électrique local exercé sur une entité mobile.

Le passage d'un état non polarisé en absence de champ électrique à un état polarisé en équilibre avec le champ électrique n'est pas un phénomène instantané. En effet un certain retard à l'établissement de la polarisation se manifeste dû à l'inertie du mouvement des dipôles. Cependant, quand on étudie la polarisation d'orientation, on peut négliger le temps nécessaire à la mise en mouvement des entités impliquées dans la polarisation électronique et ionique de sorte qu'à l'instant t la polarisation totale peut s'écrire :

$$P(t) = P^{or}(t) + P_{\infty} = \epsilon_0(\epsilon - 1) \cdot E \quad (II. 7)$$

Où :

$$P_{\infty} \equiv P_e + P_i = \epsilon_0(\epsilon_{\infty} - 1) \cdot E \quad (II. 8)$$

Ainsi la polarisation d'orientation s'exprime par :

$$P^{or}(t) = \epsilon_0(\epsilon - \epsilon_{\infty}) \cdot E \quad (II. 9)$$

Dont la valeur à l'équilibre est alors :

$$P_{eq}^{or} = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \cdot E = \epsilon_0 \cdot \Delta\epsilon \cdot E \quad (II. 10)$$

L'évolution de la polarisation d'un matériau soumis à un échelon de champ électrique est illustrée par la figure suivante :

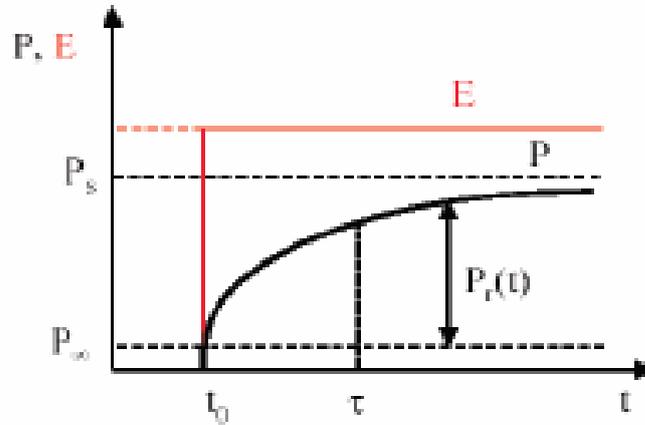


Figure II.3 Représentation de la réponse à un échelon de champ électrique [43].

Dans la figure II.3, P_∞ correspond à la polarisation électrique instantanée, c'est-à-dire, aux temps infiniment courts d'où le phénomène de résonance et P_s correspond à la polarisation électrique aux temps infiniment longs d'où le phénomène de relaxation. On obtient donc pour un diélectrique linéaire, la réponse à un échelon de champ électrique à l'instant $t = t_0$ qui s'exprime par une polarisation d'orientation qui dépend du temps à travers l'équation (II.11).

$$P^{or}(t) = (P_s - P_\infty)[1 - \varphi(t - t_0)] \quad (II.11)$$

Avec $\varphi(t)$ définie par :

$$\varphi(t) = \begin{cases} \varphi(0) = 1 \\ \varphi(\infty) = 0 \end{cases} \quad (II.12)$$

En prenant l'équation (II.4). On obtient alors :

$$P_s = \varepsilon_0(\varepsilon_s - 1)E \quad \text{et} \quad P_\infty = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E \quad (II.13)$$

La polarisation est donc définie par l'équation suivante :

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E + \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)[1 - \varphi(t - t_0)]E \quad (II.14)$$

En supposant qu'au temps t_0 le champ est augmenté de dE et que cet incrément de champ cause un incrément de polarisation après le temps t_0 . Si on considère que le système est linéaire le principe de Boltzmann s'applique [44] [45], $P(t)$ devient donc :

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1) \int_0^{E(t)} dE + \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^{E(t)} [1 - \varphi(t - t_0)] \quad (\text{II. 15})$$

L'intégration par partie de l'équation (II.15) conduit à :

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E(t) + \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_{-\infty}^t \frac{d\varphi(t - t_0)}{dt} E(t_0) dt_0 \quad (\text{II. 16})$$

Soit $f(t)$ une fonction que l'on définit comme suite :

$$f(t - t_0) = -(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{d\varphi(t - t_0)}{dt} \quad (\text{II. 17})$$

Où $f(t)$ est la fonction de réponse diélectrique. Le facteur $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$ est désigné par la force de relaxation. L'expression finale de la polarisation est donc :

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t - t_0) E(t_0) dt_0 \quad (\text{II. 18})$$

II.1.1.5. La réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel

En utilisant l'expression de la polarisation (II.18), le déplacement $D(t)$ donné par l'expression (II.5) s'écrit alors :

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t - t_0) E(t_0) dt_0 \quad (\text{II. 19})$$

Le déplacement $D(t)$ définie par l'expression (II.19), soumis à une distribution de champs sinusoïdal devient :

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E_0 e^{i\omega t} + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t - t_0) E_0 e^{-i\omega t_0} dt_0 \quad (\text{II. 20})$$

Par substitution $t - t_0 = v$, on a donc $t_0 = t - v$ et $dt_0 = dv$. $D(t)$ devient donc :

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E_0 e^{i\omega t} + \varepsilon_0 E_0 \int_0^\infty f(v) e^{i\omega(t-v)} dv \quad (\text{II. 21})$$

Donc :

$$D(t) = \varepsilon_0 \left[\varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(v) e^{-i\omega v} dv \right] E_0 e^{i\omega t} \quad (\text{II. 22})$$

La permittivité du matériau devient donc une fonction complexe de la fréquence d'où l'expression suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(v) e^{-i\omega v} dv = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(v) [\cos(\omega v) - i \sin(\omega v)] dv \quad (\text{II. 23})$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(v) \cos(\omega v) dv - i \int_0^\infty f(v) \sin(\omega v) dv \quad (\text{II. 24})$$

La permittivité réelle $\varepsilon'(\omega)$ correspond à la polarisabilité des dipôles qui est proportionnelle à l'énergie stockée dans le matériau, la permittivité imaginaire, $\varepsilon''(\omega)$, montre les pertes électriques par polarisation dans le matériau. Si l'une ou l'autre des fonctions $f(t)$ ou $\varepsilon(\omega)$ est connue, l'autre peut être calculée en utilisant la transformation de Fourier.

II.1.1.6. La conduction électrique dans le domaine fréquentiel

Quand le champ électrique est appliqué sur un polymère diélectrique, un courant apparaît dans le matériau. Ce courant se traduit par non seulement la polarisation mais également la conduction à travers les défauts du diélectrique. L'équation de Maxwell définit le courant total qui traverse le diélectrique [44].

$$I(t) = \delta_0 E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} = \sigma_0 E(t) + \varepsilon_0 [\varepsilon_\infty \delta(t) + f(t)] E(t) \quad (\text{II. 25})$$

L'équation ci-dessus révèle que le courant total $I(t)$ est la somme du courant instantané dû à la polarisation dipolaire $f(t)$, $\epsilon_0 \epsilon_\infty \delta(t)$ et du courant dû à la conductivité σ_0 du matériau. La réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel définie par la transformé de Fourier est donc :

$$I(\omega) = \sigma_0 E(\omega) + i\omega D \quad (\text{II. 26})$$

En tenant compte des équations (II.22) et (II.24) ; $I(t)$ s'écrit :

$$I(\omega) = \{\sigma_0 + i\omega\epsilon_0[\epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)]\}E(\omega) = \{\sigma_0 + \omega\epsilon_0\epsilon''(\omega) + i\omega\epsilon_0\epsilon'(\omega)\}E(\omega) \quad (\text{II. 27})$$

L'équation (II.27) montre la contribution de la conduction DC et de la permittivité imaginaire aux pertes diélectriques. Comme elle montre l'absence de la partie réelle, correspondant à la permittivité réelle, dans ces pertes.

Dans les semi-conducteurs et les isolants, la conduction est accomplie quand il existe des défauts et des impuretés dans le matériau.

II.1.2. Relaxation dipolaire dans les polymères

Dans cette partie, nous présenterons les processus qui apparaissent dans le spectre de $\epsilon(\omega)$. Ce dernier représente la réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel sous polarisation sinusoïdale. Les domaines fréquents étudiés sont :

- *Les processus de relaxation dû au mouvement des groupes de dipôles comme les molécules ou les segments des chaines apparaissant dans le domaine de haute fréquence.*
- *Le phénomène de conduction qui apparait aux plus basses fréquences. Ce phénomène justifie l'augmentation des pertes quand la fréquence diminue.*

II.1.2.1. Modèle de relaxation.

II.1.2.1.1. Relaxation de Debye et conduction

Pour des structures purement visqueuses sans force d'interaction entre les dipôles, le processus de relaxation dipolaire est établi par debye. Cette relaxation est caractérisée par la fonction de réponse diélectrique $f(t)$ évoluant suivant une loi exponentielle [46].

$$f(t) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{II. 28})$$

Où ϵ_s et ϵ_∞ sont respectivement les permittivités statiques et à fréquence infinie et τ est le temps de relaxation unique de Debye. Le modèle de Debye de la permittivité diélectrique complexe, en fonction de la fréquence angulaire ω est obtenu en appliquant la transformée de Fourier à l'équation (II.28). D'où l'équation (II.29).

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (\text{II. 29})$$

Avec

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{et} \quad \epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{II. 30})$$

La relation (II.30) du modèle de Debye représente l'évolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe en fonction de la fréquence. La figure II.4 illustre cette relation.

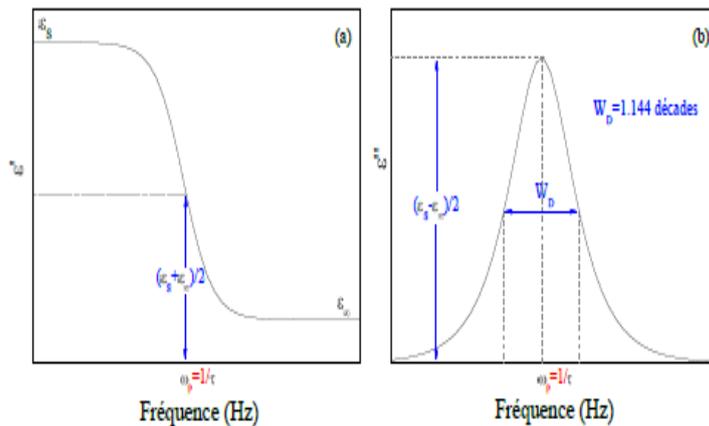


Figure II.4. (a) Evolution de la partie réelle et (b) Evolution de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique complexe en fonction de la fréquence [47].

En outre, si l'on tient compte du terme de conductivité du milieu qui intervient sur les pertes diélectriques aux basses fréquences, l'équation (II.30) devient donc :

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\sigma_{DC}}{\epsilon_0\omega} \quad (\text{II. 31})$$

II.1.2.1.2. Distribution des temps de relaxation et sa description empirique

D'un point de vue physique, le diélectrique se comporte comme une collection d'entités individuelles, par conséquent les pics de perte diélectrique observées dans ces matériaux sont généralement plus larges comparés à celui de Debye. Ainsi une réponse diélectrique complexe qui n'obéit pas au modèle de Debye peut être décomposée en termes de réponse élémentaire de type Debye, chaque pic élémentaire correspond donc à la relaxation décrite par une entité possédant un temps de relaxation caractérisant cette entité. Le temps de relaxation n'étant pas donc unique, il est défini par une fonction de distribution $G(t)$. L'équation de la permittivité diélectrique complexe devient alors [44] :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} G(\tau) d\tau \quad (\text{II. 32})$$

Pour l'obtention de la fonction de distribution $G(t)$; Plusieurs formules empiriques basées sur une relaxation de type « non Debye » ont été développées par Cole-Cole, Davidson, Havriliak et Negami [48], [49], [50] et ont pour forme générale :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad (\text{II. 33})$$

α et β sont respectivement le caractère symétrique et asymétrique de la fonction de distribution des temps de relaxation.

Si $\alpha = \beta = 1$ on a la réponse de Debye.

Si $\alpha = 1$ et $0 < \beta < 1$ sont représentatifs de la réponse diélectrique dans les liquides et les solutions de polymères. Ce modèle a été proposé par Davidson et Cole [49].

Pour $0 < \alpha < 1$ et $\beta = 1$, on a la réponse de Cole-Cole pour les solides amorphes et certains polymères [48].

$0 < \beta < 1$ correspondent à la réponse de Havriliak-Negami [50]. Cette réponse constitue généralement la meilleure représentation du comportement des polymères [51], dans ce cas les paramètres de forme sont souvent notés α_{HN} (pour α) et β_{HN} (pour β).

Par ailleurs, aux très basses fréquences, la conductivité DC traduit par une forte augmentation des pertes visibles dans le spectre de la partie imaginaire de $\varepsilon^*(\omega)$. En tenant compte donc, du terme de conductivité l'équation (II. 33) s'écrit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}}]^{\beta_{HN}}} + \frac{\sigma_{DC}}{i\varepsilon_0\omega} \quad (\text{II. 34})$$

Pour La qualification des propriétés diélectriques d'un isolant, on définit le rapport de la partie imaginaire sur la partie réelle de la permittivité complexe. Ce rapport correspond au facteur de perte diélectrique $\tan\delta$ déterminant la quantité d'énergie dissipée dans l'isolant indépendamment de ses dimensions (épaisseur, section). Il s'exprime donc par :

$$\tan\delta = \frac{\text{energie dissipé dans l'isolant}}{\text{energie accumuler dans l'isolant}} = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (\text{II. 35})$$

II.1.2.2. L'effet de la température sur la relaxation dipolaire

Le temps de relaxation τ , correspondant aux moments dipolaires, est une grandeur qui dépend de l'environnement des unités mobiles. En effet une unité polarisable aura d'autant plus de facilité à se mouvoir, que ses plus proches voisins, sont éloignés d'elle. Inversement, lorsque l'encombrement moléculaire devient important, les mouvements sont de plus en plus difficiles et peuvent même paraître figés. Les paramètres qui influent sur les distances intermoléculaires moyennes et donc sur le volume molaire agissent sur la valeur du ou des temps de relaxation. De là apparaît l'importance de la température sur les temps de relaxation des entités relaxantes.

Pour des températures inférieures à la température de la transition vitreuse le matériau conserve la configuration du liquide mais les mouvements intermoléculaires sont impossibles à l'échelle des temps de l'observateur. Dans ce cas l'environnement des unités polarisables est rigide et élastique [52].

Dans le cas des polymères, au voisinage de la température de la transition vitreuse, les mouvements des molécules ne sont pas des mouvements locaux mais plutôt des mouvements coopératifs des chaînes carbonées qui mettent en jeu de nombreux atomes et qui correspondent à un réarrangement du matériau. Dans ce cas le matériau est déformable et visqueux [53].

Par conséquent l'expression du temps de relaxation diffère selon que la température du matériau est inférieure ou supérieure à la température de la transition vitreuse T_g .

On observe généralement que τ varie dans une échelle semi-logarithmique en fonction de l'inverse de la température suivant deux types de comportement : un comportement d'Arrhenius pour tous les diélectriques [54] et un comportement de type Vogel – Fulcher – Tammann (VFT) pour la relaxation α dans les polymères amorphes [55]. Ces deux comportements seront décrits ci-après.

II.1.2.2.1. Comportement d'Arrhenius

Ce comportement a été interprété à partir des bandes ou celle d'Eyring [56]. La théorie de bandes, est basée sur les forces d'interaction entre une molécule et ses voisines, ces forces sont représentées par une courbe d'énergie potentielle. L'apport au système d'une fluctuation thermique suffisante permet à la molécule de franchir la barrière de potentiel pour occuper une autre position d'équilibre [46][57]. La théorie d'Eyring voit que la rotation des dipôles comme une réaction chimique et l'état d'équilibre de la réaction est considéré comme l'état dans lequel le dipôle a une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel. Le temps de relaxation est définie donc par :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{II. 36})$$

Où :

E_a est l'énergie d'activation, k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 8.61 \cdot 10^{-5} \text{eVK}^{-1}$) et τ_0 est le temps de relaxation à une température infinie [58].

Ou encore :

$$f_{\max} = f_{\infty} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{II. 37})$$

Où

f_{\max} le maximum de la fréquence des pics de relaxations et f_{∞} est la fréquence de la relaxation à très haute température [59].

II.1.2.2.2. Comportement de type Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)

Pour des températures supérieures à la température de Vogel (T_v), ce comportement a été observé à cause du changement de volume libre dans le matériau. Le volume libre V_f est une théorie [60] qui considère V_f la différence entre le volume spécifique (V) et le volume occupé par la molécule (V_0).

Ce volume tient compte de son agitation thermique. Delà on définit la fraction du volume libre f comme suit :

$$f = V_f / V \text{ avec } V_f = V - V_0$$

Cette fraction est donnée par :

$$f = C_f (T - T_\infty) \text{ pour } T \geq T_v \quad \text{et} \quad f = 0 \text{ pour } T \leq T_v \text{ (II.38)}$$

Où

C_f est le coefficient de dilatation thermique et T_v est la température au dessous de laquelle aucun réarrangement moléculaire ne peut s'effectuer [59]. Le temps de relaxation correspondant est inversement proportionnel à une exponentielle, ce qui donne la relation de VFT [55].

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B(T - T_v)}\right) \quad \text{(II. 39)}$$

En fonction de la fréquence, cette relation s'écrit [59].

$$f_{\max} = f_\infty \exp\left[-\frac{D T_v}{T - T_v}\right] \quad \text{(II. 40)}$$

Où

D est un paramètre lié à la fragilité du matériau, caractérisant l'écart à la dépendance en température de type d'Arrhenius. Les matériaux sont appelés fragiles (D faible) si f_{\max} dévie fortement du comportement Arrhenius, tandis qu'ils sont dits forts (D élevé) pour indiquer un comportement similaire au comportement Arrhenius [58].

T_v est la température de Vogel et correspond à la température à partir de laquelle la mobilité moléculaire tend vers 0.

T est la température absolue. La relation entre T_v et T_g est généralement admise [61] [55].

$$T_v \approx T_g - [30, \dots, 70]^\circ\text{C} \quad \text{(II. 41)}$$

Ce comportement a été aussi étudié par une autre théorie proposée par Adam et Gibbs [62]. Cette théorie est fondée sur la définition de régions de réarrangements coopératifs (Coopérative Rearranging Region, CRR) dans lesquelles les entités mobiles peuvent relaxer seulement si toutes ces entités relaxent simultanément. D'autres théories plus ou moins récentes ont contribué à l'extension de la théorie d'Adam et Gibbs par la prise en compte de l'influence de la pression [63].

II.1.3. Relaxations multiples dans les polymères

Dans un polymère, on trouve des petites molécules (CH₃, F, OH, etc...), des molécules plus grosses, des chaînes plus ou moins longues, des terminaisons de chaînes, des squelettes macromoléculaire [64]. Les relaxations multiples observées dans les polymères peuvent être corrélées avec les structures moléculaires. D'un point de vue morphologique, on distingue trois types de structure moléculaire dans les polymères : amorphe, semi-cristallin et cristallin.

II.1.3.1. Relaxations multiples dans un polymère amorphe

D'un point de vue macroscopique, un polymère amorphe présente une polarisation P relative à la densité de N dipôles permanents répartis dans un volume V [65]. Le moment dipolaire d'une molécule peut être représenté de deux façons différentes :

Pour les molécules de faible poids moléculaire, le moment d'un dipôle moléculaire peut être représenté par un vecteur rigide simple [46].

Pour les longues chaînes, et selon Stockmayer [65] la représentation de ces vecteurs dipolaires est en relation avec la chaîne principale. On cite trois représentations :

- Les polymères comportant des vecteurs dipolaires parallèles à la chaîne principale sont référencés sous le 'type A'.
- Les polymères comportant des vecteurs dipolaires rigidement attachés perpendiculairement au squelette de la chaîne principale sont référencés sous le 'type B'.
- Les polymères dont le vecteur dipolaire principal est orienté de façon plus ou moins flexible latéralement à la chaîne principale sont référencés sous le 'type C'.

Le mécanisme de relaxation est le résultat des mouvements de chaînes localisées dans des monomères ou des fluctuations de chaînes courtes [65]. Cette fluctuation est sur des distances largement inférieures au nanomètre. Le mouvement des chaînes principales est sur des distances de l'ordre du nanomètre, ce mouvement est le responsable de la transition vitreuse.

Sur des distances encore plus importantes de l'ordre de la dizaine de nanomètres, le mouvement de la molécule dans son intégralité est identifié. Les mécanismes se produisant sur les échelles les plus courtes correspondent à des temps de relaxation plus courts (à des fréquences plus grandes).

Le spectre diélectrique d'un polymère amorphe révèle généralement des relaxations multiples et chaque processus pourra éventuellement être identifié dans la réponse de ϵ'' . Ces relaxations sont décrites ci-après.

II.1.3.1.1. Relaxation β du polymère amorphe

L'état amorphe d'un polymère est caractérisé spécifiquement par la relaxation diélectrique β , cette relaxation est le résultat des fluctuations rotationnelles du vecteur représentatif du moment dipolaire [55][65] [66]. Selon l'approche développée par Heijboer [67], la cause de cette relaxation sont les fluctuations des parties localisées de la chaîne principale ou des fluctuations rotationnelles d'une partie ou de l'ensemble des chaînes latérales. D'autre part l'approche décrite par Goldstein et Johari [68] [66], attribue la relaxation β à l'état amorphe et au phénomène de la transition vitreuse. Ce qui justifie l'observation de cette relaxation dans des matériaux autres que les polymères.

La dépendance en température des temps de relaxation associés à la relaxation β suit un comportement de type Arrhenius [68]. L'amplitude du pic associés à la relaxation β sur le facteur de perte (ϵ'') est faible, souvent symétrique et très large (largeur à mi-hauteur étalée sur 3 à 6 décades) [55].

Généralement, la variation de permittivité de la relaxation β , $\Delta \epsilon_{\beta} = \epsilon_s - \epsilon_{\infty}$ augmente avec l'augmentation de la température selon la théorie de Onsager/Kirkwood/ Fröhlich [66].

Cela peut être interprété par le nombre N_p de dipôles contribuant ou à l'extension angulaire des fluctuations augmentant avec la température.

II.1.3.1.2. Relaxation α du polymère amorphe

La plupart des auteurs attribuent la relaxation α ou la transition vitreuse dynamique pour les polymères, aux mouvements des segments de la chaîne macromoléculaire. Le changement de la conformation conduit aux fluctuations rotationnelles d'un dipôle autour de la chaîne avec laquelle il est perpendiculairement attaché.

La dépendance en température des temps de relaxation associés à la relaxation α ne suit pas un comportement de type Arrhenius. En effet ce comportement montre une courbure dans le diagramme d'Arrhenius. Près de la transition vitreuse, il peut être décrit par un comportement de type Vogel/ Fulcher / Tammann (VFT) [65] [55].

Le pic de relaxation α observé sur ϵ'' est plus large que celui prévu par Debye mais reste en général d'une largeur assez faible et asymétrique. On peut observer que la variation de permittivité de la relaxation $\Delta \epsilon_{\alpha} = \epsilon_s - \epsilon_{\infty}$ augmente avec la diminution de la température, surtout autour de la transition vitreuse, cette tendance de la dépendance en température peut être attribuée à l'augmentation de l'influence des régions CRR (Cooperative Rearranging Region) de petites tailles de région de réarrangements coopératifs dans lesquelles les interactions locales dipôle-dipôle (cross-corrélation) sont prédominantes [66].

Le comportement fréquentiel des pics de perte α et β se décrit particulièrement avec le modèle de Havriliak-Negami (H-N).

II.1.3.1.3. Processus de relaxation ($\alpha\beta$).

Le processus ($\alpha\beta$) résulte de la convergence des modes α et β lorsque la température augmente au-dessus de la température T_v . Pour donner une analyse physique à ce phénomène de convergence au moins trois types de scénarios sont envisagés [43]. Ces scénarios sont illustrés par la figure II. 5.

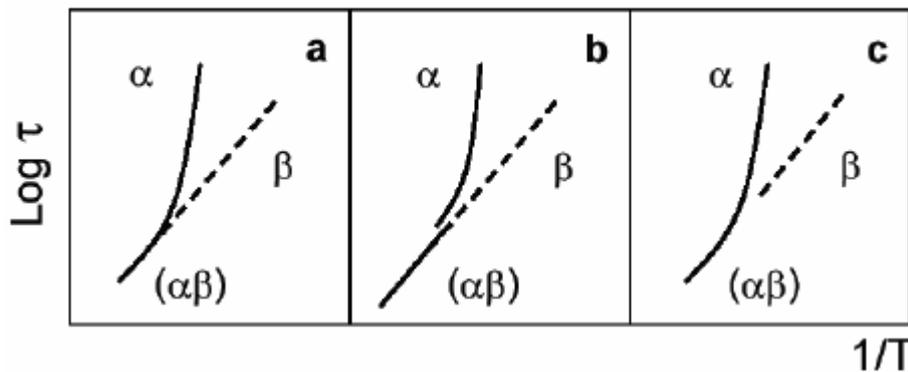


Figure II.5. Trois scénarios envisagés pour la combinaison des processus $\alpha\beta$ [43].

Dans la figure II.5.a, une réunification des modes β et α ne forme alors qu'un seul mode ($\alpha\beta$). Goldstein et Johari ont suggéré que la relaxation α et β ont la même énergie d'activation aux températures proches de T_v [68].

La figure II.5.b montre qu'il y a disparition du mode α avant qu'il n'atteigne la trace continue formée par les modes β et ($\alpha\beta$). Ce phénomène a été observé dans les polymères comportant des chaînes latérales en 'volume' [55].

La figure II.5.c montre qu'il y a disparition du mode β avant qu'il n'atteigne la trace continue formée par les modes α et ($\alpha\beta$). Ce phénomène a été observé dans les phases amorphes pour quelques polymères semi cristallins [55].

II.1. 3.2. Relaxations multiples dans un polymère semi cristalline

II.1.3.2.1. Morphologie de la structure semi-cristalline

Sous l'influence de la température des zones ordonnées, suivant un réseau périodique, peuvent se former au sein du polymère. Dans ces zones appelées cristallines les chaînes restent parallèles les unes aux autres, et entre elles s'établit un réseau d'interactions transversales ce qui maintient la solidité de la structure. L'existence des enchevêtrements entre les chaînes qui se conservent dans le solide, pendant la formation des zones cristallines, limite la régularité du parallélisme des chaînes à des portions restreintes des longueurs de celles-ci. On admet qu'un polymère semi-cristallin est une alternance de lamelles cristallines et de zones amorphes. [58]

Sous des conditions spécifiques les polymères se cristallisent sous la forme lamellaire pour former des paquets lamellaires appelés cristallites. Quand la cristallisation a lieu à partir de l'état fondu du polymère, sous conditions non isothermes, c'est la germination qui sera favorisée tant que la croissance sera limitée par la contrainte de refroidissement. Le résultat sera la formation de petites cristallites. D'autre part, sous conditions isothermes on a tendance à favoriser l'étape de croissance et de perfectionnement des lamelles. La taille des cristallites va dépendre de la température de cristallisation.

La nature de la morphologie d'un polymère a évidemment une influence considérable sur les propriétés physiques en général et électriques en particulier. Ce qui fait de la cristallisation un impact important sur les mesures diélectriques [66].

- Premièrement, la réponse diélectrique peut être due aux processus de relaxation qui ont lieu dans les régions amorphes ou cristallines. Dans la plupart des cas, la phase cristalline est considérée comme immobile où aucun processus de relaxation ne peut avoir lieu.[58]
- Deuxièmement, parce qu'un polymère semi-cristallin est un matériau composite, en général les règles développées pour de tels systèmes devraient être applicables sachant que les permittivités diélectriques des régions amorphes et cristallines sont différentes.[58]
- Troisièmement, en raison de la structure des deux phases des polymères semi-cristallins, la séparation de charges peut avoir lieu aux frontières de la phase cristalline et amorphe pouvant mener à un effet de polarisation de type Maxwell/ Wagner/ Sillars.[58]

Le comportement diélectrique des polymères avec un degré de cristallinité élevé (supérieure à 80 % tel que le HDPE (High DensityPolyEthylene)) soit différent de celui obtenu pour un polymère avec un degré de cristallinité moyen (autour de 50 % comme le PET) parce que la phase amorphe est plus limitée dans le premier cas, comme discuté par Williams [69] [70].

II.1.3.2.2. Relaxations diélectriques des Polymères avec un degré de cristallinité moyen

Les polymères avec un degré de cristallinité moyen présentent, en général, une phase cristalline rigide là où aucun processus de relaxation ne peut être remarqué. Le comportement de la relaxation diélectrique observée dans ce cas est relié à la phase amorphe [66].

Donc, la plupart des polymères semi cristallins présentent à faible température (haute fréquence) une relaxation β , et à plus haute température (faible fréquence) une relaxation α reliée à la température de transition vitreuse. Un des polymères semi cristallins les plus étudiés est le PET.[58]

Pour la relaxation β , des polymères semi cristallins comparés à des polymères amorphes, l'amplitude des pertes diélectriques diminue fortement en raison de la diminution de la phase amorphe pour les polymères semi cristallins. Il n'y a aucune différence significative au niveau de la position du pic ou de sa forme [71]. La dépendance en température du temps de relaxation pour les polymères semi cristallins peut être décrite par la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation légèrement plus élevée que pour les polymères amorphes [71] et toute la partie amorphe contribue à la relaxation β [58].

Pour la relaxation α , la cristallinité a un impact important sur la relaxation α , en effet la cristallinité influe sur les mouvements moléculaires responsables de cette relaxation. Cette influence est due à la rigidité d'une partie de la zone amorphe ; cette dernière est amorphe en structure mais rigide en ce qui concerne la mobilité moléculaire qui est responsable de la transition vitreuse dynamique. Pour cela cette partie de la phase amorphe est appelée la phase amorphe rigide (rigid amorphous phase (RAP)) probablement localisée près des cristallites. $\Delta\epsilon\alpha$ diminue avec l'augmentation de la température pour les polymères amorphes, par contre pour les polymères semi cristallins $\Delta\epsilon\alpha$ augmente souvent [58][72] [73], du fait que $\Delta\epsilon\alpha$ est proportionnelle au nombre de dipôles participant à cette relaxation, cela signifie que la quantité de RAP diminue quand la température augmente.

Dans ce cas nous citons trois effets essentiels :

- *Diminution des pertes diélectriques avec l'augmentation du taux de cristallinité.*
- *Un déplacement de la fréquence du pic de pertes vers des valeurs plus faibles,*
- *Un élargissement considérable de la fonction de relaxation.*

II.1.3.2.3. Polymère avec un degré de cristallinité élevé

Pour un polymère ayant un degré de cristallinité élevé l'analyse et l'observation des processus de relaxation est plus difficile du fait que la partie amorphe et l'épaisseur des couches amorphes responsable du processus de relaxation, est fortement diminuée. En revanche, l'observation des processus de relaxation diélectrique qui a lieu dans la phase cristalline est possible.

Un exemple illustrant cet effet est montré sur du polyéthylène. La figure II.5 représente le facteur de pertes diélectriques en fonction de la température pour deux formes de polyéthylène (PE) semi cristallins: LDPE (Low Density Poly Ethylene) et le HDPE (High Density Poly Ethylene) dont la cristallinité peut atteindre respectivement 60% et 75%. Le pic α ou α_c (haute température) est plus important dans le cas du HDPE et il est attribué à la phase cristalline. Le second pic β est associé à la température de transition vitreuse T_g dû aux mouvements segmentaires dans les régions amorphes similaires à la relaxation α dans les polymères amorphes. Le troisième pic γ est attribué aux mouvements de rotation de groupements chimiques de faible dimension dans la phase amorphe, ce pic correspond à la relaxation β discutée dans les polymères amorphes [58] [66].

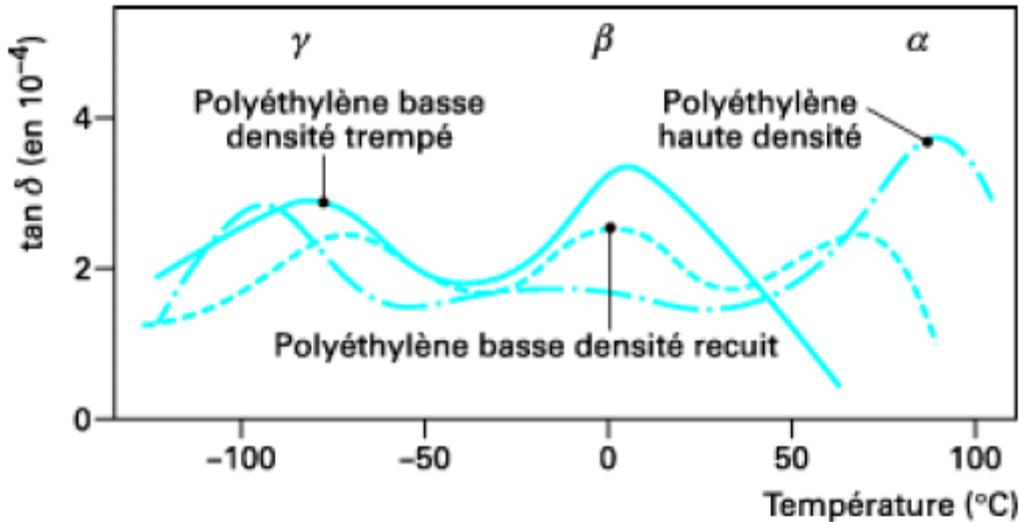


Figure II.5. Evolution du facteur de pertes diélectriques du polyéthylène (HDPE et LDPE) en fonction de la température à 10kHz[58][74].

II.1.4. Dispersion aux basses fréquences.

Le comportement électrique du matériau dans les basse fréquences est influencé par d'autres phénomènes en plus que la conduction ohmique comme la conduction par saut, la polarisation d'électrodes et l'effet d'électrodes bloquantes. Nous présentons ci-après ces mécanismes.

II.1.4.1. Conduction par saut sous champ sinusoïdal

II.1.4.1.1. Bases théoriques

Dans les isolants, la conduction est réalisée quand il y a des défauts et des impuretés dans le matériau. Ces défauts constituent des puits de potentiel où vont être localisées les charges.

Ces derniers sont considérés comme des pièges ou des états localisés pour les charges. Sous certaines conditions, ces charges pourront sauter de puits en puits, on parle alors de la conduction par saut ou *'hopping'*. Ces charges contribuent au processus de conduction DC lorsqu'elles se déplacent sur un niveau localisé dans la bande libre. Ces charges localisées peuvent être aussi déplacées autour de leur position d'origine par le champ externe sans exciter les charges dans la bande libre.

Pour mettre en évidence que ces charges participaient bien au comportement diélectrique du matériau, Jonscher a expliqué l'origine de l'augmentation de la partie réelle (ϵ' ou χ') aux basses fréquences.

Il a introduit un concept de réponse de type ‘*power-law frequency*’ (PLF) qui exprime la conduction par saut en fonction de la fréquence [44].

$$\chi(\omega) \propto C_n(\omega) = B(i\omega)^{n-1} = B\{\sin(n\pi/2) - i \cos(n\pi/2)\}\omega^{n-1} \quad (\text{II. 42})$$

Capaccioli et Tuncer ont proposé une équation équivalente à l’équation ci-dessus, elle est représentée comme suite [75], [76].

$$\sigma_{ho}(\omega) = \frac{\sigma_{ho}}{\varepsilon_0(i\omega)^\gamma} \quad (\text{II. 43})$$

Les termes B et σ_{ho} sont des constantes. Par ailleurs, $0 < n$ et $1 - \gamma < 1$

La conduction par saut est donc une valeur complexe qui va apparaître dans la partie réelle et la partie imaginaire.

L’équation de Havriliak-Negami représentée ci-dessous tient en compte de la conduction par saut.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{hf} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{hf}}{(1 + (j\omega\tau)^\alpha)^\beta} + \frac{\sigma_{dc}}{j\varepsilon_0\omega} + \frac{\sigma_{ho}}{\varepsilon_0(i\omega)^\gamma} \quad (\text{II. 44})$$

Cependant, Polak et al ont montré dans le cas du Silicium, l’influence de la conduction par saut sur la conduction à basse fréquence. D’après l’étude faite par Polak et al la conduction AC obéissait à la loi de puissance empirique suivante :

$$\sigma_{AC}(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^n \quad (\text{II. 45})$$

Où A un paramètre dépendant de la température et $0, 6 < n < 1$ est l’exposant de la loi de puissance [58].

II.1.4.2. Phénomène de l’électrode bloquante

Le phénomène de l’électrode bloquante est observé dans des couches solide-liquide [77] et dans une couche de 20 μm de PET [78]. Garton est le premier qui a observé ce phénomène dans les liquides sous champ alternatif [79].

Là où il a remarqué que le facteur de dissipation $\tan\delta$ diminuait avec l'augmentation du champ appliqué dans une couche mince métal / liquide / métal. Il a interprété cette constatation par le fait que lorsque la force de la charge induite par le champ extérieur est plus grande que l'épaisseur de l'échantillon, toutes les charges présentes dans l'échantillon ne peuvent pas passer du liquide à l'électrode à cause de l'électrode bloquante.

La polarisation aux électrodes est la conséquence de l'électrode bloquante lorsque le matériau montre une grande conductivité volumique, ce qui est provoqué par le contact imparfait entre l'électrode en métal et l'échantillon, ceci forme une couche à grande impédance sur la surface de l'électrode. Le résultat est une forte augmentation de la capacité mesurée et une valeur apparente de la permittivité exprimée comme suit [51] :

$$\varepsilon'_{app} = \varepsilon' + \frac{\sigma^2 C_0}{\omega^2 \varepsilon_0^2 C_e} \quad (\text{II. 46})$$

Avec C_0 la capacité de l'air, C_e La capacité de l'échantillon, σ la conductivité du matériau.

II.1.4.3. Phénomène de la dispersion aux basses fréquences

La dispersion aux basses fréquences (low frequency dispersion : LFD) est une caractéristique de l'électrode bloquante ou d'un système constitué de domaines structuraux non reliés aux électrodes. Le transport de porteur de charge dans ce cas est très lent à travers le volume du matériau diélectrique et viennent s'accumuler aux interfaces matériau électrode.

Cette dispersion consiste en une augmentation linéaire aux basses fréquences des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe lorsqu'il n'ya pas de pics de relaxation diélectrique. La représentation graphique des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe en fonction de la fréquence est une droite de même pente.

Pour formuler le phénomène de la dispersion aux basses fréquences, Jonscher a développé une loi de puissance à partir de son modèle de loi universelle [44][58].

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_{LFD}-1}, \omega > \omega_p \quad (\text{II. 47})$$

$$\chi'(\omega) \propto \chi'' \propto \omega^{n_{hf}-1}, \omega < \omega_p \quad (\text{II. 48})$$

La figure II.6 ci – dessus illustre l’influence de la dispersion sur la réponse diélectrique et sur la conductivité en régime AC.

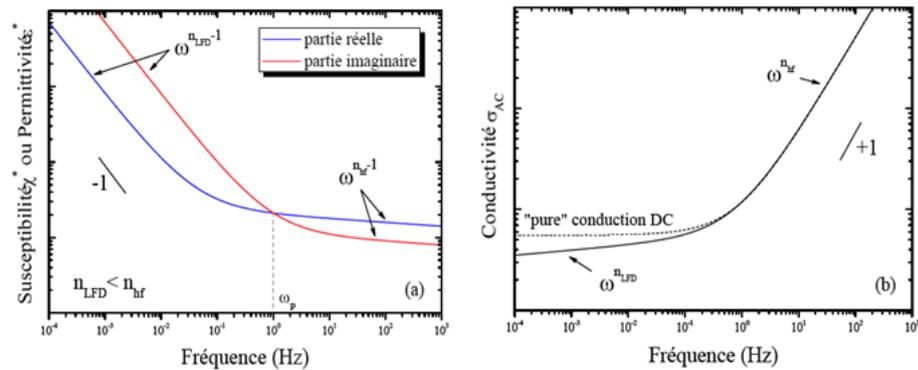


Figure II.6. Influence de la dispersion basse fréquence sur la réponse diélectrique (a) et sur la conductivité en régime AC (b) [6]

Où $n_{LFD} \rightarrow 0$ et $n_{hf} \rightarrow 1$ sont les exposants de la loi de puissance fractionnelle.[58]

Pour n_{hf} proche de 0, le phénomène est appelé « la conduction quasi-continue » [80]. Le terme de « pure » conduction σ_{DC} , indépendant de la fréquence dans la relation (II.45), est alors légèrement dispersé aux basses fréquences en suivant une pente $n_{LFD} > 0$ (figue II.6)[58].

II.1.5. Relaxation inter faciale dans un matériau hétérogène

L’origine de ce phénomène est l’accumulation de charge aux interfaces entre les différentes phases constituant les matériaux. Ce phénomène est appelé la polarisation inter faciale ou effet maxwell – Wagner – Sillars [51], [81]. Il se manifeste dans des basses fréquences qui sont localisées à des fréquences inférieures à celles où se manifeste la polarisation dipolaire.

Ces charges ont pour origine principalement :

- Des charges intrinsèques qui proviennent de la dissociation d’espèces neutres ou de la migration d’espèces ioniques.
- Des charges extrinsèques qui ont été introduites à partir des électrodes.

Lorsqu' une tension est appliquée à un diélectrique; le déplacement des charges préexistantes dans l'isolant dû aux impuretés nommées les hétéro charges telles que les charges positives qui se déplacent vers l'électrode négative. Les charges négatives vers l'électrode positive.

Les charges injectées dans le matériau à partir des électrodes apparaissent généralement suite à des contraintes électriques plus élevées. Ces charges, contrairement aux hétéros charges qui sont des espèces ioniques, sont des électrons ou des trous positifs.

Les transferts de charges entre l'électrode et l'isolant nommées homo charges, car lorsqu'elles sont introduites dans le volume du matériau elles se comportent comme les charges du volume. Charges positives du côté de l'électrode positive. Charges négatives du côté de l'électrode négative.

Une certaine partie de ces charges déplacées sont retenues dans des pièges, situés dans la bande interdite de l'isolant, dus aux imperfections du polymère isolant. D'autre part, tout abaissement de température diminue la mobilité des dipôles et des porteurs de charges et augmente l'efficacité de piégeage. Lorsque la tension est supprimée, les charges nom piégées et assez mobiles disparaissent rapidement. L'autre partie constitue la polarisation persistante. Celle ci peut évoluer lentement par la réorientation progressive des dipôles et le déplacement des charges nom piégées peu mobiles. Toute augmentation de la température provoque l'augmentation de l'agitation thermique des particules et par conséquent l'augmentation de la mobilité des charges et des dipôles et le dé piégeage d'une certaine quantité de porteurs qui deviennent libres de se déplacées sous l'effet de leur propre champ et de celui créé par les charges induites à la surface des électrodes.

II.1.5.1. Modèle de Maxwell – Wagner – Sillars dans le volume

Pour établir la théorie de l'adsorption qui concerne les milieux diélectriques hétérogènes ; maxwell s'est basé sur deux propriétés considérées comme indépendantes, la permittivité et la conductivité. Dans un diélectrique homogène, il a montré qu'aucune charge résiduelle ne devrait pouvoir apparaître.

Le phénomène de l'adsorption est un phénomène dû à l'association de deux diélectriques homogènes possédant des permittivités et des conductivités différentes.

Le modèle de Maxwell –Wagner est la première approche du phénomène de l'adsorption. Il s'agit de deux matériaux solides, mais cela peut également être un matériau complexe constitué par un solide et un liquide (le papier imprégné, par exemple).

Maxwell dans cette approche a ramené la configuration usuelle de deux phases imbriquées (Figure II.7 (a)) l'une dans l'autre au modèle de deux couches planes superposées de permittivités respectives ϵ_1 et ϵ_2 et de conductivités respectives σ_1 et σ_2 . [58]

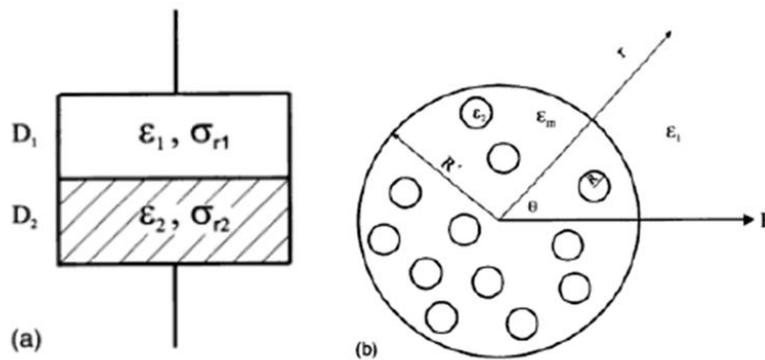


Figure II.7. Milieux diélectriques hétérogènes. ϵ_i et σ_i sont la permittivité et la conductivité diélectrique [28].

La figure II.7. (b) illustre le traitement approximatif donné par Wagner d'un diélectrique fortement isolant qui contient des inclusions sous forme d'impuretés conductrices. Il a considéré l'impureté comme une distribution dispersée de petite sphère de permittivités ϵ_2 et de conductivités σ_2 dans la matrice diélectrique de permittivités ϵ_1 et de conductivités σ_1 . [58]

Sillars a développé ce phénomène plus profondément en introduisant l'importance de la forme des inclusions conductrices [82]. Le pic de perte est agrandi et décalé vers des plus basses fréquences. [58]

II.1.5.2. Polarisation aux électrodes

Le phénomène de polarisation aux électrodes est l'une des conséquences directes du phénomène LFD.

L'accumulation de porteurs de charges, due à la dispersion aux basses fréquences, aux interfaces matériaux – électrodes forme ce qu'on appelle charge d'espace au voisinage de ces dernières. Cette charge d'espace forme le dipôle macroscopique dans le volume du diélectrique.

La figure II.8 ci-dessous représente de manière schématique ces dipôles macroscopiques.[58]

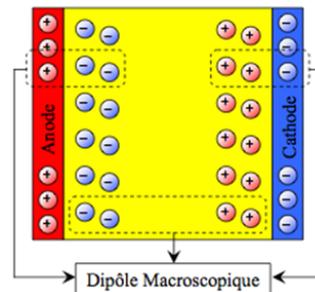


Figure II.8. Représentation schématique du dipôle macroscopique dans le matériau diélectrique [45] lié à l'accumulation de charge aux interfaces matériaux/électrode et à l'origine de la "polarisation aux électrodes".

Le concept du dipôle macroscopique a été établi par Coelho [83], [84]. Ce concept suppose que les porteurs de charge, sous champs électrique AC et à basse fréquence et haute température, ont suffisamment de temps pour se déplacer et s'accumuler au voisinage des électrodes. Les deux charges d'espace ainsi formées à l'interface matériaux- électrodes, constituent alors un dipôle de taille macroscopique qui en régime AC va se relaxer à une certaine fréquence ou température. [58]

L'effet de la polarisation aux électrodes est caractérisé par une forte augmentation de la permittivité diélectrique (plusieurs décades), la déformation de l'augmentation linéaire des pertes ainsi que la diminution de la conductivité AC aux basses fréquences en dessous du plateau "DC" qui sont les caractéristiques de la polarisation aux électrodes.

Ces effets ont été observés expérimentalement par plusieurs auteurs tels que Lu et al. [85], [86] dans le nylon, Miyairi [49] dans le PET.[58]

II.1.5.3. Mécanismes d'injection de charges dans l'isolant

Comme nous avons signalé précédemment, la conduction dans un matériau diélectrique nécessite l'injection de charges à partir des électrodes dans la bande de conduction de l'isolant ou dans des états localisés.

La figure II.9. Schématise l'interface électrode-isolant sans champ électrique, la hauteur de la barrière est représentée par la grandeur ϕ_0 . Cette hauteur de barrière dépend du métal constituant l'électrode par le biais de l'énergie de niveau de fermi de ce dernier.

L'apport d'énergie supplémentaire aux charges injectées par l'électrode par le champ électrique appliqué à l'isolant conduit à un abaissement de la hauteur de cette barrière.

Si l'injection de charges est faible devant la mobilité de ces mêmes charges dans l'isolant, alors les courants de conduction seront limités par le phénomène d'injection.

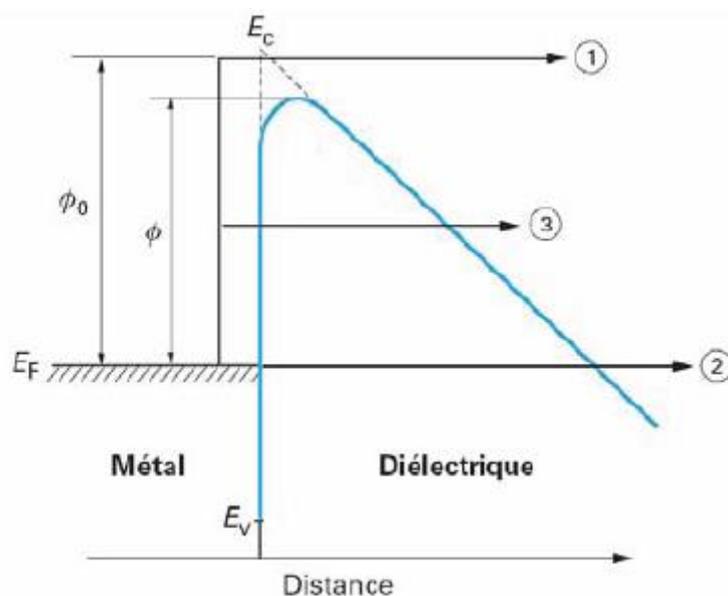


Figure II.9. Allures des courants d'absorption et de résorption [88].

II.1.5.3.1. Effet Schottky

L'effet Schottky, également appelé effet thermo – électronique, est représenté par le chemin n°1 sur la figure II.9. Il représente l'injection de charges dans le diélectrique par passage au-dessus de la barrière de potentiel. L'application d'un champ électrique favorise ce type d'injection par abaissement de la barrière de potentiel.

II.1.5.3.2. Effet Fowler – Nordheim

Ce mécanisme également appelé effet tunnel est représenté sur la figure II. 9 par les chemins 2 et 3. Les charges passent directement à travers la barrière de potentiel. Un tel mécanisme est quasiment indépendant de la température. Dans ce mécanisme l'effet Schottky suivi d'un effet tunnel.

II.2 Conclusion

En se basant sur la description des mécanismes de relaxation et de conduction dans les polymères isolants étudiés dans ce chapitre nous allons pouvoir analyser les mécanismes de relaxation et de conduction qui prennent place dans le PET, qui est un polymère isolant.

Ce polymère fera l'objet de notre thèse lorsqu'il est soumis à des champs alternatifs relativement élevés.

Les processus de relaxation α et β et les différents mécanismes de relaxation évoqués dans ce chapitre telle que la relaxation inter faciale seront exploités pour analyser les résultats de la partie expérimentale réalisée à basse et haute température pour des fréquences variables.

Par ailleurs, les mécanismes de polarisation d'électrodes et de dispersion dans les basses fréquences que nous avons résumés dans ce chapitre offriront des éléments de réponse intéressants pour interpréter nos constatations.

Enfin, après avoir décrits les mécanismes pouvant fournir des hypothèses pour l'interprétation de nos résultats expérimentaux, nous allons décrire dans le chapitre III le polymère utilisé dans ce travail et les différentes techniques expérimentales employées.

CHAPITRE III

Chapitre III

Méthodes et matériaux

Préalablement à la caractérisation électrique et structurale du matériau polymère objectif de notre étude tel que le PET, irradié par un fort champ électrique, la caractérisation électrique et structurale a été réalisée sur ce matériau non irradié afin d'identifier sa structures après une irradiation par un fort champ électrique et l'effet de ce dernier sur ce matériau.

Ce chapitre sera divisé en deux parties : la première est consacrée à la présentation des méthodes et techniques d'analyse et de caractérisation généralement utilisées dans ce domaine d'étude. . La seconde est dédiée au matériau utilisé dans notre étude.

III.1. Méthodes

III.1.1. La spectroscopie diélectrique à large bande (BDS)

Le spectromètre diélectrique large bande utilisé est un Novo control GmbH - Germany. Il est équipé d'un analyseur de fréquence gain/phase couplé à une interface active basse et haute fréquence (Broadband Dielectric Converter). La régulation en température est assurée par le système Quatro. Le dispositif expérimental de la Spectroscopie Diélectrique Dynamique est représenté par la figure III.1 ci-après.

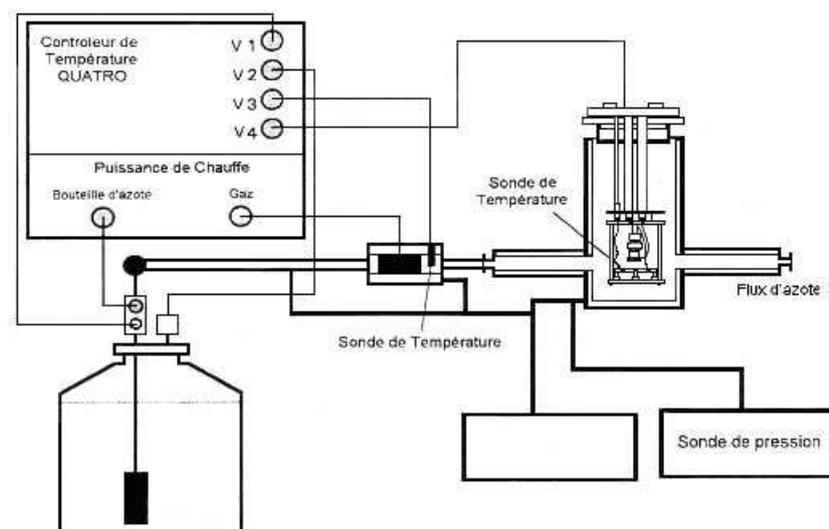


Figure III .1. Dispositif expérimental de la Spectroscopie Diélectrique Dynamique [89].

Cet appareil permet des mesures d'impédance comprise entre 10 et 2.10^{14} W dans la gamme de température de -170°C à 300°C avec une précision de $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$. La gamme de fréquence de l'appareil varie de 10^{-4} à 3.10^6 Hz.

La figure III.2 ci-dessous représente la cellule de mesure dans laquelle est placé l'échantillon entre les deux électrodes.

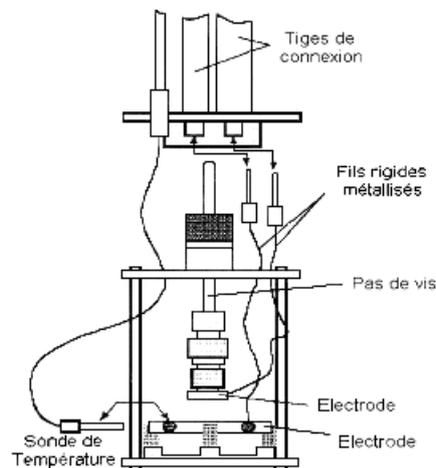


Figure III.2. Cellule de mesure du Spectromètre Diélectrique Dynamique [89].

La Spectroscopie Diélectrique Dynamique est une technique de mesure des propriétés diélectriques des matériaux. Le principe général de cette technique est de stimuler un échantillon par une tension harmonique $U(t)$ et de mesurer l'impédance résultante $Z(t)$ du matériau.

L'échantillon, placé entre deux électrodes, est soumis à une tension électrique sinusoïdale $U^*(\omega)$, de faible amplitude U_0 et de pulsation $\omega = 2\pi f$.

$$U^*(\omega) = U_0 \cdot \exp(j\omega t) \quad (\text{III.1})$$

Cette tension induit un courant $I^*(\omega t)$ de même pulsation ω dans le matériau. Celui-ci n'étant pas un diélectrique parfait (purement capacitif), il existe un déphasage de $\varphi \neq \pi/2$ entre $U(\omega t)$ et $I(\omega t)$.

$$I^*(\omega) = I_0 \cdot \exp(j(\omega t + \varphi)) \quad (\text{III.2})$$

L'écart de comportement d'un diélectrique réel par rapport au comportement d'un diélectrique parfait (purement capacitif) est quantifié par l'angle de perte δ , défini par

$$\delta = \frac{\pi}{2} - \varphi .$$

Le rapport entre $U(t)$ et $I(t)$ définit l'impédance complexe Z^* :

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{U_0 \cdot \exp(j\omega t)}{I_0 \cdot \exp(j(\omega t + \varphi))} = Z'(\omega) - jZ''(\omega) \quad (\text{III. 3})$$

De l'expression (III.3), il est possible de déduire la permittivité complexe ε^* . En effet, ces deux paramètres sont reliés par la relation suivante :

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{j\omega C_0 \varepsilon^*(\omega)} \quad (\text{III. 4})$$

Où C_0 est la capacité à vide : $C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{e}$, S et e sont respectivement la section et l'épaisseur de l'échantillon et ε_0 la permittivité diélectrique du vide.

D'où

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*(\omega)} = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) \quad (\text{III. 5})$$

En remplaçant $Z^*(\omega)$ et $\varepsilon^*(\omega)$ par les expressions respectivement (III.3) et (III.5) dans l'équation (III.4) on trouve :

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{Z''}{\omega C_0 (Z'^2 + Z''^2)} \quad \text{et} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{Z'}{\omega C_0 (Z'^2 + Z''^2)} \quad (\text{III. 6})$$

En se basant sur des théories de Maxwell [90], Wagner [91], Debye [92], Cole & Cole [93] et Fricke [94] plusieurs modèles utilisés à ce jour ont été mis en évidence pour rendre compte du comportement diélectrique des matériaux. Dans le chapitre 2 nous avons énoncé ces différentes théories. Dans ce qui suit nous allons donner la représentation de ces théories.

III.1.1.1. La représentation de Debye

Comme a été dit dans le chapitre 2 le modèle de Debye assimile la relaxation dipolaire à un système mécanique du premier ordre, par conséquent il limite la variation de la permittivité d'un matériau entre deux valeurs ; une valeur maximale ε_s mesurée en statique et une valeur minimale ε_∞ observée à une fréquence infinie.

Debye décrit donc la variation de la permittivité par l'équation ci-dessous :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (\text{III. 7})$$

Où τ caractérise la constante de temps du phénomène de relaxation dipolaire.

De l'équation ci-avant, on déduit la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité complexe, on obtient alors :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{\omega\tau(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (\text{III. 8})$$

La figure III.3 schématise les variations de ces deux composantes en fonction de la fréquence.

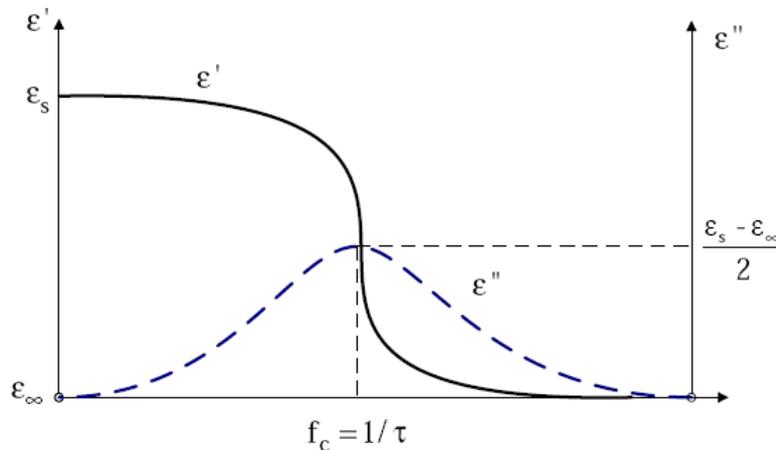


Figure III. 3. Variation de ε' et ε'' en fonction de la pulsation (loi de Debye) [95].

III.1.1.2. La représentation de Cole et Cole

La représentation de Cole et Cole ou diagramme d'Argand consiste à tracer la courbe de ε'' en fonction de ε' . Pour une relaxation unique de type Debye ; le diagramme d'Argand obtenu est un demi-cercle centré sur l'axe ε' de rayon $\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}$ et de centre $(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}, 0)$, l'équation caractéristique de cette relaxation est :

$$\left(\varepsilon' - \frac{(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}{2} \right)^2 + \varepsilon''^2 = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)^2}{4} \quad (\text{III. 9})$$

La figure III.4 ci-dessous donne la représentation graphique de demi-cercle.

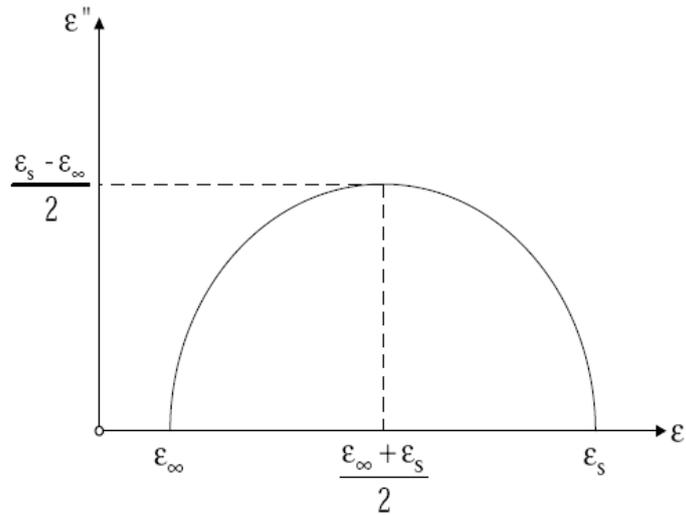


Figure III. 4. Diagramme d’Argand [95].

Lorsque la conduction ionique n’est pas négligeable, il faut donc tenir compte, en plus des pertes dipolaires des pertes par conduction en rajoutant le terme $\frac{\sigma_s}{j\omega\epsilon_0}$ (σ_s étant la conductivité statique du matériau) à l’équation (III.7) [96] [97] [98]; La formule de Debye devient donc :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} - j \frac{\sigma_s}{\omega\epsilon_0} \quad \text{(III. 10)}$$

Cette conduction se traduit par une variation linéaire de ϵ'' en fonction de ϵ' aux basses fréquences. Dans ce cas le diagramme de Cole et Cole est représenté par la figure III.5.

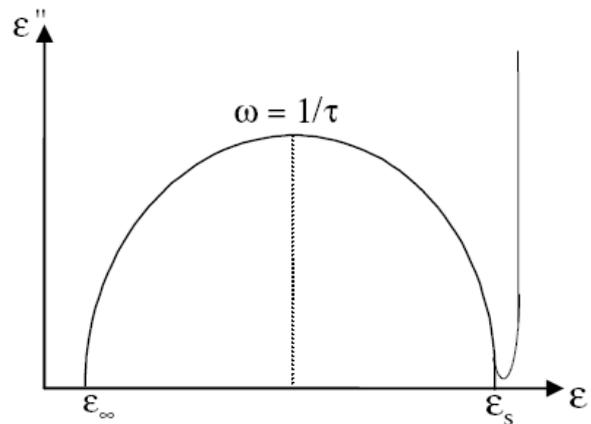


Figure III. 5. Effet de la conduction ionique sur le diagramme d’Argand [95].

D'un point vu physique, le diélectrique se comporte comme une collection d'entités individuelles, dont la relaxation peut être décrite par l'équation de Debye avec un temps de relaxation unique τ . Ainsi une réponse diélectrique complexe qui n'obéit pas au modèle de Debye peut être décomposée en termes de réponse élémentaire de type Debye. La fonction de relaxation est la somme discrète d'exponentielle simple, caractérisées par des temps de relaxation τ_i différents [99].

Une corrélation pouvant exister entre les mouvements des dipôles, les interactions dipôles-dipôles ne sont alors pas négligeables. Le modèle de Cole-Cole introduit une notion de distribution de la relaxation basée sur le modèle de Debye du fait que le comportement de matériaux diélectrique est complexe donc il présente plusieurs temps de relaxation. Cette distribution caractérise plusieurs temps de relaxation qui sont répartis suivant une distribution gaussienne autour d'une constante de temps moyen τ . Afin de rendre compte de l'écart des mesures à la loi de Debye, Cole et Cole ont proposé une expression plus générale de la permittivité de la forme [95].

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (\text{III. 11})$$

Où τ est le temps de relaxation moyen et α ($0 < \alpha < 1$) est la constante de distribution pour un matériau donné.

Le paramètre α permet d'ajuster la largeur de la dispersion $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$. Lorsque $\alpha = 0$, la dispersion est nulle, il existe une seule relaxation et on retrouve l'équation de Debye. A l'opposé le cas où $\alpha = 1$ correspond à un nombre infini de relaxations distribuées dans toute la gamme de fréquence. La permittivité reste alors constante à toutes les fréquences.

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle symétrique, mais plus aplatie qu'une réponse de Debye. Il est la plupart du temps utilisé dans des diélectriques solides amorphes [101].

La représentation de ce paramètre α sur le diagramme de Cole-Cole est liée à un angle entre deux rayons du cercle comme le montre la figure III. 6.

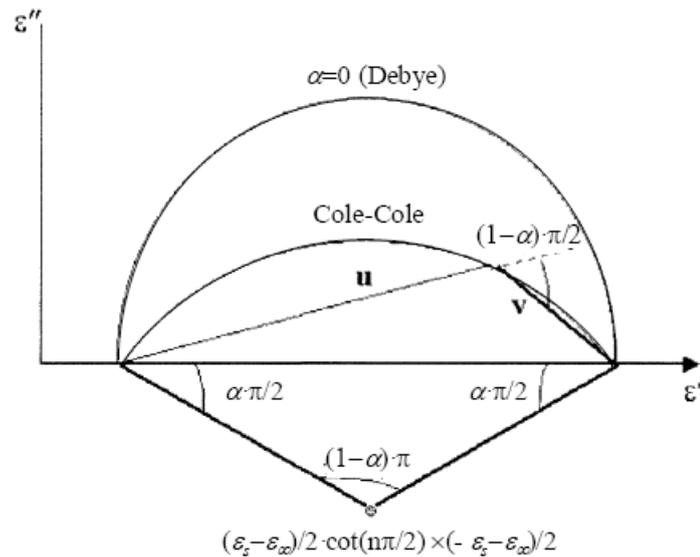


Figure III. 6. Diagramme de Cole-Cole. Si $\alpha = 0$, on retrouve le demi-cercle de Debye ; si $\alpha \neq 0$, le centre du cercle descend en dessous de l'axe ϵ' [100].

Le demi-cercle du diagramme de Cole-Cole se déplace donc et se centre en dessous de l'axe ϵ' comme le montre la figure III.6.

III.1.1.3. La représentation de Davidson-Cole

Pour approcher d'avantage les résultats empiriques du comportement réel du diélectrique, Davidson et Cole ont proposé de remplacer le dénominateur de la permittivité complexe de l'expression III.11 par $(1 + j\omega\tau)^\beta$ il en résulte la relation empirique citée dans le chapitre 2 comme suit :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)^\beta} \quad (\text{III. 12})$$

Avec $0 < \beta \leq 1$

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, qui suit la courbe de Debye dans les basses fréquences et qui a une pente plus faible dans les hautes fréquences. Il est assez souvent utilisé dans des diélectriques liquides [102].

La figure III.7 donne la représentation de Davidson-Cole.

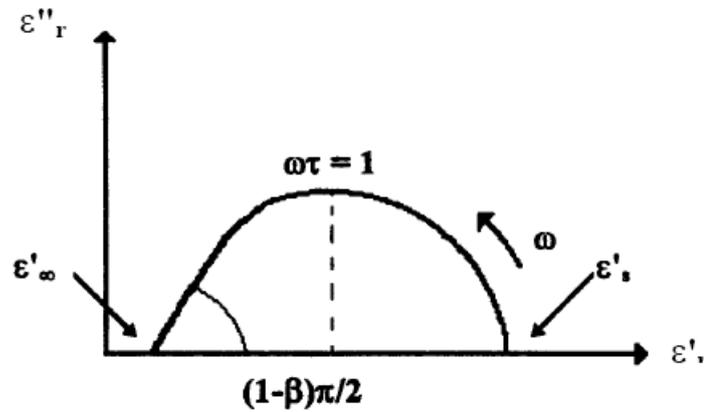


Figure III. 7. Représentation de Davidson-Cole [103].

III.1.1.4. La représentation de Havriliak Negami

Havriliak et Negami ont proposé une généralisation des deux expressions précédentes de la permittivité diélectrique complexe, après avoir analysé les données de relaxation de nombreux polymères et plus particulièrement le polycarbonate [104].

Cette équation s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{[1 + (j\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}}]^{\beta_{HN}}} \quad (\text{III.13})$$

Où α_{HN} varie entre 0 et 1 et $\beta_{HN} > 1$

Pour $\beta_{HN} = 1$, on retrouve l'équation de Cole-Cole. L'équation de Cole Davidson est retrouvée en remplaçant α_{HN} par 1. L'expression de Debye quant à elle correspond à $\alpha_{HN} = \beta_{HN} = 1$ [104].

Cette relation empirique permet d'avoir une réponse fréquentielle asymétrique, α et β permettant de régler les pentes en haute et basse fréquences. On peut remarquer que pour $\alpha = \beta = 1$ on retrouve une réponse du type Debye [105].

La figure III. 8 montre la représentation Cole-Cole de la permittivité complexe Havriliak - Negami.

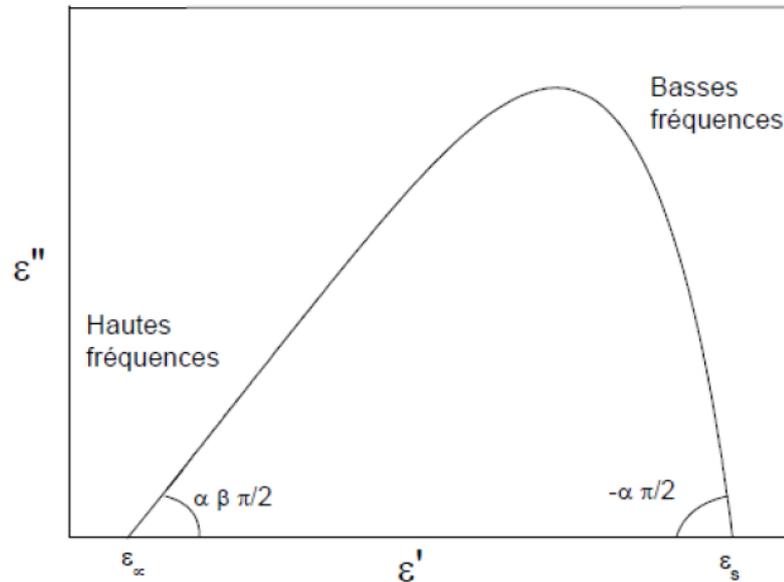


Figure III. 8. Représentation de Cole-Cole de la permittivité complexe Havriliak-Negami [104].

III.1.1.5. Interprétation des diagrammes d'Argand

Un système électrode-matériau est généralement associé à une résistance et un condensateur placés en parallèle. Le temps de relaxation τ de chaque élément RC est donné par le produit $\tau=RC$. En utilisant le diagramme d'Argand, chaque élément RC est identifié comme il est possible de l'attribuer à une région spécifique d'un échantillon. Les valeurs des résistances et capacitances sont alors accessibles [103].

La nature physique du système étudié (monocristal, échantillon poly cristallin, électrodes bloquantes, semi-bloquantes ou non-bloquantes) est à prendre en compte pour analyser les mesures. Plusieurs circuits équivalents peuvent représenter ces diverses propriétés. Nous citons les cas suivants :

Cas du monocristal: Le circuit équivalent associé est un circuit parallèle RC.

La figure III. 9 ci-dessous donne la représentation du circuit RC définissant le système électrode-matériau dans diagramme d'Argand.

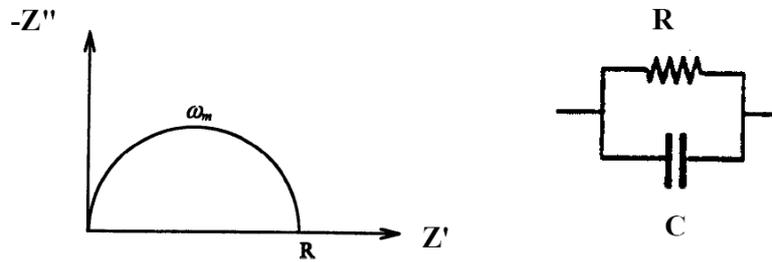


Figure III. 9. Diagramme d'Argand pour un circuit parallèle RC.

Où $\omega_m = \omega_{\max}$ est définie par la relation $\omega_{\max} \cdot RC = 1$.

Cas d'un échantillon poly cristallin : Les échantillons poly cristallins présentent des grains et des joints de grains ayant des valeurs de R ou C différentes par conséquent ils ne peuvent être associés à un circuit équivalent simple, ils sont représentés par un circuit équivalent constitué d'éléments parallèles RC montés en série. La présence de joints de grains dans le matériau conduit généralement à l'observation d'un second arc de cercle dans le diagramme d'Argand, d'où la figure III. 10 ci-dessous :

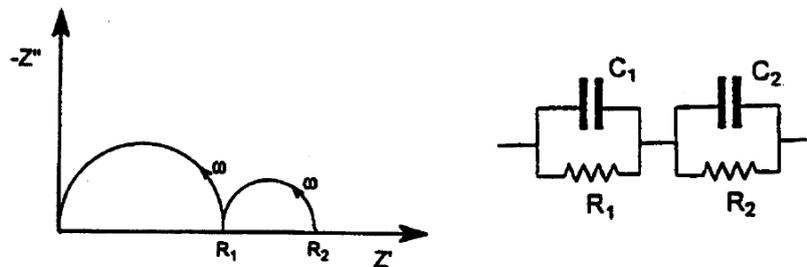


Figure III. 10. Diagramme d'Argand correspondant à un échantillon poly cristallin et circuit équivalent correspondant.

Cas d'électrodes bloquantes: Le diagramme d'Argand pour ce cas est un arc de cercle associé aux basses fréquences d'un trait vertical interprétant la nature bloquante des électrodes.

Le circuit équivalent comprend donc un élément parallèle RC connecté en série à un autre condensateur comme le montre la figure III.11.

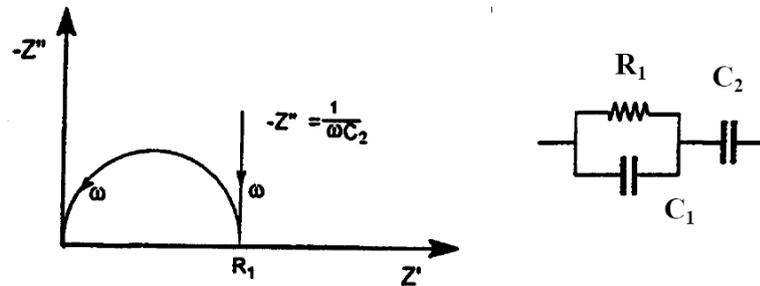


Figure III.11. Diagramme d'Argand associé à un système matériau idéal-électrodes bloquantes et le circuit équivalent correspondant.

Cas d'électrodes semi-bloquantes : Les électrodes semi bloquante permettent une diffusion finie ou infinie des porteurs de charges mobiles. Ce phénomène est traduit par une droite inclinée dans le domaine des basses fréquences du diagramme d'Argand. Cette droite fait avec l'axe des abscisses un angle compris entre $\pi/2$ et $\pi/6$. Une droite inclinée d'un angle $\pi/4$ correspond à une diffusion infinie des espèces mobiles. Le schéma équivalent de ce type de réponse est représenté par la figure III.12.

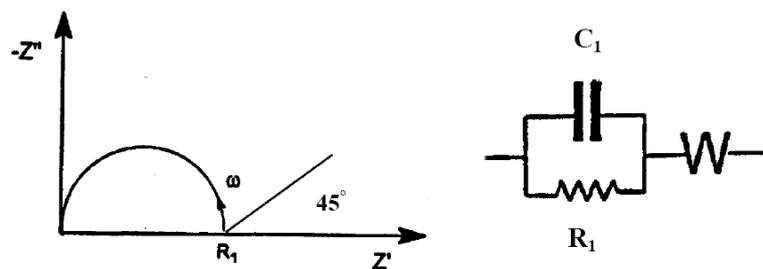


Figure III.12. Diagramme d'Argand associé à un système matériau idéal- électrodes semi bloquantes de type Warburg et le circuit équivalent correspondant.

Ce type de réponse est généralement attribué à un comportement de type Warburg, il est noté W dans le schéma du circuit équivalent.

III.1.1.6. Le module électrique complexe M^*

Le but de ce paragraphe est de clarifier les mécanismes de conduction et les mécanismes de polarisations mis en jeu par les différentes interfaces présentes que ce soit au niveau de l'interface macroscopique diélectriques/électrode ou l'interface volumique microscopique.

Deux phénomènes peuvent être à l'origine de l'augmentation de la constante diélectrique et du facteur de pertes à basses fréquences et hautes températures : la polarisation volumique inter faciale (effet Maxwell-Wagner-Sillars) ou la polarisation surfacique des électrodes. Toutefois, si une telle polarisation existe, elle sera masquée par l'effet de la forte conductivité observée sur ε' et ε'' dans le formalisme de la permittivité complexe. Pour faire mieux apparaître les relaxations de polarisation inter faciale et les distinguer du phénomène d'injection, il est indispensable de considérer le module électrique complexe $M^*(\omega)$, qui est défini comme étant l'inverse de la permittivité électrique complexe. Ce concept a été introduit par NG. McCrum [106] et PB. Macedo [107] et il est décrit par l'équation suivante [95] :

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = \frac{1}{\varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)} = \frac{\varepsilon'(\omega)}{(\varepsilon'(\omega))^2 + (\varepsilon''(\omega))^2} + j \frac{\varepsilon''(\omega)}{(\varepsilon'(\omega))^2 + (\varepsilon''(\omega))^2} \quad (\text{III.14})$$

III.1.2. L'Analyse Calorimétrique différentielle DSC

La DSC (DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY) est une technique qui mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé par un spécimen en fonction de la température ou du temps quand il est soumis à un programme de température dans une atmosphère contrôlée. Comme les réactions chimiques et les phénomènes physiques fournissent ou consomment de l'énergie sous forme de chaleur, cette technique est très utilisée pour la quantification des phénomènes thermiques (exo ou endothermiques) accompagnant une transformation de phase (cristallisation, fusion) ou une évolution structurale des matériaux (vieillessement). La transition vitreuse en est aussi un exemple. Lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, toute transformation du produit s'accompagne d'un échange de chaleur. La DSC permet donc de déterminer la température à laquelle se produit la transformation et d'en quantifier la chaleur dégagée ou absorbée.

III.1.2.1. Principe de mesure de la DSC

Le principe de mesure de la DSC est basé sur l'estimation des différences de flux de chaleur échangées entre l'échantillon, la référence et l'extérieur. La capsule contenant l'échantillon et la capsule de référence sont placées dans un même four, dont la température varie linéairement avec le temps. La référence est la plus part du temps une capsule vide. La température de l'échantillon est comparée en permanence à la température de cette référence.

La différence de température entre les deux (ΔT) est alors mesurée, en fonction de la température de programmation. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (l'Azote) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four.

L'appareillage est calibré à partir des caractéristiques de fusion de l'indium et du zinc. La vérification du calibrage se fait avec l'indium dont les caractéristiques sont les suivantes : $T_f=156^\circ\text{C}$ et $\Delta H_f=28,45 \text{ J.g}^{-1}$. [104]

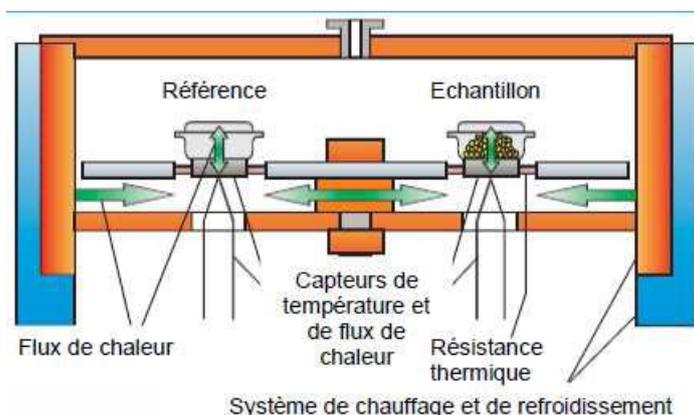


Figure III.13. Principe de fonctionnement d'une DSC.

Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à quelque chose comme $10^\circ\text{C}/\text{minute}$ [108]. Chaque récipient contient un capteur de température et de flux de chaleur relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

L'échantillon de polymère représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence. On mesure la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au récipient témoin lors d'une manipulation DSC.

Sur l'axe des abscisses nous traçons la température (du four) et sur l'axe des ordonnées nous traçons la différence de chaleur entre les deux récipients, témoin et référence. Comme le montre la figure III.14.

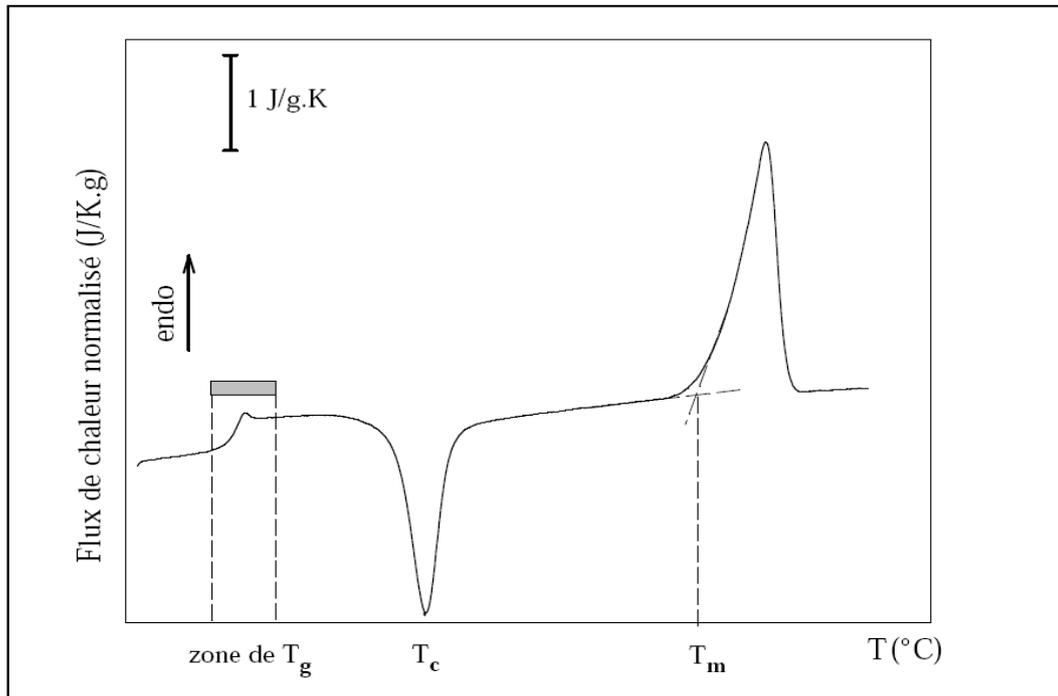


Figure III.14. Courbe type obtenue par analyse enthalpique différentielle. Où Tg : température de transition vitreuse thermique, Tcr : température de cristallisation, Tm : température de fusion

La figure III.14 est tracée pour des températures croissantes. L'analyse du thermo gramme de la figure III.14 permet de déterminer les paramètres suivants :

- *La transition vitreuse caractérisée par un changement endothermique de ligne de base traduisant la variation de la capacité thermique massique Cp.*
- *Un pic exothermique dû à une recristallisation depuis la phase vitreuse.*
- *Un pic endothermique dû à la fusion.*

Il est possible aussi de calculer les enthalpies de fusion ΔH_m et de cristallisation ΔH_{cr} , proportionnelles à l'aire des pics représentés sur le du thermo gramme,

III.1.2.2. Explication du thermo gramme de DSC

III.1.2.2.1. La capacité thermique massique C_p

Quand nous commencerons à chauffer les deux récipients, l'ordinateur tracera la chaleur absorbée par le polymère en fonction de la température car la référence est une capsule vide et La capsule témoin contenant l'échantillon qui représente une matière supplémentaire par rapport à la capsule de référence.

La courbe obtenue ressemble à la figure III.15.

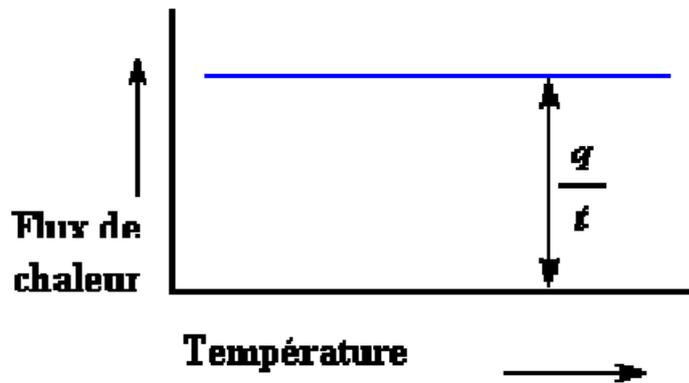


Figure III.15. Chaleur absorbée par un polymère en fonction de la température.

La capacité thermique massique C_p est donc définie par l'équation suivante :

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p \text{ (III. 15)}$$

Avec

$\frac{q}{t}$ Est le flux de chaleur, $\frac{\Delta T}{t}$ est la vitesse de chauffage, q la chaleur supplémentaire fournie à l'échantillon et t est l'unité de temps.

III.1.2.2.2. La transition vitreuse T_g

La T_g caractérise la phase amorphe d'une matière. Elle correspond au passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. C'est au-delà de cette température que le matériau est mouillable. En effet

Si $T > T_g$ → le polymère est caoutchouteux.

Si $T < T_g$ → le polymère est vitreux.

Les mouvements moléculaires dans un polymère amorphe peuvent se produire de quatre catégories sont :

1. *Translation de molécules entières qui permet l'écoulement.*
2. *Flexion et torsion combinée de segments (40 à 50 atomes) de carbone de molécules qui conduisent à l'élasticité du matériau (Force de rappel).*
3. *Mouvement de quelques atomes le long de la chaîne principale ou à côté des groupes fonctionnels.*
4. *Vibration des atomes autour de leur position d'équilibre. Cependant, les atomes n'ont pas des positions d'équilibre régulières au sein du polymère amorphe contrairement aux mailles cristallines.*

Les mouvements sont classés par énergie d'activation décroissante. A la température de transition vitreuse les mouvements 1 et 2 sont gelés et le matériau possède suffisamment d'énergie pour activer les mouvements 3 et 4. Comme la répartition d'énergie suit une distribution de Boltzmann, même si $T < T_g$, il arrive que des mouvements de type 2 et 1 se produisent si le temps d'observation est très long. La vitesse de chauffage ou de refroidissement influence la valeur de la T_g ainsi déterminée. Les longues molécules enchevêtrées ne peuvent répondre instantanément à un changement de T° . (Il faut un certains temps pour que les molécules adoptent une nouvelle configuration d'équilibre pour une T° donnée), à cet effet les mesures de T_g se font très lentement (chauffage très lents) pour permettre aux molécules d'adopter en même temps leur configuration d'équilibre. Comme les polymères ont toujours une partie amorphe, ils ont tous une T_g .

A l'inverse, tous les polymères n'ont pas un point de fusion (T_m) cristallin comme ils ne cristallisent pas tous. En général, la transition vitreuse dépend de 5 facteurs qui sont :

1. *Le volume libre de polymère v_f qui n'est pas occupé par les molécules elles-mêmes. Plus v_f est grand, plus les molécules peuvent bouger et plus bas est la T_g .*
2. *La mobilité des molécules et la T_g car il faut plus d'énergie thermique pour provoquer les mouvements des chaînes de polymère.*
3. *Les forces d'attractions entre les molécules. Plus les liaisons sont fortes, plus l'énergie thermique pour les rompre est élevée. Donc la T_g est plus élevée que la température de dégradation thermique de ce type de polymère.*

4. La mobilité interne des chaînes qui est une fonction de leur liberté à tourner autour des liaisons. Les groupements de substitution et le reste de la chaîne sont situés le plus loin possible (configuration d'énergie minimum). Lorsque la liaison tourne, les groupements de substitution se juxtaposent et de l'énergie est requise pour aller au-delà de cette situation. Une rotation complète est requise pour obtenir un mouvement de types 1 et 2. La T_g augmente en fonction de l'énergie d'activation.
5. Plus les chaînes sont courtes, plus est grande leur mobilité. La diminution de la T_g avec la longueur de la chaîne est seulement perceptible pour les chaînes relativement courtes.

La transition vitreuse est traduite par un saut de capacité thermique massique. Cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité de chaleur du polymère augmente. Par conséquent ce changement de capacité de chaleur ayant lieu à la transition vitreuse, nous pouvons utiliser la DSC pour mesurer la température de transition vitreuse d'un polymère. Comme le changement ne se produit pas instantanément, mais a lieu sur une plage de températures donc nous utilisons la méthode bien connue des tangentes pour déterminer la T_g , La figure III.16 illustre les différentes grandeurs caractérisant la transition vitreuse.

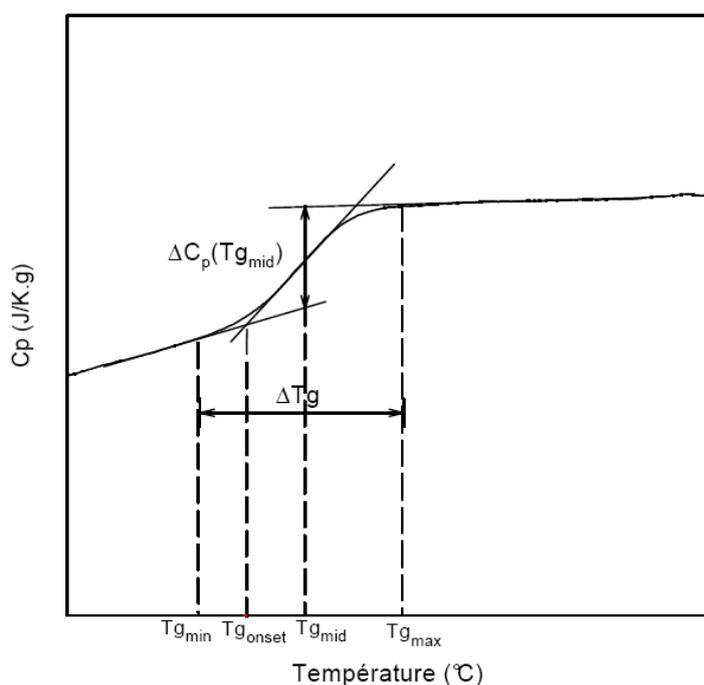


Figure III.16. Détermination des différentes grandeurs caractérisant la transition vitreuse.

Les températures caractéristiques des transitions du matériau sont déterminées par les abscisses des différents accidents thermiques représentés sur la figure III.16.

La transition vitreuse est alors caractérisée par :

- *un saut de capacité thermique massique $\Delta C_p(T_g \text{ mid}) = C_p \text{ liquide} - C_p \text{ verre}$ (en J/K.g) entre l'état vitreux et l'état liquide surfondu.*
- *un domaine de transition vitreuse thermique $\Delta T_g = T_g \text{ max} - T_g \text{ min}$.*
- *$T_g \text{ max}$ est la température à laquelle on peut considérer que le matériau a atteint son état métastable.*
- *différentes températures de transition vitreuse thermique telles que $T_g \text{ onset}$ comme la température correspondant au début de l'évolution structurale du système de son état iso configurationnel figé vers un équilibre métastable. Ou $T_g \text{ mid}$ comme le point d'inflexion de la courbe.*

Pour des polymères semi-cristallins, le changement de C_p accompagnant la transition vitreuse devient quasi indétectable lorsque le taux de cristallinité devient trop élevé.

III.1.2.2.3. L'enthalpie de cristallisation ΔH_C

Au-dessus de la transition vitreuse, les polymères sont très mobiles. Ils s'agitent et se tortillent. Quand les polymères atteignent la bonne température, qui leur permet de gagner de l'énergie suffisante pour entrer dans des arrangements très ordonnés que nous appelons des cristaux. Ce phénomène est aussi appelé la cristallisation froide.

Quand les polymères se transforment en ces arrangements cristallins, ils expulsent de la chaleur, que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer.

L'enthalpie de cristallisation depuis l'état vitreux ΔH_C est caractérisée par un pic exothermique. La présence de ce pic nous indique que le polymère peut cristalliser. L'absence du pic de recristallisation indique que l'échantillon a un taux de cristallisation élevé. Si on analyse un polymère 100% amorphe, comme le polystyrène atactique, nous n'obtiendrons pas le pic de cristallisation sur la courbe, parce que de tels matériaux ne cristallisent pas.

L'énergie mise en jeu lors de la cristallisation est calculée en intégrant l'aire sous le pic correspondant. D'où l'expression suivante :

$$\Delta H_C = H_f - H_i = \int_i^f \left(\frac{\Delta T}{t} \right) C_p(T) dT \quad (\text{III. 16})$$

Où f et i sont respectivement l'état final et l'état initial.

III.1.2.2.4. L'enthalpie de fusion ΔH_f

La fusion des parties cristallines due à l'évolution de la capacité thermique du matériau $C_p(T)$, est caractérisée par l'apparition d'un pic endothermique. L'expression ci-après définit l'enthalpie échangée au cours de la fusion.

$$\Delta H_C = H_f - H_i = \int_i^f \left(\frac{\Delta T}{t} \right) C_p(T) dT \quad (\text{III. 17})$$

Où f et i sont respectivement l'état final (liquide) et l'état initial (solide).

La figure III.17 donne un résumé sur les différents accidents thermique observés par cette technique de mesure thermique. Ce thermo gramme permet donc de déterminer les températures caractéristiques du matériau ainsi que les enthalpies de cristallisation et de fusion en calculant l'aire des différents pics de fusion et de cristallisation.

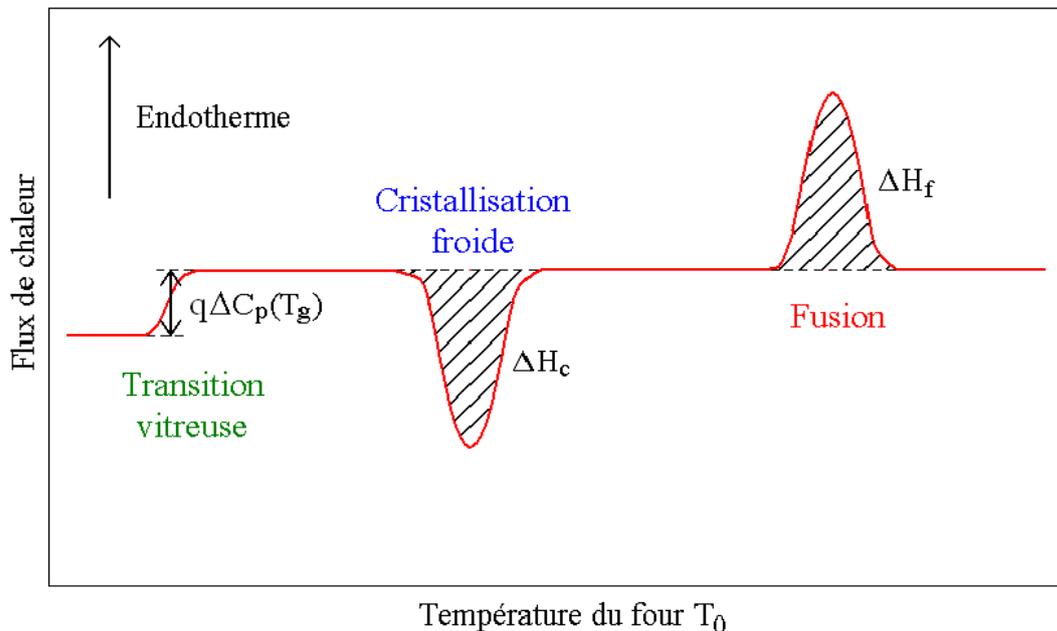


Figure III.17. Courbe DSC type d'un polymère cristallisable préalablement trempé avec $\Delta C_p(T_g)$ le saut de chaleur spécifique à la température de transition vitreuse T_g , q la vitesse de chauffage, ΔH_c l'enthalpie de cristallisation et ΔH_f l'enthalpie de fusion.

III.1.2.2.5. La fraction de la phase amorphe

La fraction de la phase amorphe est calculée à partir de la différence de capacité thermique (ΔC_p) au cours de la transition vitreuse du polymère semi-cristallin.

L'équation (III.18) détermine la fraction de la phase amorphe dans le polymère semi-cristallin.

$$X_a = \frac{\Delta C_p}{(\Delta C_p)_a} \quad (\text{III. 18})$$

Où

$(\Delta C_p)_a$ est la variation de la capacité thermique du matériau purement amorphe [109]. La valeur de $(\Delta C_p)_a$ de PET et PLA utilisée dans ce calcul est déterminée expérimentalement à travers un essai conduit sur des matériaux amorphes (0,396 J/g.°C et 0,564 J/g.°C respectivement) [110].

III.1.2.2.6. Le taux de cristallinité

Le taux de cristallinité (X_c) est déterminé par la mesure de l'enthalpie de cristallisation (ΔH_c) et de l'enthalpie de fusion (ΔH_f) de l'échantillon. L'enthalpie de fusion de l'échantillon purement cristallin appelée aussi la chaleur spécifique de fonte doit être connue. La valeur de l'enthalpie spécifique de fonte ($(\Delta H_f)_{c=1}$) de PET et PLA est de 117 J/g [111] et 93,7 J/g respectivement [112]. Le taux de cristallinité est calculé par [110].

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{(\Delta H_f)_{c=1}} \quad (\text{III. 19})$$

La variation de la fraction de la phase amorphe (X_a) en fonction du taux de cristallinité (X_c) est tracée suivant la droite :

$$X_a + X_c = 1 \quad (\text{III. 20})$$

L'écartement de la courbe de cette droite est interprété par l'apparition d'une troisième phase appelée phase amorphe confinée ; cette phase est créée par le confinement de la phase amorphe par le processus de cristallisation.

La figure III.18 montre la différence entre le thermo gramme d'un polymère amorphe et d'un polymère présentant un taux de cristallisation comme le PET [110].

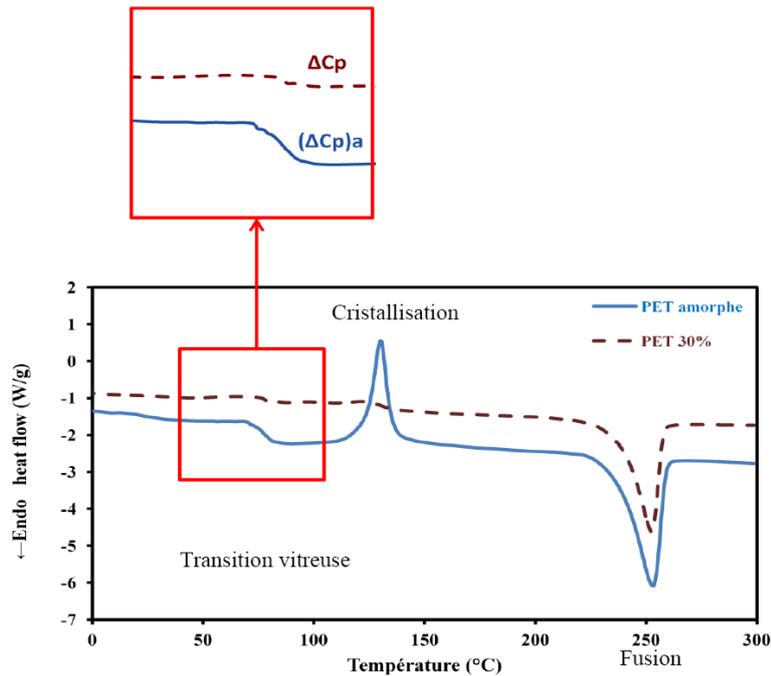


Figure III.18. Courbe de DSC d'un PET amorphe et d'un PET semi-cristallin.

Pour nos expérimentations, nous avons utilisé un calorimètre à flux de chaleur de Thermal Analysis Instruments DSC Q100 équipé d'un système de refroidissement RCS. La figure III.19 montre ce type de calorimètre.

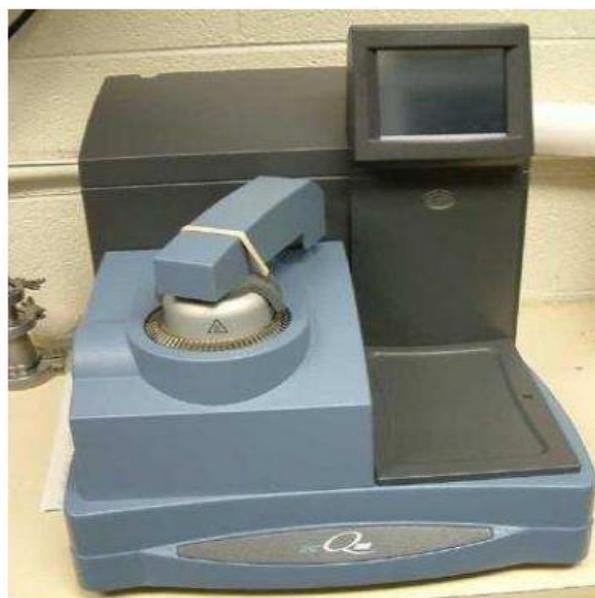


Figure III.19. Thermo gramme T.A Q100.

Les capsules contenant l'échantillon et la référence sont en aluminium. Elles sont déposées sur des plates-formes surélevées formées dans le porte-échantillon thermoélectrique de Constantan, qui sert au transfert de la chaleur du four.

III.1.3. La méthode des Courants de Décharges Thermo Stimulés (CDTS)

La méthode des courants thermiquement stimulés permet de répondre à la question suivante :

Un isolant ayant subi certain traitement présente-t-il une polarisation permanente ?

Dans l'affirmative, on doit observer un courant électrique qui circule si l'on détruit cette polarisation en maintenant l'échantillon en court circuit et en chauffant ce dernier de façon que l'agitation thermique ainsi produite libère les espèces responsables de la polarisation. Dans le cas contraire aucun courant n'est observé, puisqu'il n'y a pas de champ électrique dans le matériau [113].

III.1.3.1. Domaine d'application de la méthode des courant thermo stimulé

La technique des courant thermo stimulés (CDTS), élaborée en 1964 par Bucci et al [114][95] , est une technique d'analyse thermique initialement conçue pour caractériser les défauts ponctuels dans les cristaux d'halogénure alcalins. Par la suite cette méthode expérimentale a été adoptée pour l'étude de divers matériaux, tel que par exemple les liquides polaires, les polymères amorphes ou semi- cristallin, les polymères biologiques et les molécules de faible masse.

La technique des courants thermo stimulés est sensible aux changements d'orientation des dipôles présents dans le matériau, consécutif à l'application d'un stimulus électrique approprié. Son intérêt majeur est sa faible fréquence équivalente comprise entre 10^{-4} et 10^{-2} Hz, qui permet une meilleure résolution des modes de relaxation superposés [99].

Par conséquent deux processus sont donc rencontrés ; celui dû à la désorientation des dipôles permanents et celui dû à la libération des charges piégées qui peuvent être des charges intrinsèques ou injectées au niveau des électrodes lors de l'application d'un champ extérieur. Les pics de courant dus à la relaxation dipolaire apparaissent généralement à des températures plus basses que ceux dus au dépiégeage des charges qui demandent une grande énergie

d'activation. La technique des CDTS permet donc d'observer par activation thermique tous les phénomènes de relaxation des charges et/ou des dipôles (permanents ou induits).

III.1.3.2. Phénoménologie des courants thermiquement stimulés

La manière de procéder à cette méthode consiste à suivre les étapes suivantes :

➤ *La polarisation de l'échantillon [115].*

Lorsqu'un diélectrique se trouve soumis à une tension élevée et à une température supérieure à la température ambiante (ce qui est le cas de l'isolation d'un câble en service) ce dernier se polarise et un courant de charge y circule. Ce courant comprend :

1) *Un courant de polarisation décroissant enregistré durant l'application de la tension et s'annule au bout d'un certain temps. Il correspond, en général, à une orientation de dipôles et à un mouvement limité de porteurs de charges internes et éventuellement externes, qui s'immobilisent au voisinage des interfaces ou se fixent dans les pièges.*

2) *Un courant de conduction permanent dû aux déplacements des porteurs de charges contenus ou injectés dans le matériau. Lorsque l'équilibre est atteint un courant de conduction stable s'établi.*

Au cours de la polarisation, le mouvement des hétéros charges fait apparaître sur les électrodes des charges de compensation ; le champ croit dans l'interface électrodes diélectriques jusqu'à ce que, un transfert de charges se produit ; dans ce cas le champ se limite à la valeur qui provoque l'apparition des homos charges.

➤ *L'immobilisation des charges*

Lorsque le courant de conduction est établi, on passe à l'abaissement de la température qui a pour effet de " geler " les charges par l'augmentation de la profondeur des pièges et des temps de relaxation et par diminution des mobilités.

➤ *La suppression de la tension de l'alimentation*

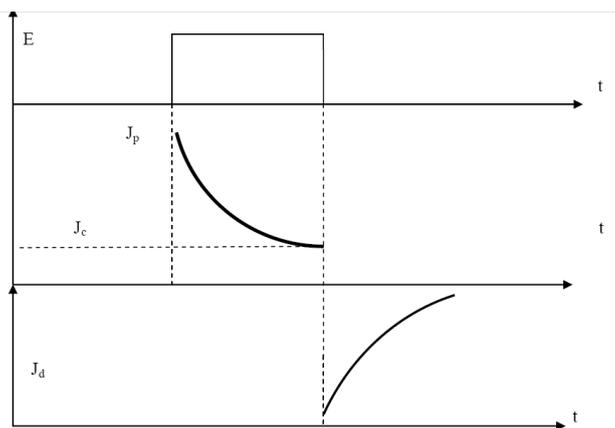
Après la suppression de la tension il est probable qu'une certaine partie des homos charges (charges injectées par les électrodes) disparaissent très rapidement, les charges persistantes sont par contre conservées assez longtemps.

➤ *Court-circuitage des électrodes*

Le courant de dépolarisation est obtenu en mettant en court circuit, à travers un appareil de mesure du courant, les électrodes d'un diélectrique polarisé et en élevant progressivement la température. L'agitation thermique libère les charges et les dipôles qui se déplacent pour retourner à leur position d'équilibre sous l'effet de leurs propres champs et de celui créé par les charges induites sur les électrodes. Il en résulte dans le circuit de mesure un courant qui présente un ou plusieurs pics correspondants aux différentes relaxations.

Ce courant s'annule lorsque la température est assez élevée et que toutes les charges ont été libérées. Ce sont en général les hétéro charges d'origine dipolaire qui relaxent les premiers car ils ont les temps de relaxation les plus courts. Elles correspondent aux pics de courant aux basses températures. Ensuite ce sont les impuretés dissociées et les charges injectées qui migrent, donnant lieu à des pics aux températures les plus élevées [113].

Le phénomène de polarisation et de dépolarisation est illustré par la figure III.20.



La figure III.20. Réponse en courant d'un polymère à un échelon de tension.

III.1.3.3. Principe de la méthode

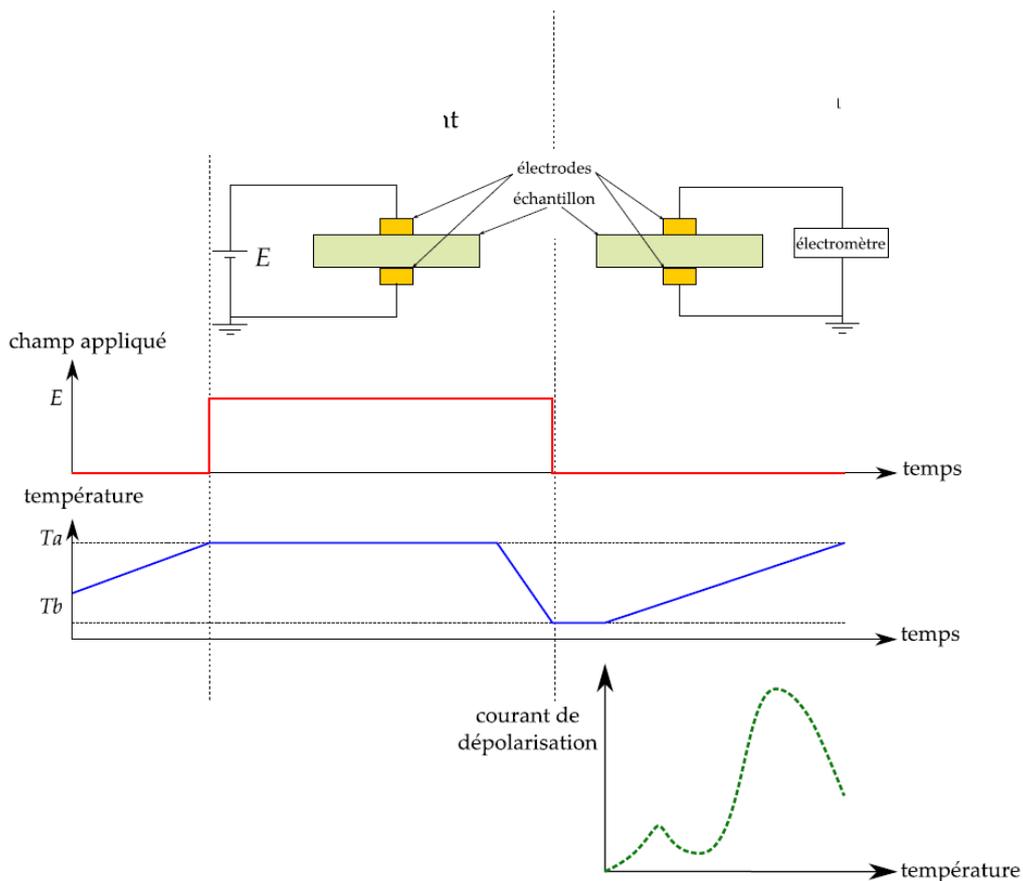
La méthode des courants thermiquement stimulé consiste à enregistrer le courant de dépolarisation d'un échantillon, préalablement polarisé sous une tension continue, au cours d'une montée linéaire en température.

Pour cela l'échantillon est placé entre deux électrodes, placé à l'intérieure d'une enceinte hermétiquement close, pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère, dont l'atmosphère inerte est contrôlée après un pompage préalable sous vide de 10^{-5} torr. A une température T_p dite, température de polarisation, l'échantillon est soumis à un champ électrique statique E_p pendant un intervalle de temps Δt_p , suffisamment long pour permettre l'orientation, suivant le champ appliqué de dipôles mobiles et ainsi atteindre la polarisation

d'équilibre à cette température . Cet intervalle doit être supérieur au temps de relaxation des unités polarisées.

Après cet intervalle du temps le courant de polarisation peut être considéré comme nul, autrement dit, la polarisation de l'échantillon atteint sa valeur de saturation P_0 .

Lorsque la polarisation atteint la saturation, on passe au refroidissement rapide à la température de l'azote liquide du système en présence du champ électrique jusqu'à la température T_0 , à laquelle la mobilité des dipôles est très réduite. La polarisation des dipôles est alors figée. Ensuite on supprime le champ électrique et l'échantillon est court-circuité pendant deux minutes afin d'évacuer les charges libres de surface et de stabiliser la température de l'échantillon. Une augmentation linéaire de la température de l'échantillon, après avoir court-circuité les électrodes sur un électromètre, induit la relaxation progressive et séquentielle des entités précédemment orientées. Les différentes étapes sont représentées sur la figure ci- dessous :



La figure III.21.Principe de la méthode de courant thermo stimulé.

Ce spectre est nommé « spectre complexe » Ce dernier correspondant à la température de polarisation T_p présente un ou plusieurs pics. Chacun de ses pics est caractéristiques d'un mode de relaxation particulier repéré par sa position en température maximale T_{max} , son intensité I_{max} et par sa largeur à mi-hauteur.

Il est indispensable d'avoir une régulation en température la plus précise possible car la qualité des mesures en dépend directement : le courant enregistré est proportionnel à la vitesse de variation en température et donc des fluctuations de celle-ci peuvent entrainer des artefacts dans les spectres. [116].

La Figure III. 21 montre les variations de ce courant de dépolarisation en fonction de la température dans le cas d'un spectre complexe. La présence de plusieurs pics sur ce spectre est claire. Chaque pic de courant est attribué à un mécanisme de relaxation moléculaire particulier. Le pic de faible intensité apparaissant à basse température est représentatif des relaxations secondaires γ et β . A plus haute température apparait le pic de plus forte intensité, c'est celui correspondant à la relaxation principale α , elle-même caractéristique de la transition vitreuse. Apparaissant à une température supérieure à celle du pic de relaxation principale de la transition vitreuse, le pic ρ est généralement attribué aux charges d'espace qui s'accumulent aux interfaces électrodes/échantillon [104].

III.1.3.4. La théorie des courants thermiquement stimulé

Comme nous l'avons dit précédemment la polarisation à une basse fréquence est caractérisée par une polarisation dipolaire et la polarisation est due à la charge d'espace. Le courant mesuré est le courant de dépolarisation dû au retour de ces charges à leurs positions d'équilibre, il est défini par Bucci et al par l'expression suivante :

$$J(T) = A \exp \left[-\frac{E_a}{kT} - \frac{b}{v\tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E_a}{kT'} \right) dT' \right] \quad (\text{III. 21})$$

E_a est l'énergie d'activation, k est la constante de Boltzmann, b est une constante, v est la vitesse de chauffage (degrés/min) et τ_0 est le temps de relaxation à T_0 . A est un facteur pré-exponentiel constant qui a pour expression :

$$A = \frac{Nm}{\tau_0}$$

Dans le cas où le courant est dû à une désorientation dipolaire ($b=1$), N est la densité volumique des dipôles, N est la densité volumique de dipôles, $m=q\delta$ est le moment dipolaire, et δ est la profondeur de pénétration des charges dans l'isolant depuis sa surface.

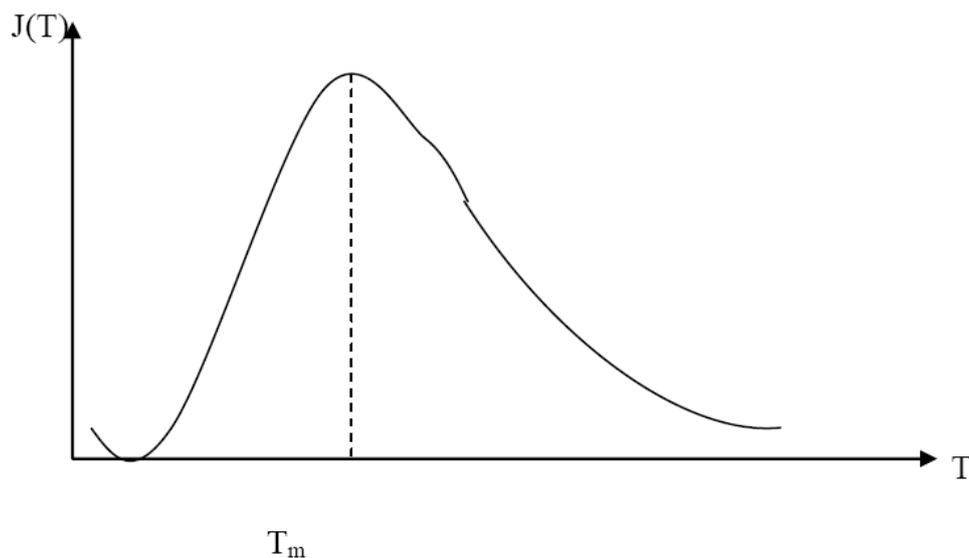
$$A = \frac{\mu e^2 \delta^2 n_{t_0}^2 \tau}{2 \varepsilon D \tau_0}$$

Dans le cas où le courant est dû au dépiégeage de charges ($b = 2$).

Avec :

- ✓ μ : masse volumique de l'isolant,
- ✓ e : la charge élémentaire,
- ✓ D : épaisseur de l'échantillon,
- ✓ ε : permittivité diélectrique du matériau,
- ✓ N_{t_0} : valeur initiale du nombre de pièges occupés par unité de volume,
- ✓ τ : durée de vie d'un électron libre.

Cette expression se compose du produit de deux exponentielles. Le tracé de cette courbe est à peu près celle de la figure III.22. Il apparait clairement qu'elle présente une dissymétrie et une largeur à mi-hauteur s'écartant clairement de celle d'un processus de relaxation de Debye, donc d'un temps de relaxation unique.



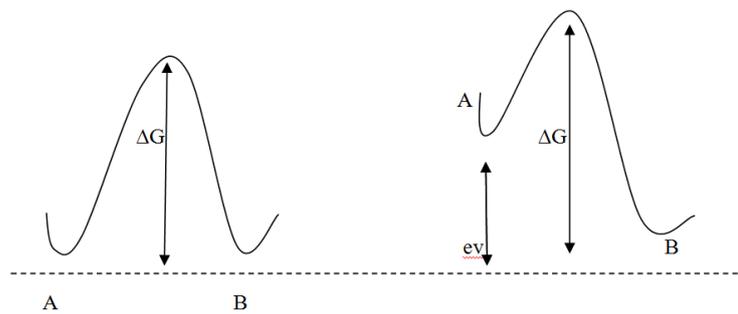
La figure III.22. Courant de dépolarisation en fonction de la température.

III.1.3.5. Expression du temps de relaxation

La spectroscopie CDTS nous permet d'en extraire un paramètre d'une importance capitale, le temps de relaxation τ . Depuis l'élaboration de la spectroscopie CDTS, plusieurs approches en étaient établies pour sa détermination. Nous citons :

III.1.3.5.1. La théorie des barrières de potentiel

Cette méthode est basée sur le modèle à double puits de potentiel séparé par une énergie libre ΔG . La figure III.23 représente un dipôle ayant deux positions d'équilibre A et B séparées par une barrière de potentielle $\Delta G \gg K.T$. Avec $K.T$ est l'énergie de Boltzmann.



La figure III.23(a) $E=0$. La figure III.23(b) $E \neq 0$.

En absence de champ appliqué, on suppose avoir le même potentiel en A et B et une oscillation, de l'une à l'autre de ces positions avec une énergie de l'ordre de celle de Boltzmann $K.T$ (agitation thermique). A un certain moment, une fluctuation, comme une succession de chocs favorables énergétiquement pouvant communiquer une énergie suffisante à la particule, pour lui faire occuper l'autre position. Après franchissement de la barrière en moyenne dans le temps et à l'équilibre thermique, elle est aussi longtemps en A qu'en B et la probabilité de la trouver en A ou en B est de $1/2$ [118].

D'après la statistique de Boltzmann, la probabilité de transiter d'une position de B vers A est [117] :

$$P_{BA} = P_0 \exp\left(\frac{-\Delta G}{k.T}\right) \quad (\text{III. 22})$$

Avec

P_0 la probabilité de passage sous l'action de l'agitation thermique sans barrière de potentiel.

Ce cas est schématisé dans la figure III.23 (a) qui représente un dipôle possédant deux positions d'équilibre séparées par une barrière de potentiel $\Delta G \gg KT$.

Pour la figure III.23 (b), un champ électrique E est appliqué, par conséquent le potentiel en A augmente d' eV . Il y a donc, une grande probabilité de trouver la particule dans le voisinage de B . Cette probabilité est définie par la formule suivante [117] :

$$P_{AB} = P_0 \exp[-(\Delta G - eV/K.T)] \quad (\text{III. 23})$$

En supposant que : $eV \ll KT$ alors :

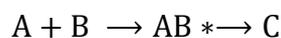
$$P_{AB} \approx P_0 \exp(-\Delta G/KT) [1 + eV/KT] \quad (\text{III. 24})$$

Le temps de relaxation est défini pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse T_g , sous la forme suivante :

$$\tau(T) = \frac{1}{2P_{BA}} = \frac{1}{P_0^{-1}} \exp(\Delta G/KT) \quad (\text{III. 25})$$

III.1.3.5.2. Théorie d'Eyring [119]

Dans cette théorie, appliquée pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse T_g , Eyring envisage la rotation des dipôles comme une réaction chimique complexée produisant en plusieurs étapes. Ces dernières donnent naissance à des intermédiaires réactionnels, composés très réactifs ; on les appelle également centres actifs. Le mécanisme réactionnel est la succession des processus élémentaires, ou actes élémentaires, qui conduisent à la formation des intermédiaires réactionnels AB^* , puis des produits. Ce complexe activé, d'énergie plus importante que celui de la réaction simple des réactifs ($A+B$) et du produit C , est une étape indispensable à la réaction donnant C à partir des réactif A et B .



Pour appliquer ce modèle chimique à la rotation des dipôles. Il faut interpréter les deux produits ($A+B$) et C comme deux orientations du dipôle différentes à l'équilibre et l'état activé AB^* comme l'état dans lequel le dipôle a l'énergie suffisante pour passer d'une position à une autre, à travers une barrière de potentiel.

Par le calcul de la fréquence ou nombre de saut par seconde où le dipôle a l'énergie suffisante pour franchir une barrière de potentiel et passer d'une position d'équilibre à une autre, Eyring obtient :

$$\tau(T) = \frac{h}{KT} \exp\left(\frac{\Delta G}{KT}\right) \quad (\text{III. 26})$$

Où : ΔG est la différence entre l'enthalpie libre des états activés et non activés qui s'exprime en fonction de ΔH l'enthalpie d'activation et ΔS l'entropie d'activation par :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III. 27})$$

$$\Delta H = P \cdot \Delta V + \Delta E \quad (\text{III. 28})$$

Avec :

ΔV : Volume d'activation.

ΔE : Énergie d'activation.

h : est la constant de Plank.

k : constante de Boltzmann.

En remplaçant ΔG par son expression dans l'équation(III.26)le temps de relaxation se met sous la forme suivante :

$$\tau(T) = \frac{h}{KT} \exp\left(-\frac{\Delta S}{K}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{KT}\right) \quad (\text{III. 29})$$

Et sous la forme Arrhenius :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{KT}\right) \quad (\text{III. 30})$$

Par identification des relations (III. 29)et (III. 30)

$$\tau_0 = \frac{h}{KT} \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \quad (\text{III. 31})$$

De cette expression, on déduit l'entropie d'activation ainsi que la variation ΔS du nombre de sites accessibles aux entités mobiles par l'équation de Boltzmann suivante [120] :

$$\Delta S = K \log \Delta w \quad (\text{III. 32})$$

III.1.3.5.3. Le temps de relaxation de type Williams, Landel et Ferry [99].

Le comportement du polymère à la température supérieure à la température de transition, est étudié théoriquement selon deux approches :

- *La première, introduite par Cohen et Turnbull [106], est fondée sur le concept du volume libre.*
- *La deuxième est celle proposée par Adam et Gibbs [107], ces auteurs tiennent compte des considérations thermodynamiques (fluctuation d'entropie).*

Dans leur théorie W.L.F ont fait intervenir la notion de volume libre et du facteur de déplacement.

Cohen et Tumbull ont supposé que le mouvement moléculaire nécessite la présence d'espace vide, dans leur proche voisinage, de taille supérieure à une certaine valeur critique. Ces espaces vides définissent un volume libre autour de la molécule et doivent être redistribués sans apport d'énergie pour induire le transport moléculaire.

Les molécules composant le matériau sont considérées enfermées dans des cages formées par leurs proches voisines. Le volume d'une cage V_0 comprend le volume V_m réellement occupé par la molécule enfermée et le volume en excès ΔV . Soient R_0 le rayon de la cage et R_m le rayon moyen de V_m . Cohen et Tumbull supposent alors que si $R_m \approx R_0$, la redistribution du volume en excès sur l'ensemble du matériau demande une grande énergie. Par contre si $R_m \ll R_0$, cette redistribution peut s'effectuer sans apport d'énergie. Le volume libre V_f est alors défini comme le volume en excès qui peut être redistribué sans apport d'énergie.

$$\Delta V = V_0 - V_m = V_f + V_a \quad (\text{III. 33})$$

Où V_a est la valeur du volume en excès qui nécessite un apport d'énergie pour sa redistribution. Ainsi Cohen et Tumbull distinguent deux régimes :

1. Aux basses températures, à cause de la densification du matériau, $R_m \approx R_0$, la dilatation thermique provient de l'anharmonicité du mouvement de vibration des molécules. Le volume ajouté dans la dilatation tend à se distribuer uniformément sur l'ensemble des cages.

Ainsi

$$\Delta V = V_a \text{ et } V_f = 0$$

2. A hautes températures, la densification du matériau diminuant, R_0 augmente et devient nettement supérieur à R_m , le volume ajouté augmente la taille des cages de sorte que $\Delta V > V_a$, il ya alors création de volume libre distribué sans apport d'énergie, qui permet le mouvement des molécules.

Ainsi

$$\Delta V = V_a + V_f \text{ et } V_f \neq 0$$

T_∞ est désigné comme étant la température de changement de régime est appelée température critique en dessous de laquelle la mobilité moléculaire est figée.

En se basant sur cette hypothèse Cohen et Turnbull [121] définissent la fraction de volume libre f , en fonction de la température, comme suit :

$$f \equiv \frac{V_f}{V_m} = 0 \quad \text{pour } T < T_\infty$$

Et

$$f \equiv \frac{V_f}{V_m} = \alpha_f (T - T_\infty) \text{ pour } T > T_\infty$$

Où

α_f Est le coefficient de dilatation thermique de la fraction de volume libre.

Le facteur de déplacement a_T qui est lié à la mobilité des molécules ou à la viscosité du milieu, interprète le degré de viscosité du milieu à une température T par rapport à la température de transition vitreuse T_g [117].

$$\ln a_T = \ln \frac{\eta_T}{\eta_g} \quad (\text{III. 34})$$

Les processus des temps de relaxation obéissent à la loi empirique W.L.F, pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse, s'exprime par :

$$\tau(T) = \tau_g \exp\left(\frac{-C_1^g(T - T_g)}{C_2^g + (T - T_g)}\right) \quad (\text{III. 35})$$

C_1^g et C_2^g sont appelés constantes universelles de WLF qui prennent les valeurs suivantes [29] :

$$C_2^g = 51,6 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad C_1^g = 17,44 \text{ } ^\circ\text{C}$$

τ_g Temps de relaxation à la température de transition vitreuse.

III.1.3.5.4. Le temps de relaxation d'Adam et Gibbs [122]

Dans cette théorie Adam et Gibbs supposent que les systèmes ne sont pas homogènes donc peuvent être décomposés en sous-systèmes de la dimension de régions se réarrangeant de manière coopérative. D'après cette théorie le sous-système soumis à une fluctuation suffisante en enthalpie peut se réarranger en une autre configuration indépendamment des domaines voisins. Le nombre de motifs z qui constituent ces sous-systèmes se réarrangeant coopérativement est supposé croissant quand la température diminue.

L'expression du temps de relaxation en fonction de la température peut alors s'écrire :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{N_A s_c^* \Delta\mu T_0}{T_g \Delta C_p(T_g) K_B (T - T_0)}\right] \quad (\text{III. 36})$$

Avec

$\Delta\mu$: est l'énergie d'activation élémentaire indépendante du nombre de motifs z qui se réarrangent.

N_A : est le nombre d'Avogadro.

s_c^* : L'entropie de configuration du nombre minimal de motifs capables de se réarranger.

ΔC_p : est la différence entre des chaleurs spécifiques isobares du liquide et du verre.

T_0 : est la température à laquelle l'entropie de configuration macroscopique par mole de monomères est nulle.

III.1.3.6. Méthode de calcul des caractéristiques

Plusieurs méthodes sont utilisées pour l'exploitation d'un pic du courant de dépolarisation.

III.1.3.6.1. Méthodes d'intégration partielle des pics

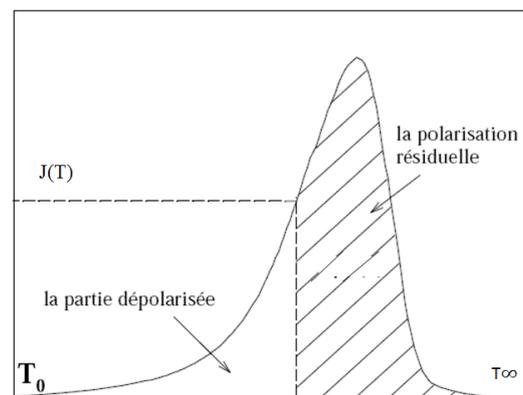
Cette méthode est proposée par Bucci et al [114], elle permet le calcul du temps de relaxation τ en faisant le rapport entre la surface sous la courbe de dépolarisation entre T et T_∞ (polarisation résiduelle) et la densité du courant de dépolarisation $j(T)$ à T . l'égalité est suivante :

$$\tau(T) = \frac{\int_T^{T_\infty} J(T) dT}{J(T)} \quad (\text{III.37})$$

La valeur de $\tau(T)$ est calculée en suivant les étapes suivantes :

1. Calcul de l'intégrale par intégration graphique du pic ou par la mesure de l'aire comprise entre la courbe de thermo courant et l'axe de température.
2. La valeur de $J(T)$ est déduite directement du spectre pour chaque valeur de la température.

La figure III.24 ci-dessous illustre ce calcul



La figure III.24. Calcul du temps de relaxation.

En portant $\tau(T)$ en coordonnées semi logarithmiques en fonction $1/T$ de ce qui conduit à la détermination de la dépendance en température du temps de relaxation selon que $T < T_g$ et $T > T_g$ et par conséquent on déduit l'énergie d'activation ΔE et l'ordonnée à l'origine donne le facteur pré-exponentiel τ_0 .

III.1.3.6.2. Méthodes de J. van Turnhout

Pour calculer l'énergie d'activation ΔE , J. van Turnhout s'est basé sur la formule empirique approximative suivante [117] :

$$\Delta E \approx \frac{2,47 \cdot K_B \cdot T_M^2}{T_2 - T_1} \quad (\text{III. 38})$$

Où

T_1 et T_2 représentent les températures à mi- hauteur du pic.

III.2. Matériau d'étude de notre thèse

Dans ce travail, nous allons évoquer l'étude du polyéthylène téréphtalate PET qui est un polymère et qui fera l'objet de travail de notre thèse.

III.2.1. Le polyéthylène téréphtalate PET [104].

Le Polyéthylène Téréphtalate ou PET est un polymère de synthèse, thermoplastique linéaire, semi-aromatique, à enchaînement para, produit par polycondensation de l'éthylène glycol avec l'acide téréphtalique. Sa structure lui confère certaines caractéristiques physicochimiques, telles que la thermo plasticité, la réversibilité chimique, l'aptitude à cristalliser et une assez bonne stabilité thermique.

Le PET est fortement utilisé dans le domaine de l'emballage (bouteille, films, ...). Il est recyclable, il possède de nombreuses propriétés physico-chimiques parmi lesquelles : sa clarté et sa brillance, sa résistance électrique et aux ultra-violets, sa résistance thermique, la possibilité de le mettre en contact avec des produits alimentaires ...etc.

Ces caractéristiques régissent ses conditions de synthèse et ses applications. Le PET que nous avons utilisé nous a été fourni à l'état amorphe sous la forme d'un film de 0,5 mm par la Société Carolex. Avec une masse molaire moyenne en nombre $\bar{M}_n = 31000 \text{ g.mol}^{-1}$ il se présente sous l'unité structurale présentée sur la figure III.25.

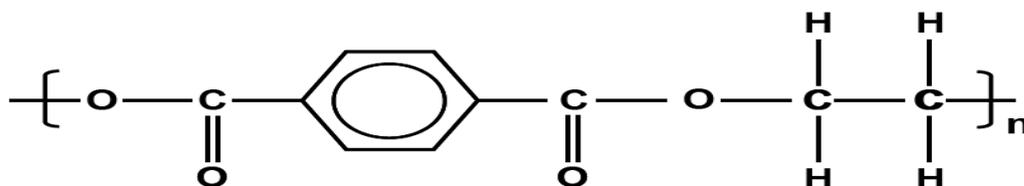


Figure III.25 : Unité structurale du Polyéthylène Téréphtalate PET.

Le PET peut se trouver à l'état amorphe à température ambiante par refroidissement lent depuis l'état fondu. A 20°C, il possède un module d'élasticité de l'ordre de 2000 MPa et une chaleur spécifique C_p de 1,16 J.g⁻¹.K⁻¹. A 110°C elle est de 1,71 J.g⁻¹.K⁻¹.

Les différents paramètres thermiques caractérisant le PET sont regroupés dans le tableau III.

PET	T_g	T_c	T_f	T_f^0	ΔH_f^0
Valeur	75°C	130°C	250°C	280°C	140 \mp 20 J.g ⁻¹

Tableau III.1. Valeurs moyennes des paramètres thermiques du PET.

Où

ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin et T_f^0 la température d'équilibre thermodynamique définie pour un polymère 100% cristallin.

Pour le PET cristallisé thermiquement, la maille cristalline est triclinique et les paramètres de cette maille sont :

$$a = 0.456 \text{ nm} \quad \alpha = 98.5^\circ$$

$$b = 0.594 \text{ nm} \quad \beta = 118^\circ$$

$$c = 1.075 \text{ nm} \quad \gamma = 112^\circ$$

La masse volumique de la phase cristalline du PET est égale à 1,457 g/cm³ tandis que celle de la phase amorphe est de 1,335 g/cm³.

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes et techniques d'analyse et de caractérisation généralement utilisées dans ce domaine d'étude à savoir

- La spectroscopie diélectrique à large bande (BDS)
- L'Analyse Calorimétrique différentielle DSC
- La méthode des Courants de Décharges Thermo Stimules (CDTS)

La seconde partie est dédiée à la description des principales caractéristiques du polyéthylène téréphtalate PET matériau de notre études que nous pouvons résumer comme suit :

- La thermo plasticité,
- La réversibilité chimique,
- L'aptitude à cristalliser
- Une assez bonne stabilité thermique
- Recyclable,
- Sa résistance électrique et aux ultra-violets, sa résistance thermique.

CHAPITRE IV

Chapitre IV

Résultats de la caractérisation thermique et diélectrique dynamique

IV.1. Introduction

Dans l'industrie électrique que ce soit dans les pièces isolantes où une couche mince à base de polymère organique est de plus en plus introduite entre deux couches conductrices et semi-conductrices [128], ou dans les câbles d'énergie moyenne et haute tension, et même dans les structures de guides d'ondes [129]. Les diélectriques organiques sont soumis à des contraintes physiques et thermiques qui dégradent leurs propriétés et donc leurs performances [130] [131][132]. Cette dégradation s'accompagne des phénomènes de relaxation structurale nommés vieillissement physique [133] ou de modification de la structure chimique de la chaîne nommés vieillissement chimique [134] [135].

La caractérisation des diélectriques organiques dégradés est alors nécessaire pour la conception et le dimensionnement des structures isolantes. Aujourd'hui, les recherches portent sur certains diélectriques organiques utilisés ou seront utilisés dans l'industrie électrique en tenant compte des normes bioéthiques actuellement en vigueur. La dégradation considérée ici est liée aux conditions opératoires particulières de l'industrie électrique [136]; elle a été réalisée au Laboratoire Haute Tension (L.T.H.) de l'Université des Sciences et Techniques d'Oran. (U.S.T. Oran) et est induite par un champ électrique élevé dans l'atmosphère ambiante avec une gamme de haute tension échelonnée autour de 12kV.

Parmi les polymères les plus étudiés dans ce domaine figurent les thermoplastiques, les silicones, les poly époxydes et autres polymères thermodurcissables. Nous présentons ici les résultats sur le PET Poly Ethylène Téréphtalate qui a un faible facteur de dissipation 0,002 et une constante diélectrique de $\epsilon_r=3,3$; De plus l'étirement permet d'améliorer sa résistance mécanique et sa stabilité dimensionnelle et d'augmenter ses propriétés haute fréquence [137] [138].

La caractérisation physique et thermique est réalisée par une mise en œuvre d'une technique expérimentale très fine à haute sensibilité et haute précision des mesures telles que le Broadband Dielectric Spectroscopie (BDS) et calorimétrie différentielle à balayage(DSC).

L'équipement utilisé est très efficace ; il permettra l'acquisition de mesures plus fiables qu'auparavant et induira ainsi une amélioration de la caractérisation. L'analyse exploitera les connaissances les plus récentes sur les diélectriques organiques.

L'analyse porte ici sur la comparaison d'un échantillon de PET non dégradé et d'un échantillon de PET irradié pour montrer précisément à la fois la sensibilité, la précision des mesures et les effets d'un champ électrique élevé sur un diélectrique organique. Les transitions de phase, les changements de mode de relaxation, la relaxation moléculaire et la modification de forme et l'effet de piège seront discutés.

IV.2. Le système de dégradation du PET

Pour étudier l'effet du champ électrique sur le PET, nous avons appliqué une tension sur l'échantillon comme le montre la figure. IV.1

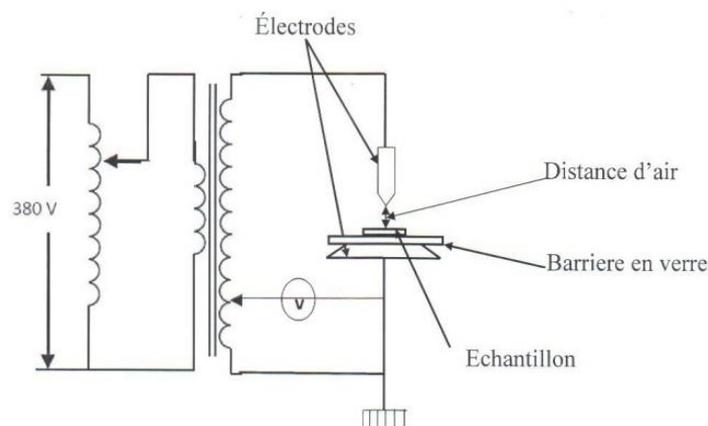


Figure IV.1 ; Dispositif de dégradation expérimental [153].

La décharge électrique est obtenue par le système pointe-plan. L'ensemble est placé dans l'air. Les bornes de l'électrode plate sont arrondies à 3cm de diamètre pour éviter les effets de bord. L'électrode haute tension est un cylindre de 10 mm de diamètre qui se termine par une pointe de 0,5 mm de diamètre de courbure. L'électrode de pointe est connectée à la borne haute tension CA de 0,5 mm de diamètre de courbure. L'électrode pointe est reliée à la borne haute tension alternative du transformateur d'essai, et l'électrode plane à la terre.

Afin de soumettre un échantillon de faible épaisseur à la contrainte électrique, on placera un disque de verre d'épaisseur 5 mm ; ce verre constitue une barrière diélectrique dont le rôle est d'éviter l'arc de la décharge entre les deux électrodes.

Pour ce faire nous avons utilisé un échantillon de film de poly (éthylène téréphtalate) (PET) fourni par la société Carolex et stocké à l'air et à température ambiante.

La forme d'un film est d'épaisseur 130µm, de 20mm de diamètre, de couleur transparente et souple. L'échantillon de PET est placé en série avec une distance d'air de 5 millimètres afin que le canal de décharge se concentre sur l'échantillon. Cet échantillon est ensuite irradié pendant 1 heure par un champ électrique à 12 kV.

IV.3. La technique de caractérisation structurale du PET

La technique adoptée pour la caractérisation structurale du PET est la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC). La DSC est une technique très fine permettant, à partir de ses thermo grammes, de mesurer les températures de transition vitreuse thermique T_g , de cristallisation T_c et de fusion T_f ainsi que de calculer les enthalpies de fusion ΔH_f et de cristallisation ΔH_c avec :

L'enthalpie de fusion est définie par la formule IV.1 ci-dessous :

$$\Delta H_f = H_f - H_i = \int_i^f C_p (T) dT \quad (IV.1)$$

L'enthalpie de cristallisation depuis l'état vitreux ΔH_c (cristallisation froide) est caractérisée par un pic exothermique définie par la formule IV.2.

$$\Delta H_c = H_f - H_i = \int_i^f C_p (T) dT \quad (IV.2)$$

Où f et i sont respectivement l'état final (liquide) et l'état initial (solide) et $C_p(T)$ la capacité thermique du matériau. ΔH_c et ΔH_f sont respectivement les pics exothermique et endothermique.

En exploitant les aires des pics, la DCS permet également de déterminer le pourcentage de la phase cristalline ainsi que celui de la phase amorphe dans le polymère semi-cristallin.

Cette fraction est calculée à partir de la différence de capacité thermique (ΔC_p) au cours de la transition vitreuse du polymère semi-cristallin par la formule ci- dessous :

$$X_a = \frac{\Delta C_p}{(\Delta C_p)_a} \quad (IV.3)$$

Où $(\Delta c_p)_a$ représente la capacité thermique du matériau purement amorphe [154]. La valeur de PET utilisée dans ce calcul est déterminée expérimentalement à travers un essai conduit sur le PET amorphes (0,396 J/g°C).

Et le taux de cristallinité est calculé par la formule ci- dessous :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{(\Delta H_f)_{c=1}} \quad (IV.4)$$

Avec

$(\Delta H_f)_{c=1}$ est pris égal à 117J/g selon [128].

La détermination de ces paramètres servira également à caractériser l'effet du champ électrique sur notre échantillon irradié.

Les tests DSC sont effectués sur un appareil de type Perkin-Elmer Instruments DSC 8000 à l'air avec refroidissement à l'azote liquide. Les échantillons de faible masse (~7mg) sont pesés par une balance de haute précision Mettler Toledo MX5. Les polymères sont chauffés de 0°C à 300°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

IV.4. La technique de caractérisation de la dynamique moléculaire du PET

La méthode BDS devient un outil puissant pour l'analyse de la dynamique moléculaire à courte et à longue distance et le transport de charges dans les polymères [139]. Son principe repose sur l'application d'une tension sinusoïdale à un échantillon situé entre deux électrodes métalliques et l'analyse de l'amplitude et de la phase de la réponse électrique du matériau [140]. Dans notre cas l'analyseur Alpha de Novocontrol couvre une large gamme de fréquence entre 10^{-1} et 2.10^6 Hz et nous nous concentrerons uniquement sur l'analyse basée sur la mesure de la réponse en fréquence, et la réponse en température acquise de façon isotherme.

Pour analyser les courbes de relaxation diélectrique, la fonction complexe de Havriliak-Negami (HN) a été utilisée [141].

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon_{HN}}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}}]^{\beta_{HN}}} \quad (IV.5)$$

Les parties réelle (ε' (ω)) et imaginaire ($\varepsilon''(\omega)$) de la permittivité diélectrique complexe ($\varepsilon^*(\omega)$) sont ajustées par les équations suivantes :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon_{\text{HN}} \times \frac{\cos(\beta_{\text{HN}}\varphi_{\text{HN}})}{\left(1 + 2 \sin\left(\frac{\pi(1-\alpha_{\text{HN}})}{2}\right) (\omega\tau_{\text{HN}})^{\alpha_{\text{HN}}} + (\omega\tau_{\text{HN}})^{2\alpha_{\text{HN}}}\right)^{\beta_{\text{HN}}/2}} \quad (\text{IV. 6})$$

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon_{\text{HN}} \times \frac{\sin(\beta_{\text{HN}}\varphi_{\text{HN}})}{\left(1 + 2 \sin\left(\frac{\pi(1-\alpha_{\text{HN}})}{2}\right) (\omega\tau_{\text{HN}})^{\alpha_{\text{HN}}} + (\omega\tau_{\text{HN}})^{2\alpha_{\text{HN}}}\right)^{\beta_{\text{HN}}/2}} \quad (\text{IV. 7})$$

Avec

$$\varphi_{\text{HN}} = \arctan\left(\frac{(\omega\tau_{\text{HN}})^{\alpha_{\text{HN}}} \cos\left(\frac{\pi(1-\alpha_{\text{HN}})}{2}\right)}{1 + (\omega\tau_{\text{HN}})^{\alpha_{\text{HN}}} \sin\left(\frac{\pi(1-\alpha_{\text{HN}})}{2}\right)}\right) \quad (\text{IV. 8})$$

Où

ω est la pulsation angulaire, $\Delta\varepsilon_{\text{HN}}$ la force de la relaxation, τ_{HN} le temps de relaxation et α_{HN} et β_{HN} le facteur d'élargissement symétrique et asymétrique.

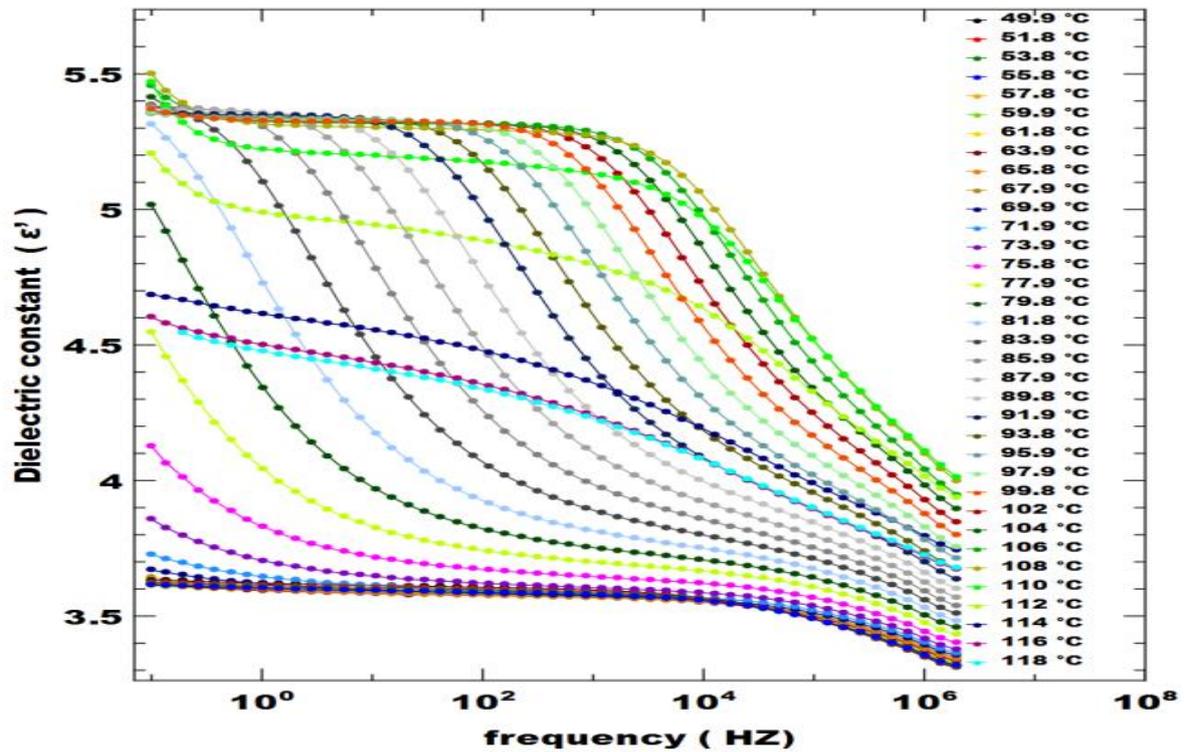
IV.5. Résultats et discussions

IV.5.1. Caractérisation du PET non irradié

Dans cette expérience, nous avons mesuré les paramètres diélectriques, la constante diélectrique ε' et le facteur de perte ε'' dans toute la gamme de fréquences et pour une température comprise entre 49,9°C et 118°C. La figure IV.2 et la figure IV.3 montrent deux pics de relaxation identifiés comme des pics de relaxation principale α et β le pic de relaxation secondaires.

Le pic de relaxation principale α qui apparaît à $T=79.8^\circ\text{C}$ pour $f=0.1\text{Hz}$ et il migre vers les hautes fréquences au fur et à mesure que la température augmente. Ce déplacement s'accompagne d'une diminution de son amplitude de 0,43 à 0,34 entre 108°C et 110°C; le PET est dans son état amorphe [142]. Entre 108°C et 114°C, l'amplitude du pic décroît grossièrement de 0,34 à 0,22 dans une large gamme de fréquences proches de 10^5 Hz. Ceci est attribué au phénomène de cristallisation du PET car la présence des zones cristallines réduit la mobilité des entités responsables de la conduction.[143]

Pour les fréquences plus élevées ($f > 10^3$ Hz) et pour une plage de température de 49,9°C à 73,9°C, on observe le pic de relaxation secondaire β . Ces deux figures montrent que le PET a une stabilité diélectrique jusqu'à la température de 69°C pour les basses fréquences de 0,1Hz jusqu'à 1000Hz, en effet pas de variation pour les paramètres diélectriques, constante diélectrique ϵ' et facteur de perte ϵ'' .



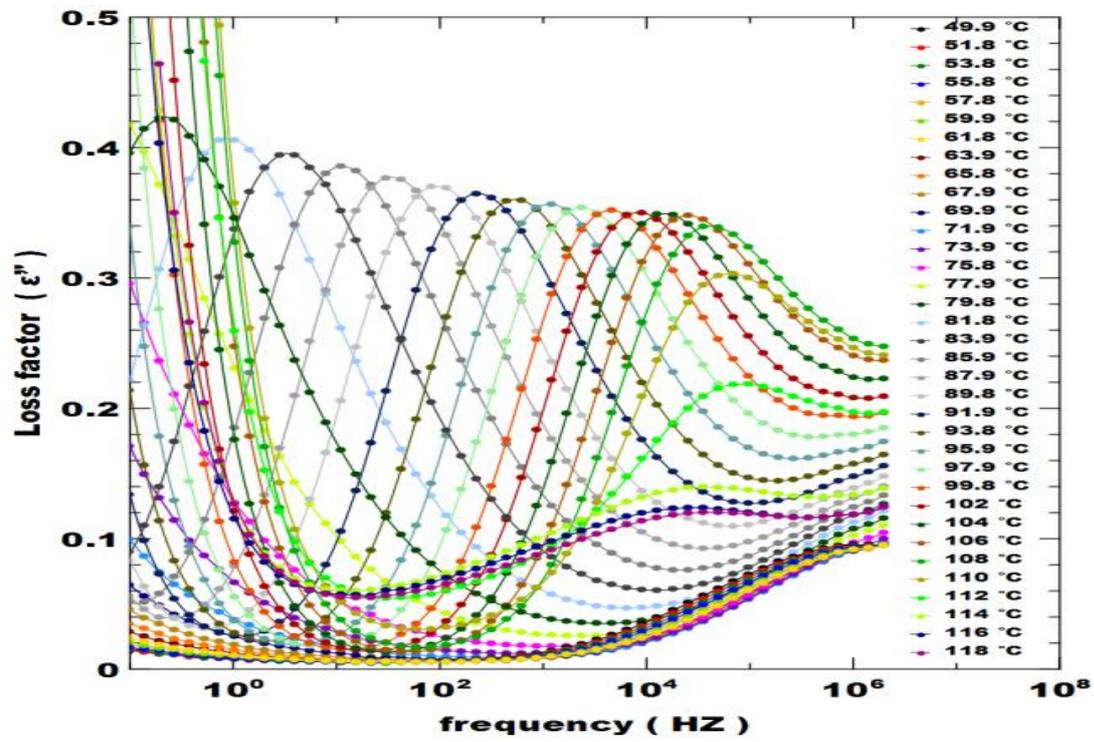


Figure IV.3. Facteur de perte avec fréquence : PET vierge.

La figure IV.4 représente la variation du facteur de perte ϵ'' en fonction de la fréquence. Lorsque la température varie de 49,9°C à 67,9°C, l'intensité diminue avec l'augmentation de la température. Ceci est justifié par la participation des molécules d'eau à la relaxation secondaire [144].

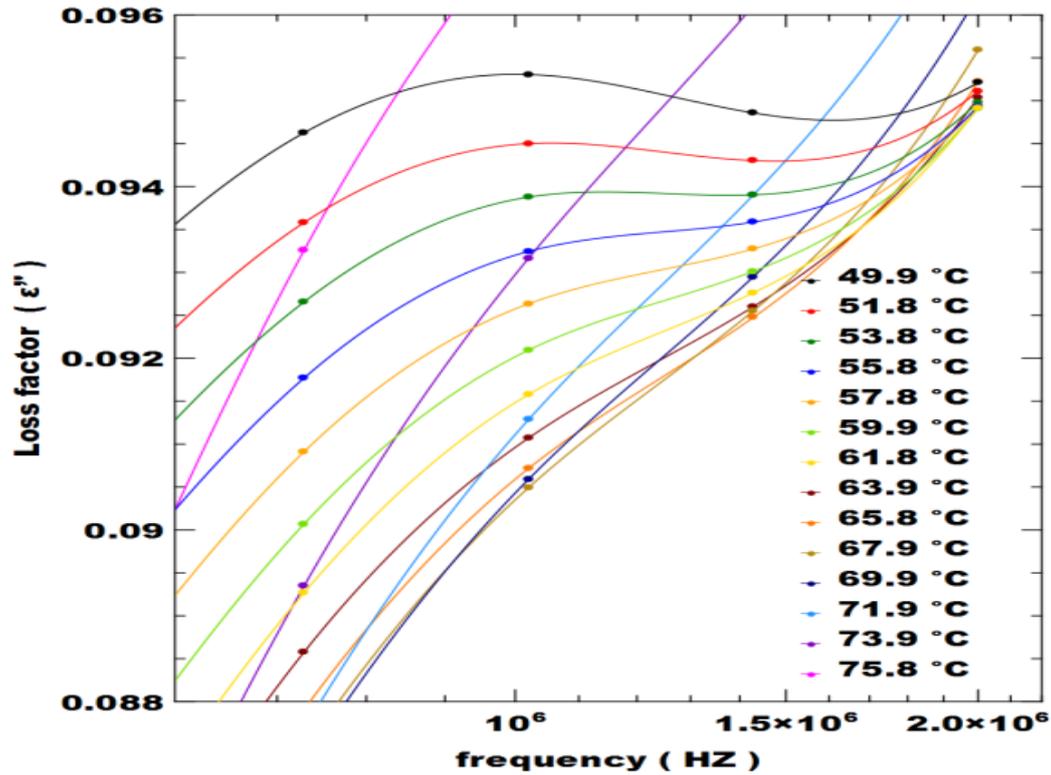


Figure IV. 4. Facteur de perte avec fréquence : la température varie entre 49,9°C et 75,8°C. PET vierge.

Pour les hautes températures (entre 91,9°C et 108°C) et les basses fréquences la figure IV. 5 montre une augmentation du facteur de perte diélectrique. Cette augmentation est due au phénomène de conduction. Les droites de pente -1 sont caractéristiques d'une conduction ohmique.

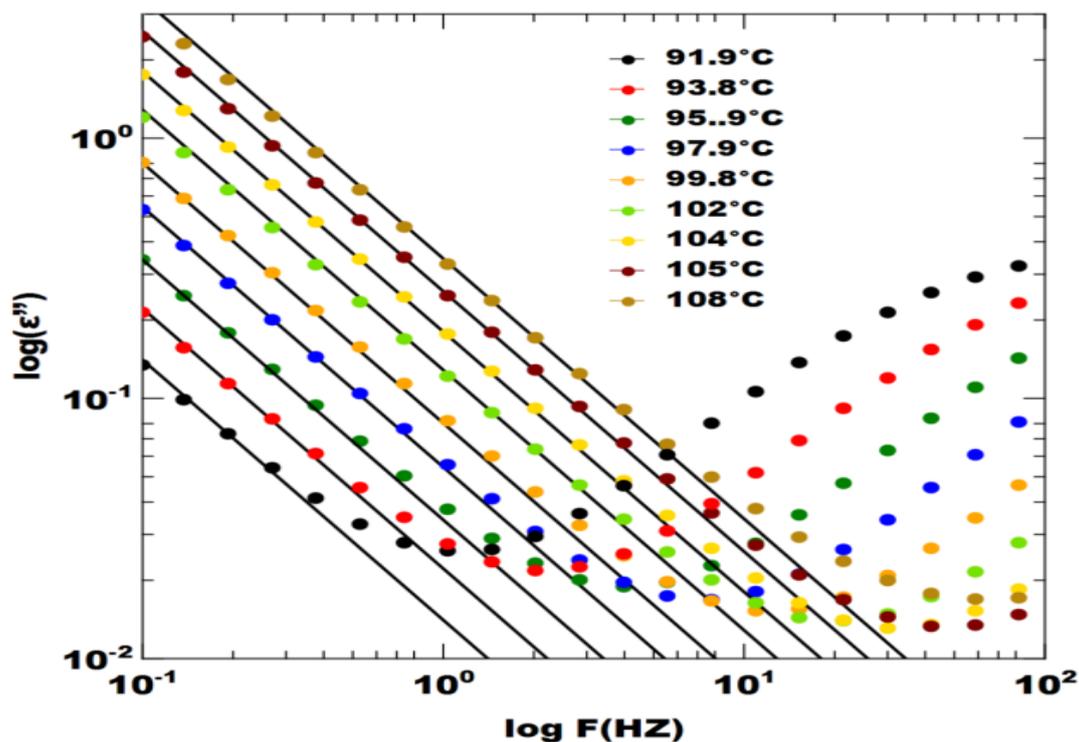


Figure IV.5. Facteur de perte avec fréquence: la température varie entre 91,9°C et 108°C. PET vierge.

Le résultat de l'analyse enthalpique différentielle du film PET dans la plage de température de 0°C à 300°C est illustré à la figure IV.6. Il montre un thermo gramme d'un PET qui a deux points d'inflexion, un dans la zone 1 à une température de 83°C, soit la température de transition vitreuse. A la température de 150°C, il existe un autre point d'inflexion, dans la zone 2, correspondant à la température de recristallisation. L'absence de pic de recristallisation indique que l'échantillon a un taux de cristallisation élevée. Ainsi, l'absence de pic à la transition vitreuse indique que l'échantillon non irradié est dans un état d'équilibre métastable. Un pic endothermique apparaît à la température de 245°C correspondant à la température de fusion des cristaux. Le thermo gramme montre le début de la décomposition à $T = 232^\circ\text{C}$. On conclut que le PET non irradié est presque stable thermiquement jusqu'à 232°C.

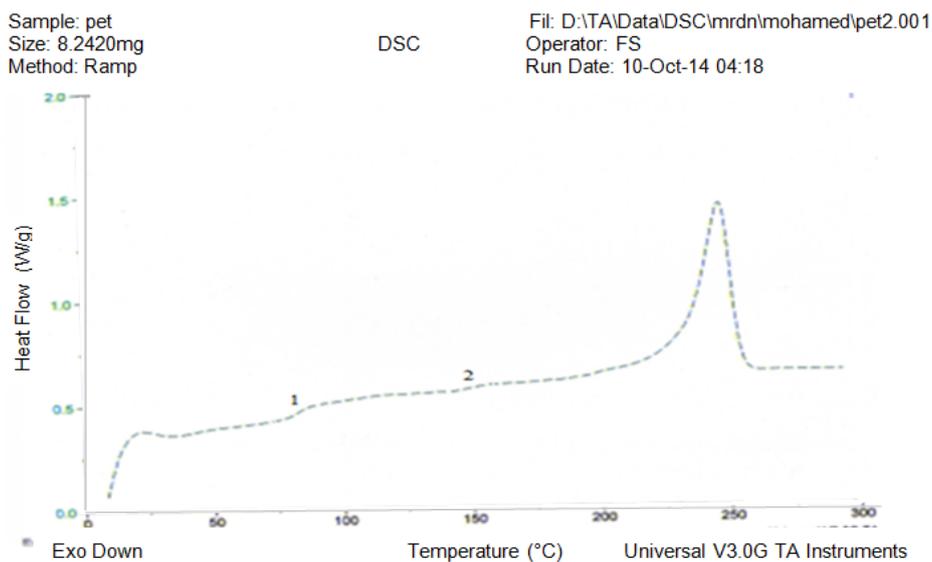


Figure –IV.6- Thermo gramme du PET par DSC.

IV.5.2. Caractérisation du PET irradié

La figure IV.7 montre le thermo gramme du PET irradié où l'on peut voir l'effet du champ électrique sur la structure du PET. La zone 1 est la région de transition vitreuse, il y a un pic caractérisant le vieillissement physique où la relaxation structurale du PET [145] [146]. La température de transition vitreuse est de 77 °C.

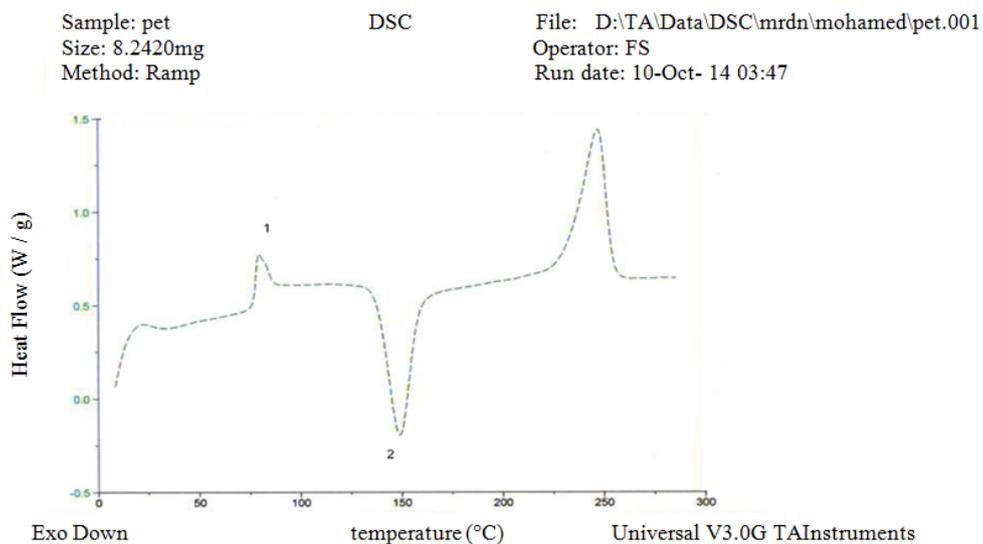


Figure IV.7. Le thermo gramme du PET irradié

La figure IV. 7 montre également que le PET, lorsqu'il est sous irradiation, devient instable [147] et [148]. Dans la zone 2, on observe un pic exothermique caractéristique de la cristallisation du matériau. La température de cristallisation est à $T=150^{\circ}\text{C}$. Le deuxième pic endothermique à 245°C correspond à la température de fusion.

Le tableau 1 ci-dessous présente la comparaison des caractéristiques structurales mesurées en DSC du PET non irradié et du PET irradié à 12 kV pendant 1 heure. Le PET irradié qui a une structure semi cristalline avec X_c égal à 16,8 %. Le PET non irradié est plus amorphe avec X_a égal à 91 %.

Tableau 1 : Caractéristiques structurales de PET.

	T_g °C	T_c °C	T_f °C	ΔH_c J/g	ΔH_f J/g	X_c %	ΔC_p J/g°C	X_a %
PET non dégradé	83	150	245	0	60.8	52	0.36	91
PET dégradé	77	150	245	46.7	66.4	16.8	0.84	-

On observe alors la diminution de la T_g et l'augmentation du saut de capacité calorifique ΔC_p entre le PET non irradié et le PET irradié. La diminution de la T_g pourrait être le résultat de ruptures de chaîne qui ont pour effet de réduire le nombre de points de jonction et donc d'augmenter la mobilité moléculaire [149]. En effet, l'irradiation en présence d'oxygène conduit généralement à plus de scissions de chaînes que sous gaz neutre [150]. La réticulation implique un couplage radicalaire, et dans un milieu riche en oxygène, ces molécules réagissent rapidement avec les radicaux et empêchent la recombinaison et donc la réticulation du polymère [151].

L'apparition d'un pic endothermique au voisinage de la température de transition vitreuse reflète le vieillissement physique du PET irradié tel qu'exposé par Vigier [147]. Ce vieillissement est attribué à la formation de radicaux au sein du matériau amorphe après irradiation.

Ces radicaux sont piégés dans le matériau vitreux et peuvent provoquer des modifications lentes et progressives du réseau lorsqu'ils sont maintenus à une température inférieure à la température de transition vitreuse [152].

Nous présentons maintenant les principaux résultats obtenus en comparant les deux types d'échantillons issus de l'analyse BDS. La figure IV. 8 montre le facteur de perte en fonction de la fréquence pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse pour le PET irradié.

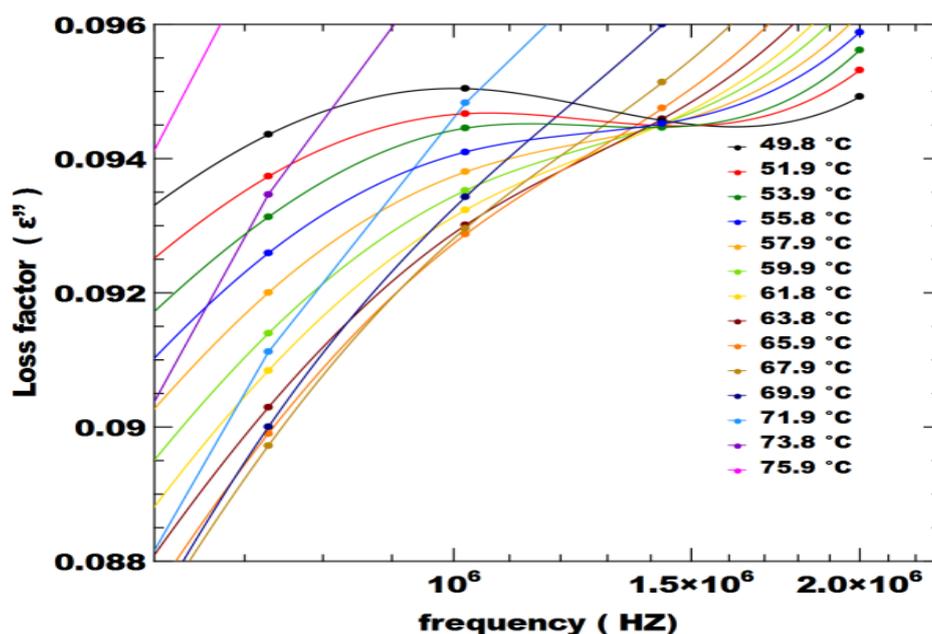


Figure IV. 8. Le facteur de perte en fonction de la fréquence pour les températures inférieures à la température de transition vitreuse pour le PET irradié.

Les valeurs de ϵ'' sont élevées vers les hautes fréquences. Ces valeurs sont la conséquence de l'existence d'une résistance série parasite extrinsèque à l'échantillon comme suggéré par Runt [139]. Cette augmentation n'existe pas pour le PET non irradié comme le montre la figure IV.4. La comparaison des deux figures montre des spectres plus proches pour le PET irradié qui pourraient être associés à une déshydratation du PET lors de l'irradiation

La figure IV.9 montre la dépendance en température du temps de relaxation. Nous avons une tendance d'Arrhenius caractérisant la mobilité moléculaire localisée pour le PET vierge. Et une tendance loi de Vogel-Fulcher-Tammann caractérisant une mobilité

coopérative des molécules et donc une grande mobilité moléculaire dans le PET irradié. Elle révèle une scission de chaîne moléculaire due à l'irradiation.

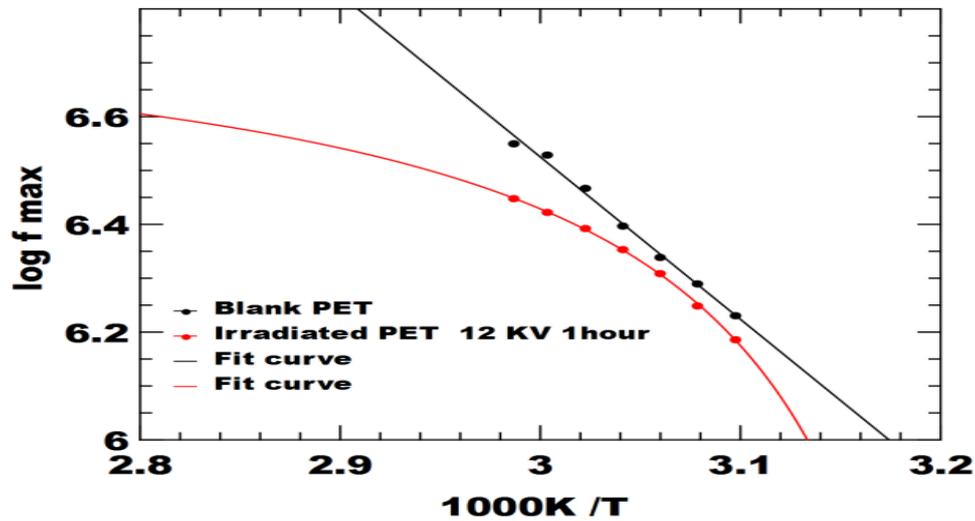


Figure IV.9. Diagramme fréquence-température pour le PET vierge et irradié.

Le spectre isochrone de la figure IV.10 révèle une injection de charges dans le PET après 1 heure d'irradiation ; elle justifie l'augmentation de l'amplitude du pic proche de 108°C et l'apparition d'un autre pic autour de 116°C qui représente le pic de la polarisation de l'électrode.

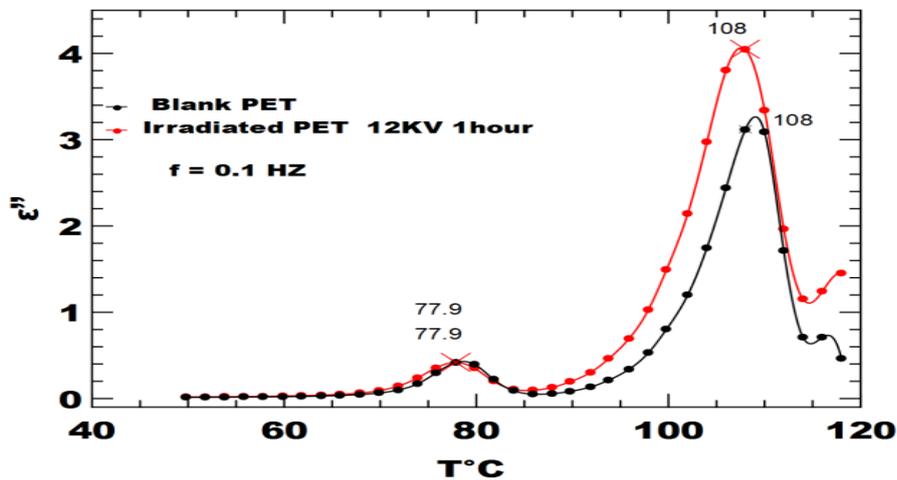


Figure 10. Spectre isochrone du facteur de perte ϵ'' à 0,1 Hz pour le PET vierge et irradié.

IV.6. Conclusion

Les propriétés structurales, électriques et thermiques des échantillons de PET sont étudiées à l'aide de mesures BDS et DSC. L'équipement utilisé est très efficace; il permettra l'acquisition de mesures plus fiables qu'auparavant et induira ainsi une amélioration de la caractérisation.

L'originalité de notre caractérisation est la présentation de l'effet du champ électrique dans le volume du PET alors que d'autres études ont présenté l'effet du champ électrique sur la surface du PET.

Pour le PET non irradié les mesures montrent que les molécules d'eau participent à la relaxation secondaire β du PET. Le PET non irradié est caractérisés par une structure homogène, une conduction ohmique à haute température, une stabilité diélectrique jusqu'à 69°C dans la gamme de fréquences de 0,1Hz à 1KHz et une stabilité thermique jusqu'à $T=232^\circ\text{C}$.

L'irradiation par champ électrique affecte les propriétés structurales du PET c'est bien qu'il se caractérise dans ce cas par une structure semi-cristalline et hétérogène dépendant du phénomène d'injection de charge dans le volume car il présente un lieu de piégeage pour la charge injecté. Les spectres thermiques plus proches du facteur de perte pour le PET irradié pourraient être associés à une déshydratation du PET lors de l'irradiation.

La tendance Vogel Fulcher - Tammann dans le PET irradié caractérise une mobilité coopérative des molécules ; qui révèle une scission de chaîne moléculaire due à l'irradiation par champ électrique.

Les résultats obtenus peuvent s'étendre à l'étude d'autres diélectriques organiques.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Nous avons présenté dans ce mémoire un travail portant sur la dégradation des polymères, induite par un fort champ électrique dans l'atmosphère ambiante avec une gamme de haute tension. La caractérisation électrique et thermique est réalisée par une mise en œuvre de plusieurs techniques expérimentales telles que DSC (l'analyse calorimétrique différentielle) et la BDS (la spectroscopie diélectrique à large bande).

L'analyse porte sur la comparaison avec un échantillon non irradié. Les résultats obtenus portent sur la Transition de phase, les changements de mode de relaxation, la relaxation moléculaire, la modification de la forme et l'effet de piège.

L'étude a été scindée en deux parties :

- Une partie théorique basée sur la structure et les différentes transitions que peut subir les polymères irradiés en prenant le PET comme matériau d'étude.
- Une partie expérimentale basée sur la caractérisation du PET par la spectroscopie diélectrique à large bande (BDS) et l'analyse Calorimétrique différentielle (DSC) déterminant les causes des différentes relaxations observées dans le PET irradié.

Pour vérifier la précision de nos mesures, nous avons appliqué le même protocole à des échantillons de PET irradiés à 12 kV pendant 1 heure. Après irradiation, il y a eu des relaxations moléculaires. Les résultats que nous avons trouvés en analysant les courbes de spectroscopie d'impédance de la BDS et les thermo grammes de la DSC sont:

- Pour le PET non irradié, il y a la participation des molécules eau dans la relaxation secondaire β du PET. Nous avons mis en évidence une température de recristallisation à $T= 150^{\circ}\text{C}$, une température de transition vitreuse à $T=83^{\circ}\text{C}$ et une température de fusion à $T= 245^{\circ}\text{C}$.
- Pour le PET non irradié, il présente une stabilité diélectrique jusqu'à la température 69°C pour les faibles fréquences de 0.1 Hz jusqu'à 1000 Hz et une stabilité thermique jusqu'à $T=232^{\circ}\text{C}$. La conduction pour le PET non irradié est une conduction ohmique à haute température de 91.9°C à 108°C et l'amplitude du pic de relaxation d'électrode est très faible. Donc le PET non irradié est un matériau homogène de structure.

L'influence du champ électrique sur le PET :

- Le PET passe d'une structure amorphe à une structure semi cristalline après irradiation.
- La diminution de la température de transition vitreuse après l'irradiation confirme une scission de chaîne moléculaire due à l'irradiation.
- Le phénomène d'injection de charge dans le volume après l'irradiation montre l'effet du champ électrique sur la structure du PET qui passe d'une structure homogène à une structure hétérogène.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1. Mamadou Lamine Coulibaly** « Caractérisation des décharges électriques se propageant aux interfaces gaz/solide – Relation entre propriétés des matériaux et dimension fractale »
Thèse de doctorat, l'école centrale de Lyon, (2009).
- 2. Diane Dubois** « Réalisation et caractérisation d'un réacteur plasma de laboratoire pour des études sur la dépollution des gaz d'échappement » ,Thèse de doctorat, l'Université de Toulouse III – Paul Sabatier, (2006).
- 3. AlyenAbahazem** « Études expérimentales des décharges couronne pour la dépollution des gaz » Thèse de doctorat, Université de Toulouse III – Paul Sabatier, (2009).
- 4. Hartmann G.** « Spectrographie de la décharge couronne : étude des mécanismes de collisions dans le dard » Thèse Univ. Paris XI. (1977).
- 5. Lacoste A., Pai D., Laux C.,** « Ion wind effect in a positive DC corona discharge in atmospheric pressure air », AIAA Paper n°2004-0354, Reno , American Institute of Aeronautics and Astronautics , (2004).
- 6. Dascalescu L.,** « An introduction to ionized gases, theory and applications », these de doctoral ,Toyohashi university of Technology, (1993).
- 7. Loiseau J.F., Batina J., Noël F., Peyrous R.,** « Hydrodynamical simulation of the electric wind generated by successive streamers in a point-to-plane reactor », J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 35, pp. 1020-1031, (2002).
- 8. Goldman M, Goldman A., Sigmond R.S.,** « The corona discharge, its properties and specific uses », Pure and Appl. Chem. 57, n°9, p. 1353-1362, (1985).
- 9. Goldman M., Sigmond R.S.,** « Corona insulation », IEEE Trans. Elec. Ins., EI. 12/2, pp. 90-105,(1982).
- 10. Loeb L.B.,** « Electrical Coronas, Their basic physical mechanism », Univ. of California press, Berkeley and Los Angeles, (1965).
- 11. Parissi L.,**«Etude d'un procédé de traitement d'air chargé en composé organiques volatiles par décharge moyenne fréquence avec barrière diélectrique : mécanisme mis en œuvre et recherche d'optimisation », Thèse Univ. Paris VI, (1999).
- 12. J.A. Giacometti, O.N. Oliveira,** « Corona charging of polymers » IEEE Trans. Electr. Insulation, Vol. 27, N° 5, (1992), pp. 924-943.

13. **J.A. Giacometti, S. Fedosov, M.M. Costa**, « Corona charging of polymers: Recent advances on constant current charging » *Journal of Physics*, Vol. 29, No 2, , pp. 269-279, (1999).
14. **P. Liovera**, « Etude des mécanismes d'injection de charges dans les matériaux isolants au moyen de mesures électrostatiques de déclin et retour de potentiel. Nouveaux outils d'analyse. » Thèse de Doctorat en Sciences, Université de Paris-Sud, UFR Scientifique d. Orsay et Université Polytechnique de Valencia, No d. ordre 6823, (2002).
15. **P. Molinié**,«Etude de la neutralisation de la charge électrique déposée par effet couronne à la surface d'un isolant. Application au suivi des premiers stades de vieillissement d'un isolateur époxyde » Thèse de Doctorat, Université Paris VI, (1992).
16. **E. A. Baum, T. J. Lewis, R. Toomer**, « Decay of electrical charge on polyethylene films », *J. Phys. D.*, Vol. 10, pp. 487-497, (1977).
17. **P. Molinié, P. Liovera**,«Surface potential measurements: Implementation and interpretation. Dielectric Materials, Measurements and Applications » Conference Publication No 473, IEE, pp. 253 -258, (2000).
18. **R. Coelho, L. Levy, D. Sarraïl**,«On the natural decay of corona charged insulating sheets ». *Phys. Stat. Sol.*, 94, pp. 289-298, (1986).
19. **A. Crisci, B. Gosse, J.P. Gosse, V.O. Duréault**,« Surface potentiel decay due to surface conduction », *Eur. Phys. J. AP.*, Vol. 4, pp. 107-116, (1998).
20. **E.A. Baum, T.J. Lewis and R. Toomer**, « The lateral motion of charge on thin films of polyethylene Terephthalate», *J. Phys. D.*, Vol. 11, pp. 963-977, (1978).
21. **P. Molinié, P. Liovera**, « Mise en œuvre et interprétation des mesures de potentiel de surface ». *Proc. 2ème Conf. Société Française d'Electrostatique*, Montpellier, pp. 90-95, (2000),
22. **H. Von Berlepsch**, « Interpretation of surface potential kinetics in HDPE by a trapping model. » *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. 18, pp. 1155-1170, (1985).
23. **H.J. Wintle**, « Surface charge decay in insulators with non constant mobility and with deep trapping », *J. Appl. Phys.*, Vol. 43, pp. 2927-2930, (1972).
24. **M.M. Perlman, K.J. Kao, S. Bamji**, « The effect of corona generated excited molecules on surface potential decay in polyethylene ». *Proc. Int. Workshop on Electric Charges in Dielectrics*, pp. 3-9. Kyoto, (1978).
25. **Clegg D.W., Collyer A.A.**, « Irradiation effects on polymer », Elsevier Applied Science, 450 p. London (1991).

- 26. Evan D., Morgan J.T.**, «The chemistry of radiation damage in epoxide resins », *Advances on cryogenics engineering*, p 89-96, (1984).
- 27. Dole M.**, « The radiation chemistry of polymer composites », *Radiation Physics and Chemistry*, Vol 37, No 1, p 65-70, (1991).
- 28. Sonoda K., Enomoto J., Nakazaki K., Murayawa K.**, « Space radiation effects on mechanical properties of carbon fibre reinforced plastic », *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol 27, No 11, p 2139-2143, (1988).
- 29. Gillen K.T., Clough R.L.**, « Quantitative of simple theoretical model for diffusion-limited oxidation », *American Chemical Society*, p 457-472,(1991).
- 30. Fouracre R.A., Banrord H.M., Tedford D.J., Gedeon S., CAO X., WU S., FU L.**, « The effect of gamma-irradiation on the electrical properties of two typical epoxy resin systems », *Radiation Physics and Chemistry*, Vol 37, n° 4, p 581-588,(1991).
- 31. Al-Attabi A., Fouracre R.A., Banrord H.M., and Tedford D.J.**, « High dose neutron and gamma-radiation effects in an epoxy resin », *Radiation Physics and Chemistry*, Vol 40, No 5, p 411-419,(1992).
- 32. Atherton N.M.**, « Development of green and dark blue colour on epoxy resins cured with 4-4' diaminodiphenyl methane », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 27, p 2015-2023,(1982).
- 33. Von Engle A, Seeliger R et Steenback M**, « On the glow discharge at high pressure », *Z. fur Physik*, Vol. 85, pp. 144-160, (1933).
- 34. Eliasson B et Kogelschatz U**, « UV excimer radiation from dielectric barrier discharge », *Appl. Phys B*, Vol. 46, pp 299–303, (1988).
- 35. Kanazawa S, Kogoma M, Moriwaki T et Okazaki S**, « Stable glow plasma at atmospheric pressure », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 21, 838 – 840, (1988).
- 36. Massines F, Rabehi A, Decomps P, Gabri RB, Ségur P et Mayoux C**, « Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier », *J. Applied Physics* 83, n° 6, pp. 2950 – 2957, (1998).
- 37. Yokoyama S, Kogoma M, Morikawi T et Okazaki S**, « The mechanisms of the stabilized glow plasma at atmospheric pressure », *J Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 23, pp. 1125, (1990).
- 38. Kogelschatz U**, « Dielectric barrier discharges: Their history, discharge physics and industrial applications », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 23, No. 1, pp. 1-46, (2003).

- 39. Abdallah Benhamouda.** « Caractérisation électromagnétique de polymère chargé par des mélanges de titanates et d'oxyde en utilisant la spectroscopie en domaine temporel », Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif Faculté des Sciences de l'Ingénieur Département d'Electronique,(2010).
- 40. Jean-Claude Dubois,** « Propriétés diélectrique des plastiques »Technique de l'ingénieur, traité plastique et composite. Article AM 3140,(2001).
- 41. J. C. Dubois.** « Propriétés diélectriques des polymères » Technique de l'Ingénieur, Article E 1850, (1998).
- 42. Jérôme Menegotto**« Etude de la mobilité moléculaire dans les polymères linaires à l'état solide par spectroscopies diélectriques » Thèse de Doctorat, Université de Toulouse,(1999).
- 43. Nguyen Duc Hoang,** « Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique » Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble 1 ,(2005).
- 44. Jonscher A. K.** « Dielectric Relaxation in Solids » Chelsea Dielectric, London, (1983).
- 45. Macdonald J. R.(ed.),** « Impedance Spectroscopy » Wiley, New York, (1987).
- 46. P. Debye,** « Polar Molecules » Dover, New York ,(1929).
- 47. V. V. Daniel,** « Dielectric Relaxation » Academic Press, London and New York, (1967).
- 48. K. S. Cole, R. H. Cole,**«Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics » The Journal of Chemical Physics, 9, 341. (1941).
- 49. D. W. Davidson, R. H. Cole,** « Dielectric Relaxation in Glycole, Propylene Glycole and n-Propanol », The Journal of Chemical Physics, Vol. 19, No. 12, pp. 1484-1490, (1951).
- 50. S. Havriliak, S. Negami,** « A Complex Plane Analysis of α -Dispersion in Some Polymer Systems », Journal of Polymer Science: Part C, Vol. 14, pp. 99- 117, (1966).
- 51. A. R. Blythe,** « Electrical properties of polymers », Cambridge University Press, (1979).
- 52. Pierre Destruel ,** « contribution à l'étude des propriétés diélectriques des polymères en fonction de leur histoire thermodynamique », Thèse de Docteur , ES sciences physiques, université Paul Sabatier de Toulouse ,(1980).
- 53. Gerard Dreyfus, Colette Lacabanne, AbderahimRahal,** « Câble à courant continu à isolation synthétique extrudée, méthode des courant thermo stimulés », Journée d'étude organisée à Toulouse le 25 mai 1978, Tome 87- N° 11 – novembre (1978).
- 54. McCrum N. G., Read B. E., Williams G.,** « Anelastic and dielectric effects in polymeric solids », J.Wiley, London, (1967).
- 55. Runt P. and John J.,** « Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials », American Chemical Society : Washington:, (1997).

- 56. Zouzou N.**, « Etude de la mobilité moléculaire du PEN destiné à la fabrication des condensateurs : influence de la microstructure », Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, (2002).
- 57. Fröhlich H.**, « Theory of dielectrics; dielectric constant and dielectric loss », second edition, Oxford Science Publications, (1958).
- 58. Mireille BecharaKeyrouz**, « Etude des matériaux isolants d'encapsulation pour la montée en température des modules de puissance haute tension », thèse de doctorat, université de Toulouse, (2011).
- 59. Abdelkader Kahouli**, « Étude des propriétés physico-chimiques et (di)-électriques du parylène C en couche mince », thèse de docteur, Université de Grenoble et de l'Université de Carthage, (2011).
- 60. Ward I. M.**, « Mechanical properties of solid polymers », J. Wiley, London, (1971).
- 61. Gowrisanker S., Y. Ai, M. A. Quevedo-Lopez, H. N. Alshareef, E. Vogel et B. Gnade**, Appl. Phys. Lett, 92(2008) p 153305, (2008).
- 62. Adam G., Gibbs J. H.**, « On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids », The Journal of Chemical Physics, Vol. 43, No. 1, p.139, (1965).
- 63. Casalini S., Capaccioli S., Lucchessi M., Rolla P. A., Corezzi S.**, « Pressure dependence of structural relaxation time in terms of the Adam-Gibbs model », Physical Review E, Vol. 63, pp. 031207.1-031207.6, (2001).
- 64. Wübbenhorst M., Folmer B. J. B., Turnhout J. van, Sijbesma R. P., and E. W. Meijer**, « Complex Dynamics of Hydrogen Bonded Self-assembling Polymers », IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 8, pp. 365-372, (2001).
- 65. Schönhals A.**, « Dielectric Spectroscopy on the Dynamics of Amorphous Polymeric Systems », Novo control, (1998).
- 66. F. Kremer, A. Schönhals**, « Broadband Dielectric Spectroscopy », Springer, (2003).
- 67. J. Heijboer**, « Molecular basis of transition and relaxation », Gordon and Branch, Meier DJ (ed), (1978).
- 68. Gyan P Johari, Martin Goldstein**, « Viscous Liquids and the Glass Transition. III. Secondary Relaxations in Aliphatic Alcohols and Other Nonrigid Molecules » J. Phys. Chem. **74**, 2034, (1970).
- 69. G. Williams**, « Comprehensive polymer science », G. Allen, J.C. Bevington (eds), Vol. II. Pergamon Press, (1989).

- 70. G. Williams**, « Structure and properties of polymers » , Materials Science & Technology Series, Thomas EL (eds), Vol. 12, pp. 471, (1993).
- 71. R.H. Boyd, F Liu**, « Dielectric spectroscopy of polymeric materials », J.P. Runt, J.J Fitzgerald (eds), ACS-Books, Washington DC, pp. 107, (1997).
- 72. E. Schlosser, A. Schönhals**, « Colloid & PolymSci », Vol. 267, pp. 963,(1989).
- 73. Pengtao Huo, Peggy Cebe**,« Temperature-dependent relaxation of the crystal-amorphous » Macromolecules , 25, 2, 902–909 American Chemical Society, (1992).
- 74. J. C. Dubois**, « Propriétés Diélectriques des Polymères », Techniques de l'Ingénieur, Traité Electronique, Article E 1850, (1998).
- 75. Capaccioli⁹⁸ Capaccioli S., Lucchesi L., Rolla. P. A. and Ruggeri G.**, « Dielectric response analysis of a conducting polymer dominated by the hopping charge transport », Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 10, pp. 5595–5617, (1998).
- 76. Tuncer⁰⁰ Tuncer E., Gubanski S.M.**, « Electrical Properties of Filled Silicone Rubber », Journal of Physics: Condensed Matter, Vol 12, No. 8, pp. 1873-1897, (2000).
- 77. Bartnikas R.**, « Performance characteristics of dielectric in the presence of space charge », IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol 4, pp 544- 556, (1997).
- 78. Miyairi K.**, « Low-frequency dielectric response of polyethylene terephthalate (PET) film », Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 19, pp. 1973-1980, (1980).
- 79. Garton C. G.**, « Dielectric loss in thin films of insulating liquids », Journal of IEE, Vol 88, pp 103-121, (1941).
- 80. L. A. Dissado. and R. M. Hill**, « Anomalous low-frequency dispersion: near direct current conductivity in disordered low-dimensional materials », Journal of the Chemical Society Faraday Transactions II, Vol.80, No. 3, pp. 291-319, (1984).
- 81. Tuncer E., Gubanski S.M.**, « On Dielectric Data Analysis: Introduction of the Monte Carlo Method to Obtain Distribution of Relaxation Times and a Comparison with a Functional Approach », IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 8. No. 3, pp.310-320,(2001).
- 82. Sillars R. W.**, « The properties of a dielectric containing semi-conducting particules of various shapes », Journal of Institution of electrical Engineers, Vol.80, pp. 378,(1937).
- 83. S. Diaham**, « Etude du Comportement sous Haute Température de Matériaux Polyimides en Vue de la passivation de Composants de Puissance à Semi-conducteur Grand Gap », Thèse de Doctorat, université Paul Sabatier, Toulouse III, (2007).

- 84. Coelho, B. Aladenize**, « Les diélectriques, propriétés diélectriques des matériaux isolants », Edition Hermes, (1993).
- 85. H. Lu, X. Zhang, B. He, and H. Zhang**, « Electrode Polarization for Nylon 1010 with Dielectric Relaxation Spectroscopy », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, No. 4, pp. 3590- 596, (2006).
- 86. H. Lu, X. Zhang, and H. Zhang**, « Influence of the Relaxation of Maxwell- Wagner-Sillars Polarization and DC Conductivity on the Dielectric Behaviors of Nylon 1010 », Journal of Applied Physics, Vol. 100, pp. 054104-1 à 7, (2006).
- 87. K. Miyairi**, « Low-Frequency Dielectric Response of Polyethylene Terephthalate (PET) Films », Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 19, No. 10, pp.1973- 1980, (1986).
- 88. Segui Y.**, « Diélectriques, Courants de conduction » Techniques de l'Ingénieur, Vol. D-2301 pp.1 12,(2000).
- 89. Florian Hamonic** « Etude de la mobilité moléculaire dans des polyesters synthétiques : mise en évidence de l'anisotropie »Thèse de docteur, université de Rouen,(2012).
- 90. J. C. Maxwell**, «A treatise on electricity and magnetism », 2ème edition, Edition Oxford: Clarendon Press, (1881).
- 91. Wagner K.W.**« Explanation of the dielectric fatigue phenomenon on the basis of Maxwell's concept », ArkivfürElectrotechnik - Edition Shering H. Berlin : Springer Verlag, (1914).
- 92. P. Debye** «Polar Molecules » Chemical Catalogue Company, Edition New York New York, P.94, (1929).
- 93. K.S. Cole, R.H. Cole** « Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics » J. Chem. Phys, Vol. 9, 341-351, (1941).
- 94. H. Fricke** «The theory of electrolytic polarization» Phil. Mag., pp. 310-318, (1932).
- 95. Hazar Medhioubrekik**« Caractérisation structurale et suivi du vieillissement par diffusion x aux petits angles d'un polymère époxyde-contribution à l'étude des propriétés électriques » Thèse en cotutelle de docteur, faculté des sciences de Sfax (Tunisie), conservatoire national des arts et métiers (France), (2009).
- 96. Petru Notinguer** « Etude des charges d'espace et des pertes dans l'isolant des câbles de transport d'énergie électrique en vue de l'accroissement du rendement » Thèse électronique, optronique et systèmes (Montpellier II), (2000).
- 97. Kumagai. S and Yoshimura. N**, « Impact of thermal aging and water absorption on the surface electrical and chemical of cycloaliphatic epoxy resin » IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 7 No. 3, pp 424 431, (2000).

- 98. G.D. Sharma, DhirajSaxena, M.S.Roy** «Electrical and impedance spectral characterisation of ITO/DAG/In device» Synthetic Metals, Vol.123, pp189–196, (2001).
- 99. Jérôme Menegotto**, « Etude de la mobilité moléculaire dans les polymères linaires à l'état solide par spectroscopies diélectriques »Thèse de Doctorat d'Université, Toulouse, (1999).
- 100. LiangChenghua** « Caractérisations électriques de polymères conducteurs intrinsèques Polyaniline / Polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz) » Thèse de docteur, Université du Littoral Côte d'Opale,(2010).
- 101. K.S. Cole and R.H. Cole** «Dispersion and adsorption in dielectrics. I. alternating current characteristics» Journal of Chemical Physics, 9, pp. 341–351, (1941).
- 102. D.W. Davidson and R.H. Cole** « Dielectric relaxation in Glycole, Propylene Glycol and n-Propanol » Journal of Chemical Physics, 19, pp. 1484–1490, (1951).
- 103. Virginie Hornebecq** « Nouveaux tantalites ferroélectriques de type bronze quadratique de tungstène : de la structure aux propriétés physiques » thèse de docteur, L'université de bordeaux I école doctorale des sciences chimiques,(2000).
- 104. Mohamed Manil SOUFI** « Dynamique de la relaxation dipolaire à la transition vitreuse dans les matériaux polymères par réponses transitoires des courants de dépoliarisation thermo stimulés »Thèse de docteur, la Faculté des Sciences de l'Université de Rouen, (2011).
- 105. Jean- Philippe Manceau** « Etude du phénomène de relaxation diélectrique dans les capacités métal-isolant métal »Thèse de docteur de l'UJF, université joseph Fourier. (2008).
- 106. McCrum NG, Read. BE.,Williams.G** « Anelastic and dielectric effects in polymeric solids » London: Wiley, (1967).
- 107. PB. Macedo, CT.Moynihan, R. Bose**, « The role of ionic diffusion in polarization in vitreous ionic conductors » Phys. Chem. Glasses vol.13, p 171, (1972).
- 108. NajibHayki** « Synthèse et caractérisation de nouveaux polymères obtenus à partir de l'éthylcétène » Thèse de doctorat, École Doctorale Normande de Chimie de l'INSA de Rouen, (2011).
- 109. D. S. Z. Cheng, Y. M. Cao et Wunderlich**, « Macro molecules » , vol. 19, p. 1868, (1986).
- 110. ThanhLoan NGUYEN**, « Approche multi-échelles dans les matériaux polymères : de la caractérisation nanométrique aux effets d'échelles, »Thèse de docteur, université de Technologie de Compiègne, (2014).
- 111. U. Göschel**, « Polymer », vol. 37, pp. 4049-4059, (1996).
- 112. S. Ray et e. al**, « Polymer », vol. 44, pp. 857-866, (2003).

- 113. Gérard Dreyfus, Colette Lacabanne, AbderahimRahal,** « Câble à courant continu à isolation synthétique extrudée, méthode des courant thermo stimulés» Journée d'étude organisée à Toulouse le 25 mai 1978. Tome 87- N° 11, (1978).
- 114. C Bucci and R. Fieshi,**«Ionic Thermoconductivity. Method for the Investigation of Polarization in Insulators »Phys. rev. Lett. 12, pp 16-19, (1964).
- 115. Jean Perret, Robert Jocteur, Brigitte Fallou,** « Les problèmes d'isolation du matériel électrique. Étude des charges d'espace dans le polyéthylène pour câble à haute tension ». Journée d'étude organisée à Toulouse, par la 12e section de la société des électriciens, des électroniciens et des radio- électriciens, (1972).
- 116. Lucie Galloy-Gimenez** « Réalisation d'une cellule électro acoustique pulsée à haute résolution spatiale en vue de l'étude spatio-temporelle de la répartition de la charge d'espace dans les diélectriques spatiaux soumis à un environnement chargé » Thèse de l'université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), (2014).
- 117. Mohamed Diffalah,** « Etude des relaxations diélectriques dans le chlorure de polyvinyle par la méthode des courants de dépolariation stimulés thermiquement »Thèse de magistère, université de Technologie Oran, (1985).
- 118 J.C. ANDERSON, ph. D. DUNOD,** « Diélectriques » monographies DUNOD Paris, (1966).
- 119. Jean Perret, Robert Jocteur, Brigitte Fallou,** « Les problèmes d'isolation du matériel électrique. Étude des charges d'espace dans le polyéthylène pour câble à haute tension ». Journée d'étude organisée à Toulouse, par la 12e section de la société des électriciens, des électroniciens et des radio- électriciens, (1972).
- 120.MOHAMED DIFFALAH,**«Etude des propriétés anélastiques de mélanges PMMA/LATEX et polyamide 66/EPR par fluage thermo stimulé». Thèse de Doctorat d'Université, Paul Sabatier de Toulouse, (1993).
- 121.COHEN M.H., TURNBULL D.**« Molecular Transport in Liquids and Glasses», J. Chem..Phys., 31, 1164, (1959).
- 122.ADAM G., GIBBS J.H.** « On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquid », J. chem. Phys., 43, 1, 139, (1965).
- 123.DANIEL AUSSEUR,** « Poly (chlorure de vinyle) », Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites, (1990).
- 124.FRANÇOISE PARDOS,** « Poly imides PI, Aspects économiques », Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites,(1997).

- 125. BENHARIR NEDJADI**, « contribution à l'étude des propriétés physico-thermiques des poly imides à l'état vierge et soumise à des décharges électriques » .Thèse de magistère, Oran, (1987).
- 126. E. BUTTA, S. de PETRIS and PASQUINI**«Young's modulus and secondary mechanical dispersions in polypropylene» J, Appl. Polym. Sci., vol 13, 1073, (1969).
- 127. R.M. IKEDA**: Polym. Letter ; 84, 353, (1966).
- 128. Allais A, Fournier J, Kebbabi L, Bayon L, Combessis A.**, « Electric element including a layer of a polymeric material with electrical conductivity gradient, » *WO Patent*, 2013045845, (2013).
- 129. Zafar J, Zafar H, zafar T.** « Efficient Closed Form Cut-Off Planes and Propagation Planes Characteristics for Boundary-Value Problems, » *Bulletin of Electrical Engineering and Informatics*, vol. 1(2) pp. 89–6, (2012).
- 130. Dubau L, Durst J, Castanheira L, Maillard F, Lamibrac A, Dillet J, Maranzana G, Lottin O, ElKaddouri A, De moor G, Bas C, Flandin L, Rossinot E, Caqué N, Chatenet M.**, « Various Scales of Aging Heterogeneities upon PEMFC Operation—A Link between Local MEA Materials Degradation and the Cell Performance, » *ECS Transactions*, vol. 69(17); 133-146, (2015).
- 131. Mackey M, Schuele D, Zhu L, Flandin L, Wolak M, Shirk J, Hiltner A, Baer E.**, « Reduction of dielectric hysteresis in multilayered films via nano confinement, » *Macromolecules*, vol. 45(4), pp. 1954-1962,(2012).
- 132. Lukichev A.** « Graphical method for the Debye-like relaxation spectra analysis ». *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.358(3), pp. 447-720, (2012).
- 133. Zhikang T, Bing C, Pei L.** « Effects of sub-T_g cross-linking of triptycene-based polyimides on gas permeation, plasticization resistance and physical aging properties, » *Journal of Membrane Science*, vol. 560, pp. 87-96, (2018).
- 134. Khelidj N, Colin X, Audouin L, Verdu J, Monchy-Leroy C, Prunie V.**, « Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation, » *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91(7), pp. 1598–1605, (2006).
- 135. Dehbi A, Youssef B, Chappey C, Mourad AH, Picuno P, Statuto D.**, « Multilayers Polyethylene Film for Crop Protection in Harsh Climatic Conditions, » *Advances in Materials Science and Engineering*, 4205862, (2017).

- 136. Hafiy M, Zainoddin S, Zainuddin H, Aman A.,** « Dielectrophoresis Effect of Dielectric Liquids with Suspended Cellulose Impurities under DC Electric Field, » *International Journal of Electrical and Computer Engineering (IJECE)*, vol. 7(6), pp. 3254 – 3261, (2017).
- 137. Carr J M, Mackey M, Flandin L, Schuele D, Zhu L, Baer E.,** « Effect of biaxial orientation on dielectric and breakdown properties of poly (ethylene terephthalate)/poly (vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) multilayer films, » *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 51(11), pp. 882-896, (2013).
- 138. Yin K, Zhou Z, Schuele D E, Wolak M, Zhu L, Baer E.,** « Effects of Interphase Modification and Biaxial Orientation on Dielectric Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), » *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp.13555–13566, (2016).
- 139. Runt J, Fitzgerald J.,** « Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials, Fundamentals and Applications, » American Chemical Society, Washington, DC, (1997).
- 140. Williams G.,** «Dielectric Newsletter, » Novocontrol, (1994).
- 141. Havriliak S, Negami S.** «A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers, » *Polymer*.vol. 8, pp. 161–210,(1967).
- 142. Adachi H, Adachi K, Ishida Y, Kotaka T.,** « Dielectric relaxation of poly dimethyl siloxane, » *Journal of Polymer Science*, vol. 17, pp. 851–857, (1979).
- 143. Kao K.,** « Dielectric phenomena in solids. With emphasis on physical concepts of electronic process, » Elsevier Academic press, USA. (2004).
- 144. McCrum NG, Read BE, Williams G.** «An elastic and dielectric effects in polymeric solids » John Willey & Sons, London, (1967).
- 145. Hodge IM.,** « Enthalpy relaxation recovery in amorphous polymers, » *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 169; pp. 211-266, (1994).
- 146. Ki Chul K, Seung Soon J.** « Molecular dynamics simulation study on the structural properties of poly (ethylene terephthalate) under uniaxial extension and thermal shrinkage processes, » *Current Applied Physics*, vol. 18, pp. 19-26, (2018).
- 147. Vigier G., Tatibouet J.,** « Physical ageing of amorphous and semicrystallin PET ». *In Polymer*, Vol. 34, p. 4257-4266, (1993).
- 148. Perez J.** « Physique et mécanique des polymères amorphes ». Lavoisier. Vol. 384, Pari, (1992).
- 149. Ngono Y.** «Comportement à long terme des résines thermodurcissables en milieu irradiant : rôle et action de l'eau ». Thèse de doctorat : Université Joseph Fourier, Grenoble. Vol 196,(1999).

- 150. Sonoda K, Enomoto J, Nakazaki K, Murayawa K.** «Space radiation effects on mechanical properties of carbon fibre reinforced plastic,». Japanese Journal of Applied Physics, vol. 27(11), pp. 2139-2143, (1988).
- 151. Gillen NT, Clough RL.**«Quantitative of simple theoretical model for diffusion-limited oxidation».American Chemical Society, pp. 457-472, (1991).
- 152. Burnay SG.,** «Radiation induced structural changes in an epoxide resin system – II Aromatic amine cured system, » Radiation Physics and Chemistry, vol. 19(2), pp. 93-99, (1982).
- 153. M. A. Handala, N. Kireche, E. Belhiteche,** « Influence des Caractéristiques de l'Interface Air-Solide sur les Impulsions de Courant et la Charge Associée » 8ème conférence de la Société Française d'Electrostatique, Cherbourg-Octeville, France, (2012).
- 154. A.A. Lukichev,** « Graphical method for the Debye-like relaxation spectra analysis» Volume 358, p447-453, Journal of Non-Crystalline Solids ,by Elsevier BV, (2012).