

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.

Université des Sciences et de la Technologie d'Oran
(Mohamed BOUDIAF)

FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE
DEPARTEMENT D'ELECTROTECHNIQUE

MEMOIRE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE : Electrotechnique

OPTION : Haute Tension et Environnement.

Présenté par

M^{elle}. ABID Djamila

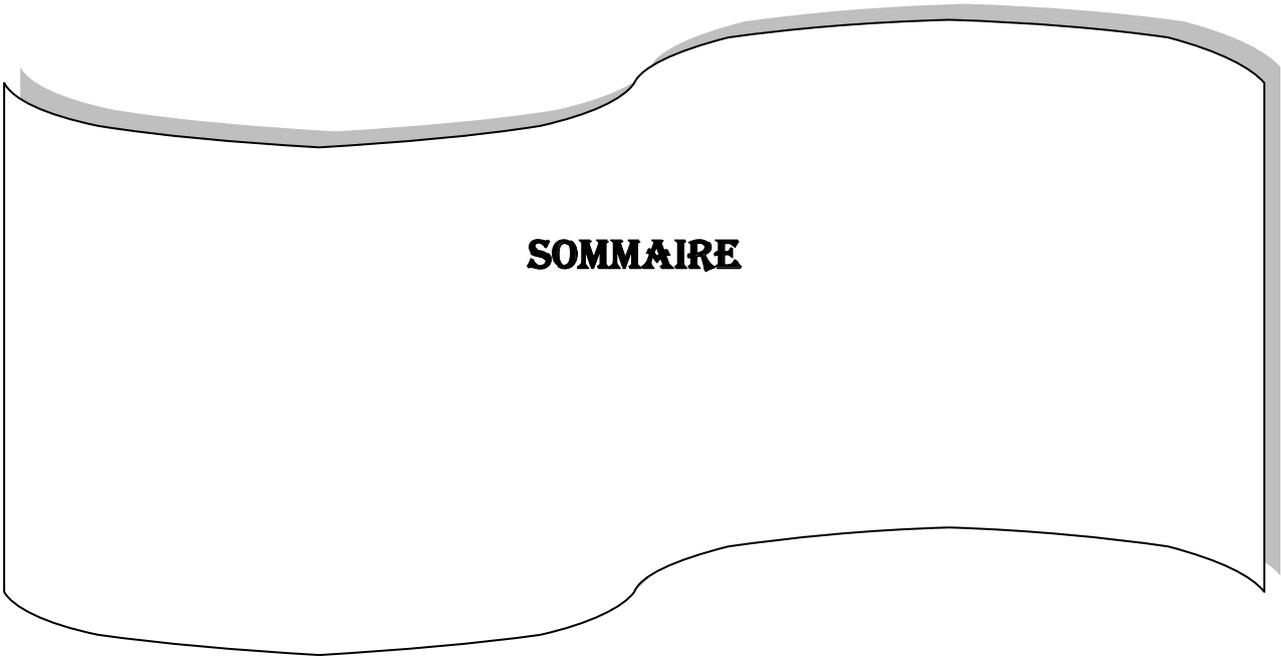
Ingénieur en Electrotechnique, Option Réseaux Electriques

Sujet du mémoire

**CARACTERISATION DES POLYMERES PAR LA METHODE DES
COURANTS THERMIQUEMENT STIMULES.**

Soutenu le.../...../2010 devant le jury composé de :

Mr. A. TAIEB BRAHIMI	(professeur, USTO)	PRESIDENT
Mr. H. Hadi	(professeur, USTO)	RAPPORTEUR
Mr. S. FLAZI	(professeur, USTO)	EXAMINATEUR
Mr. N. BENHARIR	(chargé de cours ENSET Oran)	INVITE



SOMMAIRE

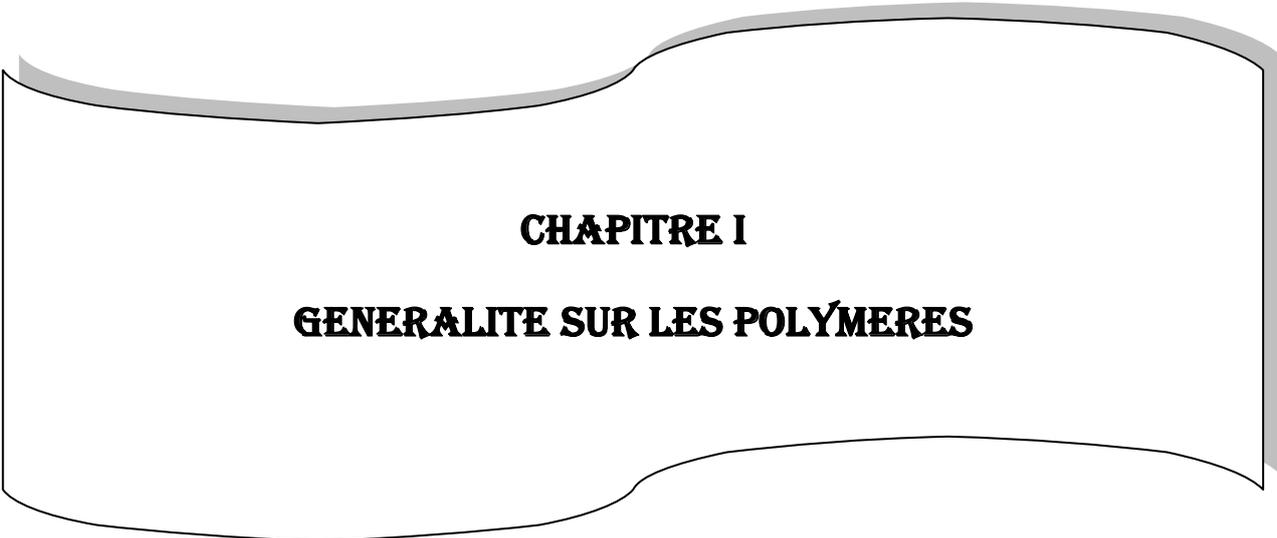
Introduction générale	2
Chapitre .I Généralités sur les polymères.	
1. Introduction.....	7
1.1. Historique.....	7
1.2. Définition.....	7
2. Synthèse.....	8
2.1. Introduction.....	8
2.2. Polycondensation.....	8
2.3. Polymérisation en chaine.	8
3. Processus de réticulation.....	9
4. Amélioration des propriétés physico-chimiques des polymères...	9
4.1. Les additifs.....	9
4.2. Les charges.....	11
4.3. Les renforts.....	11
5. La structure macromoléculaire des polymères.....	11
5.1. Introduction.	11
5.2. Structure amorphe (état vitreux)	12
5.3. Structure cristalline.....	13
6. Architecture moléculaire et propriétés des polymères.....	14
6.1. Propriétés mécaniques.....	14
6.2. Propriétés physiques.	14
7. Effet de la température sur l'état structural.....	15
7.1. Introduction.....	15
7.2. Effet de la température sur la température de transition vitreuse d'un matériau Tg.....	16
8. Conclusion.....	19
Chapitre II : Propriétés des polymères isolants.	
1. Introduction.....	21
2. Contraintes supportées en service par l'isolation.....	21
2.1. Tenue aux contraintes diélectriques.....	21
2.1.1. La contrainte diélectrique normale en service.....	21
2.1.2. Tenue à la surtension.....	21
2.1.3. Tenue aux contraintes mécaniques.....	22
2.1.4. Tenue aux contraintes thermiques.....	22
3. comportement diélectrique des polymères isolants.....	23
3.1. Introduction.....	23
3.2. Phénomène de polarisation.....	23
3.2.1. Introduction.	23
3.2.2. Polarisation électronique.....	24
3.2.3. Polarisation ionique ou atomique.....	24
3.2.4. Polarisation d'orientation ou polarisation de Debye...	25

3.2.5. Polarisation inter faciale ou de charge d'espace : effet maxwell-Wagner-sillars	27
3.3. Conduction dans le polymère.	30
3.4. Mécanismes de rupture des polymères.....	30
3.4.1. Mécanismes de rupture à court terme.....	30
3.4.1.1. Mécanisme de rupture thermique.....	31
3.4.2. Mécanisme de rupture à long terme.....	32
3.5. Claquage des isolants solides (polymères).....	32
3.6. Influences de la température.....	33
3.6.1. Influence de la température sur les pertes diélectriques des polymères.....	33
4. Propriétés électriques des polymères.....	34
4.1. Constante diélectrique des polymères.....	34
4.2. Facteur de dissipation.....	35
5. Pic de transition dans les polymères.....	36
5.1. Introduction.....	36
5.2. Transitions dans les polymères amorphes.....	36
5.3. Transitions dans les polymères semi-cristallins.....	36
6. Influences de quelques facteurs sur les polymères isolants.....	36
6.1. Influence de facteurs structuraux.....	36
6.2. Influence des adjuvants.....	37
7. Conclusion.....	38

Chapitre III. Caractérisation des polymères par la méthode des courants thermiquement stimulés.

1. Introduction.....	40
2. Domaine d'application de la méthode des courant thermo stimulé.	40
3. Phénoménologie des courants thermiquement stimulés.....	41
4. Principe de la méthode	43
5. La théorie des courants thermiquement stimulé.....	45
5.1.Etablissement de la polarisation d'orientation.	45
5.2.Courants dus à la réorientation des dipôles	47
5.2.1. Expression du temps de relaxation.....	48
5.2.1.1.Expression du temps de relaxation à $T < T_g$...	50
5.2.1.2.Expression de la densité de courant de dépolarisation à $T < T_g$	54
5.2.1.3.Expression du temps de relaxation à $T > T_g$	56
5.2.1.4.Equation de la densité de courant de dépolarisation à $T > T_g$	59
5.3.Courants dus à la relaxation de charge d'espace	59
6. Analyse des spectres complexes par la méthode des polarisations fractionnées.....	61
6.1.Principe de la méthode.....	62

6.2. Distribution continue	63
6.3. Distribution discrète	65
6.4. Méthode de calcul des caractéristiques	67
6.4.1. Méthodes d'intégration partielle des pics.....	67
6.4.2. Méthodes de la pente initiale.....	67
Chapitre IV : dispositif et résultats expérimentaux	
1. Introduction.....	71
2. Dispositif expérimental.....	71
2.1. L'enceinte.....	71
2.2. Système de chauffage et de lecture de la température.....	73
2.3. Système de pompage et d'injection.....	73
2.4. Circuit d'alimentation électrique et de mesure.....	75
3. Matériaux.....	76
3.1. Le poly (chlorure de vinyle).....	76
3.1.1. Introduction.....	76
3.1.2. Synthèse	76
3.1.3. Formulation.....	77
3.2. Les poly imide (Kapton).....	77
3.2.1. Introduction.....	77
3.2.2. Synthèse des poly imides.	77
3.2.3. Propriétés des poly imides (cas du Kapton).....	77
3.2.3.1. Température de transition de phase.	77
3.2.3.2. Inflammabilité.....	79
3.2.3.3. Etude du Kapton par la méthode d'analyse enthalpique différentielle (D.S.C).....	79
4. Résultats expérimentaux	79
4.1. Expérience n°1 :.....	79
4.1.1. Spectre complexe.	79
4.1.2. Discussions.....	80
4.1.3. Spectre élémentaire	83
4.2. Expérience N° 02	83
4.2.1. Spectre complexe.....	83
4.2.2. Discussion	84
4.2.3. Spectre élémentaire.....	85
CONCLUSION GENERALE.....	90
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE.	



CHAPITRE I
GENERALITE SUR LES POLYMERES

Comme début à notre étude sur les polymères nous avons jugé utile de donner un aperçu sur les polymères. Dans ce chapitre nous avons présenté l'historique, la définition et la structure des polymères.

Comme nous avons également présenté les propriétés physiques et l'effet de la température sur l'état structural des polymères.

1. Introduction.

1.1. Historique [4].

Les polymères appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années 40 car pendant la guerre, il est apparu nécessaire de fabriquer certains matériaux qui manquaient.

Avant 1940, il y avait déjà eu des sursauts. Les premiers soubresauts de la chimie des polymères sont apparus dès les années 1900.

A cette époque, on distinguait les molécules organiques en deux catégories:

- Les cristalloïdes
- Les colloïdes

- Les cristalloïdes sont des composés organiques cristallisables, de température de fusion et de masses molaires définies.
- Les colloïdes sont des molécules visqueuses, ne cristallisant pas et ayant des températures de fusion mal définies.

En 1925, Staudinger déclare que les colloïdes sont une association de plus de 100 000 atomes de carbones reliés entre eux par des liaisons covalentes.

Dans le début des années 1950, Carothers et Flory admettent et montrent que des édifices covalents de masse molaire supérieure à 100 000 g/mol existent.

C'est le fondement de la théorie des polymères. Dès cette époque, on a établi la notion de polymères.

1.2. Définition [5].

Le mot polymère vient du grec « polus » plusieurs, et « meros » partie. Un polymère est une macromolécule constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros ; partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes.

La macromolécule peut comporter jusqu'à 50 000 atomes de carbone, et pour de nombreux polymères commerciaux la masse molaire peut atteindre 1 000 000 g.mol⁻¹.

Le squelette du polymère est stabilisé par des liaisons chimiques covalentes, il ne se dissout pas en solution. La cohésion entre macromolécules est assurée par liaisons physiques (hydrogène), lesquelles se rompt si on chauffe.

2. Synthèse.

2.1. Introduction.

La macromolécule est constituée des chaînes moléculaires très longues. Ces dernières seront d'une multitude de petite molécule rattachées les unes aux autres par des liaisons chimiques. Les réactions chimiques permettant de passer d'un monomère à la macromolécule s'appellent polymérisation. La macromolécule obtenue sera nommée : polymère.

Ainsi, le chlorure de vinyle $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ (monomère) conduit, par polymérisation par ouverture de la double liaison, au polychlorure de vinyle est de Formule moléculaire (polymère) – $(\text{CH}_2 - \text{CHCl})_n -$.

Il existe deux types de polymérisation : la polycondensation et la polymérisation en chaîne.

2.2. Polycondensation.

Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes.

Dans ce cas, les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réactions d'initiation, sont de type ionique.

En général, mais pas obligatoirement, une petite molécule X (H_2O , NH_3 , HCl) est éliminée pour chaque nouvelle liaison covalente formée.

2.3. Polymérisation en chaîne.

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie.

En 1983, on a découvert une nouvelle méthode de polymérisation par addition : la polymérisation par transfert de groupe ou télomérisation. Un groupe activant dans la molécule initiant le procédé établit une réaction de transfert aux extrémités des chaînes en croissance et limite ainsi la longueur des chaînes. La télomérisation est par exemple utilisée pour synthétiser les plastiques acryliques.

3. Processus de réticulation.

La réticulation d'un matériau polymère est une réaction chimique se produisant lors d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition.

Afin d'améliorer les propriétés physico- chimiques des polymères on introduit le processus de réticulation. Ce processus conduit au branchement de chaînes de polymères entre elles par des ponts ou liaisons chimiques covalentes, afin de constituer un réseau de masse moléculaire plus élevé et présentant des propriétés physico-chimiques (thermique et mécanique) différente du polymère initial.

En effet un polymère est un liquide pour le maintenir en place il faut le réticuler. Dans les polymères thermodurcissables la réticulation correspond à la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel. Le polymère passe alors d'un état pâteux (viscoélastique) à un état solide, rigide, élastique et insoluble.

4. Amélioration des propriétés physico-chimique des polymères.

La charge monomère est polymérisée pour former un polymère, divers composés peuvent être introduits dans le polymère pour améliorer les propriétés physiques et chimiques (sa résistance aux flammes, sa coulabilité et sa résistance au choc) du matériau et faciliter sa mise en œuvre. S'il entre dans une proportion inférieure à 10 % du produit on les qualifie d'additifs, sinon on les appelle adjuvants.

4.1. Les additifs.

Ils peuvent être des chaînes courtes de polymères, des oligomères ou de petites molécules. Le produit obtenu est un polymère. Parmi les additifs utilisés on distingue :

- ✓ **Les plastifiants.**

Ils augmentent la souplesse en diminuant la température de transition vitreuse. En effet ces derniers agissent en réduisant les forces de liaisons intermoléculaires ce qui augmente le volume libre entre les molécules permettant ainsi aux macromolécules de glisser les unes sur les autres. Cet état mène à une grande mobilité moléculaire en dessous de la température de la transition vitreuse et par conséquent une modification de la rigidité du produit fini.

On utilise un minimum de 10% de plastifiant en masse dans la composition, sinon le matériau durcit. Le problème rencontré est que les plastifiants migrent. Une augmentation du facteur de dissipation est enregistrée dans le cas d'utilisation des plastifiants dans l'isolation électrique pour les hautes tensions et les hautes fréquences.

✓ **Les antioxydants.**

Ils évitent la dégradation du polymère par l'oxygène.

✓ **Les stabilisants thermiques.**

Ralentissent la dégradation des polymères pendant la mise en œuvre où l'utilisation améliore la résistance aux effets de chaleur, radiation et oxydation.

Sous l'effet de la chaleur, le P V C se décompose en larguant de l'acide chlorhydrique H C L et devient très cassant. Conduisant alors à une perte de ces propriétés électriques. Le problème de cette dégradation rapide de l'isolant est résolu par l'ajout de ces stabilisants qui ont pour effet de piéger une part d'H C L et de surpasser tout effet catalytique et accorder une stabilité thermique au produit fini, en préservant ses propriétés diélectriques.

✓ **Stabilisants U.V.**

Un photon U.V. a une longueur d'onde comprise entre 0,28 et 0,40 microns. Ce qui correspond à une énergie de 72 à 100 kcals par mole. Cette énergie est suffisante pour casser une liaison d'un carbone tertiaire. Pour éviter de fragiliser des polymères, on utilise de la phénylsalicilate dont les liaisons tertiaires sont particulièrement faibles. Ce sont celles là et non celles du polymère qui se casseront.

✓ **Antistatiques.**

Se sont des agents hydroscopiques, acides gras, lubrifiant, pellicule métallique,..... Ils permettent d'augmenter l'écoulement des charges en augmentant la conductivité superficielle.

- ✓ **Les pigments.** inorganiques (denses et opaques, volumineux (oxydes de fer,...)) ou organiques (plus brillants et plus petits).
- ✓ **Agent démoulant, lubrifiants.** silicones ou esters d'acide gras.
- ✓ **Les fongicides.** pour tuer les microorganismes qui croissent dans le polymère.

4.2. Les charges.

Ce sont des éléments organiques et inorganiques d'environ 10 microns que l'on ajoute. Il n'y a pas d'interactions entre charges et polymères. Les charges n'ont donc pas d'effet spécifique sur les propriétés du produit final que l'on appelle alors un polymère chargé.

- ✓ **Les charges organiques.**

Le carbone (en sphère d'environ 80 microns de diamètre) améliore la résistance aux U.V. et la conductivité électrique. Ils sont utilisés surtout pour les élastomères et les polyoléfines. Les charges cellulosiques (farine de bois ...) s'utilisent surtout pour le P V C et les polyoléfines.

- ✓ **Les charges inorganiques.**

Des billes de verre d'un diamètre proche de 40 microns, pleines ou creuses permettent de faire un polymère lisse. Les silicates (talcs, caolin, micas,) Ont un effet légèrement renforçant.

4.3. Les renforts.

Se sont des particules d'environ 50 microns de diamètre, ajoutés aux polymères pour optimiser ces propriétés (surtout mécanique). Ces derniers interagissent avec les polymères originaux. Le produit obtenu est un composite, comme les fibres de verre.

5. La structure macromoléculaire des polymères.

5.1. Introduction.

Après la polymérisation, les chaînes de polymère peuvent s'associer sous deux structures différentes. Une structure amorphe (vitreuse) et une structure semi-cristalline.

Seuls douze polymères sont strictement cristallins dont le téflon et la cellulose. Les polymères semi – cristallins sont des polymères dont la structure est basée sur un mélange de comportement vitreux et cristallin.

À la haute température, ce sont des liquides viscoélastiques qui, lorsqu'ils sont refroidis au dessous d'une certaine température, deviennent des verres. Il s'agit simplement d'un blocage des mouvements des chaînes qui, à basse température, ne peuvent passer au dessus des barrières de potentiel.

Cette transition vitreuse est un phénomène tout à fait général, observé aussi sur les polymères amorphes que sur la partie amorphe d'un polymère semi- cristallisé. Au dessous de la température de fusion, l'état stable d'un corps est un cristal. Quant le corps a pu être amené de l'état liquide à l'état solide amorphe, il n'est pas non plus dans un état stable : de fait, il peut cristalliser spontanément, donc revenir à la forme de plus grande stabilité. Mais si la matière est conservée à basse température, les mouvements atomiques sont de peu d'amplitudes et les chances de la formation et de la croissance du germe, indispensables à la cristallisation, sont très faibles, d'autant plus d'ailleurs que l'amorphe s'est formée plus facilement [6].

5.2. Structure amorphe (état vitreux).

Les structures amorphes sont caractérisées par l'absence d'ordre à plus long distance entre les macromolécules, par un ordre à court distance et il n'ya pas de distance constante entre les macromolécules. Comme elles ne présentent aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation de celle-ci, les macromolécules peuvent former des points d'enchevêtrement qui sont inévitables à partir d'une certaine longueur de chaînes macromolécule.

La longueur des segments entre les enchevêtrements est en général suffisamment grande pour que les segments se comportent comme des chaînes individuelles. Les segments des chaînes sont capables de créer une certaine mobilité moléculaire si les espaces libres sont distribués dans tout le volume. La structure amorphe est sensible aux impuretés.

Dans la structure amorphe la molécule est attachée à un site ; elle vibre constamment mais reste engagée dans un petit volume de position fixe. Le temps d'engagement τ est très long, mais néanmoins il peut se produire un saut en un site voisin. Le temps caractéristique τ varie en fonction de la température pour une substance donnée et en fonction de la nature de

la substance pour une température donnée. Au fur et à mesure que la température s'élève, les chaînes d'atome qui constituent la zone amorphe se désolidarisent, par rupture des liaisons les plus faibles et le matériau passe par un état pâteux avant de se liquéfier.

Pour la structure amorphe il faut connaître la température de la transition vitreuse. Pour des températures supérieures à la température de la transition vitreuse, le système est dans un état d'équilibre stable, au-dessus de la température de fusion ou métastable en dessous (liquide surfondu). Dans cet état, si la viscosité du système est faible, sa mobilité est grande et le matériau s'écoule. Lors d'un refroidissement, la viscosité augmente jusqu'à la zone de transition, le système tend à ce figer et entre ainsi dans un état vitreux.

L'état vitreux, obtenu à des températures inférieures à la température de la transition vitreuse, est un état désordonné hors d'équilibre. Après un temps caractéristique du système considéré, un état d'équilibre métastable est atteint. Dans un état vitreux, à des températures très basses le temps de relaxation est infini.

Un vieillissement physique, qui représente une évolution du système vers l'équilibre le plus accessible, intervient lors du maintien du système à une température constante et inférieure à la transition vitreuse.

5.3. Structure cristalline.

Les zones cristallines ou zones à structure ordonnées sont caractérisées par l'arrangement et l'orientation parallèle les unes aux autres des chaînes macromoléculaires et entre elles s'établit un réseau d'interaction transversale qui maintiendra la solidité de la structure. Cet alignement des chaînes moléculaires lui donne les propriétés de permittivité et de résistance mécanique.

Dans la zone cristalline la molécule est attachée à un site ou elle vibre constamment, mais reste engagée dans un petit volume de position fixe. Il est impossible d'avoir un ordre sur toute la longueur de la chaîne, les zones cristallines ne sont pas donc étendues. La figure ci-dessous illustre la structure d'un polymère semi-cristallin.

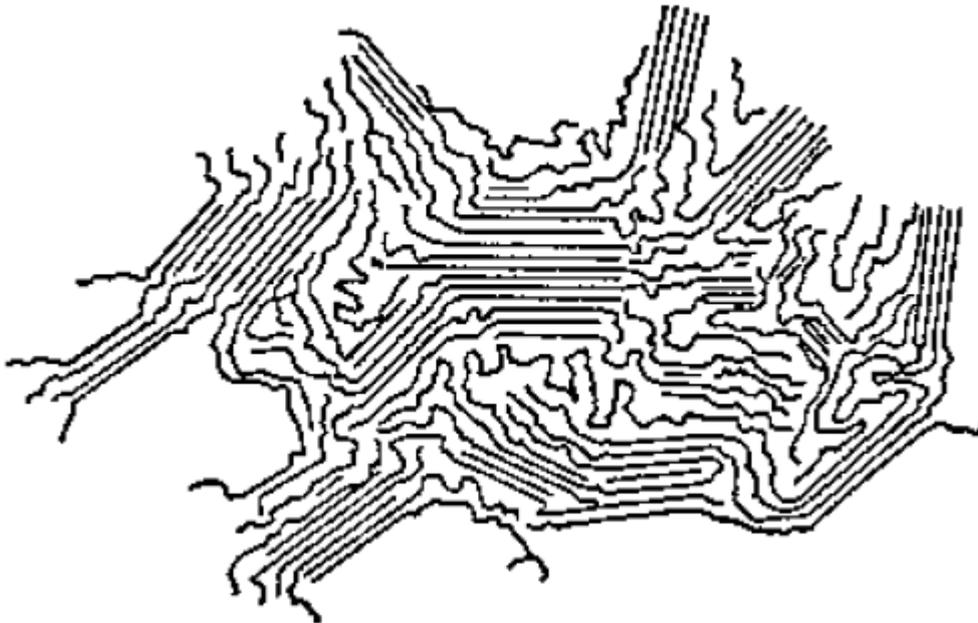


Figure I.4 : La structure macromoléculaire des polymères.

6. Architecture moléculaire et propriétés des polymères.

6.1. Propriétés mécaniques.

En général, les polymères formés à partir de chaînes linéaires non réticulées et flexibles sont souples (à certaines températures) tandis que les polymères très réticulés, formant un réseau tridimensionnel sont plus rigides. Les premiers donnent lieu à des polymères thermoplastiques, les seconds à des polymères thermodurcissables.

6.2. Propriétés physiques.

La température de fusion T_f et la température de transition vitreuse T_g sont modifiées par l'architecture moléculaire. De façon intuitive, on comprend par exemple que la densité diminue avec la ramification des molécules en augmentant l'espace entre les chaînes principales. Ainsi le PE linéaire non ramifié présente une haute densité et donc un point de fusion 20°C plus élevé que le PE ramifié basse densité [4].

La structure primaire est l'enchaînement covalent des motifs monomères. La tacticité ne concerne que les molécules asymétriques ; il s'agit de molécules de même formule chimique dont l'arrangement des radicaux monovalent le long du squelette de la molécule est différent d'une chaîne à l'autre.

Prenons le cas de l'éthylène et du PE sur lequel on a greffé un radical R à la place d'un atome d'hydrogène. R peut être un atome de Cl, F ou un groupe CH₃ ou C₆H₅.

Le groupement R rend le monomère asymétrique ; Il y a plusieurs façons de le lier sur le squelette de la chaîne $[-CH_2-CH_2-]_n$:

- a. les radicaux R sont tous du même côté du plan : on a un polymère linéaire isotactique.
- b. les radicaux R sont situés alternativement de part et d'autre du plan : le polymère est linéaire syndiotactique. exemple le PVC Syndiotactique.
- c. les radicaux R sont fixés au hasard, de façon aléatoire : le polymère est linéaire atactique

L'existence de plusieurs formes stéréo isométrique va entraîner des propriétés physiques complètement différentes entre les stéréos isomères.

Les Conséquences de la structure primaire sur les propriétés des polymères sont :

- l'encombrement des groupes R gouverne la mobilité des chaînes moléculaires, son influence est importante sur les propriétés thermomécaniques.
- Les molécules régulières peuvent se ranger côte à côte pour former des structures cristallines : augmentation de température de fusion.
- les molécules atactiques donnent des matériaux amorphes et peu denses.

7. Effet de la température sur l'état structural.

7.1. Introduction.

Pour une molécule de constitution définie, la configuration est l'arrangement spatial de ses atomes, sans considérer les dispositions qui ne se différencient que par des rotations

autour d'une liaison simple. On ne peut passer d'un isomère à l'autre, car cela nécessiterait une trop grande énergie à température ambiante pour rompre la double liaison C = C. Cependant, à haute température, cette liaison se rompt.

Les conformations d'une molécule de configuration définie correspondent aux différentes dispositions spatiales de ses atomes qui ne se différencient que par une ou plusieurs rotations autour d'une ou de plusieurs liaisons simples. L'architecture des molécules n'est pas rigide : les atomes ou les groupes qui les composent peuvent être soumis à des mouvements de rotation, et ainsi changer de conformation.

On conclut alors que l'effet de la température apparaît dans la conformation et la configuration du polymère. Pour un composé donné, à température ambiante, l'agitation thermique est suffisante pour passer d'un conformère à l'autre (il n'y a pas de rupture de liaison ici), la barrière énergétique correspondante étant faible, généralement entre 5 et 50 kJ/mol (kilojoules par mole) [5].

Lorsque la température augmente, l'énergie thermique fournie aux molécules augmente leur mobilité : les rotations autour des liaisons C- C du squelette des chaînes sont plus aisées (changements de conformations). Le nombre de liaisons de faible intensité, Van der Waals, diminue quand la température augmente ce qui libère les mouvements moléculaires.

7.2. Effet de la température sur la température de transition vitreuse d'un matériau T_g.

Nous considérerons que la température de transition vitreuse d'un matériau T_g, est la température en-dessous de laquelle les molécules ont une faible mobilité relative ou autrement dit, à la plus grande modification de la capacité de déformation.

La température T_g est habituellement utilisée pour les phases totalement ou partiellement amorphes telles que les verres et les plastiques. Les polymères thermoplastiques (non-réticulés) sont complexes car, en plus de posséder une température de fusion, T_f, au-dessus de laquelle leur structure cristalline disparaît, de tels plastiques ont une seconde température, plus basse, T_g en-dessous de laquelle ils deviennent rigides et cassants, et peuvent fissurer ou se briser en éclats.

Au-dessus de T_g , les liaisons secondaires (Van der Waals) non-covalentes entre les chaînes des polymères deviennent faibles en comparaison de l'agitation thermique et le polymère devient souple et capable de se déformer élastiquement ou plastiquement sans rupture. Ce comportement est l'une des propriétés qui rendent la plupart des plastiques si utiles. Un tel comportement n'existe pas pour les plastiques thermodurcissables réticulés qui, une fois fabriqués, le sont de manière irréversible et se briseront en éclats plutôt que se déformer, sans jamais redevenir plastiques ni fondre en étant chauffés [4].

Et là on cite trois états.

a) État vitreux : $T < T_g$

Dans une phase cristalline, les molécules sont rangées et alignées. Elles n'ont en revanche aucun ordre dans une phase vitreuse : elles forment des pelotes enchevêtrées. La mobilité des molécules de la phase vitreuse est d'autant plus faible que la température est basse. Ce qui confère à tous les polymères en général une bonne rigidité, une bonne résistance mécanique, et une faible capacité de déformation.

b) État caoutchouteuse : $T_g < T < T_f$ ou T_d

Il est dû à la phase amorphe qui existe dans la quasi totalité des polymères. Il démarre généralement aux alentours de la température de transition vitreuse T_g et il est limité supérieurement par la température de fusion des zones cristallines si elles existent ou par la température de décomposition thermique T_d .

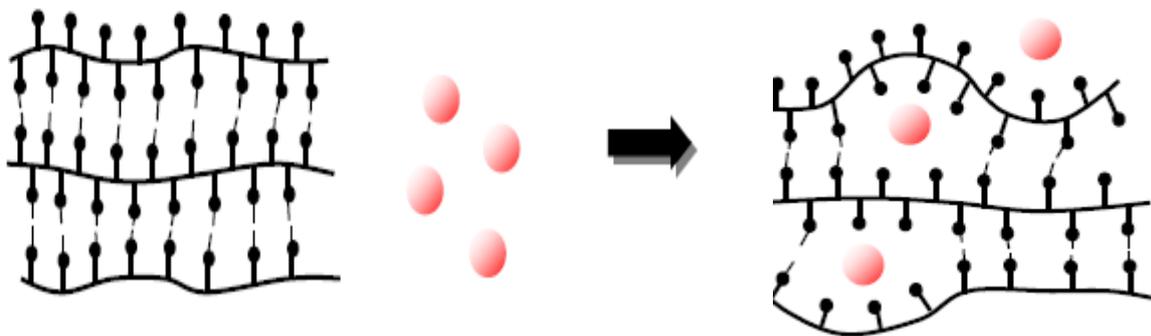
Dans cet état la phase cristalline n'évolue pas et sa structure reste identique à ce qu'elle était à $T < T_g$. La phase amorphe subit des changements : l'activation thermique provoque un déplacement des molécules, une rupture des liaisons de faibles énergies entre les molécules et une augmentation du volume du polymère. Il en résulte une grande facilité de mouvement des molécules. Ce qui favorise le phénomène de la cristallisation froide.

c) État fluide : $T_f < T < T_d$

Cet état ne concerne que les thermoplastiques. La phase cristalline n'existe plus car à $T > T_f$, il n'y a plus qu'une phase amorphe. Toutes les molécules (celles provenant de la phase amorphe et celle provenant de la phase cristalline) forment des pelotes. Les nœuds d'enchevêtrement disparaissent par reptation, le matériau s'écoule comme un fluide. Le polymère est malléable : peu de résistance mécanique, peu rigide...

La température de transition vitreuse d'un matériau T_g est influencée par :

1. la Structure à l'échelle moléculaire car pour les polymères à squelette aliphatique, la température de transition vitreuse d'un matériau T_g augmente avec l'augmentation des liaisons de faible énergie quand la polarité augmente et l'encombrement des groupes latéraux avec la gêne stérique des groupements latéraux. Pour les polymères à squelette aromatique, T_g augmente avec la rigidité de la chaîne.
2. Structure à l'échelle macromoléculaire :
 - ✓ influence de la masse molaire pour les polymères linéaires.
 - ✓ influence de la densité de réticulation pour les polymères tridimensionnels.
 - ✓ copolymérisation $T_{gA} < T_{gAB} < T_{gB}$
 - ✓ plastification : augmentation du volume libre.



Polymère

+

Plastifiant

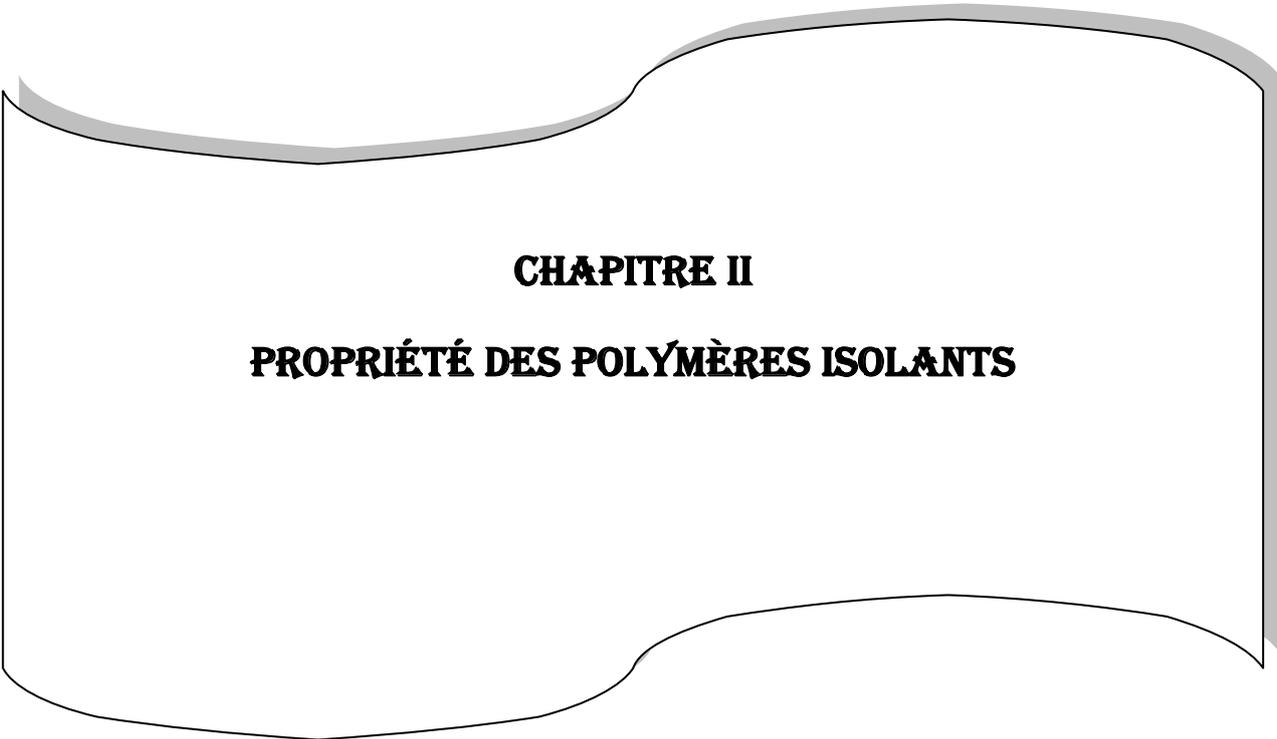


Polymère plastifié

8. Conclusion.

Dans ce chapitre nous avons jugé utile de donner un aperçu général sur les polymères. Dans cet aperçu nous avons donné une étude microscopique qui permet d'analyser les résultats macroscopiques expérimentaux.

Comme nous avons aussi mentionné quelques composés tels que les additifs, les charges, les renforts qui peuvent être introduits dans les polymères. Ces composés peuvent modifier les propriétés physico- chimique des polymères, ils sont donc utilisés pour améliorer les propriétés physiques et chimiques des polymères selon leur utilisation.



CHAPITRE II

PROPRIÉTÉ DES POLYMÈRES ISOLANTS

Dans ce chapitre nous avons essayé de discuter des mécanismes qui se développent dans un polymère soumis à une contrainte électrique. En effet la présence des défauts de structure et de fabrication dans les polymères isolants conduit, sous l'effet d'un champ électrique, à l'existence des porteurs de charges libres et des associations de charges séparables.

Ces phénomènes mènent, alors :

- A la polarisation du polymère.
- A la conduction dans le polymère.

1. Introduction.

La raison qui nous a incités à étudier les propriétés des polymères isolants est l'importance que présente cet éventail de matériaux à base synthétique dans l'industrie électrique. Cette famille de matériau possède une performance électrique, une bonne tenue mécanique, un faible cout, une excellente propriété diélectrique et une mise en œuvre rapide.

Dans le domaine du transport d'énergie électrique, deux moyens permettent aujourd'hui d'assurer le transport d'énergie entre les centrales de production et les centres de consommation : les lignes aériennes et les câbles souterrains.

Mais la tendance, actuelle et future est de véhiculer l'énergie électrique au moyen des câbles isolés. Ce qui est dû à la forte pression écologie et environnement. Le choix technique des câbles moyens tension, haute tension ou très haute tension à isolation synthétique repose sur leur fiabilité sous l'influence des contraintes thermiques, électriques, mécaniques et électromécaniques.

D'où la nécessité de l'étude des propriétés d'isolation de ces câbles ce qui est le but de ce chapitre.

2. Contraintes supportées en service par l'isolation.

Le vieillissement de l'isolation est la conséquence de l'application des valeurs élevées des champs électriques, qui font apparaître différentes contraintes sur cette isolation.

2.1. Tenue aux contraintes diélectriques.

Deux phénomènes influent sur le comportement de l'isolation. Ces phénomènes sont :

2.1.1. La contrainte diélectrique normale en service.

Vu que, dans ce cas , les valeurs du champ électrique appliqué aux isolants sont toujours très inférieures à celles qui mènent à la perforation de l'isolation, le problème donc qui se pose est celui qui est créé par l'irrégularité de la structure isolante causée par la présence d'impuretés conductrices incluses, l'existence des bulles gazeuses et des gouttes d'eau , ce qui conduit à l'apparition des intervalles de décharges partielles, menant à la fatigue et par la suite à la non perfection d'isolation.

2.1.2. Tenue à la surtension.

Les matériaux isolants sont destinés à supporter les surtensions transitoires qui s'exercent sur l'isolant, les conséquences de ces surtensions sont :

Chocs diélectriques, chocs thermiques et mécaniques. Pour obtenir une bonne adaptation des isolants il faut connaître :

- L'amplitude admissible de la tension appliquée sans avoir le claquage.
- Durée d'application.
- La forme de ces surtensions.

2.1.3. Tenue aux contraintes mécaniques.

L'isolation devra supporter, d'une part les efforts mécaniques normaux et permanents au cours du fonctionnement tel que :

- Les chocs mécaniques.
- La flexion.
- La pression.
- La torsion.

Il est donc d'une importance capitale de choisir des matériaux isolants dont les caractéristiques mécaniques sont suffisantes pour leur emploi. Les manifestations de ces effets sont les décollements entre conducteur et leurs gaines isolantes, résultantes à des alternances de dilatation et de contraction répétitives.

2.1.4. Tenue aux contraintes thermiques.

Les isolants peuvent être soumis à des chocs thermiques exceptionnels très supérieurs à la température maximale de fonctionnement admissible en permanence, notamment lors de court-circuit ou lors de la présence des défauts étrangers. Pour cette raison que la température de fusion totale de l'isolant doit être plus élevée que la température maximale de fonctionnement. On notera que les propriétés diélectriques d'isolateurs (permittivité relative, résistivité et le facteur de dissipation diélectrique) dépendent de la température. Les effets thermiques conduits :

Fissuration du diélectrique et décollements dans l'isolant ou entre celui-ci et le conducteur qui fait apparaître de zones de décharges partielles qui donnent naissance aux dégradations de l'isolation et au ramollissement des isolations.

3. comportement diélectrique des polymères isolants.

3.1. Introduction.

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 tel 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 coté de l'électrode positive.
 - charge négative du coté de la charge négative.

Enfin, si le champ et la température dépassent une certaine valeur, nommée valeur critique, une conduction électrique peut se développer de façon violente. On parle alors de la destruction de l'isolant.

De cette manière, dans ce chapitre nous avons jugé utile de toucher aux phénomènes suivants :

1. phénomène de polarisation dans le polymère.
2. Phénomène de conduction dans le polymère.
3. Phénomène de rupture et de claquage des polymères.

3.2. Phénomène de polarisation.

3.2.1. Introduction.

Michael Faraday fut le premier à reconnaître le phénomène de polarisations diélectriques en 1837. La réaction d'un corps diélectriques à un champ électrique est expliquée par le fait que ce diélectrique n'est pas parfait.

Les molécules se polarisent selon quatre mécanismes différents suivants :

3.2.2. 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 quantiques mais telle que le barycentre des charges positives soit égale 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).

3.2.3. 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 ya 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 [7].

Vu l'inertie des ions relativement lourds, ce type de polarisation s'établi en 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.

3.2.4. Polarisation d'orientation ou polarisation de Debye.

Certaines molécules de part leur géométrie ainsi que de part leur nature et leur lien chimique possèdent un moment dipolaire électrique permanent. Comme par exemple l'eau et le PVC, appelé matériaux polaires. La structure de ces molécules est asymétrique car le centre de gravite résultant de toutes les charges négatives d'une tel molécule ne coïncide pas avec celui de toute 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 au tour de son axe de symétrie) et la polarisation résultante est non nulle. C'est le phénomène de polarisation d'orientation, dit de Debye.

La polarisation d'orientation joue un rôle important dans les matériaux macromoléculaire auxquels elle confère les propriétés suivantes [7] :

- Valeur relativement élevée de la permittivité relative ϵ' .

- Forte variation de la constante diélectrique avec la température et avec la fréquence dans le cas des audiofréquences et des radiofréquences.
- Tangente de l'angle de perte élevée, variant rapidement avec la température et la fréquence.

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 intermoléculaires 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 évolutions dans le temps sont appelées phénomène de relaxation. Les temps caractéristiques sont dits constantes de temps de relaxation. Cet effet sera indésirable en champ alternatif où chaque changement d'alternance du champ électrique engendre un échauffement du diélectrique.

Dans un milieu condensé quand un champ électrique constant est appliqué, la polarisation d'orientation n'atteint pas immédiatement sa valeur maximale et de même, à la coupure du champ, la polarisation décroît au bout d'un temps t déterminé. La polarisation s'exprime par une équation de la forme :

$$P = P_0 \exp(-t/\tau) \quad (2.1)$$

Avec :

τ : temps de relaxation.

P_0 : polarisation induite par le champ électrique.

Quant un champ alternatif est appliqué, les molécules ne peuvent pas s'orienter instantanément ; elles sont soumises à des forces que Debye assimile à des forces de viscosité. Compte tenu de ces hypothèses, cette théorie conduit pour la permittivité relative ϵ' et la permittivité ϵ'' aux expressions suivantes [7] :

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (2.2)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{\omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (2.3)$$

Avec :

ε_s : Permittivité électrique statique (f=0)

ε_{∞} : Permittivité électrique à fréquence infinie.

ω : Pulsation ($\omega = 2\pi f$).

3.2.5. 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 injectée 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 où l'application du champ électrique fait apparaître 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.

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

Aux plus basses fréquences, les quatre polarisations contribuent à une valeur élevée de la permittivité relative ε' . Lorsque la fréquence f croît, les contributions apportées par chaque

type de polarisation disparaissent les unes après les autres ; la permittivité décroît donc avec la fréquence, en première approximation.

La figure II.3 [7] représente les différents types de polarisation des molécules polaires ou non polaires apparaissant successivement sous l'effet d'un champ électrique.

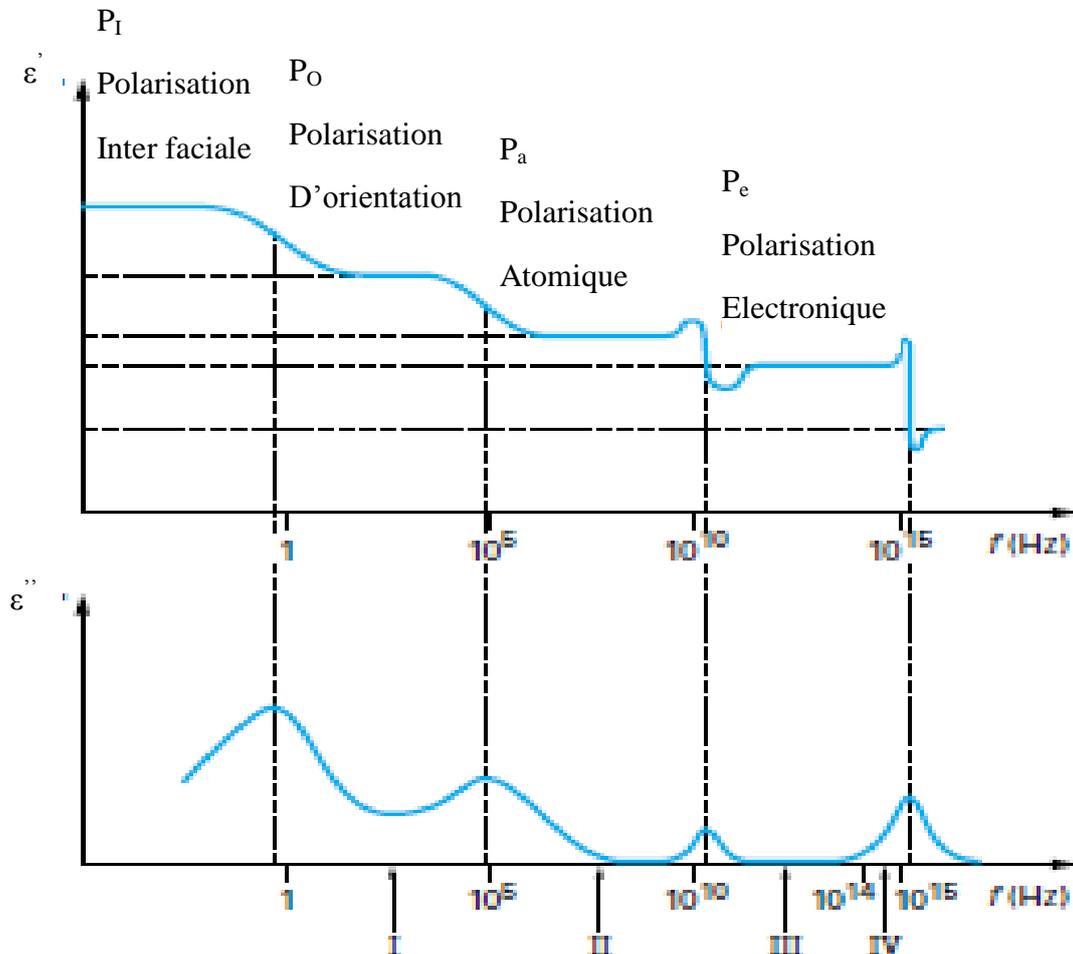


Figure II.2 : Influences des différents types de polarisation sur la permittivité relative ϵ' et l'indice de perte ϵ'' .

- I Domaine des audiofréquences
- II Domaine des radiofréquences
- III Domaine des fréquences infrarouges
- IV Domaine des fréquences optiques

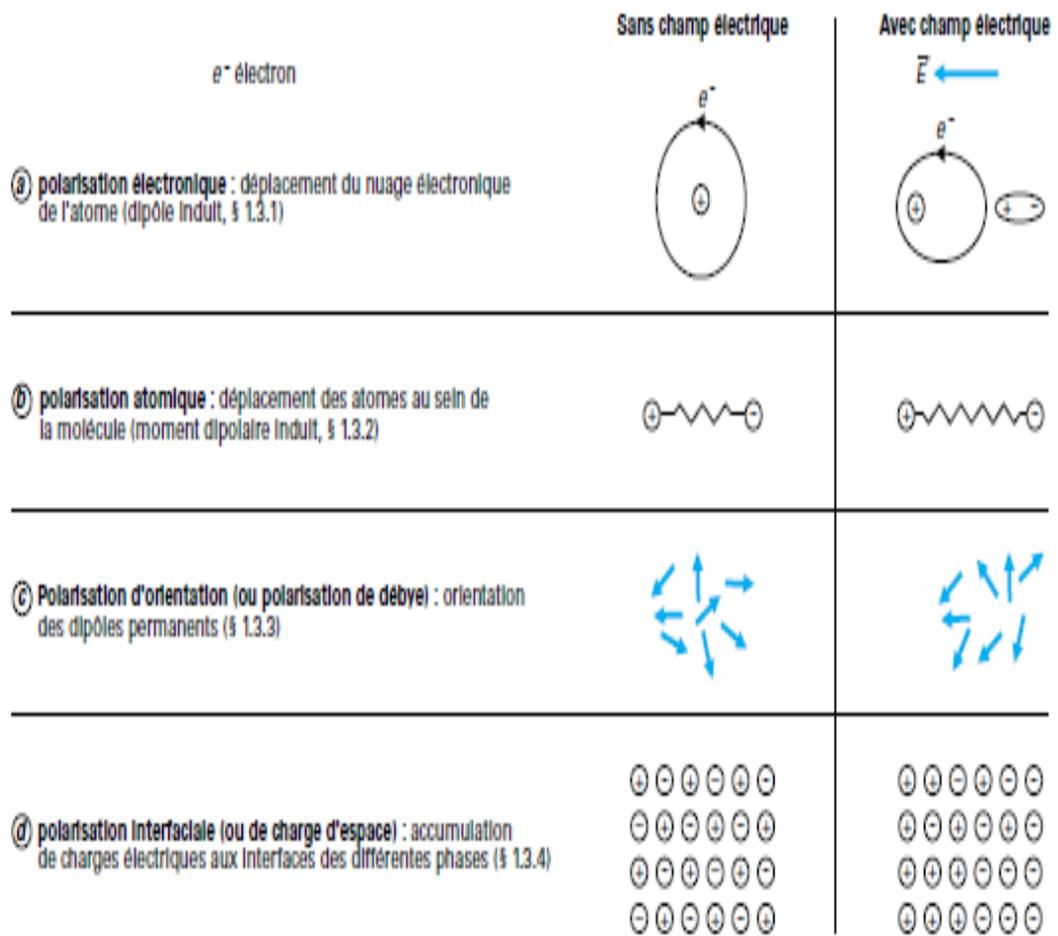


Figure II.3: Représentation schématique des différents types de polarisation.

3.3. Conduction dans le polymère.

Comme tout les diélectriques réels, le polymère est un isolant imparfait, il possède des niveaux d'énergie intermédiaires appelé bande située dans la bande interdite, dans laquelle les charges électriques peuvent être piégées. Le temps de résidence de ces charges dans ces sites est de l'ordre de 10^{-12} s. Par conséquent, ces sites représentent des niveaux de conduction locale.

Sous l'influence d'un champ électrique, ces charges se mettent en mouvement et participent à l'établissement d'un courant dans l'isolant.

Ce courant à pour effet la modification des propriétés diélectriques. L'augmentation de ces charges dans le matériau provoque une diminution de la résistivité donc la rigidité diélectrique, on parle alors de vieillissement du matériau.

Nous classerons les charges en deux catégories selon leurs origines :

- 1) Les charges provenant de l'extérieur c'est-à-dire injectées dans le polymère, généralement ces charges proviennent des électrodes.
- 2) Les charges intrinsèques dans les polymères isolants existant initialement, ou créées ultérieurement par des mécanismes, tel que l'électro -dissociation ou l'ionisation des impuretés qui proviennent des additifs, de réactions chimiques ou incluses au sein du polymère. Les impuretés sont aptes à se mouvoir dans l'isolant en créant ainsi des charges mobiles et participent à l'apparition des chemins de conduction électrique.

3.4. Mécanismes de rupture des polymères [8].

La rupture d'isolation lors de leur mise en œuvre ou durant les essais pratiques, est due à l'existence d'une vacuole d'air, une impureté conductrice ou des petites fissures dues aux contraintes mécaniques. Les processus de ruptures sont classés en deux types.

3.4.1. Mécanismes de rupture à court terme.

La rupture électrique est de nature électronique et a lieu à des temps très courts, généralement d'un ordre inférieur à une seconde. Deux théories sont à distinguer:

a). Théorie de rupture intrinsèque.

Cette théorie est appliquée par l'apparition d'une avalanche électronique qui se développe sous une petite augmentation de champ au dessus d'une valeur critique (la valeur critique de la rigidité électrique) qui est à l'origine de la rupture de l'isolant.

Dans le monde de transport de charges, Blaise [9] fait l'hypothèse que la conduction est entièrement assurée par les électrons injectés dans la bande de conduction et elle dépend de la température et la concentration des impuretés. L'ensemble de ces charges en mouvements forme une avalanche électronique.

Pendant le déplacement des charges électriques dans l'isolant, on aura un transfert d'énergie entre les électrons de conduction et le réseau cristallin.

La température de ces électrons tendra vers celle du réseau. Cependant, dans les régions amorphes du polymère, les électrons acquièrent plus d'énergie et aussi leurs températures deviennent supérieures à celle du réseau.

De cet effet, le nombre d'électrons piégés qui atteignent la bande de conduction augmente engendrant l'augmentation de la conduction dans le matériau et favorisant ainsi la rupture diélectrique.

b). Théorie de rupture par collision, ionisation.

Sous l'influence d'un champ électrique intense, les électrons possèdent suffisamment d'énergie pour être injectés par la cathode et accélérés entre deux points dont le potentiel est différent. Ces électrons possèdent une énergie et traversent l'isolant jusqu'à une profondeur en créant des paires d'électrons / ion par collision avec les atomes. Les ions piégés profondément, forment un espace chargé positivement qui attend à extraire d'avantage d'électrons de la cathode.

Dans le cas où le champ électrique dépasserait une certaine valeur critique on a une élévation brusque de courant et une rupture diélectrique s'en suit.

3.4.1.1. Mécanisme de rupture thermique.

Dès 1922, VAGNER formule la première théorie de claquage thermique : « lorsqu'il apparaît un point chaud dans un isolant, on aura une dissipation de la chaleur par effet joule ce qui peut entraîner une augmentation de la conduction électrique et de pertes diélectriques dues au phénomène de relaxation ».

Puisque la quantité de chaleur ainsi produite est supérieure à celle qui peut évacuer l'isolant, la consommation de chaleur par l'isolant est traduite par la formation d'un canal thermique le long de l'épaisseur de l'isolant dans lequel la conductivité diélectrique est beaucoup plus importante que dans le reste du volume du diélectrique.

D'autre part, l'augmentation de la température fait diminuer la rigidité diélectrique de l'isolant, ce qui favorise en plus l'apparition du claquage thermique. Ce dernier est parfois précédé par la décomposition chimique ou par la fusion de l'isolant.

3.4.2. Mécanisme de rupture à long terme.

Les défauts de fabrications telles que la Présence de cavité, inclusion de particule étrangère, fissure, causent la destruction de l'isolant après un temps long. Les phénomènes responsables d'un tel claquage sont les décharges partielles et les arborescences.

En effet aucune technique ne peut réduire l'existence des inclusions gazeuses qui sont produites par les différents modes de fabrication. Ces vacuoles sont les zones où les décharges partielles se manifestent grâce à la différence de leurs permittivités avec celles du diélectrique et elles sont les causes principales du vieillissement et de destruction des isolants à moyen et à long terme.

3.5. Claquage des isolants solides (polymères).

Le claquage du diélectrique est la perturbation de la propriété isolante d'un diélectrique suite à une certaine valeur de tension. Ce changement d'état se produit d'une façon brusque est irréversible.

Le claquage est une phase ultime résultant d'une chaîne d'actions des décharges partielles. Lorsque l'isolation contenant des inclusions gazeuses (vide) au cours de son élaboration ou sous des contraintes mécaniques et thermiques qui permettent d'engendrer un décollement à l'interface isolant / semi – conducteur ou isolant / âme conductrice et si l'isolant est soumis à une certaine tension critique, le champ électrique dans le vide devient plus élevé que celui de l'isolant :

$$E_g = \left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_g} \right) \cdot E_i \quad (2.4)$$

Où :

E_i et ε_i sont respectivement le champ électrique dans l'isolant et la permittivité de l'isolant.

E_g et ε_g sont respectivement le champ électrique dans la vacuole et la permittivité de la vacuole.

L'apparition des décharges partielles à l'intérieur de la vacuole est due à deux facteurs :

La permittivité relative de l'isolant qui est toujours de l'ordre de deux fois la valeur de la permittivité de gaz.

La rigidité diélectrique de gaz qui est nettement plus basse d'environ dix fois moins que celle des solides.

Alors on conclut que des décharges partielles apparaissent donc dans les vacuoles pour des tensions faibles de vingt fois et plus que celles qui entraîneraient la perforation de l'isolant solide.

3.6. Influences de la température.

Les isolations en électrotechnique, sont soumises à une contrainte importante qui est la contrainte thermique.

Le principal effet de cette dernière est relatif à la dégradation qui s'opère progressivement au cours du temps. Le polymère présente une légère conduction des charges électriques dans les zones amorphes. Le claquage thermique est dû à l'augmentation de sa température, par effet joule.

3.6.1. Influence de la température sur les pertes diélectriques du polymère.

Une étude a été publiée par A. BOUBAKEUR [10], a montré qu'à une température supérieure à 90°C, les pertes diélectriques augmentent. Ceci est expliqué par la diminution de la viscosité du polymère due à des coupures de chaînes et l'augmentation de la mobilité moléculaire qui est d'autant plus importante que la température soit plus élevée.

L'augmentation des pertes diélectriques est attribuée aux pertes ioniques qui sont dues à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges et aux pertes qui sont dues à l'oxydation et à la relaxation des dipôles dans les zones (cristalline).

L'oxydation du diélectrique conduit à la formation des groupes polaires électriquement dissymétriques qui jouent souvent un rôle très important dans la dégradation des propriétés des isolants.

4. Propriétés électriques du polymère :

Dans un polymère soumis à un champ électrique alternatif la constante de permittivité est représentée par une grandeur complexe ε_r^*

$$\varepsilon_r^*(\omega) = \varepsilon_r' - j \varepsilon_r'' \quad (2.5)$$

Telle que la première partie est pour caractériser les pertes diélectriques de conduction et la seconde partie caractérise les pertes diélectriques de polarisation.

4.1. Constante diélectrique du polymère :

La constante diélectrique ε_r ou permittivité relative d'un matériau est définie comme le rapport C/C_0 de la capacité C d'un condensateur dont les armatures sont séparées par le diélectrique considéré à la capacité C_0 à vide. La valeur de la capacité C est toujours supérieure à la capacité C_0 , la raison en est que le diélectrique contient des unités polaires qui existent déjà dans le matériau ou qui sont susceptibles de se créer sous l'action du champ électrique. Ces unités s'orientent dans la direction du champ électrique et font apparaître des charges images sur les armatures du condensateur, qui augmentent la quantité d'électricité emmagasinée. Comme l'orientation de ses unités polaires n'est pas instantanée il s'ensuit que la partie réelle de la permittivité relative ε_r' n'est pas constante mais tend vers une valeur ε_s' qui n'est atteinte qu'au temps $t = \infty$.

Si le champ électrique appliqué est alternatif, la permittivité ne sera pas la même selon que les unités polarisables auront ou n'auront pas le temps de s'orienter dans le sens du champ.

Nous avons représenté sur la figure II.2 l'allure de ε_r' en fonction de la fréquence du champ électrique. Pour des fréquences élevées il se produit un phénomène de résonance dont

l'effet est de provoquer un échauffement du matériau. Ceci est représenté par le facteur de perte ϵ_r'' .

4.2. Facteur de dissipation :

Le facteur de dissipation est défini par la formule suivante :

$$\text{Tang}\delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (2.6)$$

Où δ est l'angle de phase défini par le courant total et le courant en quadrature avec la tension, cet angle représente l'angle de pertes d'un diélectrique. En haute fréquence cet angle est invariable.

Les pertes diélectriques de polarisation peuvent être traduites en terme de conductivité équivalente par :

$$\delta = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r'' \quad (2.7)$$

Où :

ϵ_r'' : partie imaginaire de la permittivité complexe

ω : pulsation électriques

En remplaçant l'équation (2.7) dans l'équation (2.5) on obtient :

$$\epsilon_r^*(\omega) = \epsilon_r' - j \frac{\delta}{\epsilon_0 \cdot \omega} \quad (2.8)$$

5. Pic de transition dans les polymères [7] :

5.1. Introduction :

Dans le cas d'un polymère solide, à la température considérée, les courbes d'absorption présentent plusieurs maximums. On les désigne le plus fréquemment respectivement par les lettres α , β , γ .

Sur les courbes équifréquences, dans le sens des températures décroissantes, ces pics sont dus à des mouvements de segments polaires plus ou moins longs sur les chaînes principales et latérales.

5.2. Transitions dans les polymères amorphes.

Les deux pics de transition α et β correspondent aux deux mécanismes de relaxation diélectrique suivants :

- Le pic α est lié à la transition vitreuse et apparaît au-dessus de la température de transition vitreuse T_g . Il est dû aux mouvements micro browniens de segments principaux de chaînes macromoléculaires.
- Le pic β est lié aux mouvements d'orientation des dipôles élémentaires et peut donc se produire à basse température.

D'autres pics à basse température (pic γ) peuvent exister dans différents polymères avec des amplitudes différentes.

5.3. Transitions dans les polymères semi-cristallins.

Ces cas sont en général plus compliqués car les régions cristallines et amorphes participent aux phénomènes de relaxation. Là aussi, la transition vitreuse T_g donne un pic majeur.

Le pic α à température la plus élevée est attribué à la phase cristalline.

Le second pic β est ici associé à la température de transition vitreuse.

Le troisième pic γ est attribué aux mouvements de rotation de groupements chimiques de faibles dimensions dans la phase amorphe.

6. Influences de quelques facteurs sur les polymères isolants [7].

6.1. Influence de facteurs structuraux.

➤ Masse moléculaire

Avec les polymères amorphes, jusqu'à une masse moléculaire moyenne de 10^4 environ, les pertes dues aux relaxations du type α augmentent rapidement puis demeurent constantes pour $M > 10^4$.

➤ **Cristallinité et orientation**

L'augmentation de la cristallinité réduit la largeur des pics de pertes associés aux régions amorphes et augmente les pics provenant des parties cristallines.

➤ **Réticulation**

L'effet des liaisons de réticulation est de diminuer les mouvements des chaînes de polymères et donc d'abaisser les fréquences des maximums de pertes.

➤ **Radiations ionisantes**

Transitoirement, les radiations augmentent la partie imaginaire de la permittivité relative ϵ'' car elles créent des changements structuraux et introduisent des groupements oxydés (groupes carbonyle par exemple dans le polyéthylène).

Elles provoquent également des réticulations qui produisent l'effet précédemment cité.

6.2. Influence des adjuvants.

➤ **Plastifiants**

Ils provoquent un effet contraire à la réticulation, c'est-à-dire qu'ils libèrent les mouvements de chaînes des polymères et abaissent la fréquence des pics de pertes.

➤ **Impuretés**

Les impuretés peuvent notablement augmenter les pertes diélectriques dans les très bons isolants. C'est l'effet du groupement carbonyle dans le polyéthylène ou des plastifiants polaires. L'enlèvement des traces de catalyseur dans le polyéthylène haute densité réduit le maximum de $\tan \delta$.

Les impuretés électrolytiques et l'eau accroissent également les pertes à basse fréquence par augmentation de la conductivité et par effet Maxwell-Wagner-Sillars. L'absorption d'eau dans les plastiques est un phénomène à prendre attentivement en considération, car il peut conduire au claquage thermique ; pour cette raison, le poly (chlorure de vinyle), absorbant peu l'eau, est utilisé de préférence au poly (acétate de vinyle).

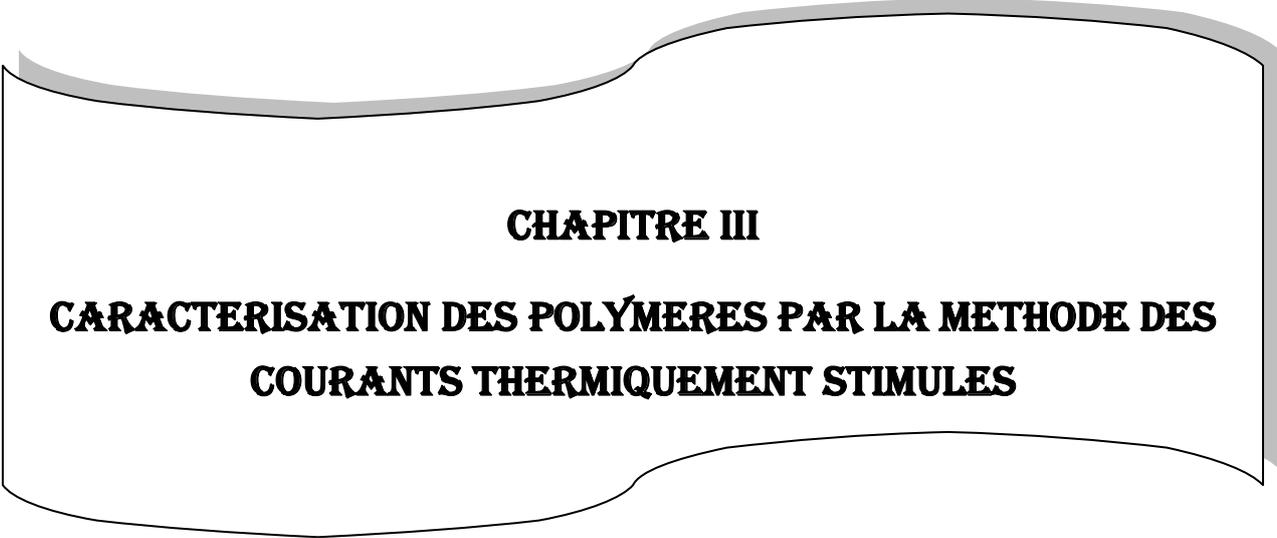
➤ **Charges**

L'effet des charges est très complexe et conduit généralement à une augmentation des pertes à basse fréquence par introduction de polarisation inter faciale.

7. Conclusion.

Le but de ce chapitre est la connaissance des paramètres qui influent sur les propriétés des polymères isolants. Cette étude nous permet de fabriquer un polymère qui répond aux exigences d'utilisation. En effet, après sa caractérisation nous pouvons améliorer ses propriétés physico chimiques selon le concepteur notamment la température de transition vitreuse et la température de fusion ainsi que la permittivité relative.

Vu que le domaine d'utilisation des polymères qui nous intéresse en premier lieu est le domaine électrique, c'est pour cela que nous avons présenté dans ce chapitre les phénomènes qui interviennent dans le polymère lorsqu'il est soumis à un champ électriques.



CHAPITRE III
CARACTERISATION DES POLYMERES PAR LA METHODE DES
COURANTS THERMIQUEMENT STIMULES

1. Introduction

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 [11].

Cette méthode est appliquée d'une part en basse tension où elle permet de connaître le spectre de temps de relaxation diélectrique ainsi que l'évolution des pertes d'énergie avec la température et la fréquence. D'autre part en haute tension à courant continu pour l'interprétation, en termes de charge d'espace, des spectres obtenus sur des structures cylindriques tirées du câble.

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

La technique des courant thermo stimulés (CTS), élaborée en 1964 par Bucci et al, 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 biologique et les molécules de faible masse.

Comme 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 [12].

Cette technique connaît de nombreuses applications telles que :

- L'étude des propriétés physico – thermiques des polymères.
- L'étude des électrets

- L'étude des processus complexes de relaxation et des transitions de phase.
- L'étude de mouvement et de formation de charge d'espace dans un diélectrique solide et polarisé.

3. Phénoménologie des courants thermiquement stimulés.

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

a. La polarisation de l'échantillon [13].

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 porteur de charges internes et éventuellement externes, qui s'immobilisent au voisinage des interfaces ou se fixe dans les pièges.
- 2) Un courant de conduction permanent du 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 charge se produit ; dans ce cas le champ se limite à la valeur qui provoque l'apparition des homos charges.

b. 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.

c. La suppression de la tension de l'alimentation.

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

d. 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 [11].

Le phénomène de polarisation et de dépolarisation est illustré par la figure III.1.

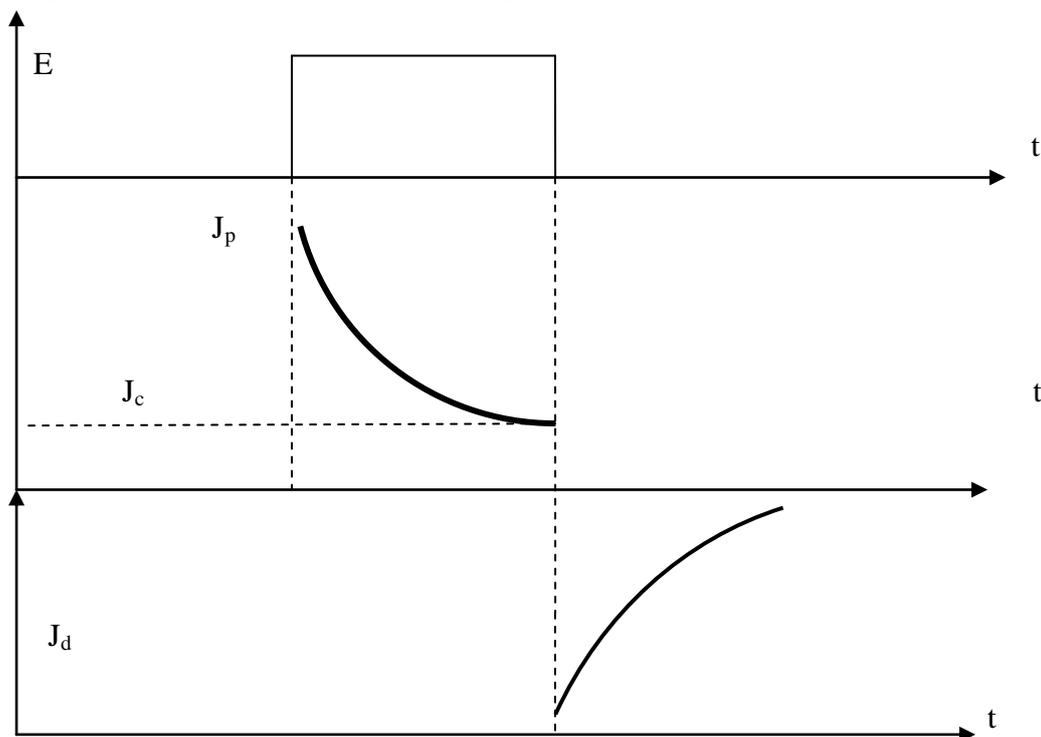


Figure III .1. Réponse en courant d'un polymère à un échelon de tension

4. 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 champs appliqué de dipôles mobile 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 :

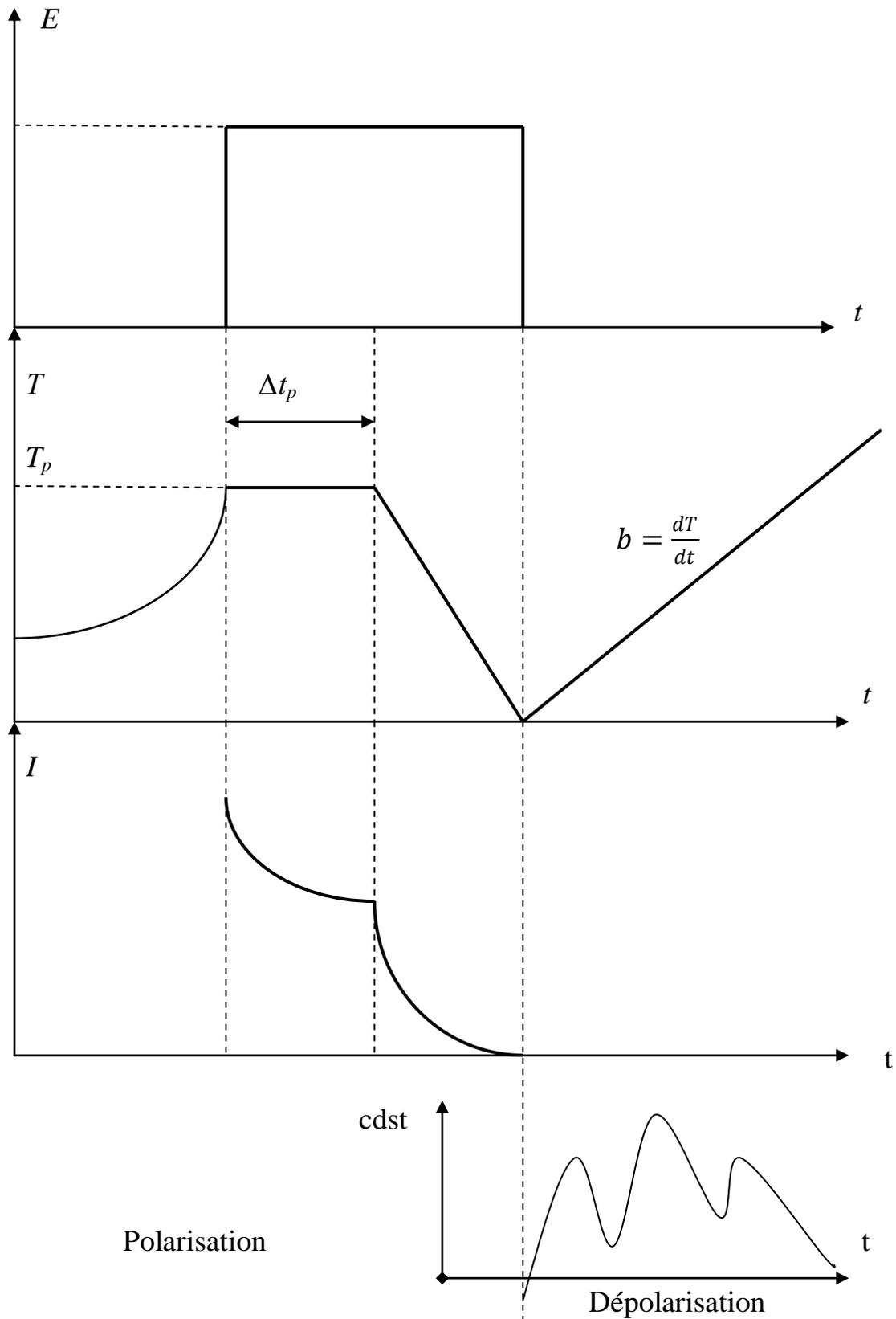


Figure III .2. Schéma de principe de la technique des courants thermo stimulés

La représentation du courant de dépolarisation en fonction de la température constitue le spectre CTS correspondant à la température de polarisation T_p adopté. Chaque pic de courant de dépolarisation thermo-stimulé est caractéristique d'un mode de relaxation particulier que l'on peut repérer par sa position en température, par son intensité et par sa largeur à mi-hauteur [12].

5. La théorie des courants thermiquement stimulés.

La polarisation à une basse fréquence est caractérisée par une polarisation dipolaire et la polarisation due à la charge d'espace, donc on va déterminer le courant dans les deux cas.

5.1. Etablissement de la polarisation d'orientation [12].

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 :

$$\overrightarrow{P_{eq}^{or}} = \frac{N_{or} \cdot \mu^2}{3 \cdot K_B \cdot T} \cdot \overrightarrow{E_{loc}} \quad (3.1)$$

Ou 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.

Lorentz en 1909 a développé une expression du champ électrique local pour les milieux uniformément polarisés en termes de champ électrique E et de polarisation P macroscopique [12].

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3 \cdot \epsilon_0} \quad (3.2)$$

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 :

$$P(t) = P^{or}(t) + P_{\infty} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \cdot E \quad (3.3)$$

Où :

$$P_{\infty} \equiv P_e + P_i = \epsilon_0 (\epsilon_{\infty} - 1) \cdot E \quad (3.4)$$

Ainsi la polarisation d'orientation s'exprime par :

$$P^{or}(t) = \epsilon_0 (\epsilon - \epsilon_{\infty}) \cdot E \quad (3.5)$$

Dont la valeur à l'équilibre est alors :

$$P_{eq}^{or} = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \cdot E = \epsilon_0 \cdot \Delta\epsilon \cdot E \quad (3.6)$$

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

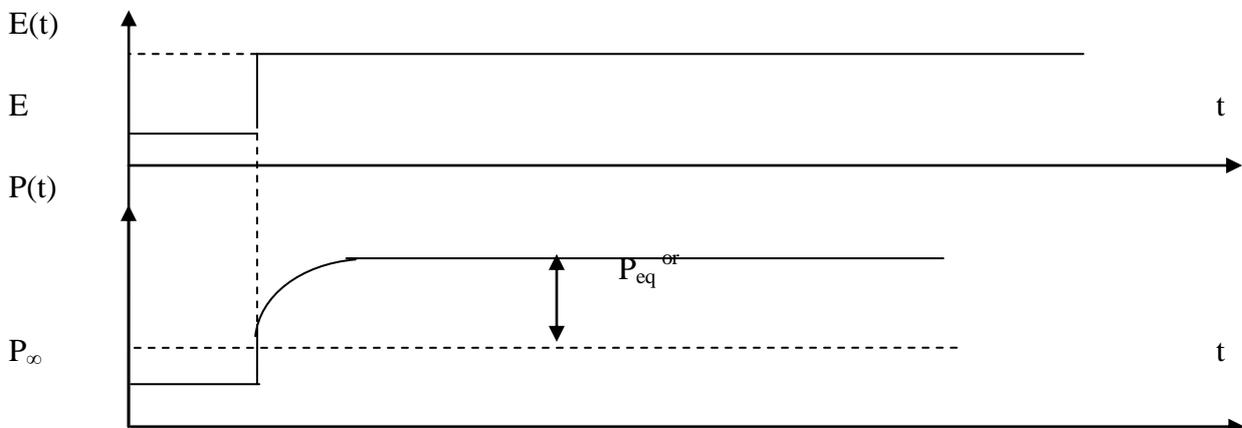


Figure III.3. Représentation de la réponse à un échelon de champ électrique.

5.2. Courant dus à la réorientation des dipôles :

Les courants thermiquement stimulés dus à la réorientation des dipôles sont généralement interprétés par la théorie de Debye, par le fait que le temps de relaxation τ varie en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius [13] :

$$\tau (T) = \tau_0 \exp(E_a / K_B \cdot T) \quad (3.7)$$

Où :

E_a : est une énergie d'activation.

τ_0 : est le temps de relaxation à une énergie d'activation nulle.

K_B : est la constante de Boltzmann. ($K_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K)

L'évolution de la polarisation $P(t)$ en fonction du temps est régie par l'équation différentielle ci – dessous.

$$\frac{d P(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau (T)} = \frac{\chi (T)}{\tau (T)} \cdot E(t) \quad (3.8)$$

Avec :

$\chi (T)$ est la susceptibilité électrique donnée par la loi de Curie.

$$\chi (T) = \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{N \cdot p^2}{3 \cdot K_B \cdot T} \quad (3.9)$$

N : est la densité de dipôles et P le moment dipolaire des espèces considérées.

Si le matériau est polarisé par un champ électrique E suffisamment faible, telle qu'il n'y ait pas apparition de charge d'espace par dissociation d'impuretés ou injection de charge.

Le champ électrique est uniforme durant la polarisation, du fait qu'il n'y a pas de charge d'espaces qui provoque sa distorsion, pendant la polarisation et la dépolarisation. Par conséquent la polarisation est uniforme. Le champ électrique dans l'échantillon est nul lorsque les électrodes sont court-circuitées.

La polarisation uniforme en fonction du temps obéit donc à la relation ci-dessous déduite de l'équation (3.8) lorsque les électrodes sont court-circuitées.

$$\frac{dp(t)}{dt} + \frac{p(t)}{\tau(T)} = 0 \quad (3.10)$$

La densité de courant de dépolarisation relevée dans le circuit extérieur, traduisant le retour progressif des dipôles, sous l'effet du champ qu'elles créent, à leur état initial, est reliée à la polarisation par l'expression suivante :

$$J(t) = - \frac{dp(t)}{dt} \quad (3.11)$$

De l'équation (3.10), on tire l'équation ci-dessous :

$$\frac{dp(t)}{p(t)} = - \frac{1}{\tau(T)} dt \quad (3.12)$$

Si on considère que l'origine des temps, l'instant où l'on court-circuite les électrodes on aura donc :

$$\text{à } t = 0 \quad T = T_0 \quad \text{et} \quad P = P_0$$

Si la remontée de la température varie d'une façon linéaire dans le temps, la courbe représentant cette variation est une droite d'équation :

$$T = T_0 + b \cdot t \quad (3.13)$$

Donc :

$$dT = b \cdot dt \Rightarrow dt = \frac{1}{b} \cdot dT \quad (3.14)$$

En tenant compte de l'équation (3.13), l'équation (3.12) devient :

$$\frac{dp(t)}{p(t)} = \frac{-1}{b} \cdot \frac{dT}{\tau(T)} \quad (3.15)$$

En intégrant l'équation (3.15) de la valeur de température de refroidissement T_0 à T et en tenant compte des conditions initiales, on détermine, comme suit, l'évolution de la polarisation en fonction de la température [2].

$$\log P(T) = \int_{T_0}^T \frac{-dT}{b \cdot \tau(T)} + C \quad (3.16)$$

D'où :

$$P(T) = P_0 \cdot \exp \left[\frac{-1}{b} \int_{T_0}^T \frac{1}{\tau(T')} \cdot dT' \right] \quad (3.17)$$

Avec

$P_0 = P(T_0)$ est la polarisation à saturation du matériau à $T = T_0$. En effet au bout d'un temps de polarisation suffisamment long, la polarisation atteint sa valeur d'équilibre P_0 :

$$P_0 = \epsilon_0 \cdot \Delta\epsilon \cdot E_p. \quad (3.18)$$

T : est la température de la fin de l'enregistrement.

La densité de courant de dépolariations en fonction de la température ci-dessous est déduite de la combinaison des équations(3.10) , (3.11) et (3.13):

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau(T)} \exp \left[\frac{-1}{b} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \right] \quad (3.19)$$

L'équation (3.19) montre une dépendance entre le courant de dépolariation et la température par l'intermédiaire du temps de relaxation.

Comme le temps de relaxation varie en fonction de la température suivant la loi d'Arrhenius citée précédemment, en remplaçant $\tau(T)$ par l'expression (3.7), dans l'expression (3.19), la densité du courant de dépolariation à temps de relaxation unique, pour une température T s'écrit :

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp \left(- \frac{E_a}{K_B \cdot T} \right) \cdot \exp \left[\frac{-1}{b \cdot \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(\frac{-E_a}{K_B \cdot T'} \right) \cdot dT' \right] \quad (3.20)$$

L'expression de la densité du courant de dépolariation à temps de relaxation unique ci-dessus montre une dépendance de $J(T)$ en température par l'intermédiaire du temps de relaxation $\tau(T)$.

Un bref rappel, des théories moléculaires permettant de prévoir ces dépendances en température du temps de relaxation, sera présenté dans le paragraphe suivant.

5.2.1. Expression du temps de relaxation.

Le temps de relaxation est une grandeur qui dépend de l'environnement des unités mobiles. En effet une unité polarisable aura d'autant plus de facilité à ce 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 [14].

Les paramètres qui influent sur les distances intermoléculaires moyennes et donc sur le volume molaire agiront sur la valeur du ou des temps de relaxation. De là apparaît l'importance de la température sur les temps de relaxation des entités relaxante [14].

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 [11].

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 polarisable est rigide et élastique [14].

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 .

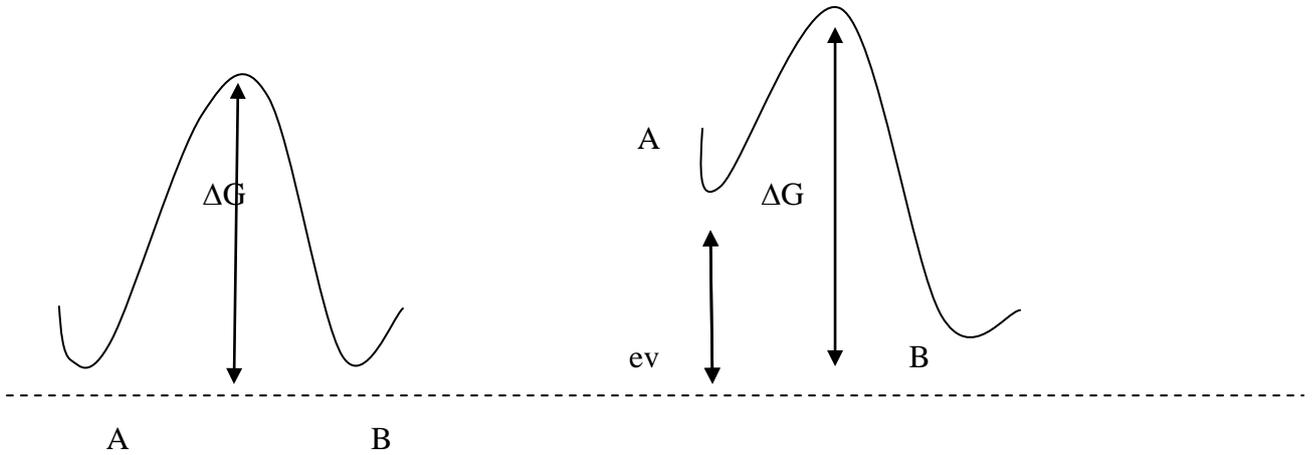
5.2.1.1. Expression du temps de relaxation à $T < T_g$.

Pour une température inférieure à la température de transition vitreuse, le matériau est à l'état vitreux donc cassant et de grande viscosité, les entités relaxantes sont de petite dimension, la dépendance en température du temps de relaxation obéit à une loi de type Arrhenius. Plusieurs théories permettent de prévoir cette dépendance en température :

- **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 ci- dessous 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.

Figure III.3-a $E=0$ Figure III.4- 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 choc favorable énergétiquement, peut 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 $1/2$ [15].

D'après la statistique de Boltzmann, la probabilité de transiter d'une position de B vers A est [2] :

$$P_{BA} = P_0 \exp\left(\frac{-\Delta G}{k.T}\right) \quad (3.21)$$

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.3-a qui représente un dipôle possédant deux positions d'équilibre séparées par une barrière de potentiel $\Delta G \gg KT$

Pour la figure III.4- 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 [2] :

$$P_{AB} = P_0 \exp[-(\Delta G - eV/K.T)] \quad (3.22)$$

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

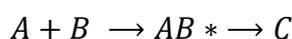
$$P_{AB} \approx P_0 \exp(-\Delta G/KT) [1 + eV/KT] \quad (3.23)$$

Le temps de relaxation est défini par cette théorie sous la forme suivante :

$$\tau(T) = \frac{1}{2P_{BA}} = \frac{1}{P_0^{-1}} \exp(\Delta G/KT) \quad (3.24)$$

- **Théorie d'Eyring [12] :**

Dans cette théorie, Eyring envisage la rotation des dipôles comme une réaction chimique complexe se 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 :

$$\tau(T) = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (3.25)$$

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 :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.26)$$

$$\Delta H = P \cdot \Delta V + \Delta E \quad (3.27)$$

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 (3.26) le temps de relaxation se met sous la forme suivante :

$$\tau(T) = \frac{h}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (3.28)$$

Et sous la forme Arrhenius :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{KT}\right) \quad (3.29)$$

Par identification des relations (3.28) et (3.29)

$$\tau_0 = \frac{h}{KT} \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \quad (3.30)$$

De cette expression, on déduit l'entropie d'activation ΔS ainsi que la variation Δw du nombre de site accessibles aux entités mobiles par l'équation de Boltzmann suivante [16] :

$$\Delta S = K \log \Delta w \quad (3.31)$$

5.2.1.2. Expression de la densité de courant de dépolarisation à $T < T_g$:

Lorsque la température est inférieure à la température de transition vitreuse et en supposant que le temps de relaxation obéit à la loi d'Arrhenius. La densité de courant de dépolarisation $J(T)$ est alors définie par l'expression (3.31) citée précédemment.

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{K_B \cdot T}\right) \cdot \exp\left[\frac{-1}{b \cdot \tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E_a}{K_B \cdot T'}\right) \cdot dT'\right] \quad (3.31)$$

Cette expression se compose du produit de deux exponentielles. La trace de cette courbe est à peu près celle de la figure III.5. Cette courbe présente une dissymétrie expliquée par le fait qu'aux températures inférieures à celle du maximum T_m , la première exponentielle l'emporte, tandis qu'aux températures supérieures à celle du maximum T_m , c'est la deuxième

exponentielle qui prédomine. L'aire qui se trouve sous le pic représente la polarisation initiale P_0 .

La détermination de la température correspond au maximum du pic de courant de dépolarisation, consiste à chercher la dérivée de l'expression (3.31) et de l'annuler [17] :

$$\frac{dJ(T)}{dT} = 0 \quad (3.32)$$

La solution de cette équation permettra de déterminer les coordonnées de ce maximum, la valeur correspondant au maximum du pic de thermo courant peut être donc définie par :

$$T_m = \left(\frac{E_a}{K_B} b \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{K_B T_m}\right) \right)^{1/2} \quad (3.33)$$

L'expression ci-dessus confirme l'indépendance de la température maximum des conditions de polarisation telle que le champ électrique appliqué et la température de polarisation mais dépend de la vitesse de chauffages. Le pic se déplace vers les haute températures lorsque b augmente.

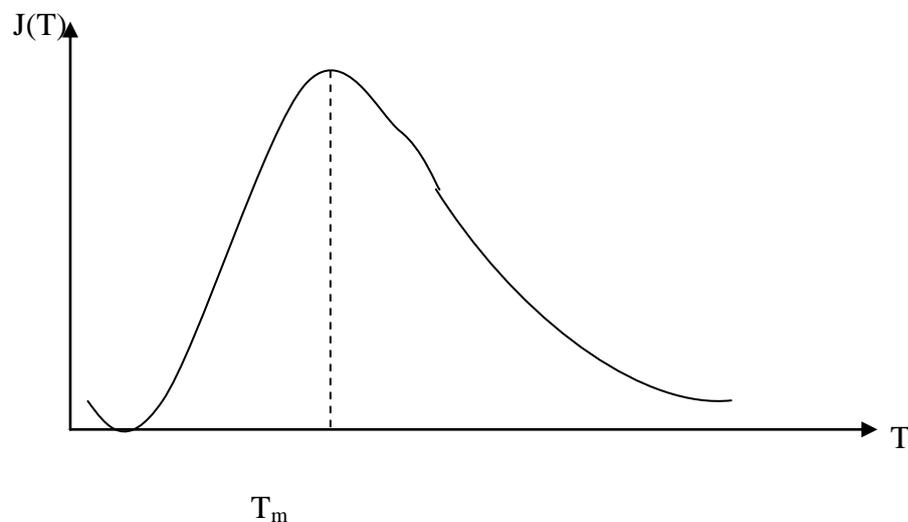


Figure III.5 : Courant de dépolarisation en fonction de la température

5.2.1.3. Expression du temps de relaxation à $T > T_g$:

Aux températures supérieures à la température de transition, on assiste à un réarrangement de segment de chaîne moléculaire dont la mobilité dépend de la température. Ce qui modifie l'environnement de la molécule.

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 [18], est fondée sur le concept du volume libre.
- Le deuxième est celle proposée par Adam et Gibbs [19], ces auteurs tiennent compte des considérations thermodynamiques (fluctuation d'entropie).

Une brève explication est donnée dans ce paragraphe

- **Le temps de relaxation de type Williams, Landel ET Ferry [12]:**

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

Cohen et Turnbull 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 Turnbull 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.

$$\Delta V = V_0 - V_m = V_f + V_a \quad (3.34)$$

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

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

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

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

En se basant sur cette hypothèse Cohen et Tumbull [18] 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

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

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 de la 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 . [2].

$$\ln a_T = \ln \frac{\eta_T}{\eta_g} \quad (3.35)$$

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 :

$$\tau(T) = \tau_g \exp\left(\frac{-C_1^g (T - T_g)}{C_2^g + (T - T_g)}\right) \quad (3.36)$$

C_1^g et C_2^g sont appelés constantes universelles de WLF qui prennent les valeurs suivantes [2] :

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

τ_g Temps de relaxation à la température de transition vitreuse.

- **Le temps de relaxation d'Adam et Gibbs [19] :**

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 :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left[\frac{N_A s_c^* \Delta \mu T_0}{T_g \Delta C_p (T_g) K_B (T - T_0)} \right] \quad (3.37)$$

Avec :

$\Delta \mu$: est l'énergie d'activation élémentaire indépendante du nombre de motif 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.

5.2.1.4. Equation de la densité de courant de dépolarisation à $T > T_g$:

Dans le cas où le temps de relaxation $\tau(T)$ obéit à la loi de W.L.F. l'expression de $J(T)$ s'écrit :

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_g} \exp \left[\frac{C_1^g (T - T_g)}{C_2^g + (T - T_g)} \right] \exp \left(\frac{-1}{b\tau_0} \int_{T_g}^T \exp \left[\frac{C_1^g (T' - T_g)}{C_2^g + (T' - T_g)} \right] dT' \right) \quad (3.38)$$

5.3. Courant dus à la relaxation de charge d'espace :

Sous l'influence d'un champ, les porteurs de charge libre dans le polymère en migration sont piégés ou concentrés autour d'un défaut. Ce qui conduit à la création d'une accumulation localisée de charges. Qui induit sa charge image sur une électrode, et donne naissance à un moment dipolaire.

Le model le plus simple pour le calcul est le condensateur de Maxwell- Wagner à deux couches. Par ce model Maxwell- Wagner a défini la partie réelle et imaginaire de la permittivité relative du polymère comme suit :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2} \quad (3.39)$$

$$\varepsilon'' = \frac{1}{\omega C_0(R_1 + R_2)} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.40)$$

La variation de la partie réelle de la permittivité relative est la même que celle de la relaxation de Debye et que τ peut être identifié au temps de relaxation. Donc par la mesure de ce terme il n'est pas possible de distinguer les effets de la polarisation par apparition de couche dipolaire et par orientation [15].

Par contre la partie imaginaire se distingue de celle de l'équation de la relaxation de Debye par le premier terme de l'équation (3.40), qui est inversement proportionnelle à la fréquence. Cela signifie que les pertes, représentées par ε'' , tendent vers l'infini quand ω tend vers zéro. Ainsi le cas de la polarisation par apparition de couche dipolaire peut être distingué de la relaxation de Debye en observant la variation de ε'' au dessous de la fréquence de relaxation. Dans le cas de Debye, ε'' , tombe à zéro quand la fréquence décroît [15].

Dans les câbles il paraît extrêmement probable que les phénomènes d'orientation et de formation de charge d'espace se produisent simultanément au cours de la polarisation.

Les champs électriques subissant des distorsions dues à la charge volumique, la polarisation à l'équilibre n'est pas uniforme, elle s'écrit donc [11].

$$P(z, tq) = \aleph(T)E(z, t) \quad (3.41)$$

$\aleph(T)$ est la susceptibilité électrique.

Au cours de la dépolarisation, les mêmes distorsions existent toujours, l'équation qui rend compte des phénomènes est alors l'équation (3.8), cette fois un second membre non nul et P et E sont en fonction du temps et de l'espace d'où l'expression suivante [11] :

$$\frac{\partial P(z, t)}{\partial t} + \frac{P(z, t)}{\tau(T)} = \frac{\aleph(T)}{\tau(T)} E(z, t) \quad (3.42)$$

Les relaxations dipolaires ont, généralement, lieu à des températures plus basses que la relaxation des charges d'espaces. Ce qui permet de considérer, en première approximation, que la charge d'espace est fixe, pendant que les dipôles se désorientent [11].

La densité du courant de déplacement s'écrit :

$$J(t) = \frac{\partial D(z, t)}{\partial t} \quad (3.43)$$

Où l'induction électrique \vec{D} est fonction de \vec{E} et de \vec{P} :

$$D(z, t) = \varepsilon_0 E(z, t) + P(z, t) \quad (3.44)$$

En combinant les équations (3.43) et (3.44) , la densité du courant devient :

$$J(t) = \varepsilon_0 \frac{\partial E(z, t)}{\partial t} + \frac{\partial P(z, t)}{\partial t} \quad (3.45)$$

Etant donné que la polarisation permanente du matériau est due à une distribution de charges, très peu mobiles à la température ambiante, mais qui sont susceptibles, à température élevée, de migrer sous l'effet du champ qu'elles créent. On doit donc tenir compte des phénomènes qui y contribuent, telles que la diffusion des porteurs, leur migration et la conduction ohmique locale, pour la détermination d'une expression analytique de la densité de courant $J(T)$.

Zolotariov et Coll ont établi une relation donnant la densité de courant due à la charge d'espace [3] :

$$J(T) = BT^3 \exp\left(\frac{-\Delta E}{KT}\right) \exp\left[\frac{-2}{b\tau_c} \int_0^T \frac{N_c}{N_t} \exp\left(\frac{-\Delta E}{KT'}\right) dT'\right] \quad (3.46)$$

Où : B : constante peu variable avec la température.

b : vitesse de remontée de la température.

τ_c : temps de relaxation des porteurs.

N_c : densité effective d'états permis dans la bande de conduction.

N_t : densité de piège dans le niveau actif.

6. Analyse des spectres complexes par la méthode des polarisations fractionnées :

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 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 [12].

Dans les polymères les spectres de thermo stimulée examinés sont généralement très larges ce qui authentifie la présence dans le matériau d'unités polarisables de nature différente.

L'exploitation d'un tel pic ne donne que des valeurs moyennes faibles des paramètres caractéristiques du matériau. Pour cette raison plusieurs auteurs ont basé leur analyse de spectre de thermo stimulé sur une distribution des temps de relaxation, en décomposant le spectre de thermo stimulé en spectre élémentaire à un seul temps de relaxation, ce qui permet l'accès aux paramètres caractéristiques des différentes relaxations. Pour ce faire, on fait appel à une technique expérimentale appelée méthode de polarisation partielle ou fractionnées.

Cette méthode consiste à la décomposition des spectres complexes en une série de pics élémentaires ayant chacun un temps de relaxation unique.

6.1. Principe de la méthode.

L'échantillon est polarisé, sous un champ électrique statique E_p , à une température T_p , pendant un intervalle de temps Δt_p (de l'ordre de 2 à 10 mn). Les entités dipolaires caractérisées, à la température T_p , par un temps de relaxation $\tau(T_p)$ inférieur à Δt_p , sont orientées parallèlement au champ. Ensuite la température est abaissée à la valeur $T_c = T_p - \Delta T$ sous le champ.

La suppression du champ et l'établissement d'un court circuit, pendant un temps t_c , à la température T_c , permet le retour à l'équilibre des entités dont le temps de relaxation $\tau(T_c)$ est inférieur à t_c . Seuls les dipôles dont le temps de relaxation compris entre $\tau(T_c)$ et $\tau(T_p)$ sont polarisés. Puis cette polarisation est figée par refroidissement du système à la température de l'azote liquide jusqu'à la température T_0 .

Ensuite on court-circuite l'échantillon sur un électromètre et une remontée linéaire en température permet l'enregistrement d'un pic élémentaire relatif à cette tranche de température. Ce pic de thermo stimulé élémentaire traduit la relaxation des dipôles affectés par le champ. Cette méthode est schématisée par la figure III.6.

Un choix judicieux des paramètres fractionnés ($t_P = t_C = 2$ min et $\Delta T = 10^\circ\text{C}$) permet l'obtention d'un spectre élémentaire qui peut représenter le retour à l'équilibre d'une seule espèce d'entité dipolaire, à temps de relaxation unique. L'analyse du spectre élémentaire suivant le formalisme de Debye est possible.

Le déplacement de cette fenêtre de polarisation $[T_P, T_C]$ le long de l'axe des températures permet la sélection successive des entités dipolaires différentes, par leur nature ou leur environnement, présentes dans le matériau. Une série de spectres élémentaires est ainsi obtenue [12].

Les spectres élémentaires obtenus pour différentes températures de polarisation T_P par cette technique, peuvent nous révéler, si nous sommes en présence d'une distribution discrète ou continue.

6.2. Distribution continue :

Dans ce cas la température du maximum des pics (T_m), varie de façon continue avec la température de polarisation T_P . Ce qui est illustré par la figure III.7. a.

Elle peut porter soit sur τ_0 , soit sur ΔE , soit sur les deux grandeurs à la fois.

➤ Distribution de τ_0 [3] :

En supposant que toutes les relaxations ont la même énergie d'activation, on définit alors une fonction de distribution $f(\tau_0)$ normalisée à l'unité.

$$\int_0^{\infty} f(\tau_0) d\tau_0 = 1 \quad (3.47)$$

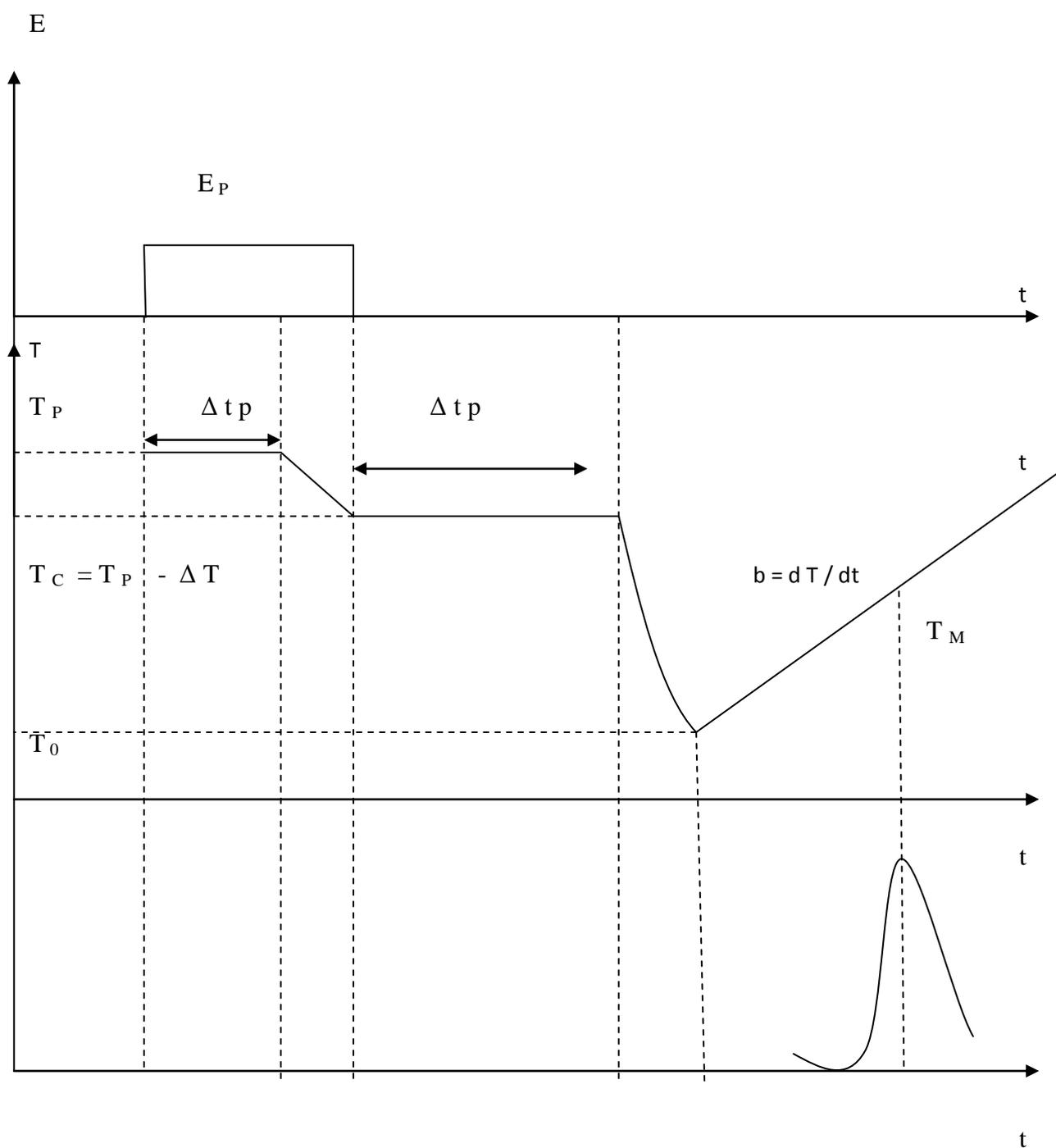


Figure III.6: Principe de la méthode des polarisations fractionnées.

Où : $f(\tau_0) d\tau_0$ représente le nombre de dipôles par unité de volume entre τ_0 et $\tau_0 + d\tau_0$.

La densité du courant de dépolarisation s'écrit :

$$J(T) = \int_0^{\infty} f(\tau_0) \cdot P_0(\tau_0) \cdot \tau_0^{-1} \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B \cdot T}\right) \exp\left[\frac{-1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B T'}\right) dT'\right] d\tau_0 \quad (3.48)$$

Où : $P_0(\tau_0)$: correspond à la polarisation partielle tel que :

$$P_0(\tau_0) = f(\tau_0) P_0 \quad (3.49)$$

$f(\tau_0)$: facteur caractérisant la polarisation saturée.

➤ **Distribution de ΔE [3] :**

On suppose que τ_0 constant et on définit une fonction de distribution $g(\Delta E)$ normalisée à l'unité :

$$\int_0^{\infty} g(\Delta E) d(\Delta E) = 1 \quad (3.50)$$

Ainsi $J(T)$ s'exprime par :

$$J(T) = \tau_0^{-1} \int_0^{\infty} P_0(\Delta E) g(\Delta E) \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B \cdot T}\right) \exp\left[\frac{-1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-\Delta E}{K_B \cdot T'}\right) dT'\right] d(\Delta E) \quad (3.51)$$

Les principales fonctions de distribution exprimant les temps de relaxation des diélectriques sont celles de Gévers, Wagner- Gauss, Cole-Cole et Fuoss-Kirwood.

6.3. Distribution discrète :

Dans ce cas la température du maximum des pics (T_m) est indépendante de la température de polarisation T_p . Elle prend des valeurs discrètes. Comme il existe des pics situés à la même température et le temps de relaxation varie également d'une manière discrète. Ce qui est illustré par la figure III.7. b. Elle suppose l'existence dans le matériau de n familles distinctes d'unités polarisables, à chacune d'elles correspond un temps de relaxation

$\tau_i(T)$ lié à un facteur pré-exponentiel τ_{0i} , une énergie d'activation ΔE_i et une polarisation P_{0i} .

L'expression de $\tau_i(T)$ s'écrit d'après Debye :

$$\tau_i(T) = \tau_{0i} \exp\left(\frac{\Delta E_i}{K_B T}\right) \quad (3.52)$$

D'où la densité de courant est :

$$J(T) = \sum_{i=1}^n \frac{P_{0i}}{\tau_{0i}} \exp\left(\frac{-\Delta E_i}{K_B T}\right) \exp\left[\frac{-1}{b\tau_{0i}} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-\Delta E_i}{K_B T'}\right) dT'\right] \quad (3.53)$$

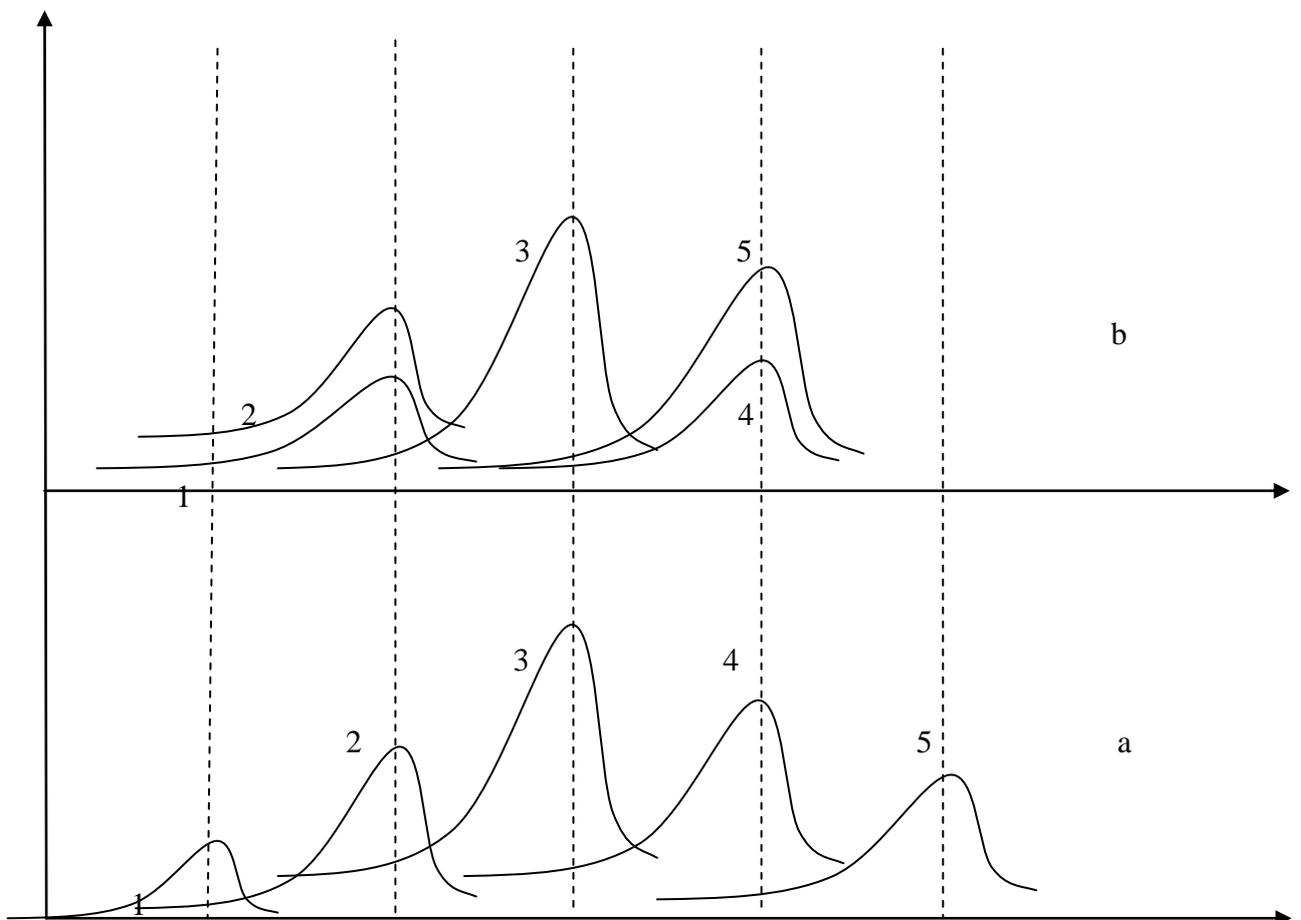


Figure III.7. b. Spectre discret

Figure III.7. a. Spectre continu

6.4. Méthode de calcul des caractéristiques :

Plusieurs méthodes sont utilisées pour l'exploitation d'un pic du courant de dépolarisation élémentaire. Ces méthodes permettent alors la détermination des paramètres tel que :

L'énergie d'activation, la polarisation à saturation P_0 , le facteur pré exponentiel τ_0 , $\Delta \varepsilon$ et d'en déduire les facteurs ε' , ε'' et la $\tan \delta$.

6.4.1. Méthodes d'intégration partielle des pics.

Cette méthode est proposée par BUCCI et AL [20], elle permet de déterminer l'énergie d'activation ΔE et le facteur pré exponentiel τ_0 connaissant le temps $\tau(T)$. La valeur de ce temps de relaxation est obtenue à partir des formules (3.10) et (3.11) citées précédemment qui conduisent à l'égalité suivante :

$$\tau(T) = \frac{\int_T^{\infty} J(T) dT}{J(T)} \quad (3.54)$$

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 compris entre la courbe de thermo courant et l'axe de temps.
2. La valeur de $J(T)$ est déduite directement du spectre élémentaire pour chaque valeur de la température.
3. Comme chaque spectre élémentaire de thermo courant a un temps de relaxation unique alors chaque spectre élémentaire est interprété dans le cadre de Debye. obéissant à la loi d'Arrhenius suivante :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{K_B T}\right) \quad (3.55)$$

$\tau(T)$ Déterminé ; En portant l'expression ci-dessus en coordonnées semi logarithmiques en fonction de $1/T$ ce qui conduit à une droite de pente $-\Delta E/k$ de laquelle on déduit l'énergie d'activation ΔE et l'ordonnée à l'origine donne le facteur pré - exponentiel τ_0 .

6.4.2. Méthodes de la pente initiale.

En examinant l'expression de la densité du courant de dépolarisation suivante

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp(-\Delta E / (K_B T)) \exp\left[\frac{-1}{b} \int_{T_0}^T \exp(-\Delta E / K_B T') dT'\right] \quad (3.56)$$

On constate que du côté des faibles températures cette expression se réduit à :

$$J(T) = C \cdot \exp(-\Delta E / K_B T) \quad (3.57)$$

$$C = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left[\frac{-1}{b} \int_{T_0}^T \exp(-\Delta E / K_B T') dT'\right] \quad (3.58)$$

La valeur de C est presque constante aux basses températures. Par conséquent en portant $\ln J(T)$ en fonction de $1/T$, on obtient une droite de pente $-\Delta E/K$ d'où on déduit l'énergie d'activation ΔE .

La première et la deuxième méthode ne dépendent pas de la vitesse de variation de remontée de la température.

En plus de ces deux méthodes, d'autres méthodes ont été proposées par :

1. J.VAN TURNHOUT, pour calculer l'énergie d'activation ΔE ; ce dernier s'est basé sur la formule empirique approximative suivante [2] :

$$\Delta E \approx \frac{2,47 \cdot K_B \cdot T_M^2}{T_2 - T_1} \quad (3.59)$$

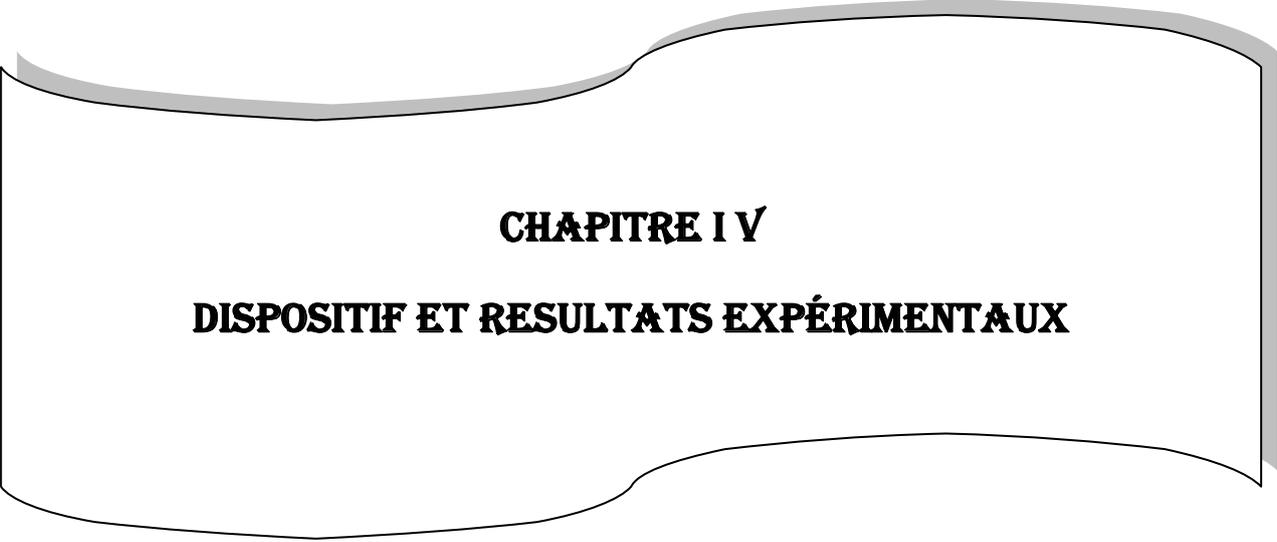
OU

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

2. L'autre méthode est celle proposée par l'auteur W. HOOGENSTRACHTEN qui détermine l'énergie d'activation ΔE et le constant pré - exponentiel τ_0 à l'aide de l'expression suivante :

$$T_M = \left[\frac{\Delta E \cdot \tau_0 \cdot b}{K_B} \exp(\Delta E / K_B \cdot T_M) \right]^{1/2} \quad (3.60)$$

En portant T_M^2/b en coordonnées semi logarithmiques en fonction de $1/T$ et faisant varier la vitesse (b) de remontée en température, il déduit l'énergie d'activation ΔE de la pente de la droite obtenue, comme il déduit la constante de pré exponentiel τ_0 de l'ordonnée à l'origine.



CHAPITRE IV
DISPOSITIF ET RESULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. Introduction.

Pour la concrétisation de notre étude nous avons exploité un dispositif expérimental disponible dans le laboratoire de haute tension de l'USTO, qui n'a pas été utilisé depuis longtemps. Ce dispositif est essentiellement constitué des parties suivantes :

- D'une enceinte à l'intérieur de laquelle se trouve l'échantillon.
- D'un dispositif de pompage et d'injection de gaz.
- D'un système de mesure et d'enregistrement.

2. Dispositif expérimental.

2.1. L'enceinte.

L'enceinte utilisée est en acier inoxydable, elle est reliée à la terre et constitue un blindage électrostatique. Elle comporte deux passages latéraux étanches. Sur l'un de ces passages, est montée une vanne reliée au groupe de pompage pour faire le vide et sur le deuxième passage une vanne assurant l'injection du gaz inerte.

Cette enceinte est sous forme d'un cylindre à l'intérieur duquel l'échantillon étudié est placé entre deux électrodes circulaires verticales en acier inoxydable et constituant ainsi un condensateur plan. Ces électrodes sont fixées à des tiges rigides : une tige sert d'amenée de courant, alors que l'autre est reliée à l'électrode de masse. A l'intérieur de cette électrode se trouve une sonde pour la détection de la température à laquelle est porté l'échantillon à étudier. Cette sonde est reliée à la masse et à un thermomètre à affichage numérique.

Un couvercle en téflon muni de passages électriques étanches assure la liaison entre les électrodes et une boîte de connexion. Il a aussi pour effet d'assurer l'isolement thermique et électrique de l'enceinte et donc de réduire les polarisations parasites. La figure ci-dessus illustre cette partie du dispositif.

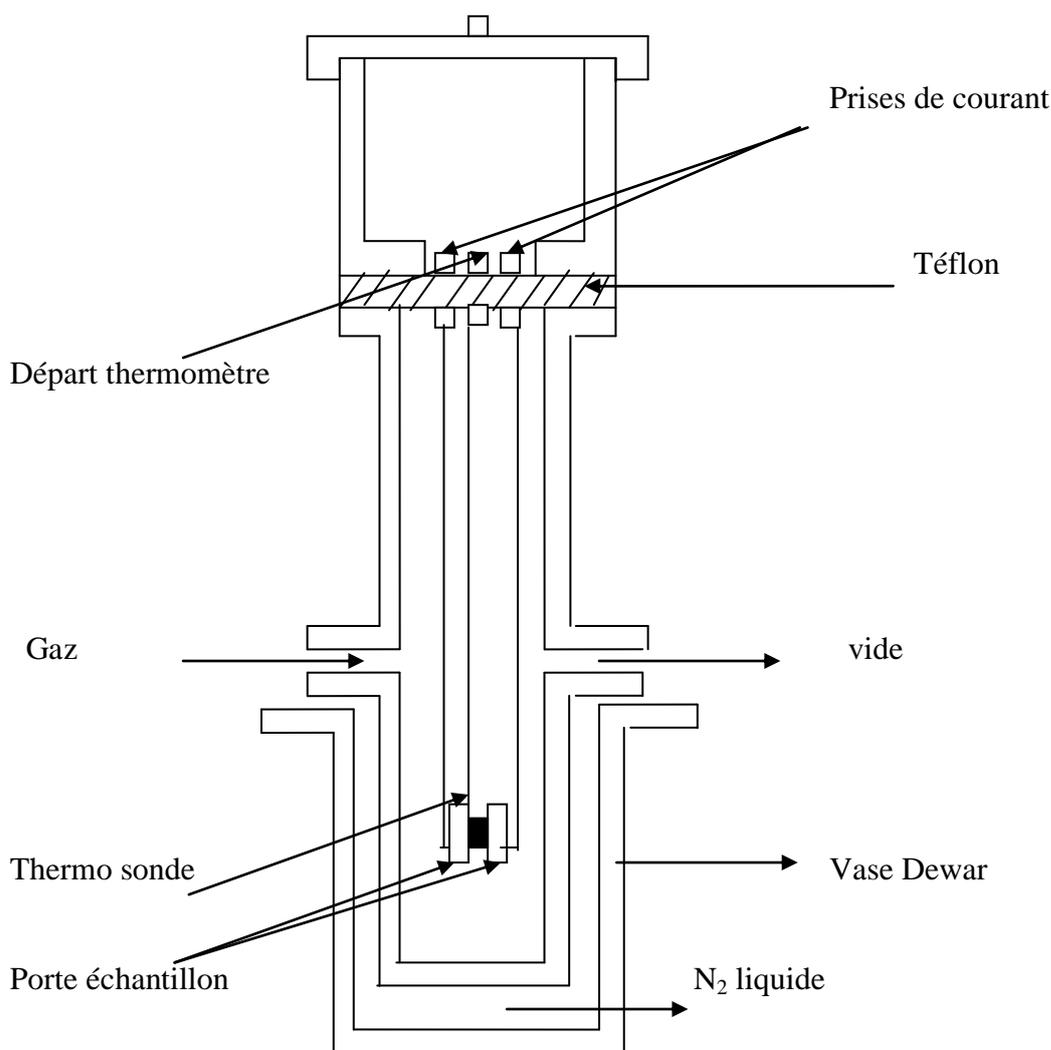


Figure IV.1 : enceinte de mesure

2.2. Système de chauffage et de lecture de la température.

Pour le chauffage de l'échantillon nous avons utilisé un bec benzène. Pour la mesure de la température dans l'enceinte Une sonde, à résistance de platine de type pt 100 insérée dans l'électrode reliée à la masse permet la mesure de la température. Sa lecture s'effectue sur un thermomètre digital (TN2AS) possédant une sortie analogique pour l'enregistrement. Quant au refroidissement, il s'effectue en plongeant l'enceinte dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide.

2.3. Système de pompage et d'injection de gaz.

Dans le but de placer l'échantillon dans une atmosphère purifiée, nous procédons à un vide primaire à l'aide d'une pompe à palettes qui permet un vide de 10^{-3} mbar, puis à un vide secondaire poussé jusqu'à 10^{-5} mbar grâce à une pompe à diffusion d'huile.

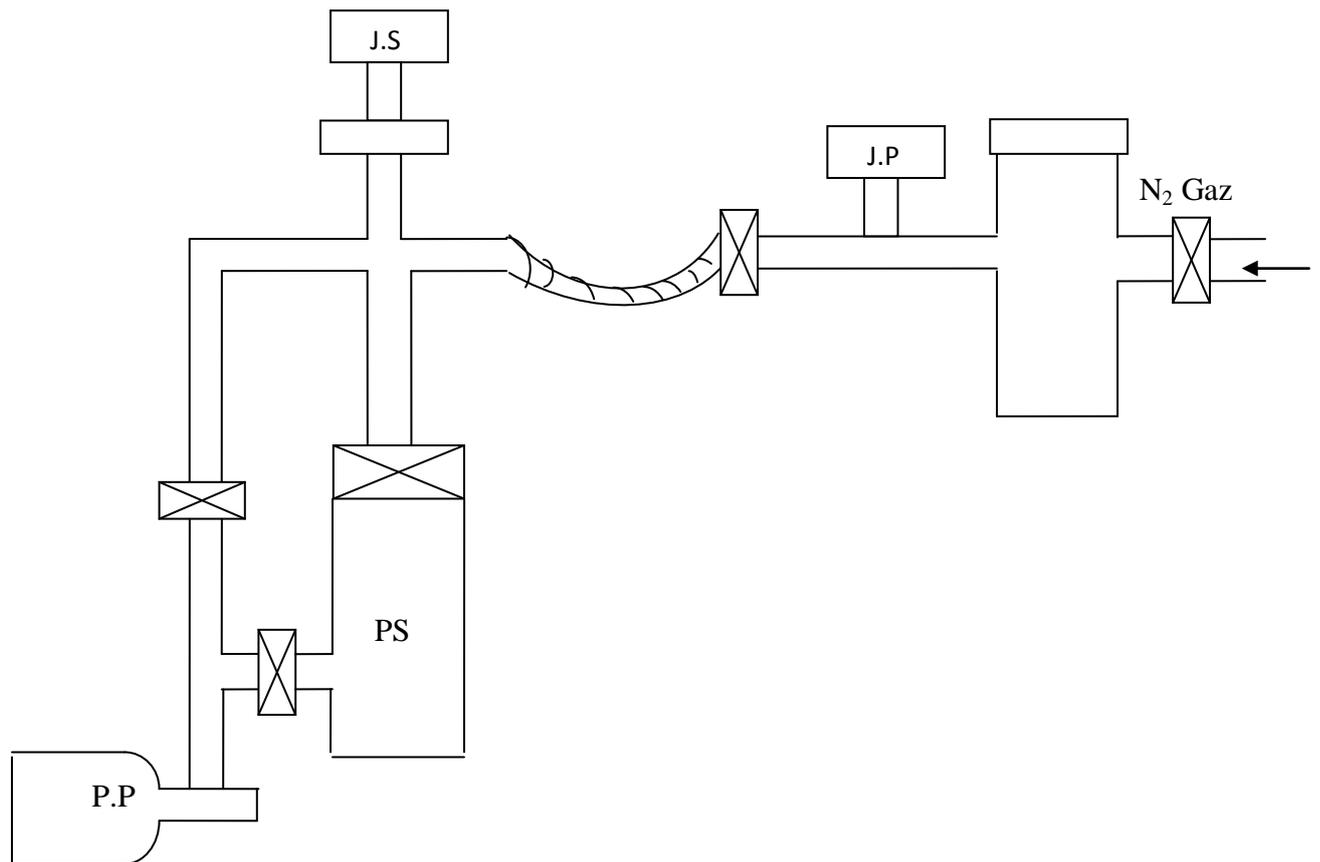
Ce groupe nous permet d'avoir un dégazage assez poussé de l'enceinte avec un vide inférieur ou égal à 10^{-5} mbar, mesuré à l'aide d'une jauge reliée à un manomètre de Penning. Quant au vide primaire, il est mesuré à l'aide d'une jauge reliée à un manomètre de Pirani.

Après cette opération, nous injectons de l'hélium gazeux qui sert en fait de gaz d'échange thermique entre l'enceinte et l'échantillon et assure une bonne homogénéité thermique dans l'enceinte comme c'est un gaz inerte qui ne présente pas de réaction chimique avec aucun milieu et empêche l'air de pénétrer dans l'enceinte.

Ce système de pompage et d'injection de gaz est relié à l'enceinte par l'intermédiaire d'un tuyau métallique flexible afin d'éviter la transmission des vibrations mécaniques.

L'ensemble comporte un jeu de vannes permettant d'effectuer les différentes opérations.

Le dispositif est illustré sur la figure IV.2 :



JS : jauge secondaire
JP : jauge primaire
PP : pompe primaire
PS : pompe secondaire

Figure IV.2 : Dispositif expérimental.

2.4. Circuit d'alimentation électrique et de mesure de courant.

Les spectres des CTS sont obtenus après polarisation des échantillons grâce à une source de tension couvrant la gamme (0-1200V). Le courant qui traverse l'échantillon est mesuré à l'aide d'un électromètre Keithley 610C de sensibilité limite 10^{-14} A. Toutes les liaisons électriques ont été réalisées à l'aide de câbles coaxiaux, afin d'assurer le blindage électrostatique. Les masses des appareils ont été reliées à une prise de terre. La figure IV.3 illustre ce système.

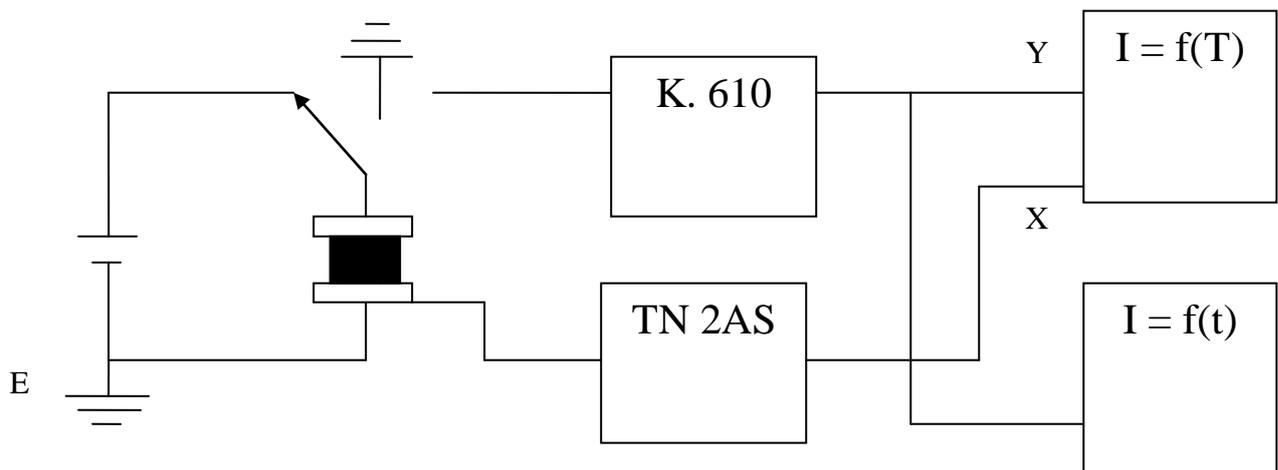


Figure IV.3 : Système de mesure et d'enregistrement.

3. Matériaux.

Dans ce travail, l'étude de deux polymères différents : le poly (chlorure de vinyle) et du Kapton a été effectuée par la méthode des courants thermiquement stimulés

3.1. Le poly (chlorure de vinyle).

3.1.1. Introduction.

Le poly (chlorure de vinyle), dont le symbole international PVC découle de l'appellation anglaise « Poly Vinyl Chloride », est une matière thermoplastique de synthèse composée de carbone, d'hydrogène et de chlore. Le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43 %) tandis que le chlore est originaire du sel (57 %).

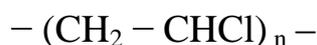
La production industrielle du PVC remonte au début des années 1930. C'est un plastique très présent dans notre vie quotidienne car l'ensemble de ses propriétés mécaniques et physiques et son aptitude à être modifié selon les besoins en font un matériau adapté à de multiples usages. Le PVC est présent dans tous les secteurs économiques : bâtiment (> 50 %), emballage, électricité, électronique, biens de consommation, santé, transports.

C'est la deuxième matière plastique employée dans le monde (20 % de la consommation mondiale totale des plastiques, soit de l'ordre de 20 millions de tonnes).

Il se présente sous deux formes : rigide ou souple. Le passage d'un état à l'autre est caractérisé par une transition appelée transition vitreuse T_g , il est rigide à une température inférieure à T_g . S'il est au dessus alors, l'état du matériau est souple.

3.1.2. Synthèse.

Le polychlorure de vinyle ou chlorure de polyvinyle est un polymère thermoplastique amorphe ou faiblement cristallin et fortement polaire à cause de la liaison C-Cl. Le PVC est produit à partir du chlorure de vinyle, également connu sous le nom de chloroéthène, qui est un important composé chimique industriel. À température ambiante, le chlorure de vinyle se présente sous la forme d'un gaz toxique incolore à l'odeur douceâtre. Le polychlorure de vinyle est de Formule moléculaire :



Il est obtenu par polymérisation radicalaire du monomère chlorure de vinyle, $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$. Le PVC est un matériau organique.

Sa polymérisation est initiée par des radicaux. Historiquement le monomère de chlorure de vinyle (formule chimique $\text{CH}_2=\text{CHCl}$) était produit par réaction de l'éthylène avec du chlore gazeux. Le vinyle est fabriqué industriellement à partir de l'éthylène et du chlore.

3.1.3. Formulation [21].

Les résines PVC nécessitent, pour leur mise en œuvre et l'obtention des propriétés particulières de l'objet fini ou du matériau semi-fini, l'adjonction d'adjuvants spécifiques.

Ceux-ci se classent en différentes familles.

➤ **Stabilisants.**

Sous l'effet de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, les molécules de PVC se dégradent avec départ de chlorure d'hydrogène qui catalyse lui-même la réaction (réaction auto catalytique). Il y a déhydrochloruration intramoléculaire du polymère donnant lieu à la formation de chaînes polyéniques conjuguées et à l'apparition d'une coloration jaune puis brune progressivement.

La poursuite intermoléculaire du déhydrochloruration provoque une réticulation des chaînes entre elles conduisant à l'obtention d'un produit charbonné infusible.

Le rôle de la stabilisation est double :

- fixer le chlorure d'hydrogène libéré pour empêcher la réaction auto catalytique ;
- réagir sur les liaisons insaturées pour supprimer les structures polyéniques.

L'efficacité des stabilisants dépend de leur nature chimique et de leur mode d'action ainsi que de leur association provoquant souvent un effet de synergie.

➤ **Lubrifiants.**

La mise en œuvre du PVC à température élevée fait intervenir des forces de frottement entre le polymère et les parois métalliques des machines de transformation et entre les grains ou les macromolécules du polymère lui-même.

Le rôle du lubrifiant est donc de maîtriser et régulariser ces forces de frottement.

➤ **Plastifiants.**

Le rôle du plastifiant est de diminuer les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires du polymère. Cela permet d'abaisser la température de transition vitreuse du PVC et d'obtenir un comportement souple et une meilleure résistance au choc à température ambiante.

➤ **Charges.**

Ce sont des substances inertes, minérales en général qui sont incorporées dans les mélanges pour modifier certaines propriétés (mécaniques, électriques, thermiques), améliorer l'aspect de surface ou réduire le prix de revient des produits finis.

3.2. Les poly imide (Kapton).

3.2.1. Introduction [22] :

Les poly imides sont des polymères résistant à haute température (dits « Thermostables »), qui gardent leurs caractéristiques physiques à 220 °C en continu. Tous ces polymères se caractérisent par de très hautes performances :

- résistance mécanique élevée jusqu'à 250 °C.
- stabilité dimensionnelle à température élevée.
- résistance au feu.
- tenue aux radiations.
- résistance aux solvants.
- excellentes propriétés diélectriques.

Les principales limites d'emploi sont leur mise en œuvre, difficile, et leur prix élevé.

Les applications des poly imides sont très nombreuses, pour des usages très précis pour lesquels leurs propriétés apparaissent indispensables malgré leur prix élevé. Ces applications se trouvent surtout dans l'isolation électrique, sous forme de films rubanés souples Kapton de Dupont, et sous forme rigide, dans la fabrication de circuits imprimés et pour le développement de circuits imprimés souples.

De par leurs caractéristiques particulières, ces poly imides ne peuvent pas être assimilés à des thermoplastiques et sont donc mis en œuvre par des techniques spécifiques.

Ils sont particulièrement adaptés aux applications où la stabilité thermique et les propriétés diélectriques sont recherchées et aussi à la réalisation des pièces mécaniques à faible coefficient de frottement et à résistance élevée à l'usure.

Synthèse des poly imides [22].

Les poly imides sont obtenus en deux étapes par polycondensation d'un di anhydride et d'une diamine. Le chauffage au-dessus de 300 °C provoque l'élimination du solvant et de l'eau de polycondensation.

3.2.2. Propriétés des poly imides (cas du Kapton).

3.2.2.1. Température de transition de phase.

La chaîne moléculaire est telle que ne possèdent souvent ni transition vitreuse, ni fusion observable avant la décomposition par oxydation vers 500 °C. Donc c'est des produits qui ne présentent pas de transition de phase au dessous de 500 °C.

Des travaux ont montré qu'ils se carbonisent vers 800 °C et peuvent être utilisés constamment pendant huit ans à 250 °C [3].

Des études thermo mécaniques ont déduit plusieurs transitions [3].

Butta et Al [23] ont étudié les pertes mécaniques dans le domaine de -170°C à 280°C, ils trouvent un maximum de pertes à -23°C et un autre à 127°C, le premier pic est attribué à une absorption d'eau [3].

3.2.2.2. Inflammabilité.

Les poly imide ont une bonne tenue thermique, ils résistent remarquablement au feu.

3.2.2.3. Etude du Kapton par la méthode d'analyse enthalpique différentielle (D.S.C) [3].

En chauffant le Kapton, ce dernier subi un changement d'état tel que la fusion, une transition d'une forme cristalline à une autre ou une réaction chimique, ces phénomènes sont accompagnés d'un dégagement ou une absorption de chaleur.

Le thermo gramme du Kapton par analyse D.S.C, présente une relaxation exothermique à 300 °C et commence à augmenter à partir de 400 °C jusqu'à 500°C.

D'après Ikeda [24] la résine poly imide n'a pas de transition vitreuse du moins jusqu'à 500°C [3].

L'analyse thermogravimétrique, montre que les poly imide restent stables jusqu'à 500°C et au dessus de cette température, la vitesse de perte en poids augmente rapidement.

BENHARIR NADJADI [3] a analysé un film de Kapton par D.S.C et montre que le Kapton est thermiquement stable jusqu'à 400°C, au-delà de cette température, la vitesse d'enthalpie augmente (réaction endothermique) : c'est le début de la décomposition du matériau.

4. Résultats expérimentaux.

4.1. Expérience n°1 :

4.1.1. Spectre complexe.

Dans l'expérience n°1, nous avons utilisé un échantillon du PVC à l'état de résine fournie par la société algérienne des hydrocarbures SONATRACH de Skikda. Cet échantillon est sous forme de poudre conditionné par simple frittage et se présente sous forme de disque obtenu par compression de 200mg de poudre sous 3.5 tonnes. Le diamètre de cet échantillon est de 13 mm et d'épaisseur moyenne de 1.38mm.

Sur la figure IV.4 est porté le spectre complexe de CTS de l'échantillon polarisé à 90°C sous un champ électrique de 3.10^5 V/ m pendant 2 minutes.

Le courant de dépolarisation a été enregistré de -100°C à 114°C, lors d'une rampe en température. Le graphe IV.4, enregistré révèle la présence de trois pics situés respectivement à -38°C, 8°C et à 95°C.

4.1.2. Discussions.

Le spectre complexe de PVC est représenté, Sur la figure IV.4, dans l'intervalle [-95°C ,114°C] c'est un courant de dépolarisation dont l'intensité croit avec la température et atteint un maximum à 95°C, température proche de la température de transition vitreuse du PVC à l'état de résine (80°C pour le PVC pur).

D'après la littérature, la position en température, la faible largeur ainsi que son intensité permettent d'associer le pic, présentant un maximum à 95°C, à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Ce mode de relaxation principale, noté α , caractérise le passage du polymère de l'état vitreux à l'état souple où un certain nombre de propriétés sont modifiées à cause des déformations locales des macromolécules par suite de rotation de segments de chaînes principales, de la phase amorphe, autour des liaisons covalentes (mouvement micro browniens).

Ce changement d'état est accompagné d'un accroissement relativement grand des pertes diélectriques [2].

En effet ce pic est caractérisé par un temps de relaxation qui diminue en augmentant la température du fait que la densité locale du matériau diminue avec l'élévation de la température.

La diminution de la densité locale du matériau, d'après la littérature, est liée à l'apparition ou à l'augmentation du volume libre local entourant le groupe relaxant, ce qui engendre un découpage de cette entité de son environnement. Ce phénomène s'accompagne donc d'une baisse des contraintes de l'environnement sur la partie mobile, traduisant ainsi une diminution de la force de couplage intermoléculaire et par la suite l'augmentation de sa mobilité. Ce qui justifie la faible largeur de ce pic et l'accroissement relativement des pertes diélectriques [12].

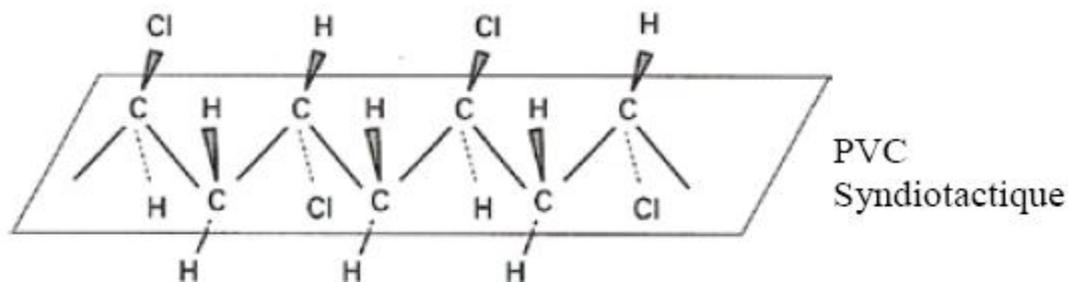
Le mode de relaxation principale α , présente une forme et une amplitude qui évoluent avec la température de polarisation T_p . En effet à des températures supérieures à la température de transition vitreuse ce pic se décale vers les hautes températures et croît en intensité lorsque T_p augmente. Selon certains auteurs (VAN turnhout, Yianakopoulos et Al, vanderschueren, mudarra] ce mode résulte de la superposition du mode α et du pic de charge d'espace ρ issu du dépiégeage des charge libres au passage de la transition vitreuse. Ces charges sont associées aux impuretés présentes dans le matériau [12].

D'après les expériences réalisées par Jérôme Ménécotto [12] sur l'étude de la mobilité moléculaire dans les polymères linéaires à l'état solide par la spectroscopie diélectrique, a montré que la relaxation α est fortement influencée par la vitesse de la remontée en température. En effet, l'intensité du pic de CTS augmente et sa position en température se décale légèrement vers les hautes températures lorsque la vitesse de remontée en température augmente. Ce qui explique, peut être, la différence entre les résultats de notre étude et celle faite par Diffalah Mohamed [2] sur le même échantillon sous les mêmes conditions. En effet ce dernier observe la relaxation du mode α à une température égale à 98°C qu'il a associé à la transition vitreuse.

A plus basse température, un second mode de relaxation diélectrique de faible amplitude et de largeur importante est observé vers 8°C.

Sa position en température, sa largeur importante, sa faible amplitude et en se référant aux résultats obtenus par l'étude faite par Jérôme Menegotto[12] sur le PVDF, PMMA et PET qui sont des polymères proche du PVC et l'étude faite par Diffalah Mohamed [2], sur le même échantillon du PVC, nous avons attribué ce pic à la relaxation diélectrique secondaire notée β . Ce pic est dû au mouvement localisé de la chaîne carbonée, correspondant aux oscillations des atomes autour de leur position d'équilibre ce qui résulte de l'agitation

thermique et à la rotation des groupes latéraux. Comme le montre la figure, représentant le PVC syndiotactique, suivante :



En effet la largeur du pic permet d'attribuer le mouvement moléculaire responsable du mode β à celui d'une entité dipolaire de grande dimension, peu perturbé par son environnement ou bien à celui d'une entité relaxante de moindre étendue spatiale mais fortement influencée par les interactions moléculaires.

L'extrapolation du comportement linéaire des processus de relaxation associé aux modes β et α montre que ces deux modes se confondent à partir d'une certaine température [10].

Donc pour améliorer la résolution de ce pic nous avons polarisé le même échantillon dans les mêmes conditions mais à une température de polarisation de 70°C , cette température est inférieure à la température de transition vitreuse, ce qui permet d'augmenter la densité locale du matériau et par conséquent l'augmentation du temps de relaxation des entités polarisables. Le spectre global de CTS observé est illustré par la figure IV.5.

Nous constatons, à travers ce spectre, une allure identique pour les spectres associés à ces températures de polarisation différentes. Un léger écart d'intensité entre les deux spectres au niveau du pic α est à noter. Cet écart résulte du non polarisation d'entités impliquées dans le mode de relaxation principal α au cours de la polarisation à 70°C .

Pour le pic observé à -38°C , ce pic a l'allure d'un pic correspondant à un pic de résonance. C'est un pic de faible amplitude et de largeur faible, ce pic montre une relaxation à temps de relaxation court donc nous pensons qu'elle correspond à la relaxation des entités qui ne sont pas bien figées.

Sur le spectre global représenté sur la figure IV.4, au-delà de la température de 144°C, on observe le début d'un pic de relaxation qu'on n'a pas pu enregistrer, à cause de la dégradation de l'échantillon. Ce pic est observé du côté hautes températures de la transition vitreuse, noté α_2 , dans les études faites sur les propriétés diélectrique du PVC comme il est observé par Jérôme Ménécotto [12] sur l'étude de la mobilité moléculaire.

Cette relaxation est attribuée à la mise en mouvement de segments de chaînes amorphes fortement affectée par leur environnement cristallin. D'après la littérature ce pic caractérise le phénomène de recristallisation qui apparaît au delà de la température de transition vitreuse et proche de la température de fusion. Dans cet état et pour des contraintes relativement faibles, la déformation plastique est susceptible de s'effectuer, soit par mouvement relatif de grains du matériau de façon quasi visqueuse, soit par diffusion directe des atomes au sein du matériau.

4.1.3. Spectre élémentaire :

La résolution du spectre complexe de la figure IV.4 par la méthode de polarisation fractionnée n'est pas possible car l'échantillon se dégrade rapidement lorsqu'on lui subit plusieurs cycles thermiques. En effet le pic de relaxation principal diminue en intensité et fini par être entièrement masqué à cause du mouvement de charge libre, phénomène de conduction.

La diminution du pic en fonction de l'augmentation de la température peut être expliquée par l'action combinée de la température et le champ qui se traduit par une augmentation de charge ionique créée lors de décomposition du matériau ou par la dissociation des impuretés.

Macroscopiquement ce phénomène se traduit par un gonflement de l'échantillon après quelques cycles ce qui est dû à un dégagement d'acide chlorhydrique sous l'action de la chaleur. Par conséquent une diminution du nombre de groupement polaire C-Cl et là apparaît le rôle des stabilisants ajoutés à la résine.

4.2. Expérience N° 02 :

4.2.1. Spectre complexe.

Cette expérience est réalisée par un échantillon de Kapton se présentant sous forme de film d'épaisseur de 130 μm de diamètre, de couleur jaune opaque, flexible, fabriqué et commercialisé par la société Dupont de Nemours [3].

L'échantillon du film de Kapton est conditionné avant l'expérience. On le laisse sous vide ($p < 10^{-5}$) pendant une dizaine d'heures après l'avoir traité à une température 200°C.

En s'inspirant de l'étude faite par monsieur Benharir Nédjadi [3] nous avons polarisé l'échantillon à la température de polarisation $T_p = 200^\circ\text{C}$, pour avoir la reproduction du spectre complexe, avec un champ statique $E_p = 10 \text{ KV/cm}$, pendant un temps $t_p = 2\text{min}$. Ce dernier est refroidi jusqu'à -100°C avec conservation du champ électrique, pour geler les dipôles et les charges piégées.

Le spectre de CTS enregistré lors de la chauffe, ce qui provoque la désorientation des dipôles et la migration des charges sous l'effet du champs électrique qu'elle créent, comme le montre la figure V.6, fait apparaître trois pic à 28°C à 48°C et 101°C .

4.2.2. Discussion :

Le résultat obtenu dans notre cas diffère légèrement de ceux trouvés par Sudirham et Sacher. En effet, Sudirham ayant polarisé son échantillon à 25 KV/cm à $T_p = 200^\circ\text{C}$, obtient un épaulement à 135°C et un pic à 165°C . Cet auteur pense que cette relaxation est due à des charges piégées [3].

Pour Sacher [25], il a essentiellement travaillé sur la caractérisation diélectrique des poly imides à basse et moyenne température sur des films de type Kapton-H. Il a pu observer la présence de trois pics de pertes sur une gamme de températures allant de -150 à 180°C . Il a attribué le premier pic, apparaissant vers -100°C , à des mouvements de modes locaux en le comparant à des pics similaires observés dans le PET, les polyamides et les polyuréthanes. Le second pic, qui apparaît à 0°C , semble être sensible à la présence d'eau. En effet, il a été montré que son amplitude augmente avec l'augmentation du taux d'humidité. Il a été suggéré qu'il était dû aux mouvements des groupes carbonyles plastifiés par les molécules d'eau (création de liaisons entre H_2O et C=O). Le dernier pic décrit par Sacher, vers 150°C , serait dû à des mouvements rotationnels des cycles aromatiques indiquant l'apparition de transitions pré vitreuses [26].

Cependant, il a souvent été montré à l'aide d'analyses enthalpique différentielles (DSC) que la plupart des poly imides ne présentait aucun comportement indiquant l'apparition d'une transition vitreuse jusqu'à leur décomposition [26].

Alors que dans nos expressions nous pensons que la différence des pics et de leur température maximale est due à la faible vitesse de la remontée en température dans notre cas.

Par ailleurs, d'après la littérature, l'épaule est en fait un pic caché par un autre plus dominant. Pour la faible vitesse de remonter en température les deux modes de relaxation superposés sous forme d'épaule sont observables. Ce qui peut être expliqué par la distribution des temps de relaxation des entités relaxantes dans ce domaine de température. Par contre lorsque la vitesse augmente les deux pics se rapprochent progressivement l'un de l'autre.

Comme la température maximale des pics observés dans nos expériences se rapprochent, beaucoup plus, de celle observée par Sacher, la différence est peut être dû à la vitesse de la remontée en température qui n'est pas régulière dans notre cas. Donc nous pouvons attribuer le pic présentant un maximum à 28°C à des mouvements de modes locaux et le pic présentant un maximum à 48 °C est dû aux mouvements des groupes carbonyles plastifiés par les molécules d'eau.

Le pic trouvé à 101°C, est peu différent de celui observé par Benharir [3], dans son étude sur le Kapton, du point de vue largeur, intensité et du point de vue température maximum du pic. C'est un pic large en température et de grande intensité ce qui correspond à la relaxation des grandes chaînes ou des entités gênées par leur environnement. Nous pensons que ce pic est dû aux charges libres piégées dans deux sites.

4.2.3. Spectre élémentaire :

Pour ce qui est de l'expérience de la méthode des CDST fractionnée on n'a pas satisfait notre envie et ceci pour divers raisons :

La non reproductibilité des spectres élémentaires (état de l'échantillon).

Insuffisance d'expériences due au non disponibilité de l'azote liquide pour entamer plusieurs expériences.

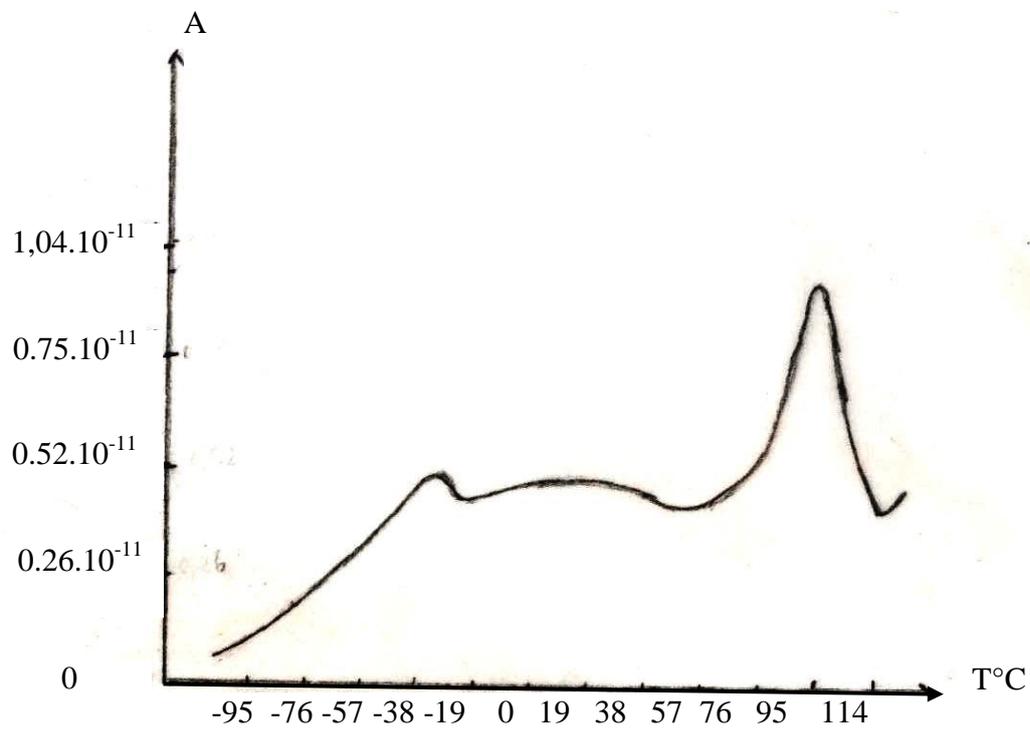


Figure IV.4 : le spectre complexe de CTS du PVC à $T_p = 90^\circ\text{C}$

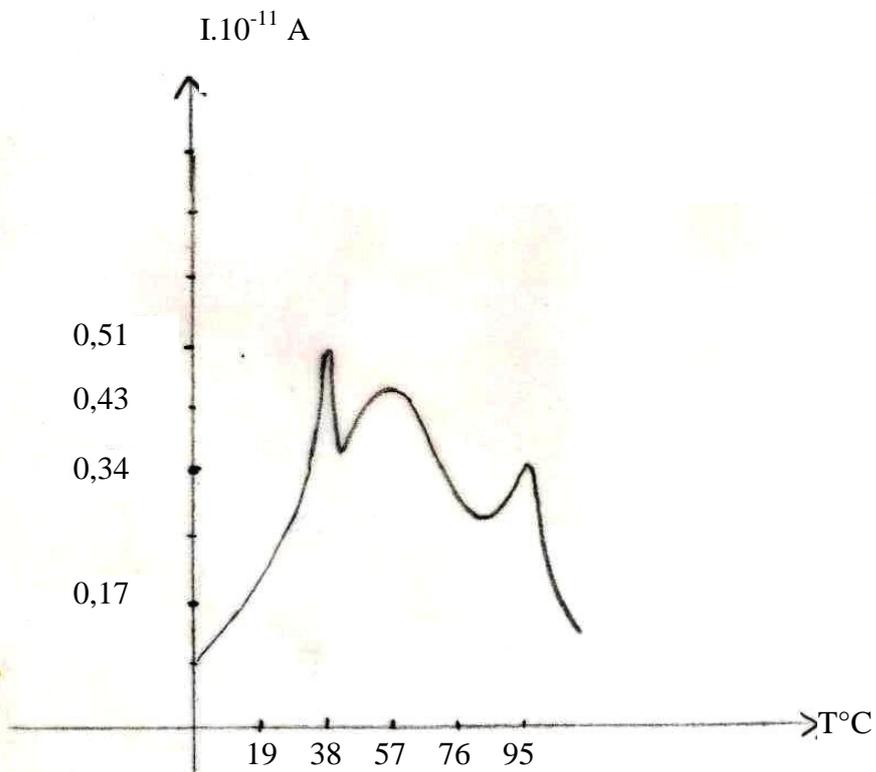


Figure IV.5 : le spectre complexe de CTS du PVC à $T_p = 70^\circ\text{C}$

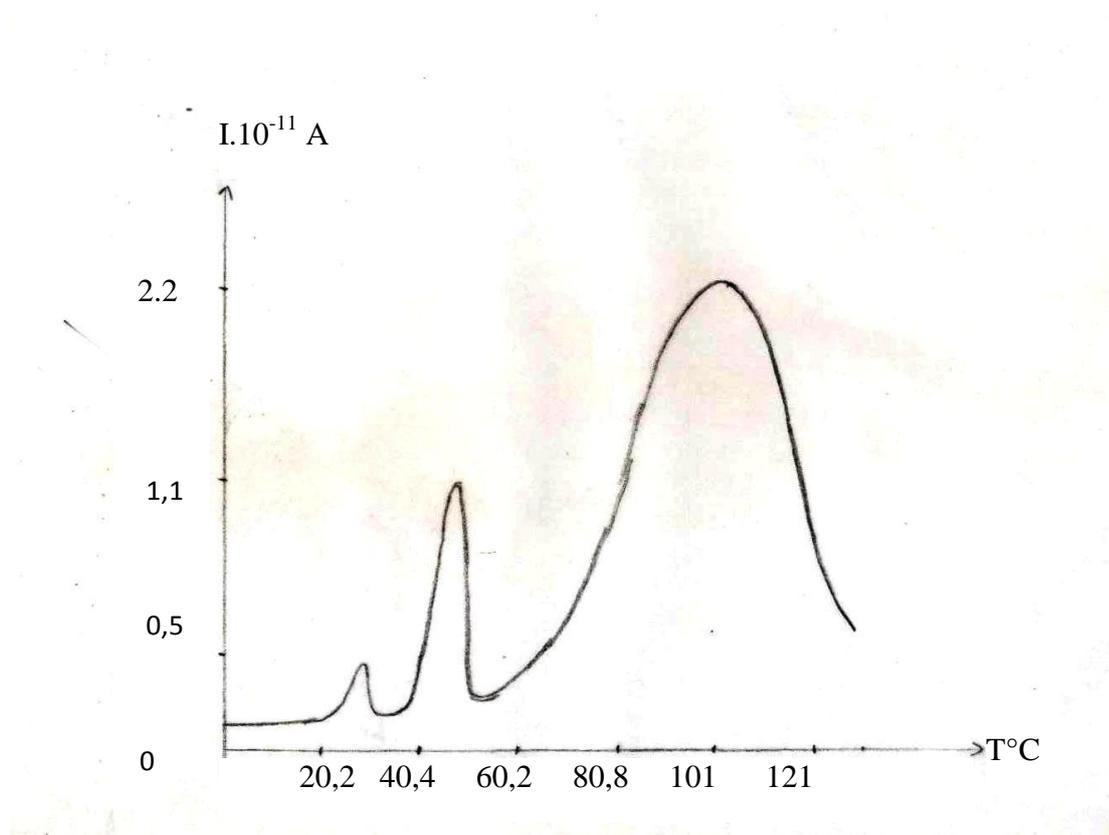
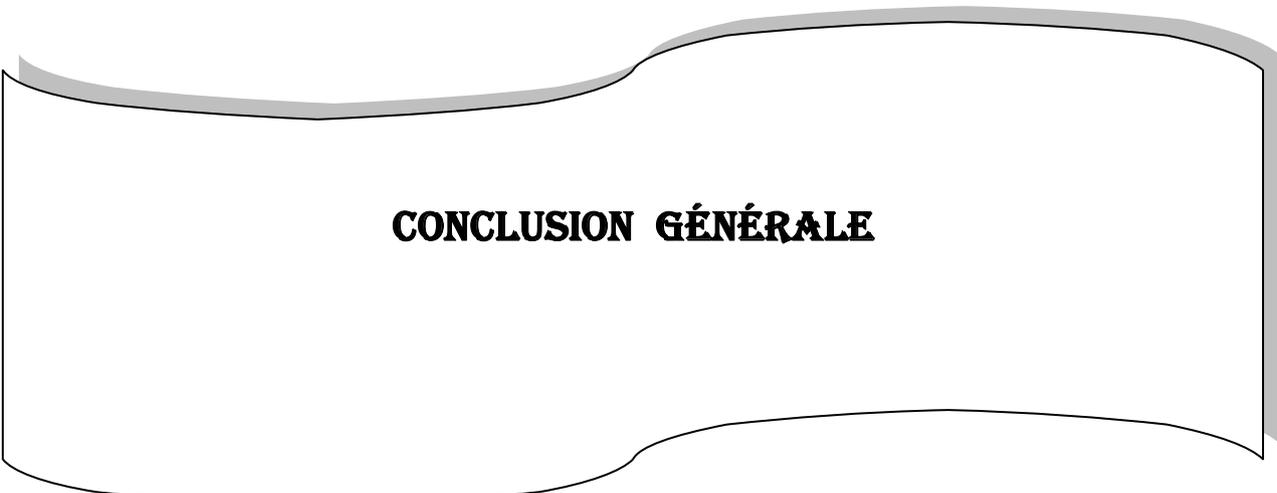


Figure IV.6 : le spectre complexe de CTS du Kapton à $T_p = 200^{\circ}\text{C}$



CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale.

Les résultats obtenus pour ces expériences sont compatibles avec les résultats des autres auteurs qui ont adopté cette méthode de caractérisation dans leur étude du point de vue l'allure des spectres.

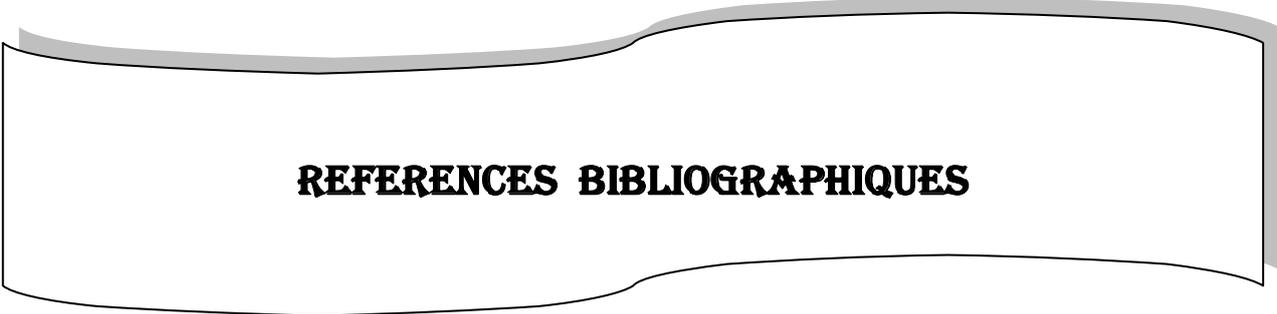
Le décalage des températures maximum des pics que nous avons remarqués, nous pensons qu'il est dû à la vitesse de la remontée en température. Car le chauffage avec le bec benzène ne permet pas d'avoir une régulation de cette vitesse. La non reproductivité des spectres élémentaires de l'échantillon du Kapton est peut être dû aux contraintes climatiques à laquelle est soumis cet échantillon car il est parvenu au laboratoire depuis 1987 et d'après la littérature ce dernier est influencé par l'humidité.

Par cette caractérisation nous avons défini les différents modes de relaxations diélectriques dans le chlorure de polyvinyle et le Kapton dans lesquels, nos expériences montrent la présence des pièges qui sont dû aux impuretés dans le Kapton. L'accumulation de ces charges a pour effet de favoriser la dégénérescence prématurée du Kapton.

A travers les expériences sur le chlorure de polyvinyle, qui montrent une dégradation rapide en fonction du nombre de cycles thermiques, nous pouvons voir l'importance des additifs et les stabilisants ajoutés dans la résine du PVC, dans les propriétés physico – thermique de la matière plastique.

Enfin la comparaison des résultats de nos expériences avec celles trouvées par d'autres auteurs, permet de tester la fiabilité du dispositif dont nous disposons. Comme nous souhaitons son amélioration par l'acquisition d'une cellule avec résistance de chauffage et un régulateur de température pour une augmentation linéaire de cette dernière, la disponibilité des joints de rechanges du système de pompage pour avoir un vide poussé et un générateur d'azote liquide qui permet un refroidissement à une température de -170°C et la réalisation d'un grand nombre d'expériences permettant la crédibilité des résultats expérimentaux obtenus .

Cette amélioration nous incitera à poursuivre les études sur les polymères pour des différentes utilisations dans le domaine électrique.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] **TALAL EL SAYED** , contribution à l'étude de polymères électro actifs par courant et fluage thermo stimulés, Thèse de Doctorat d'Etat, Toulouse (1983).

[2] **MOHAMED DIFFALAH**, étude des relaxations diélectriques dans le chlorure de polyvinyle par la méthode des courants de dépolarisation stimulés thermiquement .Thèse de magistère, Oran. octobre 1985.

[3] **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).

[4] des cours de chimie exclusifs sur www.chimie-sup.fr

[5] **Jean-Luc**

Les polymères cours.

Ouardi 75. unblog.fr/files/2009/12/courpolym.pdf.

[6] **ELISABETH ADAM, PASCAL BOUFFANDEAU, ALEXANDRE DARRASPEN, ROMUALD FIX, SEBASTIEN JOUVE, OLIVIER WELKER**

Méthodes d'analyse des composés amorphes

Axe " Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.

[7] **JEAN-CLAUDE DUBOIS**, propriétés diélectrique des plastiques,

« Technique de l'ingénieur, traité plastique et composite».

[8] **HADJADJ MEROUANE**, étude par simulation de la probabilité des décharges électriques dans un isolant d'un câble unipolaire de moyenne tension, Thèse de magistère, Batna (2004).

[9] **J.R.WEBSTER** "Thin Film Polymer Dielectrics for High - Voltage. Applications under Severe Environments", These de Master, Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment May 1998.

[10] **A.BOUBAKEUR, Y.MECHERI, M.BONNEZON,** " Comportement diélectrique et mécanique du polyéthylène réticulé chimiquement soumis à un vieillissement thermique continu" Ann. Chim.Sci, Mat, 2000, 25, pp, 457-470.

[11] **GERARD DREYFUS, COLETTE LACABANNE, ABDERAHIM RAHAL**, 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.

[12] **JEROME MENEGOTTO**, étude de la mobilité moléculaire dans les polymères linaires à l'état solide par spectroscopies diélectriques .Thèse de Doctorat d'Université, Toulouse (1999).

[13] **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, le 24 mai 1972 par la 12^e section de la société des électriciens, des électroniciens et des radio- électriciens.

[14] **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).

[15] **J.C. ANDERSON, ph. D. DUNOD**, Diélectriques, monographies DUNOD Paris (1966).

[16] **MOHAMED DIFFALAH**, étude 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).

[17] **CORINA POPESCU- STOKA**, contribution à l'étude des caractéristiques électriques des polymères par les méthodes des piézo et thermo courants stimulés sous de très hautes pressions hydrostatiques cas du polyamide6.Thèse de Docteur Ingénieur, université PAUL SABATIER de Toulouse (1977).

[18] **COHEN M.H., TURNBULL D.**, J. Chem.. Phys., **31**, **1164**, 1959.

[19] **ADAM G., GIBBS J.H.**, J. chem. Phys., **43**, 1, 139, 1965.

[20] **C. BUCCI, R, FIESCHI**: Phys, Rev.Lett.12, 16, 1964.

- [21] **DANIEL AUSSEUR**, Poly (chlorure de vinyle),
(Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites)
- [22] **FRANÇOISE PARDOS**, Poly imides PI, Aspects économiques,
(Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites)
- [23] **E. BUTTA, S. de PETRIS and PASQUINI** : J, Appl. Polym. Sci., 13, 1073, (1969).
- [24] **R.M.IKEDA** : Polym. Letter ; 84, 353, (1966).
- [25] **E, SACHER**, Dielectric properties of polyimide film .II .DC properties IEEE transactions on Electrical insulation, vol .EI – 13, no. 2, pp, 94-98, 1978.
- [26] **SOMBEL DIAHAM**, Etude du Comportement sous Haute Température de Matériaux Poly imides en Vue de la Passivation de Composants de Puissance à Semi-Conducteur Grand Gap. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, décembre 2007.

