

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR- ANNABA

جامعة باجي م تار - عنابة

Année : 2021

Faculté : Sciences de L'Ingéniorat

Département : Électromécanique

## MÉMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de: MASTER

# Effet du taux de cristallinité des polymères sur le Déclin de potentiel en surface

Domaine: Sciences et Technologie

Filière: Electromécanique

Spécialité: Electromécanique

Par : Seghier Sourour

DEVANT LE JURY

Président :	Mr. Bouras.S	Pr.	U.B.M.Annaba.
Directeur de mémoire :	Mr.Herous.L	Pr.	U.BM.Annaba
Examineur :	Melle Menasria.Y	MCA	U.BM.Annaba

# Remerciements

Je remercie dieu le tout puissant de m'avoir accordé le souffle de vie et donné le courage, la patience et la force de poursuivre mes études.

Mes vifs et sincères remerciements à mon encadreur

*Pr. Herous Lazhar*

Vous m'avez guidé dans ce travail de recherche, me donnant inlassablement beaucoup de votre temps et enthousiasme. Soyez assuré de ma plus sincère gratitude et de mon profond respect.

Aux membres du jury : Vous nous faite l'honneur d'accepter de juger notre mémoire ; nous vous en remercions et vous témoignons notre profonde et respectueuse gratitude.

A tous mes professeurs qui ont participés dans mon cursus, je vous remercie et je témoigne mes sentiments les plus respectueux.

# Dédicace

Je dédie ce travail à ces êtres qui me sont chers

Ma mère, source et symbole de tendresse s'est sacrifiée jour après jour pour moi, a qui je souhaite une vie pleine de bonne santé.

Que ce travail soit le témoin de votre réussite et de votre bonheur.

Mes frères

Mes sœurs

Ma sœur Chahinez pour toute la patience, l'aide et le support qu'elle ma donnée

Mes chères amies Assia Togues ; Laref Dorsaf, Attoui Dorssaf et Mouna Kadour et Amel

A mes collègues de la promotion 2021 Et tous ceux qui sont participés de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, je ne saurais vous remercier autant

***SEGHIER SOUROUR***

# Résumé

## Résumé:

La technique du déclin du potentiel en surface permet de caractériser l'aptitude d'un matériau isolant à évacuer une charge électrique déposée sur sa surface. Ces mesures permettent d'obtenir des informations qualitatives sur le mode découlement de charges (surfactive ou volumique). Nous avons utilisé la méthode de charge des surfaces des isolants par décharge couronne. Nous avons aussi mesuré le potentiel de surface par l'intermédiaire d'une sonde électrostatique. Ce travail nous a permis aussi d'étudier l'influence du taux de cristallinité du matériau sur le DPS. Il apparaît que le DPS est fortement conditionné par la structure interne du polymère et sa cristallinité.

**Mots Clés :** déclin de potentiel de surface, décharge couronne, PET, injection de charge, polarisation, cristallinité.

# Summary

The technique of surface potential decay makes it possible to characterize the suitability of a material insulator to evacuate an electric charge deposited on its surface. These measures allow us to obtain qualitative information on the charge flow mode (surface or volume). We used the method of charging the surfaces of insulators by discharge crowned. We also measured the surface potential through a probe electrostatic. This work also allowed us to study the influence of the crystallinity rate of material on the DSP. It appears that the DSP is strongly conditioned by the internal structure of the polymer and its crystallinity.

**Keywords:** surface potential decay, corona discharge, PET, charge injection, polarization, crystallinity.

## ملخص

تمكن تقنية انخفاض إمكانات السطح من وصف ملائمة مادة عازلة في تفريغ الشحنة الكهربائية المترسبة على سطحه. هذه التدابير تسمح في الحصول على معلومات نوعية عن وضع تدفق الشحن (في السطح أو في الحجم). استخدمنا طريقة شحن أسطح العوازل عن طريق تفريغ الاكليل. قمنا أيضاً بقياس إمكانات السطح من خلال مسبار كهرباء.

سمح لنا هذا العمل أيضاً بدراسة تأثير معدل تبلور المواد على DPS. يبدو أن DPS مشروط بشدة بالبنية الداخلية للبوليمر وبلورته.

**الكلمات المفتاحية:** انخفاض الجهد السطحي ، تفريغ الاكليل ، PET ، حقن الشحنة ، الاستقطاب ، التبلور.

# Table des matières

Introduction générale :-----	1
<b>Chapitre 1 : Etat de l'art</b>	
Introduction :-----	4
1.1.Un peu d'histoire :-----	4
1.2.Définition d'un polymère :-----	6
1.3.Généralités sur les polymères :-----	7
1.4.Procédé de polymérisation :-----	8
1.4.1. Polymérisations en masse :-----	8
1.4.2. Polymérisation en solution :-----	8
1.4.3. Polymérisation en milieu dispersé :-----	8
1.4.4. Polymérisation en lit fluidisé:-----	9
1.5.Classification des polymères :-----	9
1.5.1. Classement selon leur origine :-----	9
➤ Polymères naturels :-----	9
➤ Polymères synthétiques:-----	9
1.5.2. Classement selon leur comportement mécanique :-----	10
➤ Les thermoplastiques :-----	10
➤ Les thermodurcissables :-----	10
➤ Les élastomères :-----	10
1.5.3. Classement selon la nature chimique :-----	11
➤ Les Polymères minéraux :-----	11
➤ Les Polymères organiques :-----	11
➤ Les Polymères mixtes :-----	11
➤ Les polymères polaires :-----	11
➤ Les polymères apolaires :-----	11
1.6.Grandeurs caractéristiques des polymères isolants:-----	12
1.6.1. Résistivité électrique :-----	13
1.6.2. Conductivité électrique :-----	14

1.6.3. Permittivité diélectrique :-----	15
➤ Polarisation atomique :-----	17
➤ Polarisation ionique :-----	18
➤ Polarisation par orientation :-----	18
➤ Polarisation interfaciale :-----	19
1.6.4. Facteur de perte :-----	20
1.6.5. Rigidité diélectrique :-----	21
1.6.6. Décharges partielles :-----	22
1.7. Architecture des polymères :-----	23
1.7.1. Polymères linéaires :-----	23
1.7.2. Polymères ramifiés :-----	24
1.7.3. Polymères réticulés :-----	25
1.8. Structure d'un polymère :-----	25
1.8.1. Structure amorphe:-----	25
1.8.2. Structure cristalline :-----	26
1.8.3. Structure semi-cristalline :-----	26
1.9. Rappel électrostatique :-----	27
1.9.1. Charge statique :-----	27
1.9.2. Loi de Coulomb :-----	28
1.9.3. Champ électrique :-----	29
1.9.4. Potentiel électrostatique :-----	30
1.10. Problématique :-----	31
1.11. Conclusion :-----	32

## **Chapitre 2 : Technique de déclin de potentiel de surface**

2.1. Introduction :-----	34
2.2. Définition du déclin de potentiel de surface :-----	34
2.2.1. Dépôt de charge à polarité négative :-----	35
2.3 Mécanismes d'évolution des charges statiques :-----	38
2.3.1. Injection de charges :-----	39
2.3.2. Effet Schottky :-----	41
2.3.3 Effet Fowler-Nordheim :-----	41
2.3.4 Conduction de surface :-----	41
2.3.5 Phénomène de polarisation :-----	41

2.3.6 Conduction volumique :-----	42
2.4. Effet de la température sur la cristallinité :-----	43
2.4.1 Transition thermique :-----	43
2.4.1.1 Température de transition vitreuse :-----	43
2.4.1.2 Température de fusion :-----	45
2.4.1.3 Température de Cristallisation :-----	45
2.4.2Taux de cristallinité :-----	45
2.4.3. Le comportement de cristallisation du PET :-----	46
2.5. Conclusion :-----	47

### **Chapitre 3 : Dispositif expérimental**

3.1. Introduction :-----	49
3.2. Dispositif expérimental :-----	49
3.3. Poste de chargement :-----	50
3.4. Procédés de chargement :-----	52
3.5. Poste de mesure :-----	57
3.6. Mesure électrostatique :-----	57
3.7. Etude du DPS en fonction du taux de cristallinité :-----	60
3.8 Matériau utilisé :-----	63
3.8.1 Caractéristiques du PET :-----	66
3.8.1.1 Caractéristiques mécaniques :-----	66
3.8.1.2 Caractéristiques physiques :-----	66
3.8.1.3 Caractéristiques thermiques :-----	67
3.7.1.4 Caractéristiques électriques :-----	67
3.9 Conditions d'essais :-----	67
3.10. Conclusion :-----	68

## **Chapitre 4 : Résultats et commentaire**

4.1. Introduction :-----	70
4.2. Résultats expérimentaux :-----	70
4.3. Analyse des résultats :-----	77
4.4. Conclusion :-----	83
4.5. Conclusions générales :-----	83
4.6. Perspectives :-----	84

# Liste des Figures

Figure 1.1 Le savant Leo Baekeland et la bakélite-----	5
Figure 1.2 Le chimiste allemand Staudinger et une macromolécule-----	5
Figure 1.3 Le chimiste Wallace Hume <i>CAROTHERS</i> et le nylon synthétique-----	6
Figure 1.4 Elaboration d'un polymère-----	6
Figure 1.5 Domaines d'application dans le monde-----	7
Figure 1.6 Polymères selon leur origine-----	9
Figure 1.7 Polymères selon leur comportement mécanique-----	10
Figure 1.8 Résistivité électrique-----	13
Figure 1.9 : Conductivité Transversale-----	14
Figure1.10 : conductivité superficielle.-----	15
Figure 1.11 Neutralisation des charges par le diélectrique-----	16
Figure 1.12 Evolution de la permittivité en fonction de la polarisation-----	17
Figure1.13: Polarisation atomique.-----	18
Figure1.14 : Polarisation ionique-----	18
Figure1.15: Polarisation par orientation-----	19
Figure1.16 : Polarisation interfaciale.-----	19
Figure1.17 : Facteur de pertes-----	21
Figure 1.18 mesure de rigidité diélectrique-----	21
Figure1.19: Décharge partielle dans les cavités et les fissures.-----	23
Figure1.20 : Représentation d' $E_c$ et $E_d$ -----	23
Figure1.21: polymères linéaires-----	24

Figure1.22: Polymère ramifié-----	24
Figure1.23: Polymère réticulé.-----	25
Figure 1.24 : Structure Amorphe-----	26
Figure1.25: Structure Cristalline-----	26
Figure 1.26 : Structure Semicristalline-----	27
Figure1.27 : La loi de coulomb-----	28
Figure 1.28. Champ électrique-----	30
Figure 2.1 : Caractéristique courant/tension schématique d'un système pointe à négative--	36
Figure 2.2 : Mécanisme de chargement par avalanche électronique Pointe négative-----	37
Figure 2.3 : Mécanisme de chargement par avalanche électronique Pointe positive-----	38
Figure 2.5 : Injection de charges-----	39
Figure 2.6 : Diagramme de bande à l'interface électrode métallique-diélectrique-----	40
Figure 2.7 : Conduction de surface-----	31
Figure 2.8 : Phénomène de polarisation-----	42
Figure 2.9 : Conduction volumique-----	42
Figure 3.1 : Dispositif expérimental de mesure de déclin de potentiel de surface-----	50
Figure 3.2 : Poste de chargement-----	51
Figure 3.3 : Configuration des systèmes d'électrodes -----	52
Figure 3.4 : Electrode active sous forme d'un fil-----	53
Figure 3.5 : Photographie d'une décharge corona multi-pointes-----	54
Figure 3.6 : Effet de la position de la grille sur la zone de dépôt-----	55
Figure 3.7 : Effet des dimensions des mailles sur la zone de dépôt-----	56
Figure 3.8 : Poste de mesure-----	57
Figure 3.9 : Condensateur à plaques parallèles-----	58
Figure 3.10 : Principe de mesure par sonde électrostatique-----	59
Figure 3.11 : Etuve programmable de laboratoire-----	60
Figure 3.12 : Variation de la longueur de l'échelon de la température de cristallisation-----	61

Figure 3.13 : Principe de mesure d'un DSC-----	62
Figure 3.14 : DSC du PET: flux thermique en fonction de la température-----	63
Figure 3.15 : Capacité globale de production du PET par région-----	64
Figure 3.16 : Echantillon de polyéthylène téréphtalate 5cm x 5cm-----	66
Figure 4.1 : Evolution du DPS sur un PET amorphe-----	71
Figure 4.2 : Evolution du DPS pour taux de cristallisation de 1 heure-----	72
Figure 4.3 : Evolution du DPS pour taux de cristallisation de 2 heures-----	73
Figure 4.4 : Evolution du DPS pour taux de cristallisation de 3 heures-----	73
Figure 4.5 : Evolution du DPS pour taux de cristallisation de 4 heures-----	74
Figure 4.6 : Evolution du DPS pour taux de cristallisation de 5 heures-----	74
Figure 4.7 : Evolution du DPS pour taux de cristallisation de 7 heures-----	75
Figure 4.8 : Evolution du DPS pour taux de cristallisation de 8 heures-----	75
Figure 4.9 : Evolution du DPS pour taux de cristallisation de 14 heures-----	76
Figure 4.10 : Evolution du DPS en fonction des taux de cristallisation-----	76
Figure 4.11 : Forme du DPS en coordonnées logarithmique de l'échelle du temps-----	78
Figure 4.12 : Défaut d'ordre topologique-----	78
Figure 4.13 : Déplacement de charge entre site de pièges-----	79
Figure 4.14 : Les régions cristallines et amorphes-----	80
Figure 4.15 : DPS en coordonnées logarithmique de l'échelle du temps 8h de cristallisation-	81
Figure 4.16 : DPS en coordonnées logarithmique de l'échelle du temps	
14h de cristallisation-----	81
Figure 4.17 DPS amorphe et différents taux de cristallinité en coordonnées logarithmique---	83

# Liste Des Tableaux

Tableau 1.1 : Exemple d'utilisation des polymères-----	12
Tableau 1.2 : Constante diélectrique de quelques matériaux-----	16
Tableau 1.3 Rigidité diélectrique de quelques matériaux-----	22
Tableau 2.1 : Caractéristiques des polymères amorphe et cristallin-----	43
Tableau 3.1 : Mobilité ionique en fonction de la nature des électrodes-----	54
Tableau 4.1 Taux de variation du DPS des échantillons cristallisés par rapport à l'amorphe-----	82

# Liste de symbole

$\rho$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) : résistivité transversale

$R$  ( $\Omega$ ) : résistance d'un bloc rectangulaire

$S$  ( $\text{cm}^2$ ) : section

$l$  ( $\text{cm}$ ) : épaisseur

$\sigma$  : la conductivité ( $\Omega \cdot \text{m}$ )<sup>-1</sup>.

$J$  : la densité de courant  $\text{A}/\text{m}^2$ .

$E$  : le champ électrique auquel le matériau est soumis.

$\epsilon_r$  : la permittivité relative

$C_x$  : la capacité d'un système d'électrodes immergées dans le diélectrique

$C_v$  : la capacité de la même configuration d'électrodes dans le vide

$\epsilon_0$  : la constante diélectrique du vide

$\delta$  : L'angle de perte

$\omega$  : la pulsation

$G$  : La rigidité diélectrique

$U$  : la valeur maximale du champ électrique

$E_c$  : Le champ électrique dans les cavités

$E_d$  : le champ électrique dans le diélectrique.

$q$  : la charge

$\vec{r}$  : est le vecteur unitaire dans la direction radiale issue de  $q_2$ .

$V_{p_1 p_2}$  : la différence de potentiel entre  $p_1$  et  $p_2$ .

$V$  : Le potentiel.

$d$  : La distance inter-électrodes.

$r$  : Le rayon de courbure de la pointe.

$x$  : L'abscisse du point considéré par rapport à l'extrémité de la pointe prise comme origine.

$E_f$  : le niveau de Fermi du métal d'électrode

$\Phi_0$  : Travail de sortie du métal.

$\Phi$  : Hauteur de la barrière de potentielle.

$T_g$  : La température de transition vitreuse

$T_f$  : La température de fusion

$T_c$  : La température de cristallisation

$\rho$  : la densité du polymère en  $g/m^3$ .

$\rho_a$  : la densité de la phase amorphe en  $g/m^3$ .

$\rho_c$  : la densité de la phase cristalline en  $kg/m^3$ .

$E_i$  : Champ électrique à la surface du fil.

$r$  : rayon de courbure du fil [m].

$x$  : Distance fil- Plan [m].

$r$  : Rayon de courbure de la pointe [m].

$d$  : La distance inter-électrodes [m].

$x$  : La distance à la pointe sur l'axe pointe/plan [m].

$U$  : La différence de potentiel entre la surface de l'isolant et la sonde électrostatique (V).

$S$  : Surface de la sonde de mesure ( $m^2$ ).

$\omega$  : Fréquence angulaire de vibration.

$D_0$  est une constante qui représente l'espace de séparation entre les deux électrodes lorsque la sonde n'est en vibration (m).

$D_1$  = représente l'amplitude la vibration (m).  $K_{AV}(T)$  : est la vitesse de cristallisation dépend

de la température  $T$ .

$T$  : la température (k).

$n$  : l'exposant d'Avrami dépend de la géométrie de croissance (de 1 à 4).

$t$  : le temps (s).

$M_c$  et  $V_c$  : la masse et le volume de la phase cristalline.

$M$  et  $V$  : la masse et le volume de tout l'échantillon.

# *Introduction générale*

## **Introduction générale :**

Le domaine de génie électrique et particulièrement les systèmes d'isolations demeurent l'un des principaux domaines scientifiques qui réclame actuellement de plus en plus d'investigation. En effet la majorité des technologies, actuelles et futures, utilisées dans nos sociétés est dépendante de l'énergie électrique. On conçoit alors que la fiabilité des systèmes électriques, quelles que soient les contraintes auxquelles ils sont soumis, fasse l'objet de nombreux travaux de recherche. Les isolants constituent une grande famille de par leur nature (polymères, verre, céramique, bois, papier, carton, huile, air, vide, gaz...). Ils se présentent sous diverses formes (solides, liquides, gazeux) et ont des propriétés variées. La fonction d'isolation électrique est primordiale, en ce sens qu'elle est l'une des conditions fondamentales du fonctionnement des matériels de production, de transport et de distribution d'énergie électrique. On peut facilement imaginer l'impact futur de la recherche sur les nouveaux polymères dans la société actuelle. Toute nouvelle technologie, depuis l'avion supersonique et le train à grande vitesse jusqu'aux petites batteries pour téléphones mobiles, en passant par l'optoélectronique, les nouveaux implants chirurgicaux et les tissus synthétiques, requiert le développement d'un grand nombre de matériaux aux propriétés très spécifiques. Sans la recherche et la connaissance des nouveaux polymères (communément appelés plastiques), ces technologies n'auraient pas pu se développer, ni même être imaginées.

Le vraisemblable développement que les polymères peuvent atteindre repose sur les éléments fondamentaux suivants. Le premier est la profonde connaissance que nous avons acquise en la matière. Bien que leur découverte et étude soient relativement récentes, par rapport à d'autres matériaux, la science relative aux polymères a connu d'importants succès : synthèse de nouveaux monomères et polymères, description de la cinétique et de la thermodynamique de la polymérisation, détermination de la microstructure et de la cristallinité, prédiction de la composition chimique des polymères et des copolymères, étude de la relaxation moléculaire et des transitions thermiques, des propriétés mécaniques, de la conductivité électrique, des interactions polymère-polymère et polymère-charge.

L'objectif est donc d'obtenir un polymère « sur mesure », pour chaque besoin concret. Par ailleurs, pour que les polymères soient en mesure de répondre à « l'engagement de durabilité » que réclame la société actuelle, il nous faudra relever un autre important enjeu : trouver de nouvelles sources d'obtention des polymères, autres que le pétrole.

Pour atteindre tous ces objectifs, de grands chercheurs spécialisés en polymères, ainsi qu'un important secteur industriel consacré à ces matériaux et des programmes de recherche spécifiques sont actuellement destinés à ce domaine de la science et de la technologie.

Par conséquent, notre travail d'initiation à la recherche consiste à réaliser une étude de l'effet du taux de cristallinité sur l'évolution des caractéristiques des polymères isolants particulièrement l'évolution des charges statiques sur la surface du PET.

C'est dans cette optique que notre travail comporte quatre chapitres présentés comme suit :

Le premier chapitre présente des notions sur l'électrostatique, ainsi qu'une étude sur les matériaux isolants particulièrement les polymères.

Le deuxième chapitre est consacré au problème du déclin de potentiel de surface ainsi qu'une étude sur les phénomènes de chargement électrostatique obtenue par une décharge couronne. De plus nous présentons l'effet de la cristallisation sur la structure interne et sur les propriétés diélectriques.

Dans le troisième chapitre on a présenté la démarche expérimentale, dont le principe de la méthode du DPS en détail, le principe de mesure sans contact de potentiel en surface et la présentation du matériau utilisé.

Le quatrième chapitre traite les résultats expérimentaux sur l'effet du taux de cristallisation sur l'évolution des charges statiques déposées sur la surface du PET.

En dernier, nous avons présenté les conclusions et les perspectives de cette étude.

# *Chapitre 1 : Etat de l'art*

## Introduction :

Les matériaux, au sens large, ont joué un rôle prépondérant dans les progrès faits par les matériels électriques et les matériaux isolants sont parmi ceux dont le choix et l'emploi posent les problèmes les plus délicats à résoudre dans la conception, la réalisation et l'exploitation des systèmes électriques. La fonction d'isolation est primordiale du fait qu'elle est l'une des conditions fondamentales du fonctionnement des matériels de production, de transport et de distribution d'énergie électrique. Les polymères appelés communément « matières plastiques » sont des substances organiques ou inorganiques, liquides (verni, peinture) ou solides, à température ambiante. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités, des objets les plus banals jusqu' à aux applications techniques sophistiquée. Ils doivent cet essor à leur large gamme de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelques fois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage. Toujours légers c'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaînes, ainsi que la variété des modes d'assemblage qu'elles adoptent, qui est à l'origine de cette diversité.

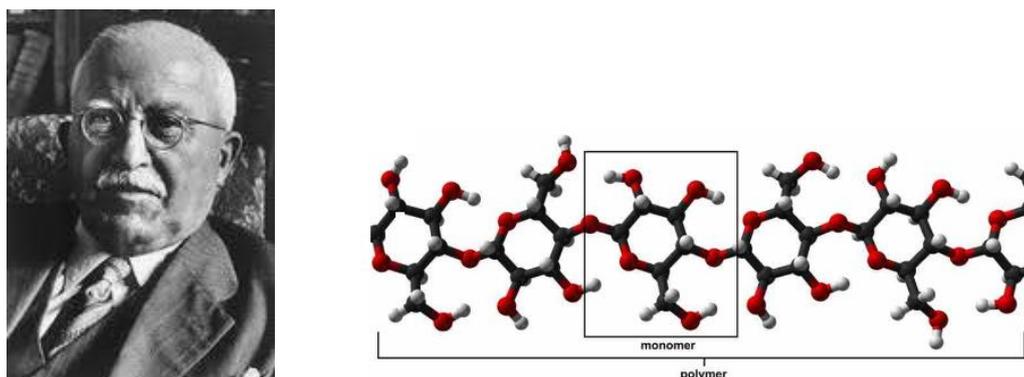
### 1.1. Un peu d'histoire :

Les matériaux polymères (du grec **polus**, « plusieurs » et **meros**, « partie »), appelés aussi matériaux plastiques ou simplement plastiques sont constitués de la répétition d'un grand nombre d'unités constitutives appelées monomères. Bien que les matières plastiques soient considérées comme matériaux modernes, elles ont une histoire d'un siècle et demie. Les polymères sont nés de la recherche scientifique intensive du XXe siècle [1, 2]. Dès le milieu des années 1920, les bases scientifiques nécessaires à leur développement ultérieur étaient fondées. Le savant Leo Baekeland (chimiste belge) figure 1.1, a été à l'origine de l'invention de la première résine synthétique qui lui donna son nom : la bakélite (résine phénolique qui durcit sous l'effet de la pression et de la chaleur) [2]. Ainsi, il posa la première « pierre » dans le domaine de la production en grande série de pièces en matière thermodurcissable.



Figure 1.1 Le savant Leo Baekeland et la bakélite

A cette époque, ces matières étaient essentiellement connues pour leurs intérêts en électrotechnique. Un développement remarquable, surtout pour les thermoplastiques, a été observé à partir de 1926 avec les travaux du chimiste allemand Hermann Staudinger (prix Nobel 1953) figure 1.2. Celui-ci mit en évidence, lors de ses investigations, que les matières plastiques sont effectivement formées de longues chaînes moléculaires, appelées macromolécules [3, 4].



**Figure 1.2** Le chimiste allemand Staudinger et une macromolécule

Ce concept constitue encore aujourd'hui la base scientifique de l'étude systématique des matières plastiques.

En 1935, Wallace Hume CAROTHERS un chimiste américain synthétise le nylon; la première fibre synthétique de l'histoire [3, 4], figure 1.3.



**Figure 1.3** Le chimiste Wallace Hume CAROTHERS et le nylon synthétique

Vers le milieu des années 1960, le PVC commence à remplacer le verre dans les emballages alimentaires. C'est également à cette époque que la pétrochimie prend la relève de la carbochimie dans la production des polymères.

## 1.2. Définition d'un polymère :

Le mot polymère est formé de deux éléments d'origine grecque : l'adjectif « polus » qui a donné la racine « poly-» et qui signifie "plusieurs". Le nom « meros » qui a donné la racine « -mère » et qui signifie "partie".

Les polymères constituant une classe de matériaux de conductivités électriques faibles (de l'ordre de  $10^{-13}$ ) et qui tend à être négligeable; et une résistivité électrique très grande (de l'ordre de  $10^{24}$ ).

Le mot polymère ne désigne pas un matériau en particulier, mais plutôt un ensemble de matériaux ayant une structure chimique particulière. Les polymères sont des substances constituées de grandes molécules (géantes) formées par l'assemblage et la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base (monomère en grec monos : un seul). Ils constituent une vaste classe de matériaux composés de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules figure 1.4. [5, 6].

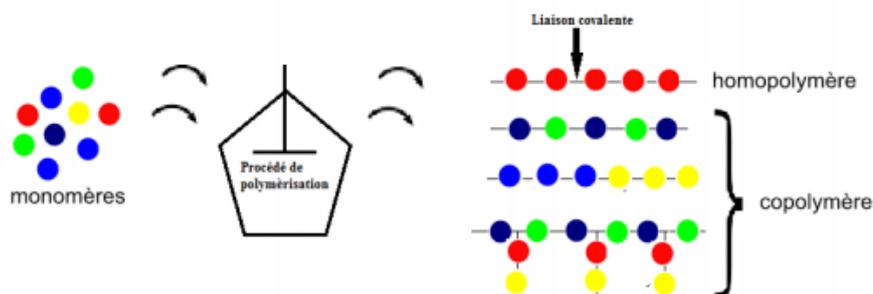


Figure 1.4 Elaboration d'un polymère

## 1.3. Généralités sur les polymères :

Les polymères sont parmi les produits chimiques ayant le plus d'applications industrielles figure 1.5. Ce sont des macromolécules obtenues par la combinaison d'un grand nombre de molécules plus petites. Les polymères ont une masse molaire très importante [5, 7].

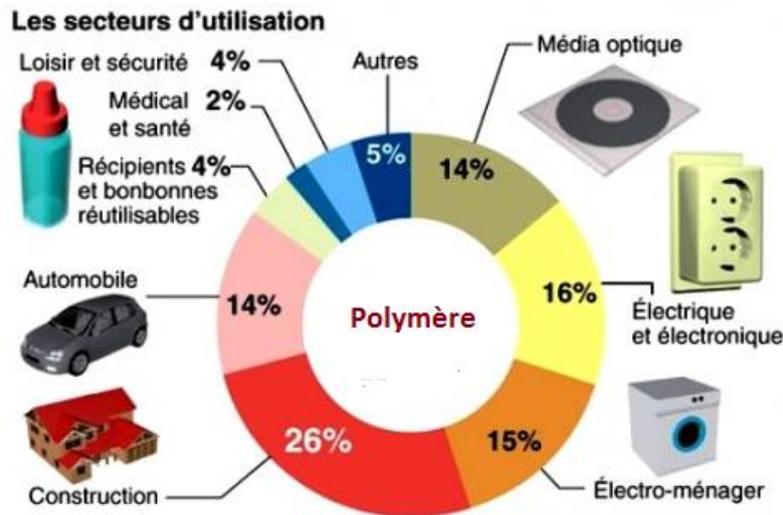


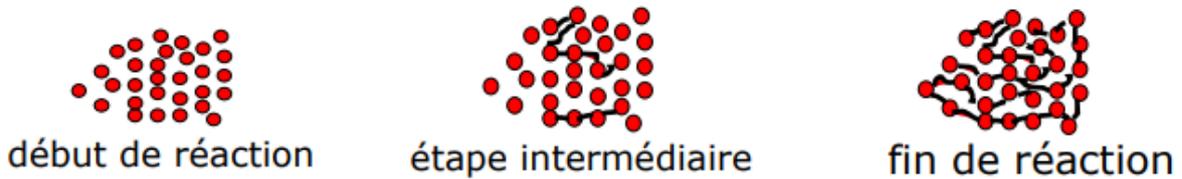
Figure 1.5 Domaines d'application dans le monde [9]

Le monomère est le nom donné à la petite molécule à partir de laquelle est formée la macromolécule. La réaction est une polymérisation. [8]

Les industries qui produisent des polymères à haute performance, renforcés par des fibres de verre, de carbone, ou de Kevlar bénéficient d'un taux de croissance plus rapide (+10% par an) que tout autre secteur industriel d'élaboration de matériaux. Ces matériaux nouveaux sont rigides, légers et résistants. Malgré leur coût, leur usage s'accroît dans l'aéronautique, les transports et les articles de sport. Et les perspectives d'un usage plus large sont nombreuses, dans des domaines comme le matériel de randonnée, le matériel médical et même des objets apparemment sans importance comme les montures de lunettes. [8, 4]. Dans le domaine électrique, le champ d'application des isolants organiques solides (les polymères) est étendu : lignes de transport d'énergie, câbles de télécommunication, condensateurs, alternateurs, moteurs électriques, systèmes électroniques et composants de puissance terrestres et embarqués sur satellites... L'utilisation de ces matériaux dans l'isolation électrique présente plusieurs avantages tels que : d'excellentes propriétés électriques (résistivité, rigidité, permittivité), une bonne tenue mécanique et tribologique et une stabilité dimensionnelle. Ajoutons à cette liste, la mise en œuvre facile, le faible poids et pour certains la possibilité de recyclage. Parfois on combine ces isolants avec des matériaux tels que la fibre de verre pour créer des feuilles et des plaques isolantes possédant une grande dureté mécanique, une excellente résistance à la haute température et des propriétés électriques supérieures.

## 1.4. Procédé de polymérisation :

C'est une réaction entre monomères pour former un produit final appelé polymère.



Quel que soit le type de la synthèse des polymères, ou de polymérisation, (polymérisation en chaîne, polycondensation) auquel elles se rattachent, les réactions de synthèse industrielle des polymères sont effectuées selon cinq techniques principales : polymérisation en masse, en solution, en suspension, en émulsion, en phase gazeuse....

Ces différents procédés, ou techniques de polymérisation, dépendent des caractéristiques du produit désiré, des applications envisagées, de considérations financière et écologiste. [10, 11]

### 1.4.1. Polymérisations en masse :

Dans ce cas il n'y a ni solvant, ni diluant. Le monomère est directement polymérisé sous l'action de la chaleur, de radiations ou d'un amorceur. Elle se fait en polyaddition et en polycondensation [10, 11]. Les polymères obtenus sont relativement purs, par contre, un des problèmes ou il faut être prudent, est de mélanger et de chauffer de manière uniforme pour éviter une explosion.

### 1.4.2. Polymérisation en solution :

Dans ce cas, la polymérisation se fait en présence d'un solvant ou d'un diluant. Selon la solubilité du polymère à synthétiser. [10, 11]

### 1.4.3. Polymérisation en milieu dispersé :

Cela regroupe plusieurs procédés dans lesquels le milieu de réaction est compartimenté. Les principales sont l'émulsion, la suspension et la dispersion, même si elles peuvent être directes ou inverses, macro ou micro. [10, 11].

#### 1.4.4. Polymérisation en lit fluidisé:

Dans ce cas le monomère est gazeux. La réaction se fait en présence d'un catalyseur en poudre en dessus du flux de gaz monomère. Cette technique permet de mieux contrôler la température du réacteur [10, 11].

#### 1.5. Classification des polymères :

Le nombre de polymère est tellement diversifié qu'on peut observer plusieurs types de classification [12, 13] selon leur origine, leur état physique, leur comportement mécanique, leur cristallinité, leur nature chimique, le type de polymérisation, etc.....

Mais d'une manière générale, le classement est souvent représenté selon leur origine, leur comportement mécanique ou bien la nature chimique [13, 14, 15].

##### 1.5.1. Classement selon leur origine :

Il existe deux types de polymères ; les polymères naturels et les polymères synthétiques.

##### Polymères naturels

Le bois, le cuire, la laine, le caoutchouc, la soie et le papier imprégné sont les plus utilisés pour des isolations électriques.

##### Polymères synthétiques

Obtenus par synthèse chimique à partir d'éléments intermédiaires tels que la cellulose, le benzène, l'acétylène tiré à partir de produits naturels dont les principaux sont le pétrole et le bois [13].

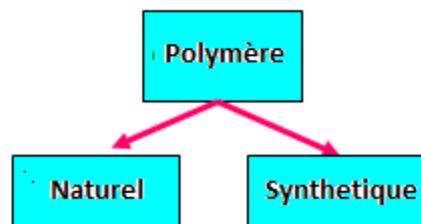


Figure 1.6 Polymères selon leur origine

### 1.5.2. Classement selon leur comportement mécanique :

Lorsque l'on classe les polymères selon leurs comportements mécaniques on distingue 3 grands types de polymères :

#### Les thermoplastiques :

Un polymère thermoplastique possède une structure chimiquement linéaire. Il est Composé de chaînes macromoléculaires liées entre elles par des forces de cohésion.

Les thermoplastiques peuvent être fondus à plusieurs reprises et sont capables soit de se dissoudre ou au moins d'être sensibles au gonflement sous l'action de nombreux solvants. Ils sont rigides à température ambiante, ramollissent avec l'augmentation de La température puis finalement devient fluide. Les thermoplastiques amorphes sont semblables à du verre par rapport à la structure moléculaire et la transparence [14].

#### Les thermodurcissables :

Les plastiques thermodurcissables sont transformés sous l'impact conjugué de la température, la pression et les produits chimiques. Les thermodurcissables ne peuvent être fondus de nouveau, ils restent solides et rigides presque jusqu'à la température de décomposition. Ils sont indissolubles et ne fusionnent pas, de ce fait, la tenue à la chaleur et la résistance aux attaques chimiques sont considérables.

#### Les élastomères :

Elastomères est le terme générique désignant des polymères à hauts poids moléculaires et dotés de propriétés élastiques. Ils peuvent subir une élongation qui peut atteindre plusieurs fois leur longueur initiale puis reprendre leur forme originelle [13, 15].

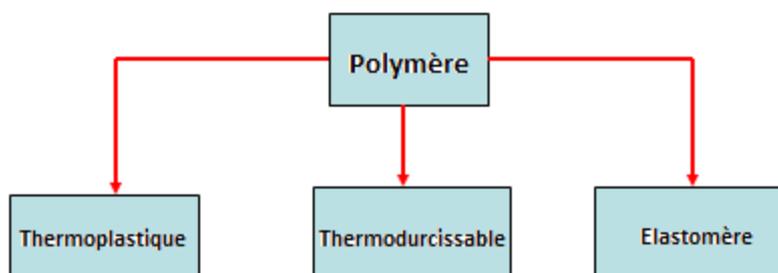


Figure 1.7 Polymères selon leur comportement mécanique

### **1.5.3. Classement selon la nature chimique :**

On distingue [14, 15]:

#### **Les Polymères minéraux :**

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple (graphite, soufre,...) soit de chaînes renfermant plusieurs hétéro atomes (silicates,...).

#### **Les Polymères organiques :**

C'est la classe la plus riche. Les polymères organiques constituent la presque totalité des polymères utilisés couramment (les polyoléfines, polyéthylènes,...).

#### **Les Polymères mixtes :**

Dotés d'une bonne résistance thermique (300°-350°), les plus représentants de cette classe sont surtout les silicones.

#### **Les polymères polaires :**

Les polymères polaires possèdent dans leurs molécules des atomes (généralement électronégatifs tels que F, Cl, O, N) qui fournissent des dipôles. Ils ont une permittivité élevée (3.5 à 10) et un indice de perte élevé ( $10^{-2}$  à 10).

#### **Les polymères apolaires**

Les polymères apolaires sont généralement de très bons isolants avec un faible indice de pertes, de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  et une permittivité quasi constante (2.5 à 3) dans un large domaine de températures et de fréquences. Ils ne contiennent pas des atomes électronégatifs, tels que le fluor.

Tableau 1.1 : Exemple d'utilisation des polymères

Exemples de polymères isolants	Applications
Polyéthylène (PE)	Câbles HT, HF
Polyéthylène réticulé (PR)	Câbles THT
Polychlorure de vinyle (PVC)	Câbles BT
Polypropylène (PP)	Condensateurs de puissance
Polyéthylène téréphtalate (PET)	Condensateurs de puissance
Polyéthylène naphtalène (PEN)	Câbles, condensateurs
Polysulfones, polyéther-éther-cétones (PEEK)	Accessoires électriques automobiles
Polyépoxy	Electrotechnique : entretoise, moteurs, isolateurs
Polyamides	Câbles BT des alimentations des avions

### 1.6. Grandeurs caractéristiques des polymères isolants:

Diélectrique et isolant sont en principe synonymes, bien qu'on parle plus volontiers d'isolant quand les valeurs de  $E_c$  et  $\sigma$  sont les plus importantes, et de diélectrique quand ce sont celles de  $\tan \delta$  et  $\epsilon$ . Par exemple on dit l'isolant d'un câble et le diélectrique d'un condensateur.

La raison qui nous a incité 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.

La conductivité  $\sigma$ , la permittivité  $\epsilon$ , les pertes en régime variable  $\tan \delta$ , le champ électrique maximum admissible  $E_c$  sont les quatre grandeurs au moyen desquelles l'électricien caractérise le plus souvent un diélectrique. La permittivité et une partie des pertes diélectriques sont liées directement au processus de polarisation (apparition des dipôles). La conductivité et le champ maximum admissible dépendent fortement de la pureté et de la structure des matériaux. L'étude de ces deux grandeurs est essentiellement expérimentale.

### 1.6.1. Résistivité électrique :

Les notions de résistance et de résistivité, qui sont généralement bien définies pour les conducteurs, peuvent être extrapolées aux matériaux isolants avec toutefois des spécificités.

Lorsque l'on applique une tension continue à une éprouvette de matériau isolant, celui-ci n'étant pas parfait est traversée par un courant que l'on peut mesurer [16, 17]. La résistance d'isolement  $R_i$  traduit une imperfection du matériau diélectrique isolant qui présente une certaine conductivité électronique et ionique. Elle dépend de la température, qui accroît la mobilité ainsi que la concentration des porteurs de charges de la tension continue appliquée et du temps écoulé après la mise sous tension. Les impuretés au sein du matériau, les pollutions de surface et les effets de bord influencent fortement la valeur et le comportement de la résistance d'isolement d'un condensateur la résistivité électrique  $\rho_i$  est déduite directement de la valeur de la résistance  $R_i$  par la relation:

$$R = \rho \cdot S/l \quad (1.1)$$

Avec  $\rho$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) résistivité transversale,  $R$  ( $\Omega$ ) résistance d'un bloc rectangulaire de polymère de section  $S$  ( $\text{cm}^2$ ) et d'épaisseur  $l$  ( $\text{cm}$ ). La figure 1.8 présente la variation de la résistivité.



Figure 1.8 Résistivité électrique

On définit aussi la résistivité superficielle comme le quotient du gradient de potentiel en surface par le courant par unité de largeur ; elle est normalement exprimée en ohms et est numériquement égale à la résistance superficielle entre deux électrodes formant les côtés opposés d'un carré dont la dimension peut être quelconque. Cette valeur est importante pour

les matériels électroniques tels que cartes imprimées souples ou rigides et enrobage de composants [16, 17].

### 1.6.2. Conductivité électrique :

Un matériau ayant un comportement ohmique, c'est-à-dire linéaire, obéit à la relation suivante :

$$J = \sigma.E \quad (1.2)$$

Où

$\sigma$  est la conductivité ( $\Omega \cdot m$ )<sup>-1</sup>.

J la densité de courant A/m<sup>2</sup>.

E le champ électrique auquel le matériau est soumis.

Quoique les diélectriques soient définis comme des matériaux ne permettant pas la circulation du courant électrique, en réalité, la grande majorité des diélectriques possède une conductivité non nulle et mesurable figure 1.9. De plus, l'équation (1.2) est vérifiée dans bien des cas pour des champs électriques modestes.

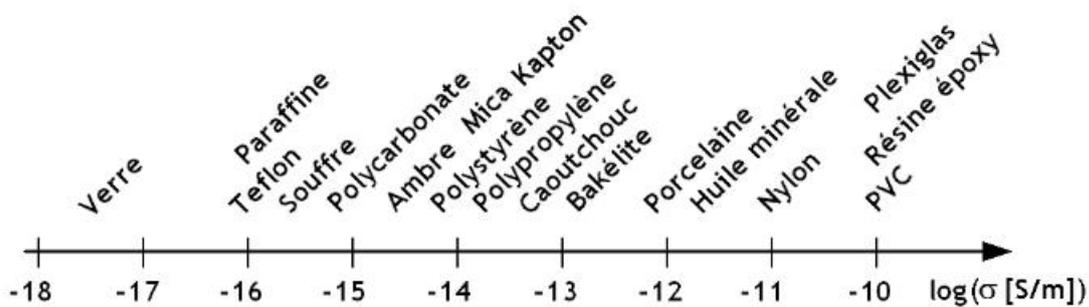


Figure 1.9 : Conductivité Transversale

On peut observer aussi une conductivité superficielle. Elle est due à l'humidité et à une fine couche de polluants ou à la présence d'ions qui se forment à la surface de l'isolant, que ce soit par réactions chimiques ou par l'effet de rayonnement. De ce fait, la conductivité superficielle dépend en partie du matériau (de son affinité pour les molécules d'eau ou de polluants extérieurs) et aussi de l'environnement (composition chimique et rayonnements).

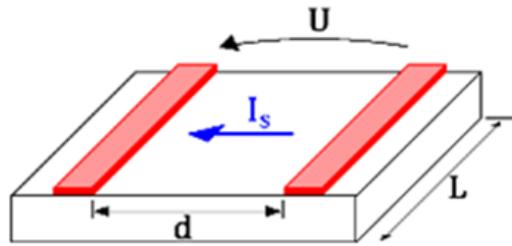


Figure1.10 : conductivité superficielle.

Avec :

$$\sigma_s = \frac{I_s}{U} \cdot \frac{d}{L} \quad (1.3)$$

Il existe deux types de conductivité possibles :

- Une conductivité électronique, due à un déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance.
- Une conductivité ionique, due à une migration d'ions.

Dans l'un et l'autre cas, le type de conduction dépendra des porteurs majoritaires (électrons-trous, ions positifs ou négatifs).

### 1.6.3. Permittivité diélectrique:

La permittivité, plus précisément permittivité diélectrique, est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué. C'est une propriété macroscopique, essentielle de l'électrostatique, ainsi que de l'électrodynamique des milieux continus.

Dans le cas (purement théorique) d'un diélectrique parfait, la permittivité relative  $\epsilon_r$  se définit comme le rapport entre la capacité  $C_x$  d'un système d'électrodes immergées dans le diélectrique et la capacité  $C_v$  de la même configuration d'électrodes dans le vide :

$$\epsilon_r = C_x / C_v \text{ ou } C_x = \epsilon_r \cdot C_v \quad (1.4)$$

Il s'agit donc d'un nombre sans dimension. La permittivité absolue  $\epsilon$  est le produit de la permittivité relative  $\epsilon_r$  par la constante diélectrique du vide  $\epsilon_0$  [6, 13].

On explique l'augmentation de la capacité  $C$  par introduction d'un diélectrique par le mécanisme de polarisation du matériau. Sous l'influence du champ électrique appliqué, il se forme des dipôles perpendiculaires aux armatures. Ces dipôles neutralisent une partie des charges vraies existant sur les surfaces métalliques (figure.1.11).

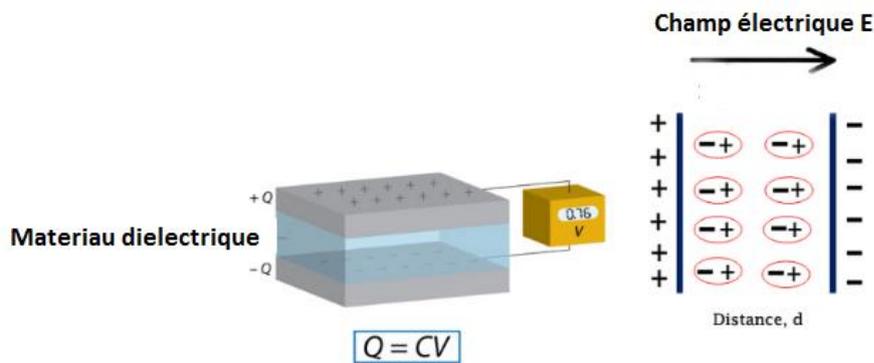


Figure 1.11 Neutralisation des charges par le diélectrique [6]

Les valeurs très élevées de la permittivité sont surtout rencontrées dans les diélectriques pour condensateurs. Il s'agit de cas extrêmes et la plupart des diélectriques courants ont une permittivité relative n'excédant pas la dizaine. Dans le cas des diélectriques réels (donc imparfaits), on définit la permittivité relative complexe. Cette notion permet d'analyser le défaut de quadrature entre le courant et la tension aux bornes d'un condensateur, et donc d'introduire des pertes diélectriques [6].

Tableau 1.2 : Constante diélectrique de quelques matériaux

Matériau	Constante diélectrique relative $\epsilon_r$
Air sec	1
Polystyrène (Styroflex)	2,3
Polytétrafluoréthylène (PTFE, Teflon)	2
Polymonochlorotrifluoréthylène (PCFTE)	2,3 à 2,8
Polytéréphtalate d'éthylène (Polyester, Mylar)	3,1
Papier spécial pour condensateur (KRAFT)	4,5
Mica	5 à 6
Titanates et Zirconates de Baryum	500 à 15 000

Dans le cas d'isolation haute tension, la présence de matériaux hétérogènes contenant à la fois des produits à forte et à faible permittivités, pourra introduire des contraintes conduisant à la rupture. Bien sûr dans le cas des condensateurs, on recherchera des polymères de forte permittivité et de faible indice de pertes, avec des variations aussi faibles que possible en fonction de la température [13]. Au niveau microscopique, la constante diélectrique est liée à la polarisabilité électrique des molécules ou atomes constituant le milieu. Sur la figure suivante, nous avons reporté l'évolution de la permittivité des diélectrique en fonction de la polarisation figure 1.12 [6, 13].

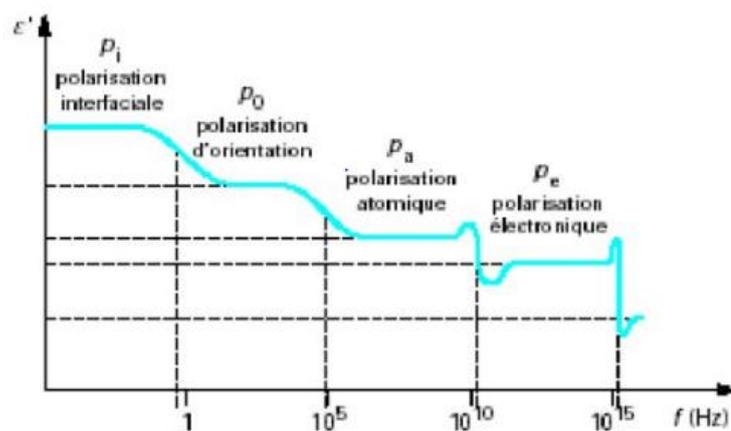


Figure 1.12 Evolution de la permittivité en fonction de la polarisation [6]

La permittivité diélectrique varie passablement selon le type de polarisation en jeu. Il en existe quatre types:

- **Polarisation atomique :** Maxwell a montré que, pour un solide dans lequel seule intervient la polarisation atomique, la permittivité relative vaut exactement 2. La polarisation atomique concerne tous les matériaux et s'établit en un temps très court, de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-15}$  s [9].

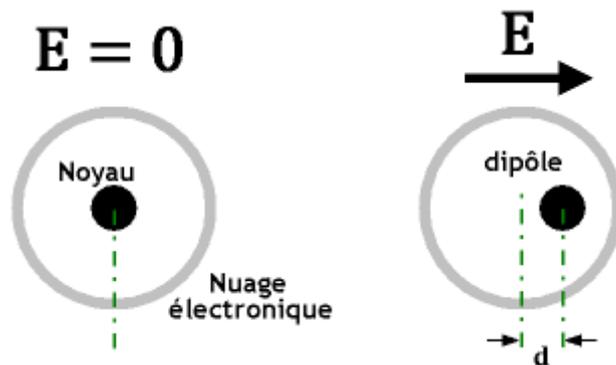


Figure1.13: Polarisation atomique.

- **Polarisation ionique :**

La polarisation ionique concerne les cristaux (comme le sel par exemple) et s'établit en un temps de l'ordre de  $10^{-10}$  à  $10^{-13}$  s [13] ;

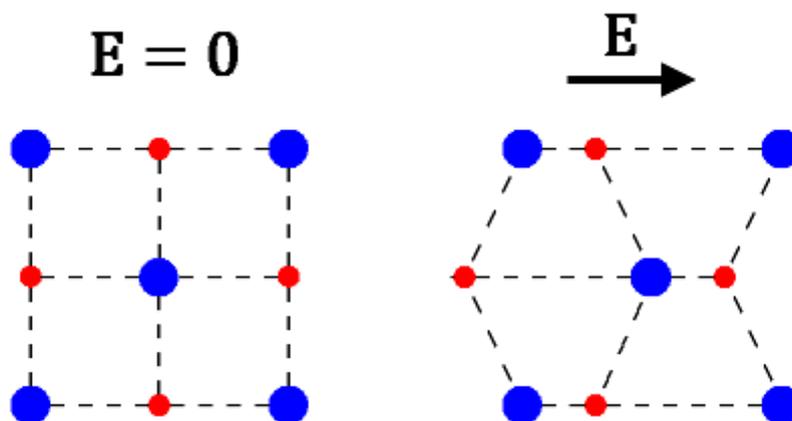


Figure1.14 : Polarisation ionique.

➤ **Polarisation par orientation :**

La polarisation par orientation concerne les molécules polaires comme l'eau par exemple. Certains solides ont aussi des monomères polaires, comme les caoutchoucs ou les nylons, ainsi que certains thermodurcissables, telle la bakélite [13].

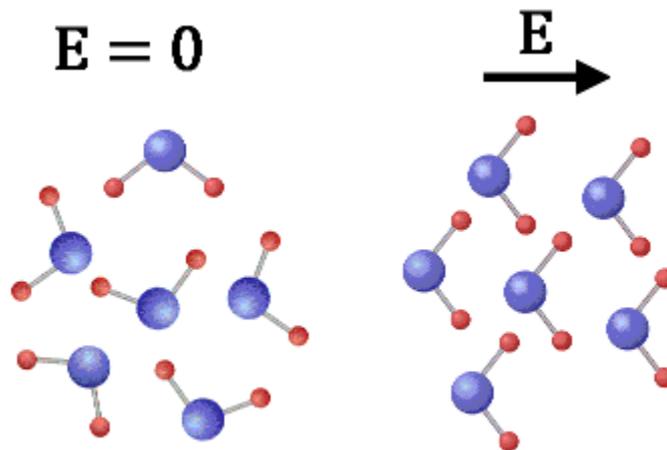


Figure 1.15: Polarisation par orientation.

➤ **Polarisation interfaciale :**

La polarisation interfaciale concerne les diélectriques formés de grains de différentes natures ou de structures différentes, comportant des charges résiduelles, pour lesquelles les joints de grains constituent une barrière d'énergie. Les charges se déplacent très lentement dans le diélectrique de sorte que le temps d'établissement de cette polarisation va de  $10^{-2}$  s à plusieurs minutes.

Ce phénomène apparaît dans certains cristaux mauvais conducteurs comme le BSTO (Baryum – Strontium – Titane – Oxygène) [13].

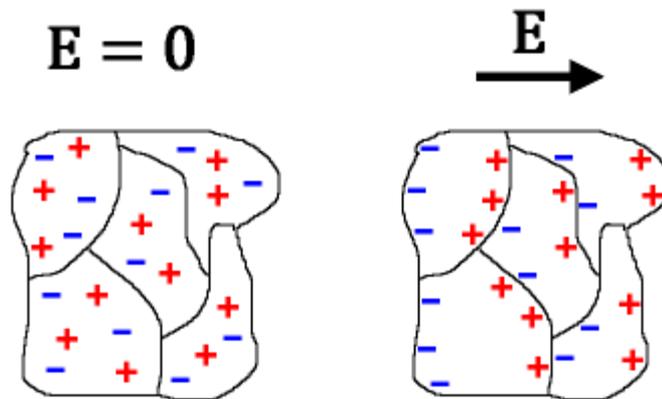


Figure1.16 : Polarisation interfaciale.

Selon leur structure chimique et d'après l'évolution de leur permittivité en fonction de la température et de la fréquence on peut observer les polymères apolaires et les polymères polaires. [13]

#### ■ Les polymères apolaires

Sont généralement de très bons isolants avec un indice de pertes faible et une permittivité quasi constante dans un large domaine de température et de fréquence. Leur formule chimique ne contient que du carbone et de l'hydrogène ou bien, s'ils contiennent des atomes électronégatifs tels que le fluor, ces atomes sont placés symétriquement le long de la chaîne carbonée. À ce groupe appartiennent par exemple le polyéthylène, le polypropylène, le polyisobutylène, le polystyrène et le poly(tétra-fluoréthylène). [13]

#### ■ Les polymères polaires

Ils possèdent au contraire dans leurs molécules des atomes (généralement électronégatifs tels que F, Cl, O, N), qui fournissent des dipôles. Ils ont au contraire, à un degré plus ou moins grand, une permittivité et un indice de pertes élevés. C'est par exemple le cas du poly(chlorure de vinyle), du poly(fluorure de vinylidène), du poly(méthacrylate de méthyle), des polycondensats tels que les polyamides ou les polyesters [poly(téréphtalate d'éthylène glycol)] [13].

### 1.6.4. Facteur de perte :

L'angle de perte  $\delta$  d'un bon diélectrique, donc un matériau à conductivité électrique nulle, est alors défini par

$$\tan(\delta) = \varepsilon''/\varepsilon'. \quad (1.5)$$

L'angle de perte est une grandeur usuellement référencée dans les tables concernant les matériaux diélectriques pour hyperfréquences. Pour un bon diélectrique,  $\delta$  est faible et  $\tan(\delta) \approx \delta$ . Pour un mauvais diélectrique ayant une conductivité électrique  $\sigma$  non nulle, l'angle de perte à la pulsation  $\omega$  est donné par [18].

$$\tan(\delta) = (\omega\varepsilon'' + \sigma)/\omega\varepsilon'. \quad (1.6)$$

#### 1.5.4.1. Diélectrique en régime sinusoïdal :

Dans un condensateur comportant un isolant réel, le courant n'est pas en parfaite quadrature avec la tension. On caractérise le condensateur réel par son facteur de pertes :  $\tan \delta$ .

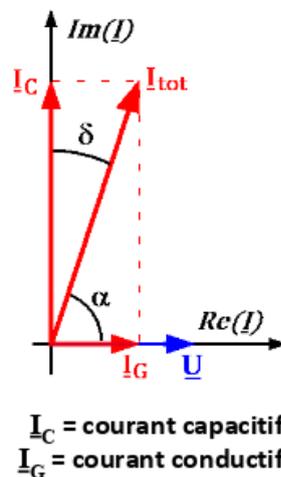


Figure 1.17 : Facteur de pertes.

#### 1.6.5. Rigidité diélectrique :

La rigidité diélectrique d'un matériau est la valeur maximale du champ électrique que l'on peut lui appliquer sans que se produise une dégradation irréversible nommée claquage ou perforation diélectrique rendant impossible une nouvelle application de la tension. Le claquage est précédé par une augmentation importante du courant circulant dans le matériau avec des conséquences thermiques destructives : fusion, évaporation, décomposition ; carbonisation, ...etc figure 1.18 [18].

$$G = U / L \text{ [kV/mm]} \quad (1.7)$$

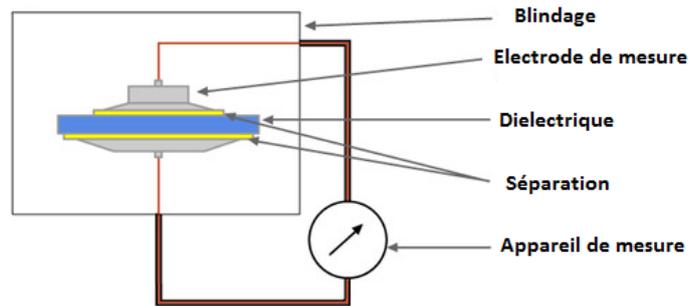


Figure 1.18 mesure de rigidité diélectrique [18]

La rigidité intrinsèque des polymères et des solides isolants en générale peut atteindre plusieurs centaines de kV/mm, mais leur rigidité pratique est souvent limitée à quelques dizaines de kV/mm. Elle varie pour les polymères plus utilisés de 10 à 24 kV/mm. En pratique, le claquage se produit à partir de points faibles tels que l'inclusion de gaz, le défaut à la surface des électrodes ou les surfaces de séparation gaz/solide. La rigidité diélectrique est influencée par certains facteurs tels que la forme de la tension, la température et l'épaisseur du solide isolant. Elle dépend également des caractéristiques électriques et thermiques du milieu ambiant :

- Des décharges superficielles peuvent se produire dans ce milieu, en particulier quand il s'agit de l'air.
- La permittivité et la résistivité du milieu ambiant modifient la répartition du champ électrique

Tableau 1.3 Rigidité diélectrique de quelques matériaux [18]

Matériaux	Rigidité diélectrique (MV/m)
Air	3
Quartz	8
Titanate de strontium	8
Néoprène	12
Nylon	14
Pyrex	14

<b>Huile silicone</b>	<b>15</b>
<b>Papier</b>	<b>16</b>
<b>Bakélite</b>	<b>24</b>
<b>Polystyrène</b>	<b>24</b>
<b>Téflon</b>	<b>60</b>

### 1.6.6. Décharges partielles:

Une décharge partielle est une décharge électrique qui se développe sur une partie seulement de l'intervalle isolant soumis à la tension.(dans les cavités ou les fissures qui existent à l'intérieur d'un isolant solide; ou dans les bulles d'un isolant liquide.) [19, 20].

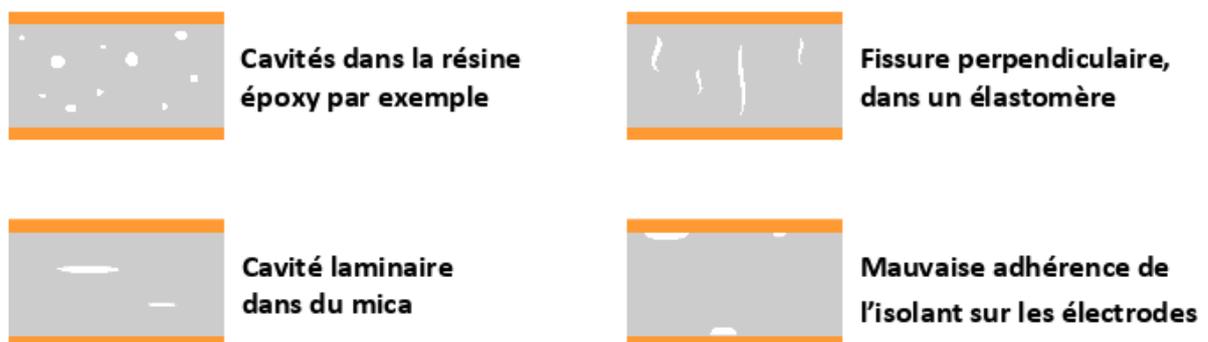
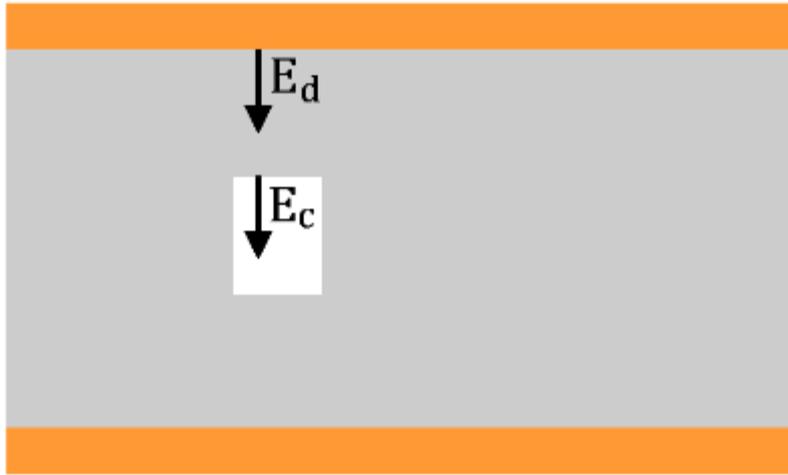


Figure1.19: Décharge partielle dans les cavités et les fissures.

#### 1.6.6.1. Mécanisme des décharges partielles :

Deux raisons contribuent à provoquer des décharges partielles dans les isolants :

1. Le champ électrique dans les cavités  $E_c$  est plus élevé que le champ électrique  $E_d$  dans le diélectrique.
2. La rigidité diélectrique est plus faible dans les cavités que dans le diélectrique. [20]



$$E_c > E_d$$

Figure1.20 : Représentation de  $E_c$  et  $E_d$ ..

## 1.7. Architecture des polymères :

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés.

### 1.7.1. Polymères linéaires :

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide. Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux. La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse.

La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La figure1.21 [19].

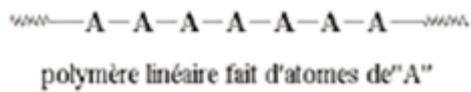


Figure1.21: polymères linéaires.

**1.7.2. Polymères ramifiés :**

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires. [6, 13]

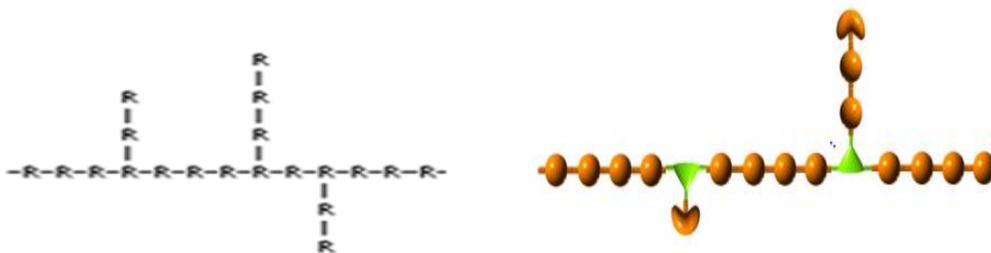


Figure1.22: Polymère ramifié.

**1.7.3. Polymères réticulés :**

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau. [13]



Figure1.23: Polymère réticulé.

## 1.8. Structure d'un polymère :

### 1.8.1. Structure amorphe:

Les structures amorphes sont caractérisées par l'absence d'une 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 chaîne macromoléculaire.

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  $\tau$  est très long, mais néanmoins il peut se produire un saut en un site voisin. Le temps caractéristique  $\tau$  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. [10, 11, 21].



Figure 1.24 : Structure Amorphe [21]

### 1.8.2. Structure cristalline :

Les zones cristallines ou zones à structure ordonnées sont caractérisés 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. [11]

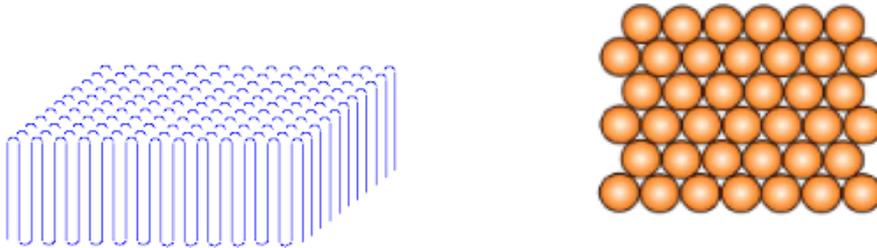


Figure 1.25: Structure Cristalline [21]

### 1.8.3. Structure semi-cristalline :

Cette structure est basée sur un mélange de deux états ordonnés et désordonnés. Sous l'influence de certaines actions physiques, des zones ordonnées, suivant un réseau périodique, pourront apparaître au sein du polymère. Dans ces zones dites cristallines, les chaînes resteront parallèles les unes aux autres, et entre elles s'établiront un réseau d'interactions transversales qui maintiendra la solidité de la structure. Du fait de l'existence des enchevêtrements entre les chaînes qui se conservent dans le solide pendant la formation des zones cristallines, la régularité du parallélisme des chaînes se trouve limitée à des portions restreintes des longueurs de celles-ci.

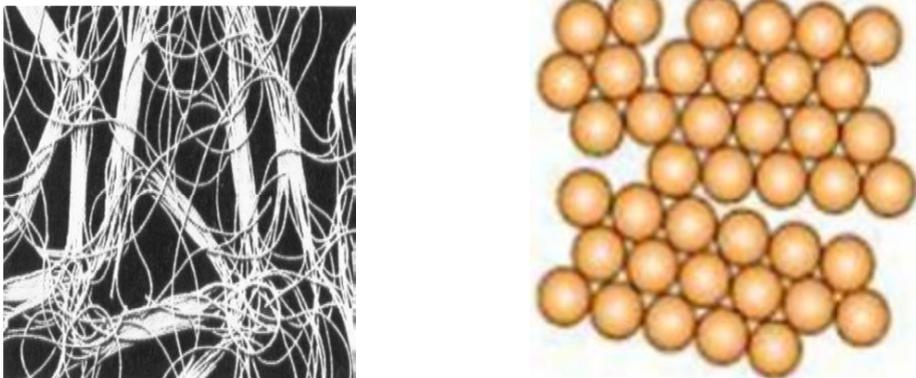


Figure 1.26 : Structure Semicristalline [21]

## 1.9. Rappel électrostatique :

L'électrostatique est une ancienne discipline de la physique. Du côté des lois fondamentales, certes, il n'y a pas eu de révolution depuis le XIX<sup>ème</sup> siècle. Malgré cette impression d'avoir affaire à une vieille discipline, il est difficile d'imaginer aujourd'hui la variété des domaines d'étude couverts par cette discipline de pointe. Bien que des progrès dans le domaine de la prévention des risques industriels, lié aux phénomènes électrostatiques, soient réalisés, la recherche en électrostatique a complètement renouvelé ses thèmes tels que dans les domaines des microsystèmes électromécaniques (MEMS), les applications biomédicales, le domaine spatial et la séparation électrostatique.

### 1.9.1. Charge statique :

Statique signifie stationnaire. L'électricité statique est une charge électrique stationnaire. Tous les matériaux sont composés d'atomes. L'atome est la plus petite partie d'un matériau contenant les mêmes propriétés que ce matériau. Chaque atome est composé d'un noyau positif chargé autour duquel gravitent un ou plusieurs électrons négatifs. Au repos, le noyau positif chargé équivaut à la somme des charges négatives des électrons qui gravitent autour de lui. La charge est donc neutre. La perte ou le gain d'électrons par le noyau crée un déséquilibre. Un atome qui perd un ou plusieurs électrons possède donc une charge positive. En revanche, un atome qui en gagne un ou plusieurs possède une charge négative et s'appelle un « ion ». Il existe deux types de charge uniquement : positive et négative. Les charges similaires se repoussent et les charges opposées s'attirent. [20, 22].

Particules	Charge	Masse	Diamètre
proton	+ 1,62 10 <sup>-19</sup> C	1672 <sup>-30</sup> kg	10 <sup>-15</sup> m
Electron	- 1,62 10 <sup>-19</sup> C	0,911 10 <sup>-30</sup> kg	Ponctuel
Neutron	0	1673 <sup>-30</sup> kg	10 <sup>-15</sup> m

L'électricité statique est une accumulation de charges électriques sur des matériaux à faible conductivité et haute résistance de surface ( $10^{14} - 10^{18} \Omega$ ). Cela s'applique, entre autres, aux matériaux polymères.

### 1.9.2. Loi de Coulomb :

La loi de Coulomb exprime la force de l'interaction électrique entre deux particules chargées électriquement et immobiles. Elle stipule que cette force est inversement proportionnelle au carré de la distance entre les charges et directement proportionnelle au produit des charges. La loi de Coulomb permet de calculer la force électrique qui s'exerce entre deux objets immobiles et chargés. La loi permet de calculer autant une force d'attraction que de répulsion. En fait, seule la nature des charges électriques peut nous permettre d'identifier la nature de la force, alors que la loi nous permet d'en calculer l'intensité [20, 22].

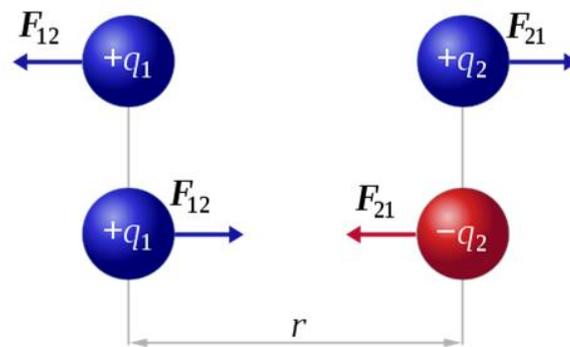


Figure 1.27 : La loi de coulomb

Avec :

$$|F|_{12} = |F|_{21} = K_e \left| \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \right| \quad (1.8)$$

Où :

$K_e$  : Constante

$q_1$  et  $q_2$  Charges électriques

$r$  Distance entre les charges

Des expériences menées par Coulomb en 1785 [20], ont montré que "la force d'interaction mutuelle entre deux objets électrisés ponctuels est inversement proportionnelle au carré de leur distance"

$$F = A. \frac{1}{d^2} \quad (1.9)$$

Par ailleurs, si l'on maintient la distance identique, mais que l'on change l'un des objets, la force exercée varie avec l'objet électrisé. Par définition, Coulomb a dit que la force constatée était proportionnelle à la "charge électrique portée par l'objet". Cette charge est habituellement désignée par la lettre  $q$ .

C'est donc ainsi que l'on définit la quantité d'électricité.

Etant donné la loi mécanique de l'action et de la réaction, la force d'interaction entre deux charges ponctuelles est proportionnelle à chacune de ces deux charges formule 1.8 :

La charge de l'électron est égale à

$$E = 1,6. 10^{-19} \text{ Coulombs}$$

Et la constante  $k$  dans le vide vaut

$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (1.10)$$

Avec

$$\epsilon_0 = \frac{1}{36.\pi} 10^{-9} \quad (1.11)$$

Donc

$$K = 9.10^9$$

$\epsilon_0$  Est la permittivité du vide.

Le module de la force d'interaction vaut donc

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q q'}{d^2} \quad (1.12)$$

### 1.9.3. Champ électrique :

Un champ électrique est une région de l'espace où une charge électrique est soumise à une force électrique. C'est donc la force subie par la particule au repos divisée par la charge de cette particule. Dans le cas de charges fixes dans le référentiel d'étude, le champ électrique est

appelé champ électrostatique. Lorsque les charges sont en mouvement dans ce référentiel, il faut y ajouter un champ électrique induit dû aux déplacements des charges pour obtenir le champ électrique complet. Toute charge électrique crée dans l'espace qui l'entoure un champ électrique  $E$  figure 1.28, qui traduit l'action que subirait une hypothétique autre charge située dans cet espace [20, 22].

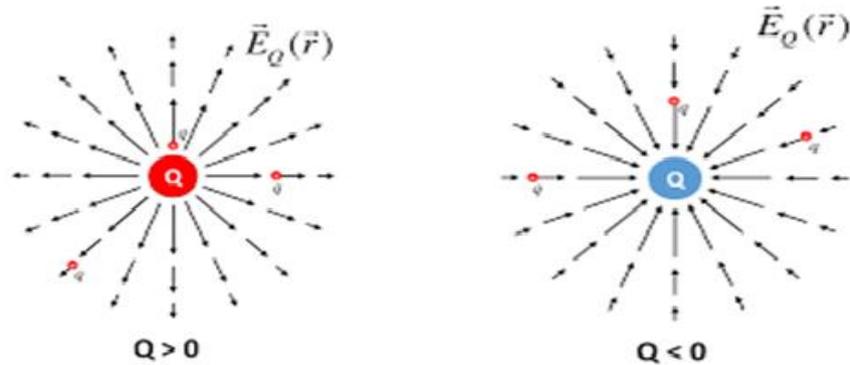


Figure 1.28. Champ électrique

Si la charge  $q_1$  est placée dans le champ électrique créé par la charge  $q_2$ , alors :

$$\vec{F} = q_1 \vec{E} \Rightarrow \vec{E} = \frac{q_2}{4\pi \epsilon_0 r^2} \vec{r} \quad (1.13)$$

Où :

$\vec{r}$  : est le vecteur unitaire dans la direction radiale issue de  $q_2$ .

Ce champ est supposé agir dans le vide où la constante  $\epsilon_0$  caractérise le milieu, si le champ évolue dans milieu matériel définie par sa constante diélectrique  $\epsilon_r$ , le champ est exprimé par l'expression suivante :

$$\vec{E} = \frac{q}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r^2} \vec{r} \quad (1.14)$$

#### 1.9.4. Potentiel électrostatique :

Le potentiel électrostatique peut définir l'état électrique d'un point de l'espace. Il correspond à l'énergie potentielle électrostatique que posséderait une charge électrique unitaire située en ce point. Le potentiel électrique d'un point  $p_1$  par rapport à un point  $p_2$  est défini comme étant le travail par unité qui serait effectué si on déplaçait une charge unitaire positive  $q$  de  $p_2$  vers  $p_1$  [20].

$$V_{p_1 p_2} = \int_{p_2}^{p_1} \vec{E} \cdot d\vec{l} = \frac{W}{q} \quad (1.15)$$

En fait,  $V_{p_1 p_2}$  représente la différence de potentiel entre  $p_1$  et  $p_2$ .

Si on prend la relation différentielle de l'équation ci dessus, on obtient

$$dV = -\vec{E} \cdot d\vec{l} \quad (1.16)$$

Ou bien :

$$\vec{E} = -\frac{dV}{d\vec{l}} \quad (1.17)$$

Mais, la dérivée d'un scalaire par rapport à un vecteur est l'opérateur  $\nabla$  s'écrit :

$$\vec{E} = -\nabla V \quad (1.18)$$

Cette dernière équation implique qu'on peut calculer le champ électrique en calculant le gradient de  $V$ . Dans certains cas, il est plus facile de calculer  $V$  en premier, puis faire les dérivées pour obtenir  $\vec{E}$ .

### **1.10. Problématique :**

Le problème de vieillissement n'est jamais fonction d'un paramètre unique, la grande diversité des paramètres qui influe sur ce mécanisme rend difficile l'étude et l'interprétation de ce processus. Le travail présenté dans ce mémoire était orienté dès le début vers l'analyse des différents phénomènes physiques qui déterminent l'évolution en cours du temps du dépôt de charges en surface du matériau isolant : le polyéthylène téréphtalate (PET) en fonction du taux de cristallinité.

On a besoin de comprendre l'évolution de ces charges au cours du temps en fonction de la cristallisation, le processus de conduction, la nature et la migration des charges sur la surface de l'isolant. La caractérisation des isolants, l'amélioration ou la prédiction de leur durée de vie passe par une connaissance parfaite des courants résiduels qui peuvent être véhiculés dans les matériaux isolants.

### **1.11. Conclusion :**

Ce chapitre nous a permis de mettre en évidence l'importance des matériaux polymères dans pratiquement tous les domaines. En effet, nous avons présenté les propriétés des polymères leur utilisation et leur classification. De plus, nous avons présenté un rappel sur les bases fondamentales de l'électrostatique discipline qui va nous permettre d'élaborer ce travail.

## *Chapitre 2 : Technique de déclin de potentiel de surface*

## **2.1. Introduction :**

Le problème principal lié à l'étude de l'électricité statique est la grande difficulté de mesurer le phénomène. On peut distinguer deux types de mesures : les mesures directes où l'on essaye de déterminer la charge électrique d'un corps et les mesures indirectes où se sont des propriétés particulières des corps vis-à-vis de l'électricité statique que l'on mesure (résistivité, temps de décharge...) pour comprendre leur comportement électrostatique [23, 24]. Les mesures qui restent pratiques et fiables sont des mesures sans contact basées sur le phénomène d'influence. Elles permettent de mesurer soit le champ électrique, soit le potentiel électrique, ces mesures pouvant servir alors à étudier la réponse d'un polymère. La qualité des mesures dépend de l'environnement et de l'état de surface de l'électrode qui génère la charge.

## **2.2. Définition du déclin de potentiel de surface :**

Le déclin de potentiel de surface est défini comme une densité de charge déposée à la surface d'un isolant et crée un potentiel électrique local qui diminue au cours du temps. La technique de mesure de DPS est apparue depuis plusieurs décennies grâce à la commercialisation des sondes électrostatiques (sondes à condensateur vibrant type Monroe ou Trek) qui mesurent le potentiel d'une surface en s'asservissant à ce même potentiel de manière à ne pas perturber la surface, ce qui rend la technique en elle-même non destructive.

Le principe de la méthode du déclin de potentiel en surface (DPS) est de suivre en fonction de temps l'évolution du potentiel de surface d'un échantillon, préalablement chargé par une décharge couronne. Cette mesure de la cinétique des charges sur la surface de l'échantillon à partir d'une sonde électrostatique à condensateur vibrant permet de fournir des informations qualitatives sur le mode d'écoulement (surfàcique et/ou volumique) des charges déposées.

La phase de mesure peut prendre quelques secondes comme elle peut durer des heures. Elle dépend du matériau utilisé, de sa structure, de son épaisseur et de l'environnement climatique lors de la mesure. Après avoir déposé l'échantillon sous la sonde électrostatique, l'acquisition des données de mesures est piloté par un micro-ordinateur. Un système d'acquisition de données est développé pour la lecture et la sauvegarde de mesures de  $V(t)$  sous forme de fichier de données.

Le dépôt de charge constitue la première phase. Les phénomènes les plus répandus et les plus simples étant l'effet triboélectrique et l'effet corona. Le chargement triboélectrique a le désavantage d'être non seulement non reproductible et fortement influencée par le couple

frotteur/ frotté. L'effet couronne correspond au phénomène d'ionisation de l'air en utilisant une configuration produisant un champ fort et divergent (configuration pointe/plan). Le chargement par décharge couronne a l'avantage d'être simple, contrôlable et surtout reproductible. En effet, la pointe dont le potentiel électrique est suffisamment élevé va permettre d'atteindre le potentiel seuil au-delà duquel l'air à proximité va devenir conducteur : c'est le potentiel disruptif de l'air. Le corps chargé provoque un champ électrique très intense dans son voisinage proche, de sorte qu'il se crée un plasma conducteur par ionisation de l'air. Hartmann a établi une expression du champ électrique  $E(x)$  en fonction du potentiel appliqué à la pointe le long de l'axe de symétrie  $x$  [25]:

$$E(x) = \frac{V}{\left(x + \frac{r}{2}\right) \ln\left[\frac{2d+r}{r}\right]} \quad (2.1)$$

Avec :

$V$  : Le potentiel.

$d$  : La distance inter-électrodes.

$r$  : Le rayon de courbure de la pointe.

$x$  : L'abscisse du point considéré par rapport à l'extrémité de la pointe prise comme origine.

L'électrode plane où le champ est faible est isolée de la pointe par la zone de dérive de faible conductivité. Dans cette région de dérive, les porteurs de charge migrent et réagissent entre eux. Étant donné que la région de champ intense est localisée près de la pointe le lieu de génération des porteurs de charge est limité au voisinage de la pointe. Le risque de claquage est moindre. La région d'ionisation est d'autant plus localisée que le rayon de courbure de la pointe est faible.

Sous tension continue, une décharge couronne est appelée positive ou négative par rapport à la polarité appliquée sur l'électrode active.

### **2.2.1. Dépôt de charge à polarité négative :**

Si l'on considère un certain nombre de particules chargées produites, soit par des mécanismes naturels, tels que le rayonnement ultraviolet, soit par des mécanismes artificiels, par exemple en bombardant la surface cathodique avec une source de rayonnement ultraviolet pour en extraire des électrons. Quelque soit l'origine de ces charges primaires, si l'on applique à

l'espace inter électrodes une tension  $V$  et donc un champ électrique  $E$ , leur existence va entraîner la création dans le circuit extérieur d'un courant de très faible intensité. Par conséquent, l'effet qui entretenait la distribution des charges est exclusivement extérieur, c'est à dire que le passage du courant cesse en même temps que la cause, la décharge est dite non autoentretenu. Les zones I et II, figure 2.1 sont dites des zones de simples collectes partielles I ou totale II des charges produites entre les électrodes.

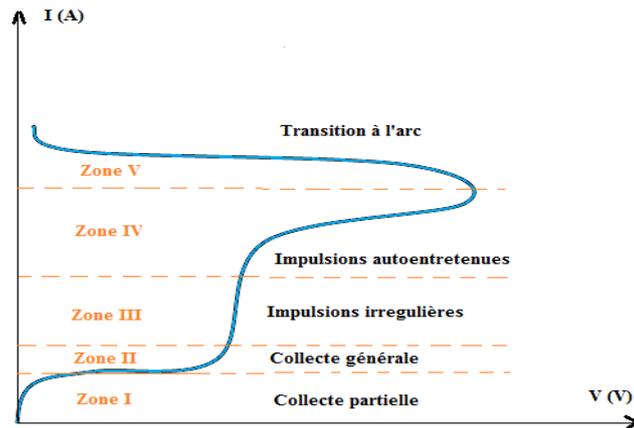


Figure 2.1 : Caractéristique courant/tension schématique d'un système pointe à négative

La zone III voit l'apparition d'impulsions irrégulières de courant : impulsion de Trichel. La naissance de ces impulsions nécessite un électron germe d'où leur caractère irrégulier. L'électron passant dans une zone à fort champ peut être accéléré avec suffisamment d'énergie pour provoquer l'ionisation d'un atome, et donc enclencher un mécanisme d'avalanche, en ionisant les atomes environnants (zone III). Elle se poursuivra jusqu'à ce qu'une charge d'espace ionique négative se forme plus loin par les électrons arrivés dans une région de champ faible qui sont captés par les atomes ou les molécules neutres du milieu. La charge d'espace dont la taille augmente dans le temps finira par abaisser suffisamment le champ sur la pointe à un niveau tel que l'ionisation ne soit plus possible et insuffisante au développement de l'avalanche (dans un gaz non électronégatif l'avalanche continue jusqu'à l'arc). La décharge s'arrête pendant que les ions négatifs sous l'influence du champ sont balayés vers l'anode. Dès qu'ils auront parcouru une certaine distance, leur influence diminue sur le champ à la pointe qui regagne alors un niveau suffisant au démarrage d'une nouvelle avalanche.

La répétition du processus est liée à la naissance d'un nouvel électron germe. Dans la zone IV, le régime de la décharge sera autoentretenu, ceci est dû à l'effet de l'émission cathodique

« critère de Townsend ». En effet, les ions positifs laissés dans la zone d'ionisation sont accélérés vers la pointe (cathode), lorsqu'ils atteignent une vitesse importante, ils produiront de nouveaux électrons germes dans cette zone par collision et bombardement de la cathode. L'avalanche pourra alors se développer de manière autonome par effet d'émission cathodique.

Le domaine qui nous intéresse ici est essentiellement la zone IV. Cette zone s'étend généralement sur une plage assez large en intensité et en tension, le phénomène de décharge y est remarquablement stable, c'est le régime régulier de Trichel. Cette stabilité vient en fait de l'existence de deux domaines bien distincts dans la décharge. D'une part une zone d'ionisation où se produisent les avalanches au voisinage de la pointe et d'autre part, une zone de dérive (les ions de même signe dérivent jusqu'à leur neutralisation sur l'autre électrode) figure 2.2.

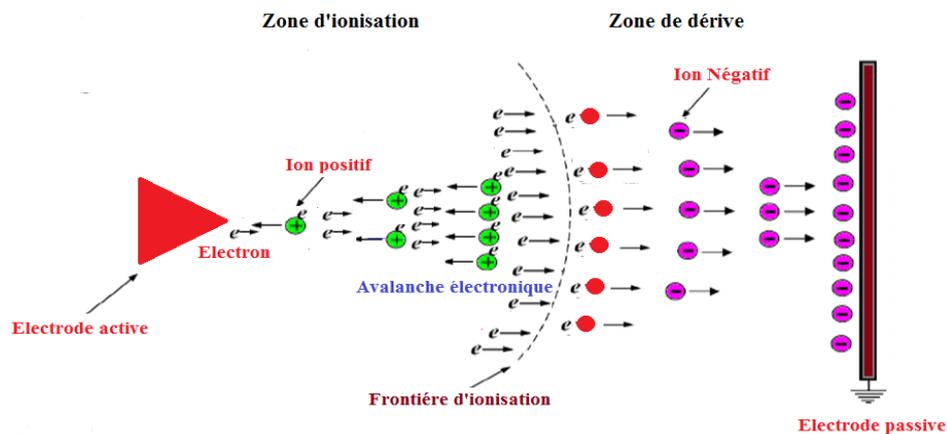


Figure 2.2 : Mécanisme de chargement par avalanche électronique

#### Pointe négative

C'est cette zone qui assure la stabilité de la décharge car le temps de dérive limite la fréquence des impulsions et le courant de décharge. Ce régime nous permet d'effectuer le dépôt de charges dans les expériences de déclin de potentiel.

Ainsi, les électrons créés par l'avalanche perdent de l'énergie en s'éloignant de la pointe, puis sont attachés à des molécules de gaz formant ainsi des ions négatifs qui continuent à dériver sous l'effet du champ, pour se déposer sur la surface isolante du matériau (PET) placé à proximité. Il en résulte une densité superficielle de charge sur cette surface.

## 2.2.2 Dépôt de charge à polarité positive :

La décharge couronne positive est celle qui se produit quand la pointe est portée à un potentiel positif et l'électrode plane est reliée à la terre. Dans ce cas, dans la zone de champ intense autour de la pointe, des électrons sont produits par photo-ionisation et sont accélérés vers l'anode (la pointe). Autour de celle-ci, se développe alors une région de forte ionisation (zone d'ionisation) figure 2.3.

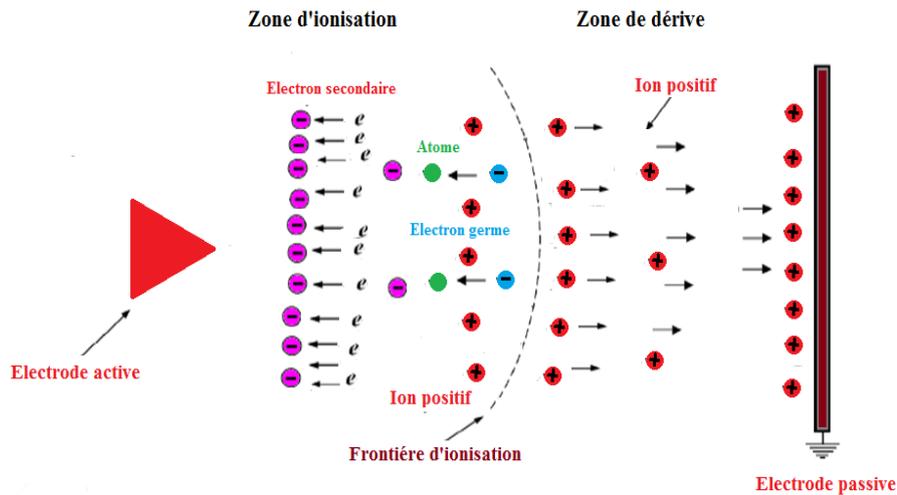


Figure 2.3 : Mécanisme de chargement par avalanche électronique  
Pointe positive.

Les ions positifs ainsi créés sont repoussés par l'anode, sous l'effet des forces de Coulomb, jusqu'à une distance de la pointe (inférieure au millimètre) au-delà de laquelle le champ électrique trop faible ( $< 30$  kV/cm dans l'air à pression atmosphérique) ne permet plus la création d'ions positifs. Les ions positifs migrent donc vers la cathode.

## 2.3 Mécanismes d'évolution des charges statiques :

Lorsqu'il apparaît un dépôt de charges sur la surface de isolant, différents mécanismes peuvent évoluer, on peut citer le processus de conduction surfacique, le processus de polarisation ou d'injection de charge. Cependant malgré les progrès récents obtenus avec les instruments de mesure, l'identification du mécanisme prédominant reste complexe et difficiles à expliquer et l'interprétation des résultats est malgré tout assez délicate.

La figure 2.4 résume schématiquement les différents processus qui peuvent contribuer au déclin du potentiel de surface.

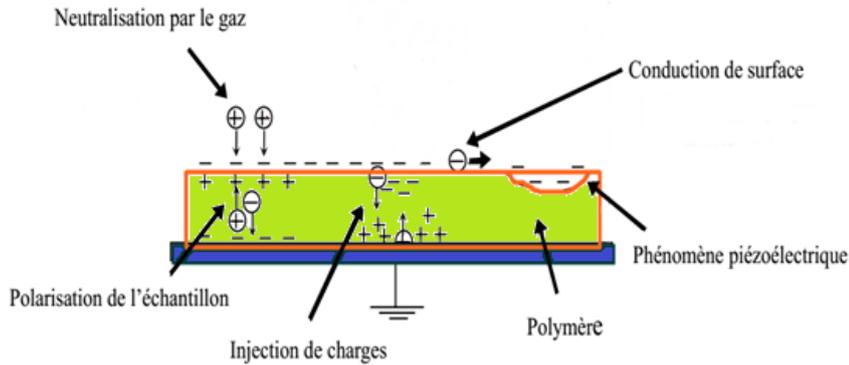


Figure 2.4 : Différents mécanismes possibles pour expliquer le déclin de potentiel

Les phénomènes physiques qui interviennent dans le déclin de potentiel de surface d'un isolant chargé dépendent de plusieurs facteurs, qui peuvent être intrinsèques ou extrinsèques. On observe ainsi :

### 2.3.1. Injection de charges :

L'injection de charges est un mécanisme contrôlé par l'interface. Elle désigne une injection dans le matériau de porteurs de charges extrinsèques qui ne chargeront qu'une partie du volume.

C'est un phénomène assez complexe qui dépend de plusieurs paramètres. L'état de surface ou, son contact avec un autre matériau joue un rôle important sur le processus de l'injection ; il dépend aussi de la décharge couronne du temps de dépôt de la température et de l'humidité volumique. Donc la charge déposée en surface traverse l'interface et pénètre le volume pour engendrer un phénomène d'injection de charge. Ainsi, une partie du volume de l'isolant change de propriétés électriques et devient chargée figure 2.5. C'est le processus qui domine les mécanismes observés dans la littérature sur les mesures de déclin de potentiel [26].

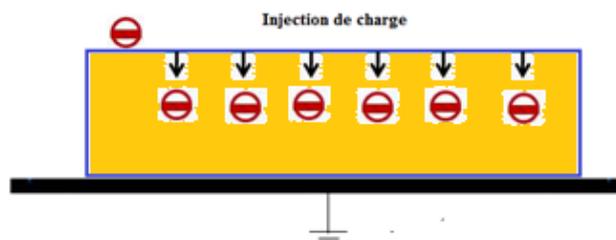


Figure 2.5 : Injection de charges

Pour expliquer l'injection de charge à travers la surface de l'isolant, nous allons présenter un schéma idéalisé du contact métal isolant et les différentes possibilités de l'injection du porteur de charges figure 2.6.

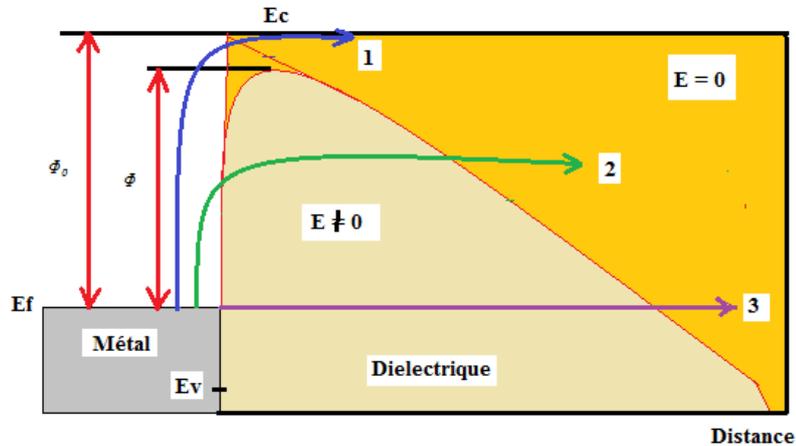


Figure 2.6 : Diagramme de bande à l'interface électrode métallique-diélectrique

La figure 2.6 représente le schéma de bande à l'interface électrode métallique diélectrique.  $E_f$  est le niveau de Fermi du métal d'électrode, et ne dépend que de la nature de ce métal.  $E_v$  et  $E_c$  sont respectivement les énergies correspondant au niveau supérieur de la bande de valence du diélectrique et au niveau inférieur de la bande de conduction.

$\Phi_0$  : Travail de sortie du métal.

$\Phi$  : Hauteur de la barrière de potentielle.

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à l'isolant, une énergie supplémentaire est fournie aux charges injectées par l'électrode en plus de leur énergie thermique. Cet apport d'énergie conduit à un abaissement de la hauteur de barrière.

Dans le métal, on trouve des électrons disponibles jusqu'au niveau de Fermi et pratiquement aucun au-dessus. Un électron situé au niveau à la cathode (métal de gauche sur la figure 2.6 a trois possibilités pour pénétrer dans le diélectrique où il doit arriver jusque dans la bande de conduction pour pouvoir participer au transport [27]:

- voie 1 : passage par dessus la barrière ; elle est appelée effet thermoélectronique (effet Schottky).
- voie 2 : passage au travers de la barrière à énergie constante (Effet Fowler-Nordheim).

- voie 3 : passage au travers de la barrière après un gain d'énergie (énergie thermique : Effet Fowler-Nordheim assisté thermiquement).

### 2.3.2 Effet Schottky :

L'effet Schottky (ou thermoélectronique) traduit l'injection de charges dans l'isolant par sauts au dessus de la barrière de potentiel à l'interface. L'application d'un champ électrique permet d'abaisser la barrière de potentiel et donc de favoriser ce type d'injection (voie 1).

### 2.3.3 Effet Fowler-Nordheim :

De plus en plus qu'on augmente le champ électrique, la barrière de potentiel aura une épaisseur finie et d'autant plus faible que le champ est élevé, d'où la possibilité à l'électron de traverser la barrière de potentiel si son épaisseur est de l'ordre de la longueur d'onde associée à l'électron, c'est l'effet tunnel ou émission de champs (voie 2). De tels champs sont observés en présence de formes pointues et d'irrégularités de surface microscopiques

### 2.3.4 Conduction de surface :

La conduction de surface constitue une des causes du déclin figure 2.7. Elle est observée surtout dans les cas d'échantillons épais vieillis par décharges couronnes [27, 28]. Les charges se déplacent sur les couches primaires de la surface.

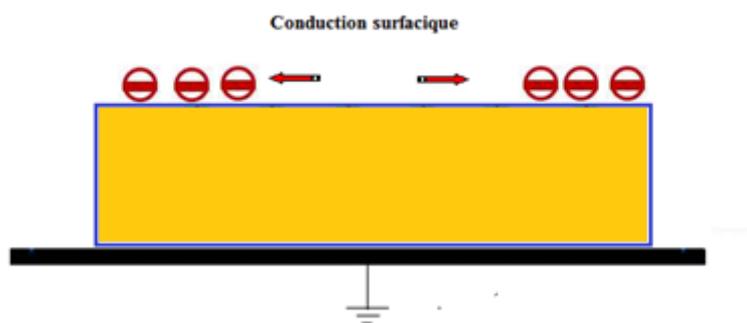


Figure 2.7 : Conduction de surface.

Lorsque la surface d'un isolant est soumise à la décharge couronne pendant un certain temps, il apparaît une modification rapide et importante des propriétés de la surface [13]. Grâce à la présence de l'oxygène, l'ensemble de la surface présente une structure différente sous forme de couche dégradée fortement oxydée. Les propriétés physico-chimiques de cette couche sont

très différentes de celle du matériau initial. Il en résulte une importante conductivité de surface.

### 2.3.5 Phénomène de polarisation :

Le phénomène de polarisation constitue avec l'injection un des phénomènes les plus répandus dans l'évolution des charges électriques déposées sur la surface de l'isolant figure 2.8. La charge déposée sur la surface de l'isolant modifie le champ existant dans le matériau. Sous l'action du champ électrique créé par ces charges surfaciques, des dipôles s'orientent sous ce champ ; les dipôles les plus proches de la surface s'orientent de telle manière qu'ils viennent compenser la charge surfacique.

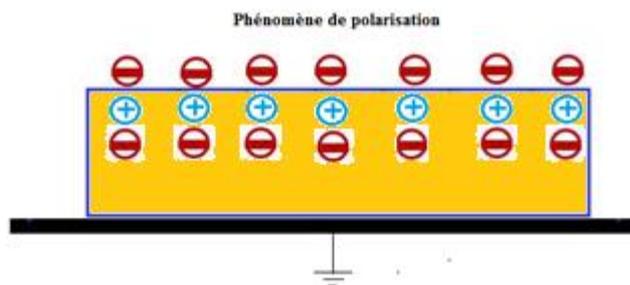


Figure 2.8 : Phénomène de polarisation

### 2.3.6 Conduction volumique :

La conduction en volume correspond à un déplacement de charges dans le volume, alors que le matériau reste plutôt neutre figure 2.9.

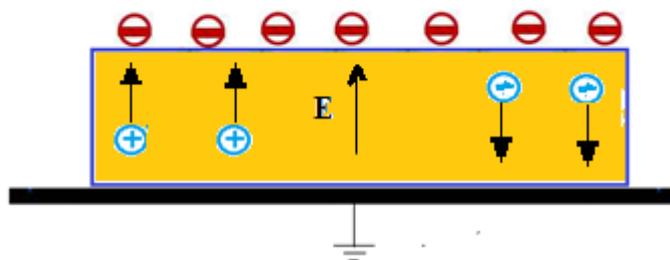


Figure 2.9 : Conduction volumique

Les propriétés conductrices des isolants polymères sont difficiles à traiter du fait de leur structure désordonnée au niveau moléculaire. Les charges déposées sur la surface créent un

champs de telle manière qu'il provoque un déplacement de charges interne par un saut entre pièges.

#### 2.4. Effet de la température sur la cristallinité :

Les polymères sont des matériaux utilisés dans des applications variées, déterminées par leurs propriétés et leur mise en forme. Le comportement des polymères avec la température ou les sollicitations est ainsi déterminant. On observe différentes transitions dont l'étude est déterminante pour comprendre le comportement du matériau et choisir son domaine d'utilisation. Les propriétés des polymères dépendent considérablement de la proportion de zones amorphes et cristallines mais aussi de leur répartition tableau 2.1. Un polymère majoritairement amorphe aura des propriétés mécaniques très différentes de son homologue cristallin, il sera plus cassant. Les zones cristallines peuvent varier dans la forme et la dimension à travers les zones amorphes.

Tableau 2.1 : Caractéristiques des polymères amorphe et cristallin

Principales caractéristiques des polymères amorphes et cristallins	
Pourcentage cristallin élevé	Pourcentage amorphe élevé
Grande résistance à la chaleur	Faible résistance à la chaleur
Point de fusion <u>précis</u>	Point de fusion <u>graduel</u>
Plus opaque	Plus transparent
Plus de contraction au refroidissement	Moins de contraction au refroidissement
Endurance réduite à basse température	Endurance accrue à basse température
Stabilité dimensionnelle supérieure	Stabilité dimensionnelle inférieure
Moins de déformation	Plus de déformation

##### 2.4.1 Transition thermique :

La transition thermique représente le changement qui a lieu dans un matériau quand on le chauffe ou qu'on le refroidit, comme la fusion, la cristallisation ou la transition vitreuse.

### 2.4.1.1 Température de transition vitreuse :

La transition vitreuse est un phénomène connu depuis des siècles. Les théories visant à expliquer les origines de cette transition de phases ne font pas consensus au sein de la communauté scientifique. La température de transition vitreuse  $T_g$ , de polymère est la température à laquelle les transitions matérielles d'un état vitreux à caoutchouteux. Ce paramètre n'est pas une véritable transition thermo-dynamique, car sa valeur dépend des conditions expérimentales (c.-à-d. taux de chauffage). La température  $T_g$  varie avec la vitesse selon laquelle le domaine de transition est traversé. Cependant on admettra, que dans les conditions usuelles de refroidissement, cette température varie peu (environ une dizaine de degrés).

Il existe différentes techniques expérimentales pour déterminer la  $T_g$  d'un composé [29]. La méthode la plus courante est la calorimétrie différentielle à balayage (DSC, acronyme anglais pour *Differential Scanning Calorimetry*) , mais il est aussi possible de l'évaluer par résonance magnétique nucléaire (RMN), ainsi que par des méthodes spectroscopique telles que la diffusion des neutrons , de la lumière et des rayons X inélastiques [30].

La mesure par DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique employée pour étudier les transitions thermiques des polymères. Pour un PET chauffé à 10 °C/min entre 25 °C et 290 °C, ces différentes transitions se manifestent par :

- Le passage de la transition vitreuse du matériau vers 70 °C.
- Un pic exothermique vers 150 °C correspondant à la cristallisation statique du matériau à partir de l'état vitreux.
- Un pic endothermique ( $T_f = 250$  °C) associé à la fusion de la phase cristalline développée au cours du chauffage et d'une éventuelle cristallinité initiale.

#### **Paramètre influençant la température à transition vitreuse :**

Un polymère thermoplastique perd sa rigidité et a tendance à se déformée facilement, au-dessus de la température de transition vitreuse  $T_g$ , pour les polymères amorphes, le domaine d'utilisation se trouve en générale au-dessous de cette température .il est très important d'un point de vue pratique, de connaître les paramètres qui contrôlent cette température de transition.

- Le *volume libre* de polymère  $v_f$  est le volume du polymère qui n'est pas occupé par les molécules elles-mêmes.

- Les forces d'attractions entre les molécules. Plus les liaisons sont fortes, plus l'énergie thermique pour les rompre est élevée.
- La mobilité interne des chaînes qui est une fonction de leur liberté à tourner autour des liaisons.
- La rigidité des chaînes. Les chaînes ayant des difficultés à se tordre ou à fléchir entraînent des Tg plus élevées. La rigidité va de paire avec l'énergie d'activation.
- La longueur de chaîne
- La ramification,
- La réticulation
- La plastification

#### **2.4.1.2 Température de fusion :**

La température de fusion  $T_f$  est la température à laquelle fondent les derniers cristaux. La fusion est la transition thermodynamique endothermique du premier ordre [30].

#### **2.4.1.3 Température de Cristallisation :**

La température de cristallisation  $T_c$  des polymères est un des facteurs qui a son importance pour la fabrication de fibres. La cristallinité est observée dans certains polymères thermoplastiques lorsque la masse fondue d'un polymère se solidifie. C'est à cette température que la vitesse de croissance de la structure cristalline est maximale.  $T_c$  est généralement en dessous de  $T_f$ .

$T > T_g$  : les polymères sont mobiles. Au-delà d'une certaine  $T'$ , les macromolécules ont suffisamment d'énergie pour s'agencer dans des dispositions très ordonnées (cristallisation) [30].

La vitesse de refroidissement du polymère fondu a une influence dominante sur la valeur du taux de cristallinité. Le taux de cristallinité sera d'autant plus faible que la vitesse de refroidissement est élevée. Cette particularité est liée au mouvement de la cristallisation. La vitesse de croissance change avec la température et lorsque le polymère est refroidi très rapidement, la composition cristalline n'a pas le temps de se développer.

#### **2.4.2 Taux de cristallinité :**

La cristallisation de PET a été largement étudiée. Le caractère partiellement cristallin des polymères est défini avec le taux de cristallinité. Le taux de cristallinité  $X_C$  (en %) d'un polymère est le rapport de la masse de phase cristalline sur la masse totale du système

Évaluation de cristallinité avec des valeurs de densité [39, 30] :

$$X_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \times 100(\%) \quad (2.2)$$

Où:

$\rho$  : la densité du polymère en  $\text{g/m}^3$ .

$\rho_a$  : la densité de la phase amorphe en  $\text{g/m}^3$ .

$\rho_c$  : la densité de la phase cristalline en  $\text{kg/m}^3$ .

Le degré de cristallinité est une caractéristique inhérente de chaque polymère. La morphologie d'un polymère dépend aussi de son "passé thermique", c'est-à-dire des traitements thermiques qu'il avait subit lors de sa mise en forme. Par exemple, un polymère semi cristallin qui a été fondu puis refroidi très rapidement aura un taux de cristallinité faible par rapport au même polymère qui aurait été lentement refroidi.

Si on prend La température de cristallisation du PET, elle est variable de ( $160-180^\circ\text{C}$ ) et peut dépendre de certains facteurs [31]. D'autre part, les propriétés barrière du PET augmentent avec le taux de cristallinité, qui se situe en général autour de 20-50 %. Il est cependant possible d'obtenir des taux des cristallinité allant jusqu' à 90 % grâce à traitements sous pression [31]. De plus, un refroidissement forcé du PET garde l'état amorphe du polymère le rendant transparent. La cristallisation du PET est une opération sensible qui dépend de la vitesse de chauffage/refroidissement.

### **2.4.3. Le comportement de cristallisation du PET**

La cristallinité est généralement induite par chauffage au-dessus de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et est souvent accompagnée d'orientation moléculaire. Il est impossible d'atteindre 100% de cristallinité avec l'énergie libre plus bas car les polymères ne sont pas un poids moléculaire uniforme. Au lieu de cela, les polymères ne peuvent réagir à produire des structures partiellement cristallins, généralement appelés "semi-cristallin".

Au-dessous de la température de transition vitreuse, les chaînes polymères sont rigides; après avoir atteint la température de transition vitreuse, les chaînes deviennent plus flexibles et sont capables de se dérouler sous pression. Si la température est au-dessus  $T'$  et l'étirement est effectué, les chaînes enroulées de façon aléatoire et enchevêtrées commencé à démêler, se dérouler et se redresser, et certains d'entre eux glissent même sur leurs chaînes proches voisins.

Les polymères ayant une cristallinité élevée ont une température plus élevée de transition vitreuse  $T_g$  [31].

La température de transition vitreuse du polymère semi-cristallin est plus élevée et plus large que celle du polymère amorphe

La structure cristalline plus grande peut être obtenus lorsque le matériau est cristallisé à des températures plus élevées ou par refroidissement lent de la masse fondue mais 100% de cristallinité est jamais possible dans des conditions normales de traitement. Habituellement, le pourcentage de cristallinité est inférieur à 90%

## **2.5. Conclusion :**

L'étude bibliographique de ce chapitre nous montre à la fois le contexte qui a motivé l'intérêt pour les mesures de potentiel de surface et leur mise en œuvre. Ce chapitre nous a permis de rappeler les différents régimes et l'ensemble des mécanismes de création des décharges couronne positive et négative sous tension continue. Le dépôt de charge acquière des charges électriques réparties sur sa surface et piégées dans son volume. Nous avons mis en lumière aussi les mécanismes responsables du mouvement de charges sur la surface ou à l'intérieur des polymères, ainsi que les phénomènes physiques responsables du déclin de potentiel de surface en fonction du temps.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons présenté quelques rappels sur les polymères, la microstructure des polymères semi-cristallins, amorphes et cristallins ainsi que l'effet de la température sur le mécanisme de cristallisation.

# *Chapitre 3 : Dispositif expérimental*

### **3.1. Introduction :**

Ce chapitre a pour objectif de décrire le dispositif expérimental et l'instrumentation utilisée lors de notre étude sur l'évolution des charges sur la surface des matériaux isolants. Pour donner plus de détails aux essais expérimentaux, nous présentons les différentes parties du banc d'essai : le poste de charge et le processus de chargement ainsi que le poste de mesure et le principe du voltmètre électrostatique. Nous consacrerons également une partie de ce chapitre pour décrire le matériau utilisé, son importance et ses propriétés.

### **3.2. Dispositif expérimental :**

Le principe de la technique du déclin de potentiel en surface (DPS) est de suivre en fonction du temps l'évolution du potentiel de surface d'un échantillon préalablement chargé par décharge couronne. La mesure du potentiel en surface de l'échantillon au cours du temps à partir d'une sonde électrostatique à condensateur vibrant de type TREK permet de fournir des informations sur le mode d'écoulement (surfacique et / ou volumique) des charges déposées et sur la mobilité de ces charges.

La technique du déclin du potentiel en surface comprend pour son fonctionnement deux phases, une phase de charge par décharge couronne, en utilisant une configuration pointe-plan et l'autre phase de mesure de potentiel en surface sans avoir aucun contact avec le matériau. Le dispositif expérimental est constitué d'un plateau circulaire tournant. Il comporte un porte-échantillon en cuivre permettant d'assurer un bon contact entre la face arrière de l'échantillon et la terre. L'ensemble de dispositif est installé dans une enceinte fermée Figure 3.1.

Le montage dispose d'un système de commande et de mesure piloté par un micro-ordinateur. Un système d'acquisition de données est également développé pour la lecture et la sauvegarde de mesures de  $V(t)$  sous forme de fichier de données.

L'échantillon à étudier est placé sur un porte échantillon et se trouve initialement sous le poste de mesure. Dès qu'on démarre la manipulation, un moteur pas à pas fait tourner le porte échantillon jusqu'à amener l'échantillon au poste de charge, la surface de l'échantillon subit un dépôt de charge par effet couronne et retourne de nouveau à sa position initiale.

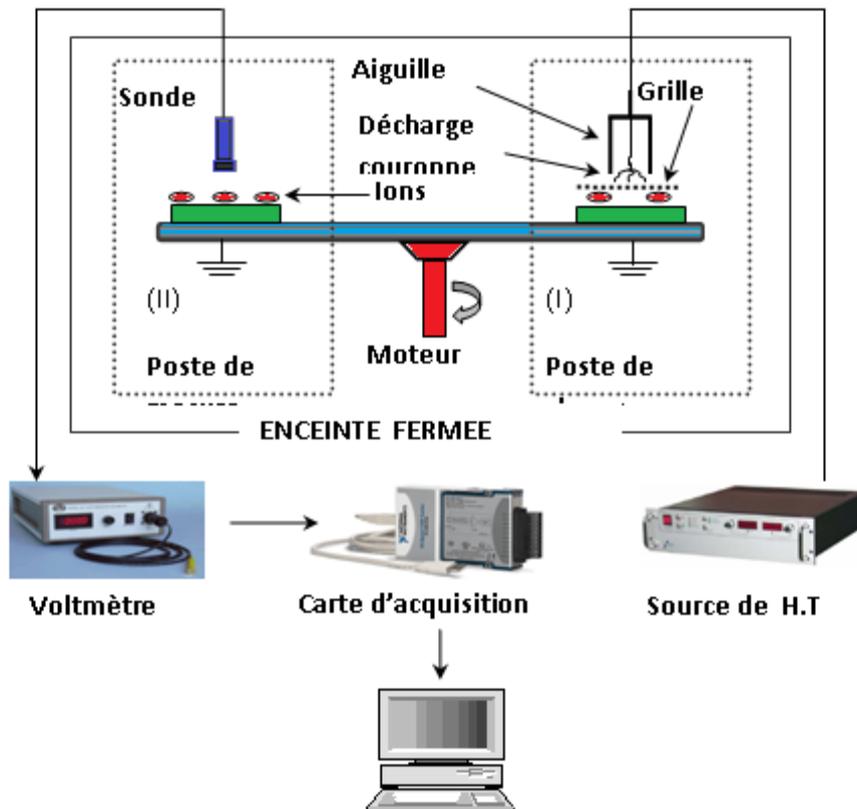
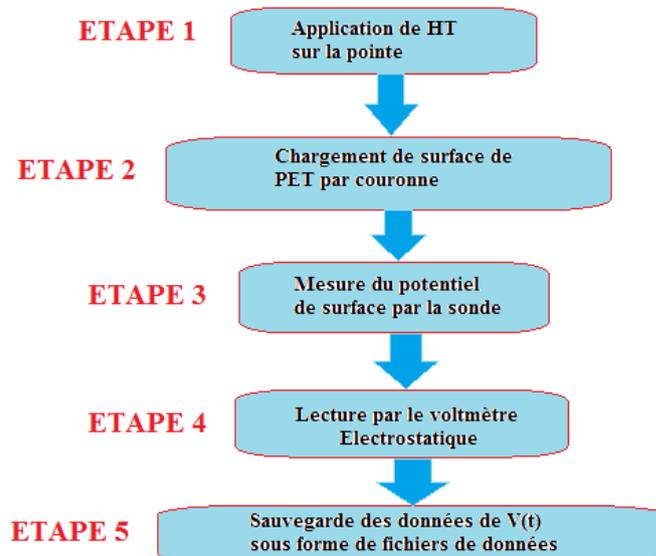


Figure 3.1 : Dispositif expérimental de mesure de déclin de potentiel de surface

**Les étapes du dispositif expérimental :**



**3.3. Poste de chargement :**

La décharge couronne est le moyen le plus simple et le plus facile pour reproduire le chargement électrostatique des isolants. Grâce à ce moyen, il est possible de déposer des

charges aussi bien positives que négatives selon la polarité de la pointe utilisée connectée à la source de haute tension. La méthode de chargement par décharge couronne suscite un intérêt toujours croissant à cause du besoin de charger électriquement des granules, des matériaux isolants ou des déchets électriques pour diverses applications (séparation électrostatique, électret, dépôt de charge etc..).

Pour déposer une charge électrique sur la surface des isolants, nous avons utilisé une station de charge illustrée sur la figure 3.2 qui se compose d'un générateur de tension continue (Spellman) stabilisé entre 0 et  $\pm 20$  KV avec une polarité réversible contrôlée sur la pointe entre 0 et  $\pm 20$  KV. Une électrode plane connectée à la terre constitue le support de l'échantillon de notre matériau isolant.

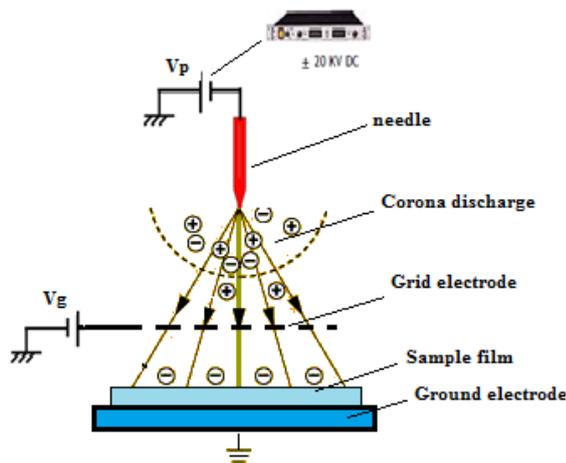


Figure 3.2 : Poste de chargement

A l'aide d'un micro-ordinateur, les paramètres de la décharge couronne (temps de dépôt et valeur de la tension appliquée à la pointe) sont fixés. La décharge corona est obtenue à partir d'une tension de seuil appliquée à la pointe (de l'ordre de  $-7$  kV). Une grille répartitrice reliée à une alimentation stabilisée HT est intercalée entre la pointe et la surface de l'échantillon. Son intérêt est double, d'une part le dépôt de charges s'effectue d'une manière homogène sur la surface de l'échantillon et d'autre part, elle nous permet de contrôler expérimentalement le potentiel initial  $V_0$  de la charge déposée sur la surface du matériau.

En effet, L'implantation d'une grille répartitrice entre le diélectrique et l'électrode couronne, et reliée à un potentiel plus faible et de même polarité que le potentiel appliqué à l'électrode

active permettra de contrôler expérimentalement le niveau du potentiel de surface. Les charges, issues de l'ionisation de l'air sont accélérées sous l'action du champ électrique, passent à travers la grille, arrivent à une zone de dérive et se déposent sur la surface libre de l'isolant. Le potentiel de surface du diélectrique croît jusqu'au niveau du potentiel de la grille. A partir de ce moment, le champ entre la grille et la surface du diélectrique s'annule. Ainsi, les ions ne traversent plus la grille, le potentiel de surface est limité par le potentiel de la grille.

De cette façon, un champ raisonnablement uniforme pourrait être généré dans l'espace entre la grille et la surface des échantillons de PET. L'échantillon subit un dépôt de charge par effet couronne ( $t = 1s$ ) et retourne de nouveau à sa position initiale ( $t = 3s$ ).

### 3.4. Procédés de chargement :

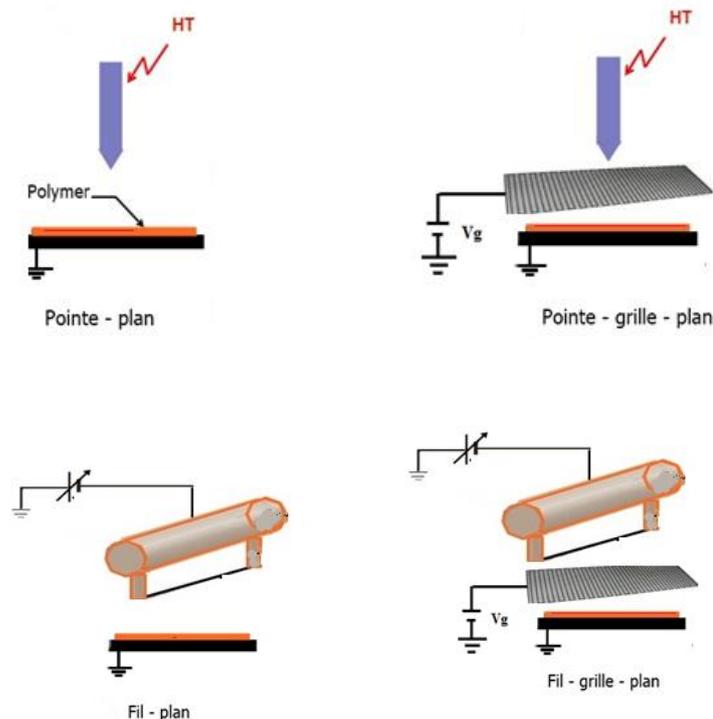


Figure 3.3 : Configuration des systèmes d'électrodes

C'est en 1923 que les deux physiciens américains Irving Langmuir et Levi Tonks [19] ont introduit le terme plasma qui concerne directement la décharge couronne et constitue le quatrième état de la matière. Ce terme désigne l'ensemble des phénomènes électriques qui se développent dans les gaz soumis à des champs électriques assez élevés du fait de la configuration géométriques des électrodes. Si la décharge couronne a fait l'objet de

nombreuses études, c'est d'abord parce qu'il s'agit d'un phénomène largement répandu dans la nature, mais également un phénomène très utilisé dans des applications industrielles en raison de la simplicité de sa mise en œuvre, sa stabilité et sa reproductibilité, elles peuvent fonctionner avec toutes sortes d'alimentation électrique en tenant compte l'application envisagée. De par l'intérêt que suscitent ces décharges, il existe de nombreux travaux de recherche dans la littérature consacrés à une meilleure compréhension de leurs propriétés et caractéristiques physico-chimiques. Cependant, ces études à la pression atmosphérique sont complexes pour deux raisons essentielles : La faible dimension spatiale et la très forte dynamique des phénomènes à observer et à caractériser. Selon la configuration des électrodes, la décharge couronne se présente sous forme de canaux lumineux de diamètres allant de quelques nanomètres à quelques micromètres établis entre les deux électrodes.

Les électrodes couronne à fil fin Figure 3.4 ont été depuis longtemps les plus utilisées dans l'industrie et ont encore de beaux jours devant elles dans les applications industrielles, à cause de la facilité de réalisation et leur faible coût de revient. Elles sont préférées aux électrodes à aiguilles qui possèdent pourtant une meilleure caractéristique  $I(V)$  du courant en fonction de la tension (tension critique d'amorçage d'effet couronne plus petite, tension critique de claquage plus grande, etc...), mais exigent plus de maintenance car les extrémités des aiguilles s'usent avec le temps à cause de la décharge couronne.

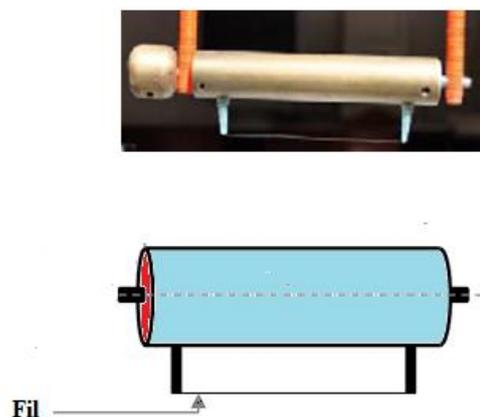


Figure 3.4 : Electrode active sous forme d'un fil

Selon cette configuration Lacoste et al ont déterminé l'expression du champ électrique  $E(x)$  [19]:

$$E(x) = E_i \frac{r}{x} \quad (3.1)$$

Où :

$E_i$  : Champ électrique à la surface du fil.

$r$  : rayon de courbure du fil [m].

$x$  : Distance fil- Plan [m].

La matière du fil doit être caractérisée par une grande température de fusion, ayant un rayon de 0,1mm il est généralement en cuivre, en acier, en aluminium ou en tungstène. La nature des électrodes et la polarité de la tension appliquée influent sur la mobilité ionique tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Mobilité ionique en fonction de la nature des électrodes :

Nature de l'électrode	Mobilité $\mu$ : [m <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> .S <sup>-1</sup> ] pour d = 0.5 cm	
	Polarité Positive	Polarité négative
Acier	12. 10 <sup>-5</sup>	4.5. 10 <sup>-4</sup>
Cuivre	8. 10 <sup>-5</sup>	4. 10 <sup>-4</sup>
Aluminium	7.4. 10 <sup>-5</sup>	2.9. 10 <sup>-4</sup>

En ce qui concerne la géométrie pointe/plan, la pointe figure 3.5 est composé du même matériau que le fil.



Figure 3.5 : Photographie d'une décharge corona multi-pointes [31]

Lama et Gallo ont proposé une expression du champ géométrique qui est donnée par l'équation (3.2) [13].

$$E_x = \frac{E_{\max} \cdot d \cdot r}{d \cdot r + 2X - X^2} \quad (3.2)$$

Avec :

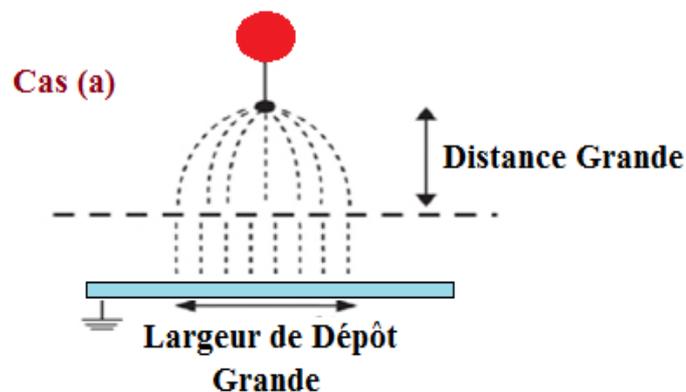
r : Rayon de courbure de la pointe [m].

d : La distance inter-électrodes [m].

x : La distance à la pointe sur l'axe pointe/plan [m].

La distance inter électrode joue un rôle important, le courant est plus important et croit plus rapidement avec la tension appliquée pour de faibles distances inter électrode. De plus, le seuil de la décharge couronne apparaît pour de faibles valeurs de tension dans le cas des distances inter électrode petites [13].

L'effet de la position de la grille par rapport à la distance de l'électrode active est aussi important sur la répartition des charges électriques sur le matériau isolant figure 3.6.



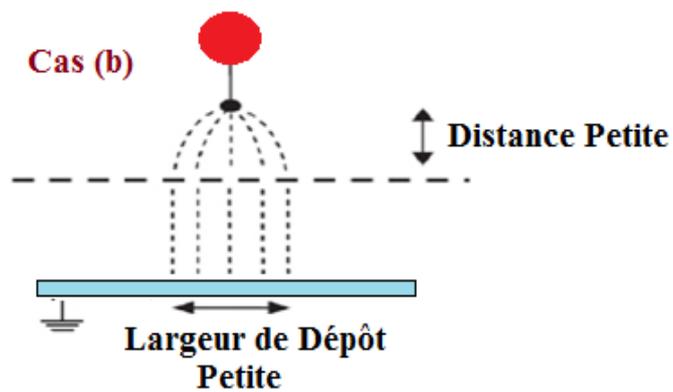


Figure 3.6 : Effet de la position de la grille sur la zone de dépôt

Si la grille est proche de l'électrode active, la zone chargée de l'échantillon est petite. En effet, la zone de dérive des charges électriques s'élargit au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'électrode active. Par conséquent, la position de la grille dans cet espace définit la surface de dépôt de charges.

De plus, les dimensions des mailles de la grille répartitrice influencent aussi la largeur de la surface chargée, figure 3.7.

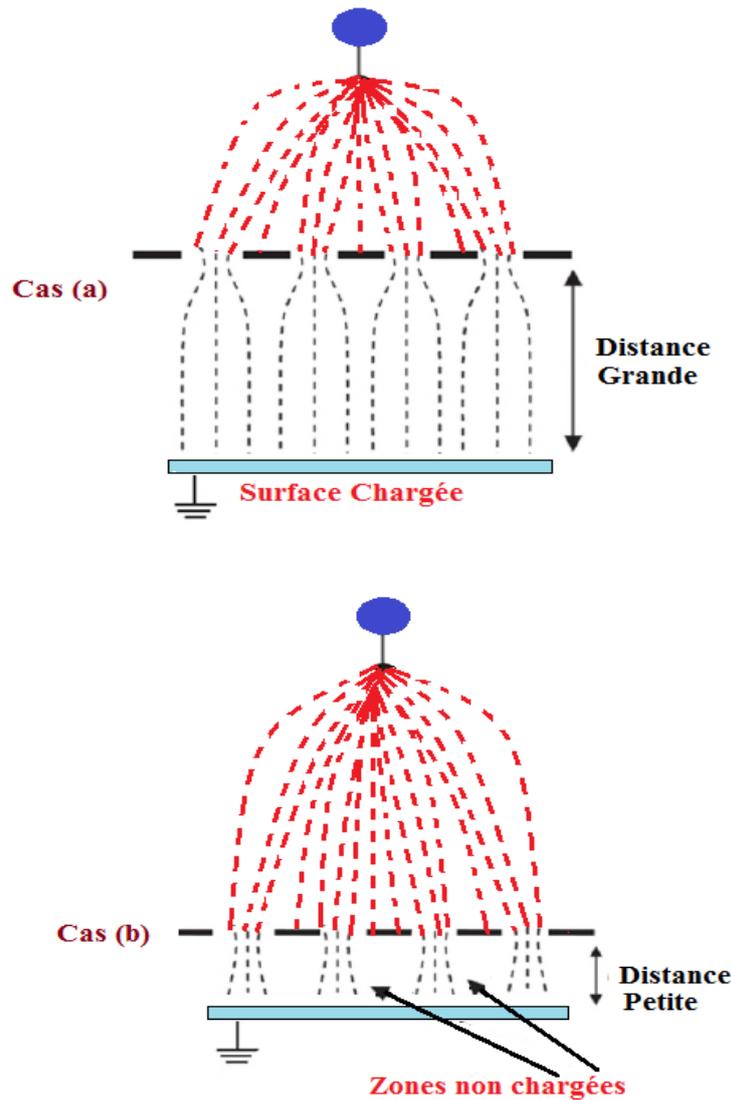


Figure 3.7 : Effet des dimensions des mailles sur la zone de dépôt

Lorsque les dimensions des mailles de la grille répartitrice sont importantes et que la grille est éloignée de l'échantillon cas a, la surface chargée est importante, dans le cas où la grille est proche de l'échantillon il apparait des zones non chargées cas b.

La décharge couronne peut être observée en appliquant une tension alternative ou continue à l'électrode. La différence réside essentiellement dans la phase d'émission de charges. En tension alternative on observe une émission de charges à la crête de la sinusoïde du courant, tandis qu'en tension continu, l'émission de charges est permanente.

### 3.5. Poste de mesure :

Le poste de mesure est représenté sur la figure 3.8.

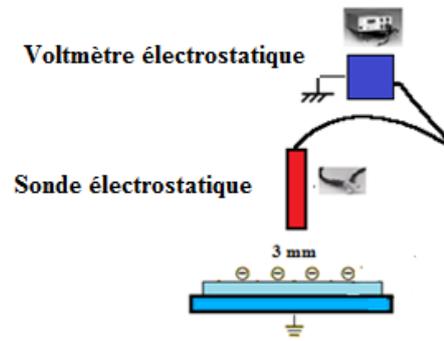


Figure 3.8 : Poste de mesure

Elle contient une sonde électrostatique connectée à un voltmètre électrostatique (type Monroe), qui transmet les données à l'ordinateur. Le potentiel de surface a ensuite été mesuré et enregistré en continu. Toutes les opérations sont contrôlées par un ordinateur, et les mesures de déclin du potentiel de surface ont été effectuées in situ, dans une enceinte climatique commerciale, dans laquelle l'humidité et la température étaient contrôlées

### 3.6. Mesure électrostatique :

L'aptitude d'un matériau diélectrique à stocker ou à évacuer une charge électrique sont des phénomènes physiques qui sont souvent régis par des lois compliquées et difficiles à comprendre en particulier les techniques de l'évolution des charges dans le volume du matériau. L'apparition des sondes électrostatiques (mesure sans contact) a rendu ce type de mesure assez accessible et a permis de développer plusieurs techniques de caractérisation des matériaux isolants. Depuis, plusieurs modèles caractérisant l'évolution des charges électriques ont été développés [24, 25, 26]. Une des données émergente des travaux de recherche de ces dernières années est la grande diversité des paramètres qui influe sur ce mécanisme et rend difficile l'étude et l'interprétation de ce processus de mesure électrostatique. Nous allons présenter d'une manière globale les techniques de mesures électrostatiques [13, 27].

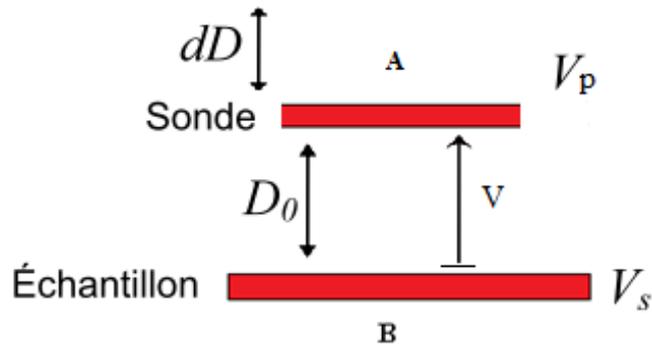


Figure 3.9 : Condensateur à plaques parallèles

Si on déplace **A** par rapport à **B** la capacité du condensateur diminue et une charge électrique apparaît dans le circuit extérieur du condensateur.

$$Q = C \times V \quad (3-3)$$

$$C = \frac{\varepsilon \times S}{D(t)} \quad (3.4)$$

Où :  $D(t)$  : correspond à  $D_0$  plus les vibrations de la sonde

Le voltmètre électrostatique possède un petit volet à l'intérieur de la sonde vibrant sinusoidalement fait varier la capacité entre ce volet et la surface chargée. Le déplacement de l'électrode sonde est perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Pour une modulation sinusoidale autour de la distance  $D_0$  avec une pulsation  $\omega$ , dont l'amplitude est désignée par  $D_0$ , la distance  $D(t)$  à tout instant s'écrit :

$$D(t) = D_1 \sin \omega t \quad (3.5)$$

On obtient :

$$C(t) = \frac{\varepsilon \times S}{D_0 + D_1 \sin(\omega t)} \quad (3.6)$$

Un courant électrique  $I(t)$  étant induit. Ce courant est proportionnel à la valeur du potentiel électrique présent sur la surface mesurée.

$$\frac{dQ}{dt} = I(t) = V \times \frac{dC}{dt} \quad (3-7)$$

$$I(t) = \frac{d}{dt} \left( \frac{\epsilon S}{D_0 + D_1 \sin(\omega t)} \right) \quad (3.8)$$

En dérivant par rapport au temps le courant  $I(t)$  sera égal à :

$$I(t) = -U \cdot \epsilon \cdot S \left( \frac{D_1 \omega \cos(\omega t)}{[D_0 + D_1 \sin(\omega t)]^2} \right) \quad (3.9)$$

Où :

$U$  : La différence de potentiel entre la surface de l'isolant et la sonde électrostatique (V).

$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$  : La permittivité diélectrique absolue. Elle correspond au produit de la permittivité relative du matériau entre les deux électrodes ( $\epsilon_r = 1$  pour l'air) et la permittivité diélectrique du vide  $\epsilon_0$  ( $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  [F/m]).

$S$  : Surface de la sonde de mesure ( $m^2$ ).

$\omega$  : Fréquence angulaire de vibration ( $\omega = 2\pi f$  [rd/s]).

$D_0$  = est une constante qui représente l'espace de séparation entre les deux électrodes lorsque la sonde n'est en vibration (m).

$D_1$  = représente l'amplitude la vibration (m).

Le signal du courant est amplifié et démodulé en utilisant un circuit démodulateur sensible à la phase figure 3.10, pour produire un potentiel  $V_p$  directement proportionnel à l'amplitude du courant. La figure 3.10 représente le cas d'un voltmètre électrostatique [13].

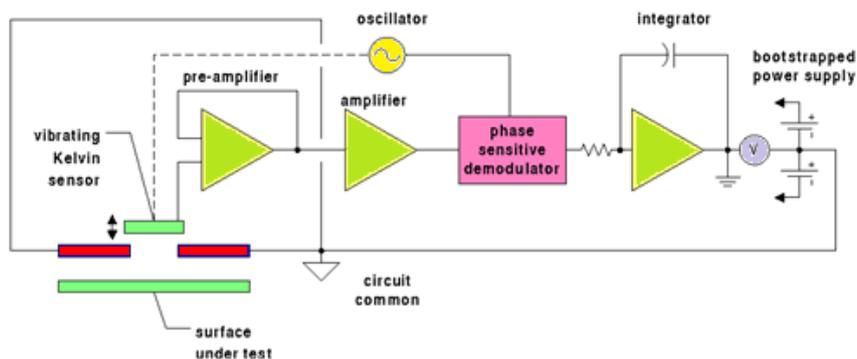


Figure 3.10 : Principe de mesure par sonde électrostatique

Le principe de voltmètre électrostatique est basé sur l'annulation du champ électrique. L'annulation du champ est obtenue par asservissement du potentiel de la sonde au potentiel de

la surface libre de l'échantillon. En effet la modulation de la position de la lame détectrice de la sonde engendre un courant induit si le champ vu par cette électrode n'est pas nul.

Au moyen d'un asservissement, le potentiel de la sonde est varié de manière à le ramener égal à celui de la surface de l'échantillon, d'où l'annulation du champ en face d'elle et la détermination du potentiel de surface [13].

La différence entre le voltmètre et champmètre électrostatique réside dans la façon de l'utilisation du signal  $V_p$ . Cependant, la résolution et la précision des voltmètres électrostatiques est nettement meilleur que les champmètres.

Pour assurer un bon fonctionnement du voltmètre électrostatique, la surface de l'échantillon doit être proche de la sonde sinon, on peut observer une grande influence du champ extérieur sur la mesure relevée.

### **3.7. Etude du DPS en fonction du taux de cristallinité :**

Les échantillons du PET utilisés pour l'étude du déclin de potentiel de surface en fonction du taux de cristallinité sont amorphes. Nous avons donc utilisé une étuve programmable de laboratoire type Conterm 40°C - 300°C , pour obtenir différents taux de cristallinité figure 3.11.



Figure 3.11 : Etuve programmable de laboratoire

En appliquant un échelon de température 135°C (température de cristallisation du PET) et en variant la longueur de cet échelon de 1h à 10h, on a pu obtenir des échantillons ayant différents temps de cristallisation figure 3.12

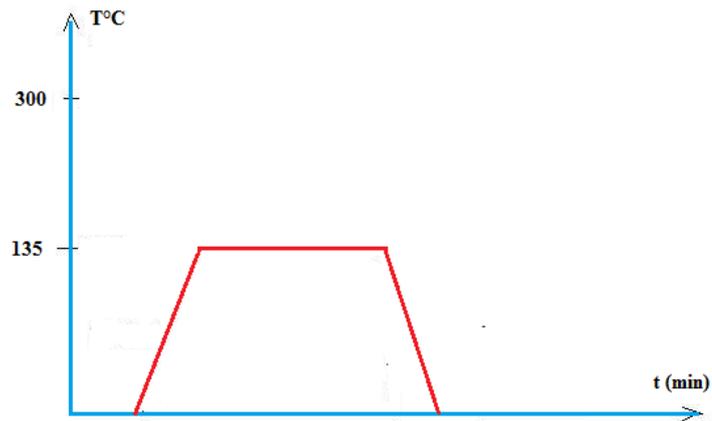


Figure 3.12 : Variation de la longueur de l'échelon de la température de cristallisation

Pour déterminer la température de cristallisation, on utilise généralement Calorimétrie différentielle à balayage, ou DSC. C'est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand vous le chauffez. tels que : la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), les températures de fusion  $T_f$  et de cristallisation  $T_c$ , les enthalpies de réaction, pour connaître les taux de réticulation de certains polymères. La Connaissance des propriétés thermiques des polymères est essentielle pour développer les meilleures méthodes de transformation des matériaux en produits utiles et pour prévoir les performances tout au long de la vie des produits [30].

Dans notre cas, nous avons déterminé la température de transition vitreuse, à partir de cette valeur nous avons modifié la durée de cet échelon pour arriver à obtenir différents temps de cristallisation. Les différents échantillons ont été ensuite utilisés en DPS.

Le principe de la technique de DSC consiste à mesurer les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence figure 3.13.

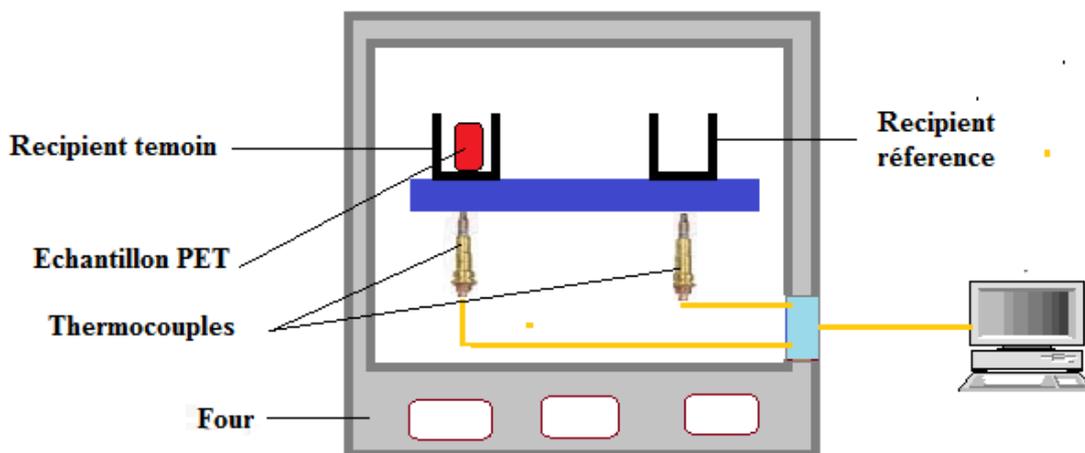


Figure 3.13 : Principe de mesure d'un DSC

Le principe est très simple, il suffit de mettre le matériau polymère à étudier dans un récipient. Le deuxième récipient identique au premier reste vide. Chaque récipient est chauffé. La température de chacun est contrôlée par un thermocouple. Les valeurs mesurées sont transmises à un ordinateur. L'ordinateur qui commande cette opération ordonne au système de chauffe qui est un four de chauffer les deux récipients selon une vitesse de chauffe constante habituellement  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Les deux récipients doivent garder la même montée en température, ceci engendre que le récipient avec le PET absorbe une quantité de chaleur plus importante fournie par le four que le récipient vide. C'est en quantifiant précisément cette quantité de chaleur supplémentaire, que nous effectuons les mesures dans une expérience DSC. Plus précisément, Nous relevons sur l'axe des abscisses la quantité de chaleur lors de la montée de la température. Pour une température donnée, nous représentons sur l'axe des ordonnées la différence de chaleur des deux récipients fournie par des deux thermocouples. Cela signifie que nous représentons la chaleur absorbée par l'échantillon du PET.

Pour le PET par exemple, la figure 3.14 montre les événements thermiques [32] qui se sont produits lors d'un balayage de température de  $50^{\circ}\text{C}$  à  $300^{\circ}\text{C}$ . Le changement d'étape endothermique (transition vitreuse  $T_g$ ) se produit d'abord dans le balayage, suivi d'un pic exothermique dû à la cristallisation «à froid»  $T_c$ , qui est ensuite suivi du pic endothermique dû à la fusion  $T_f$ .

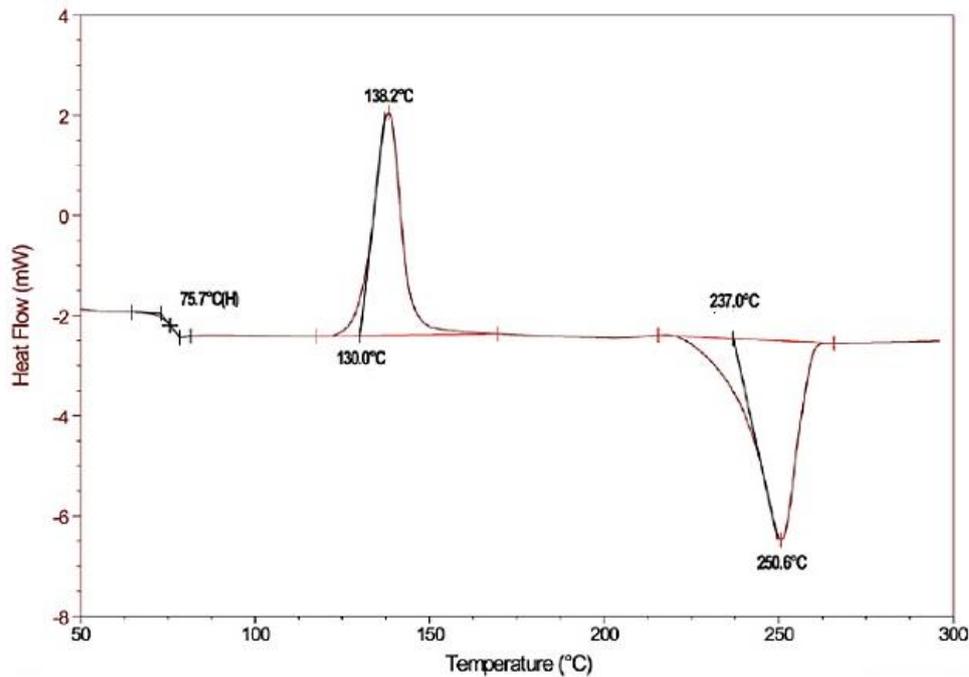


Figure 3.14 : DSC du PET: flux thermique en fonction de la température [32]

### 3.8 Matériau utilisé :

Le PET est un thermoplastique appartenant à la famille des polyesters. Il est connu sous différents noms tels que : Arnite, Dacron, Hostaphan, Impet, Melinar, Melinex, Mylar, Rynite, Terylene, Trevira. C'est le polyester le plus populaire et le plus utilisé. Le Polyéthylène Téréphtalate (PET) est un des plus importants polymères au niveau mondial avec 18% de la production totale de polymères, après le Polyéthylène et le Polypropylène. Les applications principales du PET sont les fibres en polyester (65% de la production de PET) et les résines pour les bouteilles (environ 30% du marché). Le PET est produit à partir d'éthylène glycol (EG) très pur et Acide Téréphtalic (TPA). Il est obtenu soit par estérification lente entre l'acide téréphtalate (AT) et de l'éthylène glycol (EG), soit par transestérification catalysée entre le téréphtalate de diméthyle (DMT) et l'EG [32]. Le DMT doit être purifié au préalable par recristallisation afin d'obtenir par transestérification un PET de haute masse molaire (>20000g/mol). Ce seuil de masse est indispensable pour que ce polymère ait des propriétés mécaniques optimales [32]. La production mondiale du PET est essentiellement réalisée en Chine figure 3.15.

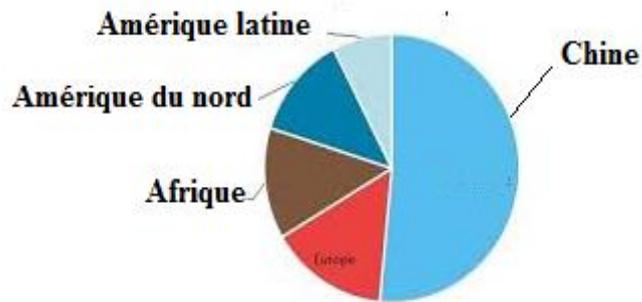
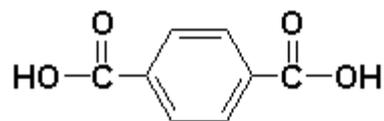


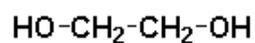
Figure 3.15 : Capacité globale de production du PET par région

Sa production a commencé dans les années 50 avec Dupont de Nemours [32]. Depuis, il prend une place de plus en plus importante dans notre vie sous toutes ses formes, films, fibres, contenants. Sa consommation est en constante augmentation.

Les échantillons utilisés sont en polyéthylène téréphtalate sont fabriqués par polycondensation d'acide téréphtalique :  $(n\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOH})$  et d'éthylène glycol :  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

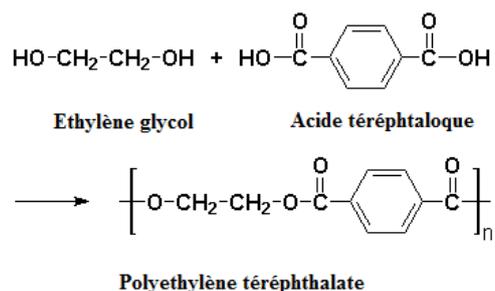


Acide téréphtalique



Ethylène glycol

La structure chimique du monomère sera comme suit :



Le PET est un matériau dur, rigide, solide, avec une bonne stabilité dimensionnelle et un faible taux d'absorption d'eau. Il présente de bonnes propriétés de protection contre les gaz et une bonne résistance chimique. Sa cristallinité varie entre amorphe et relativement élevée ; il peut être très transparent et incolore, mais les parties épaisses sont le plus souvent opaques et blanchâtres.

Ces films "type-Mylar" sont utilisés pour les graphiques, les pellicules, les bandes d'enregistrement, etc. Le PET est également utilisé pour une large gamme de fibres de textile et pour des utilisations industrielles. D'autres applications incluent les bouteilles et les voitures etc.

Ils sont aussi considérés comme de bons isolants électriques. On les retrouve dans les condensateurs, les composants électriques et les moteurs électriques. De plus, Les isolateurs diélectriques utilisés dans les disjoncteurs haute tension développés par Areva (groupe multinational français spécialisé dans l'énergie nucléaire et les énergies renouvelables), sont fabriqués à partir du PET [32]. Ce polymère semi-cristallin a remplacé, depuis quelques années, les résines époxy. Il a été choisi pour ses propriétés mécaniques et diélectriques, mais surtout pour sa recyclabilité.

Les échantillons utilisés dans cette étude se présentent sous forme de plaques d'épaisseur 1 mm, avec une forme rectangulaire 5cm x 5cm la face arrière est métallisée avec la laque d'argent (contre-électrode) figure 3.16.



Figure 3.16 : Echantillon de polyéthylène téréphtalate 5cm x 5cm

### 3.8.1 Caractéristiques du PET :

#### 3.8.1.1 Caractéristiques mécaniques [32]:

Coefficient de frottement	0,2-0,4
Coefficient de Poisson	0,37-0,44(oriented)
Dureté – Rockwell	M94-101
Module de tension ( GPa )	2-4
Résistance à la traction ( MPa )	80, film biax 190-260
Résistance aux chocs - IZOD ( J m <sup>-1</sup> )	13-35

#### 3.8.1.2 Caractéristiques physiques :

Absorption d'eau - equilibre( % )	<0,7
Absorption d'eau - sur 24 heures ( % )	0,1

Densité ( g cm <sup>-3</sup> )	1,3-1,4
--------------------------------	---------

Indice de refraction	1,58-1,64
----------------------	-----------

Indice limite d'oxygène ( % )	21
-------------------------------	----

Résistance à la radiation	Bonne
---------------------------	-------

### 3.8.1.3 Caractéristiques thermiques:

Chaleur spécifique ( J K <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> )	1200 - 1350
---	-------------

Coefficient d'expansion thermique ( x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	20-80
---	-------

Conductivité thermique à 23C ( W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	0,15-0,4
--	----------

Temp. de déflexion à la chaleur - 0,45 MPa( C )	115
---	-----

Temp. de déflexion à la chaleur - 1,8 MPa( C )	80
--	----

Temp. maximale d'exploitation ( C )	115-170
-------------------------------------	---------

Temp. minimale d'exploitation ( C )	-40 à -60
-------------------------------------	-----------

### 3.7.1.4 Caractéristiques électriques :

Constantes diélectriques à 1 MHz	3,0
----------------------------------	-----

Facteur de dissipation à 1 kHz	0,002
Résistance diélectrique ( kV mm <sup>-1</sup> )	17
Résistivité de surface ( Ohm/carré )	10 <sup>13</sup>
Résistivité volumique ( Ohmcm )	>10 <sup>14</sup>

### 3.9 Conditions d'essais:

Toutes les expériences que nous avons menées ont été réalisées avec des échantillons neufs. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, il est nécessaire de retrouver les conditions initiales du matériau en termes de potentiel de surface. C'est pourquoi, il est nécessaire de neutraliser l'ensemble des charges volumiques et surfaciques. Un nettoyage avec un coton imbibé d'alcool n'est efficace que si l'alcool en séchant ne dépose pas un film d'impuretés sur la surface dont l'effet est d'évacuer rapidement la charge déposée.

### 3.10. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté le dispositif expérimental, composé essentiellement de deux postes l'un pour le chargement et l'autre pour la mesure. Nous avons vu aussi l'importance de la mesure et le voltmètre électrostatique, la méthodologie utilisée pour obtenir différents taux de cristallisation. Enfin ce chapitre nous a permis de présenter le matériau utilisé son importance, ses propriétés et ses caractéristiques.

# *Chapitre 4 : Résultats et commentaire*

#### 4.1. Introduction :

Il est important de quantifier les niveaux de chargement électrostatique des isolants et des polymères en particulier. Cette mesure est une source de renseignements sur l'ensemble des processus électriques existant dans le matériau. Pour pouvoir accéder aux différents phénomènes contrôlant la décharge électrostatique dans les polymères, il est nécessaire de faire des mesures de l'évolution du potentiel de surface au cours du temps  $V_s(t)$  appelé généralement le déclin de potentiel et mesure du potentiel de surface sur l'ensemble de l'échantillon  $V_s(x, y)$ .

Nous présentons dans ce chapitre les résultats expérimentaux et l'analyse des résultats de l'effet du taux de cristallinité sur le DPS pour un échantillon de PET d'épaisseur 1mm.

#### 4.2. Résultats expérimentaux :

L'objectif de cette partie consiste à observer l'influence du taux de cristallinité du PET sur le mécanisme prédominant qui gouverne la cinétique des ions sur la surface du matériau. Les échantillons utilisés dans cette étude se présentent sous forme de plaques d'épaisseur 1mm. Le degré de cristallinité relative  $\alpha(t)$ , pour chaque température, est obtenu à partir des valeurs de flux de chaleur mesuré en conditions isothermes sur le DSC puis interprété selon l'équation d'Avrami [30]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K_{AV}(T)t^n) \quad (4.1)$$

Où :

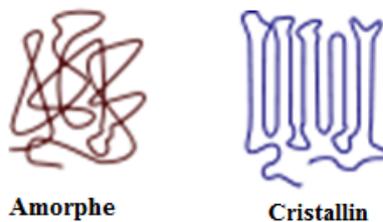
$K_{AV}(T)$  : est la vitesse de cristallisation dépend de la température T.

T : la température (k).

n : l'exposant d'Avrami dépend de la géométrie de croissance (de 1 à 4).

t : le temps (s).

La cristallinité est généralement induite par chauffage au-dessus de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et est souvent accompagnée d'orientation moléculaire. Les polymères ayant une cristallinité élevée ont une température plus élevée de transition vitreuse  $T_g$ . La température de transition vitreuse du polymère semi-cristallin est plus élevée et plus large que celle du polymère amorphe. En utilisant un appareil de chauffage à température régulée qui nous a permis d'obtenir des échantillons ayant différents temps de cristallisation. Plus la durée du plateau de cristallisation est longue plus l'aire du pic de fusion est grande, plus le taux de cristallinité est élevé. Ces échantillons nous ont permis d'étudier le déclin de potentiel de surface.



Toutes les expériences ont été réalisées à une température ambiante de l'ordre de  $28^{\circ}\text{C} \pm 2$ . L'humidité relative de l'atmosphère varie égale à  $50\% \pm 2$ . Nous avons appliqué des décharges couronnes continues négatives haute tension de courte durée (1s) de manière à ne pas dégrader physiquement la surface des échantillons. Une décharge de -3 KV a été appliquée à tous les échantillons pour différents temps de cristallisation.

Sur la figure 4.1, nous avons relevé d'abord l'évolution du déclin de potentiel de surface sur un PET complètement amorphe.

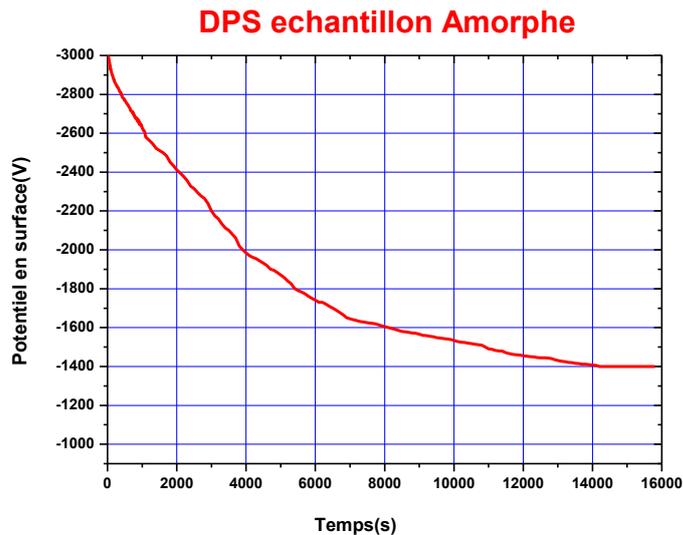


Figure 4.1 : Evolution du DPS sur un PET amorphe

On observe, durant les premiers instants une déclinaison très importante de la courbe de DPS. Au bout de 4 minutes, la moitié de la charge est presque totalement disparue de la surface de l'échantillon. Les différentes causes physiques qui donnent naissance au DPS sont complexes et difficiles à expliquer. Ils dépendent de plusieurs facteurs.

L'allure de la caractéristique obtenue ne peut être approchée par une simple loi exponentielle. Ceci suggère donc l'absence d'une conduction surfacique ou une conduction volumique [25, 26]. La réponse dipolaire d'un matériau polymère peut être expliqué principalement par les phénomènes physiques de polarisation tels que : polarisation des nuages électroniques dans les atomes, une orientation de dipôles électriques déjà existant dans le matériau ou bien un mouvement de chaînes dans les polymères amorphes.

Les figures suivantes représentent les différents essais avec des taux de cristallisation différents :

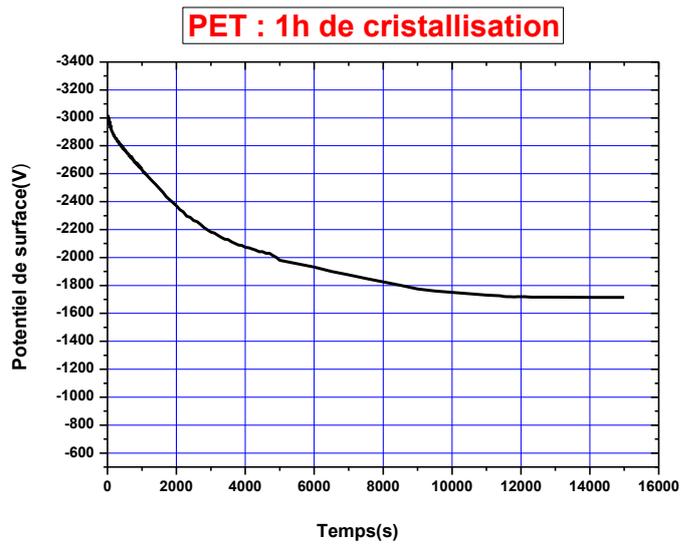


Figure 4.2 : Evolution du DPS pour taux de cristallisation de 1 heure

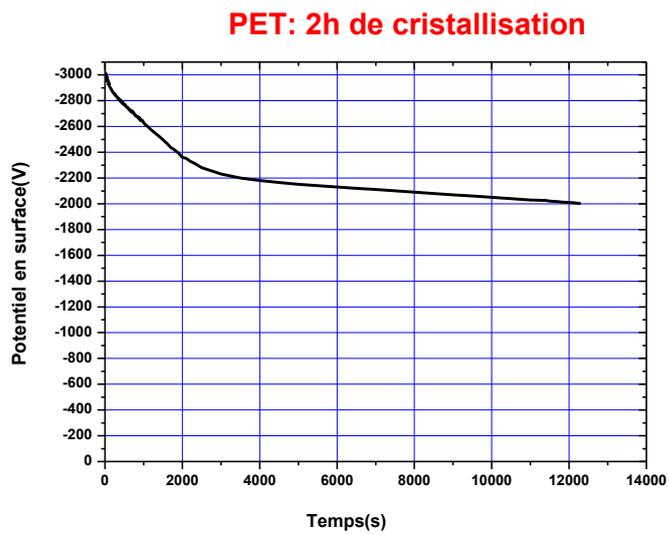


Figure 4.3 : Evolution du DPS pour taux de cristallisation de 2 heures

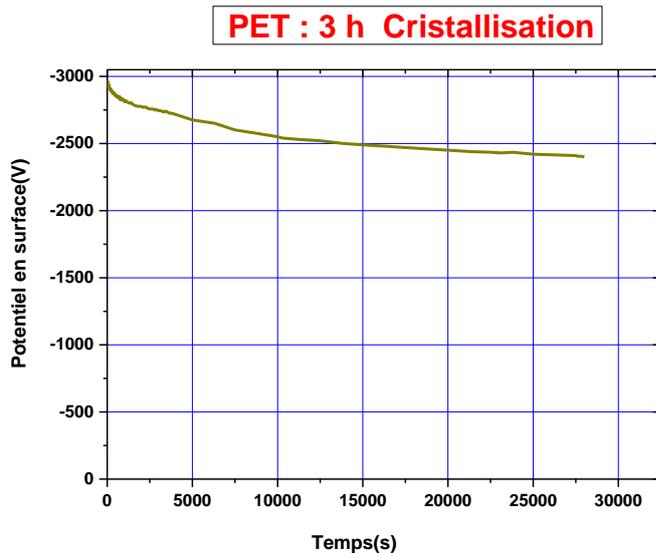


Figure 4.4 : Evolution du DPS pour taux de cristallisation de 3 heures

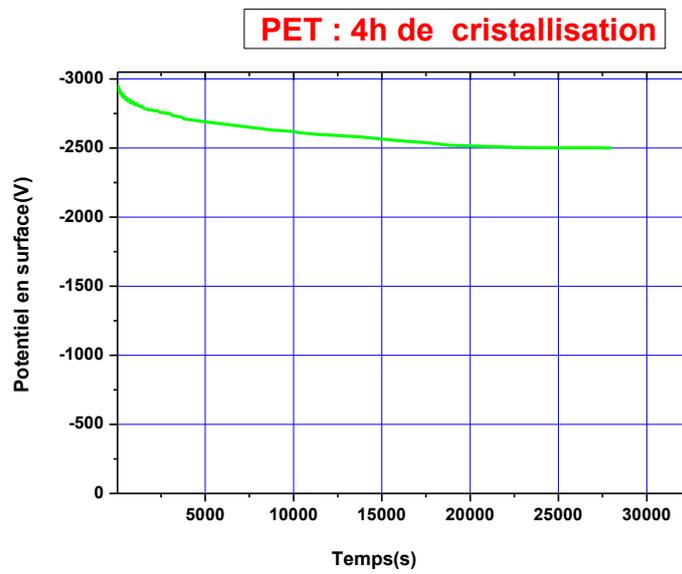


Figure 4.5 : Evolution du DPS pour taux de cristallisation de 4 heures

**DPS: 5h de cristallisation**

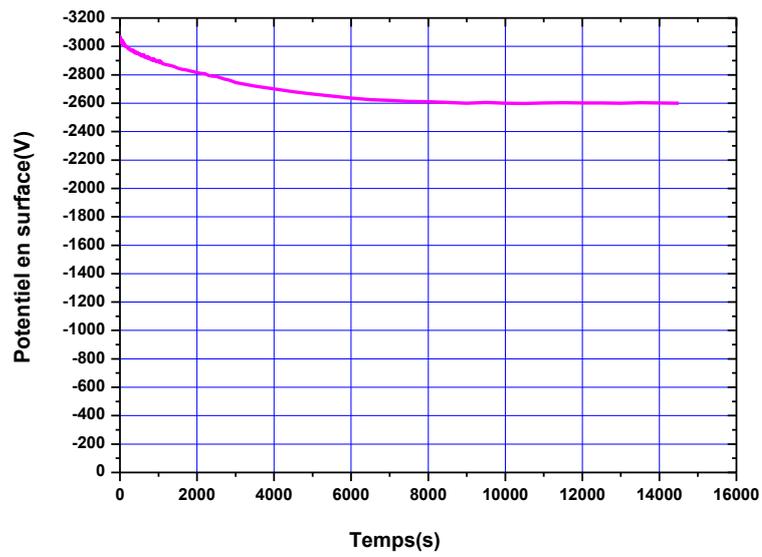


Figure 4.6 : Evolution du DPS pour taux de cristallisation de 5 heures

**PET : 7h de cristallisation**

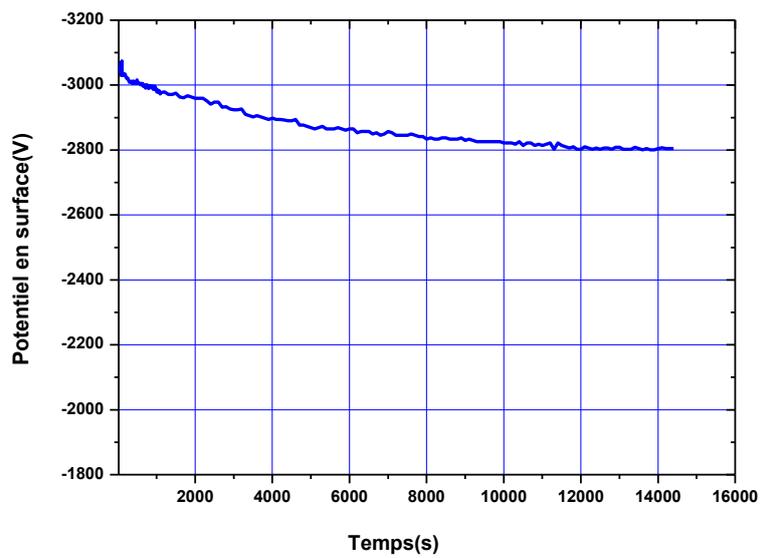


Figure 4.7 : Evolution du DPS pour taux de cristallisation de 7 heures

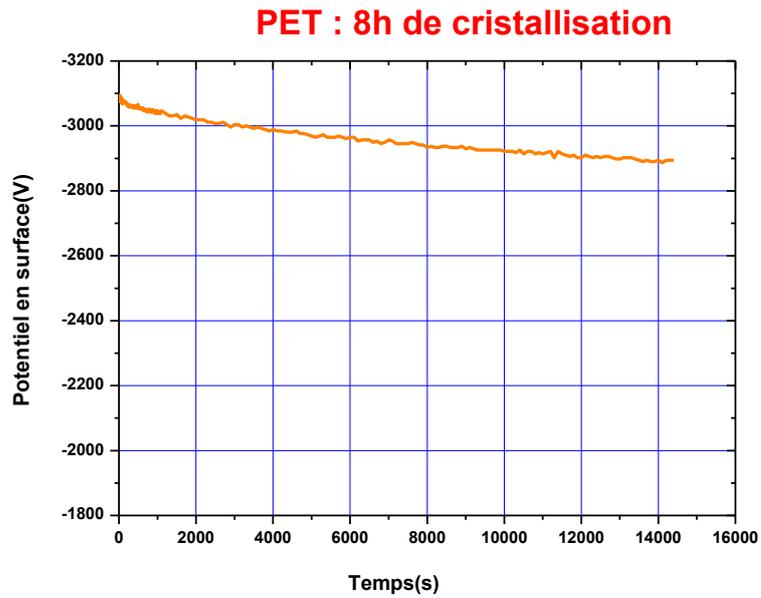


Figure 4.8 : Evolution du DPS pour taux de cristallisation de 8 heures

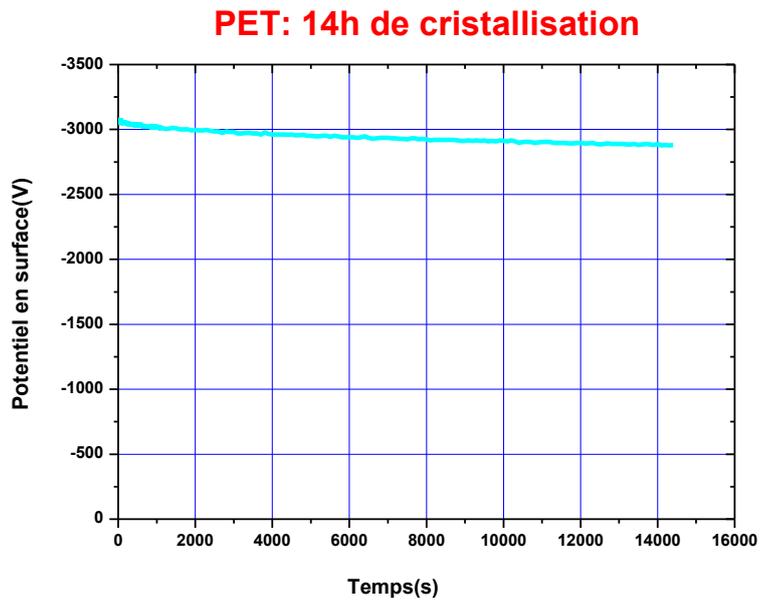


Figure 4.9 : Evolution du DPS pour taux de cristallisation de 14 heures

Sur la figure 4.10, nous avons représenté le DPS de l'échantillon amorphe et ceux avec des taux de cristallisation différent dans le même graphe.

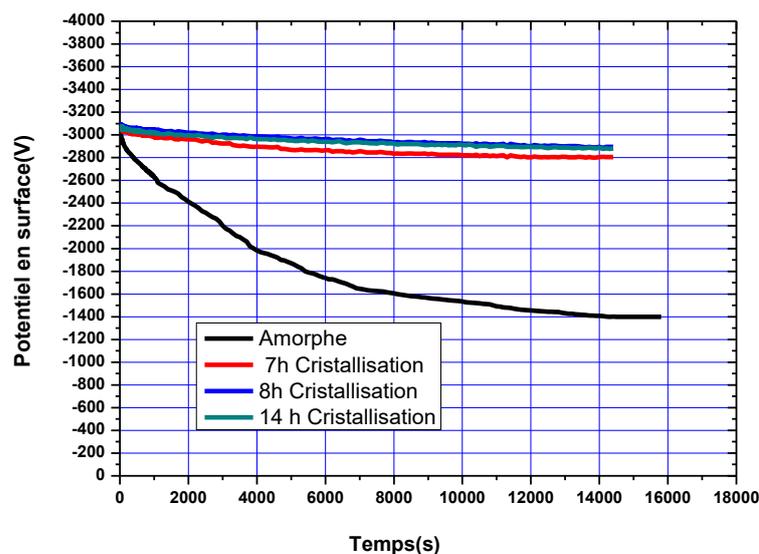


Figure 4.10 : Evolution du DPS en fonction des taux de cristallisation

On peut donc voir d'après cette courbe qu'un nouveau processus se met en place dès le début du processus de cristallisation. On remarque que le déclin de potentiel de surface est moins accentué au fur et à mesure qu'on augmente le temps de cristallisation. Une charge résiduelle importante persiste à la surface du matériau isolant même après des acquisitions de plusieurs heures. On constate ainsi que le taux de cristallisation constitue un paramètre important dans le processus d'écoulement de la charge pour ce type de matériau, ce qui montre l'intérêt de contrôler rigoureusement ce paramètre pour l'interprétation des résultats. Pour un temps de cristallisation important, on peut arriver à une valeur quasi stationnaire du potentiel.

Ce résultat très important suppose que la structure interne du polymère est un facteur fondamental pour évaluer l'évolution des charges déposées sur sa surface et déterminer le processus prédominant qui gouverne la cinétique des charges.

## 4.2. Analyse des résultats :

A l'état amorphe, l'évolution temporelle du déclin de potentiel en fonction de la tension qui montre une décroissance assez significative particulièrement au début du déclin peut être expliqué par une injection partielle de la charge déposée sur la surface de l'isolant sous l'effet

du champ électrique crée par ces charges elle-même. Une fois les charges injectées, elles sont soumises au champ local qui les entraînera vers la face arrière.

En coordonnées Logarithmiques, l'évolution du DPS est clairement représentée par deux droites comme forme de déclin figure 4.11. La première correspond au mouvement des charges jusqu'à l'électrode de masse, la deuxième correspond à la charge résiduelle en surface dans le matériau.

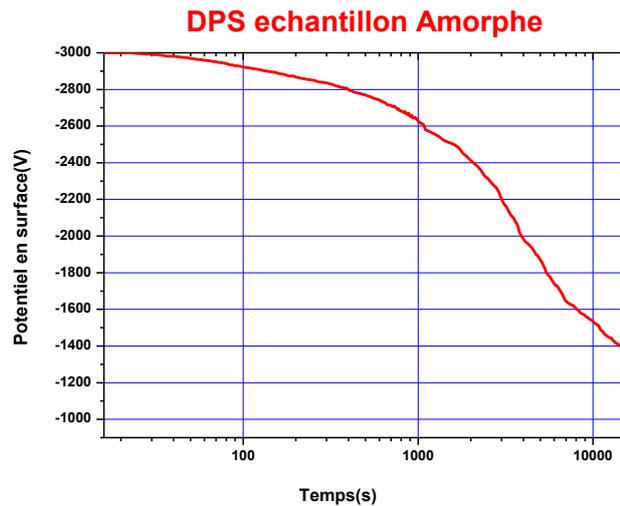


Figure 4.11 : Forme du DPS en coordonnées logarithmique de l'échelle du temps

A l'état amorphe, les macromolécules linéaires sont imbriquées de façon complexe et leur comportement dépend fortement de la température.

Les impuretés et les irrégularités sont exclues des zones cristallines et se concentrent dans les zones amorphes [33]. Les zones amorphes sont sensibilisées par les impuretés et les irrégularités structurales. Les impuretés chimiques altèrent aussi la structure physique du polymère en distordant la maille cristallographique figure 4.12.

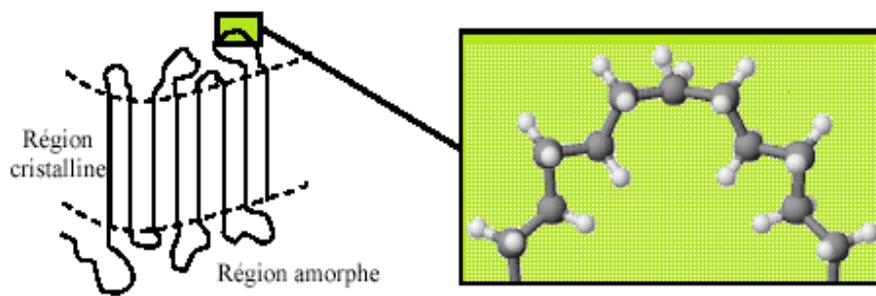


Figure 4.12 : Défaut d'ordre topologique [33]

Ces distorsions de structure physique entraînent un désordre dans la matrice polymère solide appelée désordre physique ou conformationnel. De plus, l'interface cristallin-amorphe constitue une zone particulièrement sensible au vieillissement. Il existe des défauts d'ordre topologiques qui sont associés à la position plus ou moins aléatoire des atomes ainsi que les molécules dans un espace vide et très petit. On relève donc l'existence d'une densité d'états localisés dus aux impuretés et défauts dans tous les isolants. Ces défauts sont surtout dus aux formes variées que peuvent prendre les chaînes du polymère comme les groupes latéraux qui peuvent être volumiques et polaires et constituent des états d'énergie faible. L'impureté ou ces défauts provoquent des pertes diélectriques par l'augmentation de la conductivité, elle peut avoir un caractère donneur ou accepteur selon leur position par rapport au niveau Fermi.

Un probable processus type saut [34] donne une certaine mobilité au porteur entre ces sites de pièges sous l'action du champ électrique créé par les charges figure 4.13.

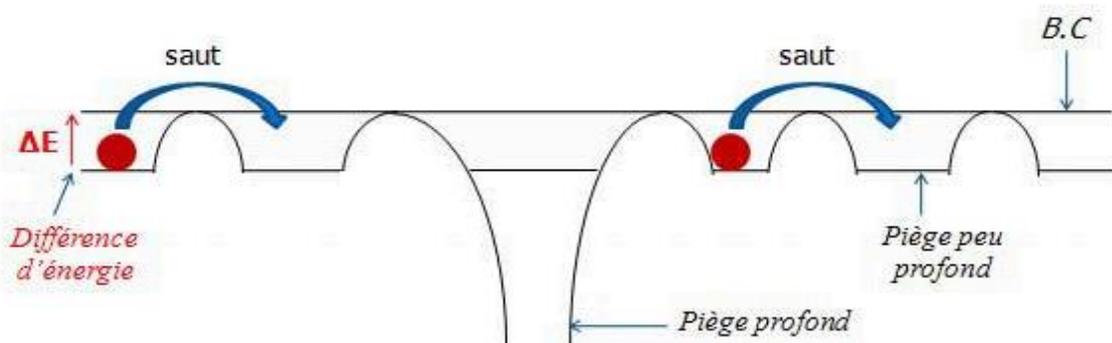


Figure 4.13 : Déplacement de charge entre site de pièges

La stabilité de la charge piégée est proportionnelle à l'exponentielle de la profondeur énergétique des pièges, de telle manière que l'allure de la courbe de déclin de potentiel peut

être considérée comme la conséquence d'une augmentation progressive de la profondeur énergétique moyenne de piègeage des charges. Une agitation thermique et un champ électrique peuvent donner lieu à une conduction limitée par les pièges. Selon le processus d'activation, la profondeur des pièges et leur densité, un transport de charges peut se produire entre états localisés dans la bande interdite (conduction par saut : hopping) au voisinage du niveau de fermi qui sépare les niveaux occupés et les niveaux vides. La probabilité de saut entre sites énergétiques que des porteurs peuvent occuper dépend d'une part du recouvrement orbital de ces sites et de la différence d'énergie correspondante. S'il y a recouvrement non négligeable des fonctions d'ondes (les sites donneurs et accepteurs sont suffisamment proches les uns aux autres) et que l'écart énergétique  $E$  entre les sites est faible, il y a donc une probabilité de passage d'un site à l'autre, des charges se déplacent ainsi en sautant de site en site.

La densité des porteurs augmente avec le champ et la température par ionisation des pièges donneurs et éventuellement dissociation de paires d'ions. L'effet des basses températures et des champs élevés sur la mobilité des porteurs est plus important sur la conduction électronique, par contre la haute température et le champ faible sont plus importants sur la conduction ionique.

A température ambiante et champ modéré, la conduction dépend du polymère et de son passé. L'activation thermique fournit le mécanisme de saut entre niveaux de pièges comme conduction. La notion de taux de cristallinité permet de quantifier, en masse ( $x_c$ ) et en volume ( $v_c$ ), la proportion de phase cristalline dans un échantillon :

$$x_c = M_c / M \text{ et } v_c = V_c / V \quad (4.2)$$

Où  $M_c$  et  $V_c$  sont la masse et le volume de la phase cristalline, et  $M$  et  $V$  la masse et le volume de tout l'échantillon.

Dès que le PET commence à cristalliser, on obtient tout de suite un déclin totalement différent du PET amorphe. La poursuite de cette cristallisation ne permet pas d'obtenir des différences de forme de déclin aussi franches et les différentes courbes restent plus ou moins similaires. En regardant de plus près les déclins de PET cristallisé, on voit nettement qu'il y a une variation quasi linéaire du déclin de potentiel en surface avec la durée de cristallisation. Le fait que le mécanisme d'évolution du déclin n'est pas le même lorsque le taux de cristallisation augmente signifie probablement l'existence d'une évolution des charges selon

le phénomène de piégeage et dépiégeage [34] des charges. Les pièges peu profonds sont présents à travers l'échantillon, par contre les pièges profonds existent seulement à la surface. Il est donc probable que la cinétique soit basée sur le concept d'un transport par saut des porteurs de charge modulé par la surface et les pièges de volume. Par conséquent, l'évolution du taux de cristallinité fait apparaître plusieurs types de défauts à la surface et au volume du matériau. Ces défauts jouent un rôle important dans le comportement des isolants soumis à un dépôt de charges. La structure des pièges peut être causée par des impuretés chimiques, produits oxydants, rupture de chaînes moléculaires ou dans l'apparition d'une jonction entre la phase amorphe et cristalline.

Les propriétés des polymères dépendent considérablement de la proportion des zones amorphes (organisation des chaînes désordonnée) et cristallines (organisation des chaînes ordonnée), mais aussi de leurs répartitions. La plupart des polymères existent comme des structures complexes constituées des régions cristallines et amorphes, la Figure 4.14 montre les régions cristallines et amorphes d'un polymère. Les propriétés du matériau polymère ont une dépendance forte de la température

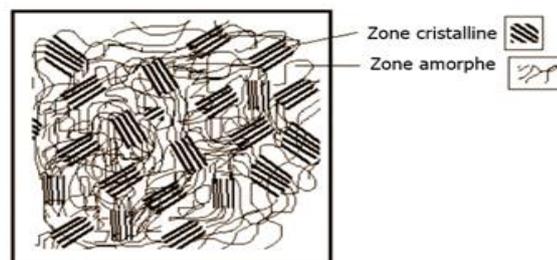


Figure 4.14 : Les régions cristallines et amorphes.

Par ailleurs, Il apparaît clairement sur les courbes de la figure 4.10 que le déclin est moins important au fur et à mesure qu'on augmente le taux de cristallisation. Ce résultat est en bon accord avec la théorie de la structure interne des polymères et l'effet de l'état amorphe et cristalline. En plus, on observe tout au début de la mesure un déclin assez rapide et qui devient moins accentué au fur et à mesure que la cristallinité augmente. Pour des taux de 8h et 14h de cristallinité, l'allure est presque une droite représentant une légère pente figure 4.15 et figure 4.16.

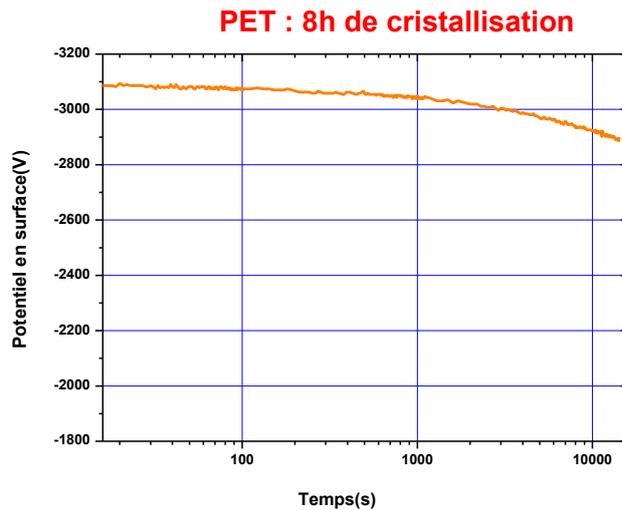


Figure 4.15 : DPS en coordonnées logarithmique de l'échelle du temps 8h de cristallisation

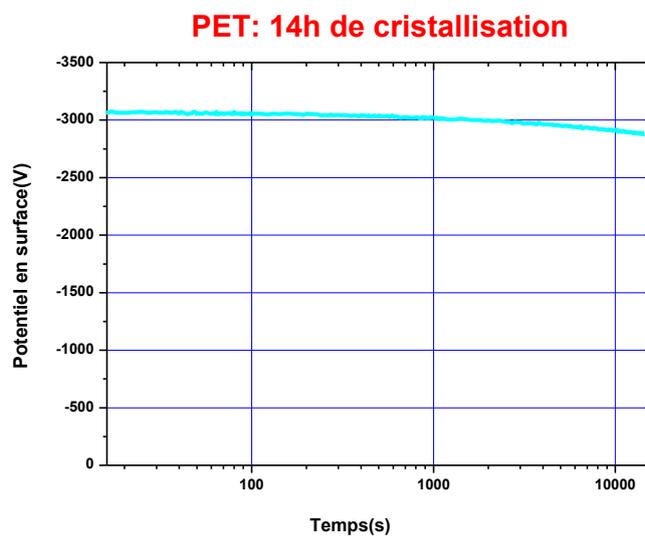


Figure 4.16 : DPS en coordonnées logarithmique de l'échelle du temps 14h de cristallisation

Si on compare l'échantillon amorphe par rapport aux courbes obtenues pour différents temps de cristallisation, nous observons une grande différence même pour une heure seulement de cristallisation. Il est important de noter l'effet de cristallisation sur le déclin de potentiel tableau 4.1.

Tableau 4.1 Taux de variation du DPS des échantillons cristallisés par rapport à l'amorphe

Temps de cristallisation	1 h	2h	3 h	4h	5h	7h	8h	14h
$\Delta V$ (V)	-300	-600	-1000	-1100	-1200	-1400	-1500	-1525

Après une heure de cristallisation, on enregistre une dépendance moins importante pour 3h, 8h et 14h sauf aux premiers instants, ou on relève un croisement des courbes. Par ailleurs, pour les taux de 8h et 14h, on relève un déclin avec une pente presque constante.

Plusieurs phénomènes peuvent agir sur l'évolution de la charge déposée par décharge couronne. Le taux de cristallinité des polymères dépend de la régularité structurale. C'est un facteur très important, en effet, à une certaine température, les chaînes moléculaires peuvent se rapprocher les unes des autres en se mettant en parallèle sous l'action des forces d'attraction entre chaînes et ceci jusqu'au point où les forces répulsives entre les atomes commencent à intervenir. On atteint un état d'équilibre conduisant à un arrangement régulier des molécules formant une zone ordonnée ou une structure cristalline. Cette augmentation de la zone diminue les défauts, les résidus et les malformations qui provoquent généralement des pertes diélectriques et une apparition d'énergie permise dans la bande interdite ou un état localisé qui correspond à des centres de piégeages ou de recombinaison (pièges pour les porteurs de charges) , par conséquent, les frontières entre la bande de valence, la bande interdite et la bande de conduction seront mieux définies, la mobilité des charges diminue. Ceci se traduit donc d'une évolution moins accentuée de la courbe de déclin de potentiel de surface.

Les courbes figure 4.17 représentent une allure remarquable et explicative du changement de mécanisme d'évolution des charges déposées sur la surface de l'isolant.

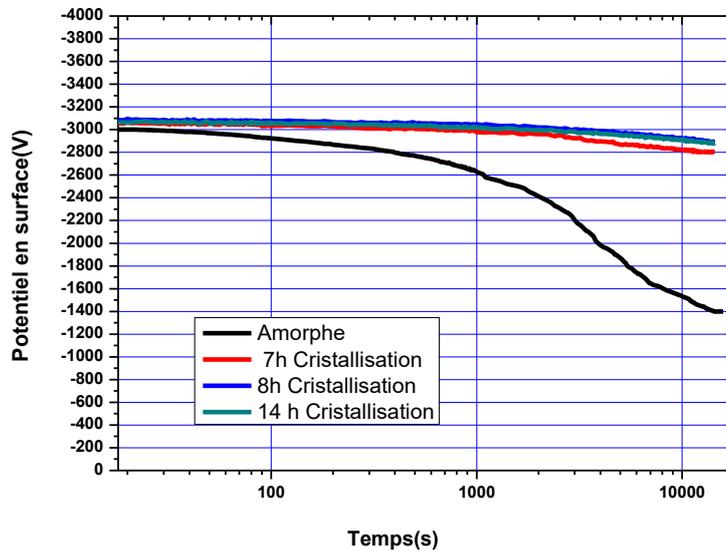


Figure 4.17 DPS amorphe et différents taux de cristallinité en coordonnées logarithmique

Il apparaît clairement les différentes asymptotes pour l'état amorphe et les différents taux de cristallinité. Une seule asymptote pour 8h et 14h de cristallisation et deux asymptotes pour l'état amorphe. On peut supposer une combinaison d'une injection volumique et une conduction surfacique et probablement une polarisation.

### 4.3. Conclusion :

L'étude de l'évolution dans le temps du potentiel de surface est une technique simple, mais riche en résultats, et une source aussi d'informations sur les propriétés électriques des isolants et des polymères en particulier.

L'étude du DPS en fonction du temps de cristallinité a montré un effet important sur les propriétés diélectriques et la structure interne du matériau.

## Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de l'étude du déclin de potentiel de surface des polymères isolants, une des techniques les plus performantes parmi celles utilisées pour l'investigation des propriétés électriques des matériaux isolants, et elle demeure la seule technique utilisable en dessous 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur des films. L'étude de l'évolution dans le temps du potentiel de surface est une source d'informations sur les propriétés diélectriques des isolants et des polymères en particulier.

Tous nos résultats ne font que confirmer l'intérêt de cette technique simple mais riche en résultats et les possibilités encore à exploiter des mesures de potentiel de surface. Nous avons montré que l'application de la mesure de potentiel de surface dans la caractérisation des matériaux diélectriques reste performante même pour l'étude des grandes épaisseurs.

Pour l'effet de la cristallinité des polymères sur le DPS, on voit nettement qu'il y a une variation quasi linéaire du déclin de potentiel en surface avec la durée de cristallisation. Le fait que le mécanisme d'évolution du déclin n'est pas le même lorsque le taux de cristallisation augmente signifie probablement l'existence d'une évolution des charges selon le phénomène de piégeage et dépiégeage des charges. Il est donc probable que la cinétique soit basée sur le concept d'un transport par saut des porteurs de charge modulé par la surface et les pièges de volume. Par conséquent, l'évolution du taux de cristallinité fait apparaître plusieurs types de défauts à la surface et au volume du matériau. Ces défauts jouent un rôle important dans le comportement des isolants soumis à un dépôt de charges. La structure des pièges peut être causée par des impuretés chimiques, produits oxydants, rupture de chaînes moléculaires ou dans l'apparition d'une jonction entre la phase amorphe et cristalline.

### Perspectives:

- L'étude sur l'effet de la cristallisation peut approfondie en considérant des temps de cristallisation plus importants.
- Il serait souhaitable d'approfondir l'étude de l'effet de la cristallinité sur le DPS pour d'autres matériaux polymères et introduire une variation de l'humidité.
- Une extension des mesures de potentiel à d'autres matériaux nous paraît intéressante.

# *Bibliographies*

- [1] H.Mark, «The Early Days of Polymer science» ,Journal of Chemical Education,50,757-759, 1973.
- [2] M, Bredimas, M. Barquins et I.P. Queslel Revue du Palais de la Découverte 19, 20 - 46, avril 1991.
- [3] D.Hosler., S.L.Burkett, & M.J. Tarkanian, “ Prehistoric polymers: rubber processing in ancient Mesoamerica”. SCIENCE 284, 1988-1991; 1999.
- [4] P.Laszlo, « PLASTIQUES », sur Encyclopædia Universalis 2016.
- [5] A. Anton, «Matériaux isolants solides - Caractéristiques électriques», Techniques de l'Ingénieur, rubrique Matériaux à propriétés électriques et optiques, D2315, août 2003.
- [6] R.Bartnikas, R.M.Eichorn, «Electrical properties of solid insulating materials: molecular structure and electrical behavior», Engineering dielectrics, Vol. II A. ASTM. stp 783, 1983.
- [7] C. Dubois, « Propriétés diélectriques des polymères ». Technique de l'ingénieur, E 1 850, 1 - 15. 1998.
- [8] JP. Trignon, J. Verdu, A. Dobrazynski ; « Précis de matériaux plastiques» ; 5 eme Edition Afnor 1994.
- [9] An analysis of European plastics production, demand and waste data «Plastics» the Facts 2014/2015
- [10] A.Tilmatine, « Diélectriques 1 : matériaux diélectriques »,Chapitre 7, USBA , 2017.
- [11] G. Torgovnikov, « Dielectric Properties of Wood-Based Materials. » Springer Berlin Heidelberg. .p169. 1993
- [12] T. L.Nguyen « Approche multi-échelles dans les matériaux polymères : de la caractérisation nanométrique aux effets d'échelles » Thèse doctorat Université de technologie Compiègne, 2014.
- [13] L. Herous, « Etude des mécanismes d'écoulement de charge dans les matériaux isolants au moyen de mesures électrostatiques de déclin » thèse de Doctorat, 2006. Université Badji Mokhtar Annaba, 2006.
- [14] Les plastiques aujourd'hui et demain. Bruxelles : Fédérations des Industries chimiques, 1988.

- [15] J.F. Fauvarque, " Polymères pour isolants électriques. Propriétés électriques des polymères et applications. " *Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymère*, GFP, ch. VII, pp. 273-318, 1993.
- [16] T. Hammi,"Étude de méthodes de mesures et réalisation d'un banc de test pour l'évaluation des propriétés électrostatiques des textiles, " *Thèse de Doctorat, Université de Lille*, 2005.
- [17] ] K. C. Kao, " Dielectric phenomena in solids, " *Elsevier Academic Press*, ISBN:0-12-396561-6, 2004.
- [18] J. C. Dubois. « Propriétés diélectriques des polymères » *Techniques de l'ingénieur, traitée électrique*. E1850, pp1-15, 2004.
- [19] B. Tabti, " Contribution à la modélisation de dispositifs et la caractérisation de matériaux en électrotechnique, " *Thèse de Doctorat, Université de Bejaia*, 2011.
- [20] C. Menguy, " Électricité statique : Principes. Problèmes. Applications, " *Techniques de l'Ingénieur*, D1035, pp. 1-25.
- [21] A. Guinier et R. Julien, *La matière à l'état solide*». Edité par Hachette-CNRS : Liaisons Scientifiques, pp. 107-129.
- [22] S. Ion, « propos de l'électricité statique », Pays- bas 2020.
- [23] K. Rougdia, L.Herous, A.Fatihou, B.Tabti, M.Nemamcha, and L.Dascalescu "Experimental Modeling of the electric potential decay at the surface of polypropylene" *Journal of Electrostatics* Vol: 76, pp: 262-26, 2015.
- [24] L. Herous; M.Nemamcha; M.Remadnia; L.Dascalescu «Factors that Influence the Surface Potential Decay on the thin film of Polyethylene Terephthalate" *J.Of. Electrostatics* 67, Issue 2+3, pp 198-202, 2009.
- [25] H. Mellouki , L. Herous ; K. Rouagdia and M. Nemamcha « Corona Charging and Charge Decay on Polyethylene Terephthalate Films (PET)" 10eme conference National sur la haute tension CNHT Alger 26 mai 2016.
- [26] M. Remadnia, M.Nemamcha, L.Herous, L.Dascalescu "Decay of the Electrical Potential at the Surface of Corona charged Uniforms layers of HIPS Granules" *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. Vol 18, N°2; pp 579-587; 2011;

[27] K.Rougdia, L.Herous, A.Fatihou, B.Tabti, M.Nemamcha,L.Dascalescu“Experimental Modelling of the electric potential decay at the surface of polypropylene” *9<sup>ème</sup> conférence de la Société Française d’Electrostatique, 27-29 août 2014, Toulouse, France.*

[28] H. Mellouki , L. Herous ; K. Rouagdia and M. Nemamcha « Corona Charging and Charge Decay on Polyethylene Terephthalate Films (PET)” 10eme conferece National sur la haute tension CNHT Alger 26 mai 2016.

[29] C. Guillermin «Vieillissement électrique et thermique d'un composite résine époxyde-silice : étude des charges d'espace et de la conduction » Thèse de doctorat 2004.

[30] G. Teyssedre et C. Lacabane. « Caractérisation des polymères par analyse thermique » Technique de l’ingénieur, traité analyse et caractérisation PE 3770. pp.1-7, 2004.

[31] L.B. Loeb « Electrical coronas » Berkeley and Los Angles: vinteny of California Prem, 1965.

[32] Gu XU and C. Zaluski. « Poly(ethylene terephthalate), dielectric properties » The polymeric materials CRC press, Inc, pp.1-6, 1996

[33] M. Ieda « electrical conduction and carrier traps in polymeric materials » Proc. ICS 83 Ch 1836 G-EI, Toulouse, 1983.

[34] T. Temga « Mouvement et piégeage des charges électriques dans un matériau non-conducteur anisotrope : application au rutile  $TiO_2$  » Thèse doctorat, Ecole centrale de Lyon, 2004.

