

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

*Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
Faculté de Génie Electrique et d'Informatique*

Département d'Electrotechnique

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Electrotechnique

Présentée par

MOUDOUD Mustapha

Thème :

ETUDE DE LA CONDUCTION ELECTRIQUE DANS LES POLYMERES ISOLANTS

Devant la commission d'examen composée de

S. HADDAD	Professeur	UMMTO	Président
O. LAMROUS	Professeur	UMMTO	Rapporteur
M. MEGHERBI	Professeur	UMMTO	Co-Rapporteur
A. BOUBAKEUR	Professeur	ENP Alger	Examineur
A. MEKHALDI	Professeur	ENP Alger	Examineur
Y. ZEBBOUDJ	Professeur	UAM Bejaia	Examineur
M.A. HANDALA	Maître de conférences	UMMTO	Invité

Soutenue le : 21 / 12 / 2010

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire LATAGE sous la direction de Messieurs LAMROUS Omar et MEGHERBI Mohammed, professeurs à l' UMMTO.

Mes remerciements s'adressent en premier lieu à Monsieur LAMROUS Omar pour son investissement et sa disponibilité pour ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur MEGHERBI Mohammed pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et pour ses conseils bienveillants.

Je remercie sincèrement Monsieur HADDAD Salah, professeur à l'UMMTO, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs BOUBAKEUR Ahmed, professeur à l'ENP d'Alger, MEKHALDI Abdelouaheb, professeur à l'ENP d'Alger, ZEBBOUDJ Youcef, professeur à l'université de Bejaia et HANDALA Mohand Amokrane, maître de conférences à l'UMMTO pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Jean Pascal Combronne et tous les membres de l'équipe MDCE du laboratoire LAPLACE de Toulouse pour m'avoir accueilli et permis de faire des expériences et me documenté. Je les remercie aussi pour toutes les orientations, les conseils et les explications qui m'ont prodigués durant mes stages.

Je tiens également à remercier Mr TAZKRIT, Mr HELLOUANE, Mr S. HOCINE et Mme RABIA du laboratoire LCAGC, Mr AMIROUCHE responsable du MEB, Mrs OUKACHA, RABAHALLAH, OSMANI, MEKIOUS, BENAMROUCHE du département d'électrotechnique et tous ceux qui ont, de près ou de loin, contribué à ce travail.

Je remercie également mon oncle Said, Karim, Aziz Si Mohammed et Souhil pour leur contribution à l'acquisition de plaques de polymères et de la documentation.

Je ne saurais oublier de remercier ma belle famille pour leur précieuse aide dans la garde et la prise en charge de mes enfants durant plusieurs années et me permettre ainsi de me consacrer à mon travail.

*Je dédie ce travail à
ma femme et mes enfants
pour avoir supporté toutes mes
angoisses et mon stress*

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I : Généralités sur les polymères et présentation des polymères étudiés	
I. Généralités sur les polymères	03
I.1. Différentes structures d'un matériau solide	03
I.1.1. Structure cristalline	03
I.1.2. Structure amorphe	03
I.1.3. Structure semi- cristalline	04
I.2. Définition et structure d'un polymère	04
I.3. Différents niveaux structuraux	05
I.4. Polymérisation	07
I.5. Classement des polymères	08
I.6. Cristallinité des polymères	12
I.7. Les additifs	13
II. Présentation des polymères étudiés	14
II.1. Le PMMA	14
II.2. Le polystyrène (PS)	16
II.3. Styène acrylonitrile (SAN)	17
II.4. Le Polypropylène (PP)	18
III. Conclusion	20
Chapitre II : Comportement des polymères isolants solides sous champ électrique	
I. Notions de bandes d'énergie et définition d'isolants parfait et réel	22
I.1. Rappel sur la théorie des bandes d'énergie	22
I.2. Isolant parfait et isolant réel	23
II. Définitions des différents courants	25
II.1. Définitions	25
II.2. Courant transitoire et courant permanent	26
II.3. Courant de dépolarisation réversible	29
II.4. Courant de dépolarisation non réversible (anormal)	29

III. Identification des différents mécanismes de conduction électrique	32
III.1. Conduction ionique	32
III.2. Conduction électronique	33
III.2.1. Mécanismes contrôlés par l'interface conducteur-isolant	34
III.2.2. Mécanismes contrôlés par le volume	37
IV. Influence de la température et du champ électrique sur la conduction électrique	50
V. Conclusion	50

Chapitre III : Moyens et dispositifs expérimentaux

I. Mesure des courants et de la résistivité volumique	51
I.1. Dispositif expérimental	51
I.2. Mesure des courants de charge et de décharge	51
I.3. Mesure de la résistivité volumique	51
II. Vieillessement thermique	52
III. Vieillessement électrique	53
IV. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	55
IV.1. Domaines Infrarouge (IR)	55
IV.2. Principe de la méthode d'analyse par Infrarouge	55
IV.3. Principaux modes de vibrations des groupes moléculaires	57
IV.4. Principe de fonctionnement du spectromètre à transformée de Fourier	57
IV.5. Tableau des absorptions caractéristiques des groupements fonctionnels	58
IV.6. Préparation des films pour l'analyse à l'IR	60
V. Microscopie électronique à balayage (MEB)	61
V.1. Constitution d'un microscope électronique à balayage (MEB)	61
V.2. Principe de fonctionnement	61
V.3. Principales émissions électroniques et électromagnétique intervenant dans le MEB	62
V.4. Appareil utilisé	64
VI. Préparation des échantillons	64
VII. Conclusion	66

Chapitre IV : Etude de la conduction électrique dans les polymères isolants

I.	Courant de polarisation dans les polymères isolants	68
	I.1. Evolution temporelle des courants de charge	68
	I.2. Equations des courants d'absorption	70
II.	Courants de décharge	75
	II.1. Evolution temporelle des courants de décharge	76
	II.2. Equations des courants de décharge	79
III.	Analyse à l'EDX	85
IV.	F T-IR spectroscopie	86
V.	Discussion	92

Chapitre V : Etude expérimentale du vieillissement thermique des polymères : analyse comparative

I.	Influence du vieillissement thermique sur la conductivité électrique	93
	II.1. Influence du vieillissement thermique sur les courants de charge et des résistivités volumiques	93
	II.1.1. Influence du vieillissement thermique sur la conduction du PMMA	93
	II.1.2. Influence du vieillissement thermique sur la conduction du SAN	94
	II.1.3. Influence du vieillissement thermique sur la conduction du PP	96
	II.1.4. Influence du vieillissement thermique sur la conduction du PS	97
	II.2. Influence du vieillissement thermique sur les courants de décharge	99
	II.2.1. Influence du vieillissement thermique sur les courants de décharge du PMMA.....	99
	II.2.2. Influence du vieillissement thermique sur les courants de décharge du SAN..	99
	II.2.3. Influence du vieillissement thermique sur les courants de décharge du PP.....	100
	II.2.4. Influence du vieillissement thermique sur les courants de décharge du PS...	101
II.	Influence du repos sur les effets du vieillissement thermique	102
	II.1. Influence du repos sur la conductivité électrique du PMMA	102
	II.2. Influence du repos sur la conductivité électrique du SAN	104
	II.3. Influence du repos sur la conductivité électrique du PP	106
	II.4. Influence du repos sur la conductivité électrique du PS	108

III. Analyse à l'infrarouge - transformée de Fourier (FT - IR)	110
III.1. Spectre du PMMA	110
III.2. Spectre du SAN	112
III.3. Spectre du PS	113
III.4. Spectre du PP	115
IV. Analyse à l'EDX	116
V. Analyse au MEB	117
VI. Discussion	121

Chapitre VI : Influence du vieillissement électrique sur la conduction électrique des polymères

I. Influence du vieillissement électrique sur la conductivité électrique	126
I.1. Influence du vieillissement électrique sur la conductivité électrique	126
I.1.1. Influence du vieillissement électrique sur la conduction du PMMA	126
I.1.2. Influence du vieillissement électrique sur la conduction du SAN	127
I.1.3. Influence du vieillissement électrique sur la conduction du PP	129
I.1.4. Influence du vieillissement électrique sur la conduction du PS	130
I.1.5. Observations visuelles des dégradations causées par le vieillissement électrique	132
I.2. Influence du vieillissement électrique sur les courants de décharge	133
I.2.1. Influence du vieillissement électrique sur les courants de décharge du PMMA.....	133
I.2.2. Influence du vieillissement thermique sur les courants de décharge du SAN....	133
I.2.3. Influence du vieillissement thermique sur les courants de décharge du PP.....	134
I.2.4. Influence du vieillissement thermique sur les courants de décharge du PS.....	135
II. Influence du repos sur les effets du vieillissement électrique	136
II.1.1. Influence du repos sur la conductivité électrique du PMMA	136
II.1.2. Influence du repos sur la conductivité électrique du SAN	138
II.1.3. Influence du repos sur la conductivité électrique du PP	140
II.1.4. Influence du repos sur la conductivité électrique du PS	142
III. Analyse à l'infrarouge - transformée de Fourier (FT - IR)	144
VI.1. Spectre du PMMA	146
VI.2. Spectre du SAN	147
VI.3. Spectre du PS	148
VI.4. Spectre du PP	150

IV. Analyse à l'EDX	152
V. Analyse au MEB	153
VI. Discussion	156
Conclusion et perspectives	164
Bibliographie	166

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis leur découverte au début du siècle dernier, les isolants organiques solides ou polymères n'ont cessé d'évoluer. Ces matériaux peu onéreux et facilement recyclables [1] sont utilisés dans plusieurs domaines qui s'étendent de la microélectronique à l'industrie aéronautique et spatiale en passant par la médecine. Vu leurs excellentes propriétés isolantes, leur grande résistance aux attaques chimiques et leurs bonnes caractéristiques mécaniques [2 - 7], le domaine du génie électrique leur accorde actuellement de plus en plus d'investigation. En effet, la plupart des technologies dépendantes de l'énergie électrique sont soumises à des contraintes de vieillissement qui conditionnent la fiabilité des systèmes électriques. La compréhension des processus physiques de dégradation sous champs électrique et contrainte thermique constitue le principal intérêt de notre travail.

Malgré les nombreux avantages qu'offre l'utilisation de matériaux organiques solides dans l'isolation électrique, l'expérience montre que pour diverse raisons, ces isolants présentent au cours du temps des défaillances qui constituent un obstacle pour leur utilisation dans les systèmes électriques. Il est bien connu qu'il existe un lien étroit entre la structure des isolants polymères et leurs propriétés. Par conséquent, une étude à l'échelle moléculaire du processus de vieillissement de ces matériaux prenant en considération les phénomènes de modification de structure, de rupture de chaînes, d'oxydation et de diffusion s'avère nécessaire [8 - 11]. Dans ce cas, la mesure de leur conductivité électrique au cours du temps est un paramètre indicateur pertinent du vieillissement. Les enjeux sont importants et le travail présenté dans ce manuscrit se veut être une contribution à la compréhension des phénomènes se rapportant à leur dégradation sous champ électrique et contrainte thermique.

Généralement, les matériaux isolants soumis à une contrainte thermique ou électrique vieillissent lentement. Etudier le vieillissement sous conditions normales de service nécessite plusieurs années [12]. Ainsi, pour pouvoir analyser ce comportement au laboratoire, on accélère son vieillissement. Les paramètres expérimentaux sont choisis en fonction des conditions de service sous lesquelles l'isolant sera exposé. En effet, l'expérimentation doit être la plus représentative possible du cas réel [10 - 14] et pour éviter la dispersion des résultats, il est impératif de procéder à plusieurs séries de mesures.

Dans ce contexte, le présent travail traite de l'influence des vieillissements thermique et électrique sur la conduction électrique dans le polyméthyl méthacrylate (PMMA), le styrène-acrylonitrile (SAN), le polystyrène (PS) et le polypropylène (PP). Il consiste en la mesure du courant de conduction dans les échantillons vierges d'une part, et dans les échantillons vieillis thermiquement pendant plusieurs jours (3 à 37 jours) sous une température de 90°C et dans les échantillons vieillis électriquement durant plusieurs périodes (1 heure à 8 heures) sous une tension alternative de 10 kV_{eff} d'autre part. Il est aussi question de vérifier la réversibilité des dégradations dues aux vieillissements thermique et électrique en observant l'évolution des courants de charge et de la résistivité en fonction du temps de repos.

Après l'application d'une tension continue à un polymère isolant le courant de charge (absorption) chute brutalement puis continue de décroître lentement jusqu'à atteindre un courant stable (courant de conduction). Ce phénomène de décroissance est observé pour tout polymère isolant quelque soit le niveau du champ appliqué (faible ou fort) [3]. Les mécanismes responsables du phénomène de décroissance du courant de charge sont l'orientation dipolaire, la conduction ionique et la conduction électronique.

Après suppression du champ extérieur et court-circuitage des électrodes, il apparaît un courant de décharge (résorption) dont le sens est opposé à celui du courant de charge [15, 16].

Les courants de charge et de décharge obéissent à la loi Curie-von Schweidler $i(t)=A(T)t^{-n}$ où i est le courant, $A(T)$ un facteur dépendant de la température, t le temps après l'application ou la suppression de la tension et n une constante comprise entre 0 et 2 [17, 18]. Souvent, sous des champs électriques faibles et à des températures basses, le courant de décharge est l'image du courant de charge diminué du courant de conduction. Par contre, sous des champs électriques forts et à des températures élevées, les courants de charge et de décharge sont dissymétriques [19, 20, 21]. Il n'est pas rare de voir le courant de décharge changer de polarité et suivre le sens du courant de charge après un certain temps et présenter un maximum dans la polarité du courant de charge. Ce courant positif est appelé " courant anormal de décharge". L'apparition de ce dernier a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [15, 16, 22, 23, 24]. Dans le présent travail, l'étude de la conduction électrique dans quatre polymères sus cités est menée sous un champ électrique faible et à température ambiante. L'étude consiste alors à suivre l'évolution temporelle du courant de charge, à déterminer approximativement la frontière entre le courant transitoire et le courant de conduction et à établir l'équation théorique correspondant à la loi Curie- von Schweidler.

Dans le but d'obtenir l'interprétation la plus plausible, c'est-à-dire scientifiquement acceptable, nous avons été amenés à soumettre nos divers échantillons aux analyses physico-chimiques. En effet, l'absence de symétrie entre les courants de charge et de décharge et l'apparition du courant anormal de décharge peuvent trouver leurs origines dans la présence d'impuretés et les modifications structurales du polymère. Pour appréhender les possibles altérations (rupture de chaînes, formation de radicaux) conséquence du vieillissement nos échantillons sont analysés à la FT-IR (Infrarouge à transformée de Fourier), à l'EDX (dispersive energy X-Ray) et au MEB (microscope électronique à balayage).

L'exposé des travaux réalisés est établi comme suit :

Le premier chapitre est consacré à un rappel des aspects fondamentaux des polymères et à la présentation des matériaux isolants qui ont fait l'objet de ce travail : le polyméthyl méthacrylate (PMMA), le styrène-acrylonitrite (SAN), le polystyrène (PS) et le polypropylène (PP).

Le deuxième chapitre a pour objectif la description des mécanismes de conduction électrique dans les isolants solides.

Les moyens et les montages expérimentaux utilisés dans le cadre de ce travail sont présentés dans le troisième chapitre.

Les trois derniers chapitres sont consacrés aux résultats expérimentaux et aux discussions. Le quatrième chapitre sera dédié à l'étude de la conduction électrique de nos échantillons. Enfin, l'influence des vieillissements thermique et électrique fait, respectivement, l'objet du cinquième et du sixième chapitre.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui résume les points forts de cette étude ainsi que les perspectives ouvertes par ce travail.

Chapitre /

Généralités sur les polymères et
présentation des polymères étudiés

Chapitre I

Généralités sur les polymères et présentation des polymères étudiés

Le premier polymère entièrement synthétique, la Bakélite, a été synthétisé la première fois en 1909 par L. Baekeland. Il faut attendre 1922 pour que H. Staudinger découvre que les polymères étaient des macromolécules composées d'unités monomériques liées entre elles par des liaisons covalentes. Il existe également des polymères naturels comme l'ambre, l'ADN et les protéines [25].

Le développement industriel de la science macromoléculaire a été accéléré par la seconde guerre mondiale et a connu une très forte évolution depuis les années 60. Il existe actuellement plusieurs centaines de polymères différents et leur domaine d'application s'étend de la microélectronique à la médecine en passant par l'industrie aéronautique et spatiale [26, 27].

L'objectif de ce chapitre est de donner des généralités sur les polymères et également de présenter les matériaux polymères faisant l'objet de ce mémoire à savoir le Poly méthacrylate de méthyle (PMMA), le Styrène acrylonitrile (SAN), le Polystyrène (PS) et le Polypropylène (PP).

I. Généralités sur les polymères

I.1. Différentes structures d'un matériau solide

L'arrangement des atomes dans les solides peut prendre un caractère ordonné ou désordonné et conduire à plusieurs types de structures :

I.1.1. Structure cristalline

La structure cristalline est caractérisée par une distribution périodique régulière de particules constituant le matériau (ordre à longue distance, réseau cristallin).

L'ensemble des matériaux métalliques et un grand nombre de céramiques ont une structure cristalline [28, 29].

I.1.2. Structure amorphe

La structure amorphe est une structure dense et peu ordonnée. Elle est de type pelote statique dans laquelle on ne distingue aucun ordre à grande échelle. Cette structure est

rencontrée dans certaines céramiques ainsi que dans de nombreux polymères organiques tels que le polyméthyl méthacrylate (PMMA), le styrène acrylonitrile (SAN) et le polystyrène (PS).

I.1.3. Structure semi- cristalline

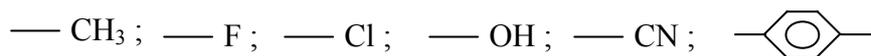
Cette structure est une structure complexe caractérisée par la coexistence de phases amorphes et cristallines en proportion variable (présence de cristallinité). Cette structure est rencontrée dans de nombreux polymères organiques tels que le Polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE).

I.2. Définition et structure d'un polymère

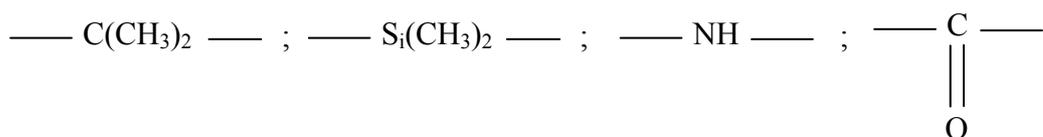
Un polymère est un matériau organique (plastique ou caoutchouc) à structure macromoléculaire. La macromolécule ou polymère est formée d'un enchaînement covalent de motifs structuraux simples, identiques, appelés monomères [30, 31, 32, 33]. Le nombre de monomères formant le polymère représente le degré de polymérisation peut atteindre plusieurs centaines de milliers [34]. La dimension d'un monomère est de l'ordre de 0.2 à 1 nm alors que celle du polymère peut atteindre quelques milliers de nm [33]. La masse molaire du polymère est supérieure à 10 000 g. mol⁻¹ [31].

Les polymères sont, dans l'ensemble, peu dense, compte tenu de leur origine organique et par la suite d'éléments constitutifs légers (carbone, oxygène, hydrogène etc...). La liaison de base du polymère est la liaison covalente des carbones qui est très forte (100 à 450 kJ/mol). Par conséquent, les polymères possèdent une élasticité élevée dans les sens de la chaîne macromoléculaire [31]. Il est à noter que les polymères industriels sont réalisés à partir d'un nombre relativement restreint de groupements élémentaires dont les principaux sont [35] :

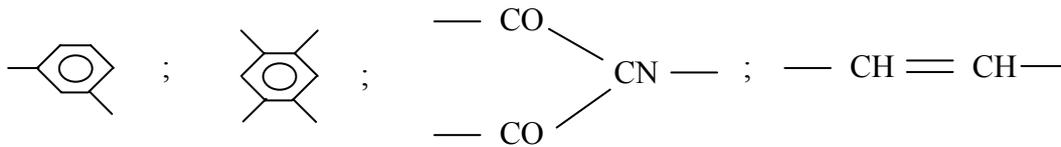
a- Groupements fonctionnels :



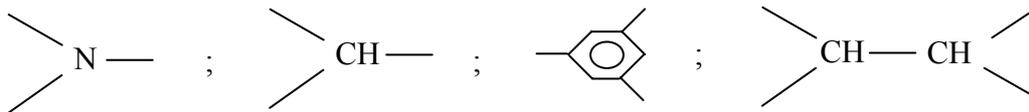
b- Rotules :



c- Plaques rigides :



d- Jonctions tridimensionnelles:



I.3. Différents niveaux structuraux

Les polymères sont formés de très grosses molécules (jusqu'à des centaines de milliers d'atomes) se présentant sous forme de chaînes reliées entre elles par des liaisons de faible intensité. Ces chaînes se forment par polymérisation c'est-à-dire par adjonction de petites unités (monomères) les unes aux autres. Si au moins deux types de monomère sont chimiquement différents, le polymère est appelé copolymère. Les monomères peuvent être disposés en blocs ou au hasard (copolymère statique). Pour le premier type, le copolymère présente les qualités des deux monomères et pour le second il perd sa régularité et sa capacité à se cristalliser.

Les monomères peuvent présenter des structures variées allant de la forme linéaire la plus simple à une configuration ramifiée sous différentes formes (peigne, dendrite, étoile ou réseau) [31, 35]. Si les macromolécules s'enchaînent dans les trois directions de l'espace, le copolymère est dit réticulé. La figure I.1 illustre les différentes structures des polymères.

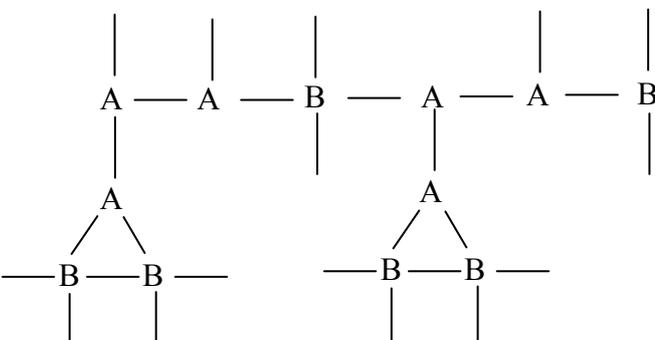
Pour un polymère dissymétrique, les chaînes latérales peuvent se répartir de différentes manières autour de l'axe de la chaîne carbonée principale comme le montre la figure I.2. Deux types d'enchaînement réguliers peuvent apparaître. Les séquences isotactiques, où le groupement latéral est toujours du même côté, les séquences syndiotactiques, où le groupement latéral est alternativement situé d'un côté puis de l'autre de la chaîne, et enfin les séquences atactiques des groupements latéraux. Ces distinctions sont importantes car la tacticité influence les propriétés du matériau [32, 36]. Deux exemples peuvent être cités:

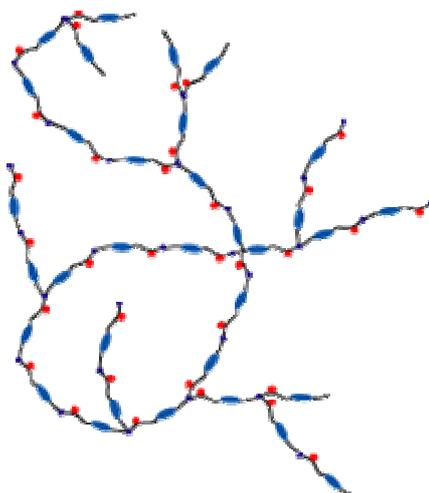
- les molécules isotactiques portent des dipôles et peuvent être actives électriquement (effet piézo-électrique) ce qui n'est pas le cas des autres molécules [32] ;
- la charge d'espace, qui est un paramètre important pour la détermination des propriétés d'un matériau et de son vieillissement, dépend des configurations terminales locales des séquences isotactiques et syndiotactiques [36].

a- — A — A — A — A — Homopolymère linéaire

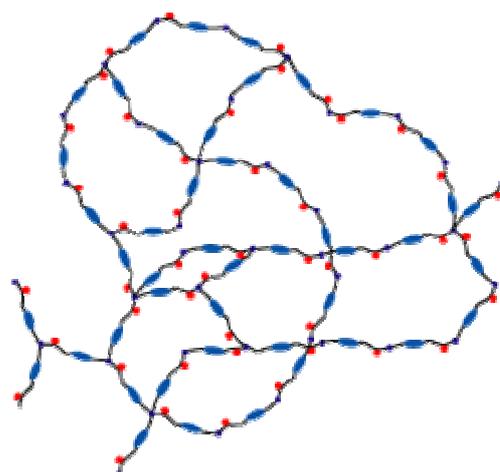
b- — A — B — A — B — A Copolymère linéaire

c- — A — A — C — A — A
 |
 A
 |
 A Polymère ramifié

d-  Polymère réticulé



Polymère ramifié



Polymère réticulé

Figure I.1. Différentes structures des polymères

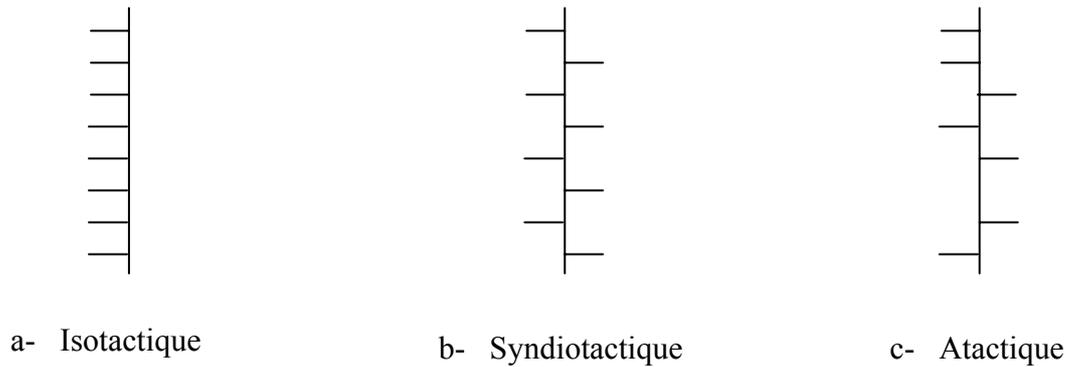


Figure I.2. Différentes séquences des chaînes latérales autour de l'axe de la chaîne carbonée principale [31, 32, 37].

Enfin, les polymères présentent différentes conformations. Considérons l'enchaînement de trois liaisons AB, BC et CD où A, B, C et D représentent les points de ces liaisons. La rotation de AB et CD par rapport à la liaison fixe DC donne lieu à trois configurations stables dont deux "cis" et une "trans" comme le montre la figure I.3. Ces conformations sont importantes puisqu'elles vont régir la régularité de la structure de la chaîne polymère. En effet, une chaîne polymère entièrement trans aura un caractère rectiligne et une chaîne contenant les deux types de conformations est perturbée. Cependant, à l'échelle macroscopique, la conformation n'a pas d'effet car les chaînes sont suffisamment longues pour avoir l'aspect de pelotes.

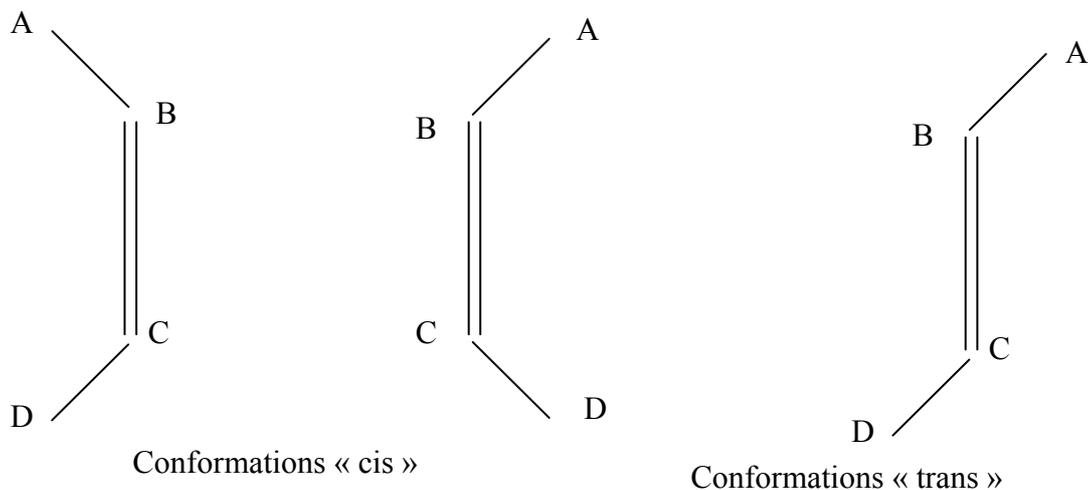


Figure I.3. Conformations cis et trans des chaînes moléculaires insaturées [31].

I.4. Polymérisation

La synthèse d'un polymère peut se faire de différentes manières : polymérisation anionique, cathodique, radicalaire et en émulsion. La polymérisation nécessite souvent la présence d'agents amorceurs de réaction et / ou de catalyseurs pour l'augmentation de la vitesse de polymérisation.

Les polymères "purs" sont fragiles et sensibles à beaucoup d'agents extérieurs tels que la chaleur, la lumière, l'humidité ...etc. pour y remédier, les fabricants ajoutent diverses substances qui modifient et renforcent leurs propriétés. Les substances utilisées sont :

- a. les antioxydants pour prévenir la dégradation du polymère par oxydation en fixant la majeure partie de l'oxygène [38] ;
- b. les agents de réticulation pour avoir une meilleure stabilité mécanique et thermique en formant des ponts intermoléculaires. L'agent de réticulation le plus usuel est un agent organique : le peroxyde de dicumyl (DCP) dont la molécule est représenté par la figure I.4 [38] :

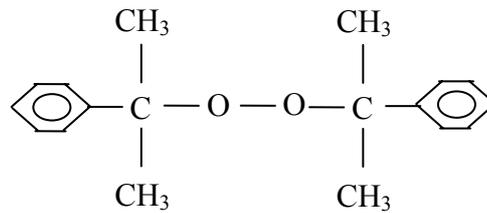


Figure I.4. Molécule de DCP

- c. les adjuvants tels que les plastifiants et les colorants pour améliorer une caractéristique donnée.

Toutes ces substances peuvent réagir avec d'autres molécules, et leurs traces ou les produits de leurs dégradations se retrouvent dans la matrice solide.

Des impuretés sont également présentes dans le polymère provoquant un désordre appelé désordre chimique car il est essentiellement dû à des résidus liés à la synthèse du polymère. Ces impuretés jouent un rôle important dans le transport de charge dans le matériau [30].

I.5. Classement des polymères

Les polymères sont souvent classés suivant leurs propriétés thermomécaniques. On distingue :

- a. **Les thermoplastiques** : les polymères thermoplastiques sont des polymères linéaires sans pont d'une molécule à l'autre, et c'est pour cette raison qu'ils se ramollissent au chauffage et leur mise en œuvre est facile.
Les principaux thermoplastiques sont donnés par le tableau I.1.
- b. **Les thermodurcissables** : Ils sont fabriqués en mélangeant deux constituants (une résine et un durcissant), qui réagissent et durcissent, tantôt à chaud, tantôt à température ambiante. Le polymère obtenu comprend de nombreuses liaisons covalentes de chaînes à chaînes. Sous l'action de la chaleur, la structure du polymère se ramollit mais ne fond pas.

Les thermodurcissables types comprennent les résines époxydiques, les polyesters et les plastiques formaldéhydes (voir tableau. I.2) [32].

Thermoplastique	Composition	Usage
Polyéthylène (PE)	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array} \right)_n$ Partiellement cristallisé	Tubes, films minces, bouteilles, tasses, isolation électrique, emballage.
Polypropylène (PP)	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$ Partiellement cristallisé	Les mêmes applications que le PE, mais plus léger, plus rigide, plus résistant à la lumière.
Polytétrafluoréthylène (PTFE)	$\left(\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{F} \end{array} \right)_n$ Partiellement cristallisé	Téflon. Bon polymère pour la tenue à haute température, avec un coefficient de frottement et une adhésion très faibles.
Polystyrène (PS)	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_3 \end{array} \right)_n$ Amorphe	Objets moulés bon marché. Durci au butadène pour faire du polystère choc. Expandé au CO ₂ pour fabriquer les emballages courants.
Polychlorure de vinyle (PVC)	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right)_n$ Amorphe	Emploi dans l'architecture. Disques noirs. Rendu souple pour la fabrication du simili-cuir, de tuyaux, de vêtements.
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	$\left(\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C}- & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{COOCH}_3 \end{array} \right)_n$ Amorphe	Perspex, lucite. Feuilles transparentes, moulages. Hublots d'avion, pare-brise feuilletés.
Nylon 66	$\left(-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}- \right)_n$ Amorphe	Textiles, moulage

Tableau I.1. Les thermoplastiques- types [32]

- c. **Les élastomères** : Les élastomères sont des polymères linéaires avec juste quelques ponts (1 % monomères). Ces ponts fournissent au matériau une "mémoire" de sa forme initiale, qu'il retrouve après décharge (déformable d'une manière réversible). La structure des polymères élastomères est donnée par la figure I.6 et les principaux élastomères sont présentés dans le tableau I.3.

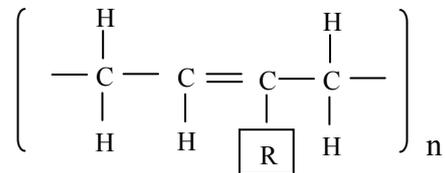


Figure I.6. Structure d'un élastomère

Remarque : le radical R est soit H, CH₃ ou Cl

Thermodurcissable	Composition	Usage
Polyépoxyde (EP)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 & & \text{OH} \\ & & \\ -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$ <p style="text-align: center;">Amorphe</p>	Composite à fibre de verre, adhésifs couteux.
Polyster (UP)	$\left(\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} & & \text{CH}_2\text{OH} \\ & & & & \\ -\text{C}- & (\text{CH}_2)_m & -\text{C}- & \text{O}- & \text{C}- \\ & & & & \\ & & & & \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right)_n$ <p style="text-align: center;">Amorphe</p>	Composite à fibre de verre ; feuilletés. Meilleurs marché que les époxydes.
Phénol-formaldéhyde	$\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{C}_6\text{H}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)_n$ <p style="text-align: center;">Amorphe</p>	Bakélite, tufinol, formica. Plutôt cassant.

Tableau I.2. Les résines thermodurcissables types [32]

- d. **Les polymères naturels** : Les principaux polymères naturels utilisés sont :

- le polyisoprène (caoutchouc) ;
- la cellulose et la lignine constituants principaux du bois et de la paille ;
- les protéines de la laine et la soie.

Le tableau I.4 dresse la liste des principaux polymères naturels.

Elastomère	Composition	Usage
Poysoprène	$\left(\begin{array}{cccc} & \text{H} & & \text{H} \\ & & & \\ - & \text{C} & - & \text{C} = & \text{C} & - & \text{C} & - \\ & & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & \text{CH}_3 & & \text{H} \end{array} \right)_n$ <p>Amorphe, sauf aux grandes déformations</p>	Caoutchouc naturel.
Polybutadiène	$\left(\begin{array}{cccc} & \text{H} & & \text{H} \\ & & & \\ - & \text{C} & - & \text{C} = & \text{C} & - & \text{C} & - \\ & & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & \text{H} & & \text{H} \end{array} \right)_n$ <p>Amorphe, sauf aux grandes déformations</p>	Caoutchouc artificiel, pneumatiques.
Polychloroprène	$\left(\begin{array}{cccc} & \text{H} & & \text{H} \\ & & & \\ - & \text{C} & - & \text{C} = & \text{C} & - & \text{C} & - \\ & & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & \text{Cl} & & \text{H} \end{array} \right)_n$ <p>Amorphe, sauf aux grandes déformations</p>	Néoprène. Caoutchouc résistant au pétrole, utilisé pour des joints d'étanchéité.

Tableau I.3. Les élastomères (caoutchouc)- types [32]

Polymère	Composition	Usage
Cellulose	$\left(- \text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6 - \right)_n$ <p>Cristallisé</p>	Base de toute la vie végétale, en tant que constituant principal des parois cellulaires.
Lignine	Amorphe	L'autre grand constituant des parois cellulaires de tous les végétaux.
Protéine	$\left(\begin{array}{ccc} & \boxed{\text{R}} & \\ & & \\ - & \text{NH} - & \text{C} - & \text{C} \\ & & & \\ & & \text{H} & \text{O} \end{array} \right)_n$ <p>R est un radical partiellement cristallisé</p>	Gélatine, laine, soie.

Tableau I.4. Les polymères naturels [32]

I.6. Cristallinité des polymères

La cristallinité qualifie le caractère ordonné à longue distance de molécules ou d'atomes. La présence inévitable des irrégularités, telles que les ramifications, empêche le polymère de se cristalliser complètement. Il est alors dit semi-cristallin. Un polymère semi-cristallin comprend deux phases, une cristalline, très ordonnée, et une amorphe sans aucun arrangement.

Les impuretés chimiques altèrent aussi la structure physique du polymère en distordant la maille cristallographique. Ces distorsions de structure physique entraînent un désordre dans la matrice polymère solide appelée désordre physique ou conformationnel [30].

Le taux de cristallinité des polymères dépend de la régularité structurale, de la structure du monomère, de la présence éventuelle d'agents nucléants et des conditions de mise en œuvre [39]. Le taux de cristallinité est un facteur important de vieillissement pour plusieurs raisons :

- Les zones cristallines peuvent être considérées comme imperméables aux réactifs et aux attaques chimiques (y compris l'oxydation) contrairement aux zones amorphes ;
- les adjuvants, les impuretés et les irrégularités sont exclues des zones cristallines et se concentrent dans les zones amorphes. Les zones amorphes sont sensibilisées par les impuretés et les irrégularités structurales. Mais, en revanche, elles bénéficient de la totalité des stabilisants ;
- replis des chaînes: la structure peut être schématisée par la figure I.7. Dans les replis de chaînes, les liaisons sont tendues, les angles de valence sont déformés, le polymère est totalement plus réactif vis-à-vis des agents chimiques. L'interface cristallin-amorphe constitue une zone particulièrement sensible au vieillissement ;

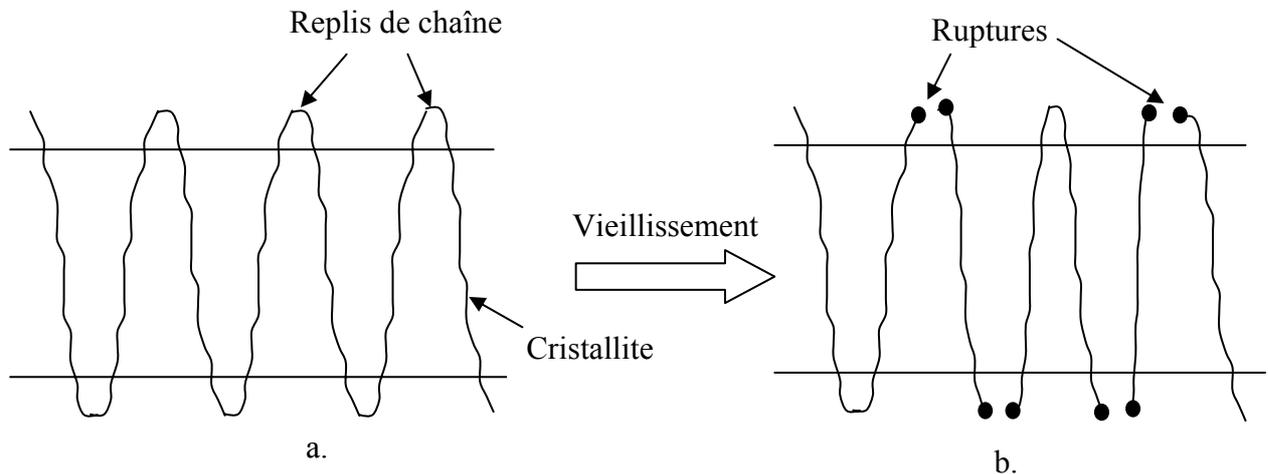


Fig.I.7. Replis de chaînes [39]

- Processus de rupture : la déformation d'un polymère semi-cristallin pourrait être schématisée par la figure I.8. Une traction entraîne la rupture des molécules liens. Plus le polymère est amorphe, plus il contient de molécules liens et par conséquent plus son aptitude à la déformation est élevée.

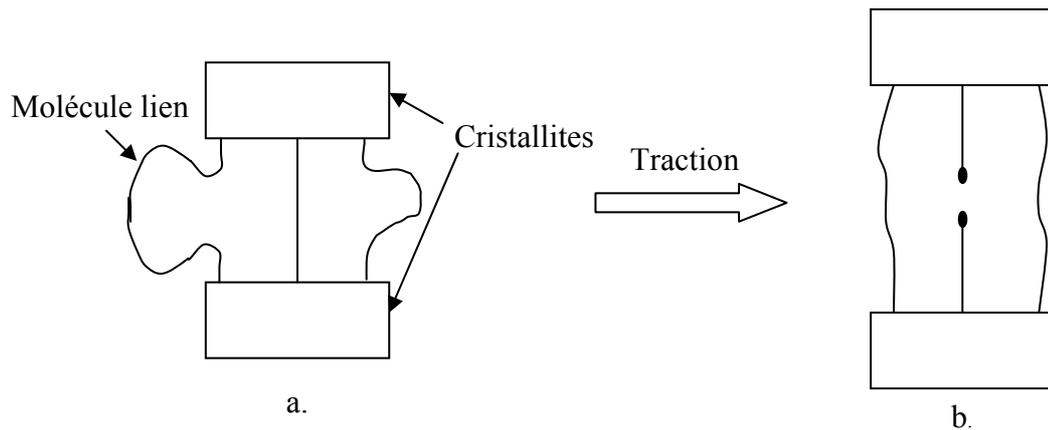


Figure I.8. Processus de rupture [39]

I.7. Les additifs

Les polymères « purs » sont fragiles, et peuvent subir, sous l'action de diverses sources (chaleur, humidité, lumière ...) des dégradations qui se traduisent par une modification de leur structure chimique, et entraînent une altération des propriétés physiques. Ils ne peuvent donc pas être utilisés tels quels. Lors de leur élaboration, les fabricants ajoutent diverses substances dites additifs ou adjuvants pour modifier et renforcer leurs propriétés. Les principales substances utilisées sont:

- **les anti-oxydants** : ils permettent aux polymères de ne pas réagir en présence de l'oxygène de l'air et par conséquent retarder l'oxydation au cours de la transformation et de l'utilisation ;
- **agents de réticulation** : ils forment des ponts intermoléculaires en se liant aux chaînes du polymère. Ils permettent ainsi la formation d'un réseau macromoléculaire, qui confère au matériau une meilleure stabilité mécanique et thermique ;
- **les plastifiants** : ils détruisent partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique pour avoir un matériau souple et flexible ;
- **autres additifs** : d'autres additifs tels que les colorants, les agents nucléants, les antichocs etc... peuvent être ajoutés, en fonction des propriétés recherchées.

Tous ces additifs peuvent réagissent avec d'autres molécules. Des traces de ces substances ou des produits de leurs dégradations se retrouvent alors dans la matrice du polymère solide.

Les impuretés présentes dans la matrice du polymère solide entraînent un désordre purement chimique, car elles sont dues essentiellement à des résidus de synthèse. Ces impuretés jouent un rôle important dans le processus de vieillissement [30, 34]. Nous évoquerons, dans la partie pratique, le rôle des impuretés dans la conduction électrique et dans le processus du vieillissement thermique et du vieillissement électrique des polymères.

II. Présentation des polymères étudiés

Nous avons mené notre étude sur quatre polymères qui sont le poly méthyle-méthacrylate (PMMA), le styrène acrylonitrile (SAN), le polystyrène (PS) et le polypropylène (PP). Ces polymères sont largement utilisés dans l'industrie du génie électrique en tant qu'isolant grâce à leurs excellentes caractéristiques diélectriques et mécaniques ainsi qu'à la facilité de leurs recyclages. Les principales applications de ces polymères sont données par le tableau I.5.

Notre choix pour ces quatre polymères est dicté par le fait que peu d'informations sont disponibles concernant leurs comportements sous contrainte thermique ou électrique. Ces polymères sont des thermoplastiques ayant des caractéristiques thermomécaniques différentes. En effet, le PMMA et le SAN sont des polymères amorphes et polaires. En revanche, le PP et le PS sont des polymères non polaires dont le premier est semi-cristallin et le second amorphe.

Polymère	Applications
PMMA	<ul style="list-style-type: none"> - Fibres optiques - Panneaux solaires - Appareillage électrique et électronique - Nano composites
SAN	<ul style="list-style-type: none"> - Appareillage électrique et électronique
PS	<ul style="list-style-type: none"> - Condensateurs de puissance et pour filtres
PP	<ul style="list-style-type: none"> - Condensateurs de puissance - Câbles de transport en continu

Tableau I.5. Principales applications des polymères choisis.

II.1. Le PMMA

II.1.1. Synthèse

Le PMMA est un thermoplastique linéaire amorphe dont le monomère est le méthacrylate de méthyle (MMA) [32]. Il est essentiellement produit par polymérisation radicalaire du méthyle comme le montre la figure I.9.

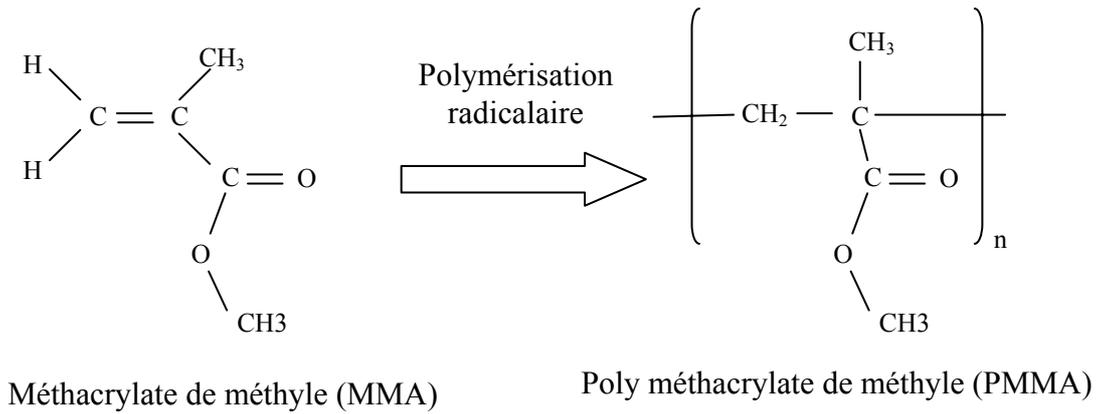


Figure I.9. Synthèse du PMMA

Le PMMA comprend un groupe ester (COOCH_3) et un groupe méthyle (CH_3). La présence du groupement ester rend le polymère très polaire et son dipôle est la chaîne latérale flexible comme le montre la figure I.10.

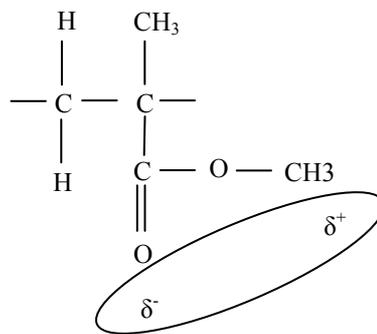


Figure I.10. Le dipôle du PMMA

II.1.2. Caractéristiques du PMMA

La température de transition vitreuse (T_g) du PMMA pur est de $85.5\text{ }^\circ\text{C}$, mais peut atteindre $129.2\text{ }^\circ\text{C}$ avec un ajout de dopant [40].

Les caractéristiques électriques du PMMA sont données par le tableau I.6.

Permittivité relative ϵ_r	50 ou 60 Hz	3.0 à 4.0
	1 kHz	3.0 à 3.5
	1 MHz	2.7 à 3.2
Angle de pertes $\text{tg}\delta$	50 ou 60 Hz	$4. \cdot 10^{-2}$ à $5. \cdot 10^{-2}$
	1 kHz	$3. \cdot 10^{-2}$ à $5. \cdot 10^{-2}$
	1 MHz	$2. \cdot 10^{-2}$ à $3. \cdot 10^{-2}$
Rigidité diélectrique		15 à 20 kV/mm
Résistivité superficielle		10^{15} à $10^{16}\ \Omega$
Résistivité transversale		10^{15} à $10^{16}\ \Omega\cdot\text{cm}$

Tableau I.6. Caractéristiques électriques du PMMA [41].

II.2. Le polystyrène (PS)

II.2.1. Synthèse

Le polystyrène est un composé aromatique thermoplastique et amorphe. Son monomère est le styrène qui est le monomère principal des polymères styréniques [26, 42, 43]. Le styrène se présente comme une molécule d'éthylène dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par un anneau benzénique comme le montre la figure I.11.

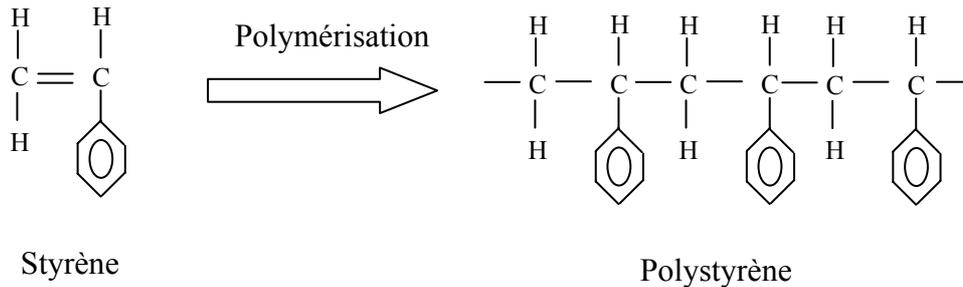


Figure I.11. Synthèse du polystyrène (PS)

La molécule du styrène est obtenue par déshydratation ou "crackage" de la molécule d'éthylbenzène obtenue par la combinaison d'éthylène avec le benzène [42].

La polymérisation radicalaire du styrène seul donne un homopolaire, le polystyrène standard cristal, produit amorphe, atactique, transparent et cassant.

La polymérisation à catalyse métallocène conduit à un polymère syndiotactique, produit opaque à structure cristalline, ayant de hautes performances techniques.

Des modifications du PS par copolymérisation peuvent améliorer ou apporter des propriétés particulières telles que la résistance aux chocs et une meilleure tenue thermique.

Bien qu'elle présente une grande dissymétrie à cause des anneaux benzéniques, la molécule du PS est non polaire. Ceci est dû au fait que les moments dipolaires permanents, orientés aléatoirement, sont incapables de s'aligner sous l'effet d'un champ extérieur.

Le PS est très utilisé dans la fabrication des condensateurs grâce à ses bonnes caractéristiques diélectriques (faible conductivité et faible angle de pertes) et sa thermo-rétractabilité (étirage à chaud) [26].

II.2.2. Caractéristiques du PS

Le PS a été commercialisé pour la première fois en 1930. Il présente plusieurs propriétés remarquables : dureté, rigidité et transparence ; toutefois, sa fragilité et sa basse température de ramollissement (85 °C) limitent ses usages. Pour améliorer ses propriétés, un certain nombre de polymères dérivés du styrène ont été développées [44]:

- Le PS modifié par une phase élastomère offre une résistance améliorée (88 à 97 % de styrène) ;
- Le copolymère styrène acrylonitrile (SAN) accroît la résistance chimique (65 à 80 % de styrène) ;
- Le copolymère styrène-acrylonitrile-polybutadiène (ABS) constitue un matériau synthétique de haute performance.

Les principales caractéristiques du PS peuvent être représentées par le tableau I.7.

		PS cristal	PS choc
Permittivité relative ϵ_r	50 ou 60 Hz	2.4 à 2.6	2.4 à 4.7
	1 kHz	2.4 à 2.6	2.4 à 4.5
	1 MHz	2.4 à 2.6	2.4 à 3.8
Angle de pertes $\text{tg}\delta$	50 ou 60 Hz	$1 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-3}$
	1 kHz	$1 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-3}$
	1 MHz	$4 \cdot 10^{-4}$ à $1 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$ à $2 \cdot 10^{-3}$
Rigidité diélectrique		15 à 20 kV/mm	
Résistivité superficielle		10^{15} à $10^{16} \Omega$	
Résistivité transversale		$10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$	10^{16} à $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$
Température de fusion		150 à 170 °C	
Température de transition vitreuse tg		80 °C	
Température de ramollissement		70 à 105 °C	
Température de début de dégradation		350 °C	
Absorption d'eau %		0.4 à 0.7	0.4 à 0.7

Tableau I.7. Caractéristiques du PS [26, 41, 43].

II.3. Styrène acrylonitrile (SAN)

II.3.1. Synthèse

Le styrène acrylonitrile (SAN) est un thermoplastique amorphe faisant partie de la famille des polymères styréniques avec le PS et l'ABS. Il est développé pour améliorer les résistances chimique et thermique du PS. Il est commercialisé pour la première fois en 1940.

Le SAN est composé du styrène et de l'acrylonitrile comme le montre la figure I.12. Généralement il contient 70 à 80 % du styrène et entre 20 et 30 % d'acrylonitrile.

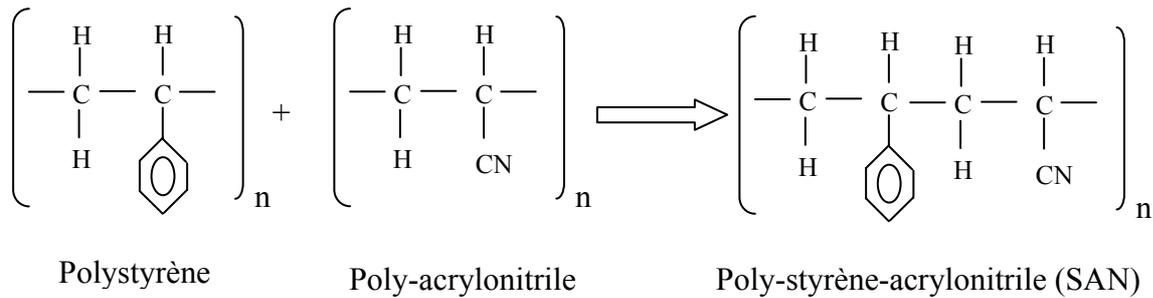


Figure I.12. Synthèse du co-polymère styrène-acrylonitrile (SAN)

II.3.1. Caractéristiques du SAN

Les principales caractéristiques du SAN sont regroupées dans le tableau I.8.

		SAN
Permittivité relative ϵ_r	50 ou 60 Hz	3
	1 kHz	3
	1 MHz	2.4 à 2.6
Angle de pertes $\text{tg}\delta$	50 ou 60 Hz	$1 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-4}$
	1 kHz	0.01
	1 MHz	$4 \cdot 10^{-4}$ à $1 \cdot 10^{-3}$
Rigidité diélectrique		25 à 34 kV/mm
Résistivité transversale		$10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$
Température de fusion		220 à 270 °C
Température de transition vitreuse tg		110 °C
Température de ramollissement		110 °C
Absorption d'eau %		0.25

Tableau I.8. Caractéristiques du SAN [26, 41, 43, 45].

II.4. Le Polypropylène (PP)

II.4.1. Synthèse

Le polypropylène (PP) appartient à la classe de polymères appelé " polymères de commodité" qui regroupe les cinq polymères (polyéthylène basse et haute densité, le polystyrène (PS) et polychlorure de vinyle (PVC) les moins chers et les plus importants dans le monde [46]. Le PP est découvert en 1954 et commercialisé pour la première fois en 1957 par la compagnie Montecatini. Son développement est moins rapide par rapport au polyéthylène mais occupe actuellement une grande place dans l'industrie [44]. En raison du cumul de bonnes propriétés électriques et mécaniques, le PP est très utilisé en particulier dans les domaines suivants : isolateurs d'antennes, manchons de raccordement pour câbles, boîtiers, ailettes de refroidissement dans les moteurs et dans les condensateurs de puissances [26, 47, 48].

Le PP est un thermoplastique obtenu par la polymérisation du propylène, fig.1.13. Compte tenu du carbone asymétrique du monomère, la polymérisation du propylène peut conduire à une chaîne macromoléculaire possédant plusieurs types possibles de conformations comme le montre les figures I.14 à I.16. La cristallinité du polymère dépend fortement de la conformité (tacticité). En effet la cristallinité est nulle pour un PP isotactique pur et peut atteindre 67 % pour le PP atactique [26, 44, 46].

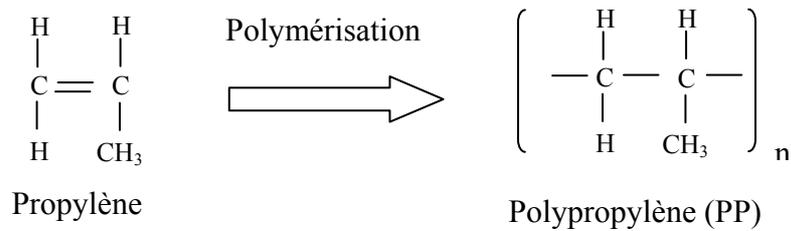


Figure I.13. Synthèse du Polypropylène (PP)

- PP isotactique

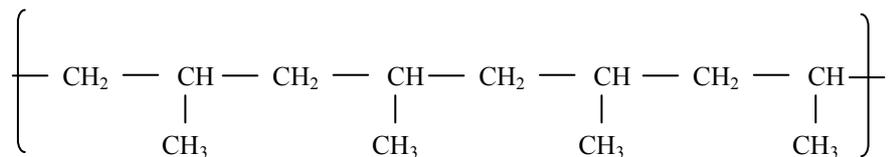


Figure I.14. Le Polypropylène (PP) isotactique

Les groupements CH₃ sont répartis d'un même coté de la chaîne. Le degré de cristallinité de ce polymère est très grand.

- PP atactique

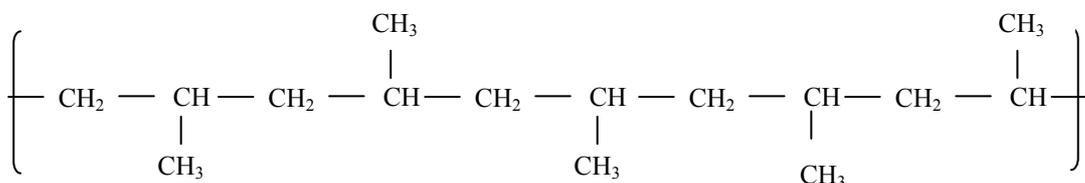


Figure I.15. Le Polypropylène (PP) atactique

Les groupements CH₃ sont répartis aléatoirement des deux cotés de la chaîne. Le degré de cristallinité de ce polymère est pratiquement nul.

- PP Syndiotactique

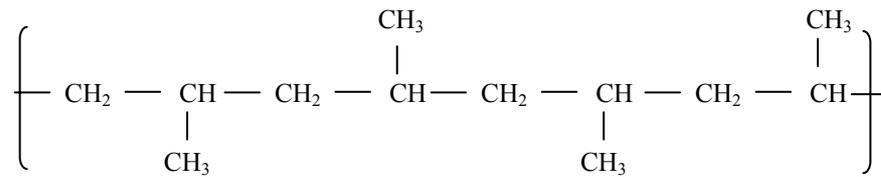


Figure I.16. Le Polypropylène (PP) Syndiotactique

Les groupements CH₃ sont répartis alternativement des deux cotés de la chaîne. Le degré de cristallinité de ce polymère est très faible.

L'augmentation de la cristallinité accroît les propriétés liées à l'état cristallin (résistance mécanique, dureté, point de fusion élevé, stabilité) mais diminue l'élasticité.

II.4.2. Caractéristiques du Polypropylène (PP)

Les principales caractéristiques du PP peuvent être représentées par le tableau I.9.

Permittivité relative ϵ_r	50 ou 60 Hz	2.2 à 2.6
	1 kHz	2.2 à 2.6
	1 MHz	2.2 à 2.6
Angle de pertes $\text{tg}\delta$	50 ou 60 Hz	$1 \cdot 10^{-4}$ à $3 \cdot 10^{-4}$
	1 kHz	$1 \cdot 10^{-4}$ à $1 \cdot 10^{-3}$
	1 MHz	$1 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-3}$
Rigidité diélectrique		20 à 40 kV/mm
Résistivité transversale		10^{16} à $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$
Résistance superficielle		10^{11} à $10^{15} \Omega$
Température de fusion		145 à 170 °C
Température de transition vitreuse Tg		- 10 °C
Température de ramollissement		112 °C – 132 °C
Absorption d'eau %		0.03

Tableau I.9. Caractéristiques du PP [26, 41].

III. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous avons donné quelques rappels sur les polymères. En effet, nous avons donné les définitions des différentes structures permettant de différencier entre un matériau cristallin et les polymères amorphes ou semi-cristallins. Nous avons aussi classé les polymères selon leurs caractéristiques thermomécaniques.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous avons présenté les matériaux choisis pour ce projet. En effet, la structure, les caractéristiques et quelques exemples de leurs applications dans l'industrie du génie électrique sont donnés.

Chapitre II

Comportement des polymères isolants
solides sous champ électrique

Chapitre II

Comportement des isolants polymères solides sous champ électrique

Dans le domaine électrique, le champ d'application des isolants organiques est large. On peut citer : les lignes de transport d'énergie, les câbles de télécommunication, les condensateurs, les alternateurs, les moteurs électriques, les systèmes électroniques et les composants de puissance terrestres et embarqués sur satellites ... [49, 7, 50]. Ces matériaux présentent d'excellentes propriétés électriques (résistivité, rigidité, permittivité) et une bonne tenue mécanique. Ajoutons qu'ils sont faciles à mettre en œuvre et sont pour certains recyclages. Ces différents avantages qu'offre l'utilisation de ces matériaux dans l'isolation électrique ont suscité un nombre important de travaux qui ont pour objet l'amélioration de leur fiabilité en prenant en compte les contraintes de leur utilisation. L'étude du processus de vieillissement de ces isolants organiques solides ou polymères sous champ électrique et contrainte thermique constitue, le principal intérêt de notre présent travail.

En effet, sous l'action de nombreux facteurs (champ électrique, température, humidité, radiations...), la génération et le transfert de charges dans le matériau sont les phénomènes essentiels qui gouvernent les processus de la conduction électrique.

Les courants de charge transitoire et permanent dans les polymères sous champ électrique continu sont d'origine ionique et ou électronique [51, 52, 53]. Les courants ioniques sont dus aux mouvements des ions provenant principalement des impuretés présentes dans le volume du polymère [3, 51, 54]. Le mécanisme de transport de ces porteurs de charges est une succession de sauts au dessus des barrières de potentiel. Ces barrières de potentiel sont créées par la structure du matériau et modifiées par le champ électrique appliqué. La conduction électronique est un déplacement d'électrons. Le flux des électrons est contrôlé par l'interface électrode/isolant et par le volume.

Le mécanisme contrôlé par l'interface électrode/isolant a lieu sous deux effets : l'effet thermoélectronique (ou effet Schottky) et l'effet Fowler-Nordheim. Dans le premier cas, les porteurs de charges se déplacent en passant au delà de la barrière de potentiel après acquisition d'une énergie par l'action combinée du champ et de la température. Dans le second cas, les électrons se déplacent à travers la barrière de potentiel par effet tunnel.

Les courants dus au mécanisme contrôlé par le volume du polymère sont :

- le courant limité par la charge d'espace (SCLC) ;
- le courant dû à l'effet Poole-Frenkel ;

- conduction par sauts (hopping) ;
- courant résultant de l'orientation des dipôles. L'orientation des dipôles entraîne un déplacement local de charges et induit un courant dans le circuit extérieur. Ce dernier est dit courant d'absorption.

L'étude de ces mécanismes de conduction électrique pour différents matériaux sous différentes contraintes diélectriques et thermiques a fait l'objet de plusieurs études [2, 3, 13, 51, 52, 53, 54, 55].

Etudier la conduction électrique dans les isolants solides revient à étudier le mouvement de porteurs de charges sous l'action du champ électrique. Ces porteurs sont en interaction avec les atomes et les molécules du matériau. La théorie qui nous permet d'étudier cette interaction est bien la théorie des bandes.

L'objectif de cette partie est de présenter sommairement les différents mécanismes de conduction électrique dans un isolant solide soumis à un champ électrique en vue de l'interprétation des résultats expérimentaux.

I. Notions de bandes d'énergie et définition d'isolants parfait et réel

I.1. Rappel sur la théorie des bandes d'énergie

La notion de bande d'énergie est, en général, associée à des réseaux cristallins ordonnés. Dans ce type de réseaux, les interactions entre orbitales moléculaires des atomes forment des états dégénérés conduisant à deux bandes distinctes : la bande de valence et la bande de conduction appelées bandes permises. Dans la bande de valence, les trous peuvent se mouvoir et dans la bande de conduction, les électrons peuvent se déplacer librement. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite ou gap. Dans les bandes permises, le nombre de places varie en fonction de l'énergie comme une fonction $N(E)$ appelée densité d'état (voir figure II.1). Cette notion de diagramme de bande peut être étendue aux polymères bien qu'ils n'aient pas une structure cristalline parfaite.

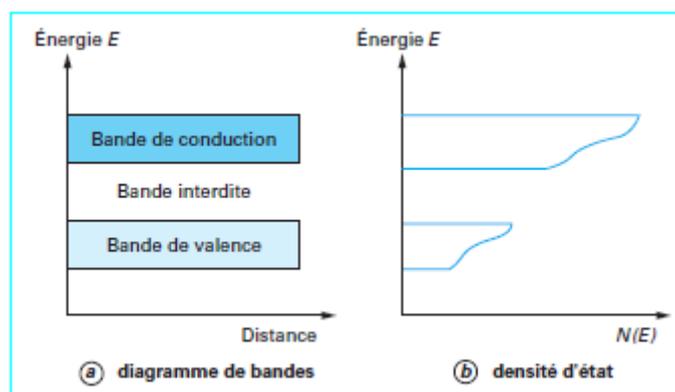


Figure II.1. Diagramme de bande d'énergie dans un milieu isolant [54]

I.2. Isolant parfait et isolant réel

Un matériau isolant est dit parfait s'il ne présente aucun défaut de structure et une pureté parfaite de telle sorte que les seules charges existantes soient les électrons et les noyaux des atomes ou molécules du réseau. La largeur de la bande interdite est tellement importante (entre 8 et 10 eV) que la densité des électrons libres liés à l'excitation thermique est négligeable et par conséquent le courant de conduction est nul. Cependant, même en situation parfaite, les électrons de valence peuvent être dissociés des noyaux par un champ électrique fort (10^8 à 10^9 V/m) [24, 54].

En réalité, il n'existe pas d'isolants parfaits, ils présentent toujours une très faible conductivité due principalement à :

- l'existence des sources de charges autres que les atomes du réseau ;
- la structure semi cristalline ou amorphe des isolants réels. En effet, le désordre de la structure et la présence d'impuretés introduisent des états électroniques localisés dans la bande interdite comme l'illustre la figure II.2.

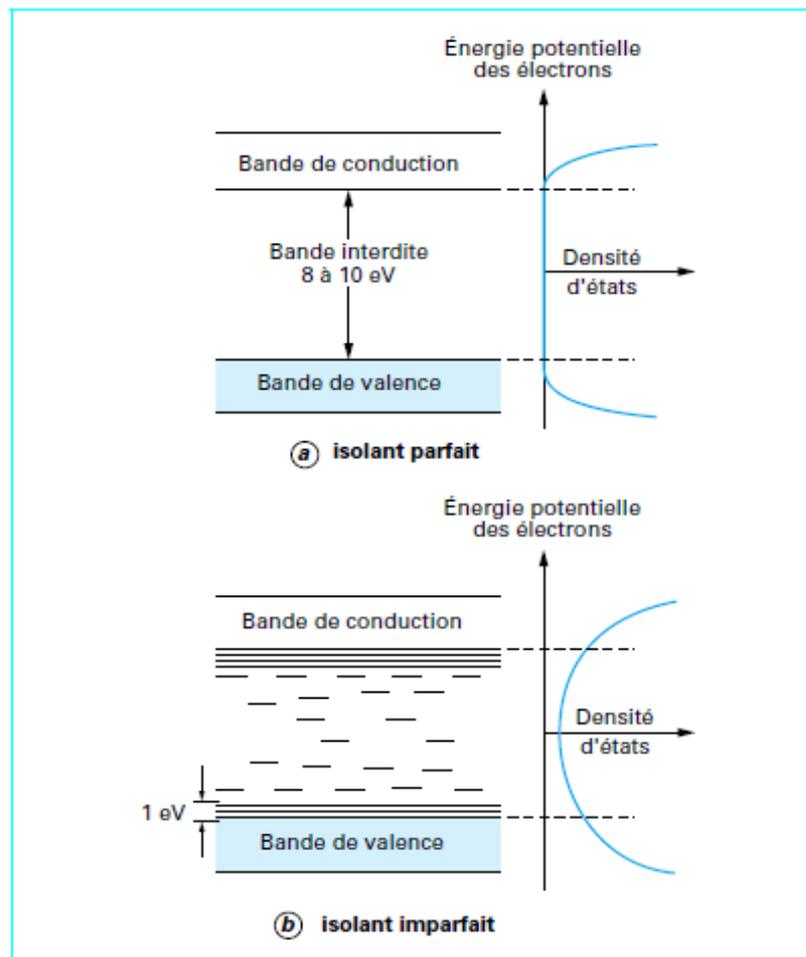


Figure II.2. Diagramme d'énergie d'un isolant idéalisé [24]

Selon le modèle des bandes d'énergie, la matière devient diélectrique, c'est à dire mauvaise conductrice de l'électricité, quand la largeur de la bande interdite est supérieure à 5 eV mais inférieure à 10 eV. Alors, un très petit nombre seulement d'électrons reçoivent, à température ordinaire, l'énergie thermique nécessaire pour effectuer une transition dans la bande de conduction. Quand la température s'élève, la probabilité de transition augmente et la conductivité σ s'exprime par :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right) \quad (\text{II.1})$$

où W est l'énergie d'activation du processus de conduction.

La relation (II.1) est valable pour les diélectriques cristallins, amorphes ou partiellement cristallins tels que les polymères.

Le déplacement des électrons dans la bande interdite est favorisé par la densité d'état d'énergie. En effet, les électrons utilisent les différents niveaux comme échelle pour franchir la bande interdite ou pour rester piégés longtemps dans des sites plus profonds [38]. On distingue deux types d'états localisés comme le montre la figure II.3:

- les états localisés proches les uns des autres, c'est-à-dire que leurs orbitales se chevauchent. Cette situation permet un déplacement facile des charges avec un apport modéré d'énergie (quelques dizaines d'électrons-volts). Ces sites se trouvent proche des bordures de bandes.

- Les états localisés qui sont isolés. Ils se situent plus profondément dans la bande interdite et forment des sites de piégeage.

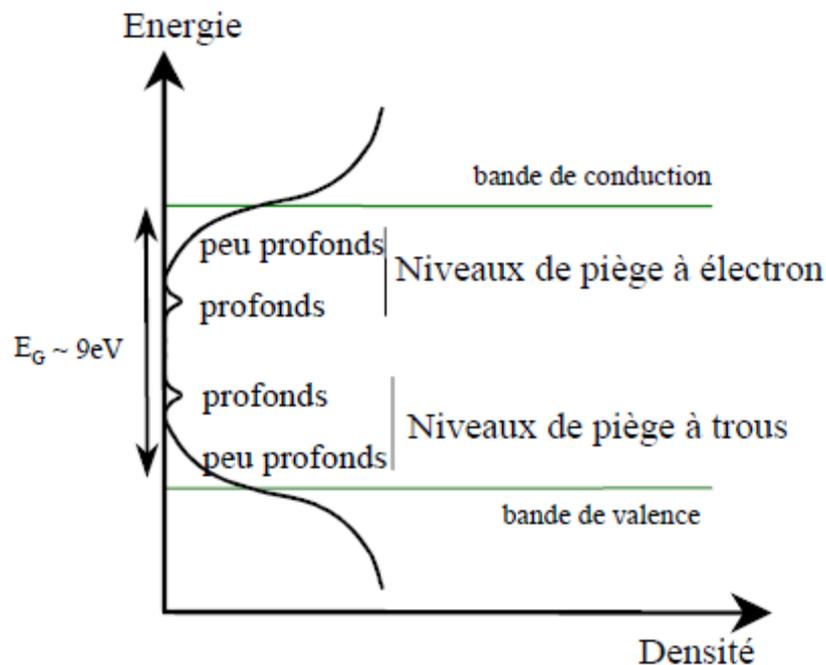


Figure II.3. Répartition des niveaux de pièges [38].

II. Définitions des différents courants

II.1. Définitions

Pour simplifier, on considère un cas unidimensionnel (x) et un seul porteur de charge. La densité de courant mesurée dans le circuit extérieur suite à l'application d'un champ électrique $E(x,t)$ s'écrit :

$$j(t) = qn(x,t) \mu(E,t) E(x,t) - qD_n \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial D(x,t)}{\partial x} \quad (\text{II.2})$$

Avec q la charge élémentaire ($1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}$), $n(x,t)$ la densité de porteurs de charge à l'abscisse x à l'instant t , $\mu(E,t)$ et D_n respectivement la mobilité et la constante de diffusion des porteurs et $D(x,t)$ le vecteur induction.

Pour un diélectrique présentant une polarisation P , l'induction est donnée par la relation suivante :

$$D(x,t) = \varepsilon_0 E(x,t) + P(x,t) \quad (\text{II.3})$$

L'équation de la densité de courant devient alors :

$$j(t) = qn(x,t) \mu(E,t) E(x,t) - qD_n \frac{\partial n(x,t)}{\partial x} + \varepsilon_0 \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} + \frac{\partial P(x,t)}{\partial x} \quad (\text{II.4})$$

De cette expression on déduit les différents types de courant :

- $qn(x,t) \mu(E,t) E(x,t)$ représente le courant de conduction. Il est dû au mouvement de charges sous l'action du champ électrique ;
- $qD_n \frac{\partial n(x,t)}{\partial x}$ est le courant de diffusion dû au mouvement de charges sous l'action de leurs gradients de concentration ;
- $\varepsilon_0 \frac{\partial E(x,t)}{\partial x}$ désigne le courant de déplacement lié à la variation du champ électrique ;

- $\frac{\partial P(x,t)}{\partial x}$ représente le courant de polarisation dont le mécanisme est détaillé à la fin du chapitre (§III.2.4).

Les courants de déplacement et de polarisation sont des courants transitoires.

II.2. Courant transitoire et courant permanent

On étudie ces différents courants en suivant l'évolution temporelle du courant mesuré dans le circuit extérieur durant l'application d'une tension continue et après sa suppression et le court-circuitage de l'échantillon. On appelle courant de polarisation ou courant de charge le courant mesuré durant l'application de la tension et courant de dépolarisation ou de décharge ou de résorption le courant mesuré après la suppression de la tension.

Le courant de charge ou de polarisation chute brusquement après l'application de la tension puis continue de décroître lentement jusqu'à atteindre un courant stable ou permanent (voir figure II.4). Ce phénomène de décroissance est observé pour tous les isolants et quelque soit l'intensité du champ appliqué. Ce courant de polarisation (I_p) comprend le courant transitoire dit d'absorption (I_{abs}) et le courant permanent dit courant de conduction (I_c). La frontière entre ces deux courants reste difficile à déterminer avec précision. Le courant de conduction est atteint au bout d'un temps t allant de quelques secondes à quelques minutes voire quelques heures selon la nature du matériau [3, 13, 55].

La relation qui lie ces courants s'écrit : $I_p = I_{abs} + I_c$ (II.5)

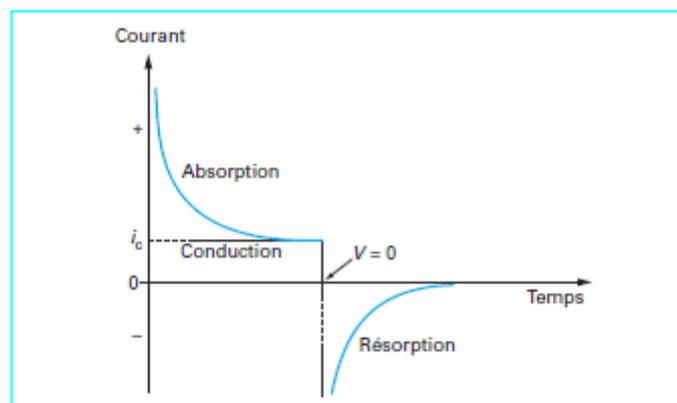


Figure II.4. Evolution temporelle des différents courants en tension [56, 57].

L'origine des courants d'absorption est l'orientation des dipôles dans le sens du champ électrique appliqué. La décroissance de ce courant avec le temps s'explique par le fait que l'orientation des dipôles se fait progressivement. Quant au courant de conduction, il est dû au déplacement des porteurs de charges (électrons, ions, trous) dans le matériau.

En général, les courants transitoires dans les polymères isolants obéissent à la loi empirique de Curie-Von Schweideler donnée par l'équation II.6 :

$$i(t) = A(T) t^{-n} \quad (\text{II.6})$$

où $A(T)$ est un coefficient dépendant de la température et n un coefficient compris entre 0 et 2 [58 - 61].

Le tracé bi-logarithmique $\log_{10}i = f(\log_{10}t)$ permet de linéariser et de distinguer les différentes régions correspondant aux différents phénomènes de polarisation. La figure II.5 présente une comparaison entre le courant d'origine dipolaire (d'absorption) pour $n = m+1 > 1$ et le courant dû au déplacement de charges (conduction) pour $n = n_2 < 1$. Le phénomène de dispersion aux basses fréquences (LFD : Low Frequency Dispersion) caractérise un transport très lent de porteurs de charge électrique à travers le volume qui ne passe pas dans le circuit extérieur mais qui viennent s'accumuler aux interfaces matériau-électrode. Cette dispersion a, généralement, comme origine les dissociations électrochimiques dans le matériau [59].

Le courant de décharge (résorption) est obtenu après suppression du champ appliqué et le court-circuitage des deux électrodes. Comme les courants de résorption (décharge) sont, en général, réversibles le même comportement est observé en polarité inverse.

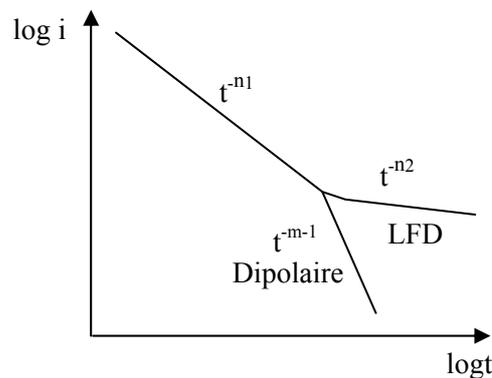


Figure II.5. Evolution des courants transitoires dans un tracé bi-logarithmique [59, 62, 63].

Le tableau II.1 résume les différents mécanismes responsables des courants transitoires (absorption et résorption) suivant leur dépendance avec le champ électrique appliqué, le temps, la température, l'épaisseur, la nature des électrodes et la réversibilité entre les deux types de courants.

Mécanisme	Dépendance avec le champ E	Dépendance avec l'épaisseur à champ constant	Influence du matériau de l'électrode	Dépendance avec la température T	Dépendance avec le temps (t^n)	Relation entre courants de charge et de décharge
Polarisation d'électrodes	$j \propto E$	Non spécifié	Fortement dépendant (électrodes bloquantes)	Activé thermiquement	$n = 0.5$ puis $n > 1$	Incertaine
Orientation dipolaire	$j \propto E$	Indépendant	Indépendant	Activé thermiquement	$0 \leq n \leq 2$	Symétriques
Injection de charge avec piégeage	Relié au mécanisme d'injection	Indépendant	Relié au mécanisme d'injection	Relié au mécanisme d'injection	$0 \leq n \leq 1$	Dissymétriques
Effet Tunnel	$j \propto E$	$j \propto d^{-1}$	Fortement dépendant	Indépendant	$0 \leq n \leq 2$	Symétriques
Conduction par saut	$j \propto E$	Indépendant	Indépendant		$0 \leq n \leq 2$ $I < 1$ aux temps longs	Symétriques
Courants limités par charge d'espace	$j \propto V^{m+1}/d^{2m+1}$, $0 < m < 3$	$j \propto d^{-3}$	Reliés aux caractères bloquant des électrodes	Activé thermiquement	I_p croit pour $0 < t < t_1$ puis décroît pour $t > t_1$	Dissymétriques

T : temps ; E : champ électrique ; T : température ; j : densité de courant ; V : tension ; d : épaisseur.

Tableau II.1. Mécanismes responsables des courants transitoires [53, 58]

Généralement, en pratique, le coefficient n est proche de 1 ($0.6 < n < 1$). Ce dernier donne une indication sur l'origine du mécanisme responsable du courant transitoire. L'identification de ce mécanisme ne peut être identifiée clairement à partir de la seule valeur du coefficient n.

II.3. Courant de dépolarisation réversible

Si on considère un isolant parfait, le courant de conduction s'annule dès que l'échantillon est court-circuité, mais il apparaît un courant de décharge I_d . Ce dernier suit la même évolution que le courant d'absorption mais en sens inverse. On dit que le courant est réversible. Ces courants sont dus à l'orientation aléatoire des dipôles sous l'agitation thermique.

II.4. Courant de dépolarisation non réversible (anormal)

Comme on l'a vu plus haut, le courant de dépolarisation est l'image du courant de polarisation s'il est exclusivement dipolaire. Dans la pratique, le courant de polarisation et de dépolarisation sont souvent non superposables et peuvent avoir le même sens à un moment donné comme le montre la figure II.6. Dans ce cas de figure on dit que les courants sont irréversibles. Le courant de polarisation passant vers les valeurs positives est dit "courant anormal".

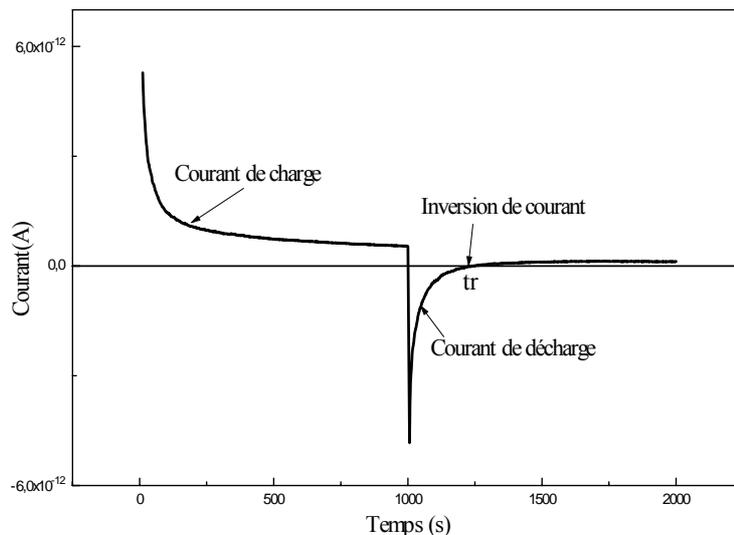


Figure II.6 Courant anormal de décharge [64]

La dissymétrie entre I_c et I_d est observée dans plusieurs matériaux [15, 18, 61, 65]. Le processus physique de cette dissymétrie n'est pas complètement établi. Plusieurs propositions ont été avancées. Lindmayer [61] et Mittal [18] attribuent cette dissymétrie au fait que durant le processus de décharge, seulement une fraction des charges piégées pendant le processus de polarisation est libérée et dérive vers les électrodes en induisant un courant faible dans le circuit extérieur. Gupta [61] attribue cette dissymétrie à la prépondérance du courant de conduction sur le courant d'absorption durant le processus de charge.

L'apparition du courant anormal de décharge est observée dans les polymères isolants contenant des impuretés chargées susceptibles de s'accumuler aux électrodes [54]. Nous allons essayer de comprendre ce phénomène en introduisant le phénomène de charge d'espace et son action sur la conduction.

La mise en court-circuit à la fin de la polarisation de l'échantillon se traduit par la relation suivante :

$$\int_0^d E(x,t) dx = V_d - V_0 = 0 \quad (\text{II.7})$$

En négligeant la diffusion des charges, on obtient les équations donnant la densité de courant contrôlée par la charge d'espace [22]:

$$j_d(t) = \frac{\varepsilon\mu}{2d} [E^2(d,t) - E^2(0,t)] \quad (\text{II.8})$$

$$E(0,t) = -\frac{1}{\varepsilon} \int_0^{x_0} en(x,t) dt \quad (\text{II.9})$$

$$E(d,t) = +\frac{1}{\varepsilon} \int_{x_0}^d en(x,t) dt \quad (\text{II.10})$$

et

$$j_d(t) = -en(x_0,t) \frac{dx_0}{dt} \quad (2.II)$$

avec ε et μ sont respectivement la permittivité et la perméabilité du milieu et $E(x, t)$ le champ local dont la distribution juste après la polarisation est montrée dans la figure II.6.

Si on considère l'électron comme seule espèce de porteur de charge, la densité de charge $n(x, t)$ décroît au fur et à mesure que x augmente. Le champ $E(0, t)$ est alors plus élevé que le champ $E(d, t)$ et le point x_0 correspondant au champ nul est proche de l'électrode injectrice ($x=0$) (voir figure II.6).

Les charges peuvent se déplacer dans les deux sens vu que la différence de potentiel est nulle. En effet, le champ à gauche du point x_0 fait déplacer les charges vers l'électrode de gauche du point x_0 et le champ à droite de x_0 les fait déplacer vers l'électrode de droite. Juste après le court-circuit, le courant de décharge se déplace dans le sens inverse du courant de polarisation suivant l'équation (II.8). Après un certain moment, le courant de décharge change de sens pour suivre le sens du courant de charge. Ce courant est appelé " courant anormal de décharge ". Son apparition montre que l'écoulement de charge vers l'électrode de gauche

(injectrice) est supprimé, par contre l'écoulement vers l'électrode de droite est favorisé. Ce phénomène de passage du comportement ohmique au comportement de blocage partiel de l'interface électrode injectrice/polymère est mis en évidence par plusieurs chercheurs et pour plusieurs matériaux [17, 22, 54, 66, 67]. Le phénomène d'inversion de polarité du courant de charge reste difficile à expliquer [67]. L'explication avancée par Mizutani [22], Wintle [68] et Keller [66] se rapporte à l'élévation de la température et du champ électrique appliqué qui entraîne une élévation de la mobilité des charges ainsi que de la densité de charge d'espace injectée. Par conséquent, à température élevée et à champ fort la fraction de charge de retour vers l'électrode injectrice est élevée. Cette fraction peut dépasser celle échangée avec l'électrode, entraîner un blocage partiel de l'électrode injectrice et favoriser l'écoulement vers l'autre électrode, en induisant une inversion de polarité du courant dans le circuit extérieur.

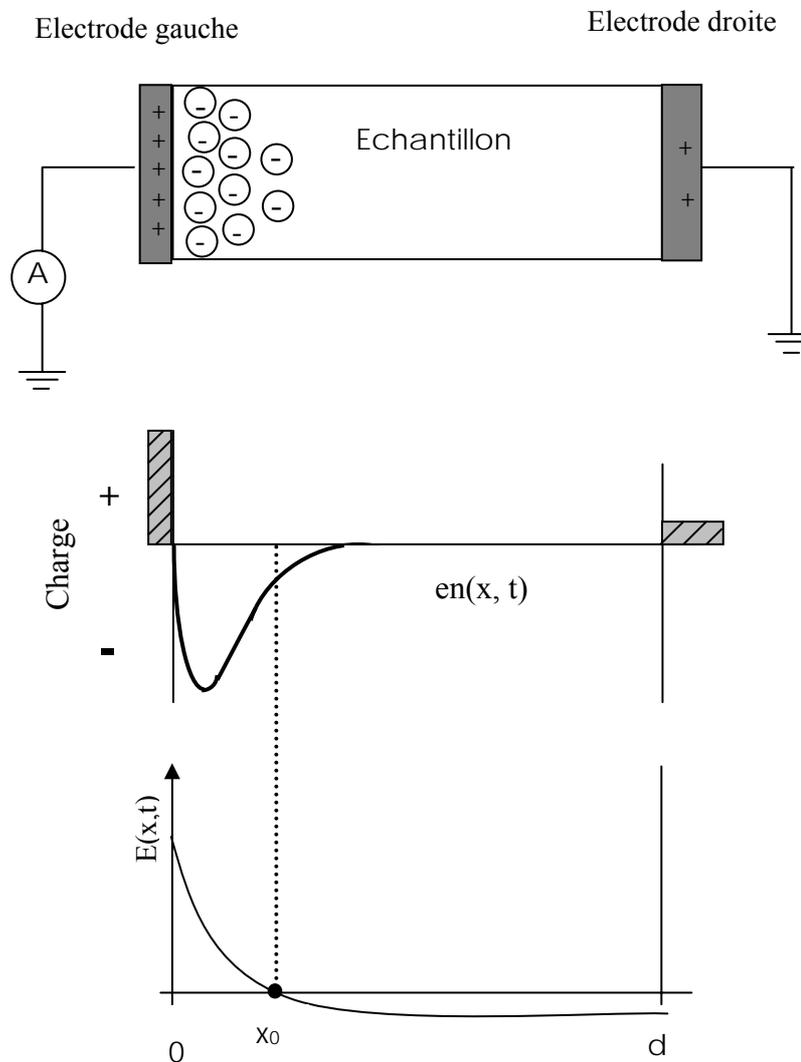


Figure II.6. Modèle de distribution des homocharges d'espace injectées et le champ électrique juste à la fin de la polarisation [22].

III. Identification des différents mécanismes de conduction électrique

On appelle conduction électrique tout mouvement de charge électrique entraînée par un champ électrique. Ces charges susceptibles de donner naissance à un courant dans le circuit extérieur sont des ions ou des électrons ou à défaut des trous et les mécanismes de conduction sont multiples.

La conduction ionique consiste en une série de sauts au dessus de la barrière de potentiel lui permettant de se mouvoir d'un site à un autre et la conduction électronique qui consiste à un déplacement d'électrons suivants plusieurs mécanismes.

III.1. Conduction ionique

L'origine et les mécanismes de génération des ions participant à la conduction électrique dans les polymères isolants sont divers. En effet, ils peuvent être issus des résidus chimiques, d'impuretés et des adjuvants. Les ions peuvent provenir de réactions chimiques, comme par exemple, le soufre présent dans les antioxydants ou des ions organiques issus de l'oxydation du polymère. Les ions peuvent également provenir du processus d'ionisation par absorption de rayonnement. L'humidité semble aussi être un facteur important puisque la molécule d'eau influe sur la conduction électrique en formant, par dissociation, l'ion OH^- [54, 30]. D'autre part, l'application d'un champ électrique peut créer des ions par dissociation :



Le mécanisme de diffusion d'ions des électrodes vers le polymère peut aussi contribuer à la génération des ions. Ces ions sont d'origine métallique ou organique.

Les ions présents dans le polymère se déplacent dans le diélectrique par série de sauts au-dessus de la barrière de potentiel lui permettant de se mouvoir d'un site à un autre. Ces barrières de potentiel sont créées par la structure du matériau et modifiées par le champ électrique appliqué. Le processus de déplacement est illustré par la figure II.7.

La hauteur des barrières de potentiel que doit franchir un ion situé au point A dans le sens direct et dans le sens inverse sont respectivement $\Phi_d = \Phi - ql_d E$ et $\Phi_i = \Phi + ql_i E$, avec Φ la profondeur du puits de potentiel en l'absence du champ électrique E.

Le courant total est la somme algébrique des courants direct I_d et inverse I_i . Ces derniers

sont respectivement proportionnels à $\exp\left[-\frac{(\phi - ql_d E)}{kT}\right]$ et $\exp\left[-\frac{(\phi + ql_i E)}{kT}\right]$.

Si on considère que les sites sont uniformément répartis, les longueurs l_d et l_i sont alors égales et la densité de courant est donnée par la relation suivante :

$$j = j_0 \operatorname{sh} \left(\frac{qlE}{kT} \right) \quad (\text{II.13})$$

$$\text{où } l = l_d = l_i$$

- Cas des champs faibles : ($qlE \ll kT$)

$$j = j_0 \frac{qlE}{kT} \quad (\text{II.14})$$

Dans ce cas, le courant est proportionnel au champ électrique E, le comportement est alors ohmique.

- Cas des champs forts ($> 10^7$ V/m) : dans ce cas on peut négliger le courant inverse par rapport au courant direct. Le courant total s'écrit alors comme suit :

$$j = j_0 \exp \left[- \frac{(\phi - qlE)}{kT} \right] \quad (\text{II.15})$$

Ce mécanisme est identifié en traçant le graphe de la fonction $\ln j = f(E)$ qui doit être une droite de pente ql/kT .

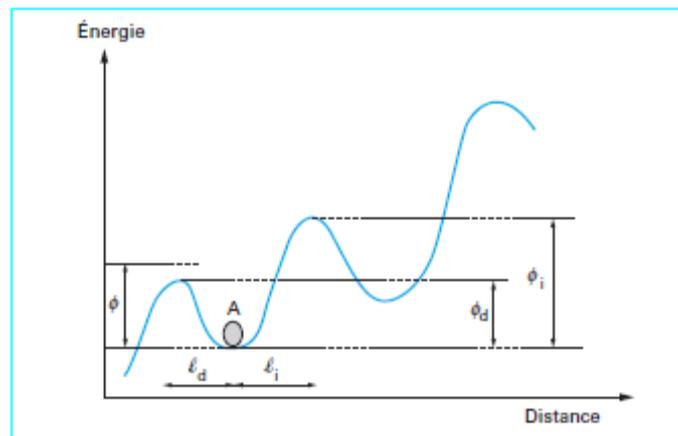


Figure 2.7. Position d'un ion dans une série de puits de potentiel soumis à un champ électrique extérieur [54].

III.2. Conduction électronique

La dissociation radiative et l'agitation thermique sont les deux processus essentiels de génération d'électrons de conduction dans un isolant solide. En effet, lorsqu'un porteur de charge acquière une énergie suffisante, il peut quitter son environnement électronique créant ainsi une charge libre. Le courant mesuré dans le circuit extérieur est le résultat des effets de

l'interface électrode/isolant et du volume. Cependant, ces deux processus sont découplés pour la description analytique de la conduction électrique dans les isolants solides.

III.2.1. Mécanismes contrôlés par l'interface conducteur-isolant

Le niveau de Fermi E_F représente le niveau de Fermi de l'électrode. Les électrons disponibles se trouvent au-dessous de ce niveau. Si un électron est placé sur le niveau de Fermi E_F à la cathode il peut pénétrer dans le volume de l'isolant à travers trois voies possibles comme l'illustre la figure II.8 [54, 24].

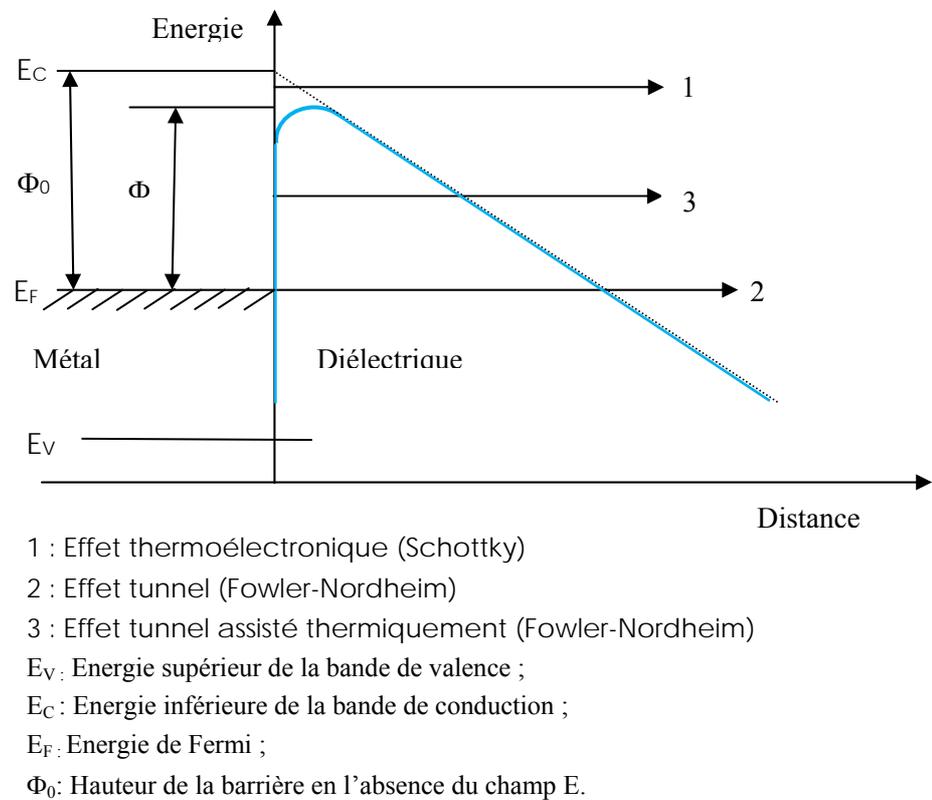


Figure II.8. Diagramme de bande d'énergie à l'interface électrode-diélectrique [54, 24].

Voie 1 : passage par-dessus de la barrière de potentiel par effet thermoélectronique ou Schottky ;

Voie 2 : passage au travers de la barrière à énergie constante ;

Voie 3 : passage au travers de la barrière après un gain d'énergie ;

Les voies 2 et 3 sont appelées effet Fowler-Nordheim ou effet tunnel.

III.2.1.1. Effet Schottky (thermoélectronique)

L'électron issu de l'électrode doit acquérir une énergie suffisante lui permettant de franchir la barrière de potentiel Φ qui dépend de trois paramètres :

- la hauteur de la barrière, en l'absence du champ électrique E donnée par la relation suivante : $\Phi_0 = E_C - E_F$ où E_C est le niveau de la bande de conduction du polymère isolant et E_F le niveau de Fermi du métal de l'électrode ;
- le champ électrique appliqué égal à V/e si on considère qu'il est uniforme ;
- l'énergie liée à la force image due au champ électrostatique créé par l'électron qui s'éloigne du métal et par la charge de signe opposée induite à la surface de ce métal.

Ce processus est traité et détaillé dans plusieurs articles [54, 59, 69] ; des relations on été établies :

$$\phi = \phi_0 - \beta_s E^{1/2}$$

où β_s est la constante de Schottky est donnée par :

$$\beta_s = \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)^{1/2}$$

où ϵ_r est la permittivité relative de l'isolant.

La densité de courant mesurée dans le circuit extérieur est :

$$j = AT^2 \exp\left[-\frac{\phi}{kT}\right] = AT^2 \exp\left[-\frac{\phi_0 - \beta_s \sqrt{E}}{kT}\right] \quad (\text{II.16})$$

où A est la constante de Richardson-Schottky donnée par la relation suivante :

$$A = 4\pi m k^2 / h^3 = 120 \text{ A/cm}^2$$

Avec m est la masse de l'électron égale à $9,109 \cdot 10^{-31}$ kg, h la constante de Planck égale à $6,629 \cdot 10^{-34}$ Js et k la constante de Boltzman égale à $8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K [59].

De l'équation précédente découle l'équation suivante :

$$\ln j = \ln(AT^2) - \frac{\phi_0}{kT} + \frac{\beta_s \sqrt{E}}{kT} \quad (\text{II.17})$$

La présence de mécanisme peut être mis en évidence en traçant le graphe de la fonction $\ln j = f(E^{1/2})$. Le graphe obtenu est une droite de pente théorique $\frac{\beta_s}{kT}$ ayant comme ordonnée d'origine $\ln j = \ln(AT^2) - \frac{\phi_0}{kT}$ permettant ainsi de calculer la valeur de la hauteur de la barrière ϕ_0 (voir figure II.9).

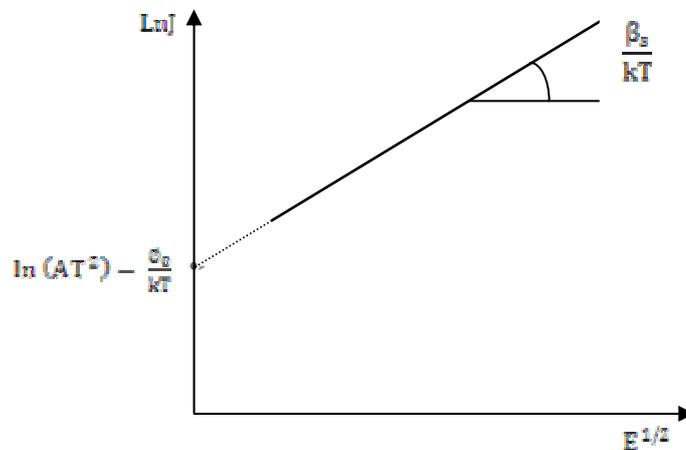


Fig.II.9. Variation du logarithme de la densité de courant en fonction de la racine carrée du champ [54].

III.2.1.2. Effet Fowler-Nordheim

Le mécanisme Fowler-Nordheim concerne les trajets 2 et 3 montrés dans la figure II.8. Les électrons, de part leur nature ondulatoire peuvent se déplacer à travers la barrière de potentiel par effet tunnel si le champ appliqué est assez élevé.

En première approximation, la densité de courant régissant ce mécanisme de conduction et mesurée dans le circuit extérieur est donnée par la relation suivante :

$$j = AE^2 \exp(-B/E) \quad (\text{II.18})$$

$$\text{Avec } A = \frac{q^3}{8\pi h \phi_0} \text{ et } B = 4 (2m)^{1/2} \phi_0^{3/2}$$

On reconnaît le courant contrôlé par le mécanisme Fowler-Nordheim en traçant le graphe de la fonction $\ln\left(\frac{j}{E^2}\right) = f\left(\frac{1}{E}\right)$ qui doit être une droite.

L'effet de la température sur ce mécanisme est presque négligeable.

III.2.2. Mécanismes contrôlés par le volume

III.2.2.1. Définition de la conduction ohmique

Sous champs électriques faibles (1 kV/mm) les isolants solides obéissent à la loi d'Ohm. La densité du courant mesuré dans le circuit extérieur est donnée par la relation suivante :

$$J = \sigma E \quad (\text{II.19})$$

Où j est la densité du courant en A/m^2 , E désigne le champ électrique appliqué et σ représente la conductivité en S/m.

Dans ce cas de figure, la conductivité électrique est indépendante du champ électrique et elle est liée au déplacement des porteurs de charges intrinsèques dans le volume.

L'expression générale de la conductivité est :

$$\sigma = n \mu e \quad (\text{II.20})$$

où n est la densité des porteurs de charge (électrons) et μ leur mobilité.

III.2.2.2. Courants limités par charge d'espace

L'accumulation de la charge d'espace joue un rôle important dans le processus de conduction électrique et dans les phénomènes de vieillissement électrique. En effet, le champ créé par la charge d'espace modifie le champ électrique localement. Le champ électrique peut être renforcé localement et initier le mécanisme de dégradation [71].

III.2.2.2.a. Définition et origines de la charge d'espace

On appelle charge d'espace l'ensemble des charges électriques piégées dans le volume et la surface d'un diélectrique. La figure II.10 et le tableau II.2 résument les différents cas possibles. Les charges en volume peuvent être :

1. des dipôles d'orientation ou de déformation ;
2. des impuretés ioniques provenant du mode de fabrication ;
3. issues d'un phénomène d'injection d'électrons/trou ;
4. issues d'une association d'espèces initialement neutres ;

Les charges en surface apparaissent par :

1. principe d'influence totale (charge de polarisation dipolaire);
2. en réponse aux dipôles en vertu du déplacement électrique absolu (charge de déplacement électrique absolu) ;
3. en réponse aux autres charges d'espace (charge image) ;
4. décharge de surface.

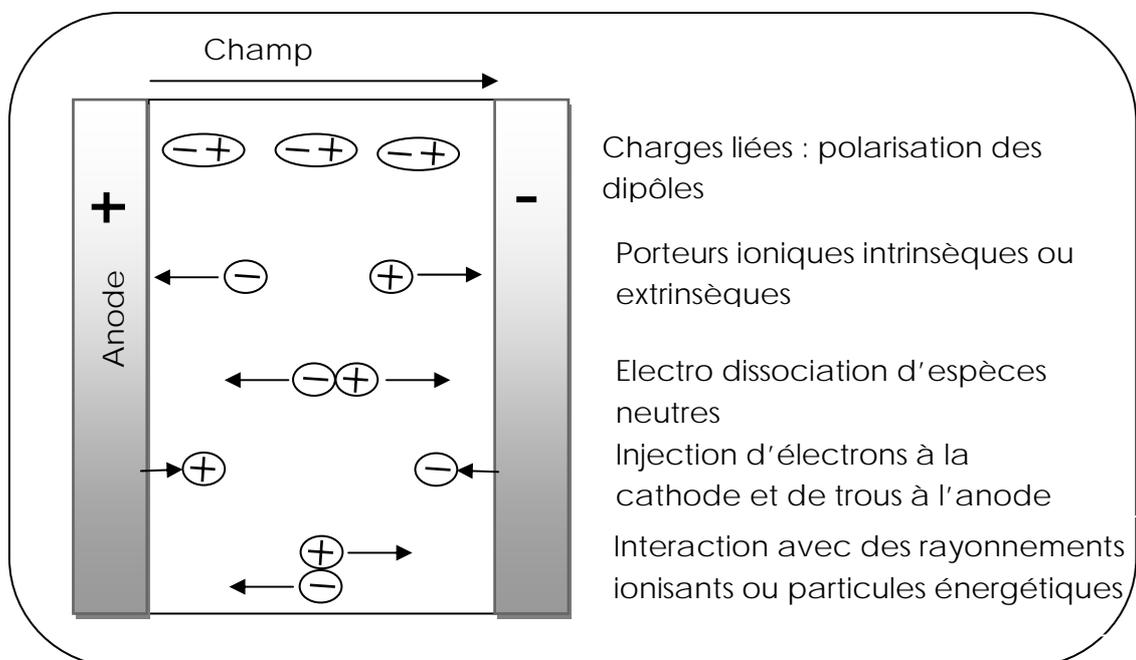


Figure II.10. Mécanismes de génération des charges électriques dans un isolant entre électrodes [24].

Mécanisme	Exemples
(1) Dipôles	
Déformation du nuage électronique d'un atome ou d'un réseau ionique sous l'effet coulombien du champ électrique	Tout sauf le vide, et liaison à caractère ioniques C-O, Si-O, $\tau = 10^{-15}$ à 10^{-12} s
Orientation de molécules polaires sous l'effet coulombien du champ électrique	H ₂ O, CO, HCl, CH ₃ -CHO et autres liaisons covalentes $\tau = 10^4$ s
(2) Impuretés	
Diffusion ionique engendrée par la fabrication ou l'architecture du diélectrique	Diffusion d'une oxydation ou de matière telles que : Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ , OH ⁻ , dendrites
(3) Injection	
Effets Schottky et Fowler-Nordheim assistés par le champ électrique	Electron/trou
Faisceau de particules chargées (irradiation)	Irradiation au canon à électron
(4) Dissociation	
Electrodissociation	Groupe amide, molécules diatomique (Na ₂ : 0.7 eV, H ₂ :4.48 eV)
Rayonnements ionisants (UV, X et γ)	Rayonnement photo (Au :5.1 eV)
(5) Polarisation	
Influence totale avec le réseau de dipôle	Electron ou anion à la surface du métal (électrode)
Déplacement électrique absolu	Vide
(6) Image	
Influence totale avec les charges d'espace autres que dipolaires	Electron ou anion à la surface du métal (électrode)
(7) Décharge électrique	
Dépôt d'électrons par décharge électrique en surface	Décharge plasma

Tableau.II.2. Liste des principales origines de la charge d'espace [72].

III.2.2.2.b. Effet de la charge d'espace sur le champ électrique

La présence de charges d'espace dans le volume entraîne une distorsion du champ électrique appliqué. La figure II.11 montre un cas simple présentant quelques exemples quantitatifs de la distorsion du champ.

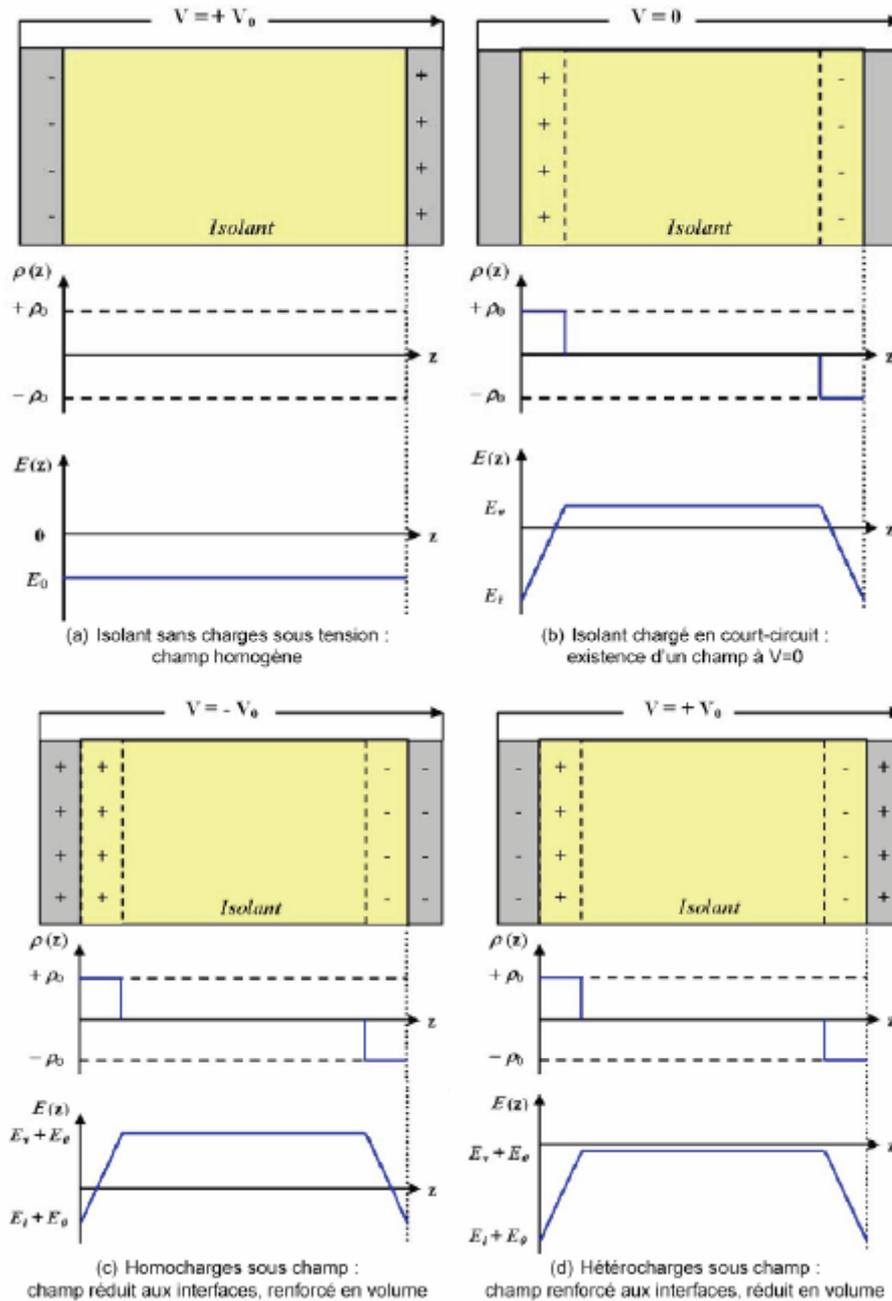


Figure II.11. Charge d'espace et distorsion du champ électrique [24].

On parle d'homocharge quand le signe de la charge injectée à partir des électrodes est opposé au signe de l'électrode adjacente (voir figure (c)). Cette charge entraîne la diminution du champ aux interfaces et son renforcement dans le volume. Par contre les hétérocharges conduisent au renforcement du champ aux interfaces et à sa diminution dans le volume (voir figure (d)). Cette situation est observée lorsque les charges accumulées aux interfaces se déplacent sous l'action du champ électrique.

III.2.2.2.c. Relation densité de courant- tension (J-V)

Le principe du courant limité par la charge d'espace repose sur le fait que le porteur de charge se déplace sous l'effet du champ électrique suivant la loi suivante :

$$v = \mu E \quad (\text{II.21})$$

où v est la vitesse du porteur de charge et μ sa mobilité.

La valeur du champ E dépend du champ appliqué et du champ local créé par les charges injectées.

La densité de courant s'obtient en résolvant un système d'équations différentielles non couplées et non linéaires constitué de l'équation de poisson, l'équation de continuité et la relation liant le champ à la tension. Comme cette résolution est lourde, on opte pour une approche simplifiée qui nous donne l'expression suivante [38, 54]:

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (\text{II.22})$$

où V est la tension appliquée et L l'épaisseur du diélectrique.

Si on suppose qu'une partie des charges injectées dans l'isolant est susceptible d'être piégée on doit introduire un coefficient θ qui tient compte du rapport des charges injectées et celles piégées. La relation précédente devient alors :

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \theta \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (\text{II.23})$$

où $\theta = \frac{\eta}{\eta_i}$ est la fraction de porteurs de charges injectées par rapport aux porteurs piégés.

On constate que si le coefficient θ est faible, c'est-à-dire que le piégeage est important, alors le courant ne sera que plus faible. La caractéristique générale de la densité de courant en fonction de la tension appliquée (J-V) est donnée par la figure II.12.

- Au dessous d'un seuil de tension V_{tr} (tension transition ente le régime linéaire de conduction intrinsèque et le régime quadratique de limitation par charge d'espace), la densité de courant résultant du mouvement de charges est régie par la loi d'ohm :

$$j = \sigma E = q n_0 \mu E \quad (II.24)$$

où σ est la conductivité

En l'absence de pièges, la transition ente le régime linéaire de conduction intrinsèque et le régime quadratique de limitation par charge d'espace aura lieu avant V_{tr} , mais la présence de pièges prolonge la condition ohmique car une partie des porteurs de charge sera piégée.

- Lorsque la tension est supérieure à la tension de transition ($V > V_{tr}$), la densité des porteurs de charges injectés non piégés est prépondérante et le mécanisme de conduction est exclusivement limité par la charge d'espace. Cette situation continue jusqu'à ce que tous les pièges soient remplis à V_{TFL} (Trap Filled limit). La relation courant-tension est donnée par l'expression II.22.

A la tension seuil V_{tr} on aura

$$j_{tr} = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \theta \mu \frac{V_{tr}^2}{L^3} = q n_0 \mu E \quad (II.25)$$

D'où

$$V_{tr} = \frac{8}{9} q n_0 \frac{L^3}{\varepsilon_r \varepsilon_0 \theta} \quad (II.26)$$

La tension V_{tr} donne accès à la densité de porteurs intrinsèques n_0 .

- Lorsque la tension est supérieure à la tension V_{TFL} ($V > V_{TFL}$), tous les pièges sont remplis. La caractéristique rejoint alors celle d'un diélectrique sans pièges donnée par l'équation II.20.

$$V_{TFL} = q N_t \frac{L^2}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (II.27)$$

La tension V_{TFL} donne accès à la densité de pièges N_t .

Par ailleurs, l'exploitation des parties linéaires du graphe donne accès à la mobilité des porteurs de charges.

Dans les matériaux isolants réels les pièges peuvent avoir des niveaux énergétiques différents. Il faudra alors introduire dans les calculs analytiques la distribution de niveaux de pièges (linéaire, exponentielle, etc...). L'introduction de cette distribution complique davantage les calculs. Cependant, le comportement général reste du type :

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu \frac{V^{l+1}}{L^{2l+1}} \quad (\text{II.28})$$

où l est un nombre variant entre 0 et 3 et dont la valeur dépend de la distribution des pièges en énergie [54, 73].

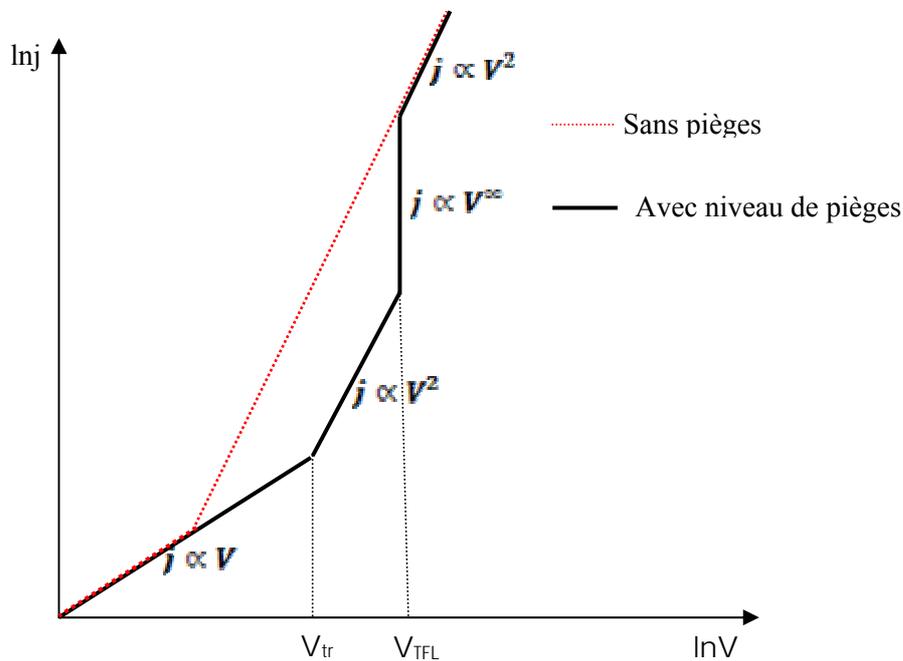


Fig.II.12. Caractéristique de la densité de courant-tension pour une conduction limitée par la charge d'espace [38, 57]

III.2.2.2.d. Effets de la charge d'espace sur les courants transitoires

La formation d'une charge d'espace dans un isolant peut entraîner une anomalie dans la décroissance du courant transitoire à travers l'apparition d'un pic comme le montre la figure II.13. Le temps t_M correspondant au courant de polarisation maximum est caractéristique du temps mis par les premiers porteurs de charge pour atteindre la contre-électrode [22, 54, 59, 71].

Ce phénomène est rarement observé car, aux temps courts, d'autres mécanismes, tels que la relaxation dipolaire ou les courants de déplacement, qui donnent des courants fortement décroissants dans le temps peuvent le masquer.

La valeur de t_M permet d'avoir l'accession à la mobilité en appliquant l'équation II.28.

$$t_M = 0,786 \frac{d}{\mu E} \quad (\text{II.29})$$

où d est l'épaisseur de l'échantillon, E le champ électrique appliqué et μ la mobilité des charges [22, 54, 71].

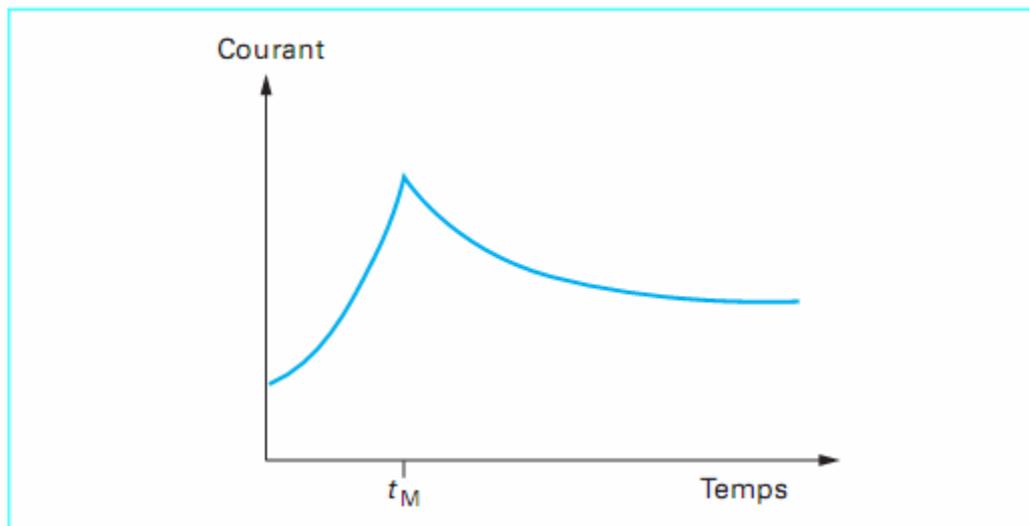


Fig.II.13. Caractéristiques courant-temps pour un mécanisme de conduction limité par la charge d'espace en régime transitoire [54]

III.2.2.3. Effet Poole-Frenkel

Un électron peut être piégé dans un site dû à un défaut dans le réseau lors de son déplacement par le champ électrique dans le diélectrique. Pour continuer son chemin et contribuer au courant, l'électron doit s'extraire du piège en franchissant une hauteur de barrière. Ce saut est possible grâce à l'énergie thermique kT . Le mécanisme est développé par plusieurs chercheurs et plusieurs équations ont été établies [51, 54, 74].

L'équation approximative de la densité de courant est la suivante :

$$j = j_0 \exp\left[-\frac{\phi_0 - \beta_{PF} \sqrt{E}}{kT}\right] \quad (\text{II.30})$$

où $\beta_{PF} = \left(\frac{q^3}{\epsilon_r \epsilon_0}\right)^{1/2}$ appelé constante de Poole-Frenkel.

On reconnaît ce mécanisme de conduction en traçant le graphe de la fonction $\ln j = f\left(\frac{1}{\sqrt{E}}\right)$ qui doit être une droite de pente théorique β_{PF}/kT .

Pour obtenir la profondeur Φ_0 , on trace le graphe pour un champ donné de la fonction $\ln j = f\left(\frac{1}{\sqrt{E}}\right)$. En effet, la pente de la droite qui est égale à $(\Phi_0 - \Delta\Phi)/k$ permet de déduire la valeur de la profondeur du piège Φ_0 .

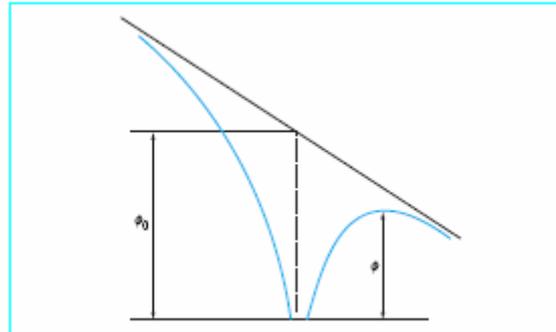


Fig.II.14. Diagramme de bande dans le cas de l'effet Poole-Frenkel [54].

III.2.2.4. Conduction par saut (hopping)

Comme on l'a vu précédemment, il existe plusieurs niveaux d'énergie dans la bande interdite de l'isolant. Si les sites à différents niveaux d'énergie sont proches spatialement ou énergétiquement de façon à ce que leurs orbitales se recouvrent il y aura alors une conduction appelée conduction par saut (hopping). En effet, une charge a une probabilité de passer d'un piège à un autre d'énergie similaire par effets combinés d'une activation thermique et effet tunnel (Thermally Associated Tunneling) [75].

Plus on se rapproche du niveau de Fermi, plus la probabilité de trouver des sites donneurs (occupés) ou accepteur (vides) proches les uns des autres est grande. La situation autour du niveau de Fermi est représentée par la figure II.15 [54].

La conductivité due à ce mécanisme est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(AT^{-1/4} \right) \right] \quad (\text{II.31})$$

où A est une constante dépendant de la densité et de la nature des pièges.

Pour mettre en évidence ce mécanisme, c'est-à-dire le démasquer par rapport aux autres processus, il est impératif de procéder à l'expérimentation à basse température, inférieure ou égale à la température de l'azote liquide [54].

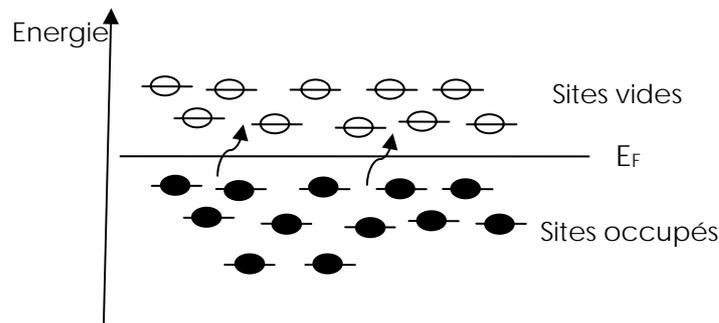


Figure II.15 – Sauts de site à site dans un mécanisme de Hopping [54]

III.2.2.5. Courants résultant de l'orientation dipolaire

Le fait que les charges présentes dans un diélectrique ne sont pas libres ne signifie pas qu'elles sont liées de façon absolument rigide. En effet, sous champ électrique E , les charges positives et négatives se déplacent légèrement les unes par rapport aux autres, provoquant ainsi l'apparition de dipôles électriques. Le déplacement local de ces charges induit un courant dans le circuit extérieur.

La polarisation peut provenir de plusieurs mécanismes : électronique, ionique ou atomique, dipolaire et par la charge d'espace comme l'illustre la figure II.16.

- La polarisation électronique : elle est due à la déformation du nuage électronique entourant chaque atome. Cet effet est relativement peu intense et s'établit en un temps très court, de l'ordre de 10^{-15} s;

- La polarisation ionique ou atomique : elle est due à distorsion de l'arrangement atomique d'une molécule. Le temps d'établissement de ce mécanisme est retardé, par rapport à la polarisation électronique, d'un facteur de 10^3 à 10^4 à cause de l'inertie des masses mises en jeu, ce temps est de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-12} s ;
- La polarisation dipolaire ou d'orientation : sous l'effet du champ électrique, les moments dipolaires des molécules du matériau s'orientent dans la direction du champ. Le temps d'établissement de ce mécanisme est plus important que pour ceux cités précédemment. Ce temps varie de 10^{-9} à 10^{-5} s en raison de la grande diversité des dipôles et de leur environnement moléculaire ;
- Polarisation par charge d'espace : elle est due aux porteurs de charges libres dans les matériaux. Ces charges peuvent être intrinsèques au matériau ou injectés par les électrodes après l'application du champ électrique. En effet, l'accumulation de charges, notamment aux interfaces, induit un moment dipolaire macroscopique dont le temps d'établissement est long ($> 10^3$ s).

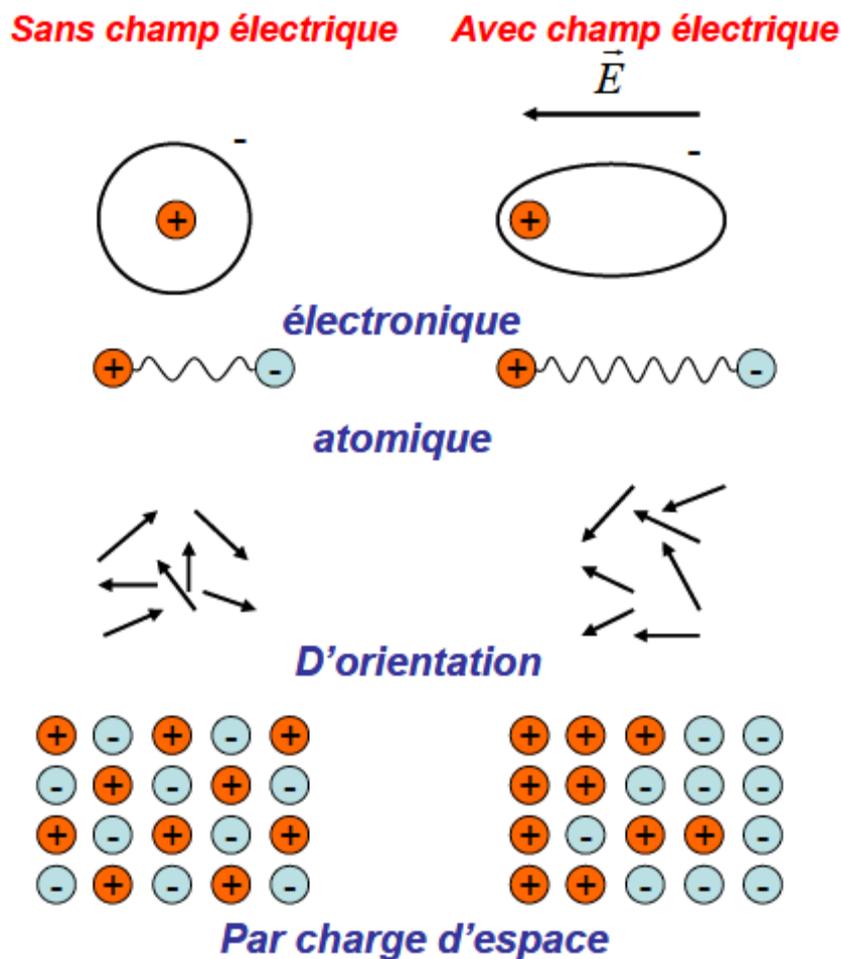
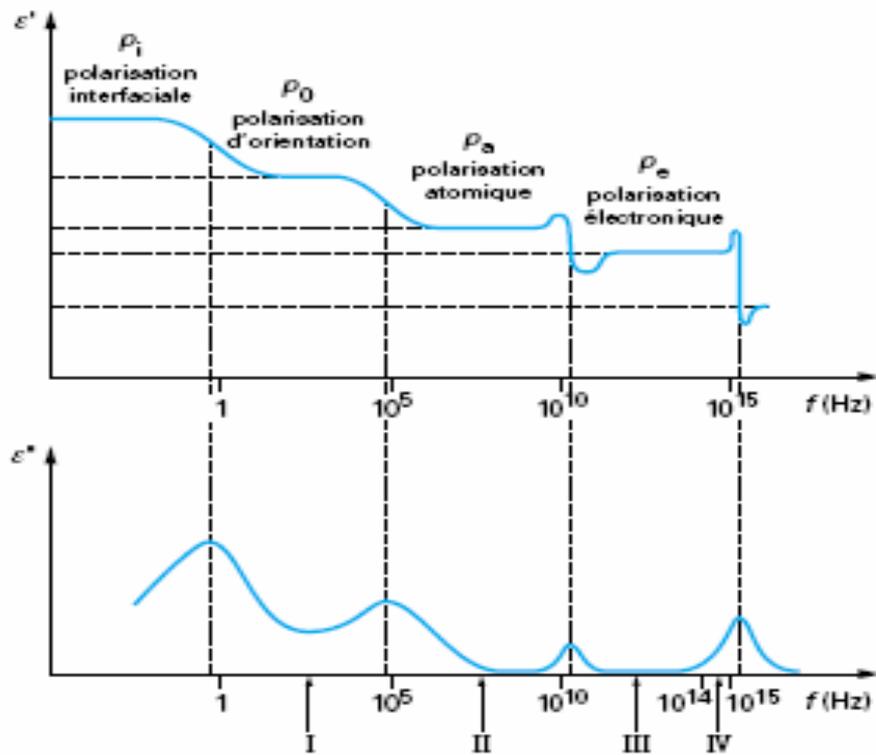


Figure II.16. Différents processus de polarisation [75]

Les différentes polarisations apparaissent successivement selon leur temps d'établissement respectif comme le montre la figure II.17.



f fréquence (Hz)
 P_e polarisation électronique
 P_a polarisation atomique
 P_o polarisation d'orientation
 P_i polarisation interfaciale
 ε' permittivité relative
 ε'' pertes diélectriques
 I domaine des audiofréquences
 II domaine des radiofréquences
 III domaine des fréquences infrarouges
 IV domaine des fréquences optiques

Fig.II.17. Signature diélectrique des différents types de polarisation en fonction de la fréquence [59].

Les différents mécanismes de conduction vus précédemment sont récapitulés dans le tableau II.2.

Mécanismes contrôlés par l'interface électrodes-isolant	Effet Schottky	$j = j_0 \exp\left[-\frac{\phi_0 - \beta_s \sqrt{E}}{kT}\right]$
	Effet Fowler-Norheim	$j = A E \exp\left[-\frac{B}{E}\right]$
Mécanismes contrôlés par le volume de l'isolant	Effet Poole-Frenkel (tunnel assisté ou non)	$j = j_0 \exp\left[-\frac{\phi_0 - \beta_{PF} \sqrt{E}}{kT}\right]$
	Mécanisme contrôlé par la charge d'espace (SCLC)	$j = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \theta \mu \frac{V^2}{d^3}$
	Conduction par Hopping (sauts)	$j = j_0 \sinh\left(\frac{e E \lambda}{2kT}\right)$
	Mécanisme de conduction dipolaire	$j(t) = C_0 V_0 (\varepsilon_s \varepsilon_\infty) \sum_i \frac{1}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$
Conduction ionique		<p>Si $qle \ll kT$ alors $j = j_0 \frac{qlE}{kT}$</p> <p>Si non $j = j_0 \exp\left[-\frac{(\phi - qlE)}{kT}\right]$</p>

Tableau II.2. Différents mécanismes de conduction électrique [7, 71, 72].

IV. Effet de la température et du champ électrique sur la conduction électrique

La température a un effet aussi bien sur les courants d'absorption que sur les courants de conduction. En effet, l'élévation de la température entraîne un déplacement plus rapide des dipôles et par conséquent leurs orientations dans le sens du champ électrique.

L'élévation de la température tend aussi à accroître l'amplitude des courants de conduction suite à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges. En effet l'action combinée du champ et de la température facilite le déplacement des charges dans la bande de conduction. L'effet de la température est largement traité dans la littérature et pour différents matériaux [6, 23, 53, 54, 58]. Nous présenterons ici les résultats de Das-Gupta sur le polyvinylène fluorure et le polyéthylène téréphthalate [58]. Les figures II.18a et II.18b montrent que les courants d'absorption et également les courants de conduction augmentent avec la température et le champ électrique appliqué.

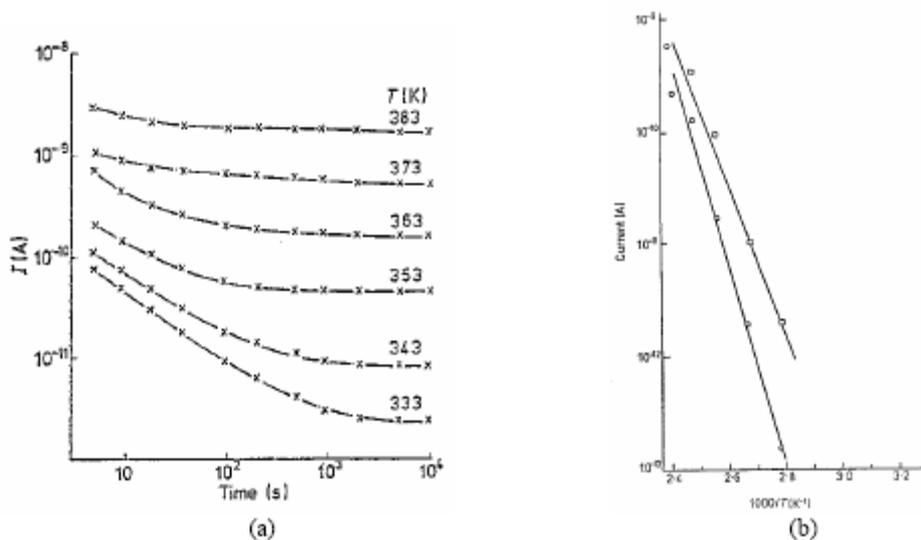


Figure II.18. (a) Courant de polarisation en fonction du temps pour différentes températures ($E = 1$ kV/cm) (b) Courant de polarisation en fonction de la température pour deux valeurs du champ électrique ($E = 200$ kV/cm et $E = 400$ kV/cm) [59].

V. Conclusion

Ce chapitre a permis de faire un état de l'art des phénomènes de conduction électrique dans les isolants solides. Les mécanismes responsables de la conduction sont répartis en deux groupes : ceux contrôlés par l'interface isolant/conducteur et ceux contrôlés par le volume de l'isolant. Le but principal de ce chapitre est de fournir une base théorique pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

Chapitre III

Moyens et dispositifs expérimentaux

Chapitre III

Moyens et dispositifs expérimentaux

L'objectif de notre travail est d'étudier la conductivité électrique des polymères isolants et l'influence des vieillissements thermique et électrique sur elle. Nous présentons alors dans ce chapitre les dispositifs expérimentaux utilisés pour mesurer les courants de charge et de décharge ainsi que la résistivité volumique. Nous présentons aussi les dispositifs utilisés pour les vieillissements thermique et électrique des polymères. Ensuite nous présentons quelques analyses physico-chimiques complémentaires telles que la FT-IR et la microscopie électronique pour essayer d'avoir plus d'informations en vue de l'interprétation des résultats expérimentaux.

I. Mesure des courants et de la résistivité volumique

I.1. Dispositif expérimental

Le montage expérimental utilisé pour la mesure des courants de charge, de décharge et de la résistivité volumique comprend un électromètre Keithley 6517 (10^{-15} – $20 \cdot 10^{-3}$ A) et une enceinte porte électrodes Keithley 8009 comme le montre la figure III.1. L'ensemble est relié à un PC pour le contrôle et l'acquisition. La source est continue et peut varier de 0 à 1000 volts. Les électrodes sont en acier inoxydable dont les dimensions sont indiquées dans la figure III.2.

I.2. Mesure des courants de charge et de décharge

Les courants de charge ou de polarisation sont mesurés en appliquant une tension continue de 1000 V pendant 1000 s à l'aide de la source interne du voltmètre Keithley 6517. Les courants de décharge ou dépolarisation sont mesurés après suppression du champ électrique et court-circuitage de l'échantillon à travers l'électromètre durant 1000 s. Les résultats obtenus sont traités à l'aide du logiciel Origin. La plupart des essais sont refaits plusieurs fois pour s'assurer de la reproductibilité.

I.3. Mesure de la résistivité volumique

La résistivité est l'un des plus importants paramètres caractérisant un matériau diélectrique. Sa mesure est relativement difficile à cause de l'influence de plusieurs facteurs externes et internes. Les facteurs externes sont : température, humidité, pollution de la surface, temps et type de tension appliquée [76]. Les facteurs internes sont : structure, impuretés et additifs tels que les antioxydants [36, 76].

La résistivité est, en général, mesurée sous tension continue et sa valeur varie de 10^{15} à 10^{18} $\Omega.m$. La mesure de la résistivité doit être faite quand le courant d'absorption soit devenu négligeable laissant place au courant de conduction. En pratique, le courant de conduction n'est pas atteint rapidement et la frontière entre les deux types de courants n'est pas claire, elle est de l'ordre de dizaine de secondes à plusieurs minutes voire plusieurs heures [3, 13, 55, 76]. Par convention, il a été décidé en 1895, dans l'industrie des câbles, que la mesure de la résistance d'isolement devait être effectuée 60 secondes après la mise sous tension de l'échantillon [13].

La résistivité volumique est alors mesurée en appliquant un signal carré de 1000 V d'amplitude et 60 secondes de durée par demi cycle durant une vingtaine de minutes en utilisant le montage expérimental illustré par la figure III.1[13, 76]. Pour éliminer les charges résiduelles et augmenter la précision de la mesure, les 4 premiers points ne sont pas pris en considération.

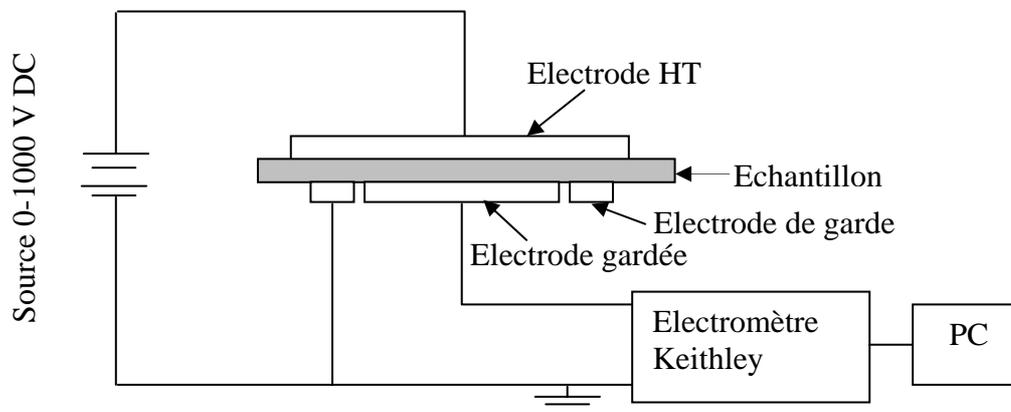


Figure.III.1 Dispositif expérimental pour la mesure des courants et des résistivités.

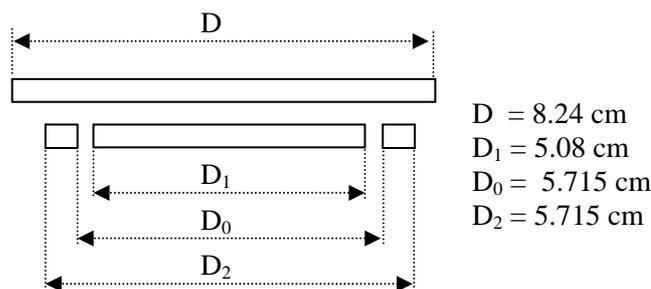


Figure III.2. Dimensions des électrodes.

II. Vieillessement thermique

Le vieillissement thermique des échantillons se fait dans une étuve thermo-ventilée, de marque Weiss technik, durant différentes périodes (3 à 37 jours) et sous une température constante. Cette température est fixée à 90 °C pour le PMMA et le SAN et à 80 °C pour le PP et le PS (voir figure III.3)

Juste après son retrait de l'étuve, l'échantillon est chargé sous une tension de 1000 V durant 1000 s puis déchargé en le court-circuitant à travers l'électromètre pendant le même temps. La mesure de la résistivité volumique est réalisée juste après la décharge.

Pour étudier l'influence du temps de repos et de la réversibilité ou non des effets du vieillissement thermique, les mesures du courant de charge, du courant de décharge et de la résistivité volumique sont reproduites toutes les 24 heures et cela durant plusieurs jours (4 à 5 jours).



Figure III.3 Etuve thermo ventilée

III. Vieillessement électrique

Le vieillissement électrique des échantillons est obtenu en les plaçant en sandwich entre deux électrodes planes sous une tension alternative de 10 kV_{eff} pendant différentes périodes allant de 1 à 8 heures.

Le schéma du dispositif expérimental utilisé pour cette étude est représenté par la figure III.4. Les électrodes planes utilisées sont en cuivre, de 5 cm de diamètre ayant le profil de Rogowski comme le montre la figure III.5. L'électrode supérieure est reliée à la haute tension et l'électrode inférieure est reliée à la terre.

Les électrodes sont portées par un support en bakélite conçu de manière à ce qu'elles soient parfaitement opposées et perpendiculaires par rapport au plan et faciliter le réglage de la distance inter- électrodes et d'avoir un bon contact avec l'échantillon (voir figure III.6). La

variation de la tension est obtenue par l'autotransformateur se trouvant dans le pupitre de commande.

Juste à la fin du vieillissement électrique on procède aux mesures des courants de charge et de décharge ainsi que de la résistivité volumique. Une étude similaire à la précédente est faite en reproduisant les mêmes mesures toutes les 24 heures durant plusieurs jours.

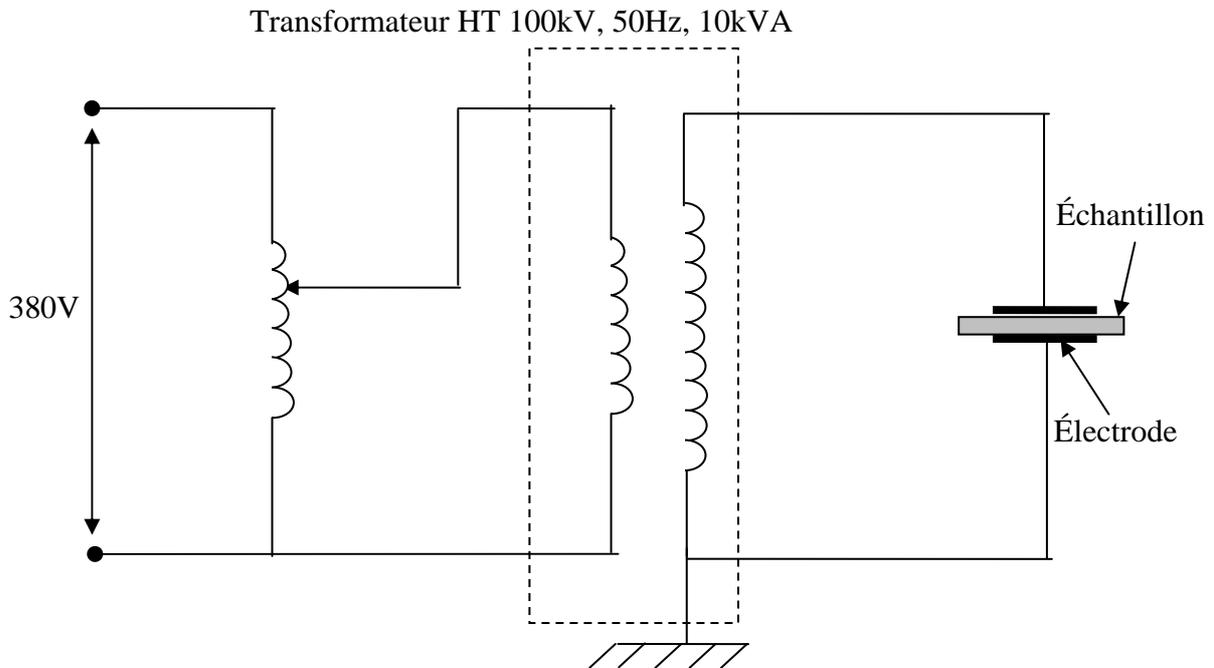


Figure III.4. Montage expérimental pour le vieillissement électrique.

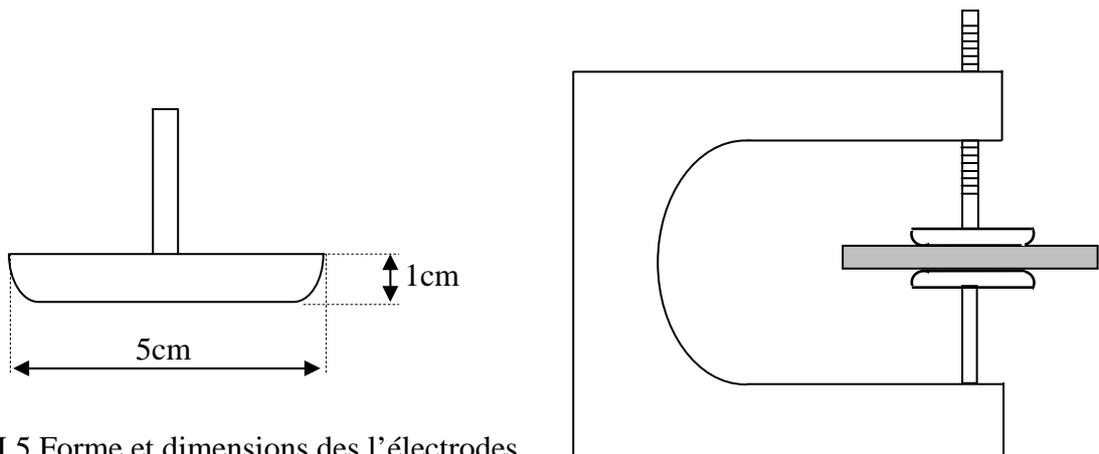


Figure III.5. Forme et dimensions des l'électrodes.

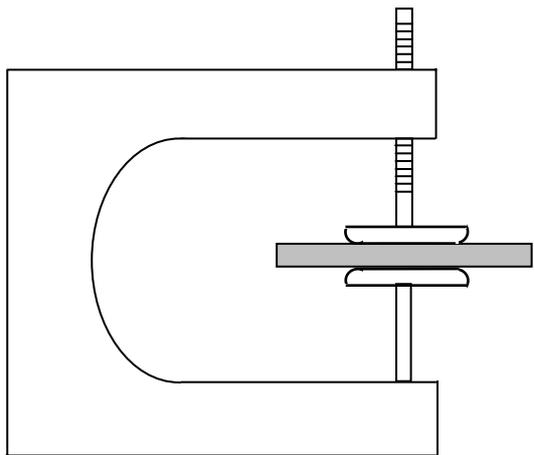


Figure III.6 Support des électrodes.

IV. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

IV.1. Domaines Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT) est une technique d'analyse utilisant un rayonnement de longueur d'onde variant entre $0.7 \mu\text{m}$ et $50 \mu\text{m}$ (ou 14000 cm^{-1} et 200 cm^{-1} en nombre d'onde) (voir figure III.7). Le domaine IR est divisé en trois sous-domaines [57, 77, 78] :

- IR proche (nIR) ; $0.7 - 2.5 \mu\text{m}$ ($14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) ;
- IR moyen (mIR) ; $2.5 - 25 \mu\text{m}$ ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) ;
- IR lointain (fIR) ; $25 - 50 \mu\text{m}$ ($400 - 200 \text{ cm}^{-1}$).

Le sous domaine le plus utilisé est le mIR.

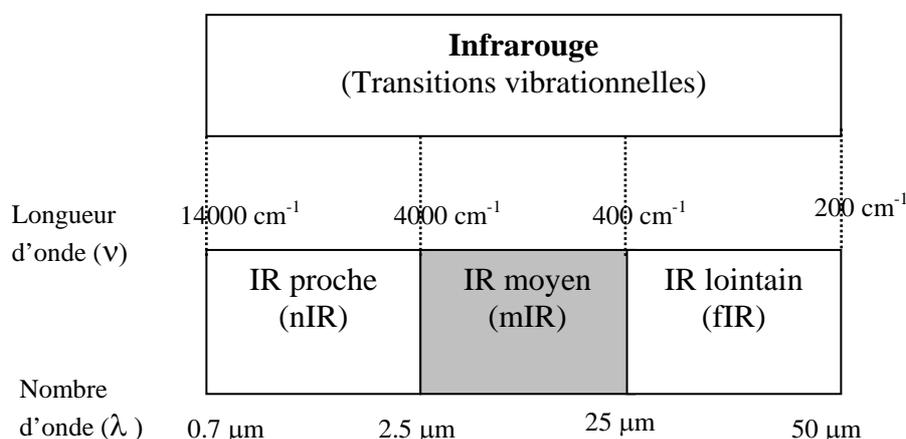


Figure III.7 Domaines de l'infrarouge

IV.2. Principe de la méthode d'analyse par Infrarouge

Si la fréquence du champ magnétique associé au rayonnement est voisine de la fréquence d'un des modes de vibration d'une molécule du matériau, il y a absorption de l'énergie. La molécule ayant absorbée de l'énergie entre en vibration et passe d'un niveau d'énergie stable à un autre. La fréquence de vibration de la molécule dépend de la géométrie, de la masse molaire des atomes et de la nature de leurs liaisons [57].

La différence entre l'intensité du spectre du rayonnement IR de référence et celle du spectre du rayonnement traversant l'échantillon à une certaine longueur d'onde se révélera sous la forme d'un « pic ». Chaque pic est caractérisé par sa position (longueur d'onde λ) et son coefficient d'absorption ε. Le coefficient d'absorption ε suit l'échelle suivante [77]:

- Très faible (vw, very weak) ;
- Faibles (w, weak) ;

- Moyens (m, medium) ;
- Intenses (s, strong) ;
- Très intenses (vs, very strong).

C'est la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques qui permet l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

IV.3. Principaux modes de vibrations des groupes moléculaires

La figure III.8 montre les différents modes de vibration ainsi que les déplacements atomiques associés.

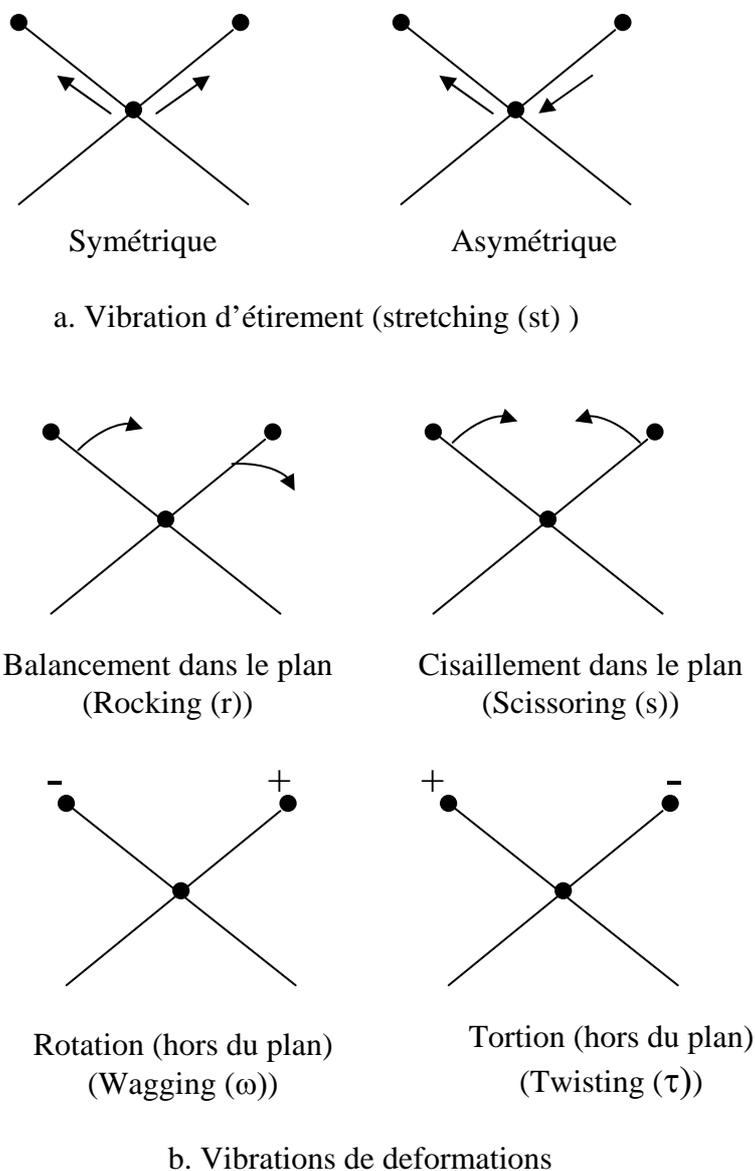


Figure III.8. Différents modes de vibrations [57, 77]

IV.4. Principe de fonctionnement du spectromètre a transformée de Fourier

Le schéma de principe du spectromètre IR-FT est illustré par la figure III.9. Le rayonnement émis par la source (rayonnement IR) est focalisé sur l'interféromètre puis arrive à la séparatrice qui le divise en deux parties égales, l'une orientée sur le miroir fixe et l'autre sur le miroir mobile.

Les deux faisceaux se recombinent sur la séparatrice et passent par la suite vers l'échantillon, où les absorptions interviennent avant d'atteindre le détecteur. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. L'interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

Dans notre étude nous avons utilisé le spectromètre Shimadzu 8400 au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

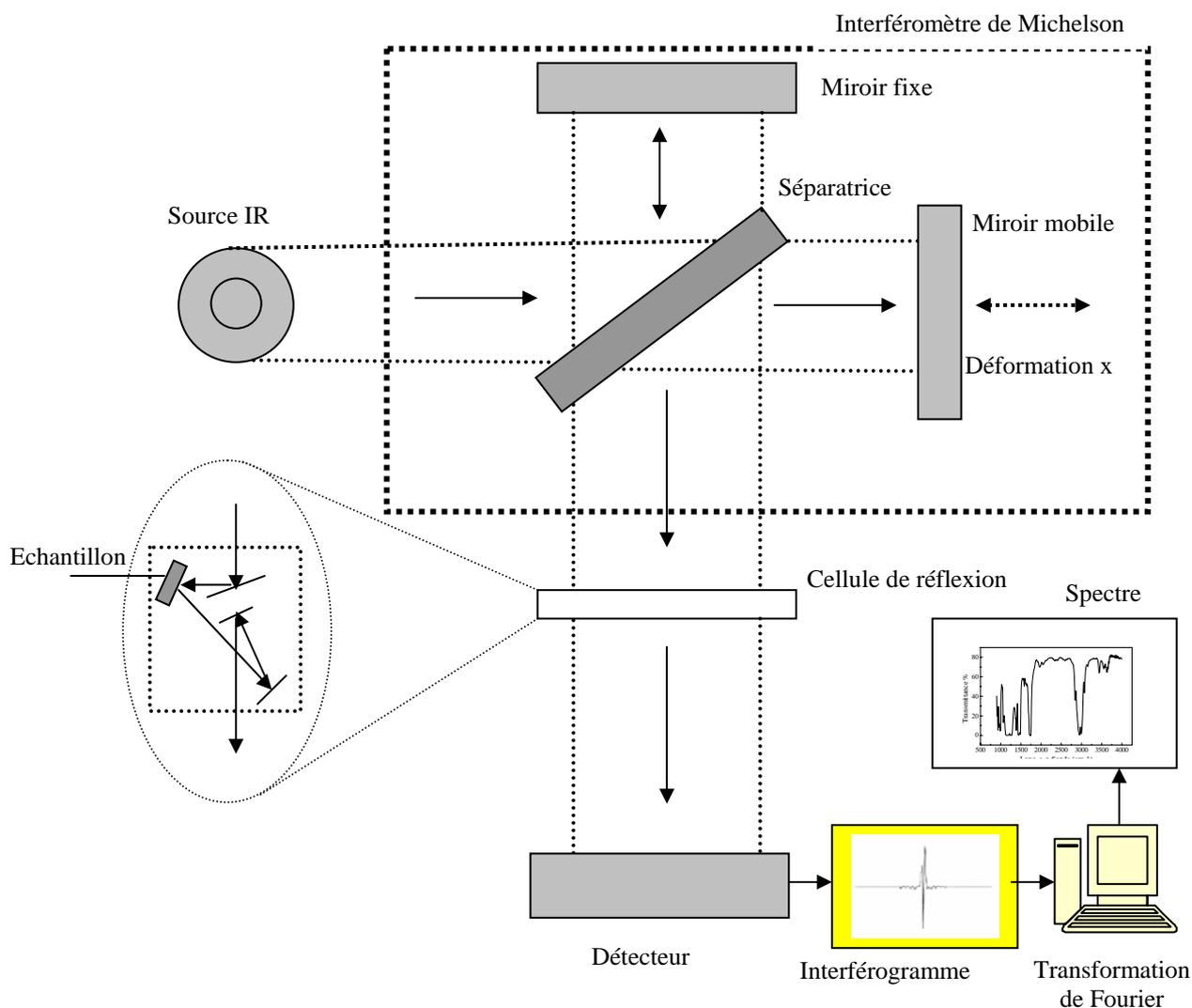


Figure III.9. Principe de base de la spectroscopie IR-FT [57].

IV.5. Tableau des absorptions caractéristiques des groupements fonctionnels

Le tableau III.1 donne les différentes absorptions caractéristiques des groupes fonctionnels [78]

Composé	Classe	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Vibration caractéristique	Intensité	
Alcanes	RH	2800 - 3000	C-H élongation	forte	
		1450 - 1470		forte	
		1370 - 1380	CH ₂ et CH ₃ déformations	forte	
		720 - 725		moyenne	
Alcènes	a) RCH=CH ₂	3080 - 3140	=C-H élongation	moyenne	
		1800 - 1860	harmoniques	moyenne	
		1645	C=C élongation	moyenne	
		990	C-H déformations hors plan	forte	
		910		forte	
	b) R ₂ C=CH ₂	3080 - 3140	=C-H élongation	moyenne	
		1750 - 1800	harmoniques	moyenne	
		1650	C=C élongation	moyenne	
		890	C-H déformations hors plan	forte	
	c) cis-RCH=CH ₂	3020	=C-H élongation	faible	
		1660	C=C élongation	faible	
		675 - 725	C-H déformations hors plan	moyenne	
	d) trans-RCH=CHR	3020	=C-H élongation	faible	
		1675	C=C élongation	faible	
		970	C-H déformations hors plan	moyenne	
	f) R ₂ C=CR ₂	1670	C=C élongation	très faible	
	Alcyne	a) RC≡CH	3300	C-H élongation	forte
			2100 - 2140	C≡C élongation	moyenne
			600 - 700	C-C-H déformation	forte
		b) RC≡CR	2190 - 2260	C≡C élongation	très faible
Nitriles	R-CN	2260 - 2210	C≡N élongation	faible	
Halogénures	a) R-F	1000 - 1350	C-F élongation	forte	
	b) R-Cl	750 - 850	C-Cl élongation	forte	
	c) R-Br	500 - 680	C-Br élongation	forte	
	d) R-I	200 - 500	C-I élongation	forte	

Tab.III.1. Absorptions caractéristiques des groupements fonctionnels [78].

Composé	Classe	Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Vibration caractéristique	Intensité
Ethers	R-O-H	1070 - 1150	C-O	forte
Amines	RNR ₂	3300 – 3500	N-H élongation	moyenne
		1000 – 1350	C-N élongation	faible
		1560 – 1640	N-H déformation	faible
		800	N-H déformation	faible
Alcools	a) RCH ₂ OH	3600	O-H élongation (libre)	variable
		3400	O-H élongation (lié)	forte
		1050	C-O élongation	forte
	b) R ₂ CHOH	3600	O-H élongation (libre)	variable
		3400	O-H élongation (lié)	forte
		1150	C-O élongation	forte
	c) R ₃ COH	3600	O-H élongation (libre)	variable
		3400	O-H élongation (lié)	forte
		1200	C-O élongation	forte
	d) ArOH(phénols)	3600	O-H élongation (libre)	variable
		3400	O-H élongation (lié)	forte
		1200	C-O élongation	forte
Aldéhydes	R-CHO	1725	C=O élongation	forte
		2720 -2820	C-H élongation	moyenne
Cétones	a) acyclique	1715	C=O élongation	forte
	b) cyclopropanone	1850	C=O élongation	forte
	c) cyclobutanone	1780	C=O élongation	forte
	d) cyclopentanone	1745	C=O élongation	forte
	e) cyclohexanone	1715	C=O élongation	forte
	f) cycloheptanone	1705	C=O élongation	forte
Acides carboxiliques	R-COOH	2500 - 3300	O-H élongation	forte
		1700 - 1730	C=O élongation	forte
		1210 - 1320	C-O élongation	forte
Esters	RCOOR	1735	N-H élongation	forte
		1000 - 1300	C-O élongation	forte
Amides	RCONR ₂	3100 – 2500	N-H élongation	forte
		1640 – 1670	C=O élongation	forte
		1550 - 1640	N-H déformation	moyenne
Anhydrides	(RCO) ₂ O	1800 – 1830	C=O élongation	forte
		900 - 1300	C-O élongation	forte

Tableau III.1. Absorptions caractéristiques des groupements fonctionnels (suite).

IV.6. Préparation des films pour l'analyse à l'IR

Deux méthodes sont utilisées pour préparer des échantillons pour l'analyse à l'IR. La première est la formation, par pression, d'une pastille en mélangeant le polymère sous forme de poudre de KBr ; la seconde est la dissolution du polymère dans un dissolvant en premier lieu puis de l'étaler sur une plaque de verre afin d'avoir un film mince et uniforme après l'évaporation du dissolvant.

Dans le cadre de cette étude nous avons opté pour la seconde méthode. Des films de polymères transparents d'environ 200 μm d'épaisseur sont obtenus en utilisant comme dissolvant le trichloréthylène.

V. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage MEB ou SEM (Scanning Electron Microscopy) est basé sur le principe de l'interaction électrons avec la matière. Il permet d'obtenir des images de la surface des échantillons avec une grande résolution et de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

V.1. Constitution d'un microscope électronique à balayage (MEB)

La figure III.10 montre les différentes parties constitutives du MEB et qui sont :

- Une colonne maintenue sous vide ;
- Une source d'électrons ;
- Un dispositif haute tension pour l'accélération des électrons ;
- Un ensemble de lentilles électroniques pour former le pinceau fin et intense ;
- Un condenseur final (objectif) et un diaphragme de petit diamètre qui permet de focaliser le pinceau fin sur la surface à examiner ;
- Un dispositif de réflexion piloté par un générateur de balayage ;
- Une platine porte objet mobile ;
- Un détecteur d'électrons et un dispositif d'amplification du signal rapide et à faible bruit ;
- Un système de visualisation d'image ;
- Un détecteur d'électrons rétro diffusés et d'un détecteur de rayons X.

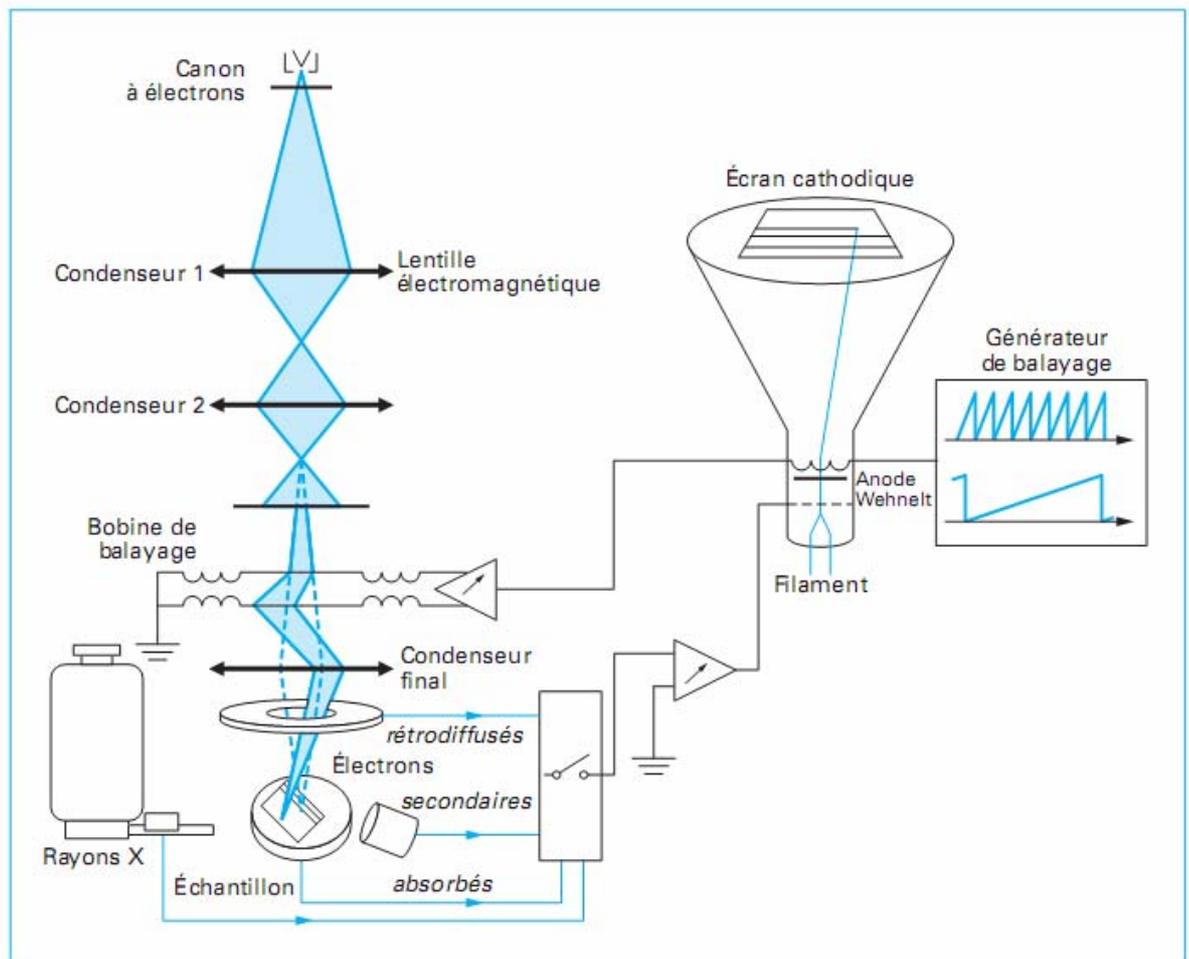


Figure III.10 Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB) [79]

V.2. Principe de fonctionnement

Les électrons qui irradient l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires comme le montre la figure III.11 :

- Réémission d'électrons et de photons ;
- Absorption d'électrons ;
- Courants induits ;
- Potentiels électriques ;
- Élévation de température locale ;
- Vibration du réseau.

Les électrons accélérés, rétro diffusés et secondaires sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet (un pic de faible énergie (< 50 eV) : c'est le pic des électrons secondaires et un pic de forte énergie (> 50 eV) : c'est le pic des rétro diffusés).

V.3. Principales émissions électroniques et électromagnétique intervenant dans le MEB

La figure III.11 illustre les principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon

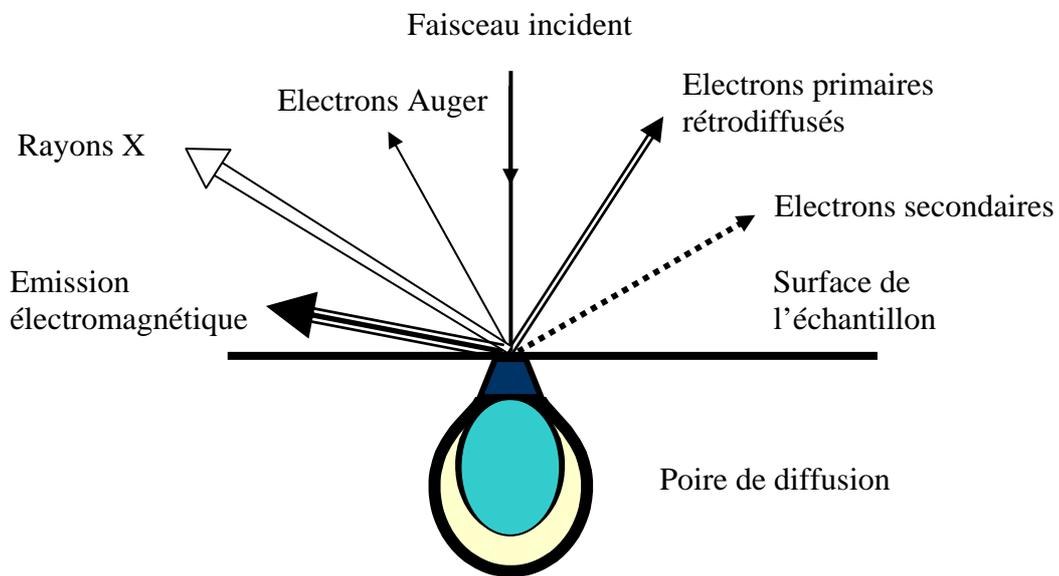


Figure III.11. Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues à l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un échantillon.

V.3.1. Emission d'électrons secondaires

L'émission d'électrons secondaires est provoquée par un choc inélastique des électrons primaires avec les atomes de l'échantillon (voir figure III.12a). Les électrons secondaires possèdent une énergie faible (entre 5 et 10 eV) les électrons secondaires sont donc émis très près de la surface et sont très sensibles aux irrégularités de la surface. Ils permettent ainsi d'obtenir des renseignements sur la topographie de la surface.

V.3.2. Electrons rétro diffusés

Les électrons rétro diffusés sont ceux n'ayant subis qu'un nombre limité de chocs élastiques avec les atomes de l'échantillon et réémis dans une direction proche de leur direction initiale avec une faible perte d'énergie (voir figure III.12b). Les électrons rétro diffusés sont très sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon et à son relief. Ces électrons peuvent, par conséquent, donner des renseignements sur l'homogénéité chimique de l'échantillon (contraste atomique) et le contraste topographique [79].

V.3.3. Emission de rayons X et d'électrons Auger

Une interaction inélastique d'un électron du faisceau primaire avec un électron d'une couche interne entraîne un transfert d'énergie susceptible d'ioniser l'atome avec émission d'électron secondaire. La lacune laissée par l'électron libéré sera réoccupée par un électron de la couche de niveau le plus externe avec une libération d'énergie égale à la différence entre les deux niveaux d'énergie. La désexcitation se traduit soit par émission d'un photon X, (voir figure III.12c), soit par émission d'électron Auger (voir figure III.12d).

L'analyse des rayons X permet d'obtenir des renseignements sur la nature chimique de l'atome (microanalyse élémentaire).

Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'électron qui les a émis. Leur analyse permet d'avoir des informations sur la composition chimique et sur la nature des liaisons chimiques si l'appareil est équipé d'un détecteur d'électron en fonction de leurs énergies et fonctionnant dans des conditions d'ultra vide.

V.3.4. Emission cathodoluminescence

L'interaction d'électrons primaires avec un électron de la bande de valence d'un atome de la phase isolante ou semi-conductrice peut former une paire électron-trou instable. La recombinaison de cette paire se fait avec succession de transitions non radiatives et radiatives, source de rayonnement électromagnétique. Cette émission est très sensible aux impuretés et aux défauts cristallins.

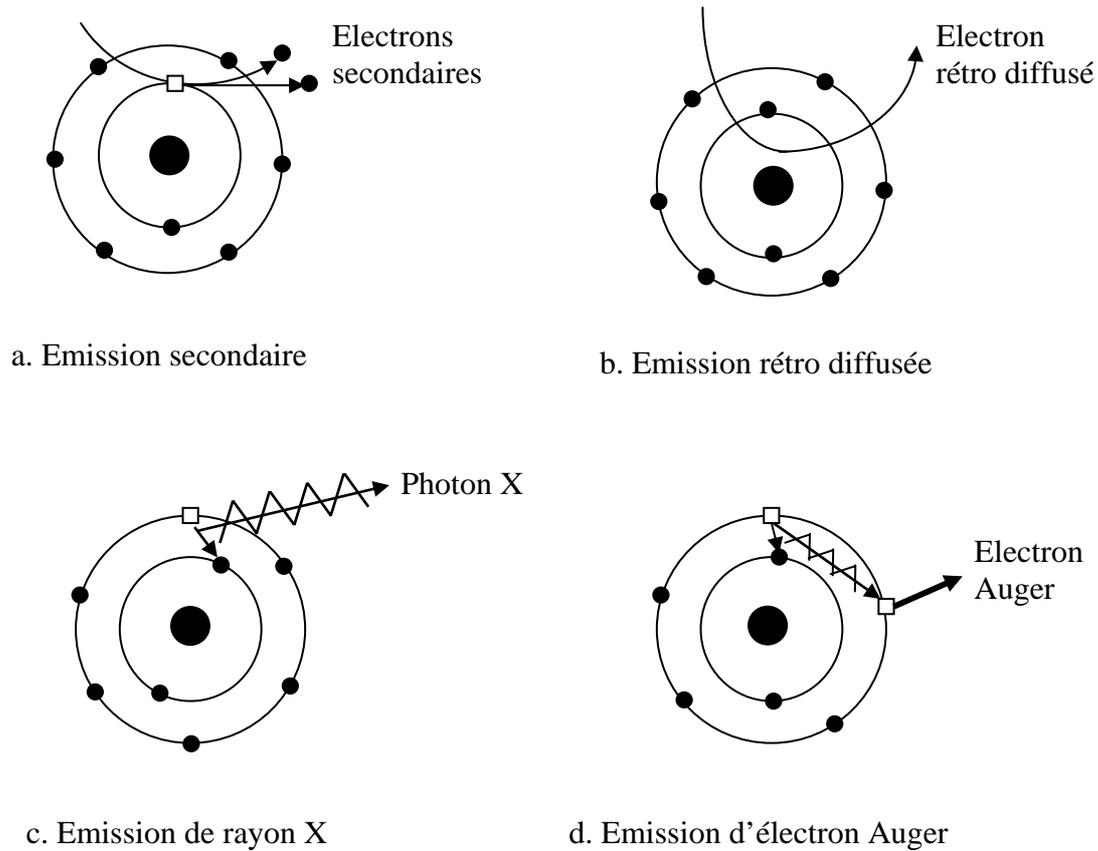


Figure III.12. Principales émissions électroniques

V.4. Appareil utilisé

Pour qualifier et quantifier les différentes impuretés présentes dans les échantillons, avant et après vieillissement, et pour analyser les effets des vieillissements thermique et électrique en utilisant les micrographies, nous avons utilisé un microscope environnemental Philips ESEM XL 30. La tension d'accélération de cet appareil peut varier de 5 à 20 kV (voir figure III.13).

VI. Préparation des échantillons

Afin d'assurer la reproductibilité et la précision des résultats, on usine des échantillons de même dimensions appartenant à une même plaque commerciale. On découpe des échantillons sous forme de disques de 80 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur pour le PS, SAN et PP et 2.8 mm pour le PMMA.

Avant de procéder aux essais, chaque échantillon est bien nettoyé à l'éthanol puis séché dans le but de réduire les poussières et les impuretés fixées sur la surface.

Avant d'être soumis à une tension pour la mesure des courant de charge, l'échantillon est placé en sandwich entre deux électrodes planes de la cellule 8009 est ensuite mis en court-circuit à travers l'électromètre pour réduire les charges résiduelles éventuellement apparue lors des opérations de mise en forme finale [73].



Figure III.13. Photographie du microscope électronique à balayage ESEM XL 30 Philips

VII. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons passé en revue les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude de la conductivité électrique des polymères. Les moyens utilisés pour les vieillissements thermique et électrique sont aussi présentés. Par la suite, quelques méthodes d'analyse physico-chimique et le principe de fonctionnement des appareils sont exposés. Pour réaliser notre projet, nous avons opté pour:

- l'électromètre Keithley 6517 avec une enceinte porte électrodes Keithley 8009 pour la mesure des courants et des résistivités volumiques ;
- une étuve thermo ventilée, de marque Weiss technik, pour le vieillissement thermique des échantillons durant différentes périodes (3 à 37 jours) sous une température constante ;
- un système de deux électrodes planes soumises à une tension alternative de 10 kV_{eff} pour le vieillissement électrique. Les temps de vieillissement varient de 1 à 8 heures.
- le spectromètre Shimadzu 8400 pour la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) ;
- le microscope environnemental Philips ESEM XL 30 pour une microscopie électronique SEM (scanning electron microscope) et l'analyse EDX (dispersive energy X-Ray).

Chapitre IV

Etude de la conduction électrique dans les polymères isolants

Chapitre IV

Etude de la conduction électrique dans les polymères isolants

Après l'application d'une tension continue à un polymère isolant le courant de charge (absorption) chute brutalement puis continue de décroître lentement jusqu'à atteindre un courant stable (courant de conduction). Ce phénomène de décroissance est observé pour tout polymère isolant quelque soit le niveau du champ appliqué (faible ou fort) [3, 80]. Le phénomène de décroissance du courant de charge serait dû à l'orientation dipolaire, à la conduction ionique et à la conduction électronique.

Après suppression du champ extérieur et court-circuitage des électrodes, il apparaît un courant de décharge (résorption) dont le sens est opposé à celui du courant de charge.

Les courants de charge et de décharge obéissent à la loi Curie-von Schweidler $i(t)=A(T)t^{-n}$ où i est le courant, $A(T)$ un facteur dépendant de la température, t le temps après l'application ou la suppression de la tension et n une constante comprise entre 0 et 2. Souvent, sous des champs électriques faibles et à des températures basses, le courant de décharge est l'image du courant de charge diminué du courant de conduction [60, 67]. Par contre, sous des champs électriques forts et à des températures élevées, les courants de charge et de décharge sont souvent dissymétriques. Il n'est pas rare de voir le courant de décharge changer de polarité et suivre le sens du courant de charge après un certain temps et présenter un maximum dans la polarité du courant de charge. Ce courant positif est appelé " courant anormal de décharge". La dissymétrie entre les deux types de courant est attribuée à la dérive de charge d'espace accumulée par injection durant le processus de polarisation [18, 61, 81, 82, 83]. Quant à l'apparition du courant anormal de décharge, il est attribué au blocage partiel de l'électrode injectrice [22, 65, 67, 84].

La conduction électrique sous champs électriques forts et sous températures élevées a suscité un grand intérêt en génie électrique [17, 53, 55, 65, 81, 82, 83]. En revanche, peu de travaux sont consacrés à la conduction électrique sous champ électrique faible [3, 80, 85].

L'objectif de ce chapitre est l'étude de la conduction électrique dans quatre polymères isolants (PMMA, SAN, PP et PS) sous un champ électrique faible et à température ambiante. L'étude consiste en le suivi de l'évolution temporelle du courant de charge, à déterminer approximativement la frontière entre le courant transitoire et le courant de conduction et à établir l'équation théorique correspondant à la loi Curie-von Schweidler. Nous tenterons aussi de mettre en évidence le rôle joué par les impuretés dans la dissymétrie entre les courants de charge et de décharge et dans l'apparition du courant anormal de décharge.

Pour enregistrer le courant de charge ou de polarisation on applique une tension de 1000 V pendant 1000s à l'aide de la source interne de l'électromètre Keithley 6517A. Le courant de décharge (dépolariation ou de résorption) est enregistré après suppression du champ appliqué et court-circuitage des électrodes durant 1000 s.

I. Courant de polarisation dans les polymères isolants

I.1. Evolution temporelle des courants de charge

La figure IV.1a montre la variation temporelle du courant de charge pour les quatre matériaux. On constate que le courant de charge chute brusquement juste après l'application de la contrainte électrique puis continue de décroître lentement jusqu'à atteindre une stabilisation représentant le courant de conduction. Le courant de charge ou de polarisation comprend deux composantes. La première représente le courant transitoire (absorption) et la seconde le courant stable (conduction). Les courants d'absorption sont dus à l'orientation dans le sens du champ électrique appliqué des dipôles du matériau et des dipôles des impuretés polaires présentes dans le matériau. Les courants de conduction sont dus au déplacement des espèces non polaires du matériau (électrons, ions et les trous). La décroissance du courant de polarisation est due au fait que les dipôles atteignent progressivement leurs positions d'équilibre.

La frontière entre les deux types de courant n'est pas claire et ne peut être déterminée avec précision. Afin de la situer approximativement on zoome la plage de 0 à 80 secondes et la plage de 150 à 1000 secondes. La première plage permet de voir l'évolution des courants d'absorption et notamment sa chute brutale juste après l'application de la tension et la seconde pour situer approximativement le début de la conduction.

La figure IV.1b montre que, pour le PMMA et le SAN, le courant de charge chute brusquement après une vingtaine de secondes. Par contre, pour le PS et le PP, cette chute brutale du courant de charge a lieu au bout d'une dizaine de secondes seulement.

La figure IV.1c montre que, pour les quatre polymères étudiés, la conduction est atteinte au bout de 900 s environ. Le temps de 1000 s est alors suffisant pour l'étude de la conduction électrique dans ces polymères sous une tension continue de 1000 V et à température ambiante. Nous constatons que la période transitoire de ces polymères est relativement courte comparativement à d'autres polymères isolants tel que le polyéthylène naphthalate (PEN) qui est d'environ 500 minutes [86] et du polyéthylène (PE) qui est supérieur à 10000 secondes [6, 30]. Par contre, cette période transitoire est largement supérieure à celle du Polyethythytherketone (PEEK) sous un champ de 0,6 MV/cm et qui est de 500 s environ [6].

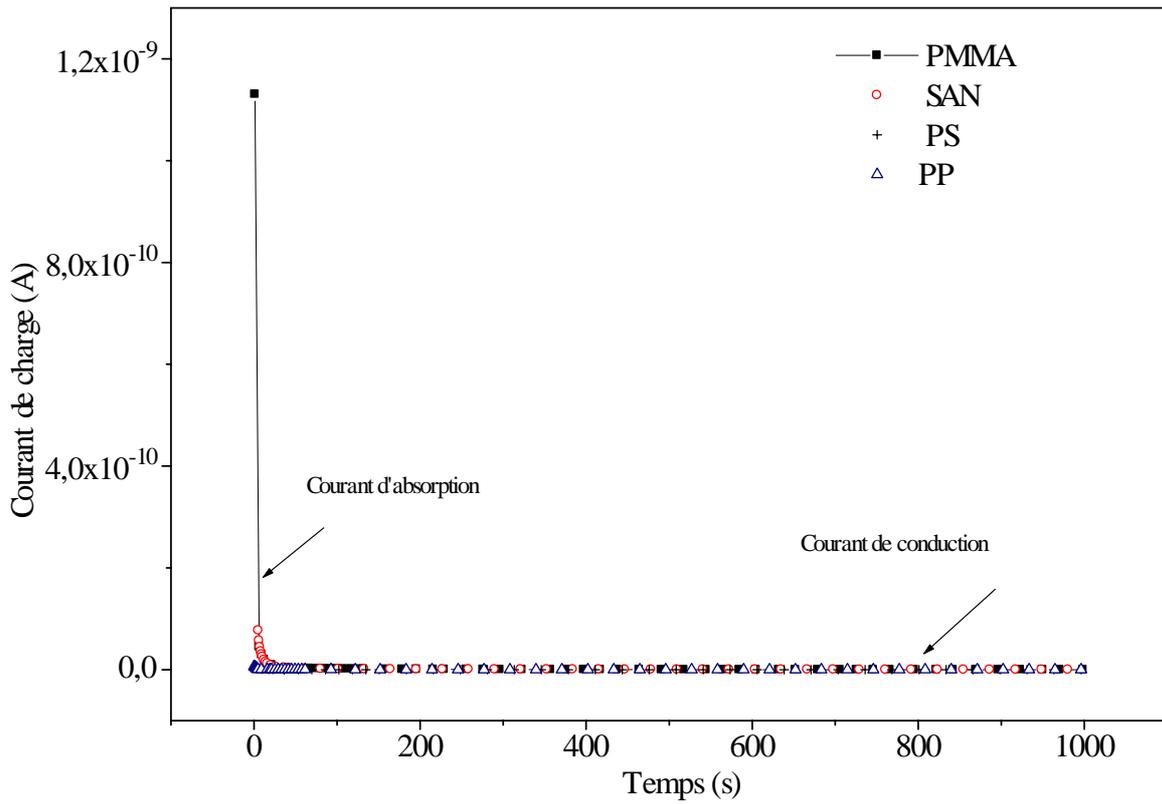


Figure IV. 1a. Evolution temporelle des courants de charge ($0 < t < 1000$ s)

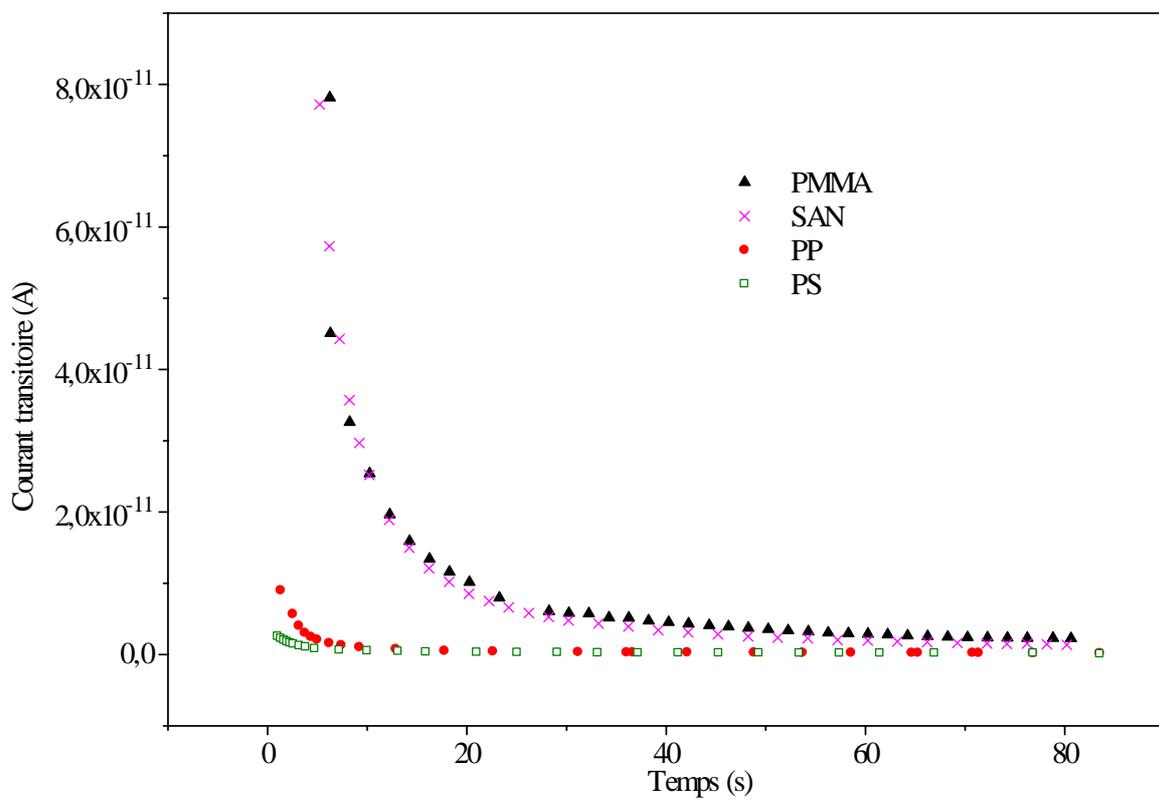


Figure IV.1b. Evolution temporelle des courants transitoires ($0 < t < 100$ s)

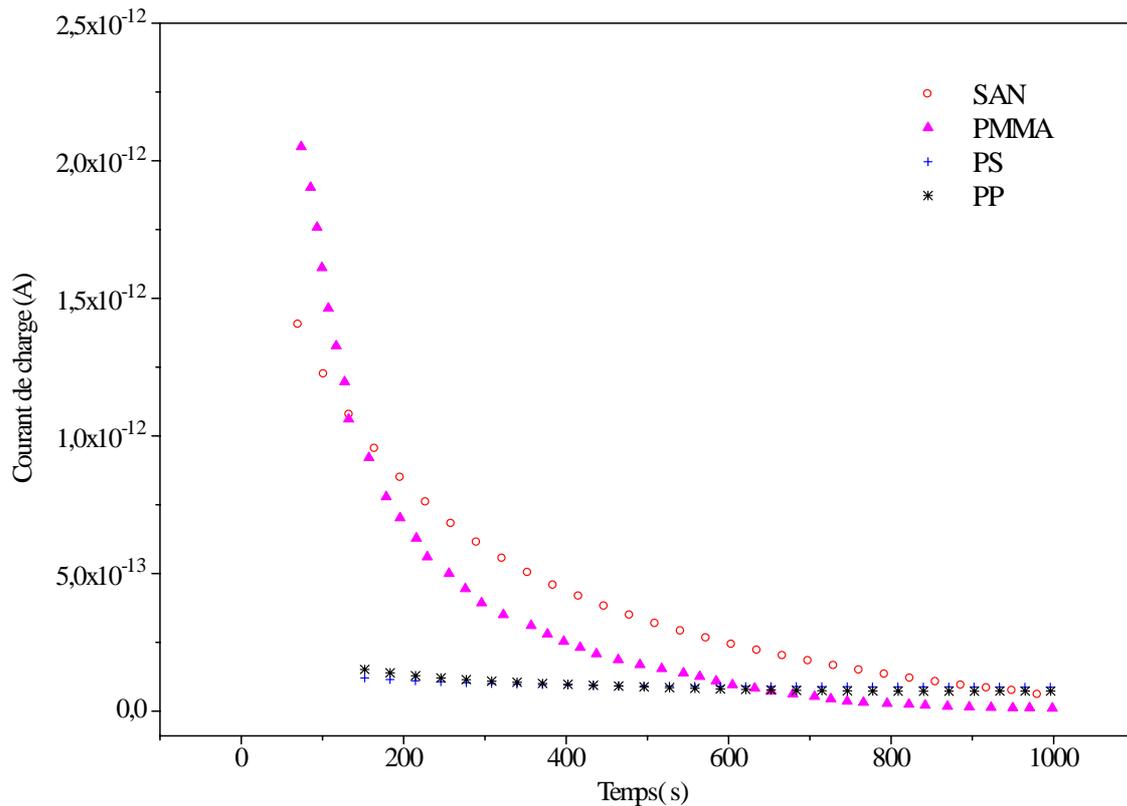


Figure. IV.1c. Evolution temporelle des courants de conduction ($100 < t < 1000$ s)

I.2. Equations des courants d'absorption

I.2.1. Mise en équation

Les courbes bi logarithmiques des variations des courants d'absorption en fonction du temps illustrées par les figures IV.2a à IV 4.2d sont des droites de pente n . Les courants d'absorption obéissent à la loi empirique de Curie-von Schweideler donnée par :

$$i(t) = A(T) t^{-n}$$

où $A(T)$ est un coefficient dépendant de la température et n un coefficient compris entre 0 et 2 ($0 < n < 2$).

Pour le PS et le PP on utilise la relation généralisée de Curie-von Schweideler [65 , 83, 87].

$$i(t) = At^{-n} + Bt^{-m}$$

Le tableau V. 1 récapitule les expressions du courant correspondant aux matériaux étudiés.

Polymère	Equations	Intervalles de temps
PMMA	$i(t) = 8.07 * 10^{-10} t^{-1.36} \text{ A}$	$0 < t < 600\text{s}$
SAN	$i(t) = 4 * 10^{-10} t^{-1.2} \text{ A}$	$0 < t < 800\text{s}$
PS	$i(t) = 1.5 * 10^{-12} t^{-0.49} \text{ A}$ et $i(t) = 2.7 * 10^{-13} t^{-0.17} \text{ A}$	$0 < t < 215\text{s}$ $215 < t < 670\text{s}$
PP	$i(t) = 2.2 * 10^{-12} t^{-0.6} \text{ A}$ et $i(t) = 2.77 * 10^{-13} t^{-0.17} \text{ A}$	$0 < t < 160\text{s}$ $160 < t < 900\text{s}$

Tableau IV.1. Equations du courant d'absorption pour les différents polymères.

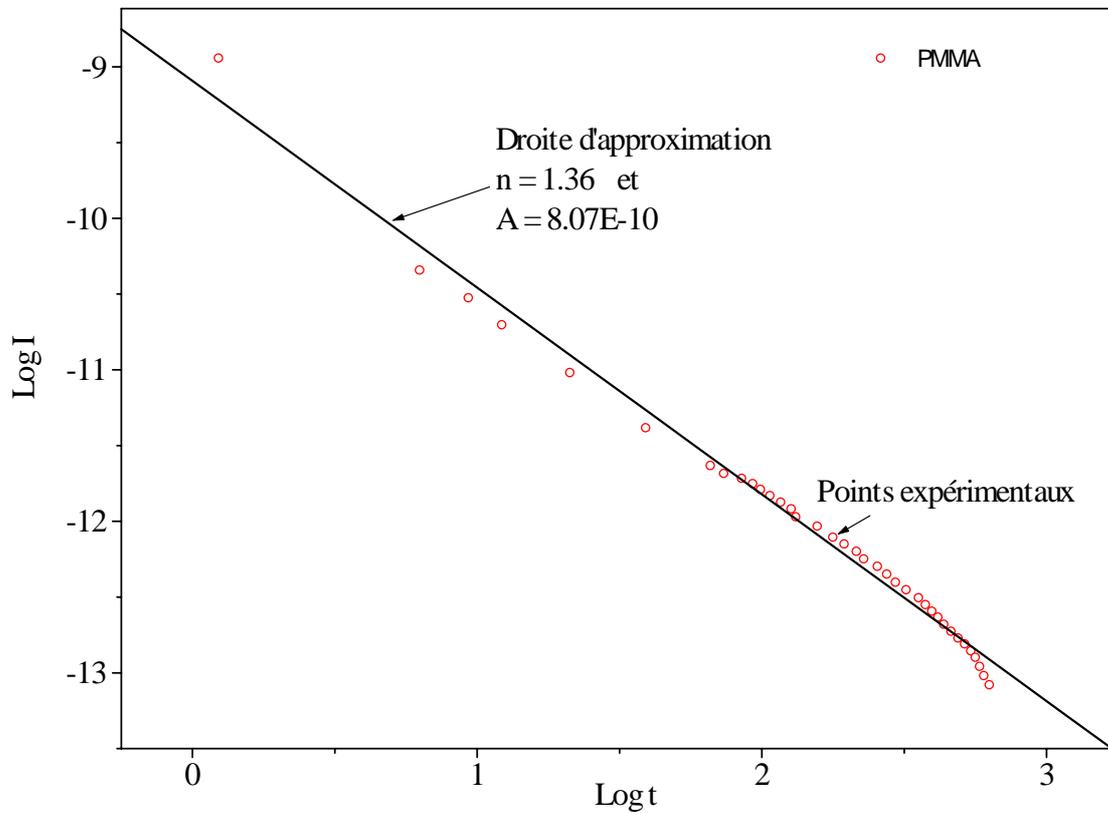


Figure IV.2a. Variation du Log du courant de charge en fonction du Log du temps pour le PMMA

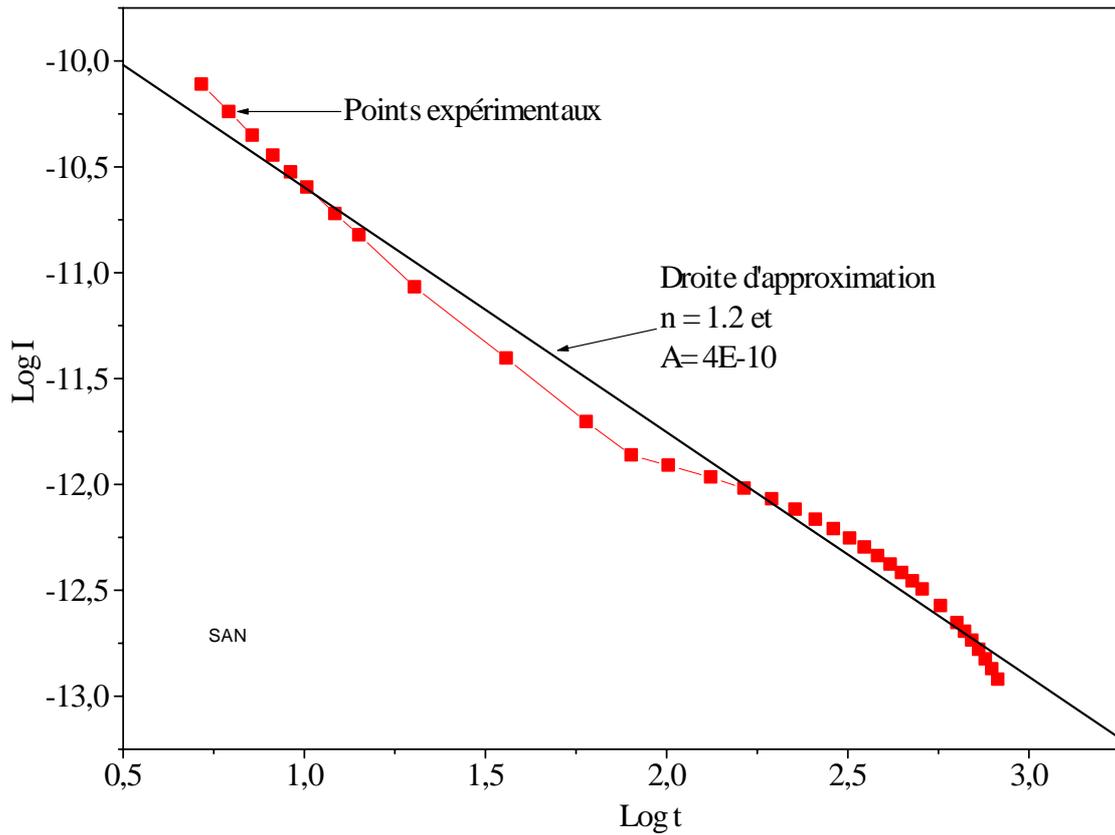


Figure. IV.2b. Variation du Log du courant de charge en fonction du Log du temps pour le SAN.

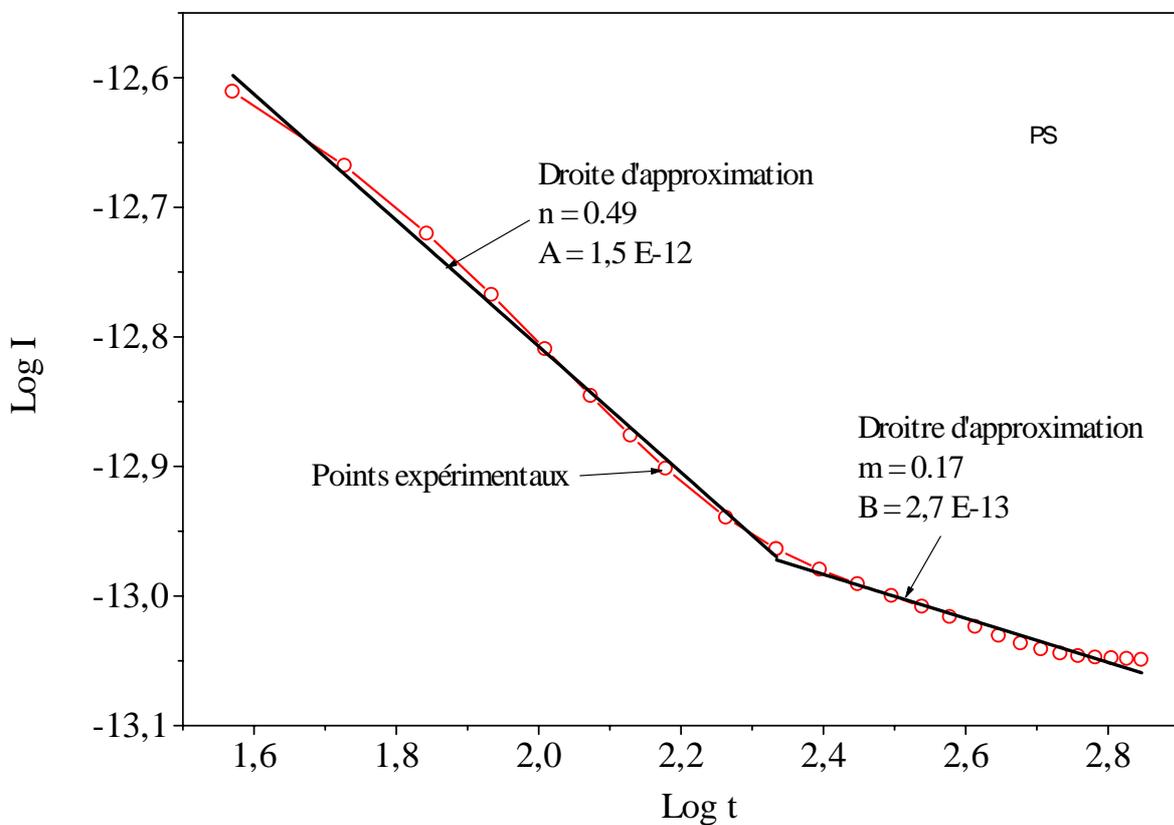


Figure IV.2c. Variation du Log du courant de charge en fonction du Log du temps pour le PS.

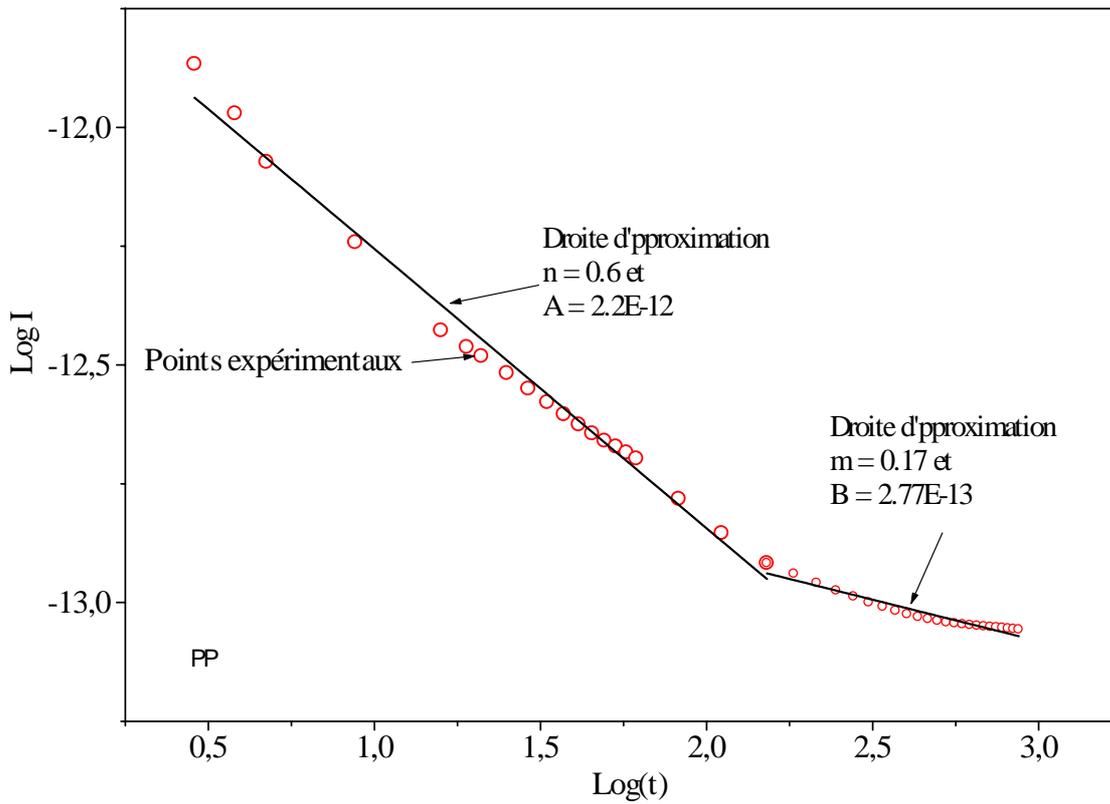


Figure IV.2d. Variation du Log du courant de charge en fonction du Log du temps pour le PP.

I.2.2. Comparaison des courbes expérimentales et théoriques

Après avoir déterminé les coefficients A , B , n et m et établie les équations correspondant à la loi Curie-von Schweideler on compare les courbes expérimentales et les courbes théoriques.

Les figures IV.3a à IV.3d montrent que les courbes théoriques et les courbes expérimentales sont pratiquement identiques pour les 4 polymères.

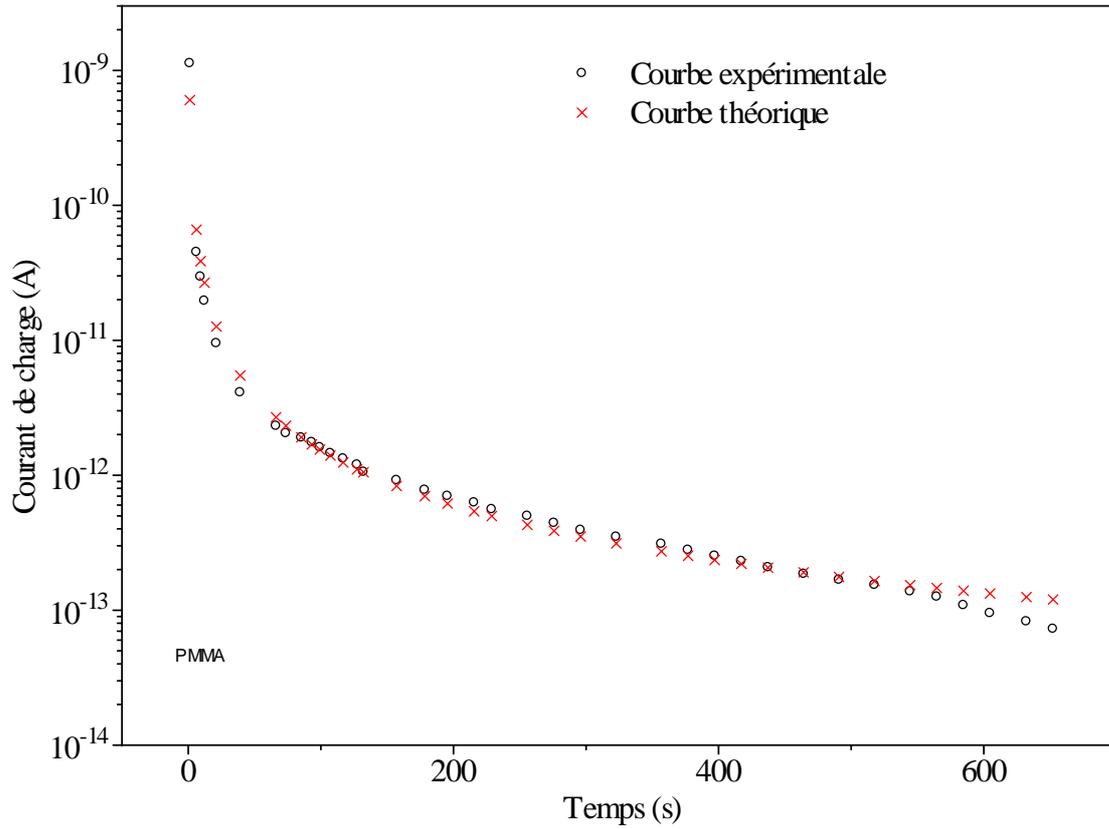


Figure g. IV.3a. Comparaison entre les courbes théorique et expérimentale du PMMA.

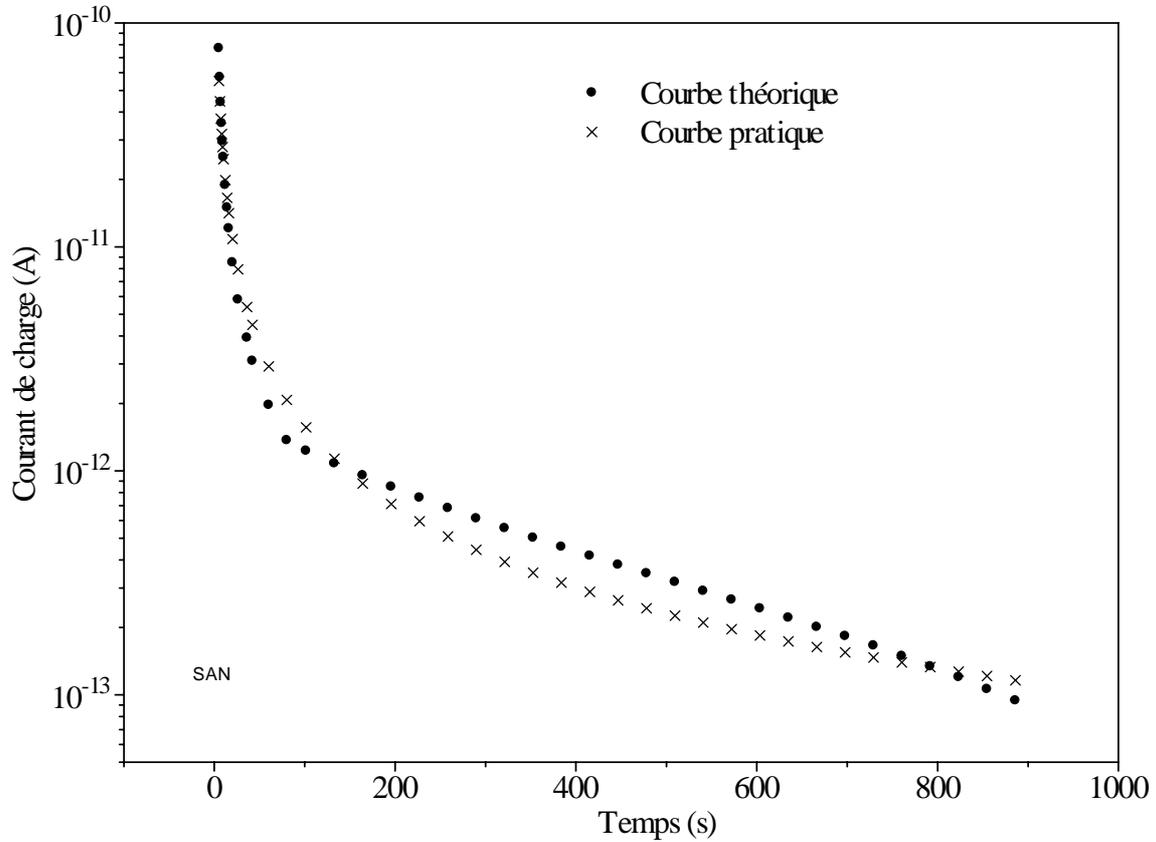


Figure IV.3b. Comparaison entre les courbes théorique et expérimentale du SAN.

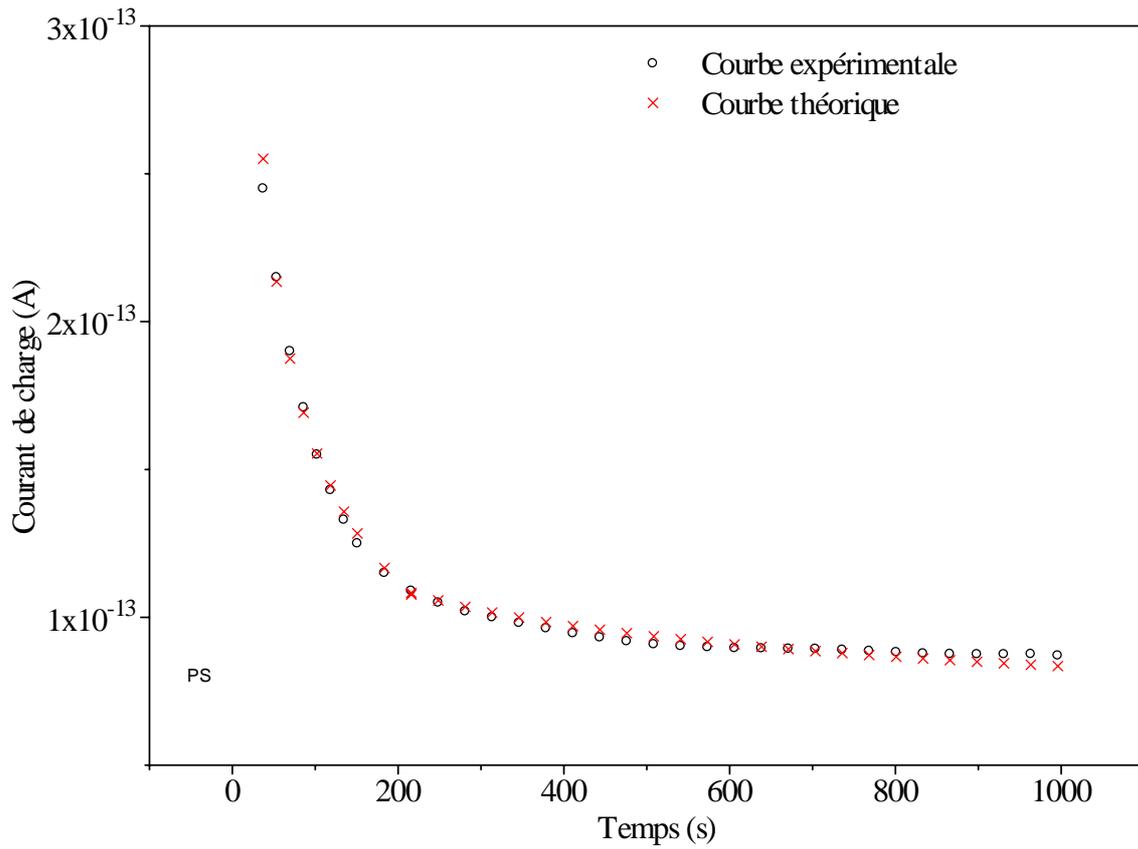


Figure IV.3c. Comparaison entre les courbes théorique et expérimentale du PS.

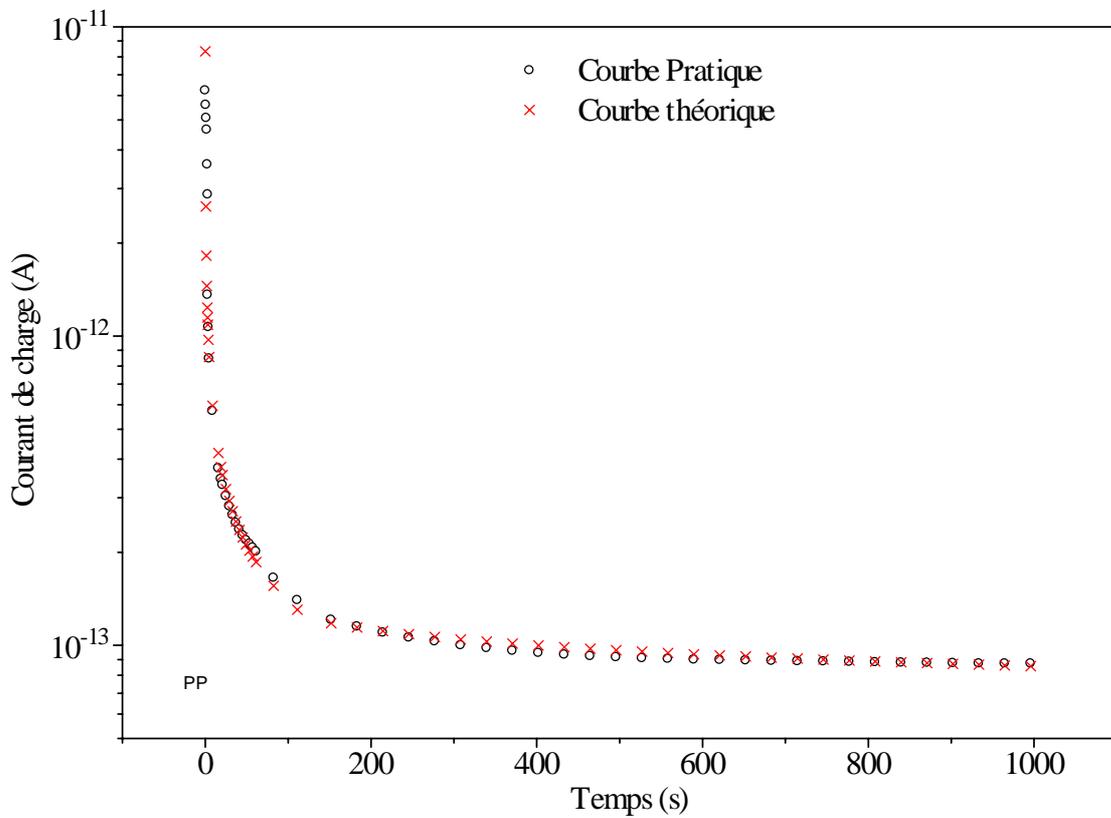


Figure IV.3d. Comparaison entre les courbes théorique et expérimentale du PP.

II. Courants de décharge

Les courants de décharge ou de résorption sont mesurés après le retrait du champ électrique et le court-circuitage de l'échantillon à travers l'électromètre. Ces courants sont dus à la désorientation des dipôles après le retrait du champ électrique et à la dérive de la charge d'espace accumulée lors du processus de polarisation vers les électrodes après dépiégeage.

II.1. Evolution temporelle des courants de décharge

Les figures IV.4 à IV.8 montrent l'évolution temporelle des courants de décharge pour les différents polymères.

On constate que le courant de décharge suit le sens inverse du courant de charge et décroît rapidement durant les premières dizaines de secondes pour continuer à décroître lentement avec une tendance vers une saturation (stabilisation) au voisinage de zéro. Le courant de décharge peut, au bout d'un certain temps compris entre 10^2 et 10^3 s, changer de sens et suivre celui du courant de charge en présentant un maximum. Ce courant est dit courant "anormal" de décharge car il suit une direction inhabituelle.

Les résultats montrent également que les courants de charge et les courants de décharge sont dissymétriques. Cette dissymétrie montre qu'il y a accumulation d'une charge d'espace dans le matériau durant le processus de charge. Quant à l'apparition du courant anormal de décharge, elle montre que l'interface électrode-polymère passe d'un comportement ohmique à un comportement de blocage partiel. Ces phénomènes sont observés pour plusieurs matériaux mais, pour la plupart, sous températures élevées et champs forts comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 2 [18, 60, 61, 88]. Quant à l'apparition de ces phénomènes sous températures faibles et champs faibles, ils sont observés par E.Neagu sous $E=0.5$ kV/mm et $T= 50$ °C sur le LDPE [80] et sur le Teflon (FEP) [89] et par Y.Maruta pour les copolymères de vinylidènefluorure et trifluoroéthylène sous un champ de 134 kV/m [16] et par Keller sur le PMMA/PS avec un champ de polarisation de 5 kV/cm et des températures supérieures à 40°C [85]

Les processus physiques responsables de la dissymétrie entre les deux courants et l'apparition du courant anormal de décharge ne sont pas complètement établis [61, 67]. Plusieurs hypothèses sont avancées. Lindmayer [61, 90], par exemple, attribue cette dissymétrie au fait que seulement une fraction des charges piégées durant le processus de polarisation qui est dépiégée après suppression du champ électrique appliqué. Das et Gupta et Brockley [61] ainsi que d'autres auteurs [60, 81, 82, 83] expliquent cette dissymétrie par la prépondérance du courant de conduction sur le courant transitoire. Quant à l'apparition du courant anormal de décharge elle est généralement attribuée à la charge d'espace injectée à partir des électrodes durant le processus de polarisation et le passage de l'interface métal-polymère du comportement ohmique au comportement de blocage partiel [22, 65, 67, 84].

Si, sous champs moyen et fort, les auteurs avancent la thèse du dépiégeage de la charge d'espace accumulée dans le volume durant le processus de polarisation par injection, il est improbable que cela soit le cas pour des champs très faibles (environ 0.34 kV/mm). La formation de la charge d'espace accumulée dans le volume, sous ces conditions, pourrait être due à la présence d'impuretés. En effet, les impuretés jouent un rôle important dans la

formation de la charge d'espace et par conséquent dans l'inversion de polarité des courants de décharge dans les polymères [15, 49, 67].

Mentionnons que les échantillons utilisés sont découpés à partir de plaques commerciales non destinées à la recherche ou à l'industrie du génie électrique et stockées dans des endroits humides sans aucune précaution particulière. Par conséquent, la présence d'impuretés en densité importante est très probable. Ainsi, pour identifier et également quantifier les impuretés présentes dans les échantillons polymères nous nous sommes proposé d'analyser nos échantillons par EDX. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le paragraphe III.

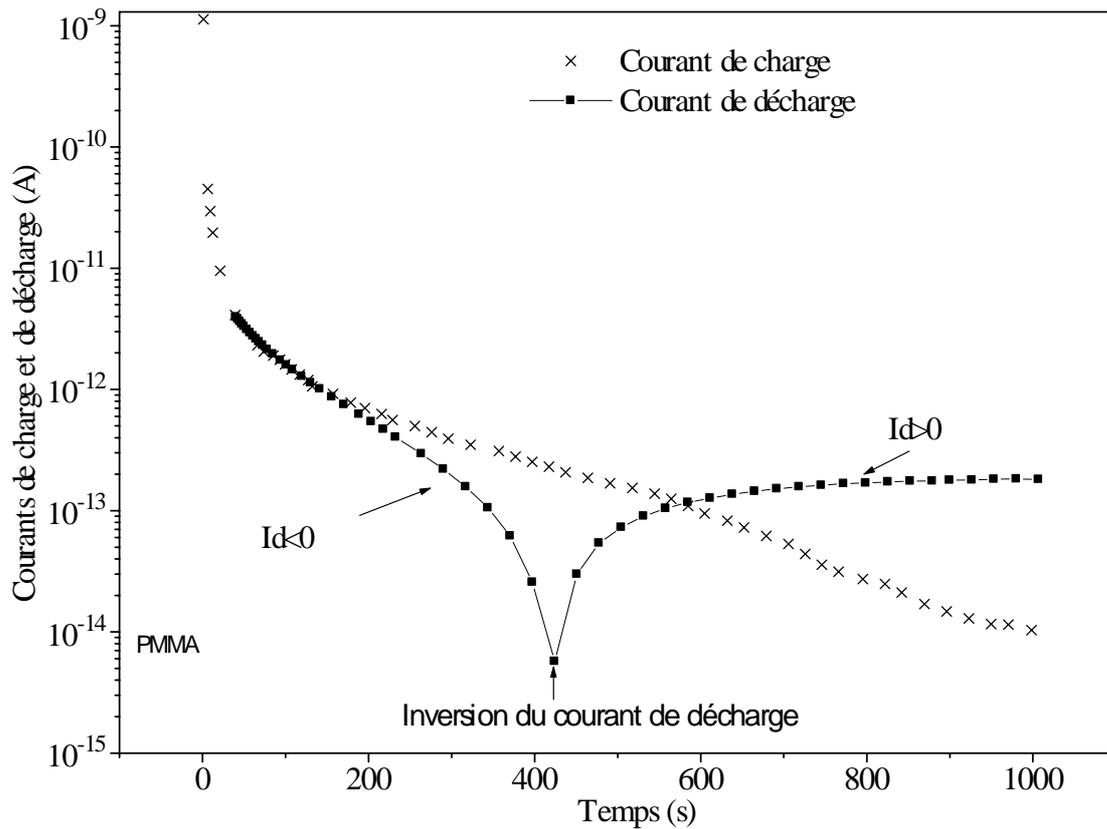


Figure IV.4. Courants de charge et de décharge dans le PMMA.

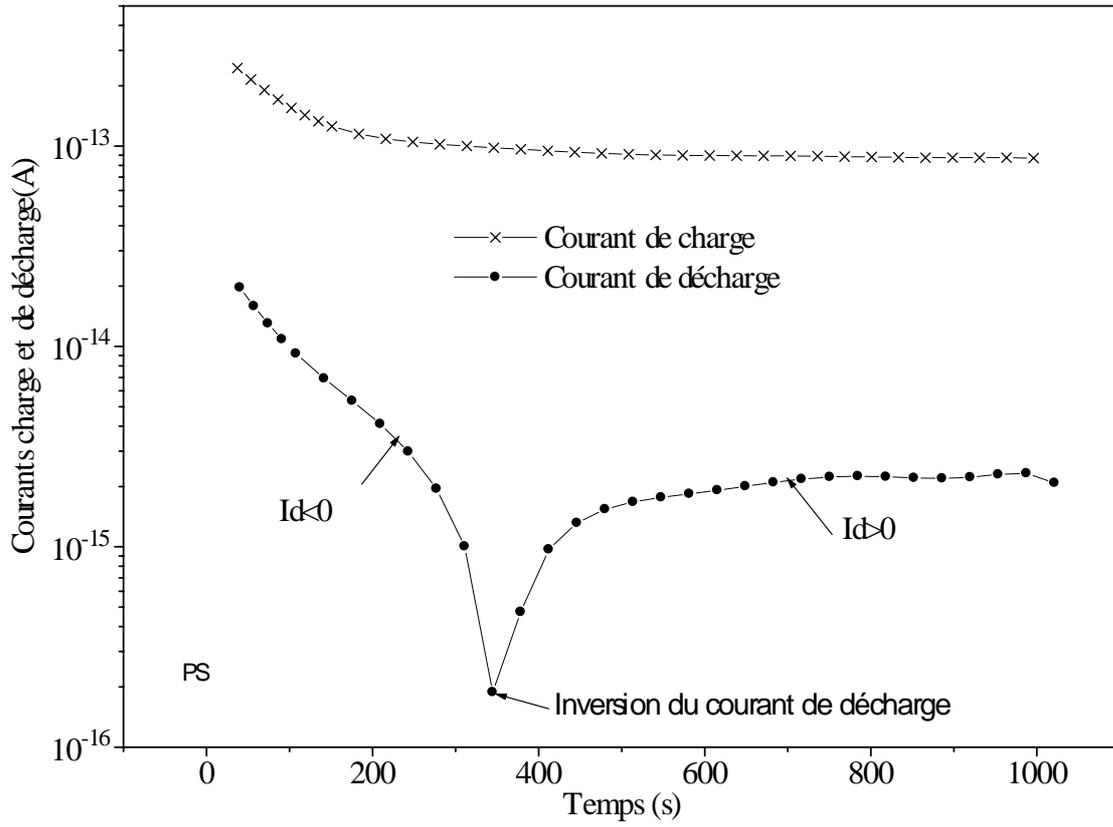


Figure IV.5. Courants de charge et de décharge dans le PS.

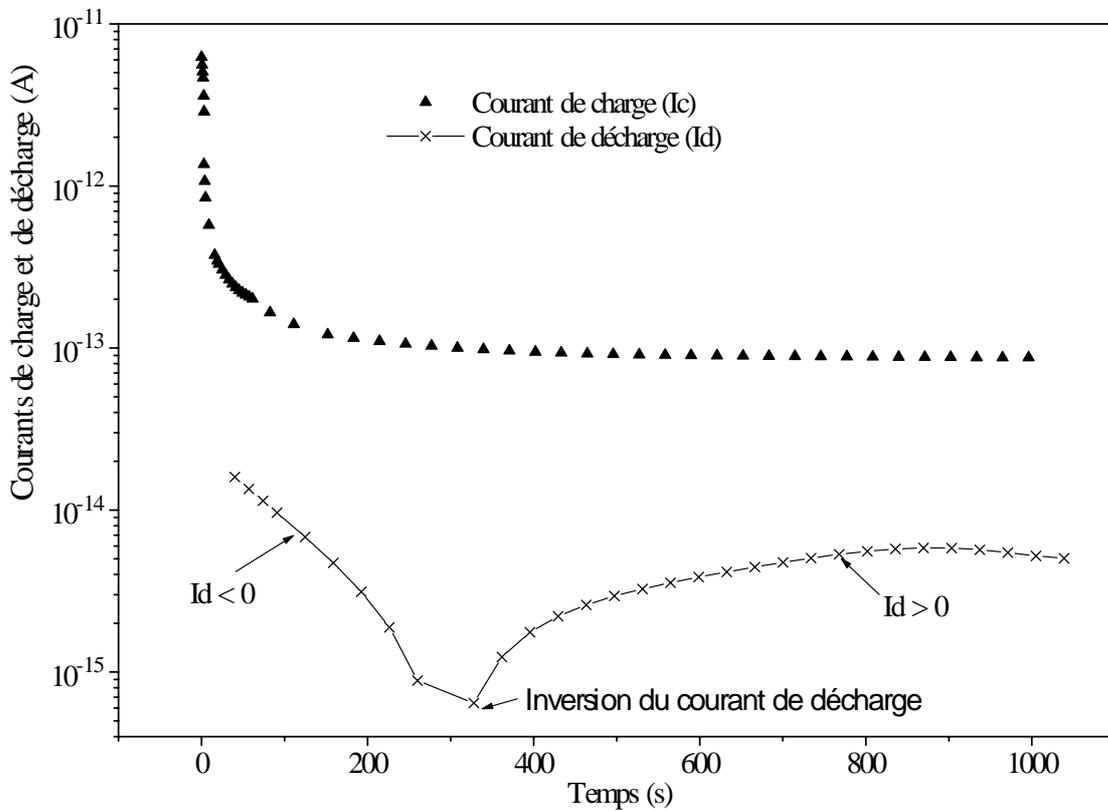


Figure IV.6. Courants de charge et de décharge dans le PP.

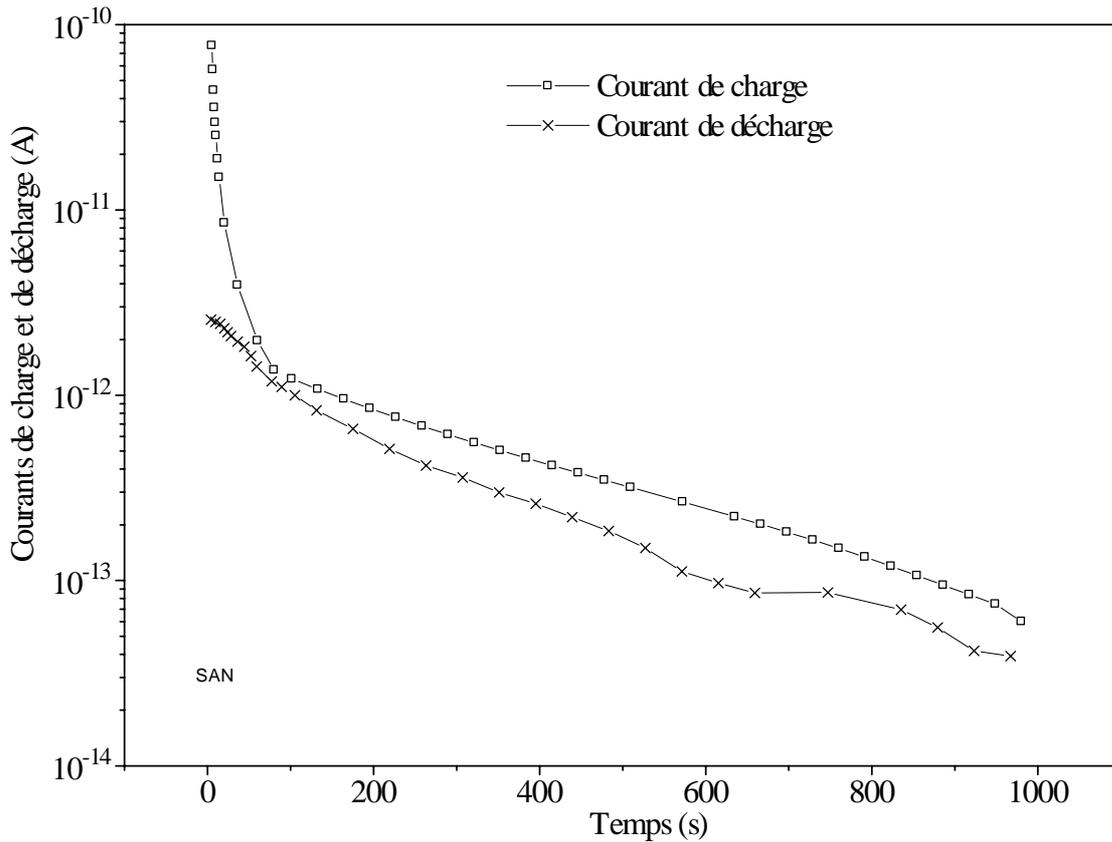


Figure IV.7. Courants de charge et de décharge dans le SAN.

II.2. Equations des courants de décharge

II.2.1. Etablissement des équations

Les courants de décharge obéissent aussi à la loi empirique de Curie-von Schweideler suivante :

$$i(t) = A(T) t^{-n}$$

Pour déterminer les coefficients n et A on trace $\log i$ en fonction de $\log t$. Les courbes sont approximées par des droites comme le montre les figures IV.8 à IV.11.

Les résultats obtenus sont montrés par le tableau IV.2.

Polymère	Equations	Intervalles de temps
PMMA	$i(t) = 4.54 \cdot 10^{-12} t^{-1.26} \text{ A}$	$0s < t < 217s$
	$i(t) = 6.1 \cdot 10^{-7} t^{-2.6} \text{ A}$	$217s < t < 424s$
SAN	$i(t) = 3.62 \cdot 10^{-12} t^{-0.17} \text{ A}$	$0s < t < 50s$
	$i(t) = 6.58 \cdot 10^{-11} t^{-0.91} \text{ A}$	$50s < t < 390s$
	$i(t) = 5 \cdot 10^{-8} t^{-2} \text{ A}$	$390s < t < 950s$
PS	$i(t) = 5.5 \cdot 10^{-13} t^{-0.9} \text{ A}$	$0s < t < 150s$
	$i(t) = 9.3 \cdot 10^{-11} t^{-1.9} \text{ A}$	$150s < t < 350s$
PP	$i(t) = 2.6 \cdot 10^{-13} t^{-0.74} \text{ A}$	$0s < t < 124s$
	$i(t) = 3.3 \cdot 10^{-10} t^{-2.2} \text{ A}$	$124s < t < 260s$

Tableau IV.2. Equations du courant de décharge pour les différents polymères.

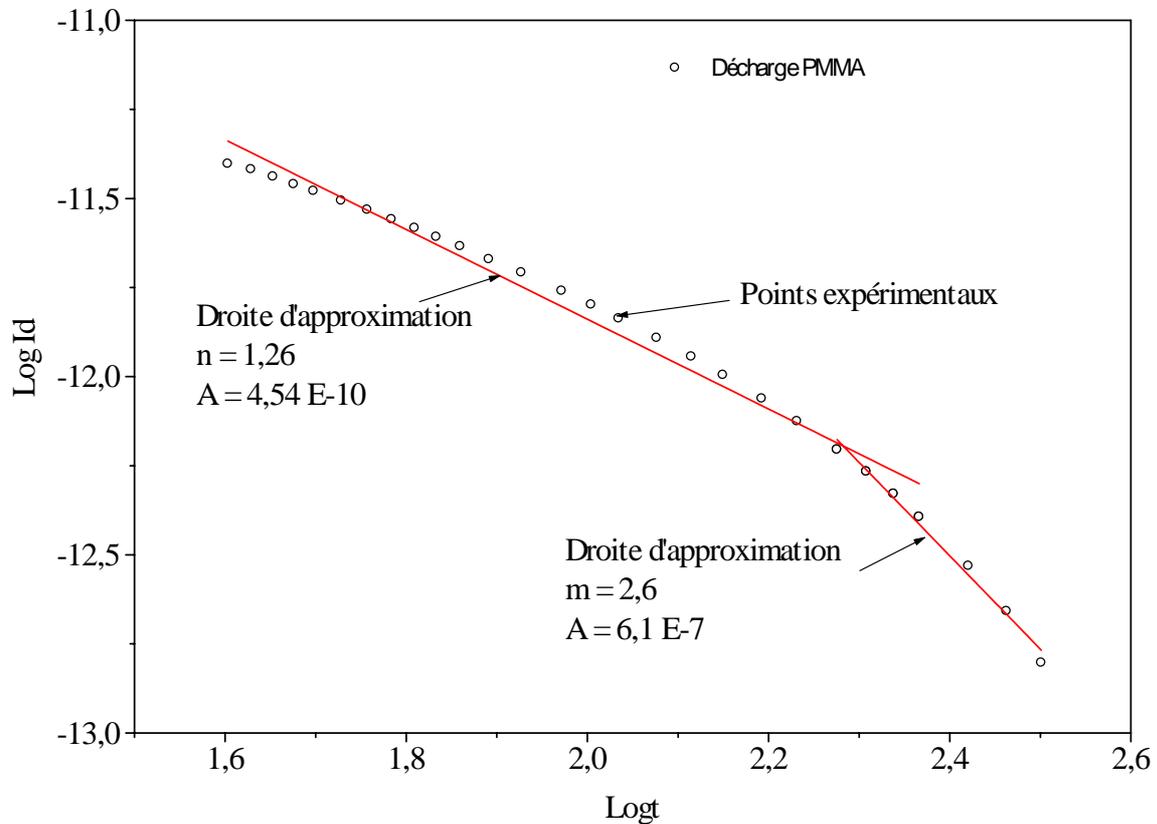


Figure IV.8. Log du courant de décharge en fonction de log du temps pour le PMMA.

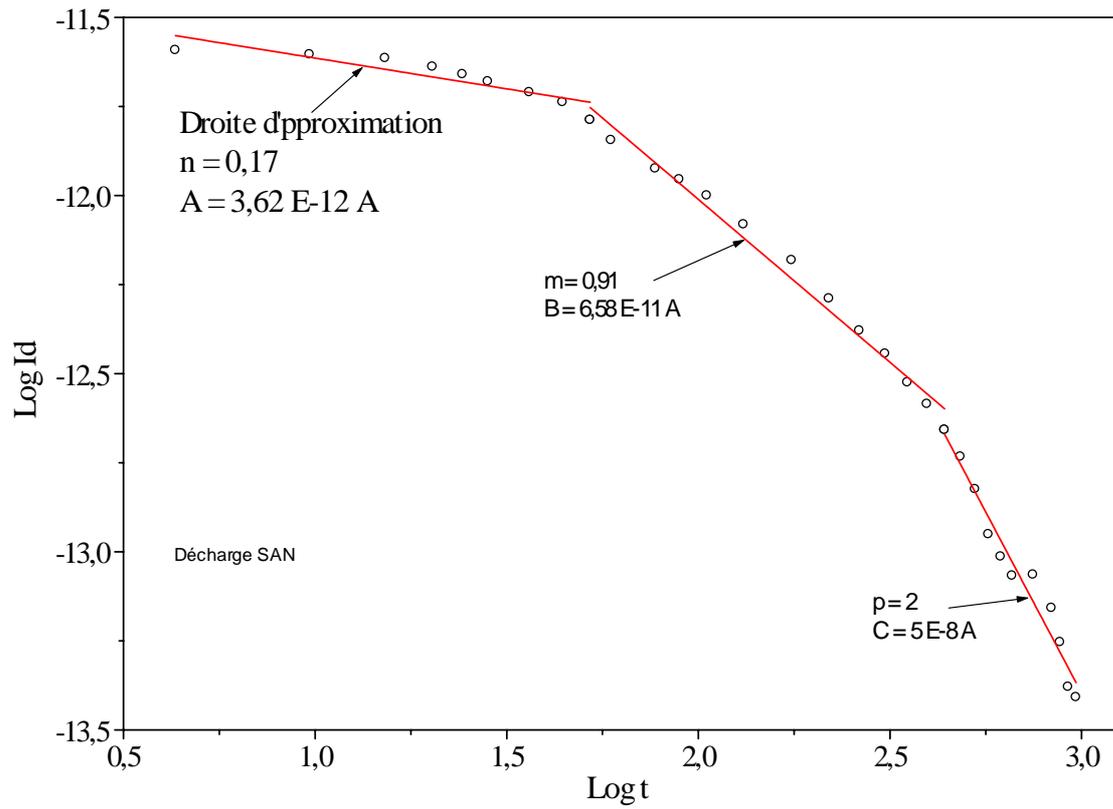


Figure IV.9. Log du courant de décharge en fonction de log du temps pour le SAN.

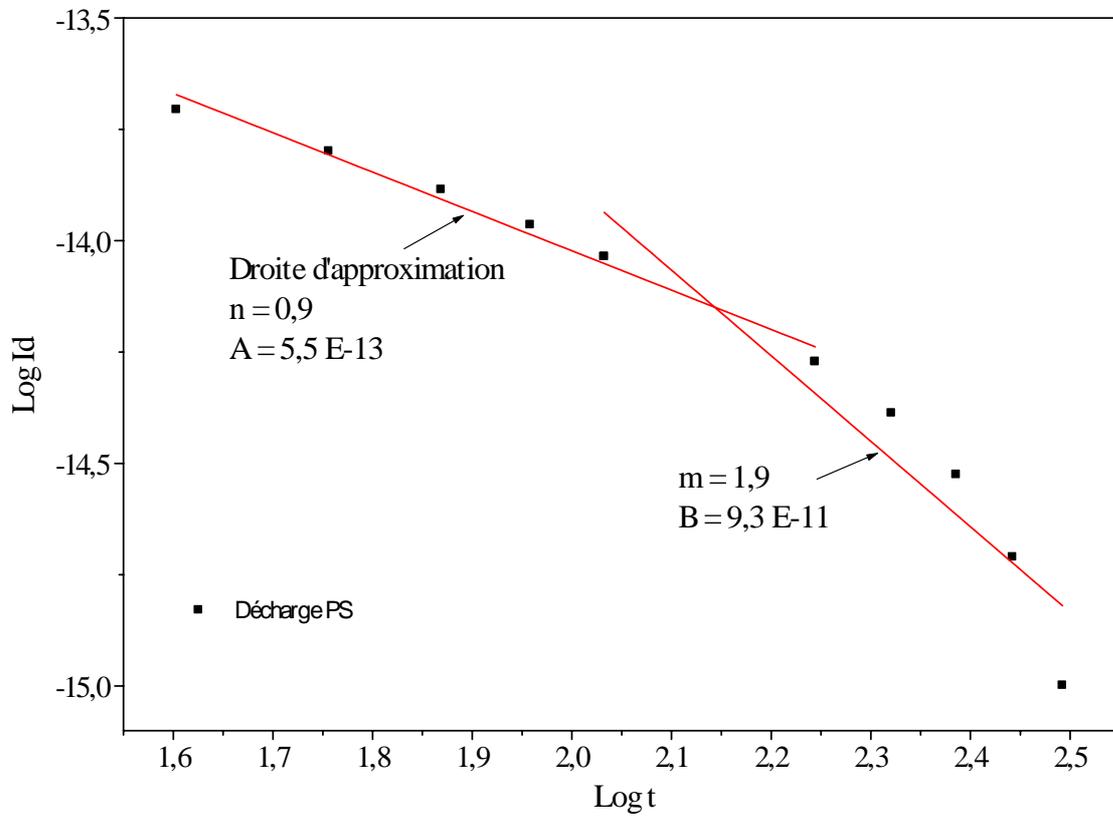


Figure IV.10. Log du courant de décharge en fonction de log du temps pour le PS.

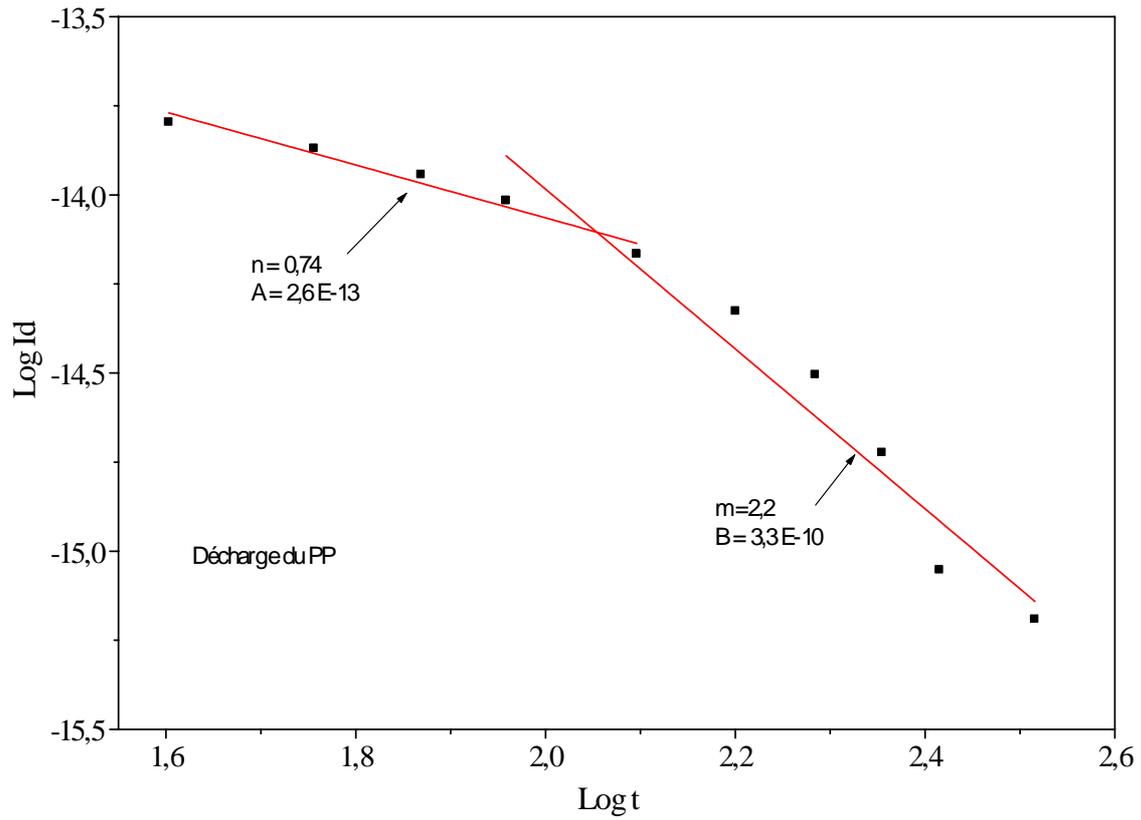


Figure IV.11. Log du courant de décharge en fonction de log du temps pour le PP.

II.2.2. Comparaison entre les courbes théoriques et expérimentales

Les figures IV.12 à IV.15 montrent la comparaison entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques obtenues à partir des équations de Curie-von Schweideler. Les résultats montrent que les courbes théoriques reproduisent bien celles obtenues expérimentalement.

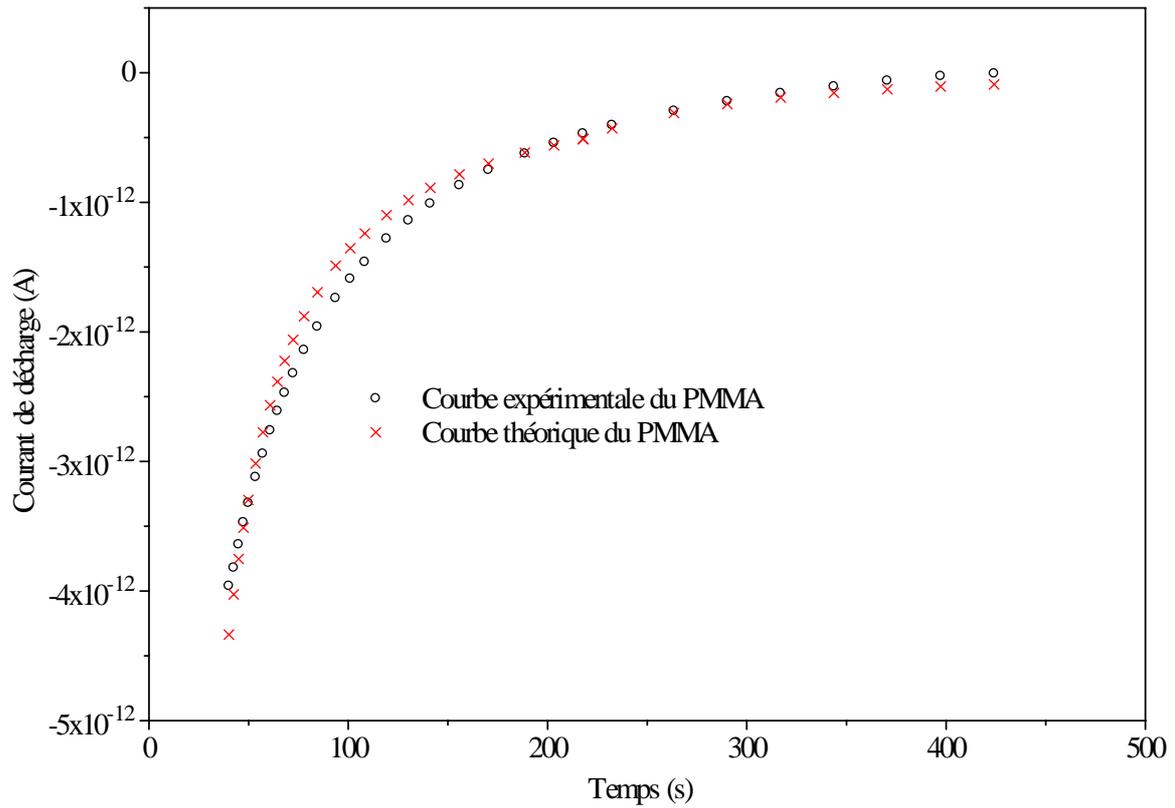


Figure IV.12. Comparaison entre les courbes expérimentale et théorique du courant de décharge pour le PMMA

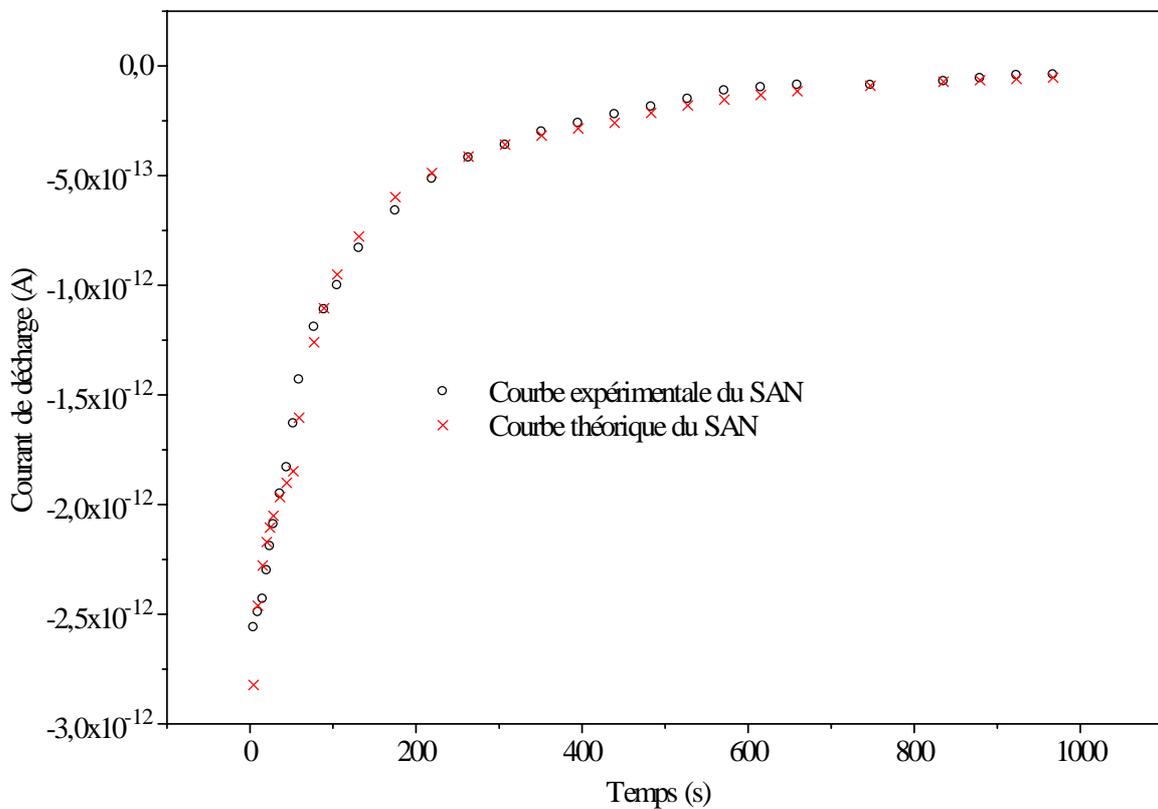


Figure IV.13. Comparaison entre les courbes expérimentale et théorique du courant de décharge pour le SAN.

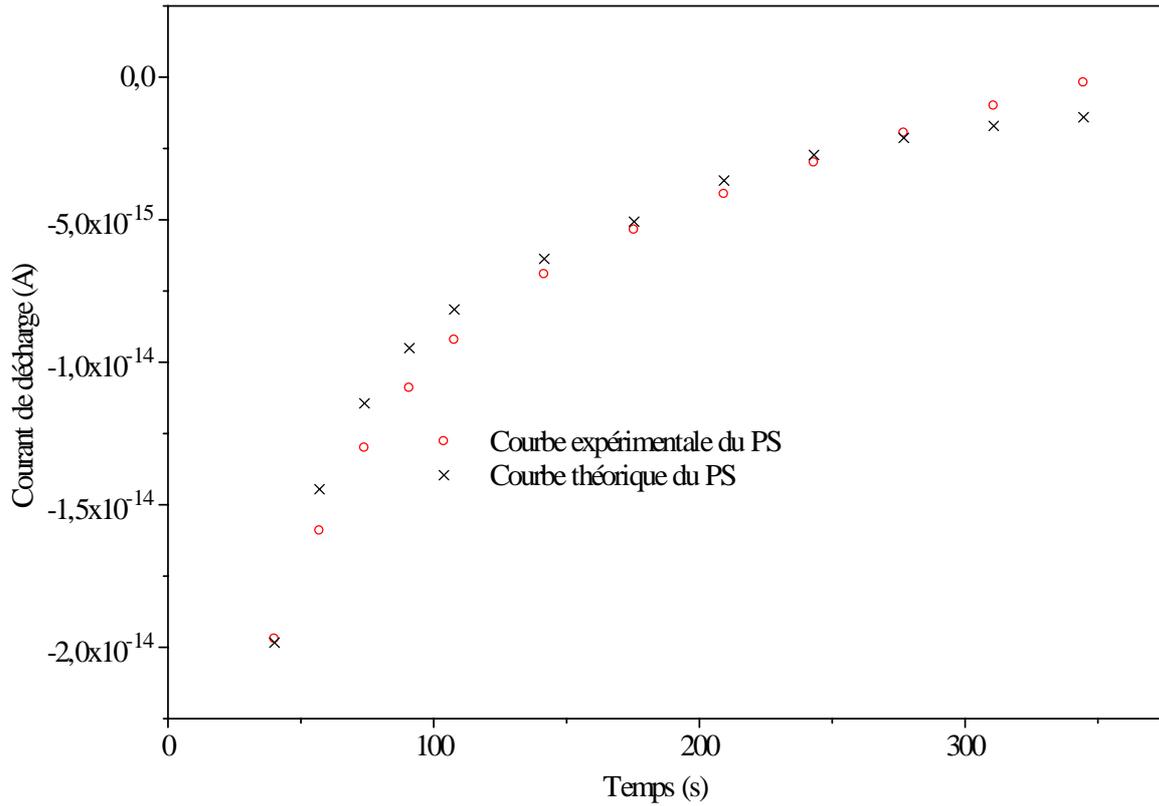


Figure IV.14. Comparaison entre les courbes expérimentale et théorique du courant de décharge pour le PS.

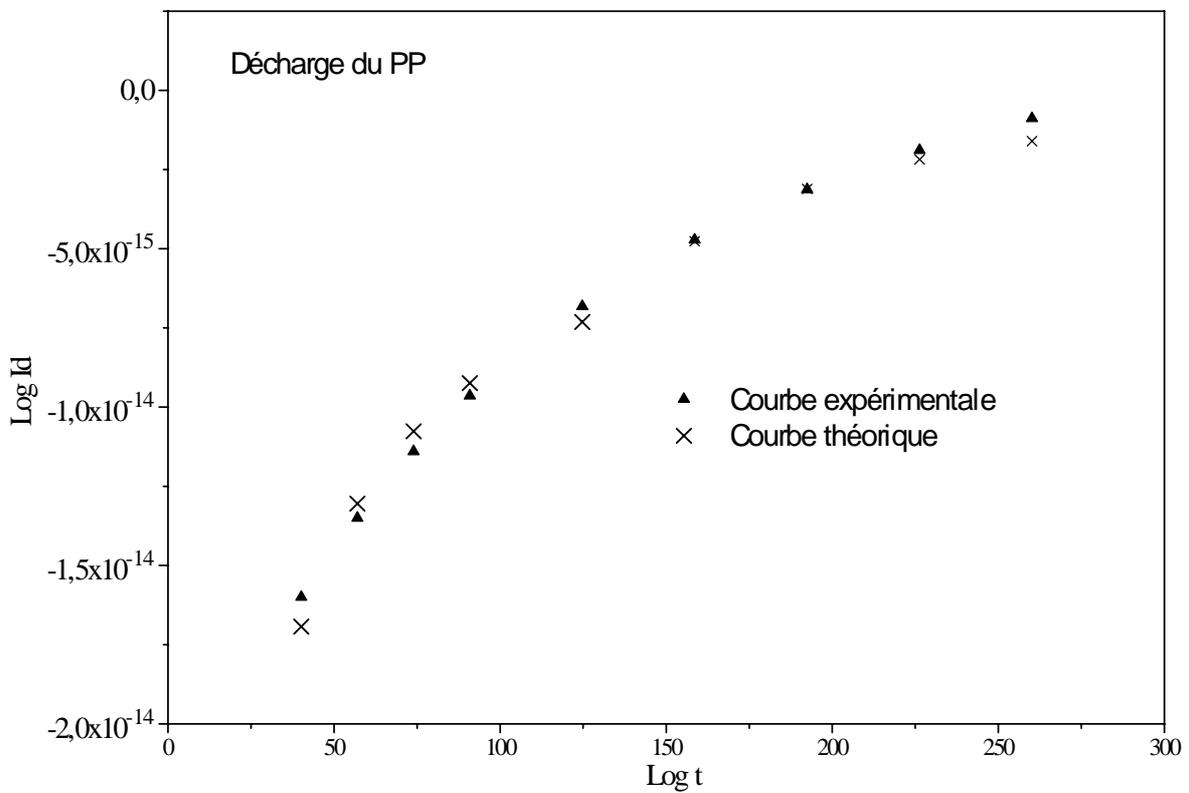


Figure IV.15. Comparaison entre les courbes expérimentale et théorique du courant de décharge pour le PP.

III. Analyse à l'EDX

Pour l'analyse des échantillons à l'EDX on utilise le microscope environnemental ESEM XL 30 comme décrit dans le chapitre 3. Les résultats sont montrés par le tableau IV.3. Ils montrent que le PS contient du carbone C avec un taux important (78,48 %) et à un degré moindre de l'oxygène O et plusieurs impuretés telles que Si et Ca avec des taux relativement faibles.

La présence de l'oxygène dans l'échantillon vierge est témoin de la présence de l'humidité dans l'environnement et de l'oxydation du polymère durant le processus de fabrication et de stockage.

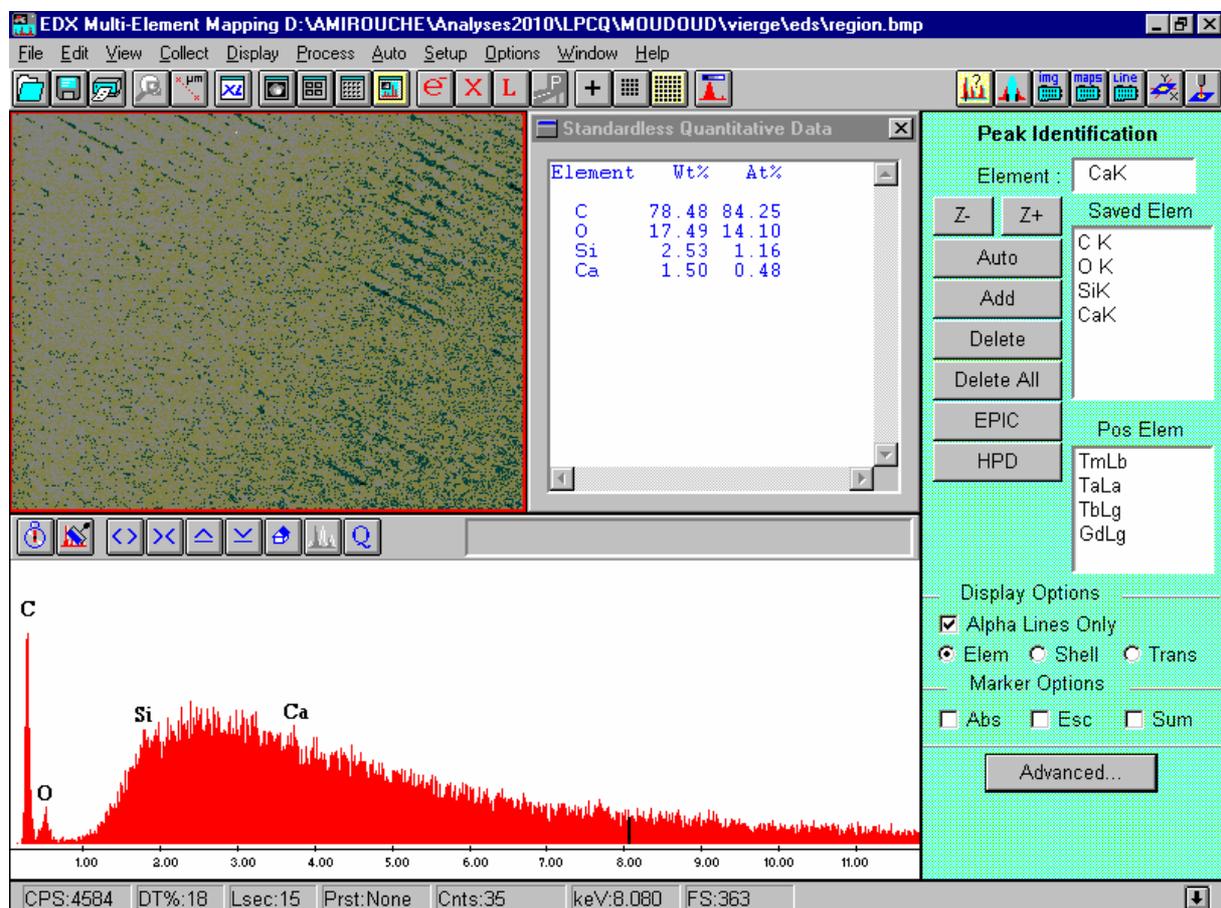


Tableau. IV.3. Résultat d'EDX du PS vierge

IV. FT-IR spectroscopie

Dans le but d'identifier les différents groupements fonctionnels du polymère, d'identifier les composés susceptibles (impuretés) de s'introduire dans le matériau durant le processus de fabrication et d'identifier les imperfections du matériau, une analyse spectroscopique FT-IR est menée pour chacun d'entre eux.

Nous avons utilisé un spectromètre type Shimadzu 8400 du laboratoire de chimie appliquée et génie chimique de l'université Mouloud Mammeri. L'analyse est menée sur des films d'environ 200 μm d'épaisseur pour le PMMA, le SAN et le PS préparés selon le procédé décrit dans le chapitre III et sur des plaques de 1mm d'épaisseur pour le PP.

IV.1. Spectre du PMMA

La figure IV.16 montre le spectre FT-IR du PMMA vierge. Le spectre obtenu est similaire au spectre présenté dans la littérature [38, 91, 92, 93, 94]. Les bandes significatives et leurs longueurs d'ondes correspondantes sont indiquées par le tableau IV.4.

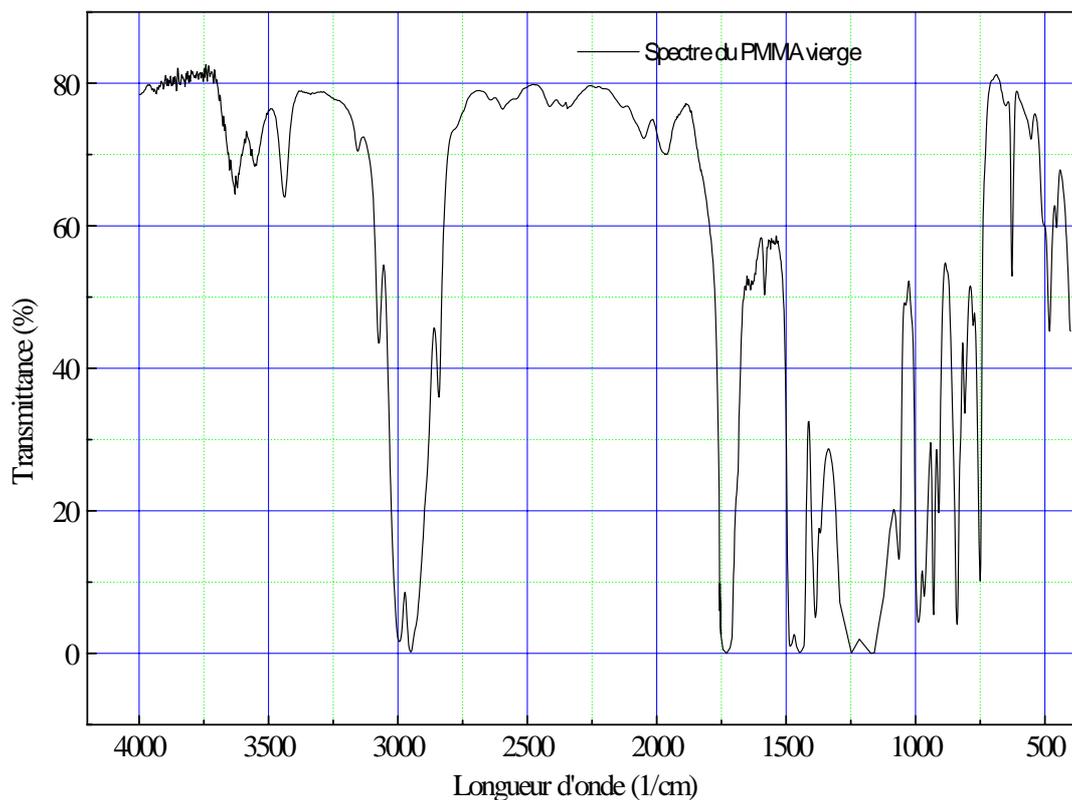


Figure IV.16. Spectre FT-IR du PMMA vierge

Fréquence de vibration cm^{-1}	Vibration caractéristique (bande)
4000 à 3200 cm^{-1}	OH
3100 à 2800 cm^{-1}	C-H
2365,5 et 2345,3 cm^{-1}	CO ₂ [147, 151]
2233,4 cm^{-1}	C-H
2050,2 et 2129,3 cm^{-1}	C=C
1780 cm^{-1}	C=O
1650 à 1500 cm^{-1}	C=C
1485,1 cm^{-1}	C-CH ₂
1448,4 cm^{-1}	C-CH ₃
1440 à 1350 cm^{-1}	C-CH ₂
1300 à 1000 cm^{-1}	C-O-H
1000 à 650 cm^{-1}	C-H

Tableau IV.4. Absorptions caractéristiques des groupements fonctionnels du PMMA vierge.

Les pics qui apparaissent entre 650 et 450 cm^{-1} peuvent être attribués aux bandes Si-C, C-Cl, C-Br ou C-I.

On remarque aussi la présence de CO₂ qui est une impureté pour l'échantillon.

IV.2. Spectre du SAN

La figure IV.17 montre le spectre FT-IR du SAN vierge. Le spectre obtenu est semblable au spectre présenté dans les références [45, 95]. Les différentes bandes caractéristiques du SAN sont représentées par le tableau IV.5 selon les données des références [45, 78, 95].

Les faibles bandes autour de 1650 cm^{-1} indiquent la présence d'un ou plusieurs composés carbonyles COO, C=C, C=O, CHO ou COOH. Ces bandes indiquent que des groupements hydroxyles polaires se forment par oxydation [92, 96].

Les faibles bandes à 2360,7 et à 2362,7 cm^{-1} sont dues à l'absorption du dioxyde de carbone CO₂ qui s'attache sur la surface du polymère [96].

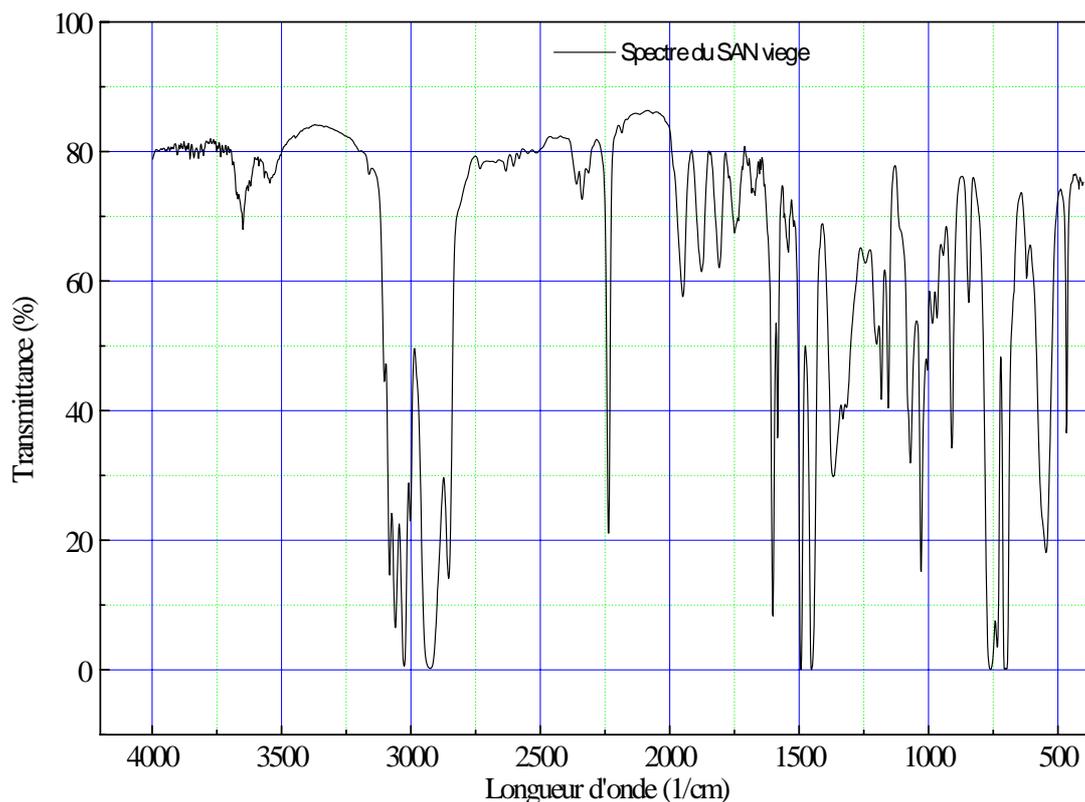


Figure IV.17. Spectre FT-IR du SAN vierge

Fréquence de vibration cm^{-1}	Vibration caractéristique (bande)
4000 à 3200 cm^{-1}	OH
3100 à 2700 cm^{-1}	C-H
2360,7 et 2362,7 cm^{-1}	CO ₂
2237,3 cm^{-1}	CN
1900 à 1650 cm^{-1}	C=O
1647 à 1492 cm^{-1}	C=C
1450 à 1300 cm^{-1}	C-H
1200 à 1070 cm^{-1}	C-O-H
1027,9 cm^{-1}	C-C
1000 à 700 cm^{-1}	C-H

Tableau IV.5. Absorptions caractéristiques des groupements fonctionnels du SAN vierge.

IV.3. Spectre du PP

La figure IV.18 montre le spectre FT-IR du PP vierge. Le spectre obtenu est semblable au spectre présenté dans la référence [97]. Les différentes bandes caractéristiques du PP sont représentées par le tableau IV.6.

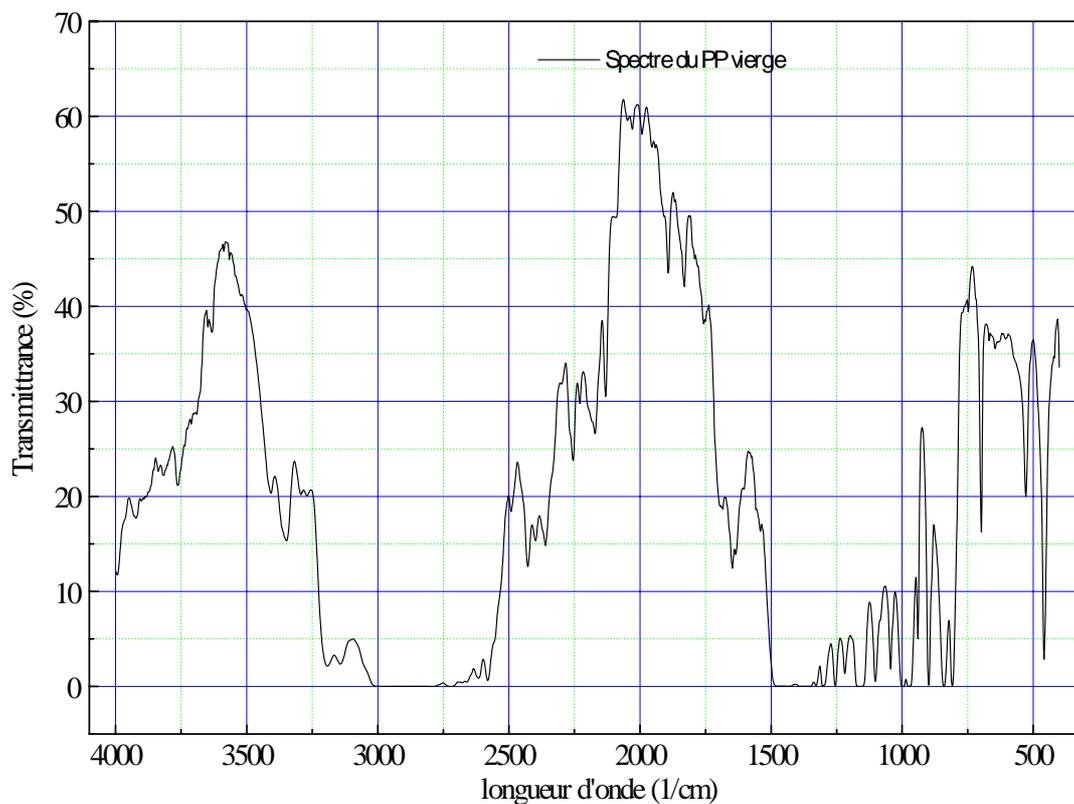


Figure IV.18. Spectre FT-IR du PP vierge

Fréquence de vibration cm^{-1}	Vibration caractéristique (bande)
4000 à 3250 cm^{-1}	OH
3200 à 2500 cm^{-1}	C-H
2360,7 et 2399,3 cm^{-1}	CO_2
2260 à 2100 cm^{-1}	C=C
1900 à 1400 cm^{-1}	C=O
1647 à 1492 cm^{-1}	C=C
1350,1 cm^{-1}	C-H
1350 à 1100 cm^{-1}	C-H
1043,4 cm^{-1}	C=O ou C=C
1000 à 600 cm^{-1}	C-H

Tableau IV.6. Absorptions caractéristiques des groupements fonctionnels du PP vierge.

Les bandes C=O indiquent que des groupements hydroxyles polaires se forment par oxydation [92, 97]. En effet, l'oxydation du polymère (formation de O-H, C-O ou C=O) peut engendrer un changement de structure au niveau de la surface. Le moment dipolaire $\mu = q \cdot d$ où d est la distance entre les charges de la bande se trouve modifiée. Cette modification est due au fait que la distance d change avec le changement de la bande. La longueur de la bande C-O est plus grande que celle de C-H. L'augmentation des moments dipolaires dans la molécule du PP deviennent asymétriques et par conséquent la molécule devient polaire [98].

Les faibles bandes à 2360,7 et à 2399,3 cm^{-1} sont dues à l'absorption du dioxyde de carbone CO_2 qui s'attache sur la surface du polymère [96, 99].

IV.4. Spectre du PS

La figure IV.19 montre le spectre du PS vierge. Le spectre obtenu est similaire au spectre du PS donné dans la littérature [100, 101]. En utilisant les données des références [78, 100, 101, 102] nous pouvons identifier les différentes bandes et groupements fonctionnels du matériau. Les résultats sont illustrés par le tableau IV.7.

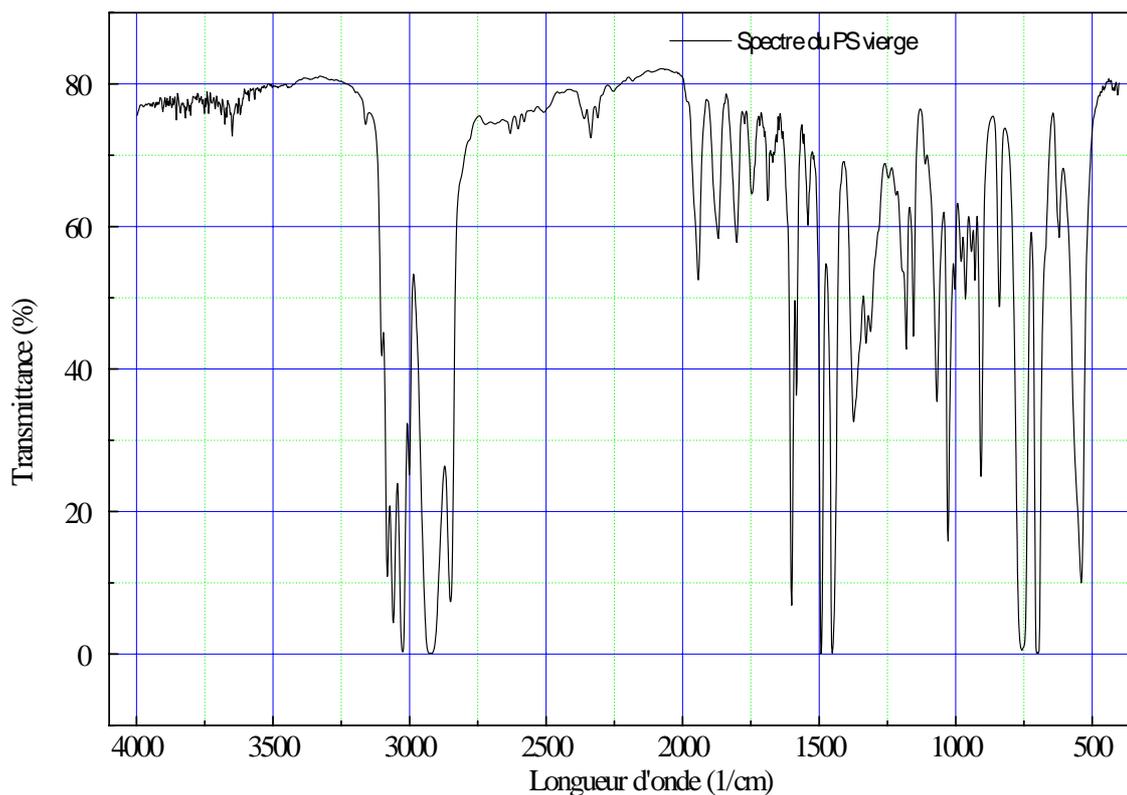


Figure IV.19. Spectre FT-IR du PS vierge

Fréquence de vibration cm^{-1}	Vibration caractéristique (bande)
4000 à 3300 cm^{-1}	OH (associée : eau liquide)
3159,2 cm^{-1}	C-H élongation
2940 à 3080 cm^{-1}	C-H aromatique (styrène)
2855,4 cm^{-1}	C-H symétrique
2731 et 2675 cm^{-1}	C-H élongation
2500 à 2632 cm^{-1}	C=O (R-C-O-O-H)
2360,7 et 2339,5 cm^{-1}	CO ₂
2185,2 et 1949,9 cm^{-1}	C-O élongation
1900 à 1700 cm^{-1}	C=O
1670,2 et 1600,8 cm^{-1}	C=C stretching
1370 à 1027,9 cm^{-1}	C-O
1005 à 900 cm^{-1}	C-H vinylique (styrène)
921 cm^{-1}	C-C-H déformation
844,7 cm^{-1}	C-Cl élongation
769,5 et 705,9 cm^{-1}	C-H aromatique (styrène)

Tableau IV.7. Absorptions caractéristiques des groupements fonctionnels du PS vierge.

Les principales observations sont :

- Des bandes C-O et C=O apparaissent sur le spectre du PS vierge. Ces bandes sont caractéristiques de l'oxydation du polymère lors du processus de fabrication ou durant le stockage ;
- Le pic apparaissant à 844,7 cm^{-1} peut être attribué à la bande Cl ;
- Les pics observés entre 4000 et 3300 cm^{-1} sont attribués à OH qui peut être associée à l'eau liquide ;
- Les pics observés à 2360,7 et à 2339,5 cm^{-1} sont attribués au CO₂ [96].

Ces résultats montrent la présence d'impuretés dans le matériau. Ces impuretés sont le Cl, CO₂, OH. En plus de ces impuretés, la présence des bandes C-O et C=O pourrait être considérée comme une imperfection (défaut) du matériau et influence la nature de la conduction ainsi que la charge d'espace accumulée dans l'échantillon.

L'oxygène n'est pas seulement le résultat de l'oxydation du polymère durant le processus de fabrication mais aussi celui des impuretés telle que l'humidité de l'atmosphère ou des adjuvants.

V. Discussion

a- Courant de charge

Le temps court de la période transitoire et la dissymétrie entre le courant de charge et le courant de décharge montrent que le courant transitoire n'est pas dominant. Ceci serait dû à la présence des impuretés en quantité importante comme le montrent les résultats de l'EDX et de la spectroscopie FT-IR. En effet, Les impuretés jouent un rôle important dans la conduction notamment sous champs électriques faibles car elles sont aussi des sites de piégeage [3, 13, 103]. La conductivité électrique est d'autant plus grande que la quantité d'impureté dans le polymère est grande. Il est alors fort probable que dans le cas de champ électrique faible la conduction électrique soit contrôlée principalement par les impuretés présentes dans les polymères, elle est alors de nature extrinsèque. Ce constat est aussi fait pour le polyéthylène (PE) [53].

b- Courant de décharge

La dissymétrie entre les courants de charge et de décharge et l'apparition du courant anormal de décharge seraient dues à la présence de charge d'espaces accumulée dans le polymère durant le processus de charge. Les origines de la charge d'espace sont diverses dont les principales sont :

- La charge d'espace accumulée dans le volume est le résultat d'une injection d'électrons à partir des électrodes et de l'ionisation des impuretés ou d'une polarisation hétérogène [104];
- lors du contact métal froid-polymère chaud un transfert de charges a lieu entre les deux surfaces jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique. Ce transfert de charge induit une accumulation de charges négatives [65];
- Les impuretés sont adsorbées par le polymère en tant qu'agent réducteur ou en tant qu'agent accepteur ou oxydant. L'hydrogène, par exemple est adsorbé en tant que proton H^+ après avoir cédé au polymère un électron. Par contre, l'oxygène est adsorbé en tant qu' O_2^- , O^- ou O^{2-} après avoir arraché un ou deux électrons au polymère [65] ;
- Les sites de piégeage ne sont pas répartis uniformément dans le volume, ils sont plus concentrés au niveau des défauts et des impuretés. Cette répartition non uniforme peut engendrer une charge d'espace [105];

Les résultats de l'EDX et de la spectroscopie FT-IR montrent que les échantillons contiennent des impuretés telles que O, Si, Ca, CO_2 dont la répartition est non uniforme sur la surface. La présence de ces dernières serait donc responsable de la dissymétrie entre les courants de charge et les courants de décharge ainsi que de l'apparition du courant anormal de décharge.

Chapitre V

Etude expérimentale du vieillissement thermique des polymères : analyse comparative

Chapitre V

Etude expérimentale du vieillissement thermique des polymères : analyse comparative

De manière générale, le vieillissement décrit une ou plusieurs modifications fonctionnelles diminuant progressivement l'aptitude d'un objet, d'une information ou d'un organisme à assurer ses fonctions. Dans le domaine du génie électrique et dans le cadre de cette étude, on s'intéresse au vieillissement des polymères isolants. En effet, sous l'action de différents facteurs (champ électrique, température, humidité, radiations, ...), les propriétés de ces matériaux isolants se dégradent dans le temps de manière réversible ou irréversible. Ce phénomène de vieillissement induit des effets défavorables pour le matériel électrique. Ces derniers, peuvent se manifester par l'apparition de défaillances associées à des phénomènes de rupture et de décharges diélectriques des isolants et ceci, sous des contraintes bien plus faibles que celles prises en compte à la conception. Le vieillissement électrique d'un isolant est donc associé à tout changement des propriétés affectant ses fonctions d'isolation. Il peut s'agir d'un changement de nature chimique ou physique modifiant les propriétés diélectriques de l'isolant dans un sens défavorable pour la pérennité de la fonction d'isolation. La durée de vie du matériau isolant dépend, en effet, de l'intensité de la contrainte appliquée ainsi que du temps de son application. Le vieillissement peut donc se traduire par des modifications de structure, des coupures de chaînes macromoléculaires et des oxydations [1, 14, 66]. Il peut être de nature physique ou chimique. Le vieillissement physique englobe tous les phénomènes dans lesquels la structure chimique des macromolécules et autres constituants du polymère n'est pas modifiée. Ce phénomène s'observe par des changements des diverses propriétés du polymère qui atteste d'une forme de mémoire vis-à-vis de son histoire [73, 164]. Les modifications entraînées sont réversibles et peuvent avoir lieu avec transfert de masse (solubilité, diffusion et plastification) ou sans transfert de masse. Par contre, le vieillissement chimique est tout phénomène impliquant une modification chimique irréversible du matériau [164].

Bien entendu, la compréhension des mécanismes de vieillissement est primordiale et doit pouvoir permettre de prédire leur comportement durant la durée d'utilisation envisagée pour le système en question.

Le but de ce chapitre est de présenter l'influence de la contrainte thermique, appliquée à un polymère organique, pendant des temps variables, sur le courant de conduction qui représente un bon indicateur du vieillissement. Il est aussi question de voir, après le retrait de la contrainte et sous des conditions environnementales sèches, si les modifications subies par le matériau sont réversibles ou non. Ces modifications chimique et morphologique induites par le vieillissement thermique sont étudiées à l'aide des techniques d'analyse FT-IR, MEB et EDX. Le vieillissement électrique sera exposé au chapitre VI.

I. Influence du vieillissement thermique sur la conductivité électrique**II.1. Influence du vieillissement thermique sur les courants de charge et des résistivités volumiques****II.1.1. Influence du vieillissement thermique sur la conduction du PMMA**

Sur la figure V.1a, nous montrons la variation du courant de polarisation du PMMA en fonction du temps, enregistrée pour différents temps de vieillissement thermique. Les courbes de la figure V.1b montrent les variations du courant de conduction et de la résistivité volumique du PMMA en fonction du temps de vieillissement.

On note sur la figure V.1a que le vieillissement thermique entraîne une augmentation de la conductivité électrique. Les courbes de la figure V.1b présentent trois étapes différentes: Les deux premiers décroissements (accroissements) de la résistivité (courant de conduction) correspondant à des intervalles de temps de vieillissement thermique de [0, 3 jours] et [3, 17 jours] sont relativement rapides. Les processus favorisant le transport de charge dans ces intervalles de temps semblent s'accélérer. Au-delà de 17 jours, un décroissement (accroissement) moins rapide de la résistivité (du courant de conduction) est observé. Ceci pourrait s'expliquer par une saturation du processus de création de charge.

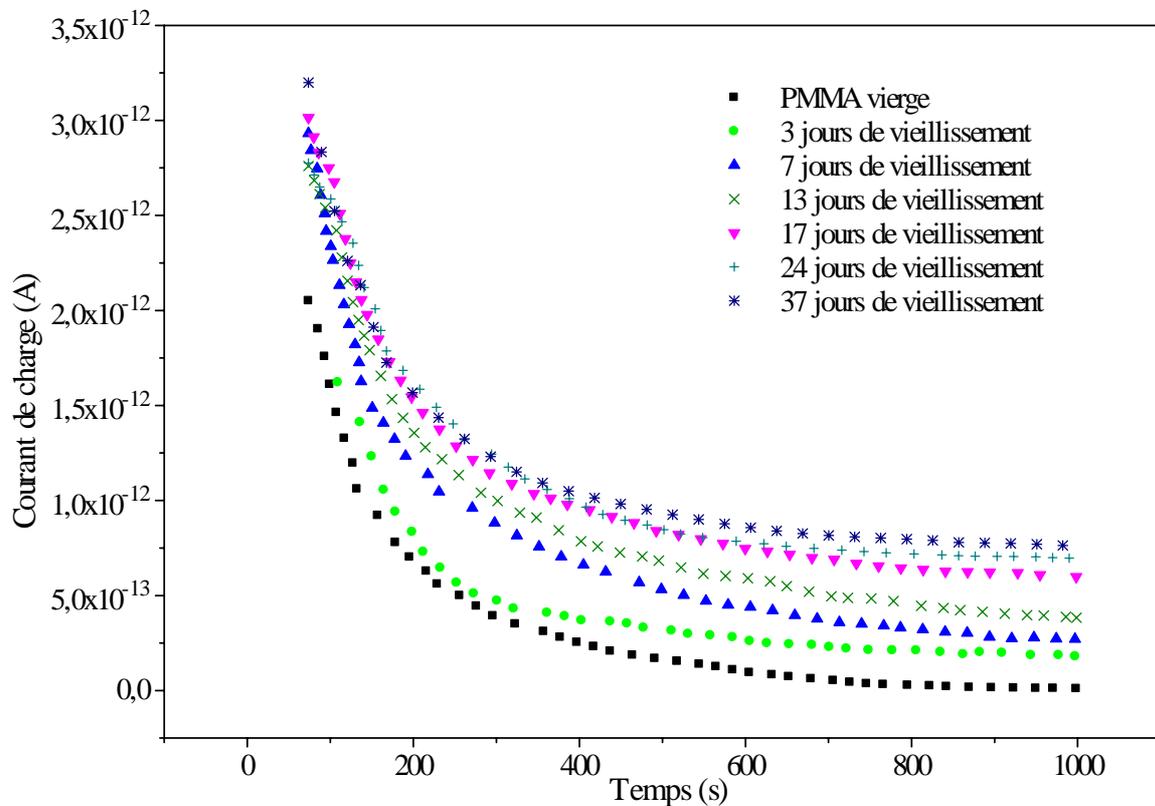


Figure V.1a. Variations temporelles du courant de polarisation du PMMA pour différents temps de vieillissement thermique

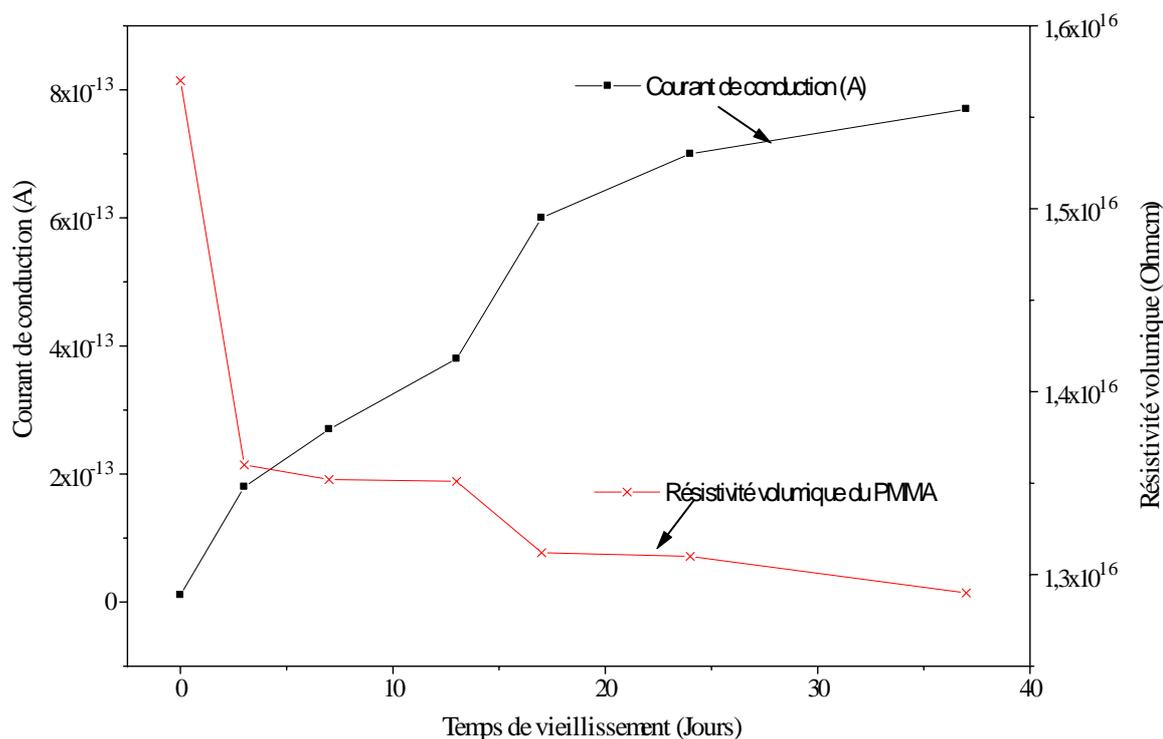


Figure V.1b. Variations du courant de conduction et de la résistivité volumique du PMMA en fonction du temps de vieillissement.

II.1.2. Influence du vieillissement thermique sur la conductivité du SAN

La figure V.2a montre l'évolution des courants de charge du SAN en fonction du temps d'exposition pour différentes durées de vieillissement. Les courbes de la figure V.2b montrent les variations du courant de conduction et de la résistivité volumique du SAN en fonction du temps de vieillissement.

De la même manière que le PMMA, les résultats montrent que le vieillissement thermique du SAN entraîne une élévation du courant de charge (voir figure V.2a), une augmentation du courant de conduction (voir figure V.2b) et par conséquent une diminution de la résistivité volumique (voir figure V.2b). Cependant, contrairement au PMMA, l'observation des courbes de la figure V.2b, révèle qu'à partir de 7 jours, le temps de vieillissement du SAN n'influe que très peu sur la conductivité.

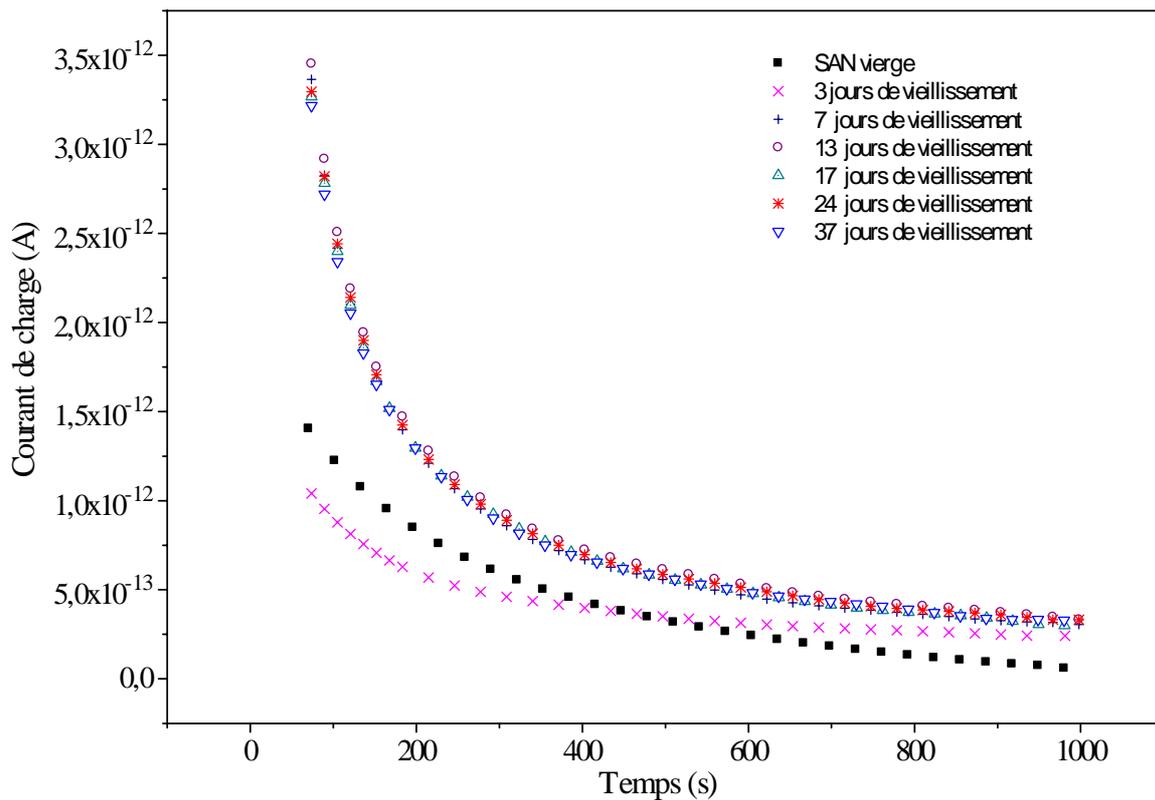


Figure V.2a. Variations temporelles du courant de polarisation du SAN pour différents temps de vieillissement thermique

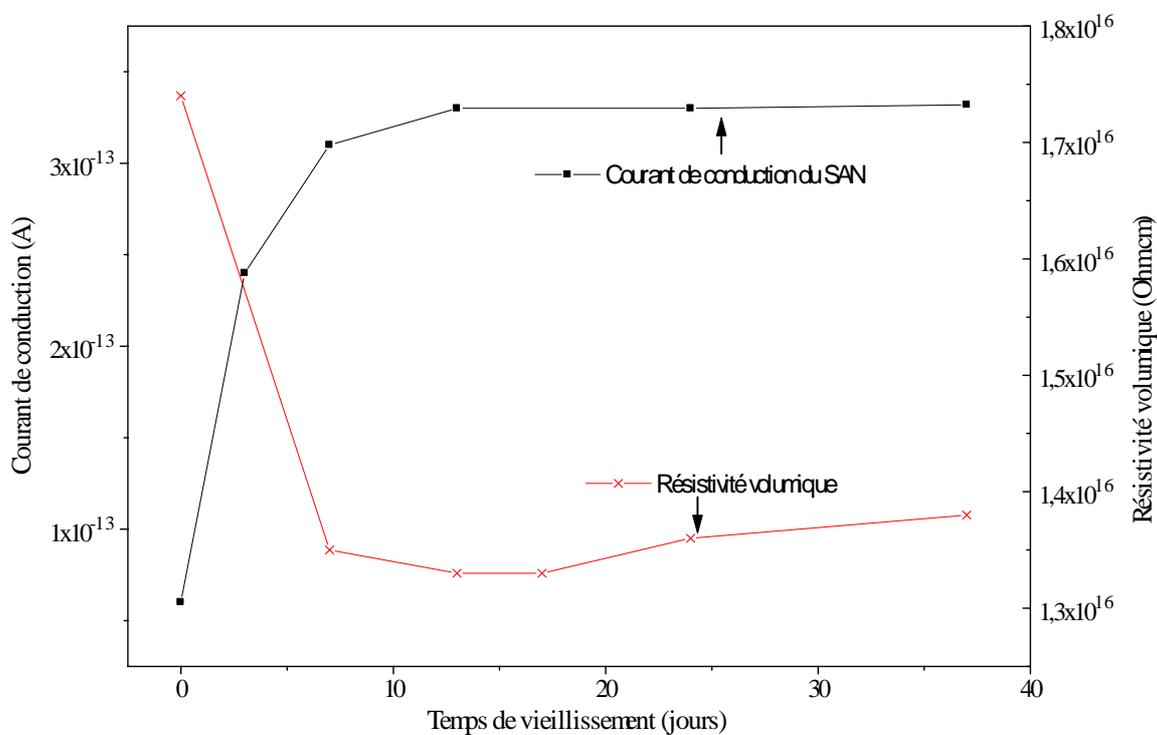


Figure V.2b. Variations du courant de conduction et de la résistivité volumique du SAN en fonction du temps de vieillissement.

II.1.3. Influence du vieillissement thermique sur la conduction du PP

Les résultats expérimentaux obtenus sur le PP illustrés par les figures V.3a et V.3b montrent d'une part que la conductivité électrique du PP est accrue par le vieillissement thermique notamment pour des vieillissements dépassant 3 jours. D'autre part, l'observation de la figure V.3b dénote que le temps de vieillissement n'a pas d'influence significative sur la variation de la résistivité au-delà de 7 jours de vieillissement.

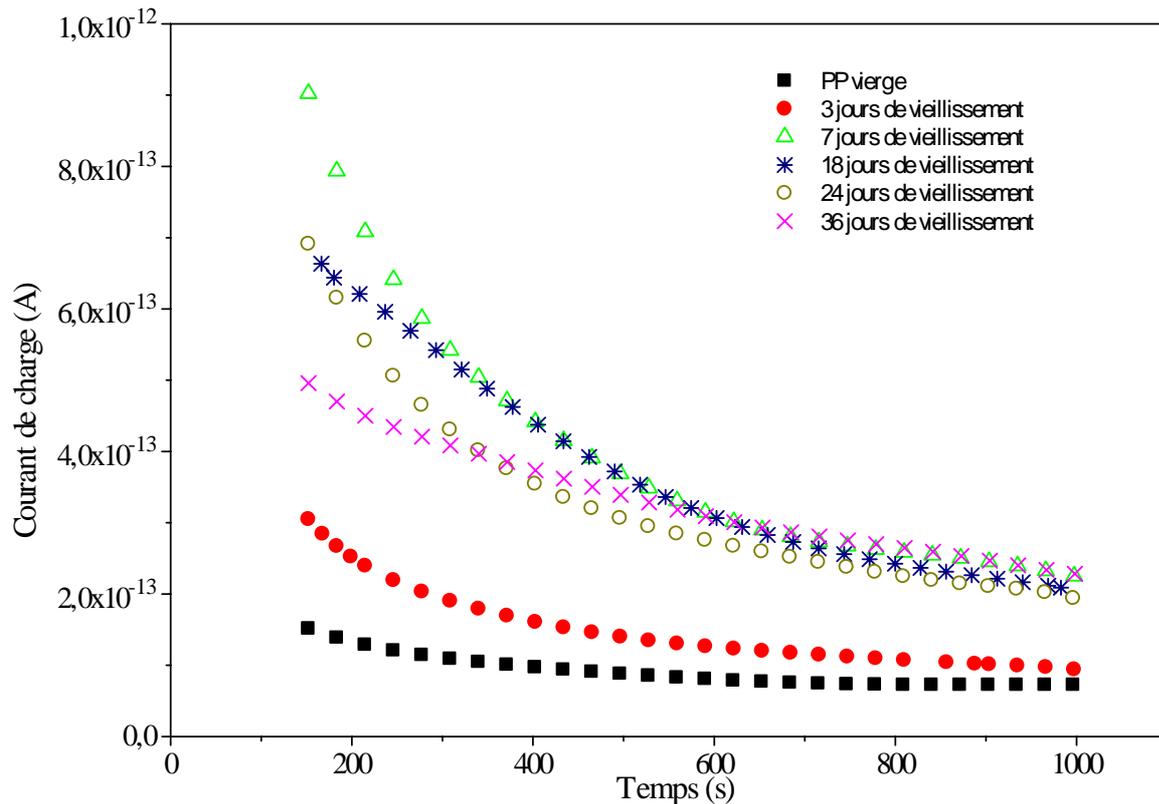


Figure V.3a. Variations temporelles du courant de polarisation du PP pour différents temps de vieillissement thermique

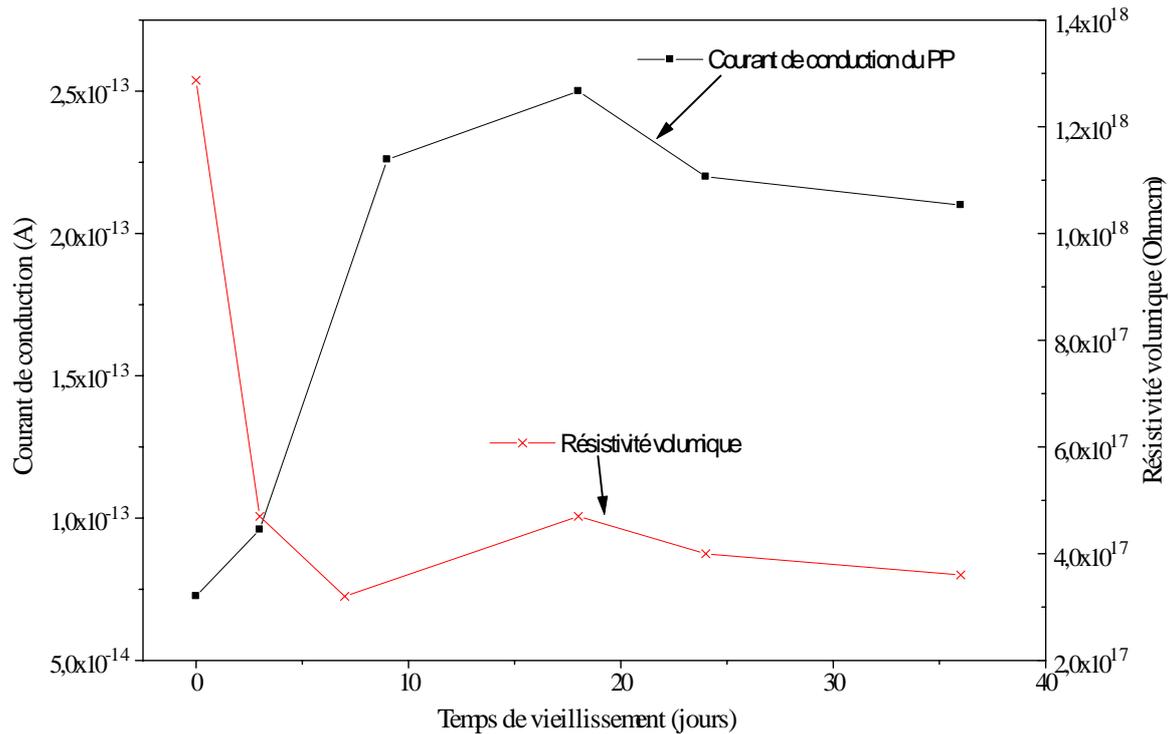
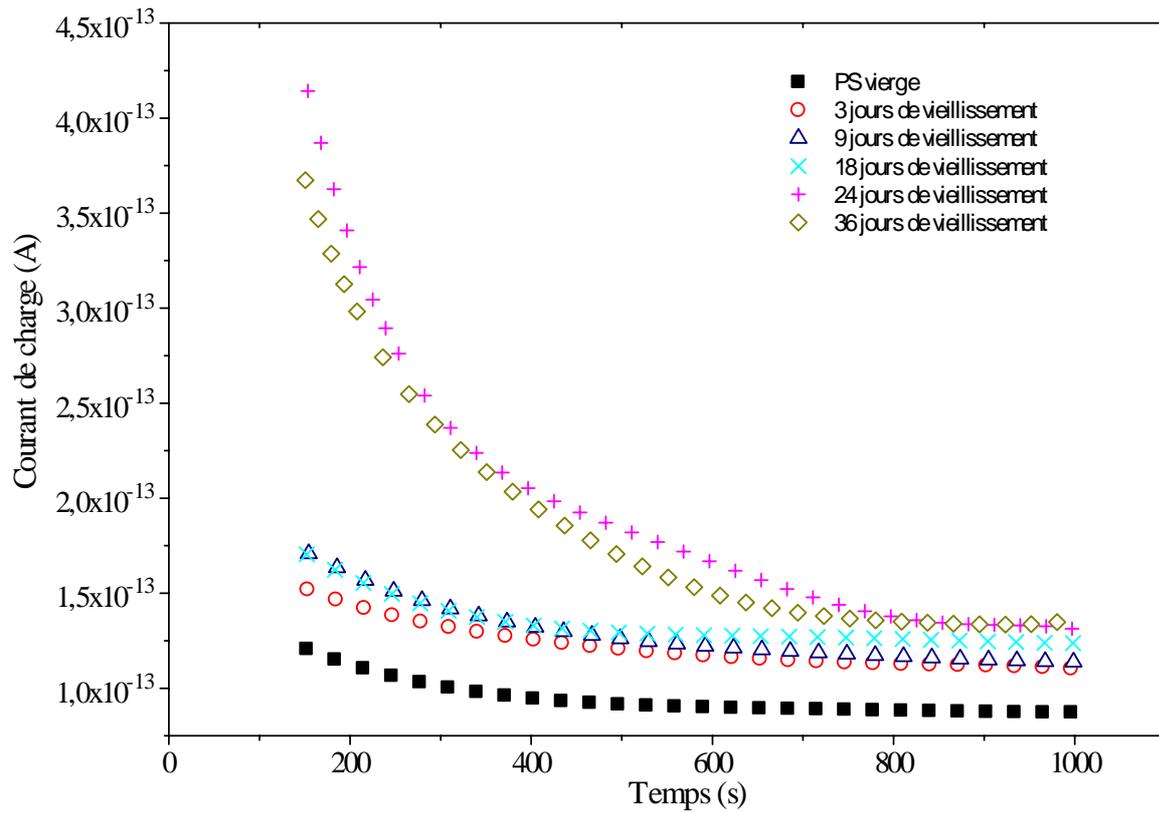


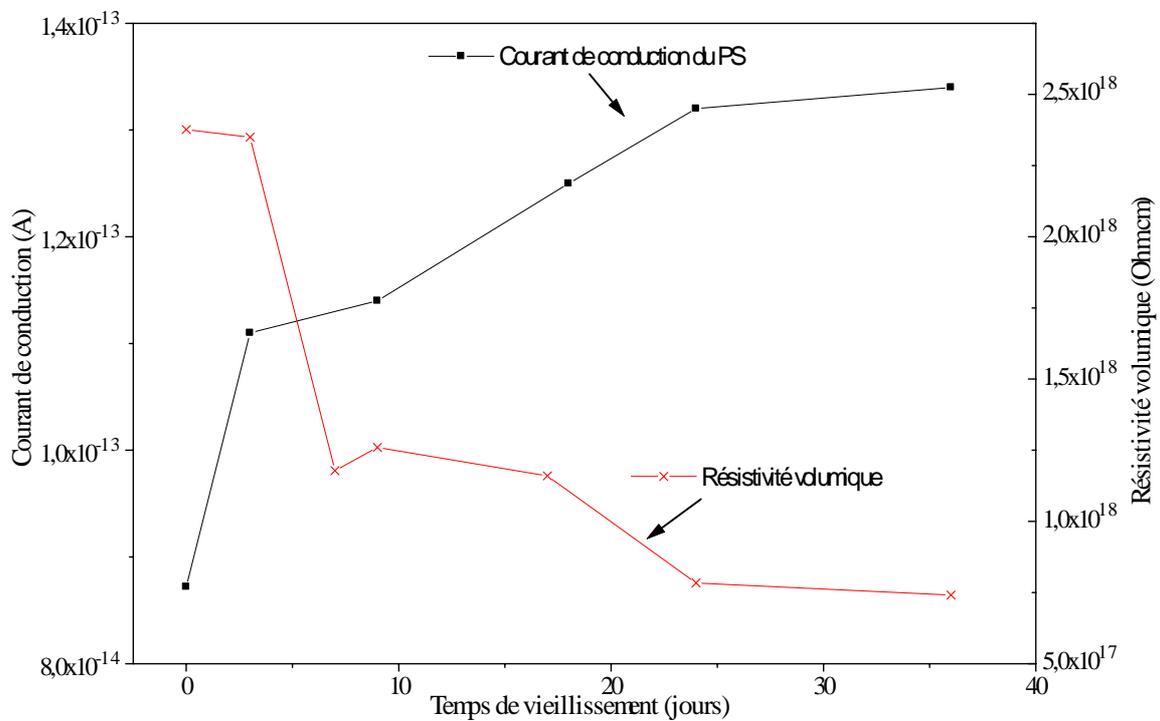
Figure V.3b. Variations du courant de conduction et de la résistivité volumique du PP en fonction du temps de vieillissement

II.1.4. Influence du vieillissement thermique sur la conduction du PS

A la vue des figures V.4a et V.4b, on constate que le vieillissement thermique entraîne une élévation de la conductivité électrique du PS. Cette élévation est d'autant plus importante que le temps de vieillissement est important notamment pour des temps de vieillissement inférieurs à 24 jours (voir figure V.4b).



FigureV.4a. Influence du vieillissement thermique sur les courants de charge du PS

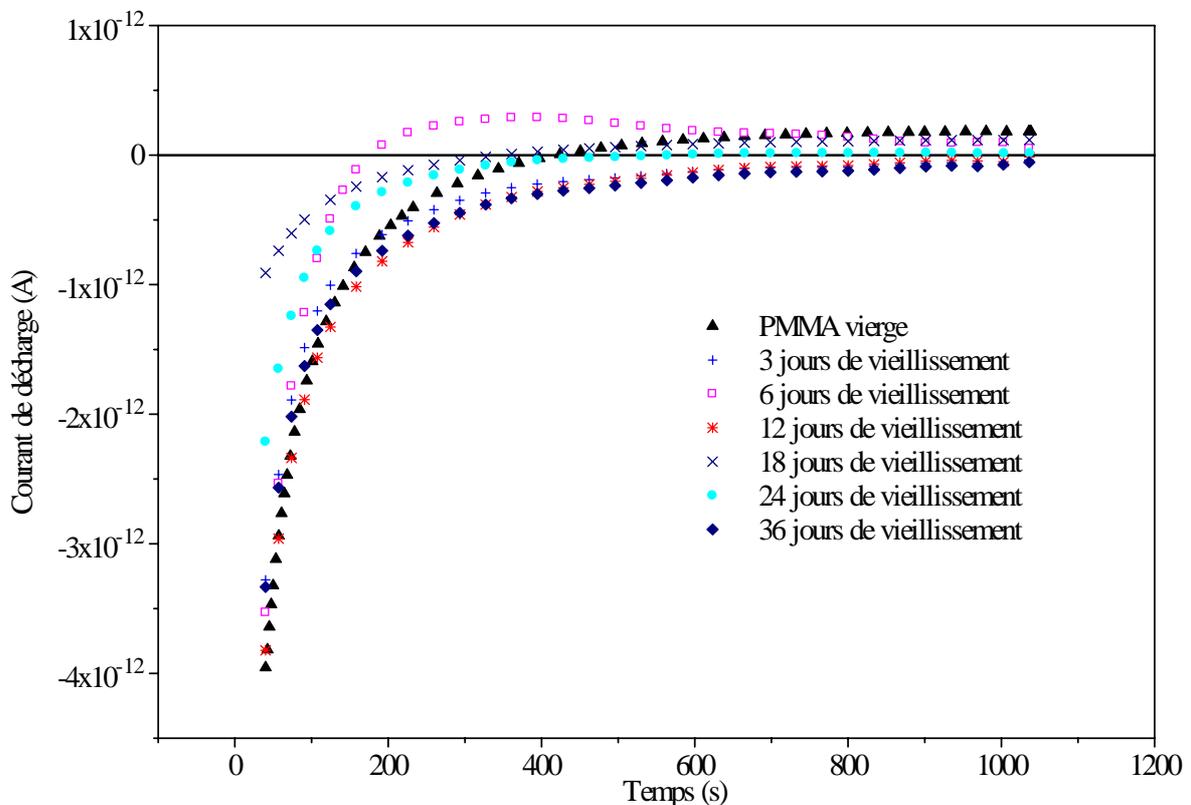


FigureV.4b. Variations du courant de conduction et de la résistivité volumique du PS en fonction du temps de vieillissement

II.2. Influence du vieillissement thermique sur les courants de décharge

II.2.1. Influence du vieillissement thermique sur les courants de décharge du PMMA

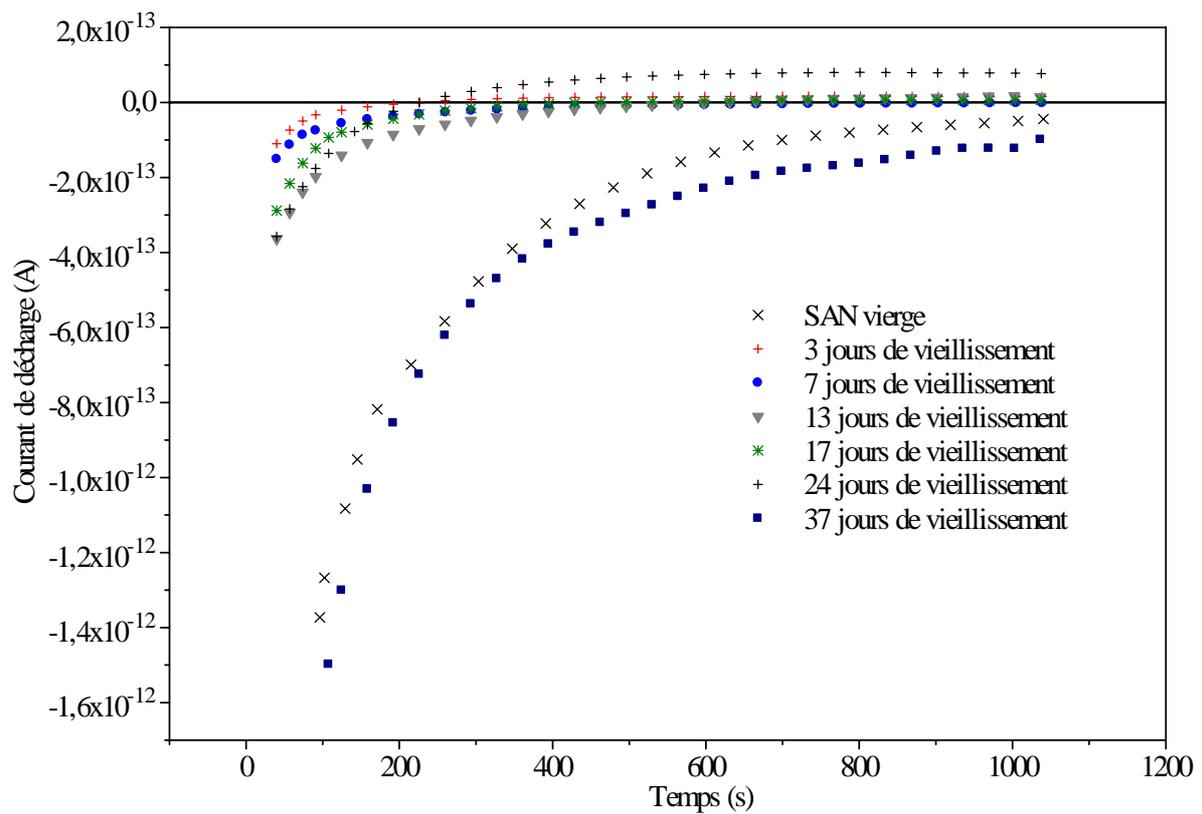
La figure V.5 décrit la variation des courants de décharge en fonction du temps pour différents temps de vieillissement du PMMA. Les résultats montrent qu'après vieillissement le courant anormal de décharge est souvent observé. Le temps correspondant à l'inversion de polarité du courant de décharge varie aléatoirement en fonction du temps de vieillissement. Ceci indique que la charge d'espace formée dans l'échantillon est influencée par le vieillissement. Cette influence peut être attribuée à la formation de nouveaux pièges après les modifications de la structure de l'échantillon.



FigureV.5. Influence du vieillissement thermique sur les courants de décharge du PMMA

II.2.2. Influence du vieillissement thermique sur les courants de décharge du SAN

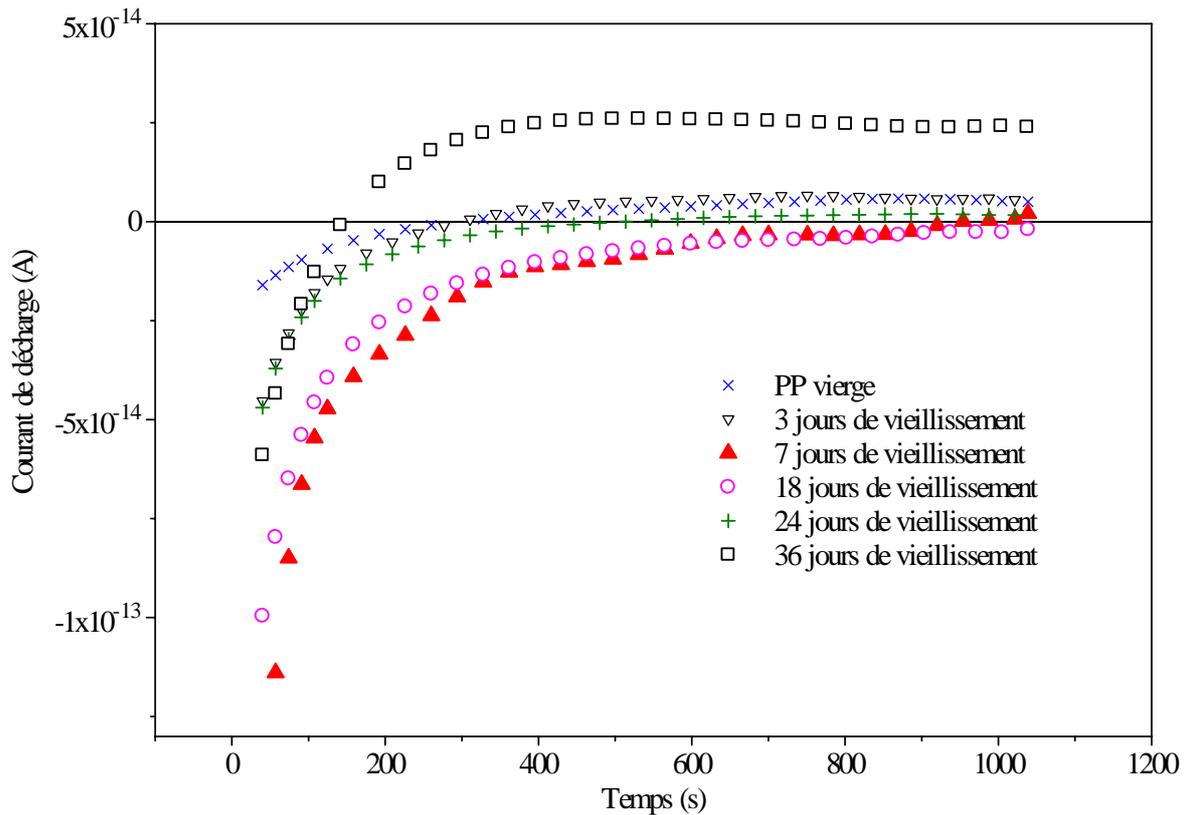
La figure V.6 affiche la variation des courants de décharge en fonction du temps pour différents temps de vieillissement du SAN. Les résultats obtenus montrent que, contrairement au cas du SAN vierge, les courant anormaux de décharge sur les échantillons vieillis peuvent être observés. Le temps correspondant à l'inversion de polarité du courant de décharge varie aléatoirement en fonction du temps de vieillissement.



FigureV.6. Influence du vieillissement thermique sur les courants de décharge du SAN

II.2.3. Influence du vieillissement thermique sur les courants de décharge du PP

La figure V.7 illustre la variation des courants de décharge en fonction du temps pour différents temps de vieillissement du PP. Les résultats montrent qu'après vieillissement le courant anormal de décharge est souvent observé. Le temps correspondant à l'inversion de polarité du courant de décharge varie aléatoirement en fonction du temps de vieillissement.



FigureV.7. Influence du vieillissement thermique sur les courants de décharge du PP

II.2.4. Influence du vieillissement thermique sur les courants de décharge du PS

La figure V.8 montre la variation des courants de décharge en fonction du temps pour différents temps de vieillissement du PS. Les résultats montrent qu'après vieillissement le courant anormal de décharge est souvent observé. Le temps correspondant à l'inversion de polarité du courant de décharge varie aléatoirement en fonction du temps de vieillissement comme pour les autres polymères étudiés.

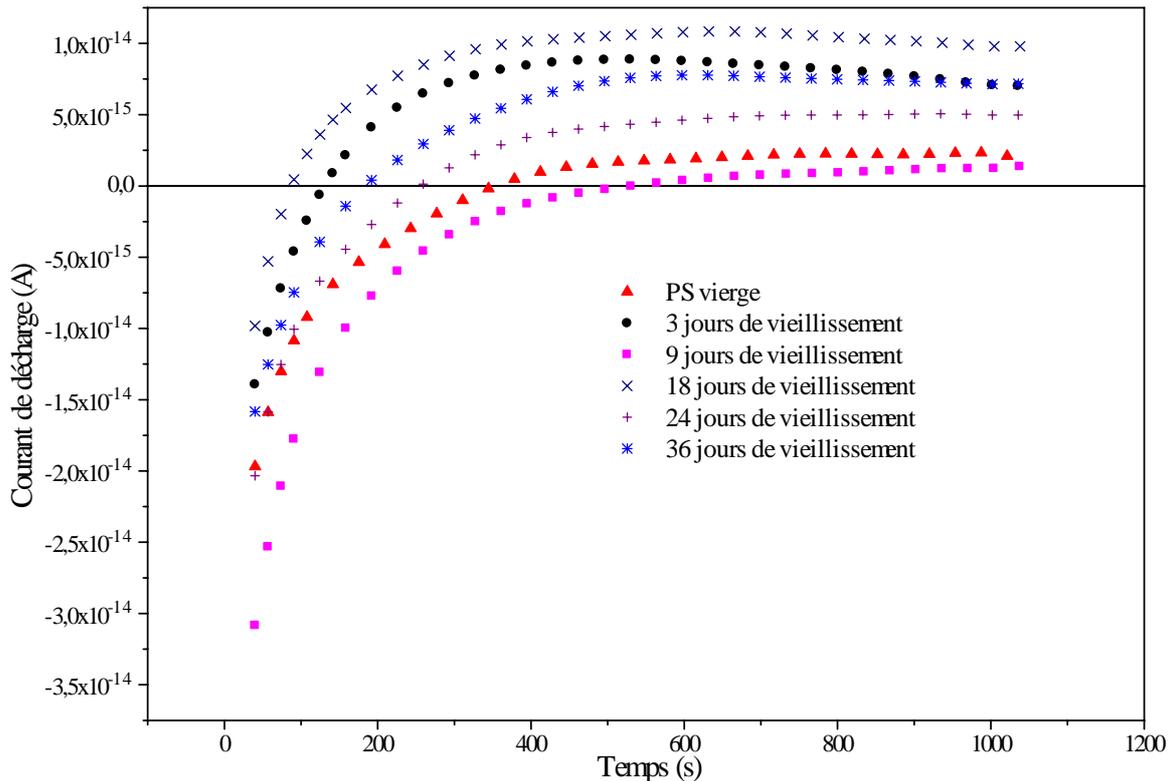


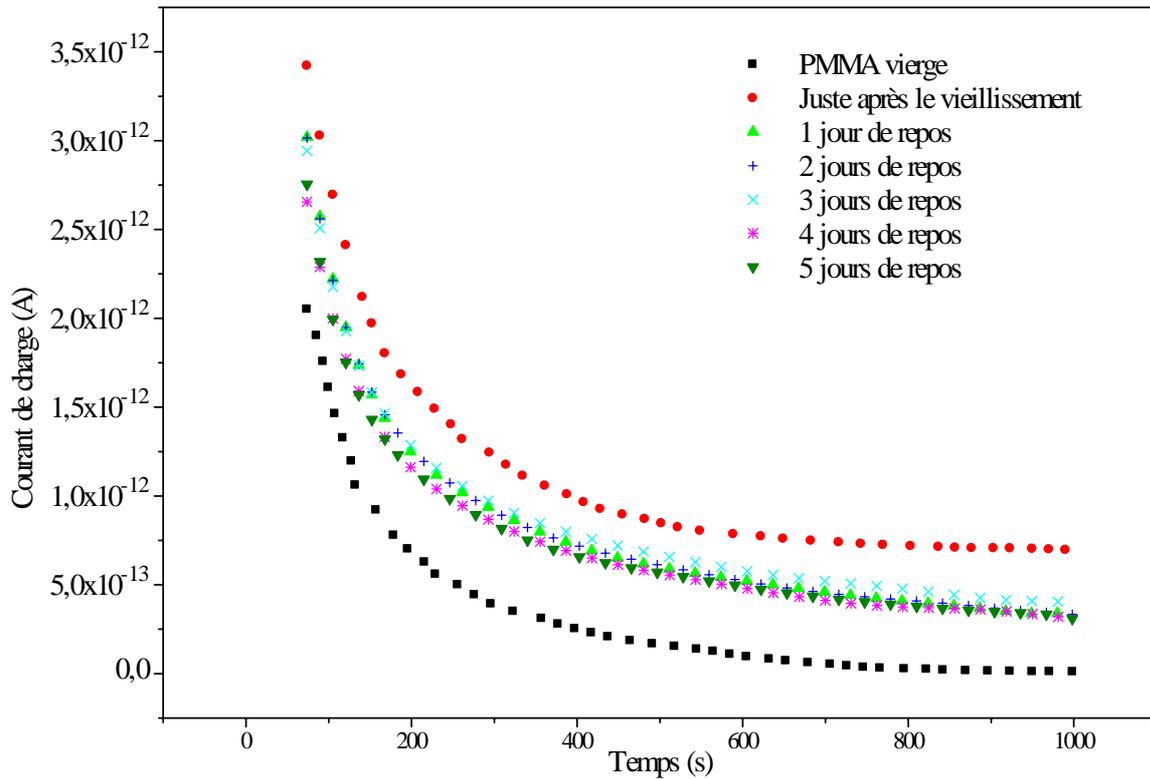
Figure V.8. Influence du vieillissement thermique sur les courants de décharge du PS

II. Influence du repos sur les effets du vieillissement thermique

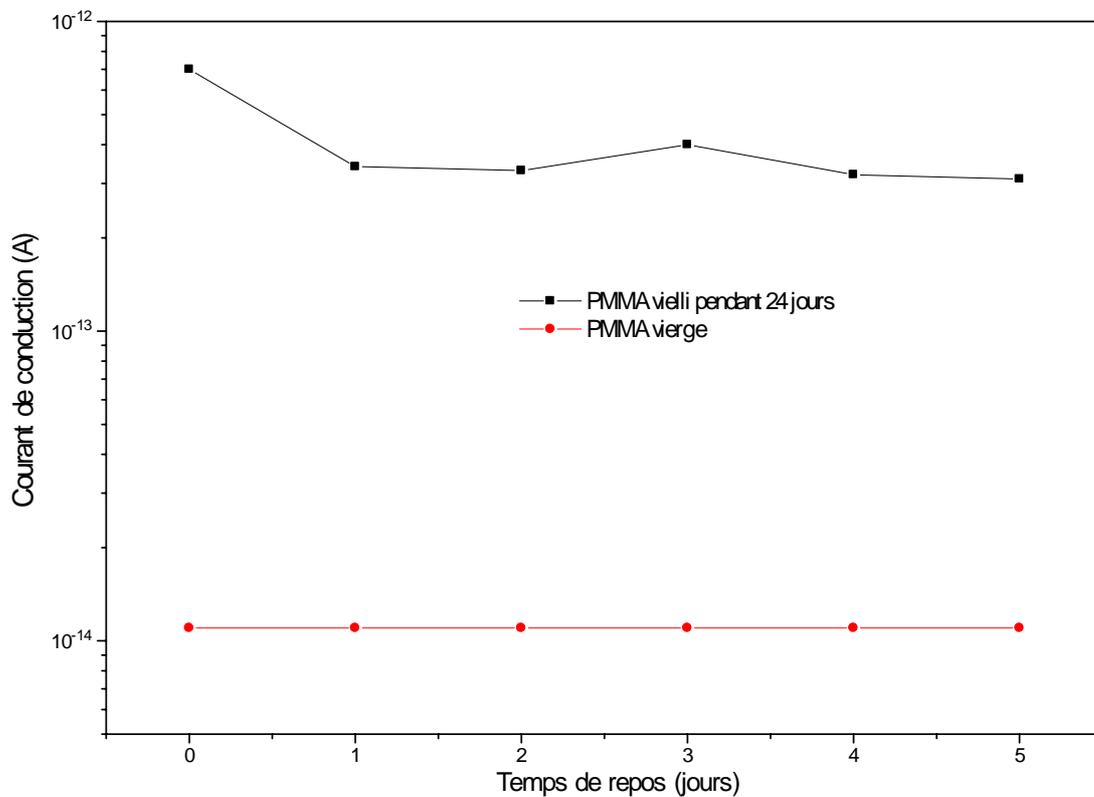
Juste après le retrait des échantillons de l'étuve ils sont placés dans l'enceinte d'essai Keithley 8009 pour subir une charge puis une décharge suivie d'une mesure de la résistivité volumique. Après ces essais, les échantillons sont placés dans un dessiccateur contenant du silicagel et retirés toutes les 24 heures pour subir les mêmes tests.

III.1. Influence du repos sur la conductivité électrique du PMMA

Les figures V.9a à V.9c montrent que le PMMA reprend une partie de ses caractéristiques diélectriques (diminution des courants de conduction et augmentation de la résistivité volumique) au bout de 24 heures de repos dans un environnement sec. Les modifications engendrées par le vieillissement thermique sur le PMMA sont partiellement réversibles.



FigureV.9a. Influence du repos sur les courants de charge du PMMA vieilli pendant 24 jours



FigureV.9b. Influence du temps de repos sur les courants de conduction du PMMA vieilli pendant 24 jours

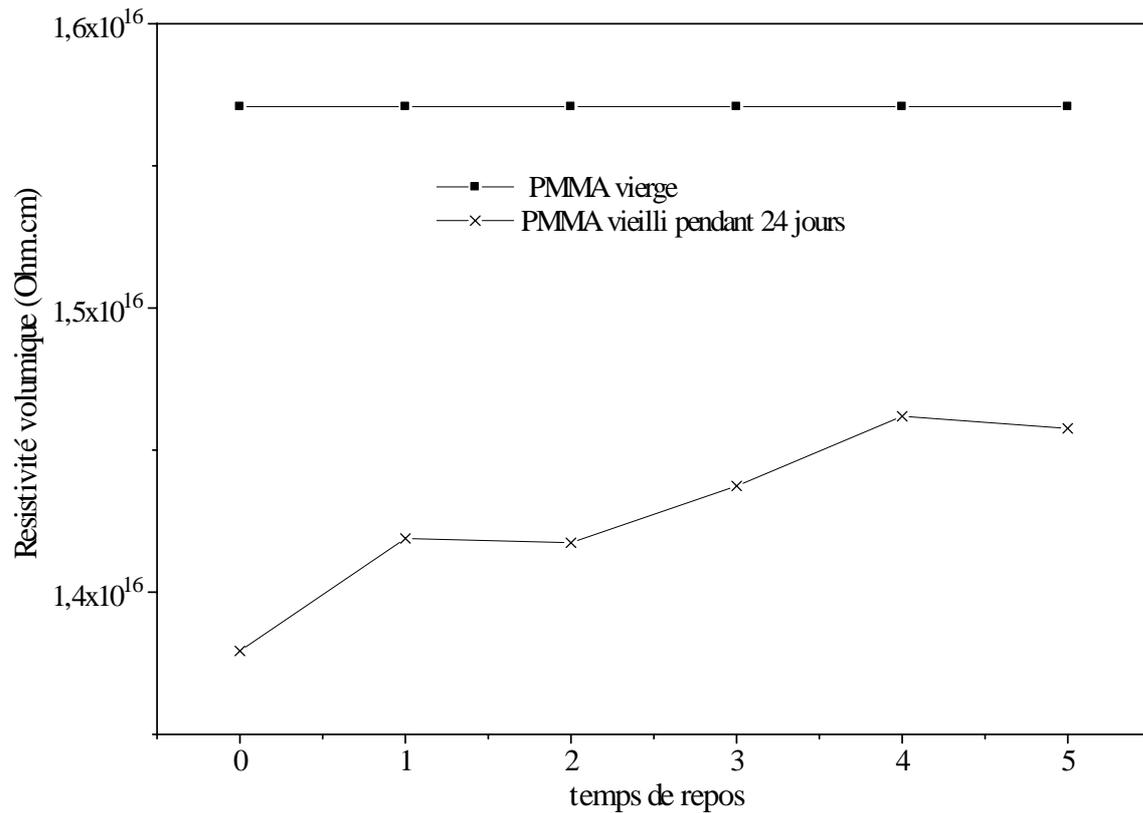
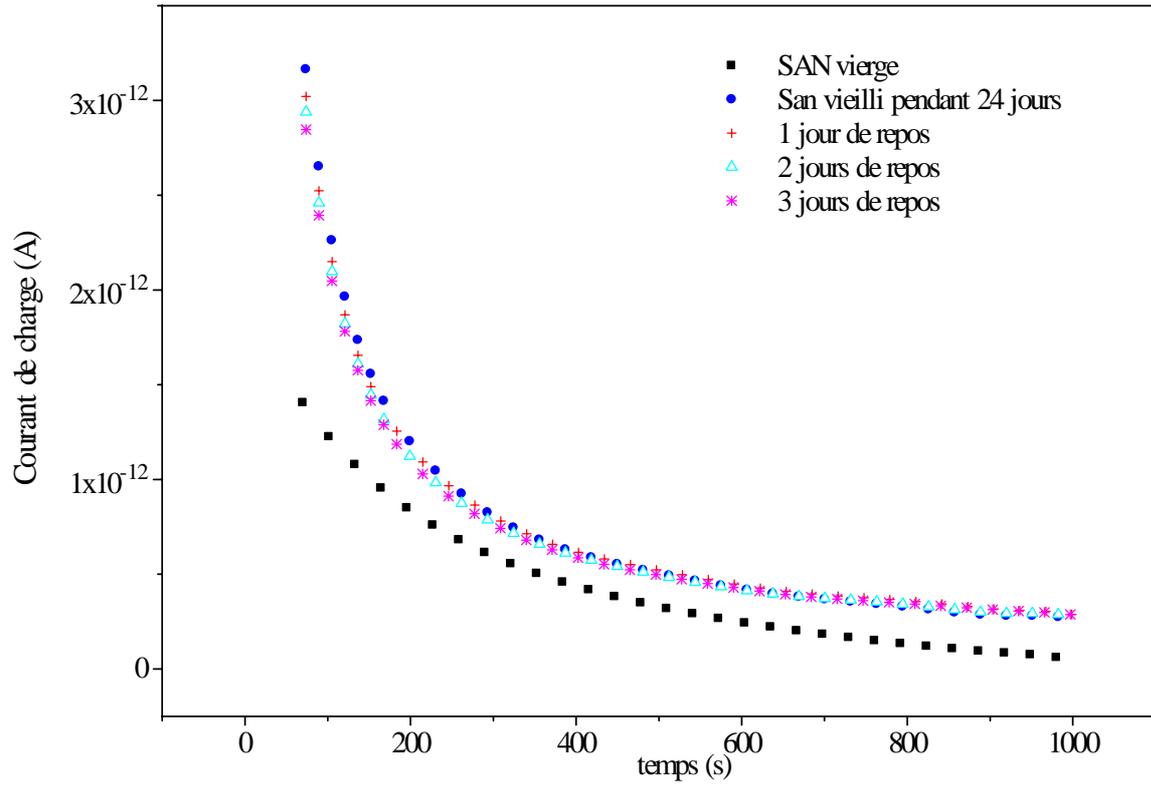


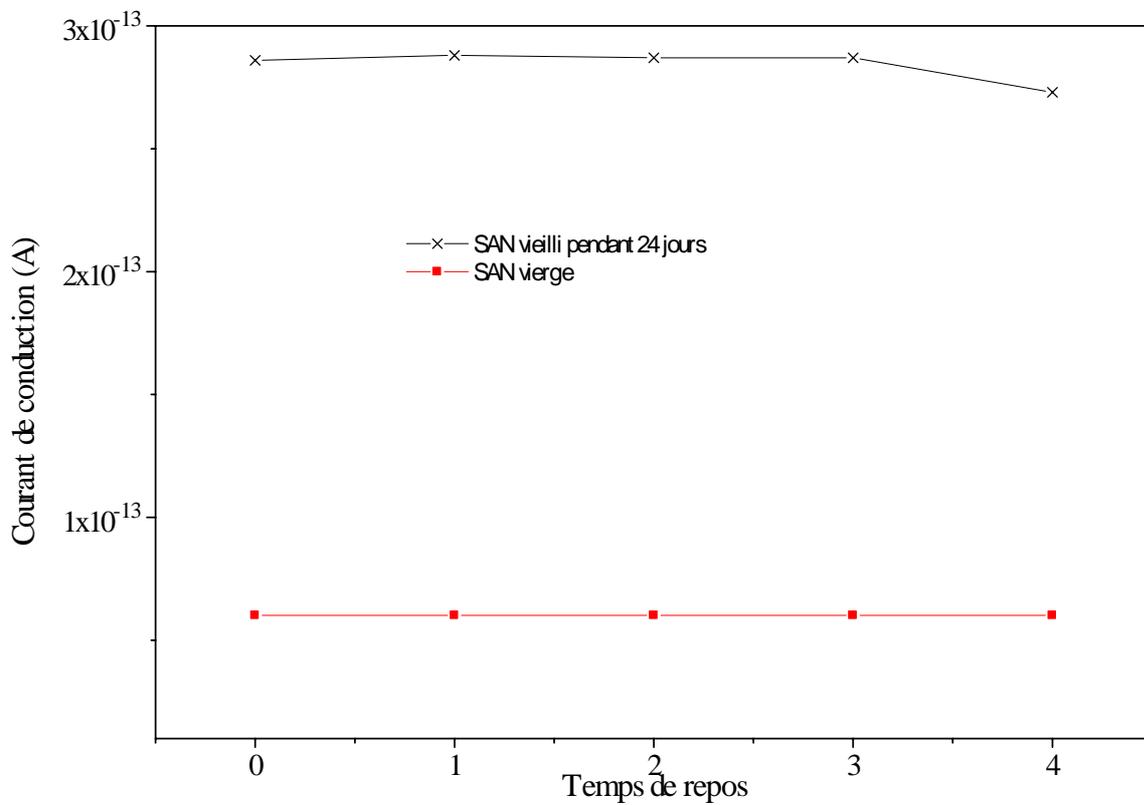
Figure V.9c. Influence du temps de repos sur la résistivité volumique du PMMA vieilli pendant 24 jours

III.2. Influence du repos sur les courants de conduction du SAN

Les figures V.10a à V.10c montrent la variation des courants de conduction et de la résistivité volumique en fonction du temps de repos pour le SAN vieilli thermiquement sous une température de 90 °C pendant 24 jours. Les résultats montrent que les courants de conduction et la résistivité ne varient pas avec le repos. Les modifications engendrées par le vieillissement thermique sur le SAN sont irréversibles.



FigureV.10a. Influence du repos sur les courants de charge du SAN vieilli pendant 24 jours



FigureV.10b. Influence du temps de repos sur les courants de conduction du SAN vieilli pendant 24 jours

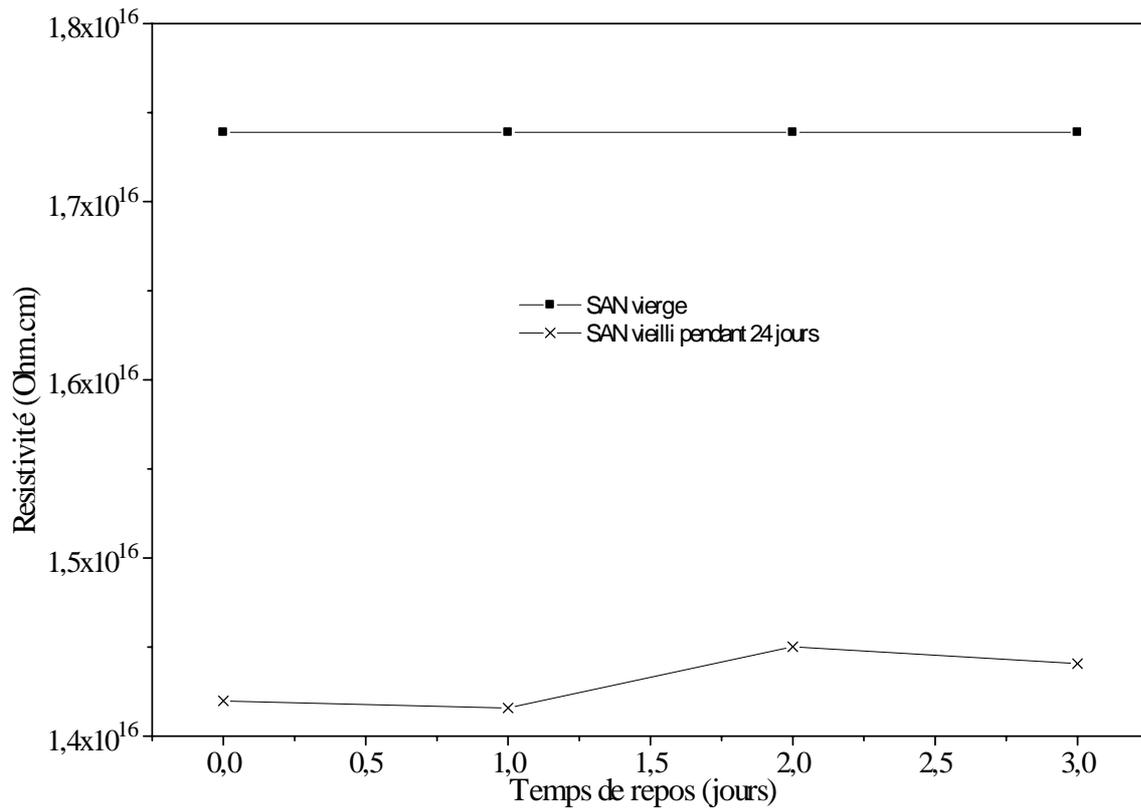
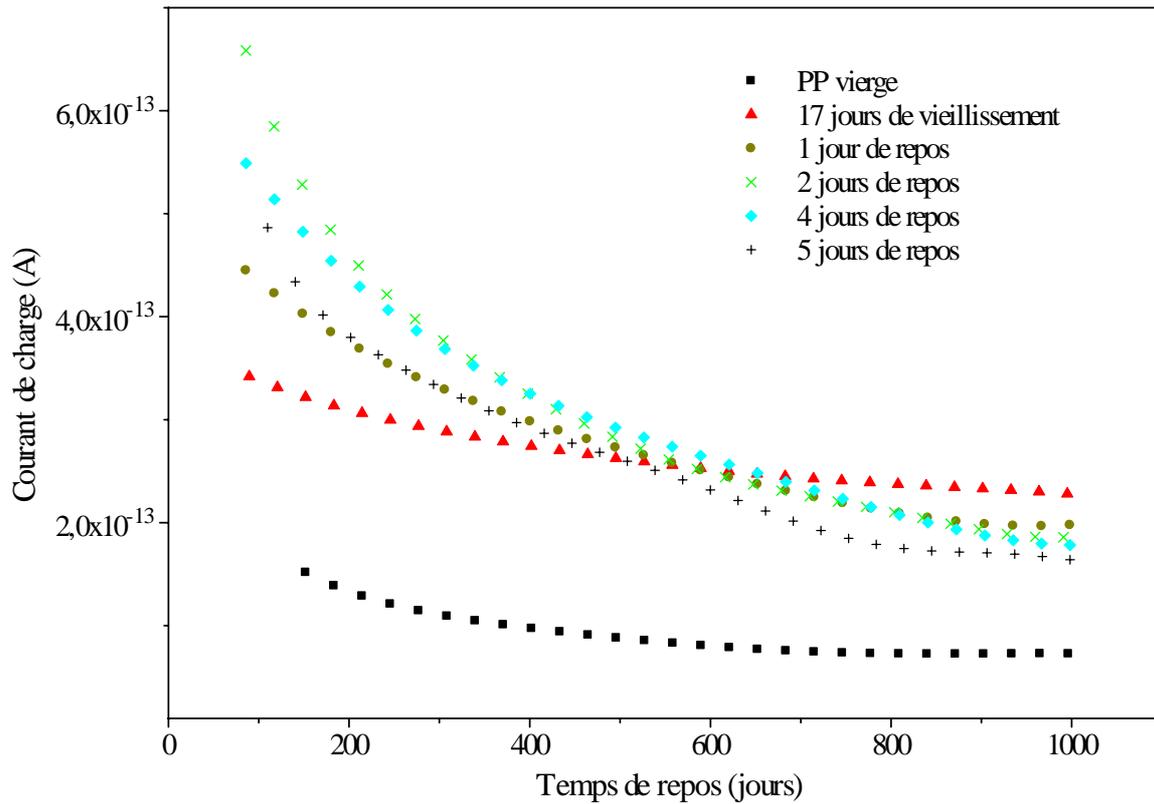


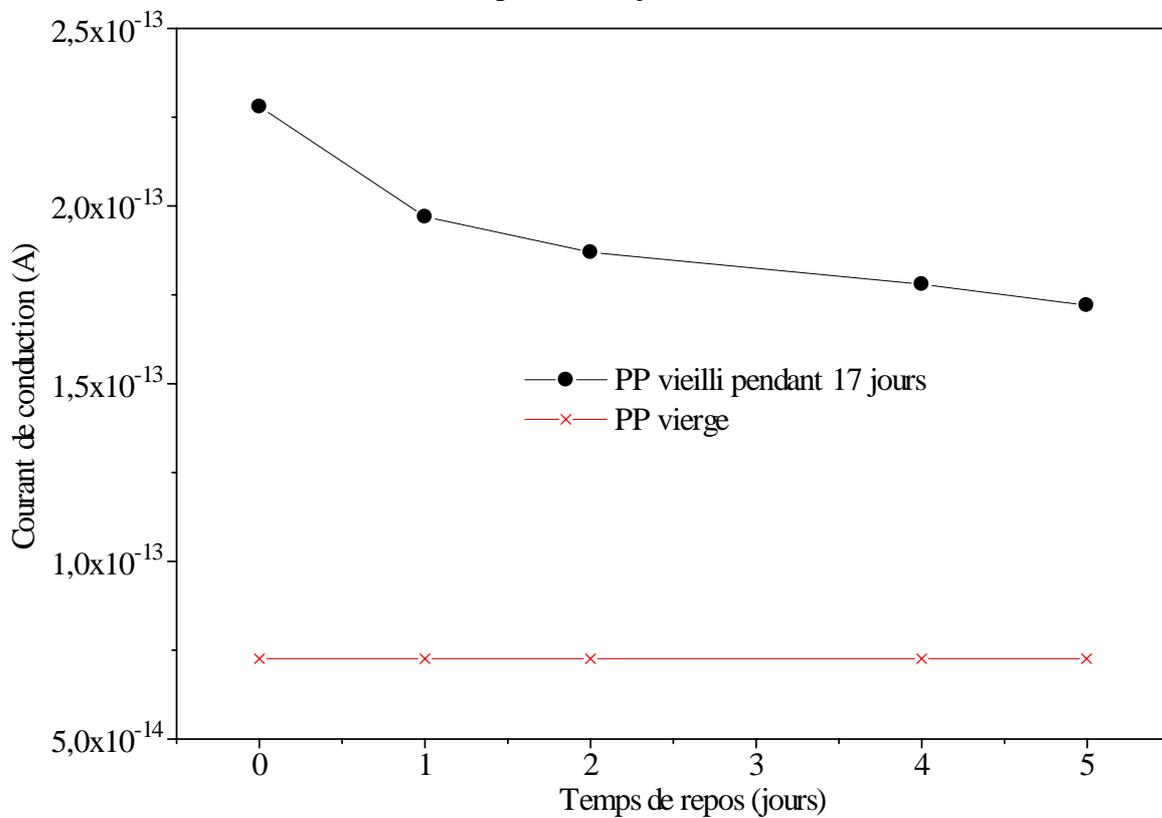
Figure V.10c. Influence du temps de repos sur la résistivité volumique du SAN vieilli pendant 24 jours

III.3. Influence du repos sur les courants de conduction du PP

Les figures V.11a à V.11c montrent que le PP reprend une partie de ses caractéristiques diélectriques (diminution des courants de conduction et augmentation de la résistivité volumique) au bout de 48 heures de repos dans un environnement sec. Les modifications engendrées par le vieillissement thermique sur le PP sont partiellement réversibles.



FigureV.11a. Influence du repos sur les courants de charge du PP vieilli pendant 17 jours



FigureV.11b. Influence du temps de repos sur les courants de conduction du PP vieilli pendant 17 jours

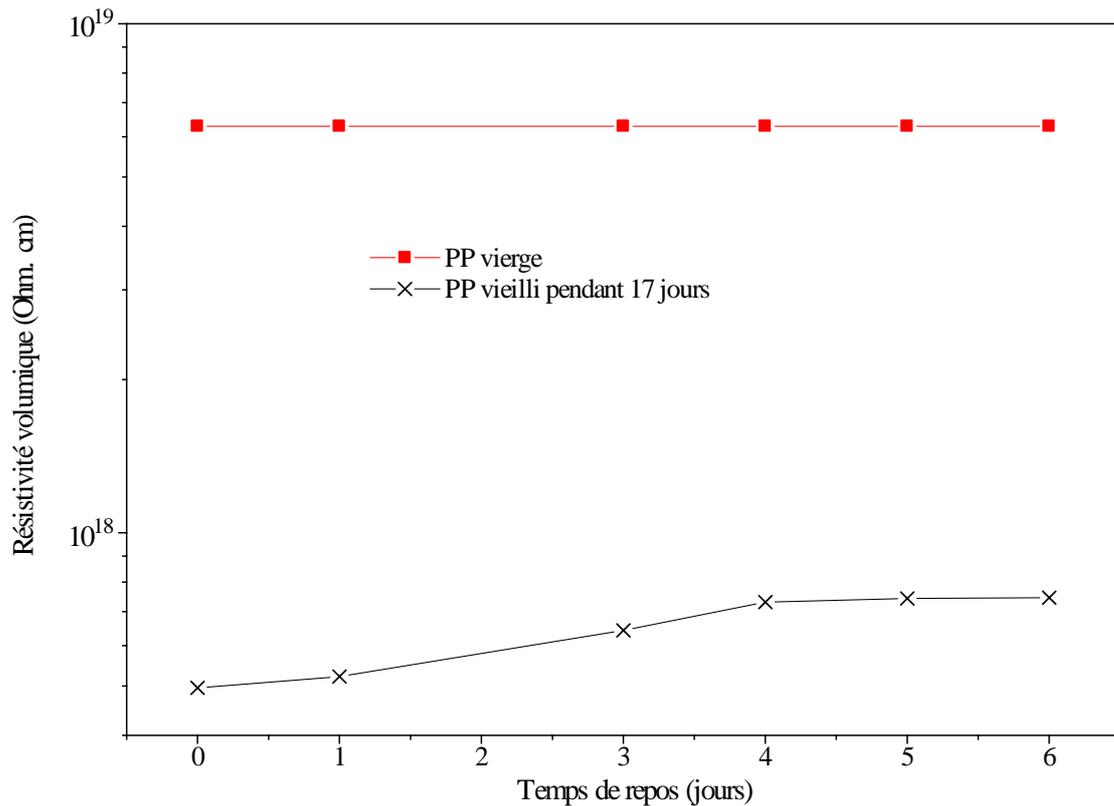
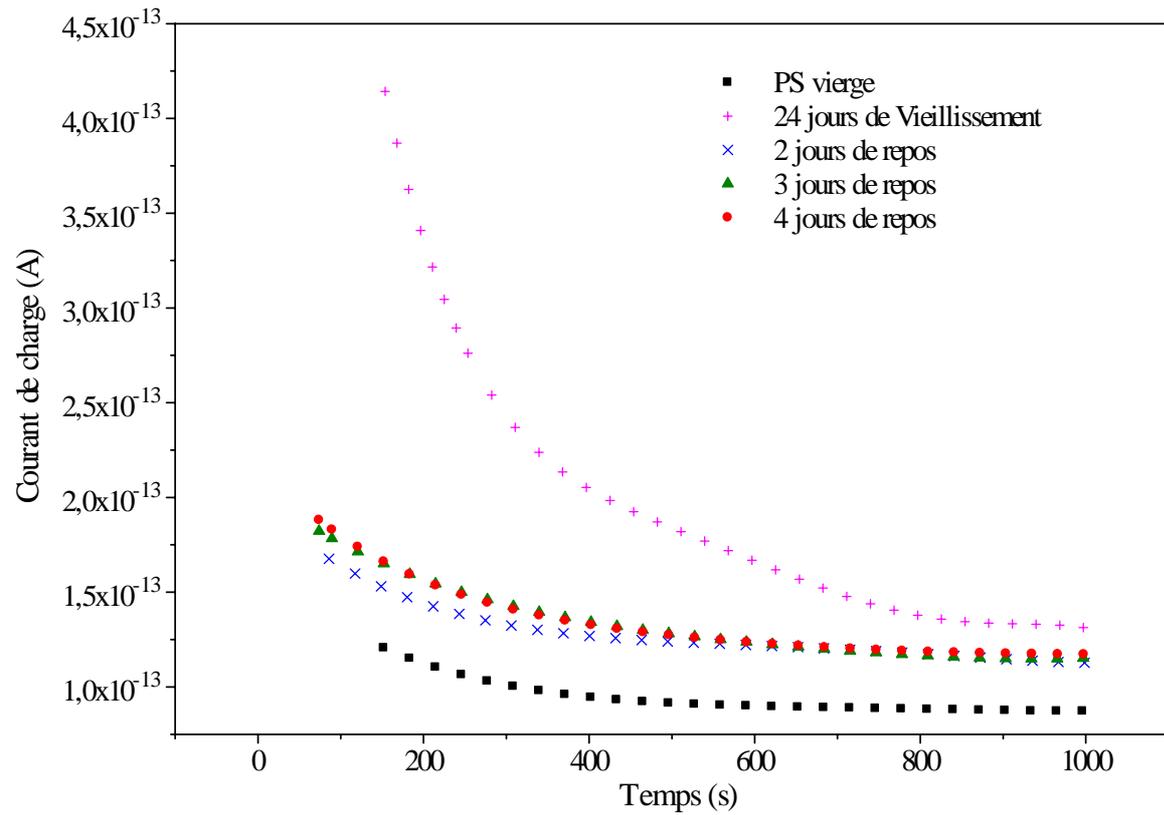


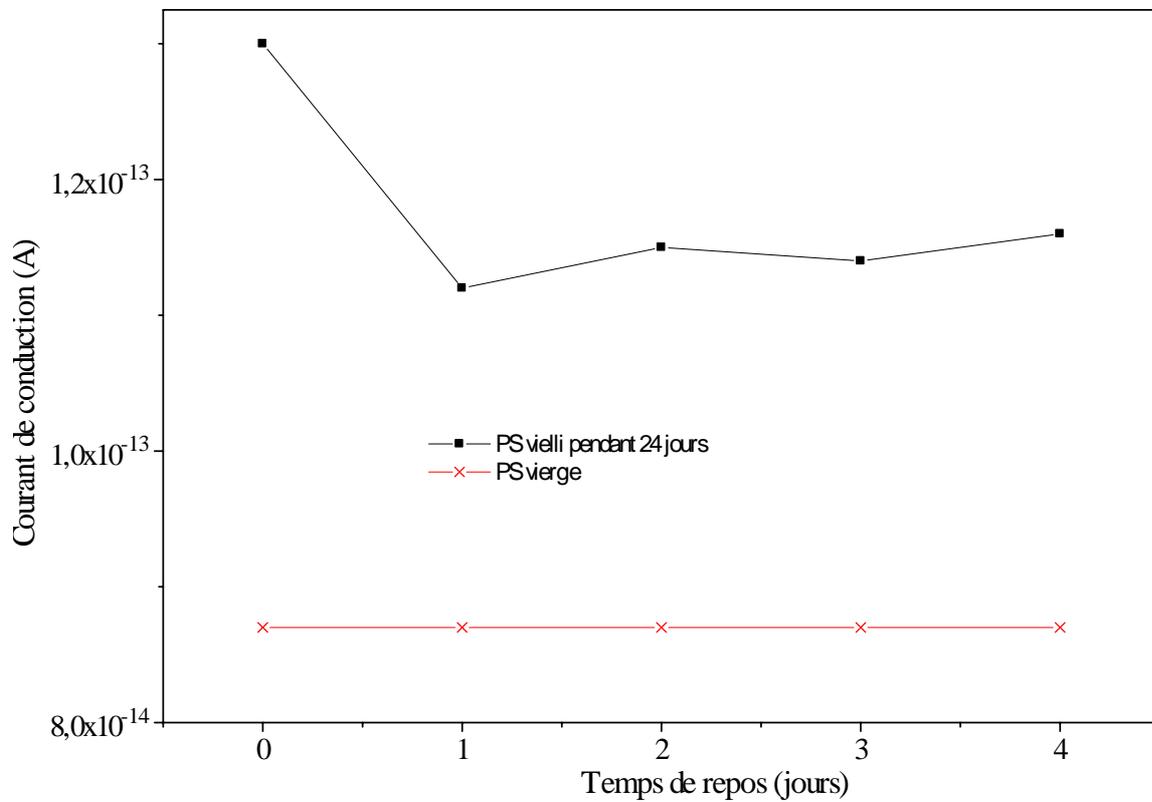
Figure V.11c. Influence du temps de repos sur la résistivité volumique du PP vieilli pendant 17 jours

III.4. Influence du repos sur les courants de conduction du PS

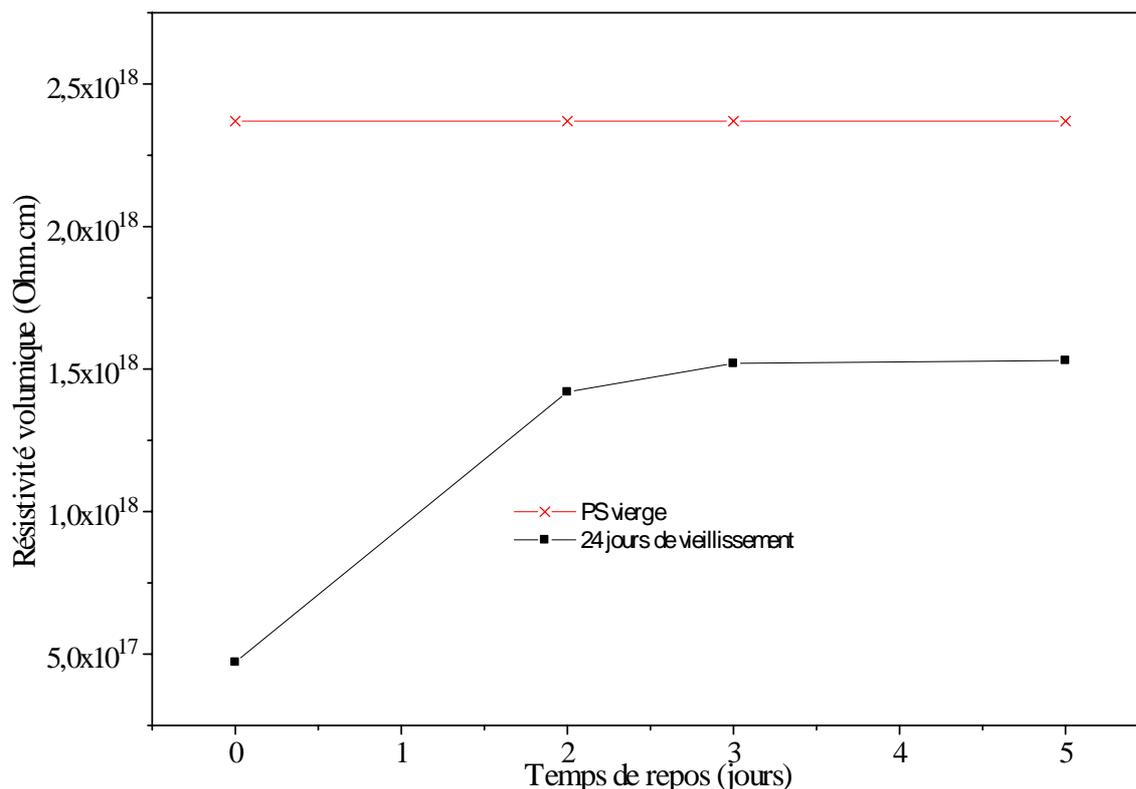
Les figures V.12a à V.12c montrent que le PS reprend une partie de ses caractéristiques diélectriques (diminution des courants de conduction et augmentation de la résistivité volumique) au bout de 24 heures de repos dans un environnement sec. Les modifications engendrées par le vieillissement thermique sur le PS sont partiellement réversibles.



FigureV.12a. Influence du repos sur les courants de charge du PS vieilli pendant 24 jours



FigureV.12b. Influence du temps de repos sur les courants de conduction du PS vieilli pendant 24 jours



FigureV.12c. Influence du temps de repos sur la résistivité du PS vieilli pendant 24 jours

III. Analyse à l'infrarouge par transformée de Fourier (FT - IR)

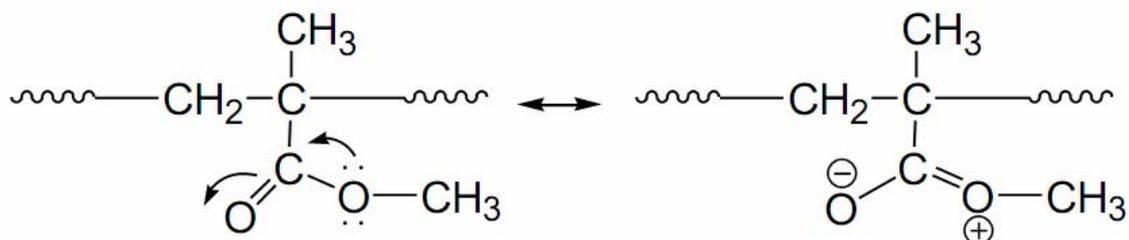
Dans le but d'identifier les différentes modifications dans la structure des polymères après un vieillissement thermique une spectroscopie FT-IR est menée sur les échantillons vierges et vieillis. La spectroscopie FT-IR est réalisée avec un spectromètre Shimadzu 8400 comme décrit précédemment dans le chapitre III. L'enregistrement est effectué dans la région spectrale située entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} . Afin de comparer les spectres du polymère vierge et celui du polymère vieilli on représente les deux spectres sur le même graphe.

IV.1. Analyse du PMMA

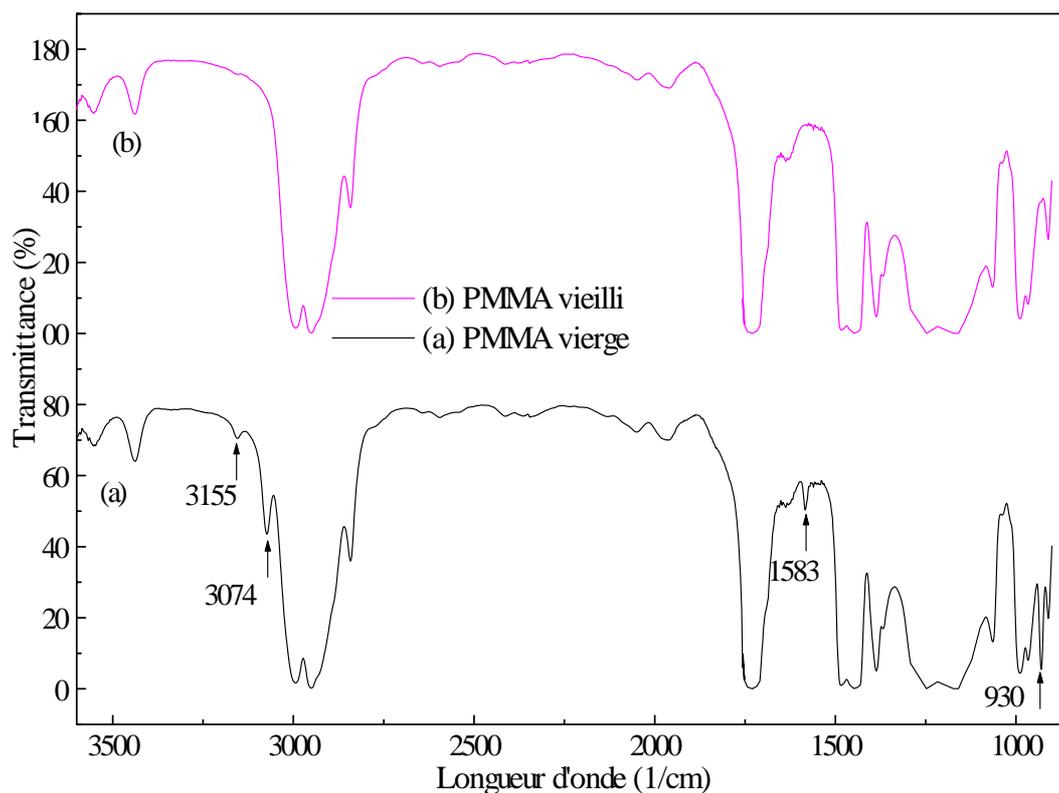
Les spectres FTIR des bandes d'absorption du PMMA vierge et du PMMA vieilli thermiquement sous une température de 90°C sont montrés par la figure V.13. Les spectres montrent bien une disparition des pics correspondant à la liaison CH à 3155 cm^{-1} , 3070 cm^{-1} et 930 cm^{-1} . Ils montrent également que le faible pic à 1583 cm^{-1} correspondant à la liaison C=O est complètement atténué. Ces observations sont similaires à celle de la référence [8] pour le même matériau. En plus de la rupture des liaisons, les intensités d'absorption sont modifiées par le vieillissement thermique. Nous constatons aussi que la bande hydroxyle OH libre à 3443 cm^{-1} et à 3554 cm^{-1} se maintient même après le vieillissement.

De ces spectres on déduit que les deux liaisons ($-\text{CH}_3$) et ($-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$) sont les plus fragiles dans le PMMA, elles se rompent plus facilement sous une contrainte thermique. Le

changement entraîné par vieillissement thermique sur la structure du PMMA a lieu selon la réaction suivante :



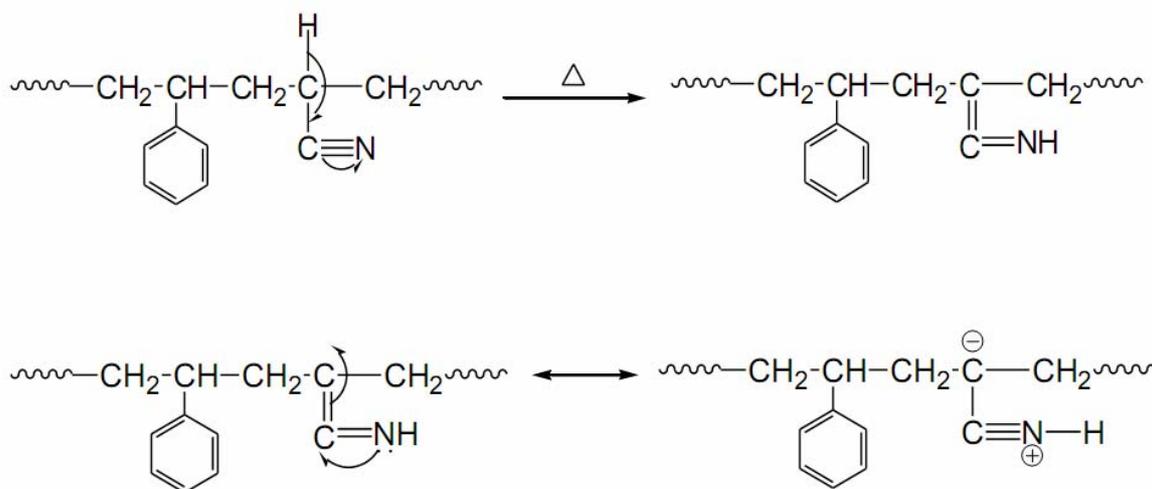
L'apparition du dipôle serait à l'origine de l'augmentation de la conductivité du polymère par le vieillissement thermique. En effet, d'après les résultats obtenus sur les courants de conduction et sur la résistivité volumique, l'augmentation des courants de conduction ou la diminution de la résistivité n'est très significative et que le polymère récupère une partie de ses caractéristiques diélectriques après quelques jours de repos dans un environnement sec.



FigureV.13. Spectre FT-IR du PMMA

IV.2. Analyse du SAN

La figure V.14 montre les spectres FT-IR du SAN vierge (a) et vieilli thermiquement sous 90°C durant 7 jours (b). Le spectre (a) est caractérisé par les différents groupes fonctionnels tel que décrits dans la référence [21]. Le spectre (b) montre que le vieillissement thermique entraîne une disparition complète de la bande CN localisée à 2240 cm⁻¹, du groupement hydroxyl OH à 3547 cm⁻¹ ainsi que de la bande CH à 734 cm⁻¹. Les autres bandes restent pratiquement inchangées. Le schéma suivant des interactions chimiques peut être proposé pour expliquer les résultats précédents :



Au départ, on note la formation de la double liaison C=C après rupture la liaison C-H et le groupe nitrile se transforme en groupe imine -C=NH. La formation du dipôle est à l'origine de la décroissance de la résistivité (augmentation du courant de conduction). La disparition du groupement hydroxyle confirme la disparition des molécules d'eau. Nous observons aussi l'apparition de faibles pics à 1110 cm⁻¹ et à 1718 cm⁻¹ correspondant respectivement aux liaisons C-O et C=O. Ces dernières caractérisent l'oxydation du polymère [21, 147].

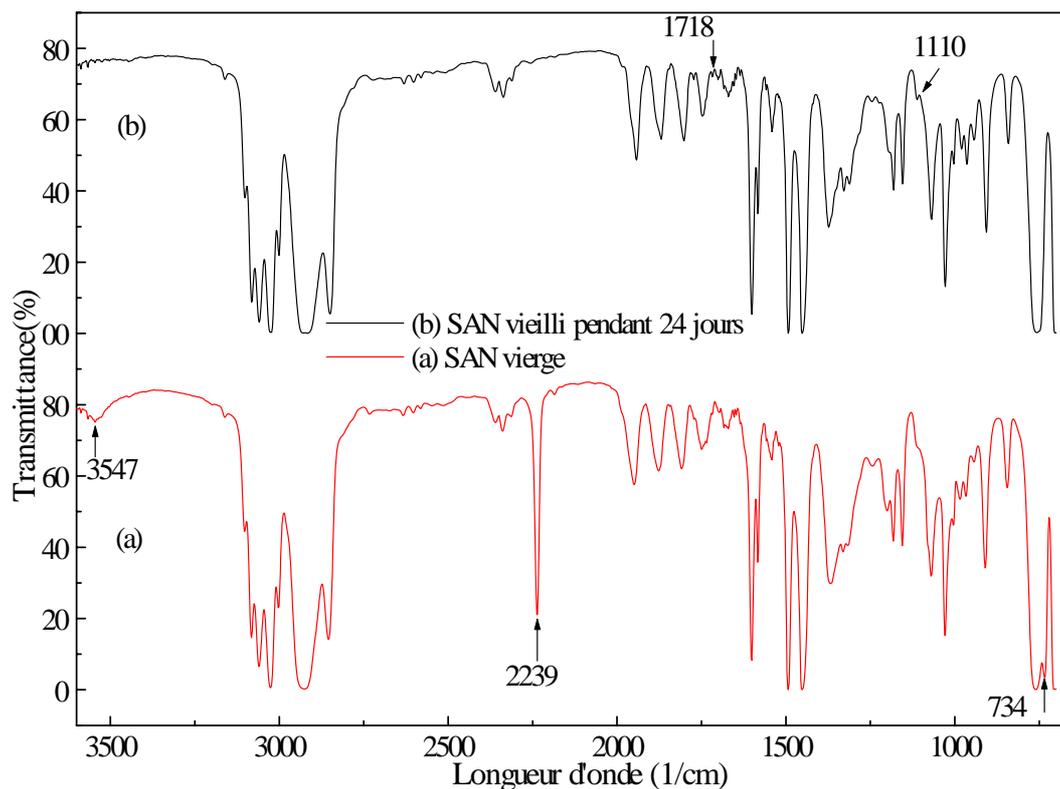


Figure V.14. Spectre FT-IR du SAN

IV.3. Analyse du PS

La figure V.15 montre les spectres FT-IR du PS vierge et du PS vieilli thermiquement sous une température de 80 °C durant 7 jours.

Après vieillissement le pic survenant à 929,2 cm^{-1} attribué à la bande C-H disparaît. Par contre, les pics attribués à la bande C=C apparaissent à 2185,2 cm^{-1} et à 2235,9 cm^{-1} .

Les spectres montrent que le groupe hydroxyle OH est observé avant et après vieillissement entre 4000 et 3300 cm^{-1} . Les pics observés entre 1900 et 1700 cm^{-1} et entre 1370 et 1000 cm^{-1} correspondant respectivement à la bande C=O et C-O sont caractéristiques de l'oxydation du polymère [40]. D'après J.Verdu [73] et J.Kaloustian et al [167] l'absorbance du pic du carbonyle peut être considérée comme un indice du vieillissement permettant l'appréciation globale de l'avancement de la réaction de photo-oxydation qui conduit à un mélange complexe de produits d'oxydation : cétones, acides, esters, peracides, peresters, dont les bandes d'absorption sont voisines de 1700 cm^{-1} .

La rupture intervient sur une liaison latérale C-H et, par la suite, une double liaison C=C se forme. Comme la double liaison C=C est instable, une liaison hydrogène apparaît après oxydation. Cette liaison hydrogène est caractérisée par bande large autour de 3500 cm^{-1} . Ce mécanisme de dégradation du polymère est dit radicalaire en chaîne. Les transformations peuvent avoir lieu selon la réaction suivante :

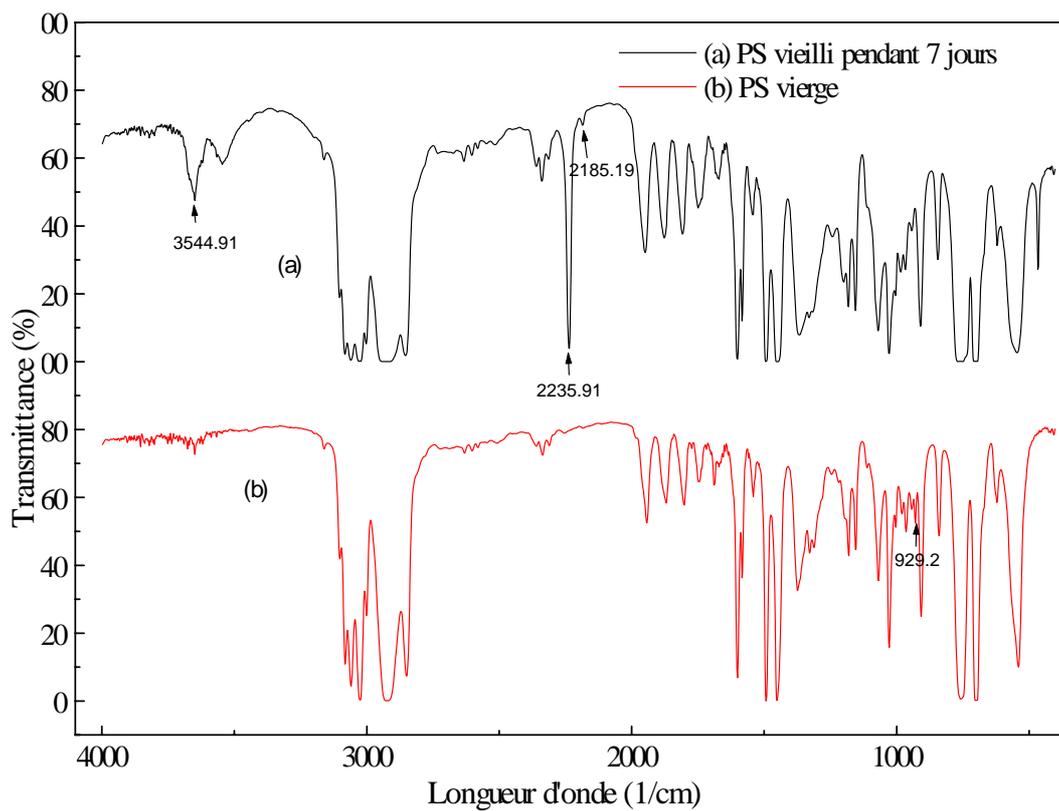
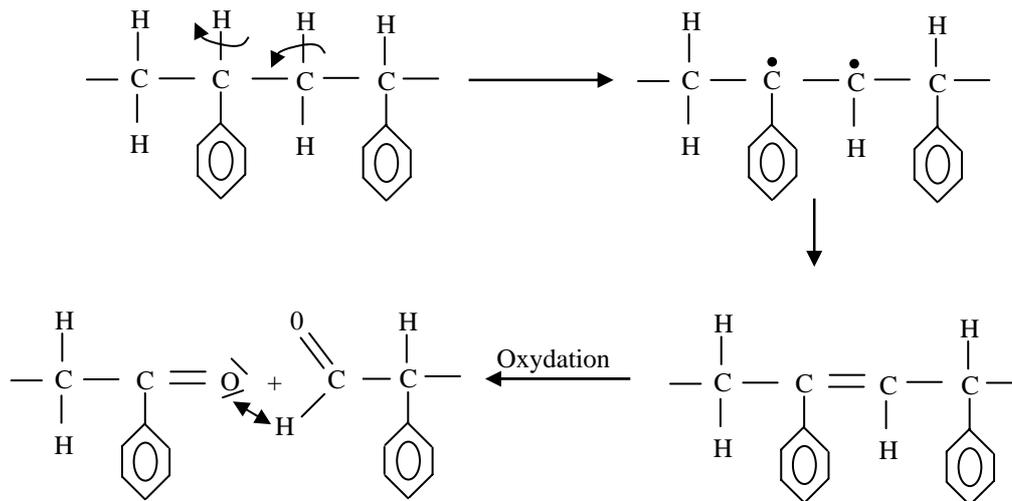


Figure V.15. Spectre FT-IR du PS

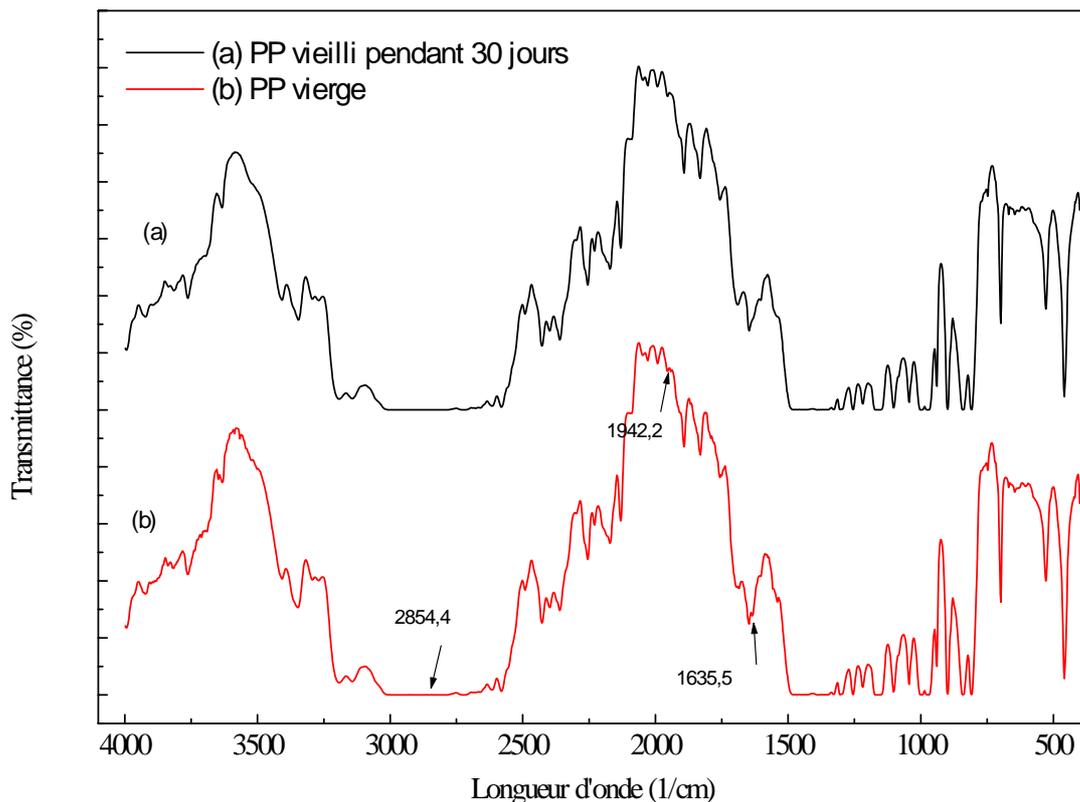
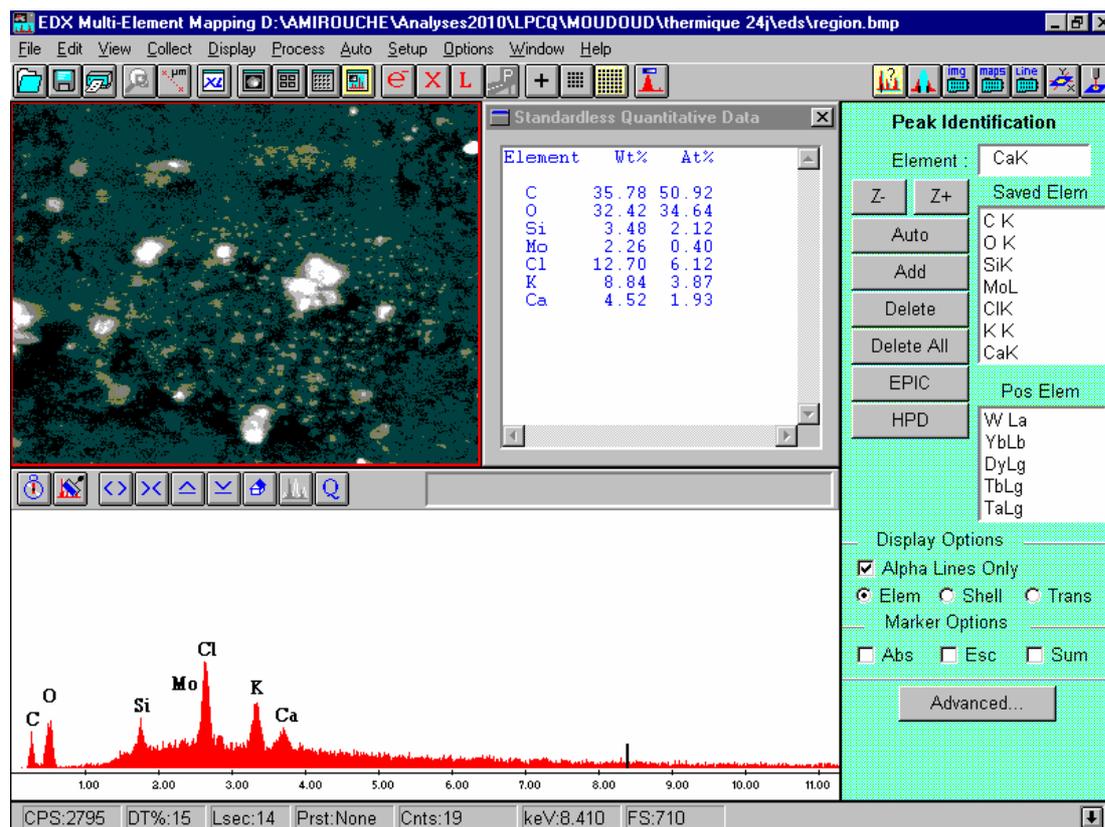


Figure V.16. Spectre FT-IR du PS

IV. Analyse à l'EDX

Les résultats de l'analyse à l'EDX du PS sont montrés par le tableau V.1. On constate que le taux d'oxygène augmente et le taux de carbone diminue après le vieillissement comme observé pour d'autres polymères [159, 160]. Ces résultats indiquent qu'il y a rupture de la liaison C-H et que l'oxygène de l'atmosphère remplace l'atome d'hydrogène après rupture de la chaîne [21]. Ces résultats confirment ceux de la FT-IR où la rupture de la bande C-H est clairement identifiée.



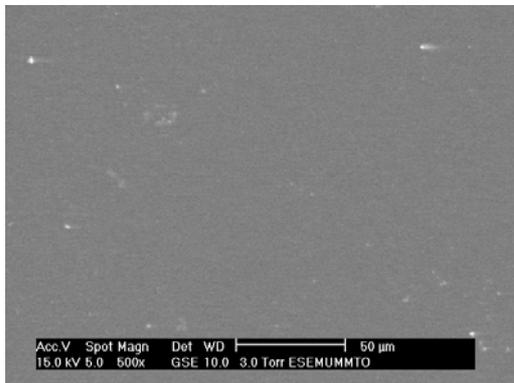
	Taux atomique	
	Dans le PS vierge	Dans le PS vieilli thermiquement
C	78,48	50,92
O	17,49	34, 64
Si	2,53	2,12
Ca	1,50	1,93
Mo	-	0,40
K	-	3,87
Cl	-	6,12

Tableau V.1. Taux atomiques pour le PS vierge et vieilli thermiquement.

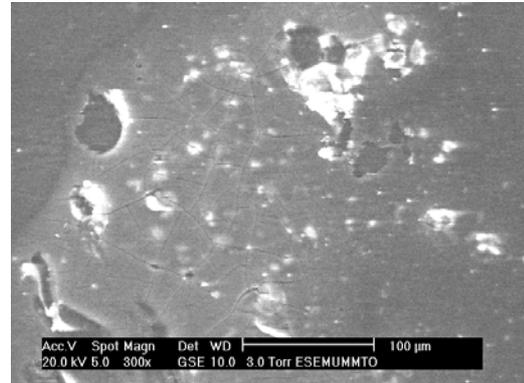
V. Analyse au MEB

Les différentes micrographies montrent que les surfaces des polymères sont endommagées par le vieillissement thermique sous une température de 90°C. En effet, les surfaces des polymères vierges sont lisses et homogènes comme le montre les figures V.17a, V.18a, V.19a et V.20a. Par contre, après vieillissement, les surfaces deviennent rugueuses et non homogènes et présentent des cratères et des dégradations répartis d'une manière non uniforme ainsi qu'un changement de couleur. La largeur de ces cratères est de l'ordre 20 µm environ pour le PMMA et elle est légèrement inférieure pour les autres polymères (figures V.17 à V.20). En plus des cratères, le PMMA présente des fissurations d'une largeur de 10 nm environ comme le montre les figures. Ces résultats sont similaires à ceux de l'EPDM après 5 ans de fonctionnement sur une ligne de transmission haute tension [147] et irradié

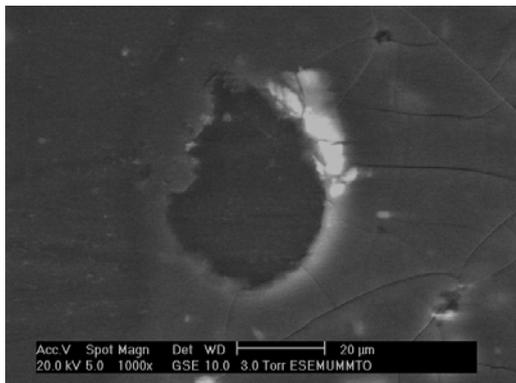
[158] et sur le PP [171]. La formation des cratères et le changement de couleur sont attribués à la thermo oxydation [171].



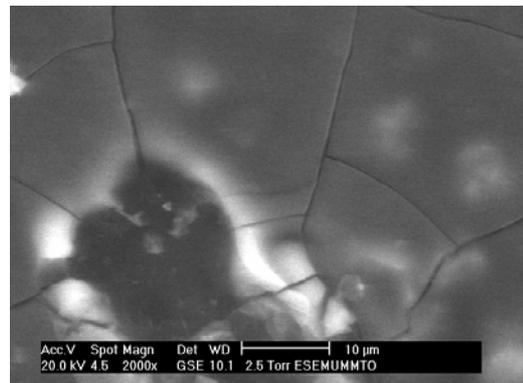
a. PMMA vierge



b. PMMA 10 jours a

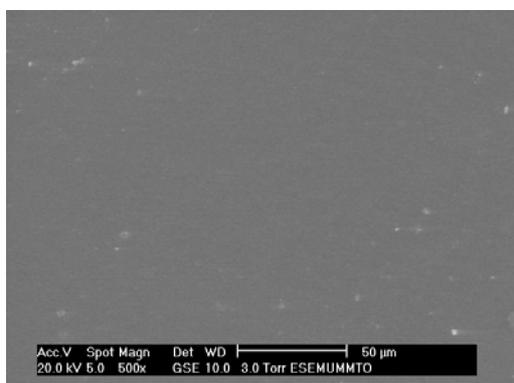


c. PMMA 10 jours

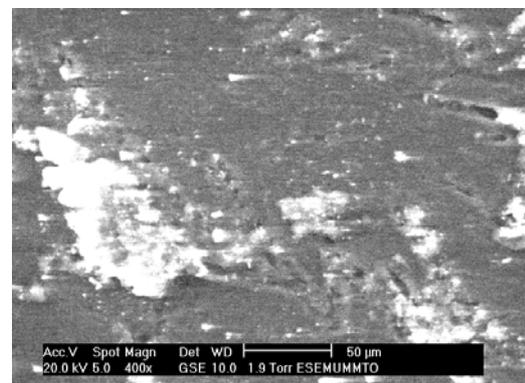


d. PMMA 10 jours a

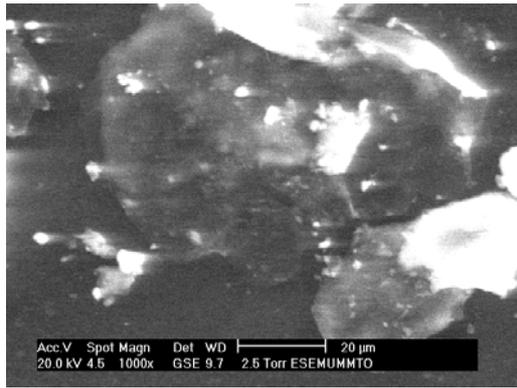
FigureV.17. Micrographies SEM du PMMA vierge et vieilli pendant 10 jours



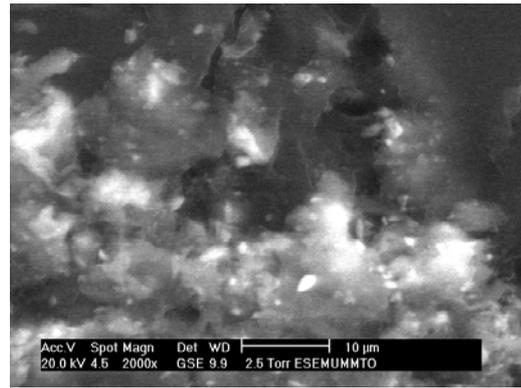
a. SEM du SAN vierge



b. SAN 10 jours

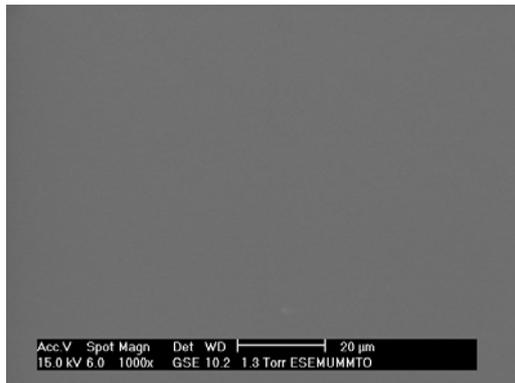


c. SAN 10 jours

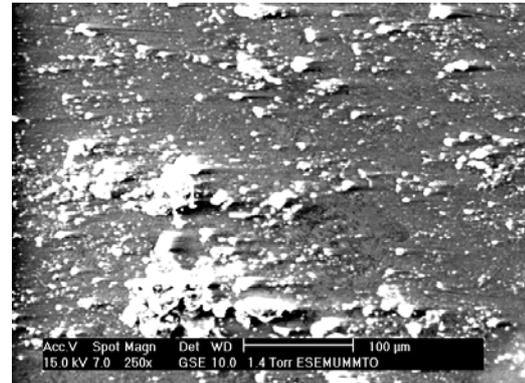


d. SAN 10 jours

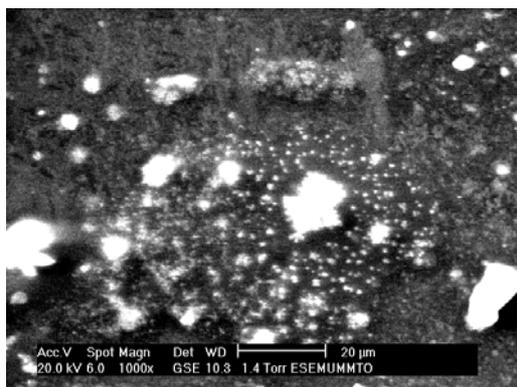
FigureV.18. Micrographies SEM du SAN vierge et vieilli pendant 10 jours



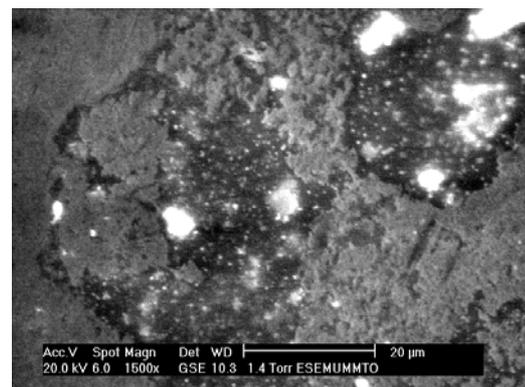
a. PS vierge



b. PS 24 jours

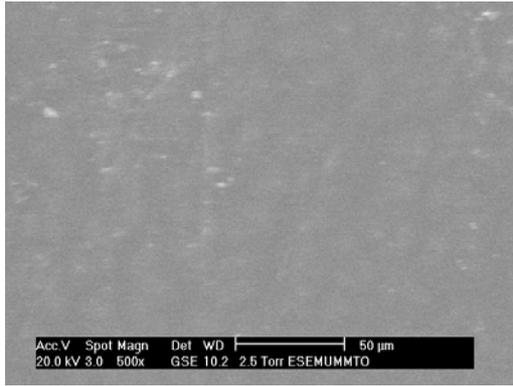


c. PS 24 jours

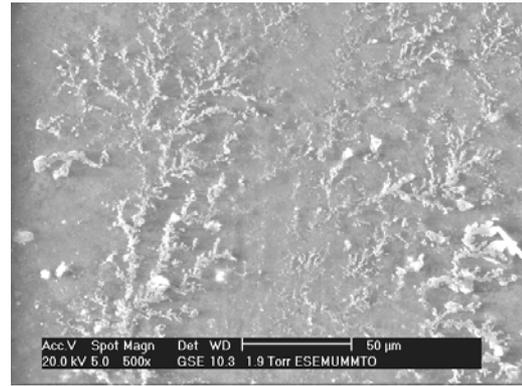


d. PS 24 jours

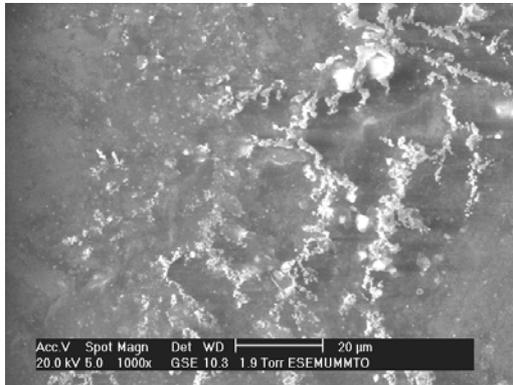
FigureV.19. Micrographie SEM du PS vierge et vieilli pendant 24 jours



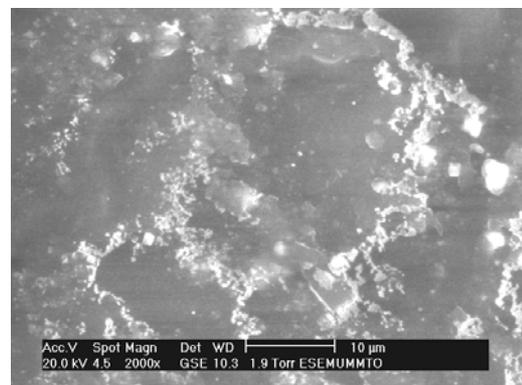
a. PP vierge



b. PP 30 jours



c. PP 30 jours



d. PP 30 jours

Figure V.20. Micrographie SEM du PP vierge et vieilli pendant 30 jours

D'autres raisons liées aux modifications du PP qui présente une particularité par rapport aux trois autres polymères par sa structure semi-cristalline, peuvent être ajoutées à celle citées plus haut. En effet, dans le PP, l'oxydation a lieu exclusivement dans la zone amorphe car la zone cristalline est imperméable à l'oxygène. Par contre, la couche superficielle se contracte suite à une cristallisation qui entraîne la formation des cratères responsables de la fragilité de la ductilité (malléabilité) du PP. La formation de cratères serait due aussi à la formation de nouvelles chaînes (crosslinking) et à la formation d'une barrière de protection à la diffusion de l'oxygène [171].

VI. Discussion**VII.1. Augmentation du courant de conduction :**

Les résultats obtenus montrent que les courbes du courant de conduction en fonction du temps de vieillissement peuvent être divisées en deux zones. La première zone correspond à un accroissement important du courant de conduction et dans la seconde zone la variation du courant de conduction en fonction du temps de vieillissement est pratiquement insignifiante. La limite entre les deux zones dépend de la nature du matériau. Le temps de vieillissement correspondant à la limite entre les deux zones est plus faible pour le PP. Plusieurs raisons de l'accroissement du courant de conduction en fonction du vieillissement thermique peuvent être avancées.

- Les spectres FT-IR montrent que la structure des polymères est modifiée par le vieillissement thermique. Certaines bandes disparaissent et d'autres apparaissent. En général, les réactions chimiques qui ont eu lieu entraînent la formation de groupements polaires. La présence du groupe hydroxyle O-H et du dioxyde de carbone CO₂ qui sont des impuretés polaires est constatée pour tous les polymères. La formation de ces dipôles constitue l'une des raisons de l'augmentation de la conductivité électrique. En effet, le vieillissement thermique dans une étuve thermo-ventilée, en présence d'un agent agressif qui est l'oxygène, certaines réactions chimiques lentes à température ambiante peuvent être accélérée. Parmi ces réactions on trouve la thermo-oxydation qui entraîne la scission de chaînes [146]. En plus, les réactions d'oxydation peuvent donner lieu à de nouveaux radicaux libres ou carrément à de nouveaux produits (cétones, acides, esters, peracides, peresters etc...) [167,168]. Ces dernières sont considérées comme des dipôles participant ainsi au déplacement de charges.
- Les micrographies SEM montrent que les surfaces des polymères se dégradent après vieillissement. Les dégradations constatées sont l'apparition de cratères et de fissurations (cracking). Les défauts engendrés par le vieillissement constituent de nouveaux sites potentiels de piégeage [155]. Par conséquent ces nouveaux sites de piégeage peuvent former une charge d'espace qui serait l'une des causes de l'élévation de la conductivité électrique des polymères après un vieillissement thermique.
- Les performances du polymère peuvent aussi être affectées par la contrainte mécanique résiduelle [146]. En effet, le vieillissement thermique induit une contrainte mécanique qui provoque une extension du volume et une compression des zones de surface. Le volume libre et la mobilité seront alors modifiés dans les différentes zones. Par conséquent, la polarisation se trouve modifiée [19].

La variation de la conductivité dépend de la nature du matériau. Nous évaluons alors la variation de la résistivité volumique entraînée par le vieillissement thermique afin de faire une comparaison entre les effets du vieillissement sur les différents polymères.

$$\frac{\Delta\rho_V}{\rho_0} = \frac{\rho_0 - \rho_V}{\rho_0}$$

avec ρ_V la résistivité après vieillissement thermique et ρ_0 la résistivité du polymère vierge. Les résultats sont résumés dans le tableau :

Polymère	PMMA	SAN	PS	PP
$\frac{\Delta\rho_V}{\rho_0} = \frac{\rho_0 - \rho_V}{\rho_0}$	17,8 %	20,7 %	67 %	72 %

Nous constatons que les conductivités électriques des polymères amorphes et polaires (PMMA et SAN) sont moins affectées par le vieillissement thermique que celle des polymères non polaires (PP et PS). Nous constatons aussi que la conductivité du PP qui est semi cristallin est plus affectée que celle des autres polymères.

Le PP se singularise par rapport aux autres polymères par le fait que sa conductivité est plus affectée par le vieillissement thermique et qu'au delà de 7 jours de vieillissement, sa conductivité est pratiquement indépendante du temps de vieillissement. Cette singularité peut être expliquée comme suit :

La complexité de la structure semi-cristalline de certains polymères tels que le PP rend l'étude de leurs vieillissements difficile. En effet, les réponses à la contrainte thermique de la zone cristalline (ordonnée) et celle de la zone amorphe sont différentes. La zone cristalline est relativement inerte au vieillissement contrairement à la zone amorphe qui subit beaucoup de modifications. En effet, la zone amorphe joue un rôle primordial dans le changement des propriétés du polymère. Néanmoins, la zone cristalline peut subir des changements suivant deux processus différents. Le premier est la possibilité d'une seconde cristallisation qui entraîne un réarrangement dans la zone amorphe [146, 171]. Le second processus est la division de la zone cristalline en plusieurs petites unités [164]. Dans les deux cas, le nombre d'interfaces zone amorphe- zone cristalline est accru. Par conséquent, le nombre de sites de piégeage augmente aussi. En effet, le nombre de pièges profonds diminue dans la zone cristalline et augmentent dans l'interface cristalline-amorphe [104]. Ce changement dans les pièges en nombre et en énergie serait à l'origine de l'accroissement de la conductivité [79]. La mesure de la cristallinité du PP avant et après vieillissement donnerait certainement plus d'informations permettant de mieux comprendre les effets du vieillissement sur sa conductivité électrique.

Le vieillissement thermique entraîne aussi, dans les polymères semi-cristallins, une élévation de la mobilité de segments moléculaires sans changement dans la taille des molécules [171].

On peut alors conclure que la singularité du PP qui est semi-cristallin par rapport aux trois autres polymères amorphes est due à la présence d'interfaces amorphe- cristalline qui est un site potentiel de piégeage dont le nombre peut être augmenté par le vieillissement thermique et au changement de la mobilité des segments de molécules.

On constate aussi que les modifications subies par le PS sont plus importantes que celles subies le PMMA et le SAN. Ceci montre que le PS est un polymère fragile aux contraintes thermiques. En effet, parmi les polymères styréniques, le PS est le moins résistif aux températures comme nous l'avons signalé dans le chapitre II [57, 74].

VII.2. Courant de décharge

Nous constatons que les courants de charge et de décharge sont asymétriques comme pour les échantillons vierges. Le courant anormal de décharge apparaît dans la plupart des cas y compris pour le SAN dans lequel il n'apparaît pas à l'état vierge. Le temps correspondant à l'inversion de la polarité du courant de décharge en fonction du temps de vieillissement est aléatoire.

L'apparition du courant anormal de décharge et la dissymétrie entre les courants de charge et de décharge indiquent l'accumulation d'une charge d'espace lors de la polarisation. Cette charge d'espace a pour origine, d'une part les impuretés présentes dans les polymères et d'autre part les nouveaux sites de piégeage créés lors du vieillissement. En effet, le vieillissement entraîne la formation de nouveaux sites de piégeage et modifie l'énergie et la distribution des sites existants [6]. Ces nouveaux pièges sont les différentes dégradations et changements entraînés par le vieillissement. Les micrographies SEM montrent que les surfaces des polymères subissent des dégradations qui sont les cratères et les fissurations (cracking). Une accumulation de charge d'espace dans ces sites de piégeage peut avoir lieu. Cette accumulation de charge lors de la polarisation a certainement un effet sur le sens de l'écoulement des porteurs de charges.

La variation aléatoire du temps correspondant à l'inversion de polarité serait due au fait que l'accumulation de la charge d'espace ne varie pas linéairement avec le temps de vieillissement. En effet, bien qu'ils soient découpés d'une même plaque commerciale les échantillons ne sont pas vraiment homogènes. Les sites potentiels de piégeage (défauts, inclusions et impuretés) ne sont pas répartis uniformément sur la surface de la plaque.

VII.3. Effet du repos sur la conductivité électrique

Hormis le SAN, les autres polymères (PMMA, PS et PP) reprennent partiellement leurs caractéristiques isolantes après un certain temps de repos dans un environnement sec. Ceci montre que certaines modifications provoquées par le vieillissement peuvent être réversibles.

Le recouvrement partiel des caractéristiques isolantes des polymères après un certain temps de repos dans un environnement sec serait dû à :

- l'instabilité des groupes polaires formés durant le vieillissement ;
- l'évaporation ou à l'absorption par le silicagel des gouttelettes d'eau (humidité) présentes sur la surface ou adsorbées ;

- les liaisons physiques de Van der Waals peuvent être détruites de façon réversible sous l'effet de la chaleur [165] ;
- certaines réactions chimiques d'oxydation et de la scission de radicaux ou bandes semblent être irréversibles. Ces deux réactions sont, en général, réversibles. L'oxydation est réversible dans un milieu réducteur (présence d'anti-oxydants) et la scission est réversible si les extrémités de chaînes ne sont pas suffisamment séparées [131].
- Les charges résiduelles sur la surface peuvent se recombiner avec les ions positifs de l'air environnant ou carrément évacuées à travers l'air [112].
- Les phénomènes de réversibilité et d'irréversibilité sont également évoqués par J.Verdu. Il a attribué la réversibilité à l'effet chimique qui consiste en la réaction de H₂O avec le polymère et l'irréversibilité à l'effet physique qui consiste en l'absorption de H₂O [20].

La non réversibilité des modifications engendrée par le vieillissement thermique sur le SAN serait due au fait que le dipôle formé suite au vieillissement thermique est stable et qu'aucune trace d'eau ou d'humidité n'est détectée comme nous l'avons expliqué précédemment. En effet, la disparition du groupement hydroxyle OH après vieillissement thermique du SAN indique une absence de l'humidité sur la surface et que le repos n'apporte rien de nouveau à la structure et à l'état de surface. Par contre, pour les autres polymères (PMMA, PS et PP) le groupe hydroxyle est observé même après vieillissement. La présence de ce groupement peut induire une humidité sur la surface qui disparaît après repos dans un environnement sec (dessiccateur contenant du silicagel).

Chapitre VI

Influence du vieillissement électrique
sur la conduction électrique des polymères

Chapitre VI

Influence du vieillissement électrique sur la conduction électrique des polymères

Nous cherchons maintenant à caractériser l'influence du vieillissement électrique sur la conduction électrique des polymères étudiés précédemment. Comme nous l'avons signalé, bien qu'ils soient de bons isolants électriques, les polymères voient leurs caractéristiques diélectriques changer quand ils sont soumis à une contrainte électrique. En effet, les changements que peut subir le matériau peuvent modifier sa structure et changer considérablement son caractère isolant. Nous expliquons que la valeur du champ appliqué ainsi que la durée de son application sont importants dans les modifications traduites par la cassure de chaînes, la formation de radicaux et les changements morphologiques.

Ce chapitre propose d'étudier l'influence du vieillissement électrique sous champ alternatif constant ($10 \text{ kV}_{\text{eff}}$) sur la conductivité électrique des polymères. Comme la mesure de la conductivité électrique est un bon indicateur de l'état du vieillissement d'un polymère, notre étude est basée sur la comparaison des courants de charge et de décharge ainsi que de la résistivité volumique obtenus sur des échantillons vierges et ceux mesurés sur les échantillons vieillis. Il est aussi question de vérifier si les effets du vieillissement sont réversibles ou non en suivant l'évolution de la conductivité (courant de charge et de décharge ainsi que de la résistivité volumique) pendant plusieurs jours de repos dans un environnement sec.

Dans le but d'interpréter les résultats expérimentaux, des analyses à FT-IR, MEB et EDX sont également menées sur ces échantillons vieillis. Les résultats de ces analyses seront confrontés à ceux obtenus pour les échantillons vierges pour identifier les modifications entraînées par le vieillissement.

Dans un premier temps, nous nous intéressons à la variation des courants de charge et de décharge ainsi que de la résistivité volumique en fonction du temps de vieillissement pour les quatre polymères. Par la suite, l'influence du temps de repos, dans un environnement sec, sur la conductivité électrique des polymères sera traitée. La discussion des résultats sera présentée à la fin du chapitre en prenant en considérations les résultats des analyses FT-IR, MEB et EDX.

I. Influence du vieillissement électrique sur la conductivité électrique

I.1. Influence du vieillissement électrique sur les courants de charges et des résistivités volumiques

I.1.1. Influence du vieillissement électrique sur la conduction du PMMA

La figure VI.1a montre l'évolution temporelle des courants de conduction pour différents temps de vieillissement, la figure VI.1b montre leurs variations en fonction du temps de vieillissement ainsi que celle de la résistivité volumique en fonction du temps de vieillissement aussi.

On constate que le vieillissement électrique entraîne un accroissement de la conductivité électrique. Cet accroissement est d'autant plus important que le temps de vieillissement est grand.

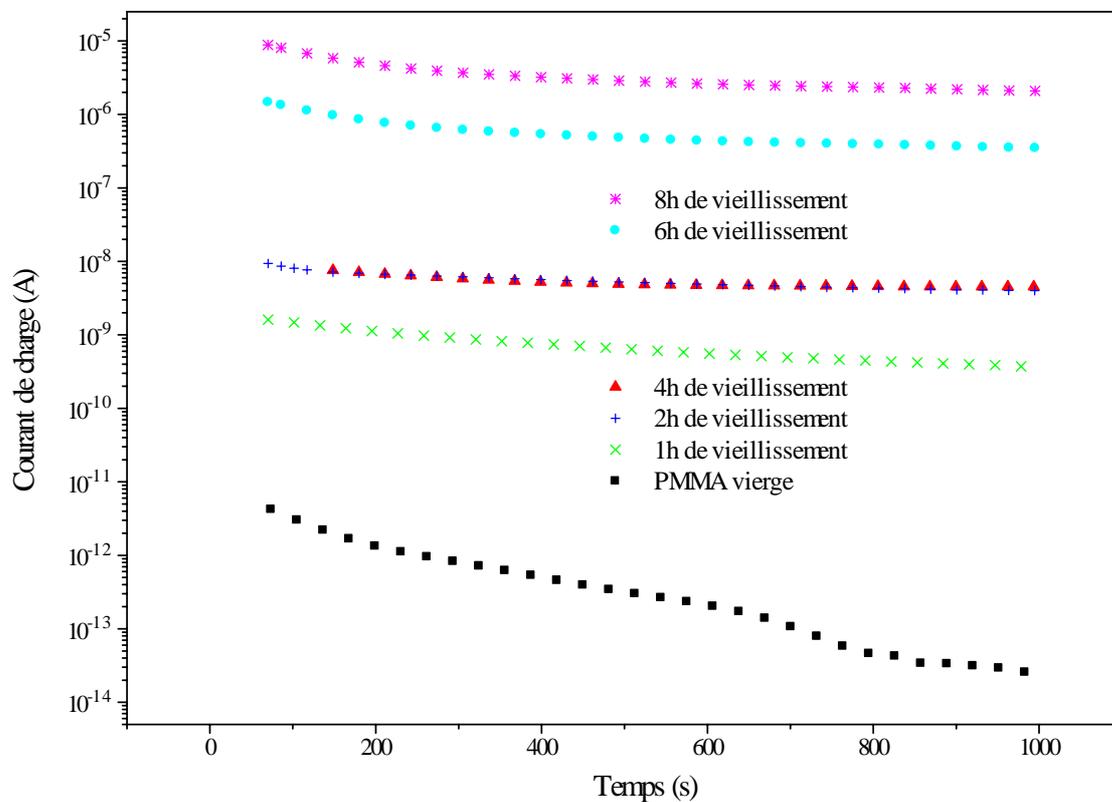


Figure VI.1a. Variation temporelle du courant de charge pour différents temps de vieillissement du PMMA.

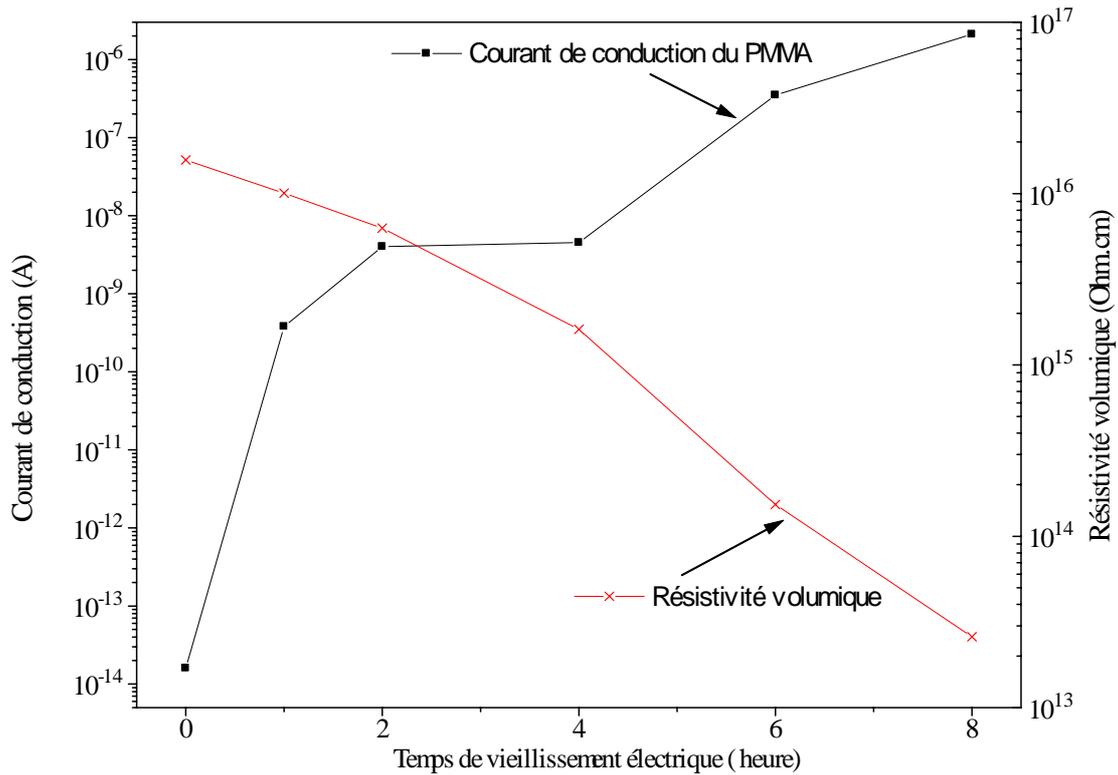


Figure VI.1b. Variation du courant de conduction et de la résistivité volumique en fonction du temps de vieillissement du PMMA

I.1.2. Influence du vieillissement électrique sur la conduction du SAN

La variation des courants de conduction du SAN en fonction du temps d'exposition pour différents temps de vieillissement est montrée par la figure VI.2a. La figure VI.2b montre la variation du courant de conduction et de la résistivité volumique en fonction du temps de vieillissement. Les résultats montrent que le vieillissement électrique entraîne une élévation de la conductivité électrique du SAN. Cette augmentation est d'autant plus importante que le temps de vieillissement est important notamment au-delà de 2 heures de vieillissement.

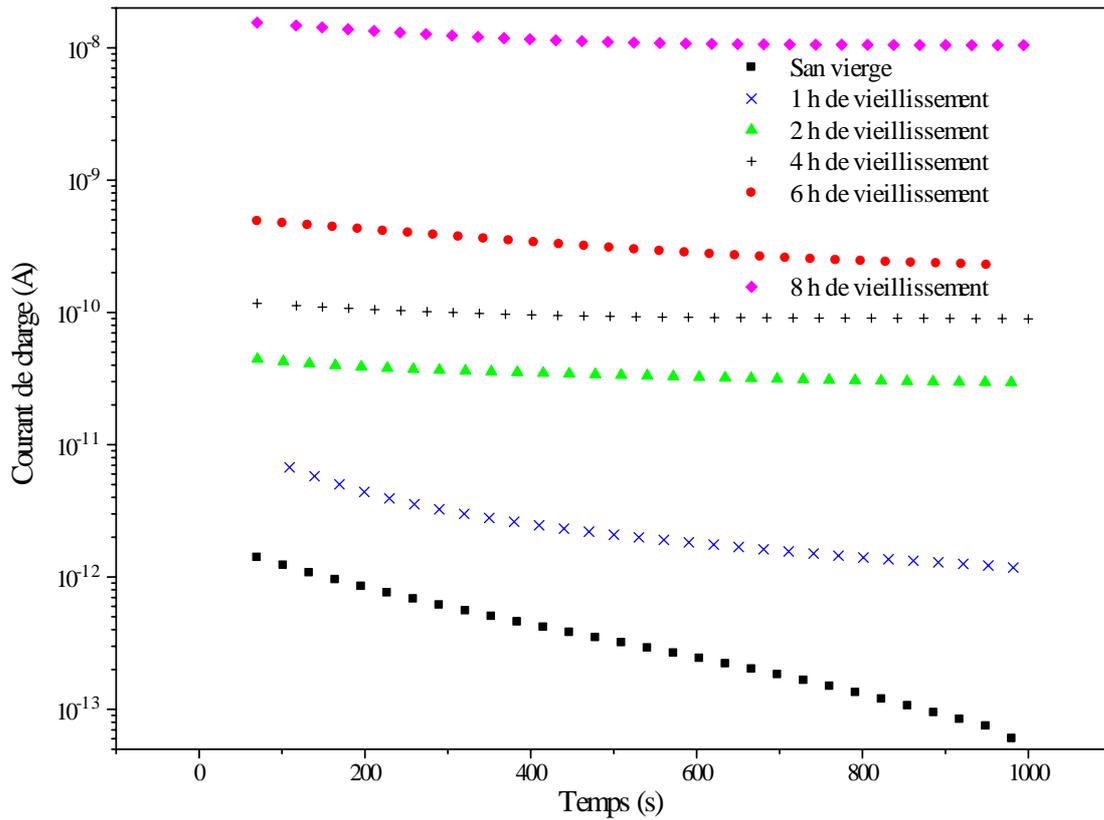


Figure VI.2a. Variation temporelle du courant de charge pour différents temps de vieillissement du SAN.

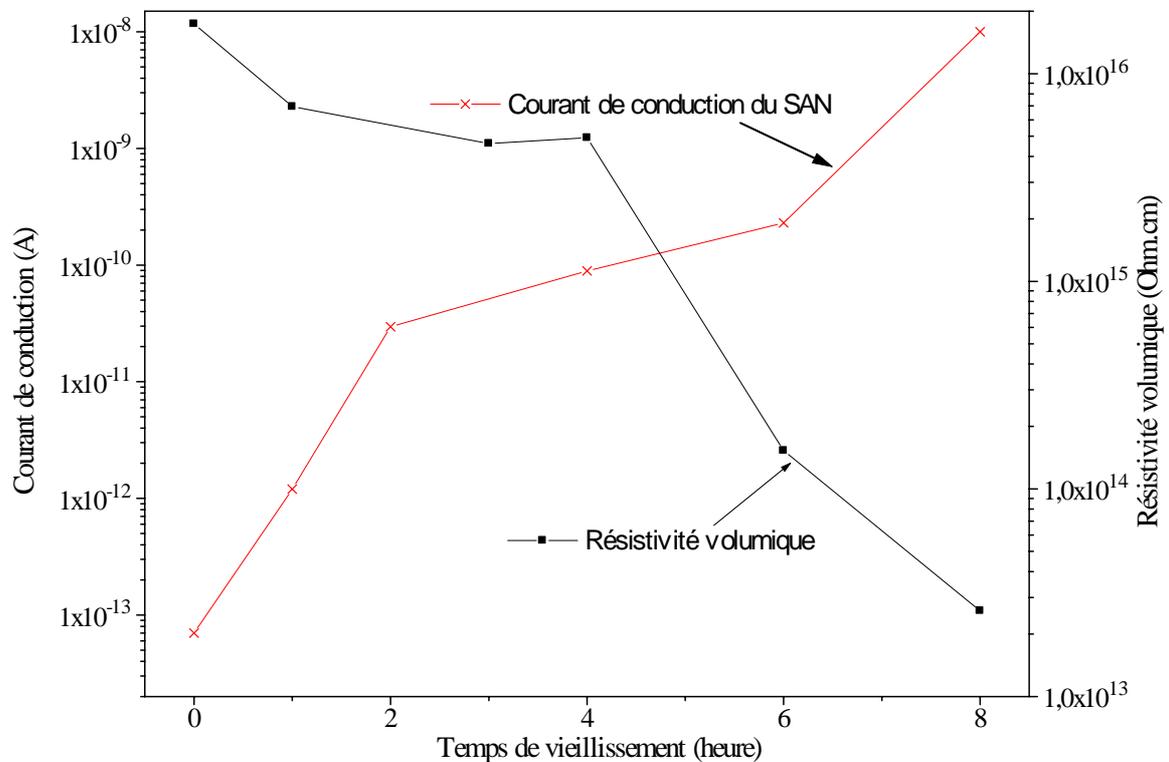


Figure. VI 6.2b. Variation du courant de conduction et de e la résistivité volumique en fonction du temps de vieillissement du SAN

I.1.3. Influence du vieillissement électrique sur la conduction du PP

Les résultats expérimentaux obtenus sur le PP illustrés par les figures VI.3a et VI.3b montrent que la conductivité électrique du PP est accrue par le vieillissement électrique notamment pour des vieillissements dépassant 2 heures. Cette augmentation est d'autant plus importante que le temps de vieillissement est important.

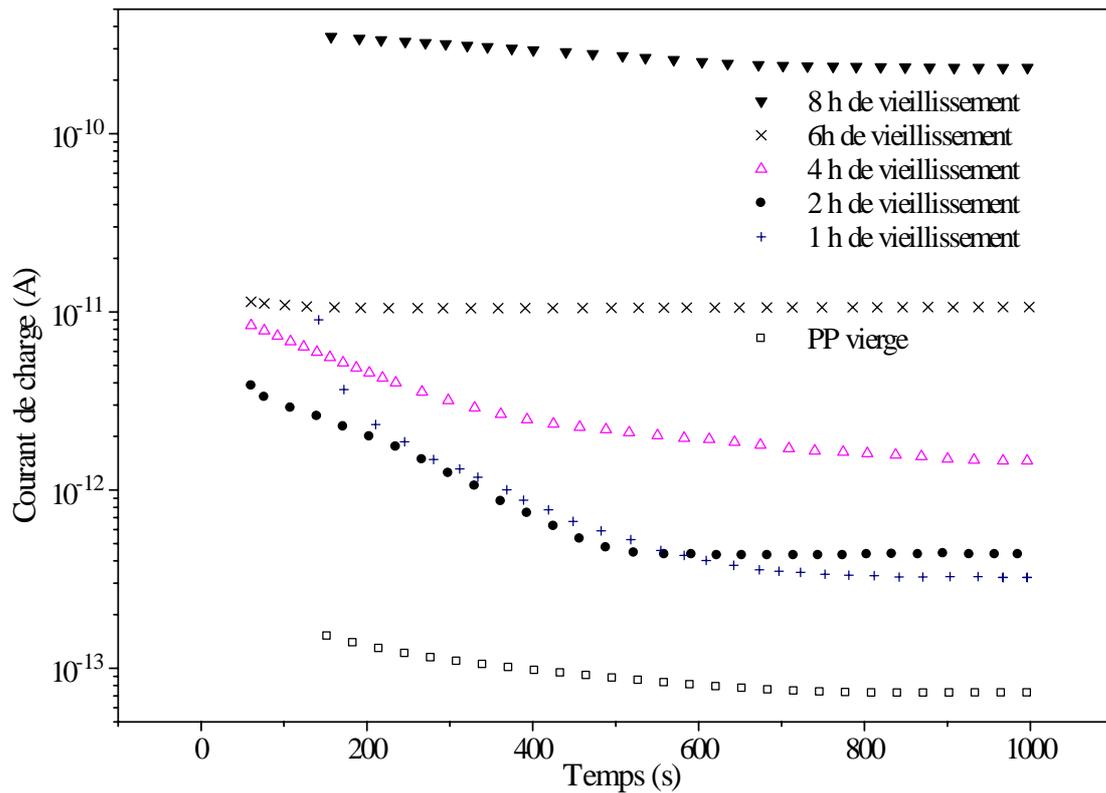


Figure VI.3a. Variation temporelle du courant de charge pour différents temps de vieillissement du PP.

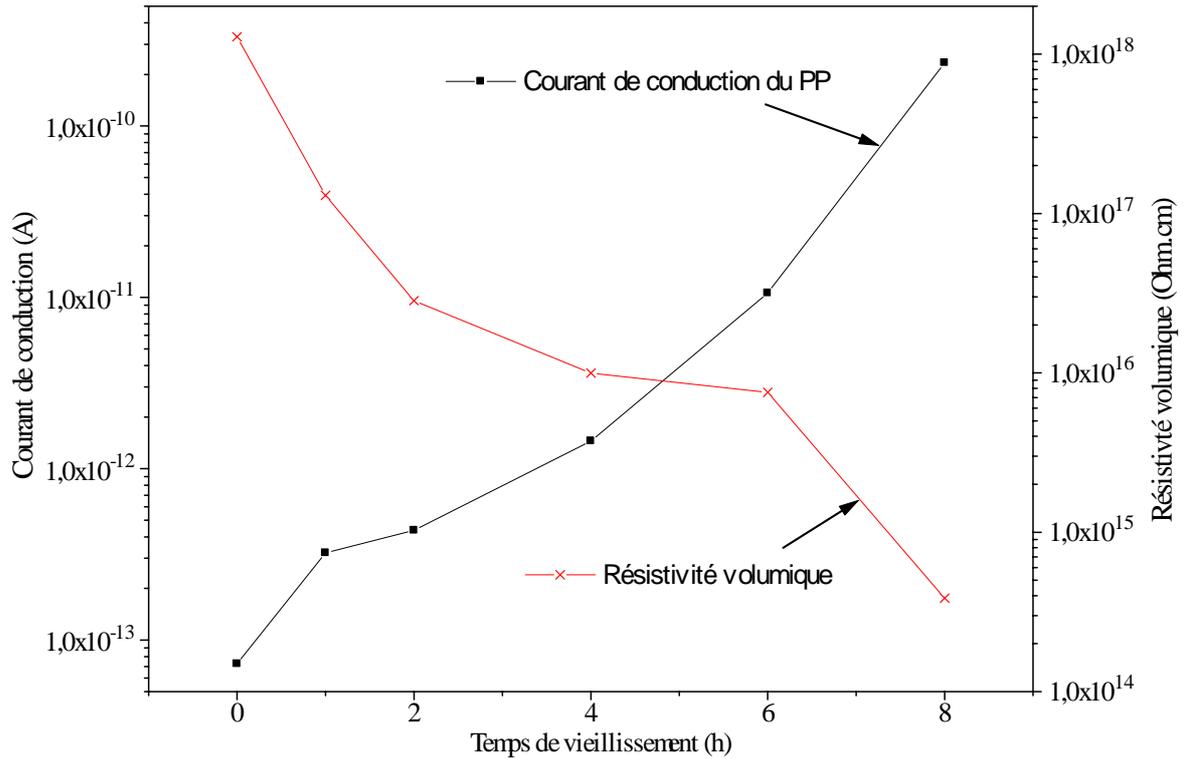


Figure VI.3b. Variation du courant de conduction et de la résistivité volumique en fonction du temps de vieillissement du PP.

I.1.4. Influence du vieillissement électrique sur la conduction du PS

La figure VI.4a montre la variation des courants de charge du PS en fonction du temps pour différents temps de vieillissement et la figure VI.4b représente la variation des courants de conduction et de la résistivité volumique en fonction du temps de vieillissement. Les résultats montrent que la conductivité électrique du PS est augmentée par le vieillissement électrique notamment au-delà de 2 heures de vieillissement. Cette augmentation est d'autant plus importante que le temps de vieillissement est important.

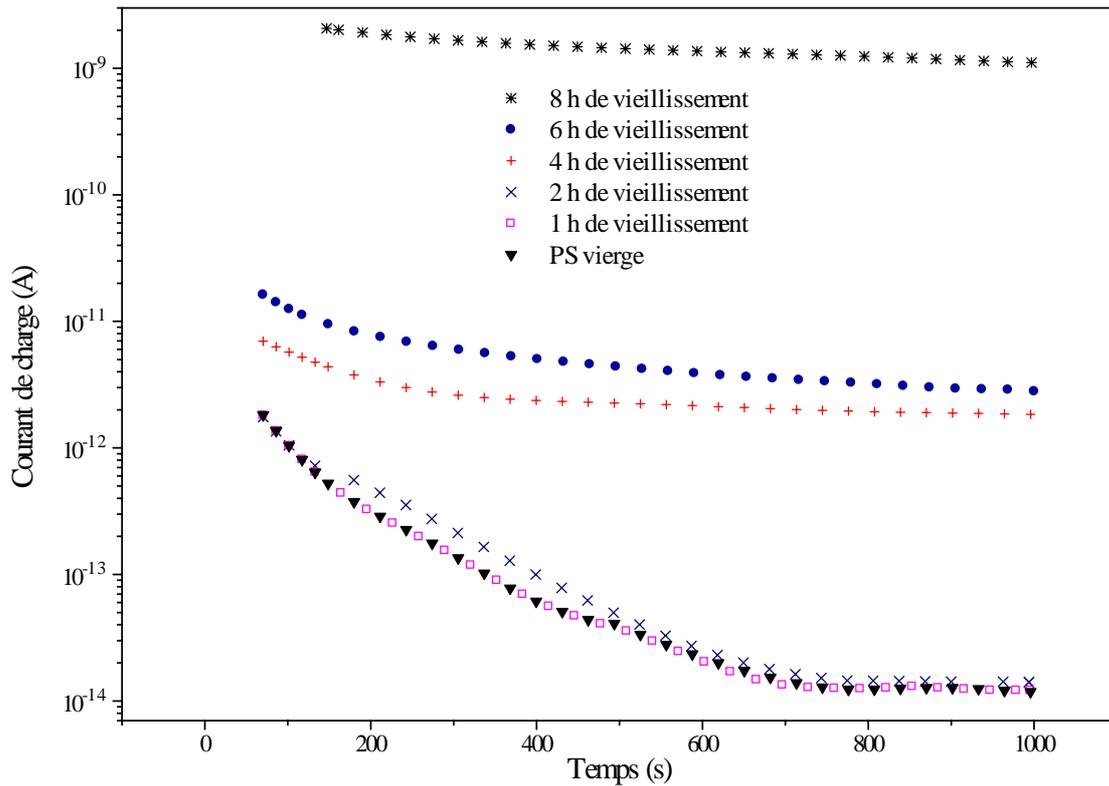


Figure VI.4a. Variation temporelle du courant de charge pour différents temps de vieillissement du PS.

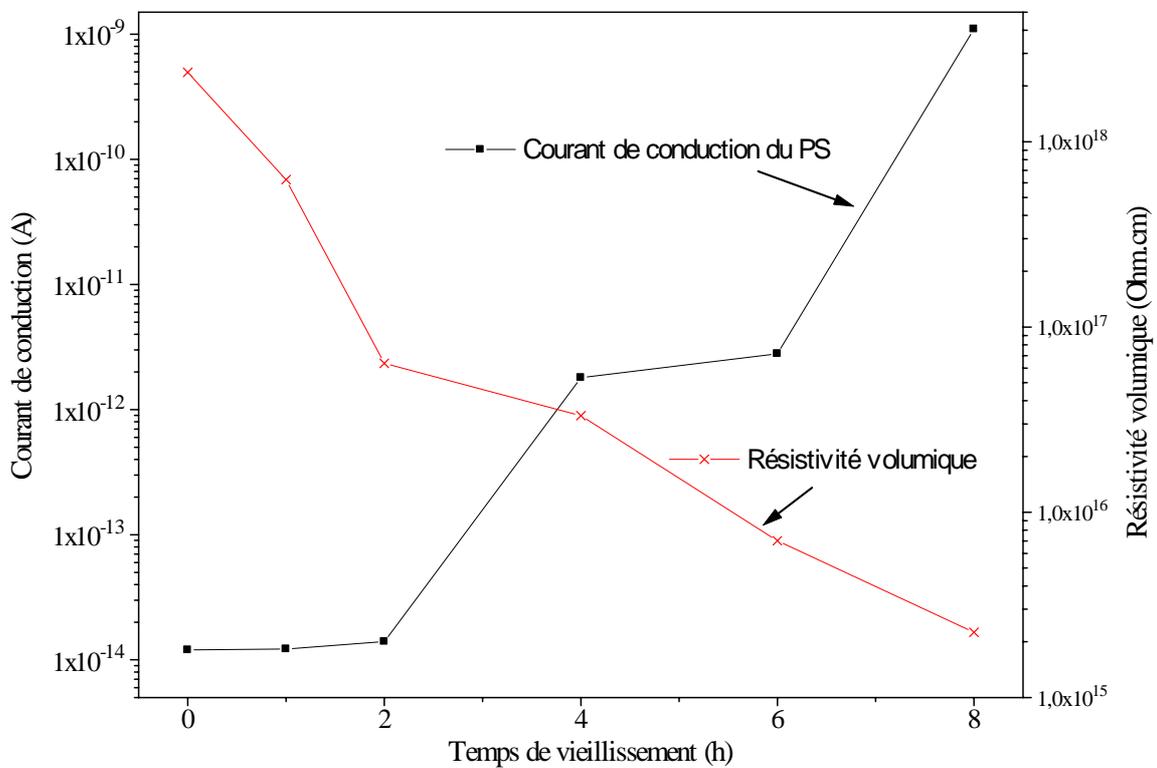


Figure VI.4b. Variation du courant de conduction et de la résistivité volumique en fonction du temps de vieillissement du PS.

I.1.5. Observations visuelles des dégradations causées par le vieillissement électrique

Juste après vieillissement électrique, les surfaces des polymères se dégradent. Un changement de couleur est visuellement constaté. En effet, une couronne blanchâtre se forme sur la surface comme le montre les photographies de la figure VI.5. De l'humidité est aussi observé sur la surface. L'épaisseur de la couronne ainsi que la quantité de l'humidité observée sur la surface sont d'autant plus importante que le temps de vieillissement est important. L'épaisseur de la couronne blanchâtre est plus grande sur le PMMA comparativement aux trois autres polymères pour un même temps d'exposition comme le montre les photographies de la figure VI.5. Ce changement de couleur est évoqué par plusieurs chercheurs [45, 110, 111]. Ce phénomène de changement de couleur qui est la première manifestation de la dégradation est attribué à l'oxydation en éliminant des groupes fonctionnels le long de la chaîne [111].

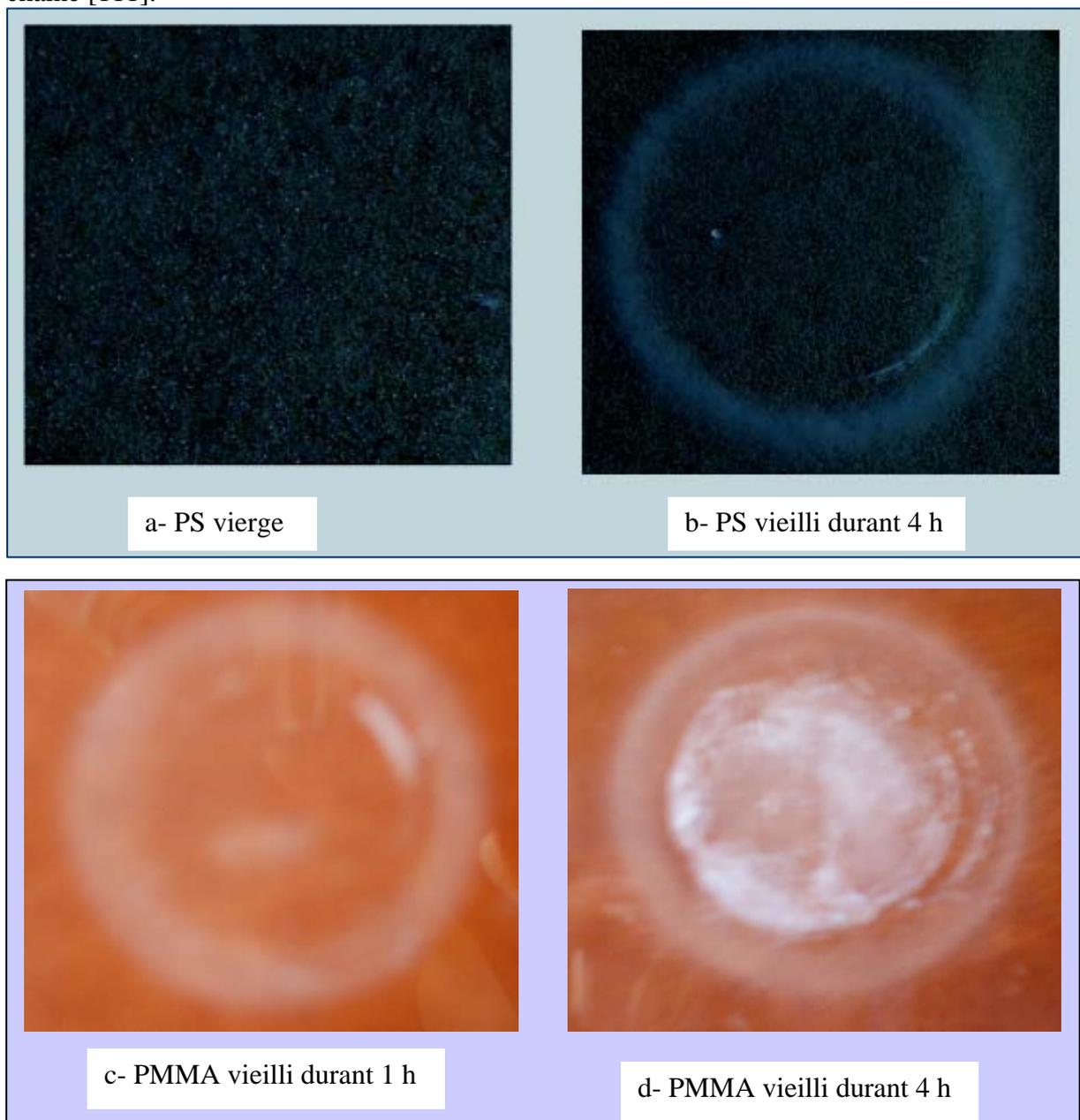


Figure VI.5. Photographies de la surface des polymères vierge et vieilli sous 10 kVeff

I.2. Influence du vieillissement électrique sur les courants de décharge

I.2.1. Influence du vieillissement électrique sur les courants de décharge du PMMA

La figure VI.6 montre la variation du courant de décharge du PMMA en fonction du temps pour différentes périodes de vieillissement électrique. Les résultats montrent que le courant anormal de décharge apparaît pour tous les temps de vieillissement. Le temps d'inversion de polarité t_r est, en général, d'autant plus faible que le temps de vieillissement est grand.

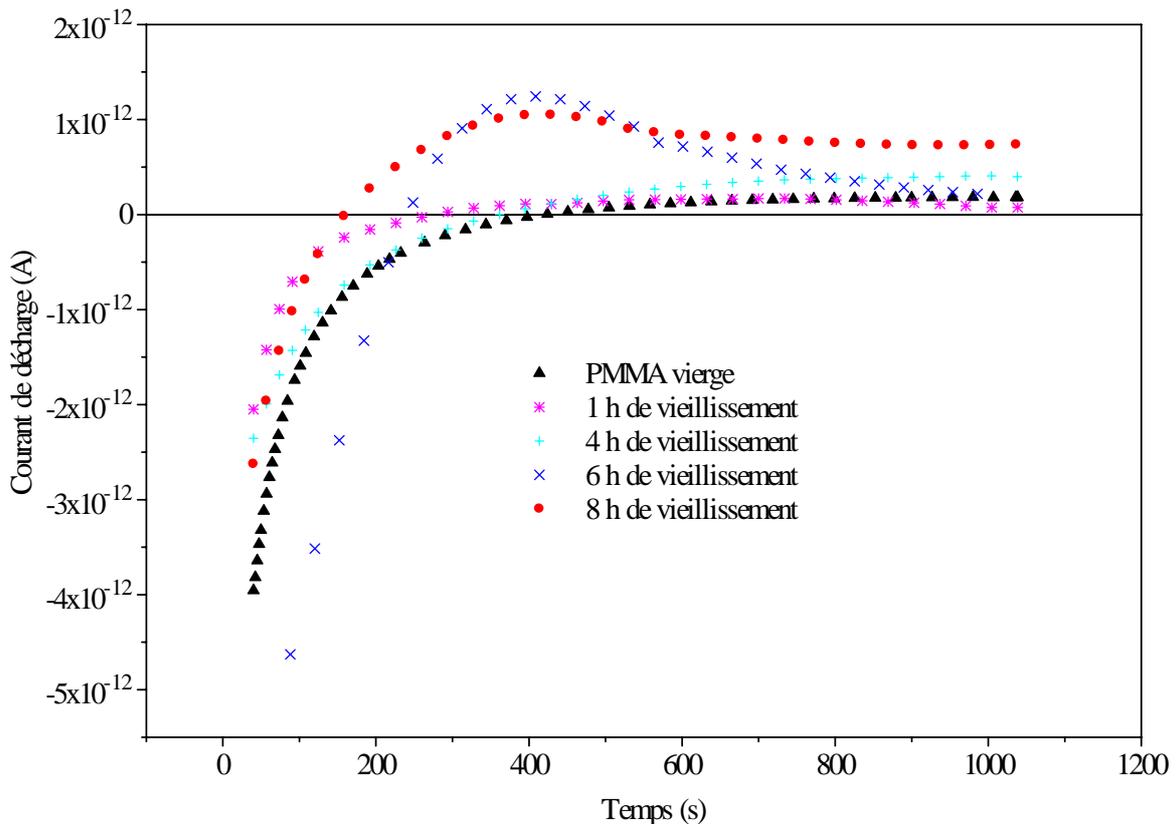


Figure VI.6. Variation temporelle du courant de décharge pour différents temps de vieillissement du PMMA.

I.2.2. Influence du vieillissement électrique sur les courants de décharge du SAN

La figure VI.7 montre la variation du courant de décharge du SAN en fonction du temps pour différentes périodes de vieillissement électrique. Les résultats montrent que le courant anormal de décharge peut apparaître après un vieillissement électrique. Le temps correspondant à l'inversion de polarité est aléatoire.

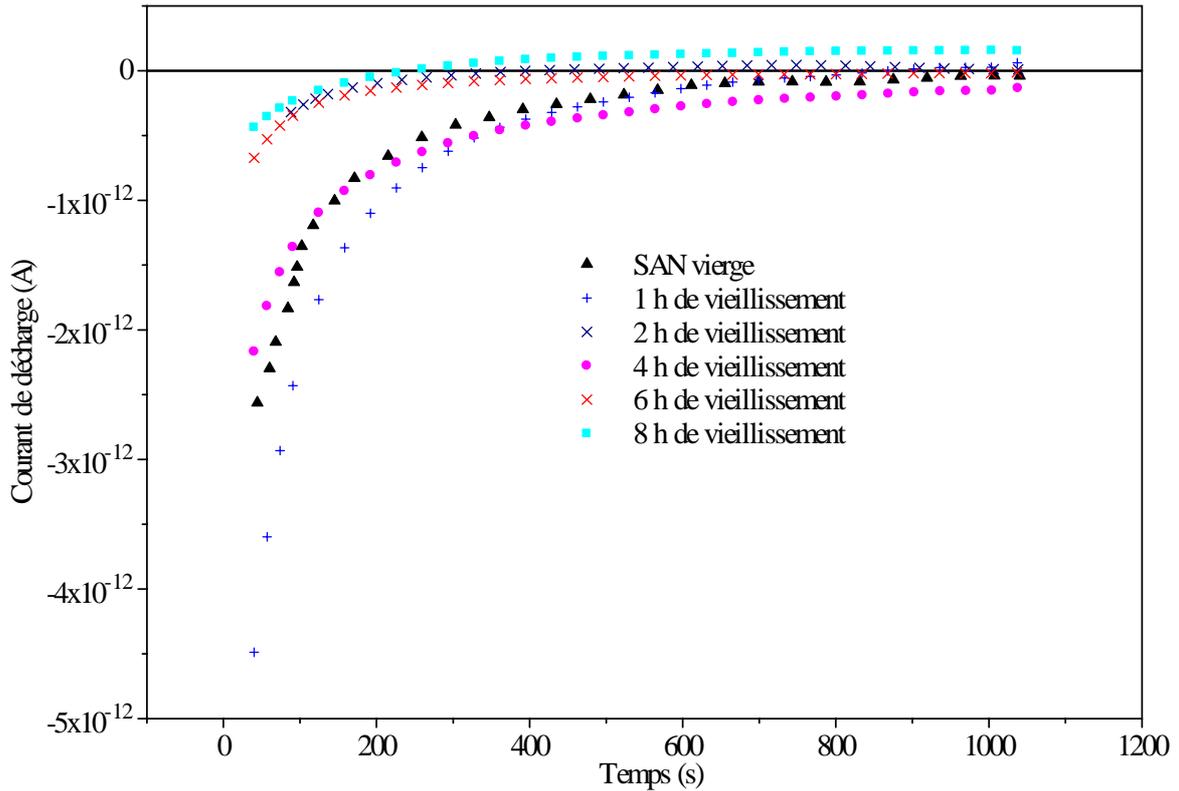


Figure VI.7. Variation temporelle du courant de décharge pour différents temps de vieillissement du SAN.

I.2.3. Influence du vieillissement électrique sur les courants de décharge du PP

La figure VI.8 montre la variation du courant de décharge du PP en fonction du temps pour différentes périodes de vieillissement électrique. Les résultats montrent que le courant anormal de décharge apparaît pour tous les temps de vieillissement. Le temps d'inversion de polarité t_r est abaissé par le vieillissement mais d'une manière aléatoire.

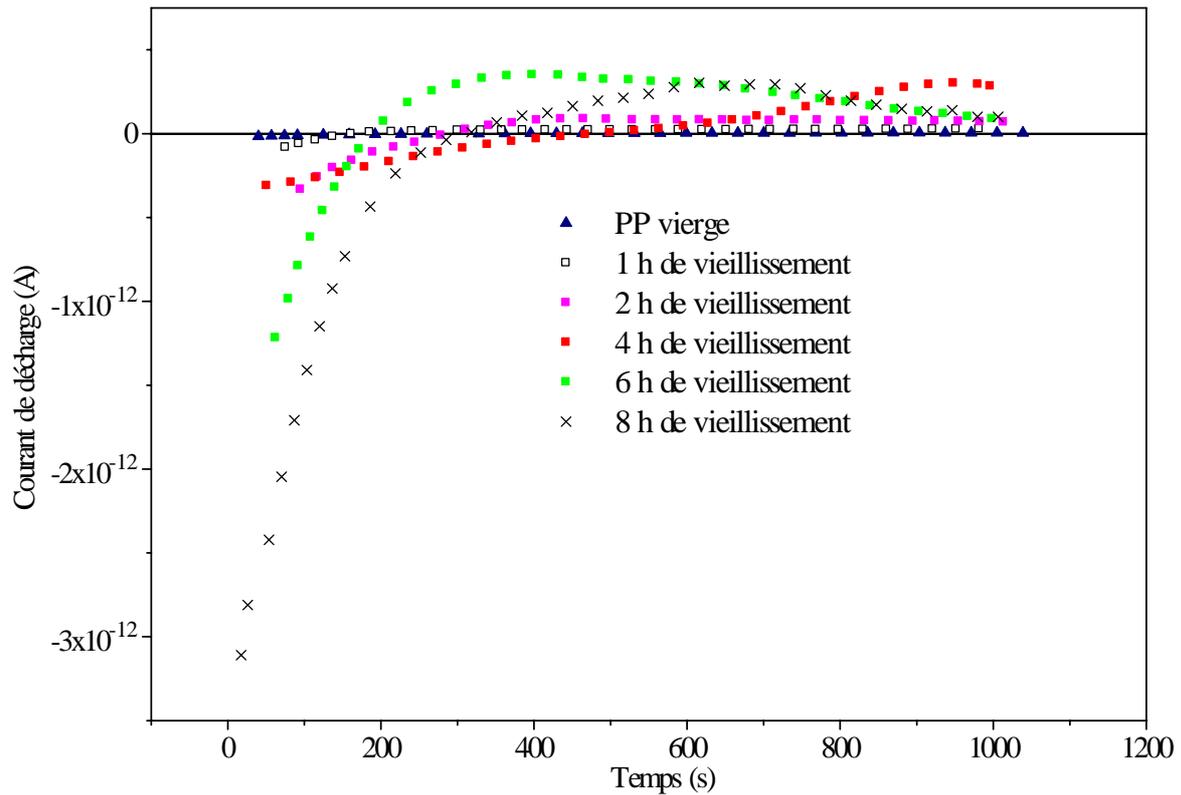


Figure VI.8. Variation temporelle du courant de décharge pour différents temps de vieillissement du PP.

I.2.4. Influence du vieillissement électrique sur les courants de décharge du PS

La figure VI.9 montre la variation temporelle du courant de décharge du PS pour différentes périodes de vieillissement électrique. Les résultats montrent que le courant anormal de décharge apparaît pour tous les temps de vieillissement. Le temps d'inversion de polarité t_r varie aléatoirement avec le temps de vieillissement.

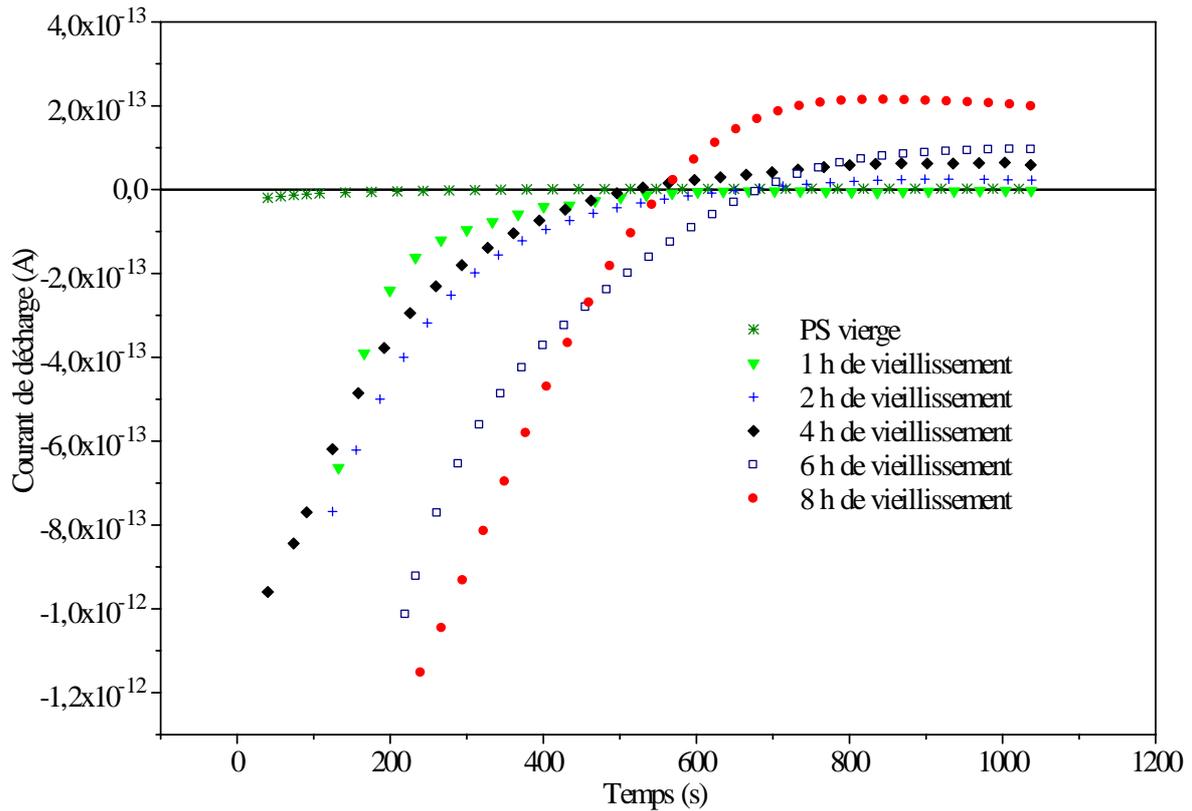


Figure VI.9. Variation temporelle du courant de décharge pour différents temps de vieillissement du PS.

II. Influence du repos sur les effets du vieillissement électrique

Comme décrit dans le chapitre III, juste après vieillissement, l'échantillon est soumis à une charge de 1000 V pendant 1000 s suivie d'une décharge pendant le même temps. Après ces tests, l'échantillon est placé dans un dessiccateur puis retiré chaque 24 heures pour subir les mêmes tests afin de suivre l'évolution de la conduction électrique en fonction du temps de repos.

II.1. Influence du repos sur la conductivité électrique du PMMA

La figure VI.10a montre la variation des courants de charge en fonction du temps pour différents temps de repos pour un échantillon du PMMA vieilli pendant 2 heures. Les figures VI.10b et VI.10c représentent, respectivement, la variation des courants de conduction et de la résistivité volumique en fonction du temps de repos pour différents temps de vieillissement. Les résultats montrent que le PMMA reprend partiellement ses caractéristiques diélectriques au bout de 24 à 48 heures de repos dans un environnement sec.

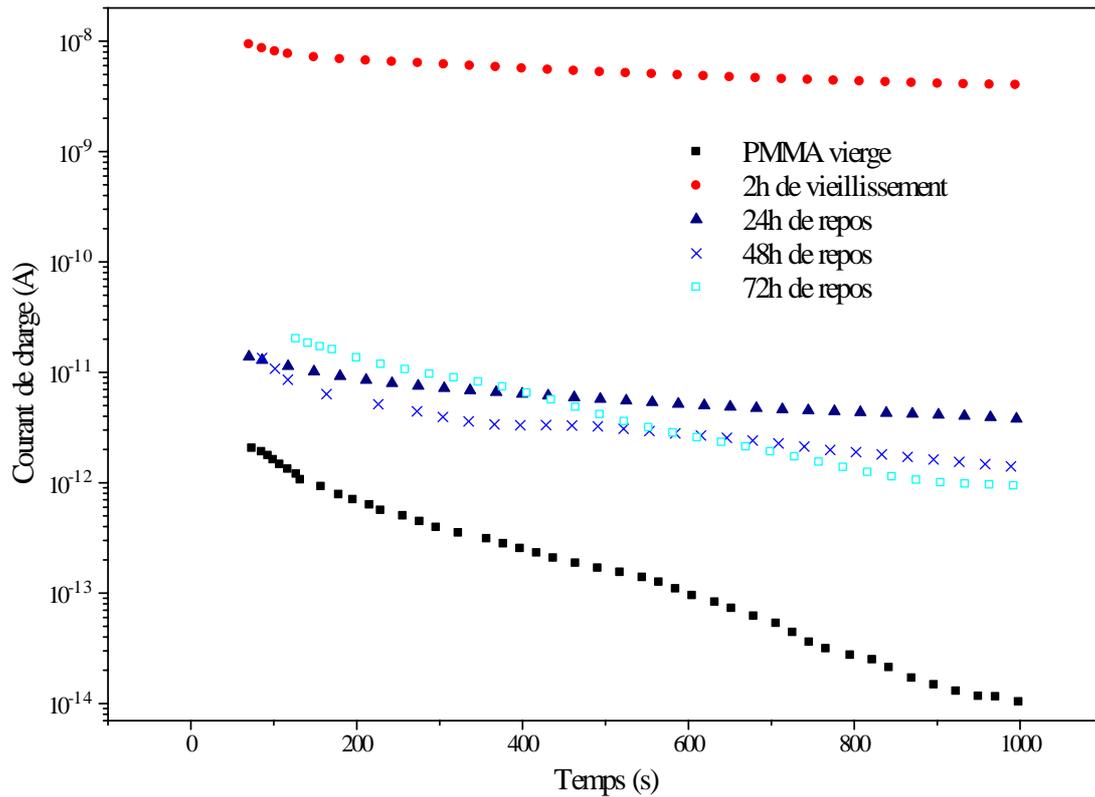


Figure VI.10a. Variation temporelle du courant de charge pour différents temps de repos du PMMA.

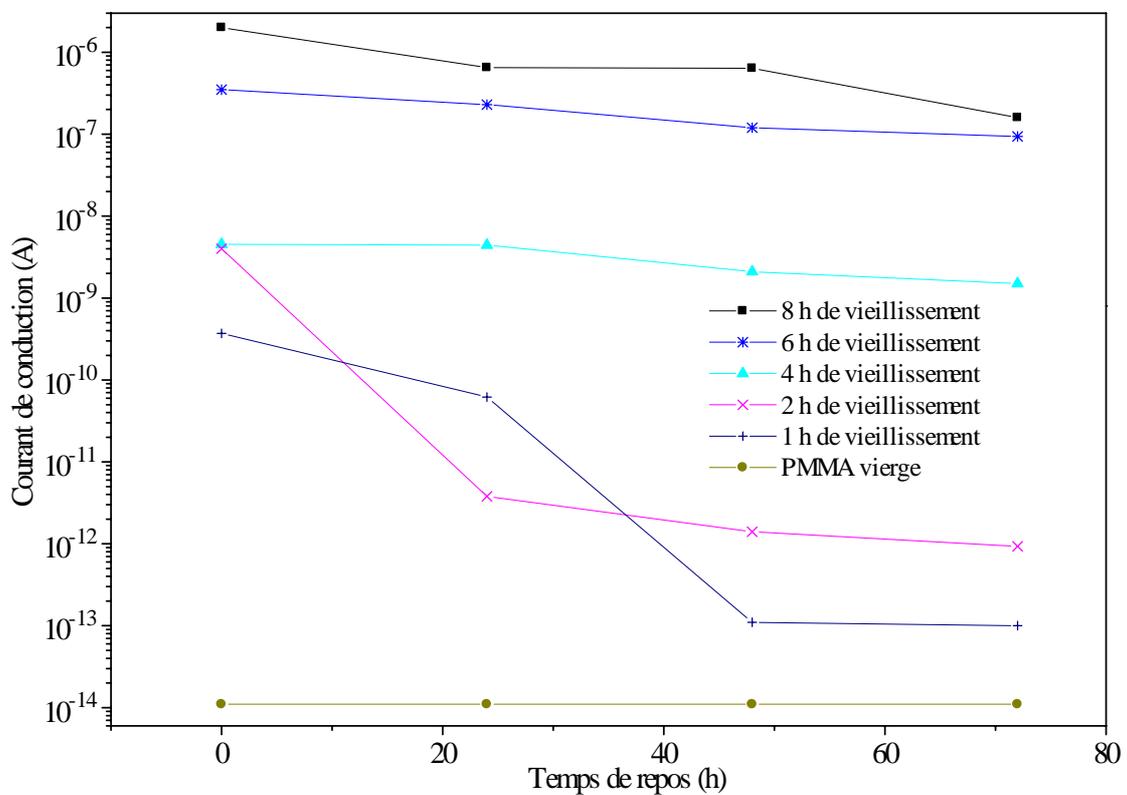


Figure VI.10b. Variation du courant de conduction en fonction du temps de repos pour différents temps de vieillissement du PMMA.

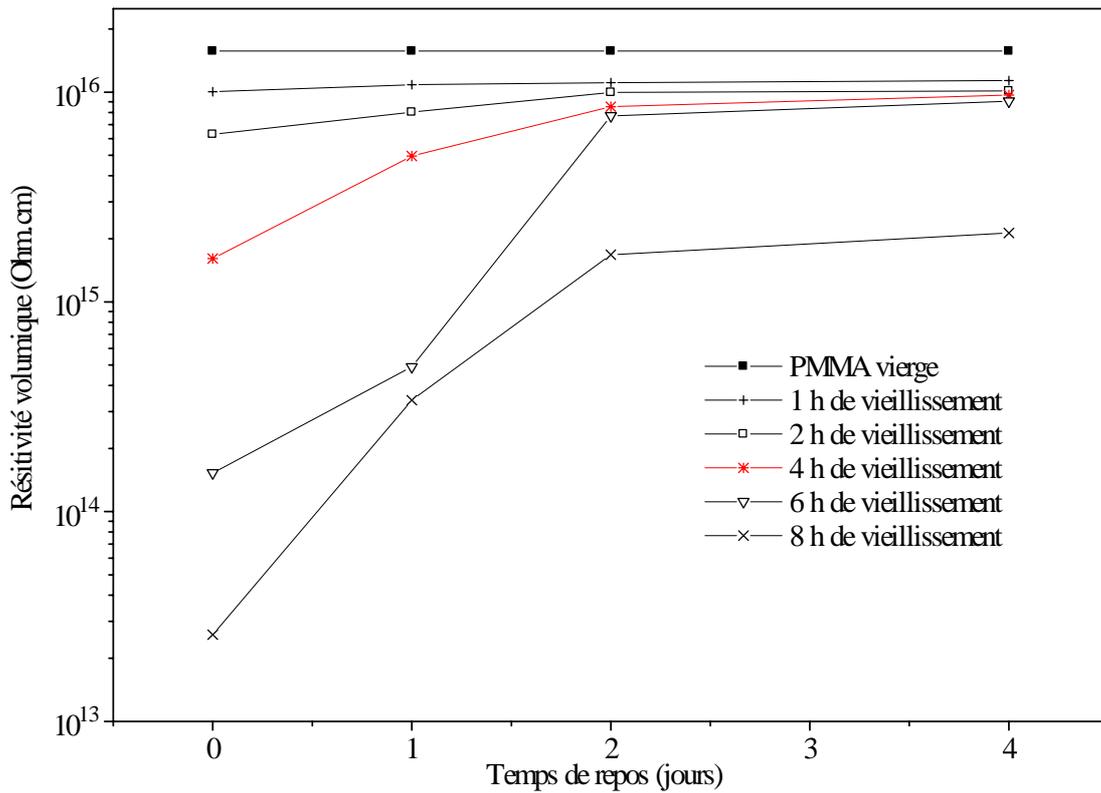


Figure VI.10c. Variation de la résistivité volumique en fonction du temps de repos pour différents temps de vieillissement du PMMA.

II.2. Influence du repos sur la conductivité électrique du SAN

La figure VI.11a montre la variation des courants de charge en fonction du temps pour différents temps de repos pour un échantillon du SAN vieilli pendant 2 heures. Les figures VI.11b et VI.11c représentent, respectivement, la variation des courants de conduction et de la résistivité volumique en fonction du temps de repos pour différents temps de vieillissement. Les résultats montrent que le recouvrement des caractéristiques diélectriques n'est important que pour les vieillissements de 6 et 8 heures.

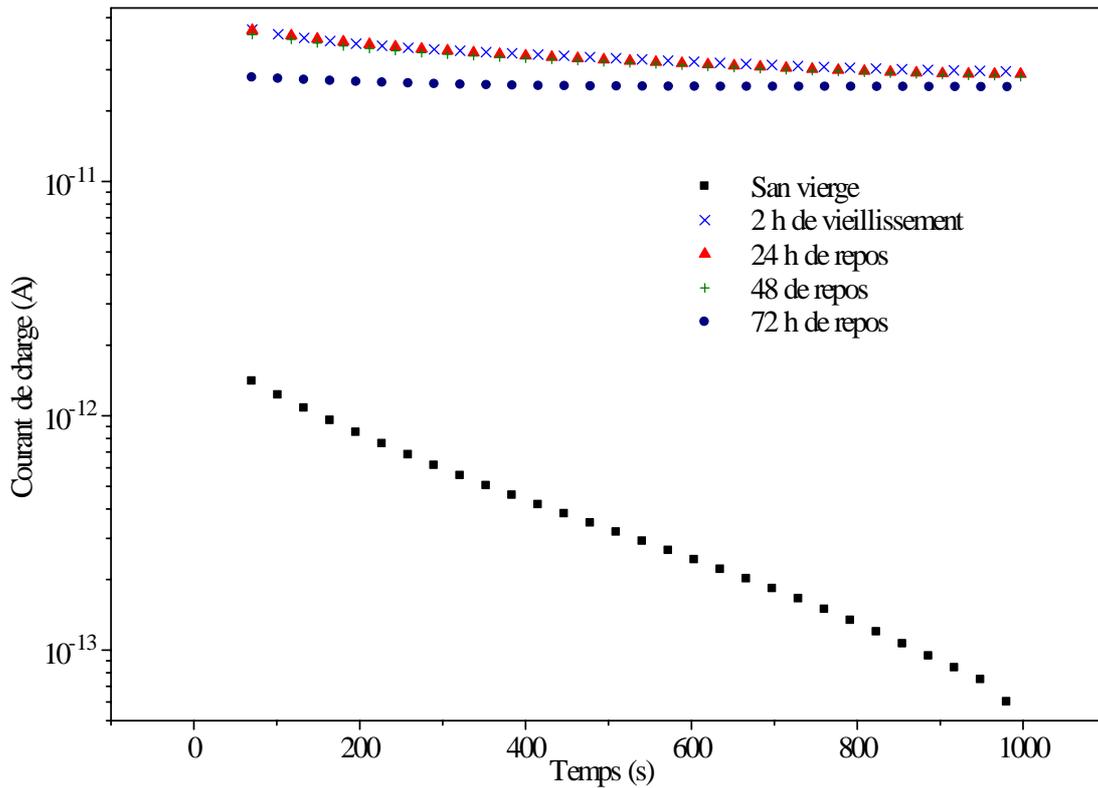


Figure VI.11a. Variation temporelle du courant de charge pour différents temps de repos du SAN.

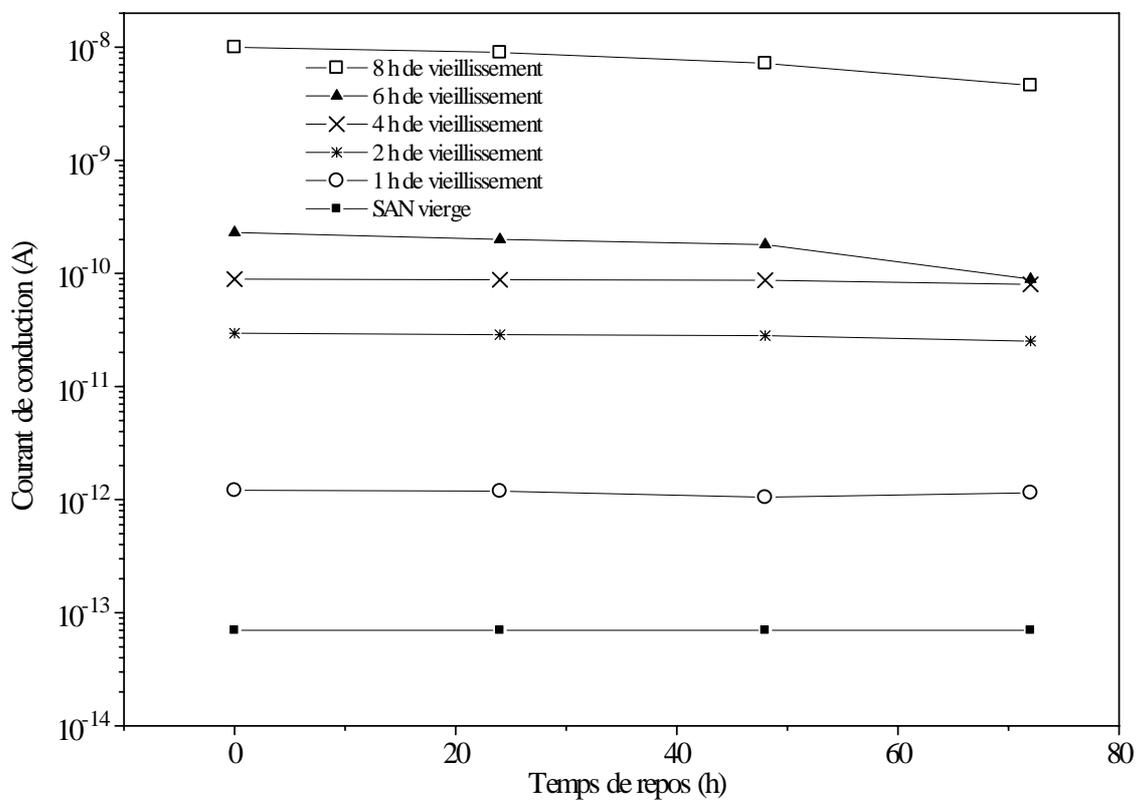


Figure VI.11b. Variation du courant de conduction en fonction du temps de repos pour différents temps de vieillissement du SAN.

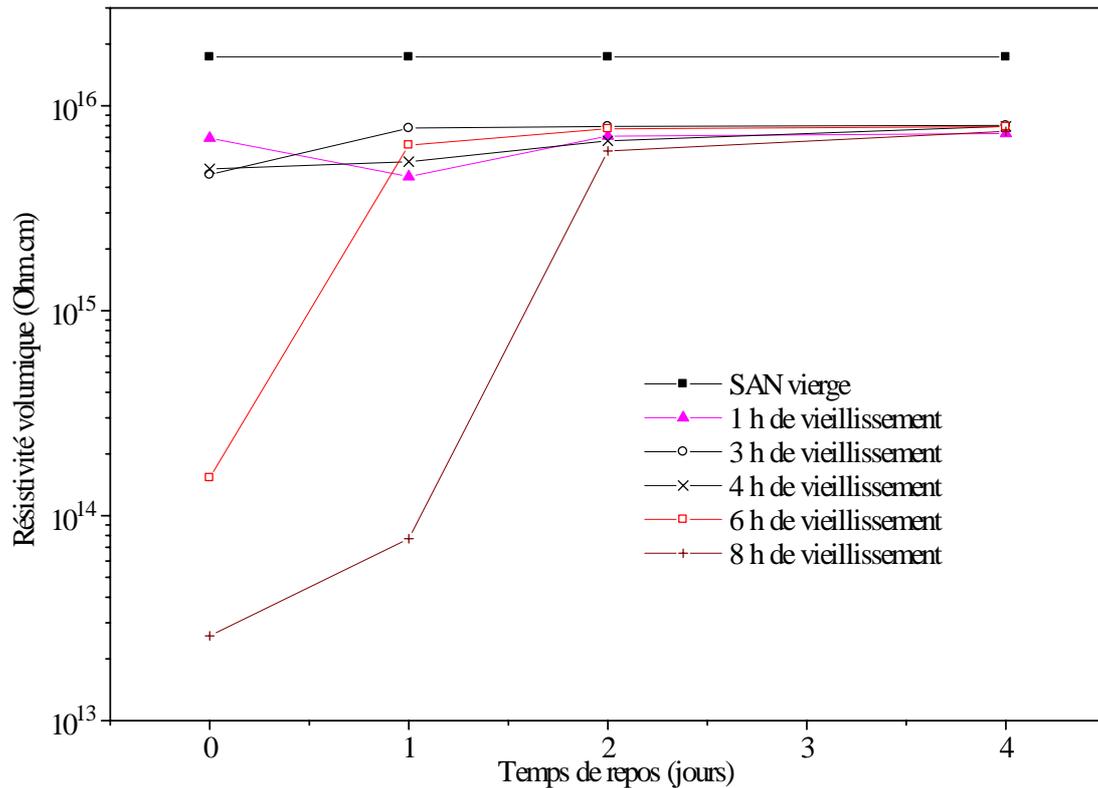


Figure VI.11c. Variation de la résistivité volumique en fonction du temps de repos pour différents temps de vieillissement du SAN.

II.3. Influence du repos sur la conductivité électrique du PP

La figure VI.12a montre la variation des courants de charge en fonction du temps pour différents temps de repos pour un échantillon du PP vieilli pendant 1 heure. Les figures VI.12b et VI.12c représentent, respectivement, la variation des courants de conduction et de la résistivité volumique en fonction du temps de repos pour différents temps de vieillissement. Les résultats montrent que le PP reprend partiellement ses caractéristiques diélectriques au bout de 24 à 48 heures de repos dans un environnement sec comme pour le PMMA. Le recouvrement n'est important que pour les vieillissements supérieurs à 4 heures.

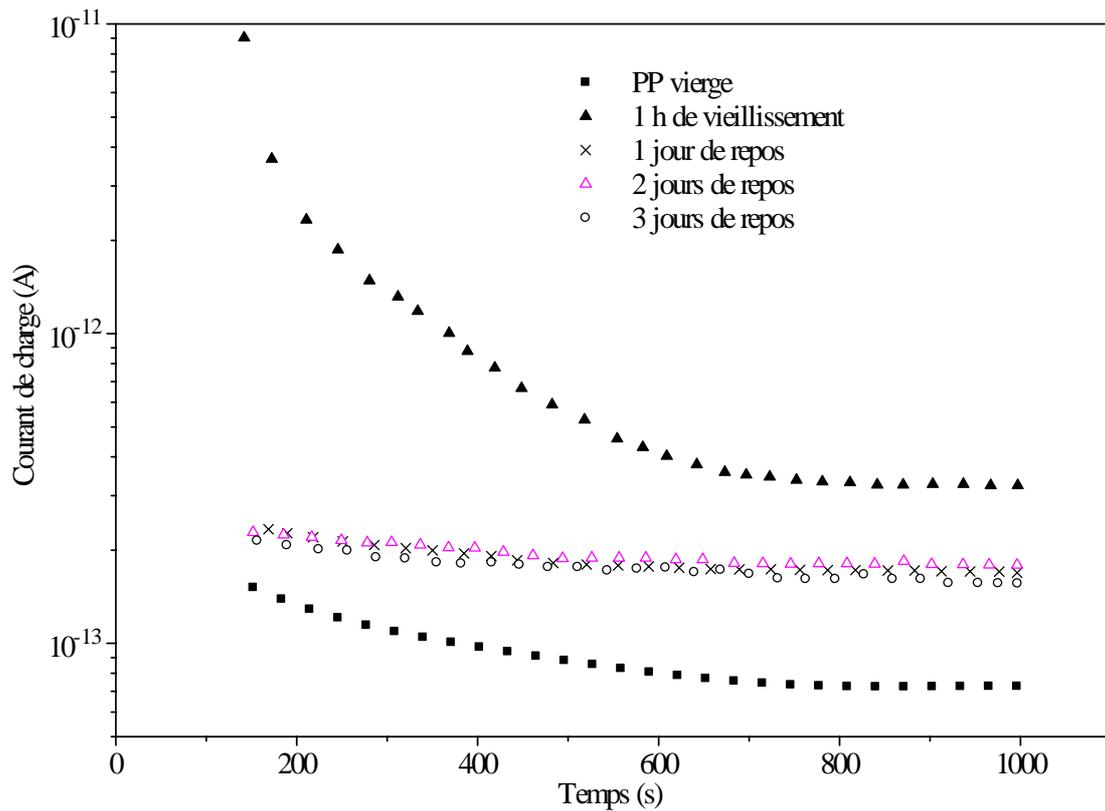


Figure VI.12a. Variation temporelle du courant de charge pour différents temps de repos du PP.

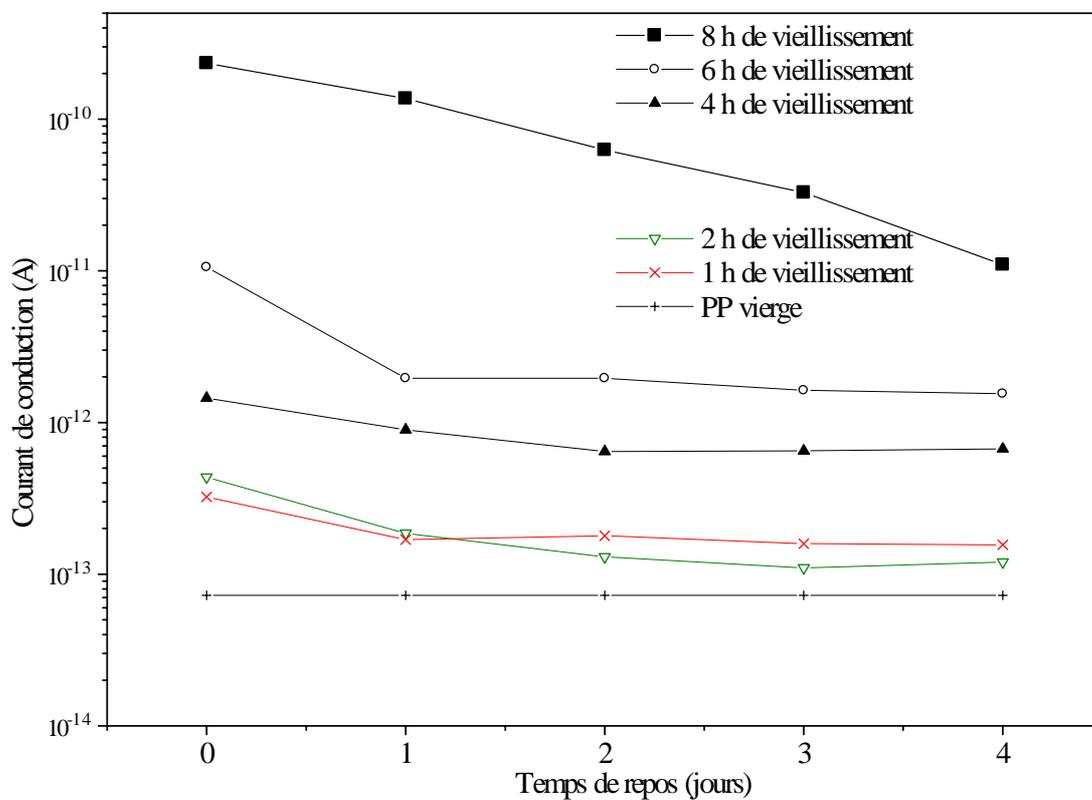


Figure VI.12b. Variation du courant de conduction en fonction du temps de repos pour différents temps de vieillissement du PP.

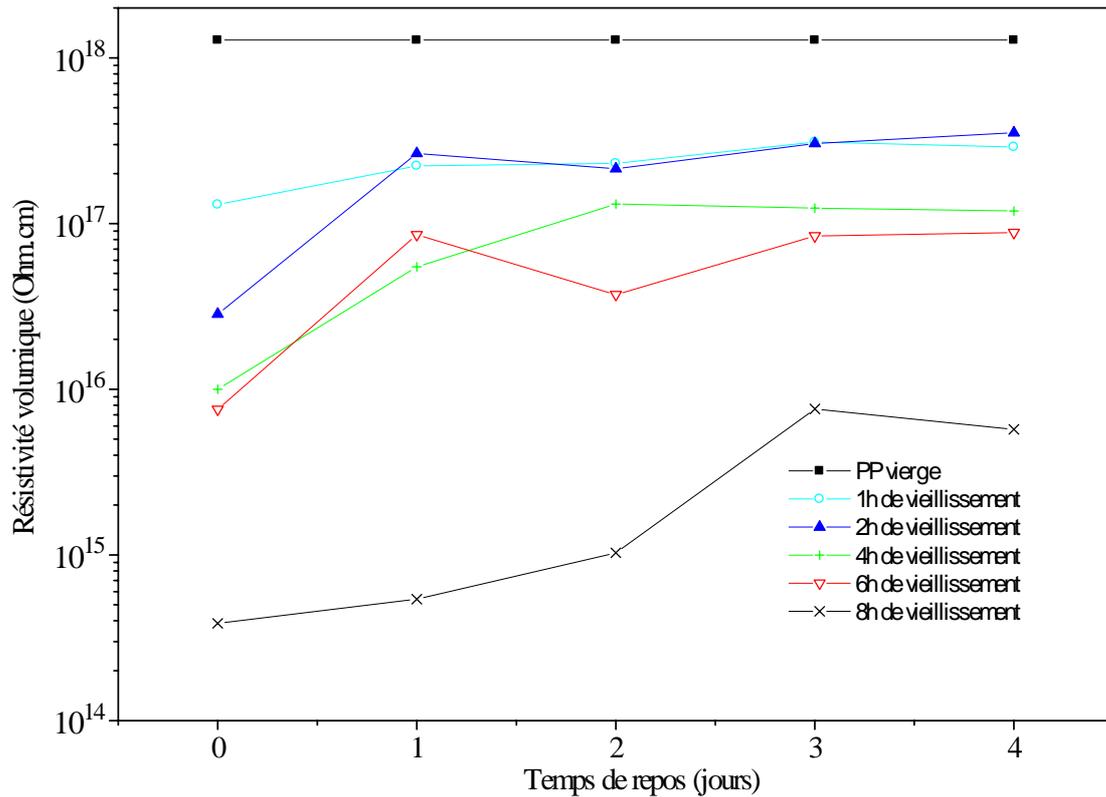


Figure VI.12c. Variation de la résistivité volumique en fonction du temps de repos pour différents temps de vieillissement du PP.

II.4. Influence du repos sur la conductivité électrique du PS

La figure VI.13a montre la variation des courants de charge en fonction du temps pour différents temps de repos pour un échantillon du PS vieilli pendant 4 heures. Les figures VI.13b et VI.13c représentent, respectivement, la variation des courants de conduction et de la résistivité volumique en fonction du temps de repos pour différents temps de vieillissement. Les résultats montrent que le PS reprend partiellement ses caractéristiques diélectriques au bout de 24 à 48 heures de repos dans un environnement sec comme pour le PMMA et le PP.

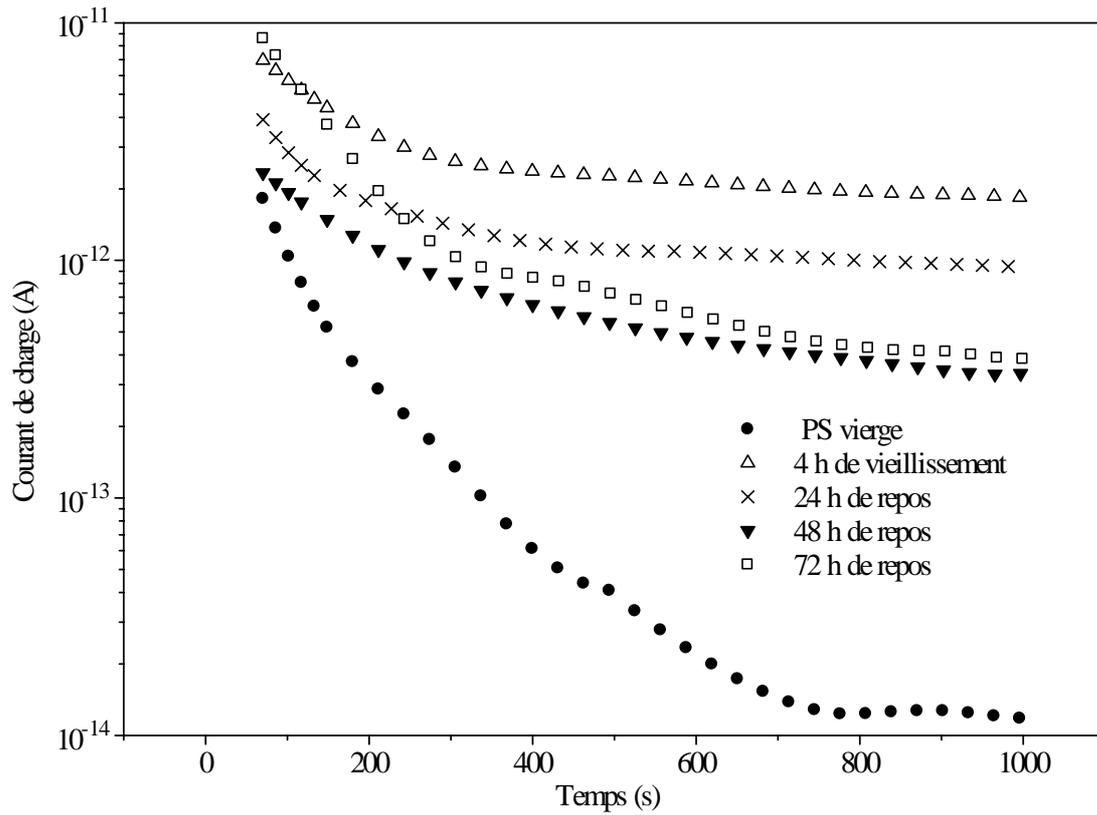


Figure VI.13a. Variation temporelle du courant de charge pour différents temps de repos du PS.

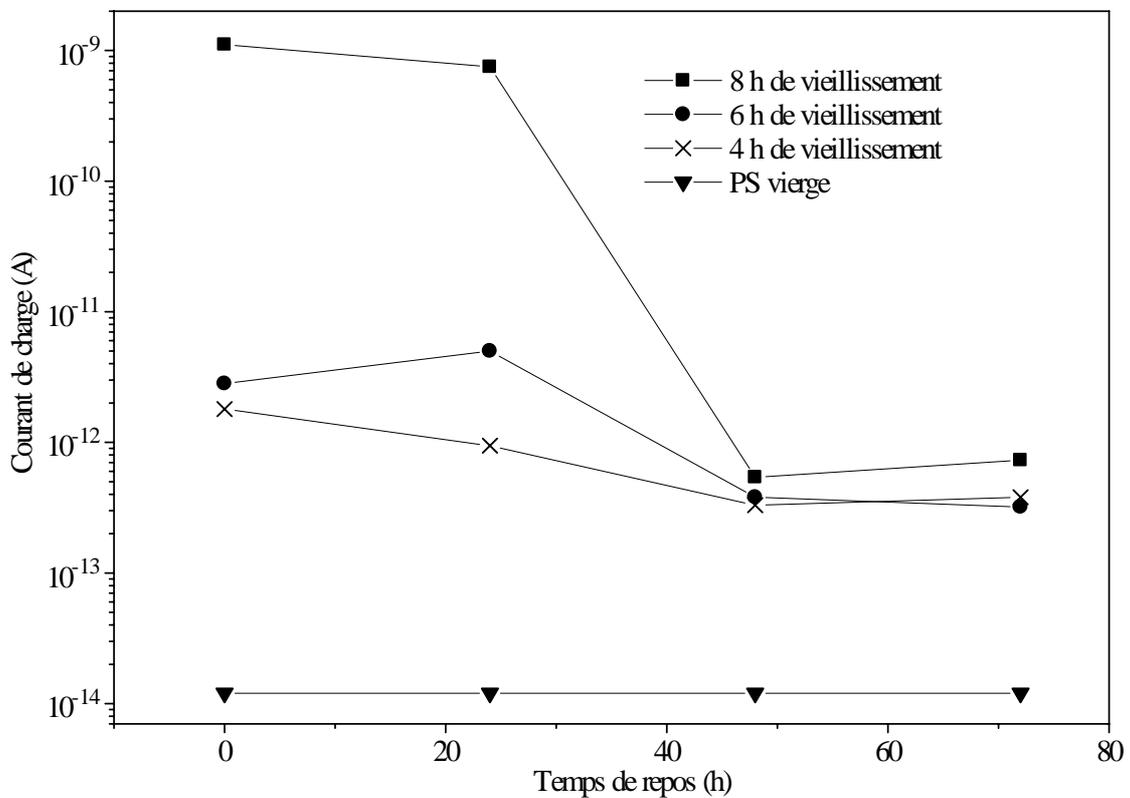


Figure VI.13b. Variation du courant de conduction en fonction du temps de repos pour différents temps de vieillissement du PS.

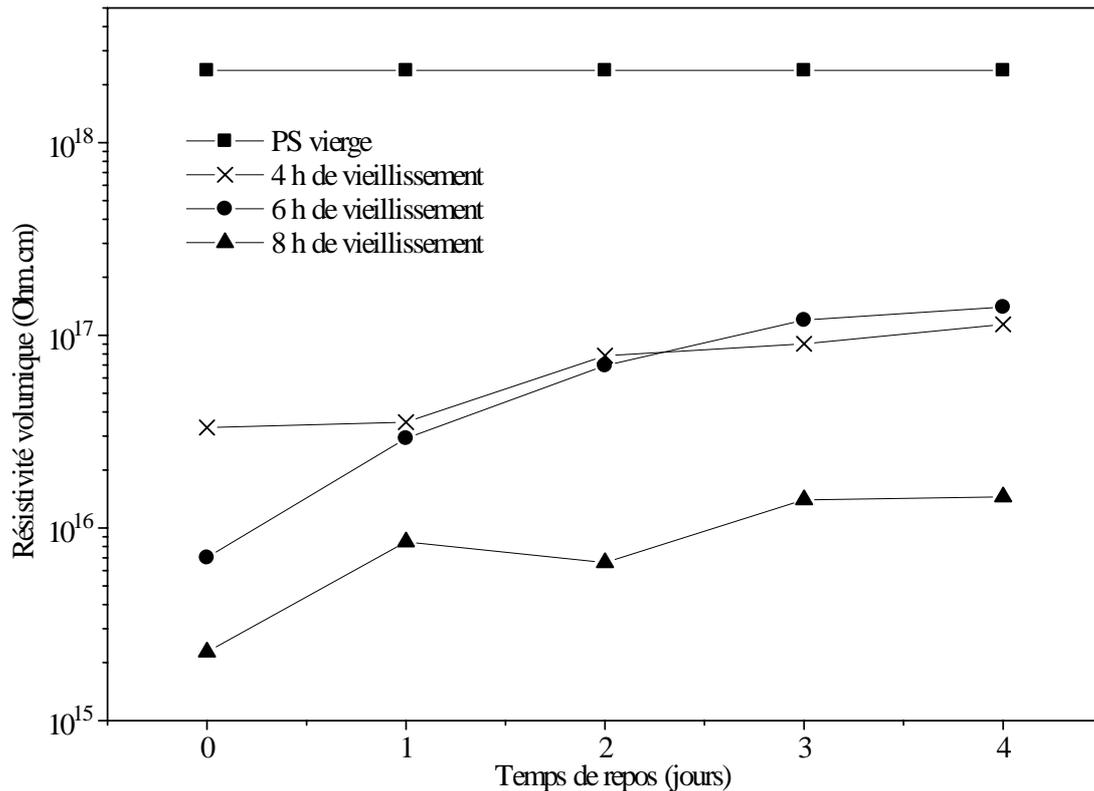


Figure VI.13c. Variation de la résistivité volumique en fonction du temps de repos pour différents temps de vieillissement du PS.

III. Analyse à l'infrarouge - transformée de Fourier (FT - IR)

Comme nous l'avons précisé dans les chapitres précédents, le vieillissement des polymères se traduit au niveau du matériau par des modifications de structure, des coupures de chaînes macromoléculaires et des oxydations [8]. En effet, si l'énergie transmise au polymère est supérieure à l'énergie de liaison covalente, des liaisons de chaîne C-C (3,6 eV) ou de la chaîne latérale C-H (4,3 eV) pourront être rompues. La rupture de ces chaînes entraîne la formation de différents radicaux conduisant à une modification de la structure et de la topographie de la surface du polymère.

Les principales transformations structurales que peut subir un polymère soumis à une contrainte électrique sont données par la figure VI.14 [120].

Si la rupture survient sur la liaison C-H on aura :

- a. La fonctionnalisation d'un groupement latéral après qu'un atome X prend la place de l'atome H;
- b. Une réticulation après une liaison entre deux radicaux (chaînes) ;

c. La formation d'une double liaison C=C modifiant ainsi les propriétés physico-chimiques du matériau.

Si la rupture survient sur une liaison de la chaîne on aura :

- a. la fonctionnalisation d'un groupement latéral après qu'un atome X du gaz vient se greffer sur l'emplacement laissé libre par la rupture de la chaîne ;
- b. Une dégradation gravure du matériau si la rupture a lieu sur la chaîne principale.

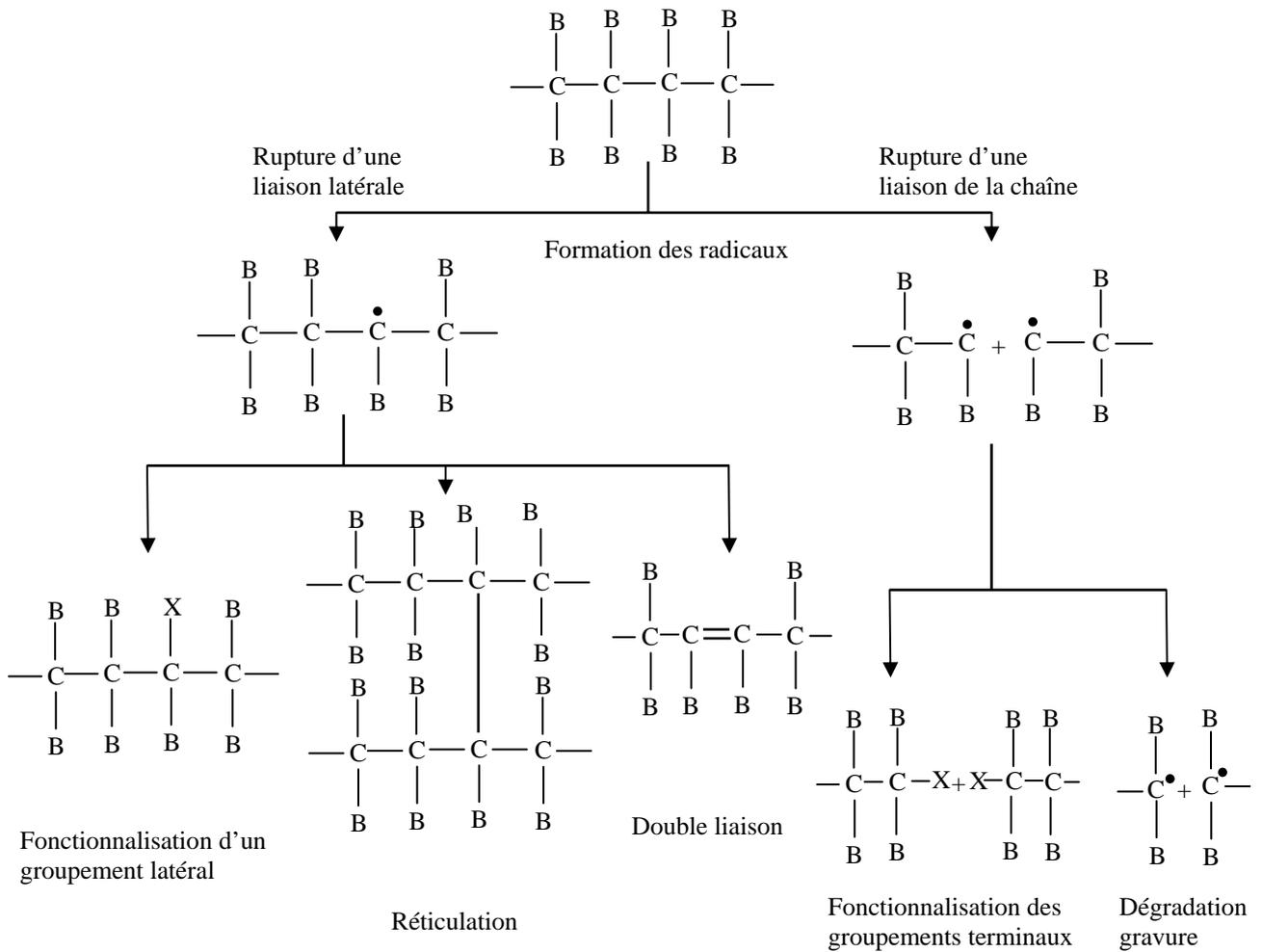


Figure VI .14. Diverses modifications de la surface d'un polymère soumis à un champ électrique [120].

Dans le but d'identifier et de comprendre les changements de la structure des polymères entraînés par un vieillissement électrique une analyse à la FT-IR est menée pour chaque type de matériau.

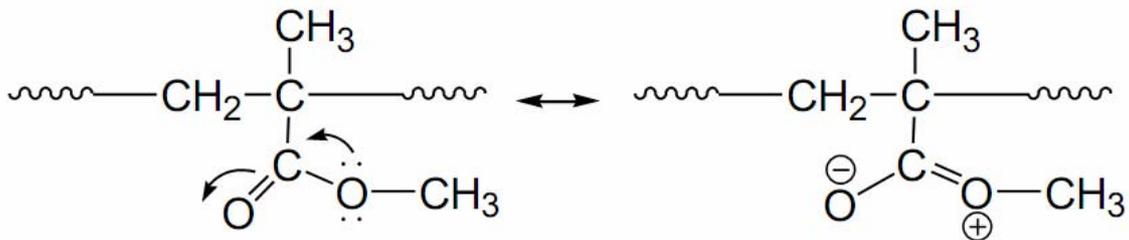
III.1. Analyse du PMMA

La figure VI.15 montre les spectres FT-IR du PMMA vierge et du PMMA vieilli électriquement sous une tension de 10 kVeff pendant 6 heures.

Après vieillissement les pics survenant à 930 cm^{-1} et à 3155 cm^{-1} attribué à la bande C-H ainsi que le pic à $1583,3\text{ cm}^{-1}$ attribué à la bande C=O disparaissent. Par contre, le pic attribué à la bande C-H apparaît à $2950,9\text{ cm}^{-1}$ et les pics attribués à la bande C-O apparaissent à $1386,3\text{ cm}^{-1}$ et $1236,3\text{ cm}^{-1}$.

Les spectres montrent que le groupe hydroxyle OH est observé avant et après vieillissement entre 4000 et 3200 cm^{-1} . Entre 1300 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} , à 1700 cm^{-1} et à 1850 cm^{-1} correspondent respectivement à la bande C-O et à la bande C=O. Ces bandes sont caractéristiques de l'oxydation du polymère [120, 110, 111]. On constate que les modifications de la structure du polymère sous vieillissement électrique sont similaires à celles subies durant le vieillissement thermique.

La réaction chimique conduisant cette transformation de structure est la même que celle proposée pour le vieillissement thermique. En effet, les liaisons du groupement latéral $-\text{CH}_3$ et $-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ sont les plus facile à rompre par un vieillissement électrique. La liaison C=O donne lieu à une liaison C-O et formation de la liaison C=O-CH₃ donne lieu à un dipôle. L'apparition de ce dernier serait responsable de l'élévation de la conductivité électrique du PMMA après un vieillissement électrique.



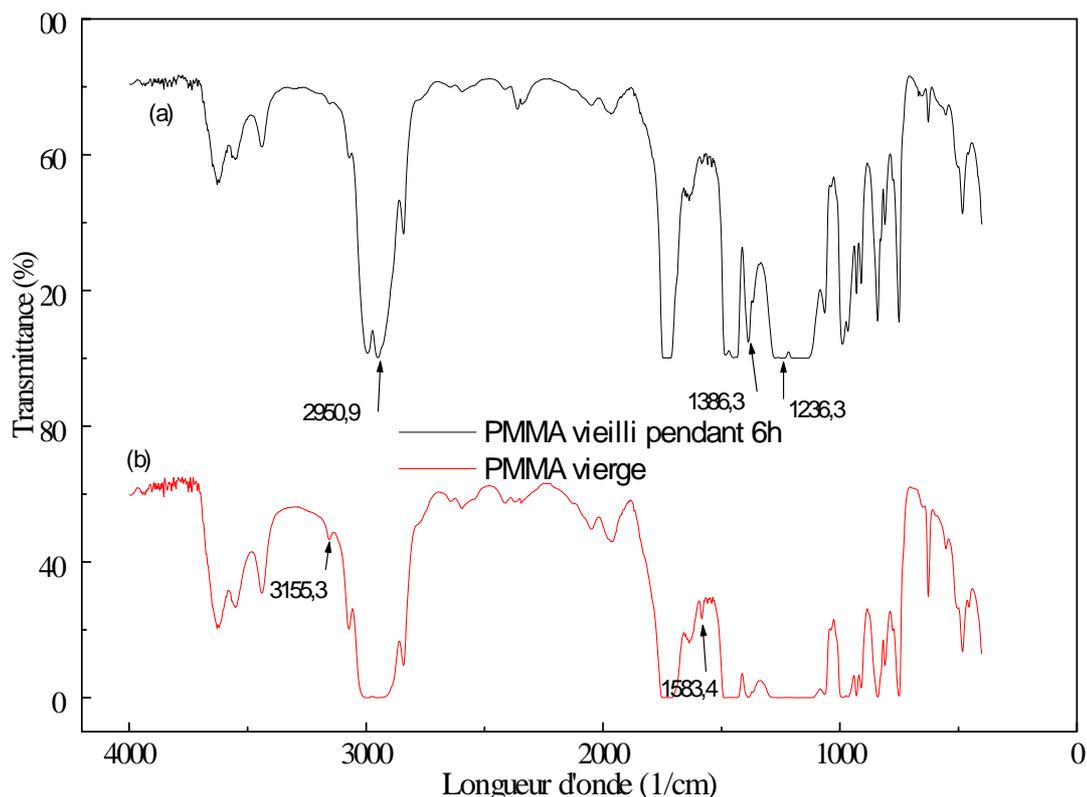


Figure VI.15 Spectre FT-IR du PMMA vierge et du PMMA vieilli pendant 6h.

III.2. Analyse du SAN

La figure VI.16 montre les spectres FT-IR du SAN vierge et du SAN vieilli électriquement sous une tension de 10 kVeff pendant 8 heures.

Après vieillissement les pics survenant à $943,1 \text{ cm}^{-1}$ attribué à la bande C-H disparaissent. Par contre, le pic attribué à la bande N-H apparaît à $1521,7 \text{ cm}^{-1}$ apparaît.

Les spectres montrent que le groupe hydroxyle OH est observé avant et après vieillissement entre 4000 et 3200 cm^{-1} . Entre 1300 et 1000 cm^{-1} , à 1700 cm^{-1} et à 1850 cm^{-1} correspondent respectivement à la bande C-O et à la bande C=O. Ces bandes sont caractéristiques de l'oxydation du polymère [45, 96]. On constate que les modifications de la structure du polymère sous vieillissement électrique sont pratiquement similaires à celles subies durant le vieillissement thermique.

La décroissance de l'intensité d'absorption indique la réduction des groupes fonctionnels et entraîne par la suite la dégradation du polymère [45].

La réaction chimique conduisant cette transformation de structure est la même que celle proposée pour le vieillissement thermique. La rupture de la liaison C-H en $-\dot{\text{C}}^{\bullet}$ et la formation de $-\dot{\text{N}}\text{H}$ donne lieu à un dipôle. L'apparition de ce dernier serait responsable de l'élévation de la conductivité électrique du SAN après un vieillissement électrique.

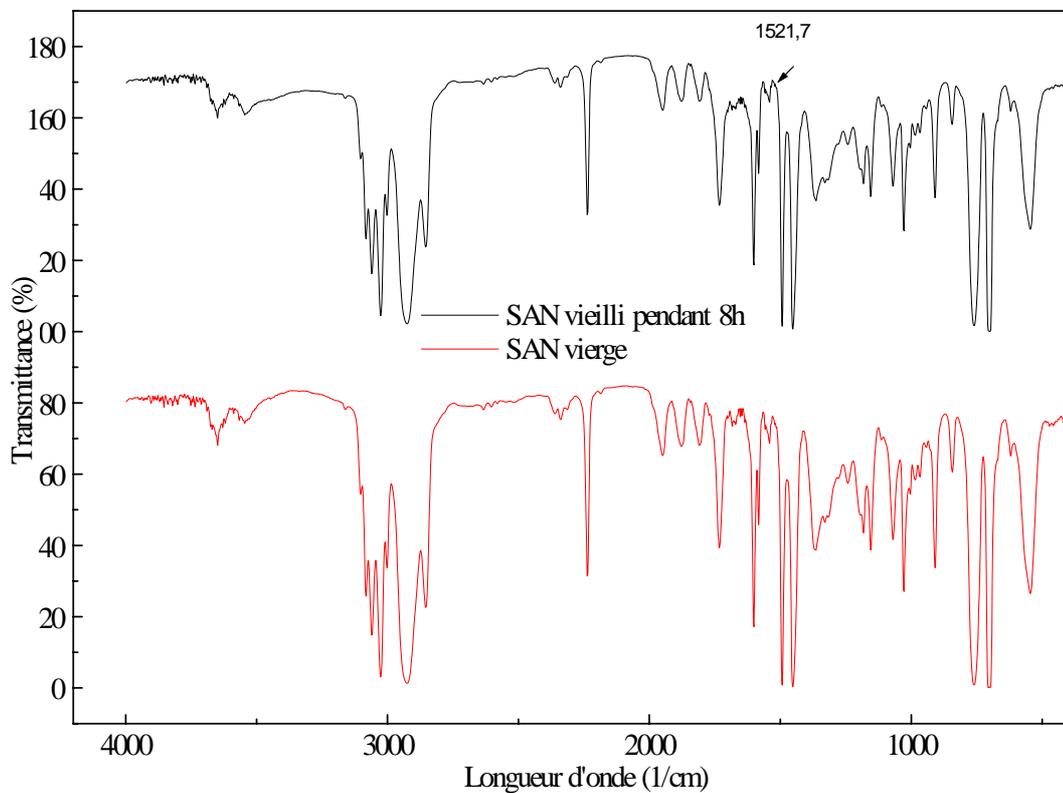
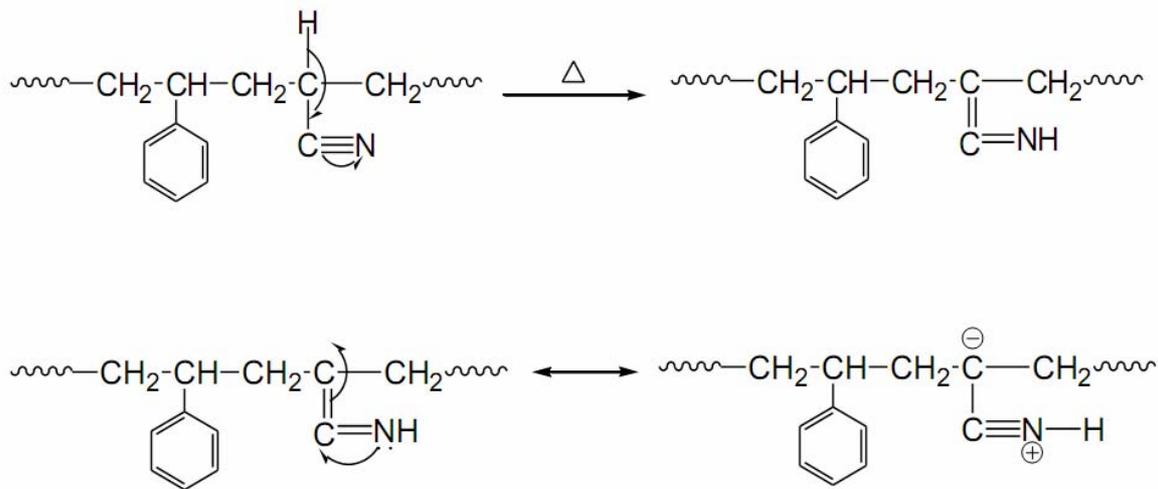


Figure VI.16. Spectre FT-IR du SAN vierge et du SAN vieilli pendant 8h.

III.3. Analyse du PS

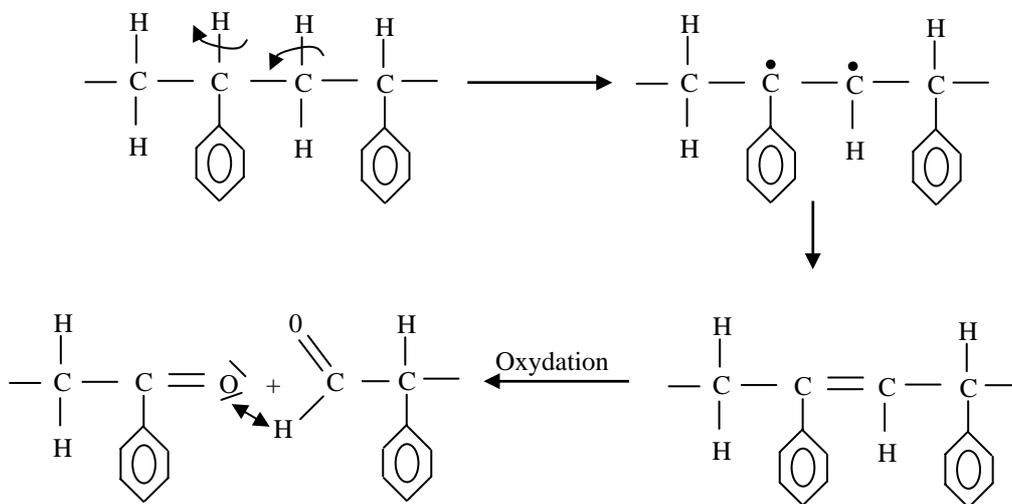
La figure VI.17 montre les spectres FT-IR du PS vierge et du PS vieilli électriquement sous une tension de $10 \text{ kV}_{\text{eff}}$ pendant 8 heures.

Après vieillissement le pic survenant à $669,2 \text{ cm}^{-1}$ attribué à la bande C-H disparaît. Par contre, le pic attribué à la bande C=C apparaît à $2310,5 \text{ cm}^{-1}$.

La décroissance de l'intensité d'absorption indique la réduction des groupes fonctionnels et entraîne par la suite la dégradation du polymère.

Les spectres montrent que le groupe hydroxyl OH est observé avant et après vieillissement entre 4000 et 3300 cm^{-1} . Les pics apparaissant entre 1300 et 1000 cm^{-1} , et à 1900 et 1700 cm^{-1} correspondent respectivement à la bande C-O et à la bande C=O. Ces bandes sont caractéristiques de l'oxydation du polymère [45, 96]. On constate que les modifications de la structure du polymère sous vieillissement électrique sont similaires à celles subies durant le vieillissement thermique.

La rupture intervient sur une liaison latérale C-H et une double liaison C=C se forme par la suite. Ces transformations peuvent avoir lieu selon la réaction suivante comme suggéré pour le vieillissement thermique:



Les atomes d'hydrogène H peuvent former avec l'oxygène de l'air environnant le groupement hydroxyle OH.

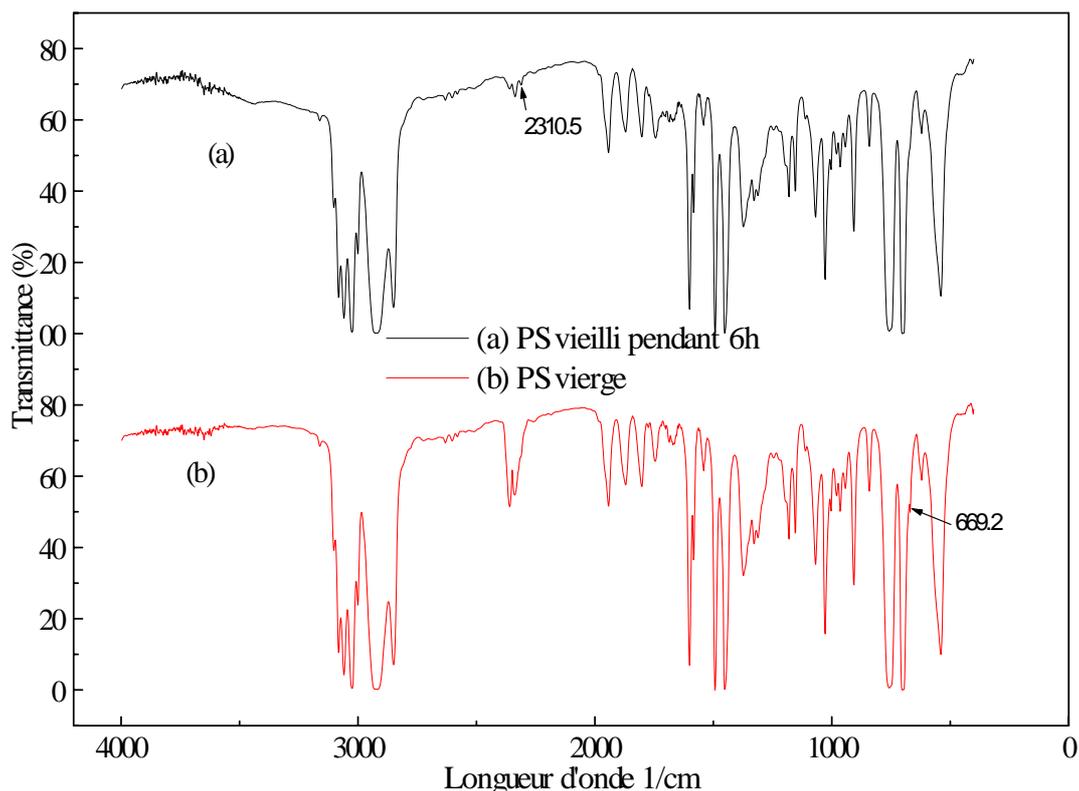


Figure VI.17. Spectre FT-IR du PS vierge et du PS vieilli pendant 6h.

III.4. Analyse du PP

La figure VI.18 montre les spectres FT-IR du PP vierge et du PP vieilli électriquement sous une tension de 10 kVeff pendant 8 heures.

Après vieillissement certains pics attribués à la liaison C-H apparaissant entre 2900 et 2700 cm^{-1} et certains pics faibles attribués à la bande C=O apparaissant entre 1900 et 1500 cm^{-1} disparaissent.

La décroissance de l'intensité d'absorption indique la réduction des groupes fonctionnels et entraîne par la suite la dégradation du polymère [45].

Comme pour les polymères précédents (PMMA, SAN et PS), le groupe hydroxyle OH est observé avant et après vieillissement entre 4000 et 3250 cm^{-1} . Les pics observés entre 1900 et 1400 cm^{-1} correspondent à la bande C=O caractérisent l'oxydation du polymère [45, 96].

La rupture de C=O peut donner C-O-H ou C-O-O-H.

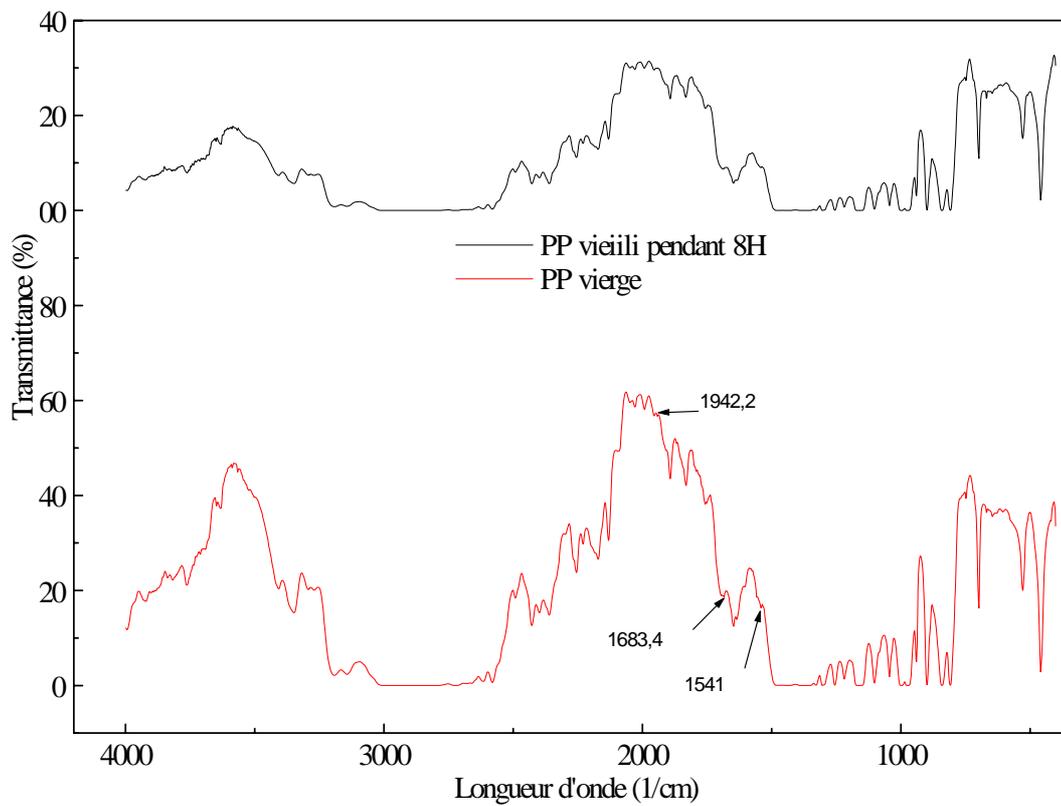
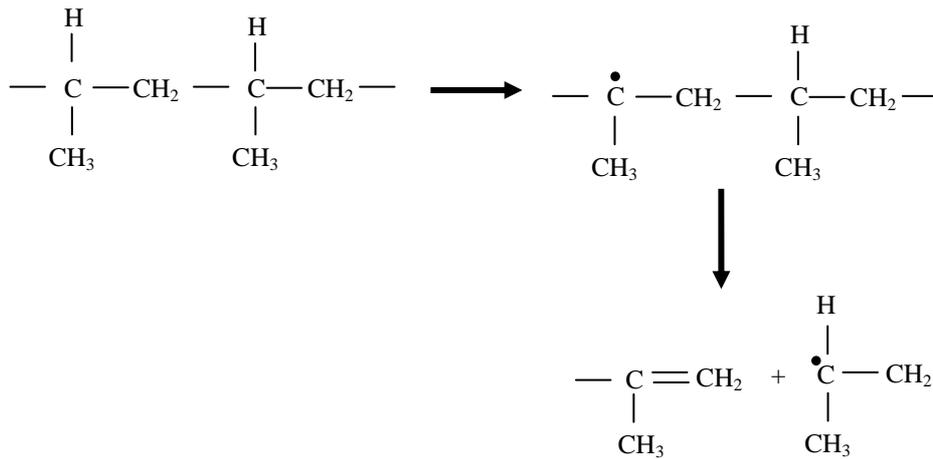


Figure VI.18. Spectre FT-IR du PP vierge et du PP vieilli pendant 8h.

III.5. Analyse à l'EDX

Les résultats de l'EDX sur les échantillons vierge et vieilli électriquement durant 4 heures sous une tension alternative de 10 kV_{eff} sont montrés par les tableaux VI.1 et VI.2. Les résultats montrent que le taux d'oxygène augmente et le taux de carbone diminue après le vieillissement comme c'est le cas pour le vieillissement thermique. Ces résultats indiquent qu'il y'a rupture de la liaison C-H et que l'oxygène de l'atmosphère remplace l'atome d'hydrogène après rupture de la chaîne. Ces résultats confirment ceux de la FT-IR où la rupture de la bande C-H est clairement identifiée.

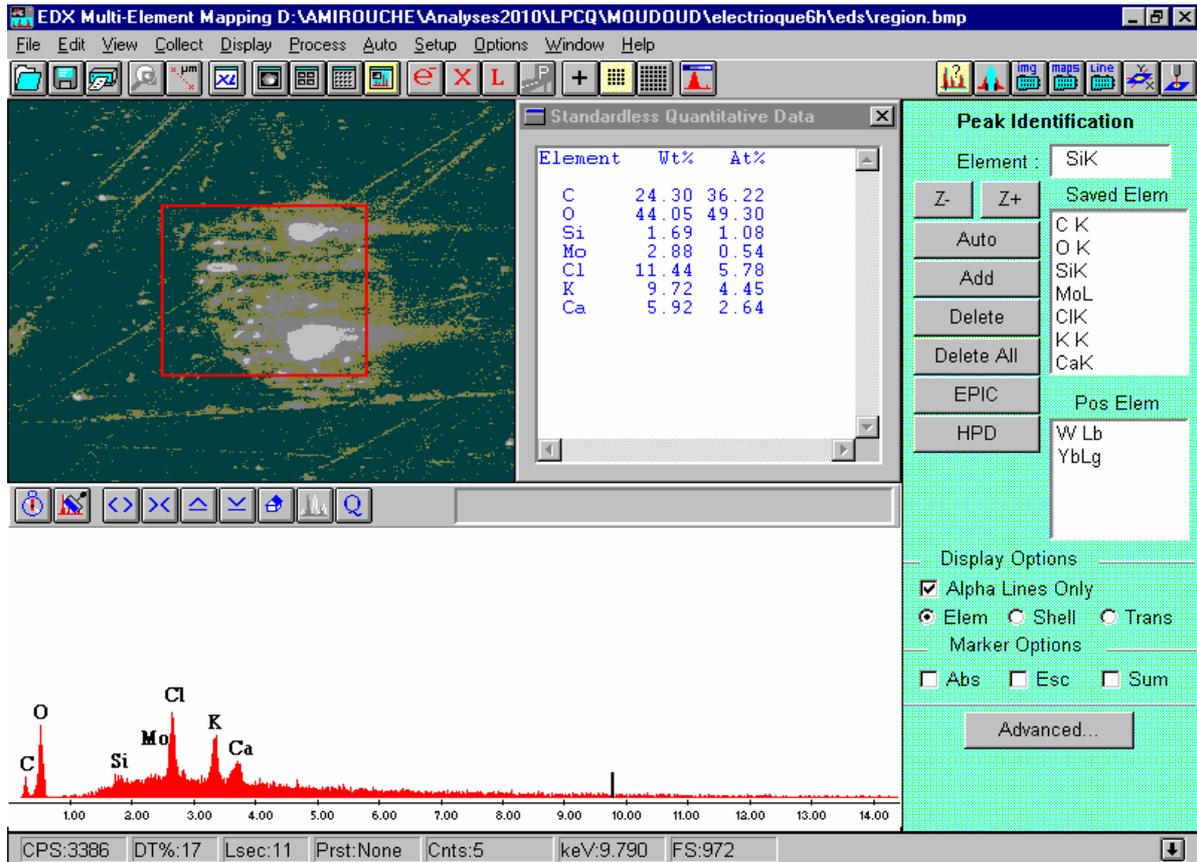


Tableau VI.1. Résultats de l'EDX pour le PS vieilli pendant 4 heures.

	Taux atomique	
	Dans le PS vierge %	Dans le PS vieilli %
C	78,48	36,22
O	17,49	49,30
Si	2,53	1,08
Ca	1,50	2,64
Mo	-	0,54
K	-	4,45
Cl	-	5,78

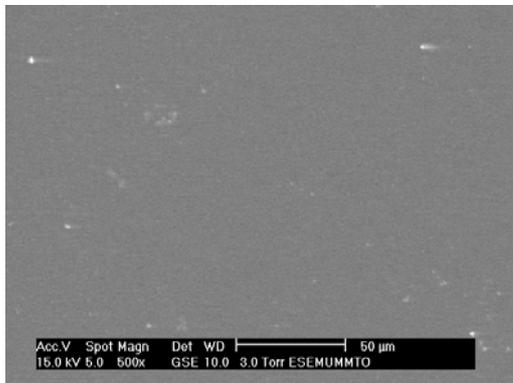
Tableau VI.2. Comparaison entre les résultats EDX pour le PS vierge et vieilli pendant 4h.

IV. Analyses au MEB

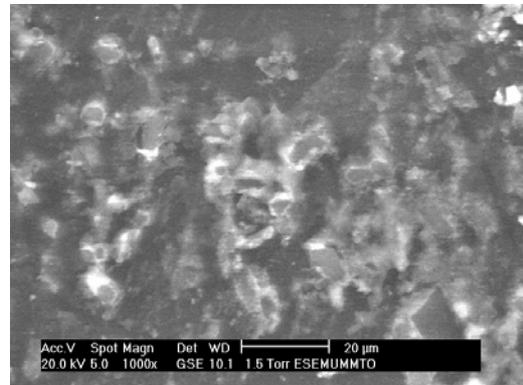
IV.1. Analyse du PMMA

La figure VI.19a montre la micrographie SEM de la surface d'un échantillon du PMMA vierge. Les figures VI.19b à VI.19d montrent les micrographies d'une surface d'un échantillon du PMMA vieilli électriquement pendant 8 h sous une tension alternative de 10 kV_{eff}. Les grossissements utilisés sont de 500x à 4000x.

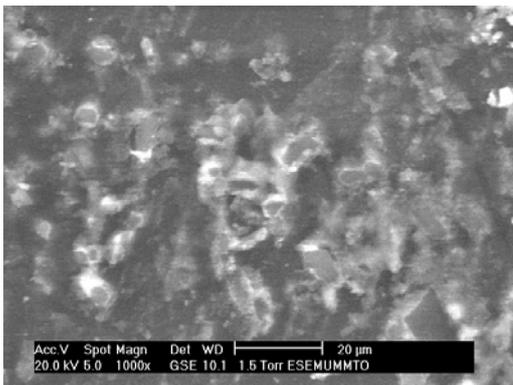
Une grande différence est constatée entre la surface de l'échantillon vierge et celle de l'échantillon vieilli. La surface de l'échantillon vierge est lisse et homogène. Par contre, la surface de l'échantillon vieilli est rugueuse et présente des signes de dégradations sur toute la surface.



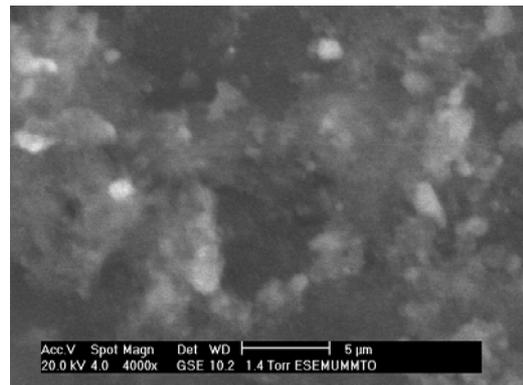
a. PMMA vierge



b. PMMA vieilli pendant 8h



c. PMMA vieilli pendant 8h



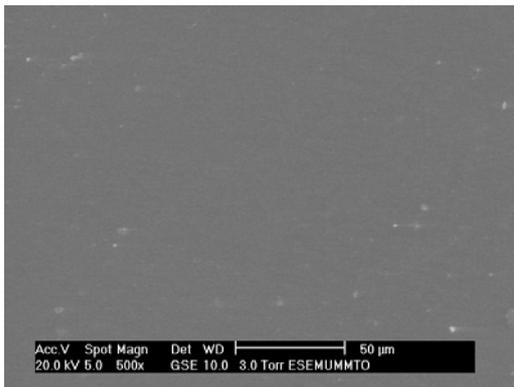
d. PMMA vieilli pendant 8h

Figure VI.19. Micrographies SEM du PMMA vierge et vieilli électriquement sous 10 kV_{eff} pendant 8h

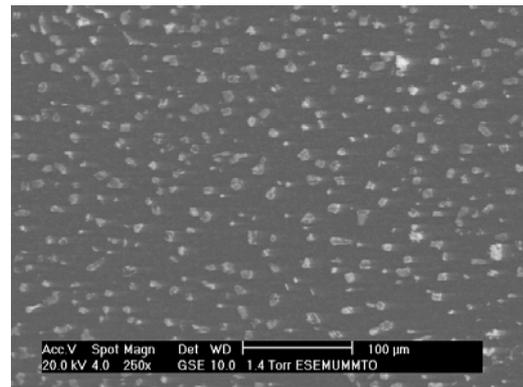
IV.2. Analyse du SAN

La figure VI.20a montre la micrographie SEM de la surface d'un échantillon du SAN vierge. Les figures VI.20b à VI.20d montrent les micrographies d'une surface d'un échantillon du SAN vieilli électriquement pendant 8 h sous une tension alternative de 10 kV_{eff}. Les grossissements utilisés sont de 500x à 4000x.

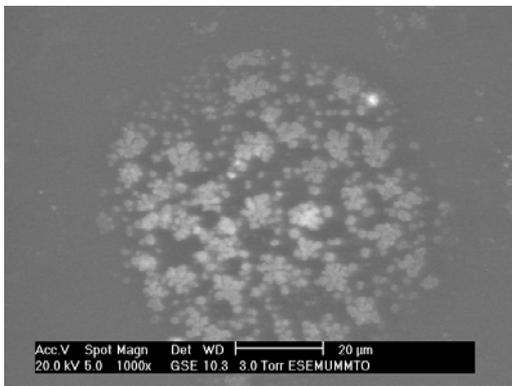
Comme pour le PMMA, la surface de l'échantillon du SAN vierge est lisse et homogène. Par contre, la surface de l'échantillon vieilli est endommagée.



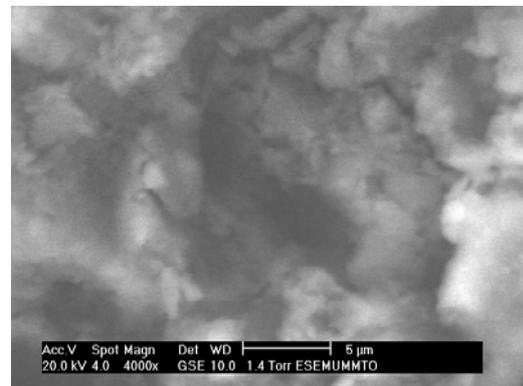
a. SAN vierge



b. San vieilli pendant 8h



c. San vieilli pendant 8h



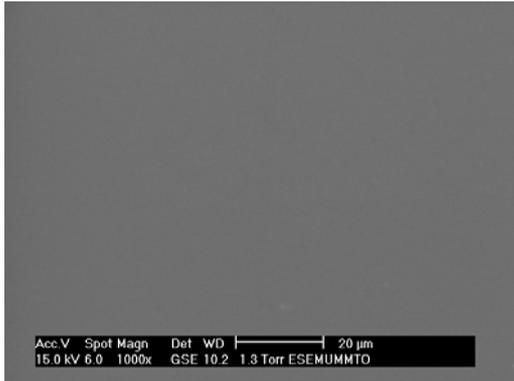
d. San vieilli pendant 8h

Figure VI.20. Micrographies SEM du SAN vierge et vieilli électriquement sous 10 kV_{eff} pendant 8h

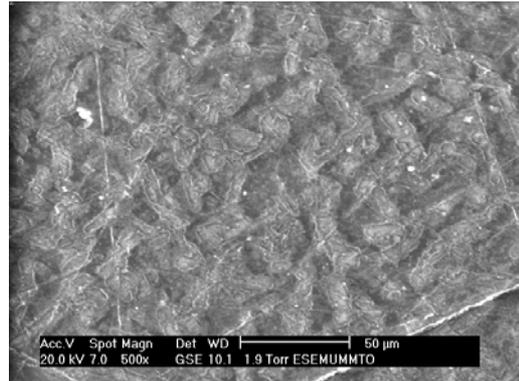
IV.3. Analyse du PS

La figure VI.21a montre la micrographie SEM de la surface d'un échantillon du PS vierge. Les figures VI.21 b à VI.21d montrent les micrographies d'une surface d'un échantillon du PS vieilli électriquement pendant 6 h sous une tension alternative de 10 kV_{eff}. Les grossissements utilisés sont de 500x à 4000x.

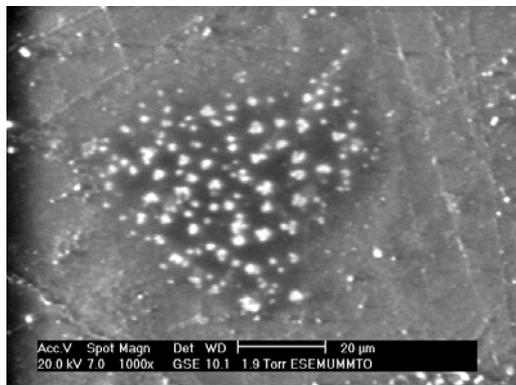
La surface du PS vierge est lisse et uniforme. Par contre, la surface du PS vieilli électriquement présente des cratères et de fissurations (cracking).



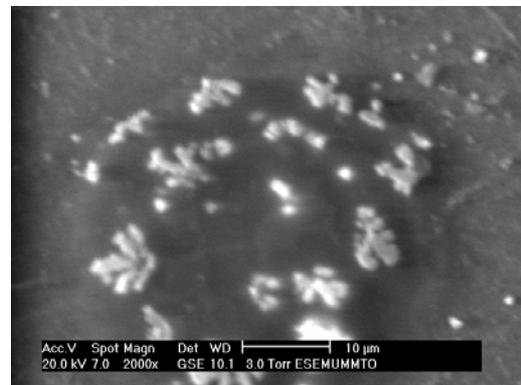
a. PS vierge



b. PS vieilli électriquement



c. PS vieilli électriquement



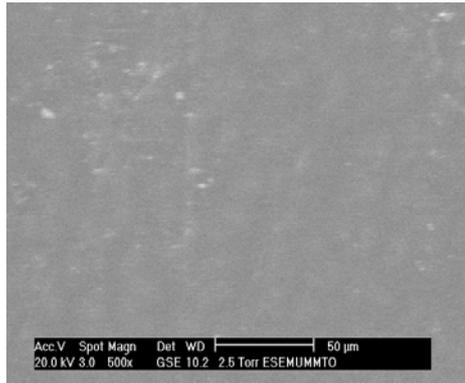
d. PS vieilli électriquement

Figure VI.21. Micrographies SEM du PS vierge et vieilli électriquement sous 10 kV_{eff} pendant 6h

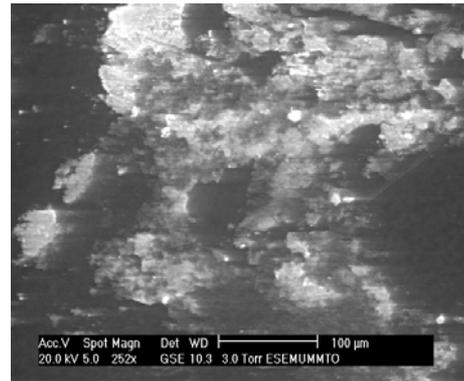
IV.4. Analyse du PP

La figure VI.22a montre la micrographie SEM de la surface d'un échantillon du PP vierge. Les figures VI.22 b à VI.22d montrent les micrographies d'une surface d'un échantillon du PP vieilli électriquement pendant 6 h sous une tension alternative de 10 kV_{eff}.

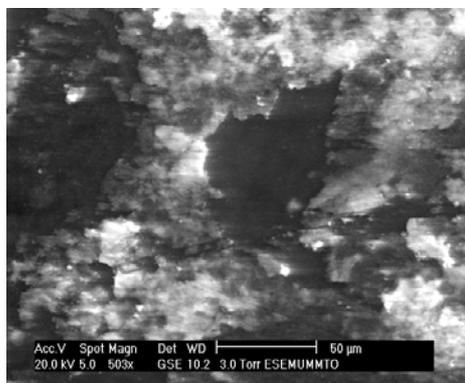
La surface du PS vierge est lisse et uniforme. Par contre, la surface du PS vieilli électriquement présente des cratères



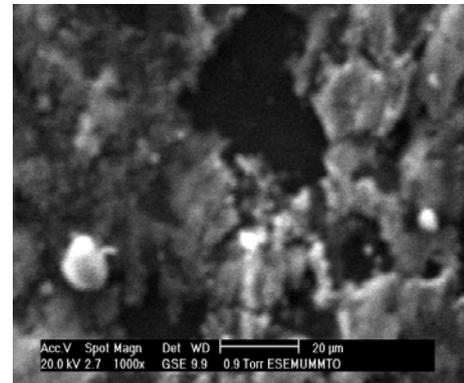
a. PP vierge



b. PP vieilli électriquement



c. PP vieilli électriquement



d. PP vieilli électriquement

Figure VI.22. Micrographies SEM du PP vierge et vieilli électriquement sous $10 \text{ kV}_{\text{eff}}$ pendant 6h

V. Discussion

L'ensemble des résultats présentés précédemment est discuté dans cette partie. Dans un premier temps, les raisons probables de l'augmentation du courant de conduction suite à un vieillissement électrique sont données. De même, une comparaison entre les effets du vieillissement sur les différents polymères est faite.

L'effet du repos, dans un environnement sec, sur la conductivité électrique des polymères est aussi commenté. En effet, certaines modifications entraînées par le vieillissement peuvent être réversibles.

V.1. Raisons probables de l'élévation de la conductivité électrique

Les résultats ont montré que la conductivité électrique des polymères est accrue par le vieillissement électrique pour les quatre polymères. Cet accroissement est d'autant plus important que le temps de vieillissement est important. Les raisons de cet accroissement sont multiples dont les principales sont :

V.1.1. Changements structurels et morphologiques

Les résultats des analyses à le FT-IR, MEB et EDX ont montré que les polymères ont subits des déformations aussi bien structurelles que morphologiques favorisant ainsi le transport des porteurs de charges.

Les spectres FT-IR montrent que certaines bandes disparaissent et d'autres apparaissent. En général, les réactions chimiques qui ont eu lieu entraînent la formation de groupements polaires. En effet, la présence du groupe hydroxyle O-H et du dioxyde de carbone CO₂ est constatée pour tous les polymères. La formation de ces dipôles constitue l'une des raisons de l'augmentation de la conductivité électrique.

Les micrographies SEM montrent que les surfaces des polymères se dégradent après vieillissement. Les dégradations constatées sont l'apparition de cratères et de fissurations (cracking) et changement de couleur. Comme on observe aussi une dégradation visuelle qui consiste en la formation d'une couronne blanchâtre et d'une couche d'humidité sur la surface. Les déformations engendrées par le vieillissement constituent de nouveaux sites potentiels de piégeage [115]. Le vieillissement entraîne aussi un changement dans la distribution et l'énergie des pièges existants [3, 117]. Par conséquent, ces nouveaux sites de piégeage et ces changements dans les pièges existants favorisent l'accumulation de charge d'espace. Cette accumulation de charge joue certainement un rôle important dans le transport de charges et par conséquent dans l'élévation de la conductivité électrique des polymères après un vieillissement électrique. Le rôle que joue la charge d'espace sur la conductivité est très complexe reste à présent non totalement élucidé. Plusieurs travaux de recherches sont consacrés à ce sujet [22, 24, 75, 105, 122]. En effet, la charge d'espace est soupçonnée d'être responsable de l'apparition des défauts dans les polymères isolants et dans l'accélération de leurs vieillissements [123]. La charge d'espace est générée par l'injection à partir des électrodes et par la dissociation des molécules des impuretés présentes dans le polymère tel que les anti-oxydants, catalyseurs, résidus de réactions etc... [24, 123].

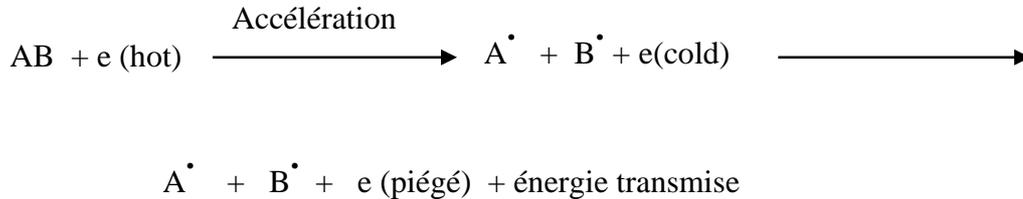
Les réactions chimiques entraînant la rupture de bandes et la formation d'autres peuvent être due à l'oxydation accélérée par le champ électrique et à l'injection à partir des électrodes. En effet, les charges injectées peuvent agir comme espèces agressives vis-à-vis de la structure moléculaire et peuvent entraîner les réactions d'oxydation de certains groupements et la rupture de chaînes [104, 123].

Le phénomène de piégeage joue aussi un rôle dans les réactions chimiques. En effet, un électron (ou trou) piégé développe une énergie de l'ordre de 2 à 5 eV selon le niveau énergétique du piège. Cette énergie est transmise selon deux processus :

- directement à la région au voisinage du piège provoquant ainsi la rupture de la bande C-C ou C-H ;

- à un autre électron (hot électron) qui à son tour transmettra son énergie après piégeage [3, 124, 125].

Ce processus de piégeage et de transmission d'énergie se poursuit en provoquant des réactions chimiques. Ces réactions ont lieu suivant le schéma ci-contre [124] :



V.1.2. Effet de la charge d'espace résiduelle

Comme nous l'avons signalé précédemment, une charge d'espace se forme durant le vieillissement électrique sous champ alternatif. Une partie de cette charge d'espace persiste dans l'échantillon après la mise hors champ de l'échantillon pendant environ 2 heures [123]. Comme l'échantillon est placé dans l'enceinte d'essai juste à la fin du vieillissement pour les tests, la conductivité électrique du polymère est alors influencée par cette charge d'espace résiduelle.

V.1.3. Effets électromécaniques

Parmi les effets induits par le champ électrique appliqué à un polymère isolant jouant un rôle dans le processus de dégradation on cite l'effet électromécanique. Cet effet, électromécanique est mis en évidence par plusieurs chercheurs [34, 126]. En effet, c'est à travers l'effet électromécanique que le champ électrique initie la dégradation de la structure [126]. L'effet électromécanique est entraîné par les forces électromécaniques induites par le champ qui agissent sur la structure en exerçant une pression. Cette pression est à l'origine de la déformation mécanique du matériau. Elles déforment les liaisons physiques et/ou chimiques par étirement, distorsion ou changement de distance entre chaînes [34]. Ces déformations favorisent le transport de charges, par conséquent, contribuent à l'élévation de la conductivité électrique.

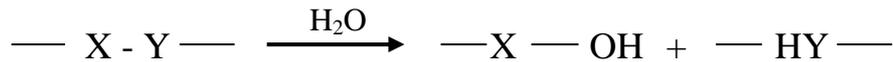
V.1.4. Effet de l'eau sur la conductivité

Les molécules d'eau ont un grand effet sur les caractéristiques des polymères [8, 49, 119, 123, 127]. En effet, la présence d'eau dans le polymère favorise les réactions chimiques entraînant la dégradation du polymère et contribuant à la mobilité des porteurs de charges.

Les résultats de l'analyse à la FT-IR et le constat visuel montrent que le vieillissement électrique induit la formation d'une couche d'humidité sur la surface de l'échantillon. La présence de molécules d'eau sur la surface du polymère serait l'une des raisons de

l'accroissement de la conductivité électrique des polymères par l'effet du vieillissement. Les molécules d'eau peuvent être adsorbées, absorbées ou déposées sur la surface. Les molécules d'eau sont liées au polymère par des liaisons hydrogène. Les molécules sont liées à deux sites hydrophiles par l'intermédiaire de leurs deux hydrogènes formant ainsi des ponts. Ces ponts se forment et se détruisent en permanence.

D'après J. Verdu [119], l'absorption de l'eau est un effet physique réversible. Par contre, la réaction des molécules d'eau avec le polymère est un effet chimique irréversible. La réaction de l'eau avec le polymère peut avoir lieu suivant le schéma ci-contre :



où le groupement —X-Y— peut être latéral [119].

Les molécules d'eau peuvent aussi se dissocier par elles mêmes en formant les ions hydronium (H_3O^+) et hydroxyle (OH^-) qui sont des porteurs de charges [49].

V.2. Comparaison des effets du vieillissement sur les différents polymères

La variation de la conductivité dépend de la nature du matériau et du temps de vieillissement. Nous évaluons la variation de la résistivité volumique entraînée par un vieillissement électrique de 8 heures pour les polymères. Le tableau VI.3 donne les rapports entre la résistivité volumique des échantillons vierges et ceux vieillis pendant 8 heures.

Polymère	PMMA	SAN	PS	PP
$\frac{\rho_0}{\rho_8}$	$6 \cdot 10^2$	$6,7 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^3$

Tableau VI.3. Variation de la résistivité volumique par le vieillissement électrique

avec ρ_8 la résistivité après un vieillissement électrique durant 8 heures et ρ_0 la résistivité du polymère vierge.

Le vieillissement électrique entraîne une diminution de la résistivité volumique des polymères. Les résultats montrent que les résistivités du PMMA et du SAN sont divisées par 600 environ et les résistivités du PS et du PP sont divisées par 3 décades. Nous constatons que la résistivité du PP est la plus affectée par le vieillissement électrique que celles des trois autres polymères comme pour le vieillissement thermique.

La distinction de la réponse du PP à la contrainte électrique serait due à sa structure semi-cristalline. En effet, en plus des déformations que subissent les trois autres polymères (rupture de chaînes, oxydation, formation de radicaux etc...) survenant exclusivement dans la phase amorphe du PP, ce dernier voit sa cristallinité changer. Le vieillissement électrique entraîne une seconde cristallisation dans la zone amorphe et/ou se disloquer en plusieurs zones [113,

118]. Dans les deux cas, le nombre d'interfaces amorphe-cristallin qui sont des sites potentiels de piégeage augmente. Le changement en nombre, en densité et en niveau énergétique des sites de piégeage induit une élévation de la charge d'espace accumulée. Comme nous l'avons signalé précédemment, cette charge d'espace contribue fortement dans le processus de dégradation du polymère.

V.3. Influence du temps de repos sur la conductivité électrique

Le recouvrement partiel des caractéristiques isolantes des polymères après un certains temps de repos dans un environnement sec serait dû plusieurs raisons dont les principales sont :

- l'instabilité des groupements polaires formés durant le vieillissement notamment pour le PMMA, PS et PP ;
- l'évaporation ou à l'absorption par le silicagel des gouttelettes d'eau (humidité) formées sur la surface du polymère durant le vieillissement. L'absorption des molécules d'eau durant le processus de vieillissement est un phénomène réversible [20]. Elles sont alors désorbées, puis s'évaporent dans l'air environnant ou sont absorbées par le silicagel ;
- l'effet électromécanique. Comme nous l'avons évoqué précédemment, la contrainte électrique induit des déformations mécaniques sur l'échantillon. Parmi les déformations mécaniques il y a la déformation élastique. Cette dernière découle d'un redéploiement des chaînes, c'est à dire d'une action sur les liaisons Van de Waals liant les macromolécules entre elles ou de la modification des angles de valence entre les liaisons covalentes fortes. Tant que les chaînes ne se déplacent pas les une par rapport aux autres, la déformation est réversible ;
- Nous avons évoqué plus haut la charge d'espace résiduelle qui influe sur la valeur de la conductivité électrique juste après le vieillissement. Quelques heures (2 heures) après la mise hors champs du polymère, cette charge d'espace disparaît et son influence sur la conductivité disparaît aussi.

La réversibilité partielle de la conductivité du SAN n'est observée que pour un vieillissement de 6 et 8 heures. Ceci serait dû à la quantité d'humidité formée sur la surface de l'isolant. En effet, nous avons constaté visuellement que la couche d'humidité ne devient importante qu'au-delà de 6 heures de vieillissement.

Le recouvrement de la résistivité volumique est plus important pour le PMMA qui peut récupérer jusqu'à 50 % de sa résistivité volumique initiale. Cette différence peut être expliquée par la différence dans les taux d'absorption en eau des polymères. Ce coefficient est de 0,2 à 2 % pour le PMMA, de 0,25 pour le SAN, de 0,4 à 0,7 pour le PS et de 0,03 pour le PP. Nous constatons bien que le taux d'absorption du PMMA est le plus important, par conséquent la quantité d'eau absorbée sera aussi plus importante [49]. Comme le phénomène d'absorption est réversible, la désorption dans le PMMA est plus importante par rapport aux autres polymères.

V.4. Courant de décharge

La dissymétrie entre les courants de charge et de décharge et l'apparition du courant anormal de décharge indique l'accumulation d'une charge d'espace lors de la polarisation. Cette charge d'espace a pour origine, d'une part les impuretés présentes dans les polymères et d'autre part les nouveaux sites de piégeages créés lors du vieillissement. En effet, le vieillissement entraîne la formation de nouveaux sites de piégeage et modifie l'énergie et la distribution des sites existants. Ces nouveaux pièges sont les différentes dégradations et changements entraînés par le vieillissement. Les micrographies SEM montrent que les surfaces des polymères subissent des dégradations qui sont les cratères et les fissurations (cracking). Une accumulation de charge d'espace dans ces sites de piégeage peut avoir lieu. Cette accumulation de charge lors de la polarisation a certainement un effet sur le sens de l'écoulement des porteurs de charges.

V.5. Comparaison entre les effets du vieillissement électrique et du vieillissement thermique sur la conductivité

La variation de la conductivité dépend de la nature du matériau et du temps et du type de vieillissement. Nous évaluons la variation de la résistivité volumique entraînée par un vieillissement électrique de 8 heures et celle entraînée par un vieillissement de 37 jours pour les quatre polymères. La figure VI.23 et le tableau VI.4 illustrent les résultats.

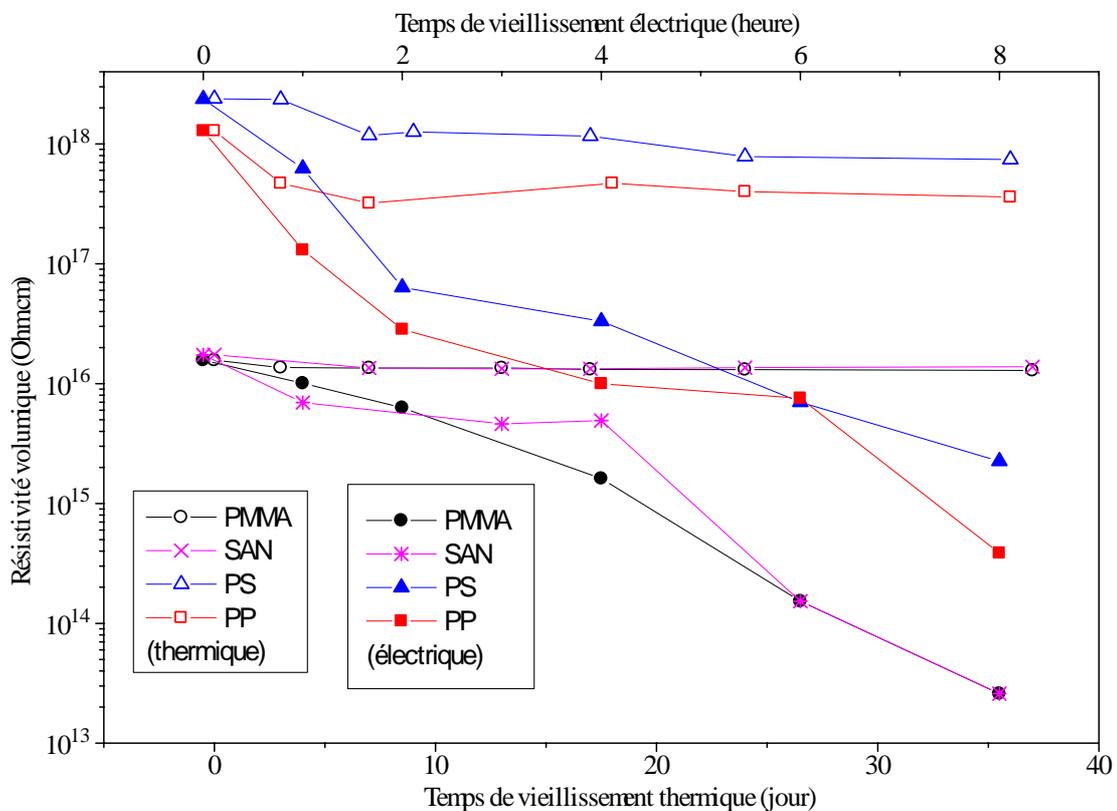


Figure VI.23. Comparaison des effets des vieillissements thermique et électrique sur la conductivité des différents polymères

	Type de vieillissement	PMMA	SAN	PS	PP
$\frac{\rho_0}{\rho_8}$	Electrique	$6 \cdot 10^2$	$6,7 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^3$
$\frac{\rho_0}{\rho_{37}}$	Thermique	1,2	1,26	3,2	3,6

Tableau VI.4. Taux de variation de la résistivité volumique en fonction du type de vieillissement

où ρ_8 est la résistivité après un vieillissement électrique durant 8 heures, ρ_{37} la résistivité après un vieillissement thermique de 37 jours et ρ_0 la résistivité du polymère vierge.

Les résultats montrent bien que l'influence du vieillissement électrique sur la conduction des polymères est beaucoup plus importante que celle du vieillissement thermique. Ceci serait dû à l'importance de la quantité d'eau déposée sur la surface du polymère et adsorbée ainsi qu'à l'accélération des réactions d'oxydation.

CONCLUSION ET PERSPETIVES

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse de doctorat a été réalisé au sein du laboratoire des technologies avancées du génie électrique en collaboration avec le laboratoire de physique et chimie quantique de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. Il a été complètement dédié à l'étude expérimentale du vieillissement thermique et électrique des isolants organiques solides ou polymères. L'intérêt porté à ces derniers résulte des capacités qu'ils offrent pour l'isolation électrique dans les matériels de production et de transport d'énergie électrique. Dans ce but, nous nous sommes d'abord intéressés à la mesure de la conductivité électrique qui représente un bon indicateur de l'état de vieillissement d'un isolant. En effet, l'enregistrement des variations des courants de polarisation et de dépolarisation sur des échantillons (PMMA, SAN, PP et PS) vierges et vieillis sont réalisés et une analyse comparative des différents matériaux est présentée. Le vieillissement sous champ électrique faible a conduit aux résultats suivants :

- Le courant de polarisation ou de charge décroît rapidement juste après l'application de la tension puis continue de décroître lentement jusqu'à la stabilisation. La phase transitoire correspondant au courant d'absorption s'achève au bout de 900 s environ et laisse place à la phase stable correspondant au courant de conduction. Les courants d'absorption obéissent à la loi empirique de Curie-Von Schweideler $i(t) = A(T)t^n$;
- Les courants de décharge ou de dépolarisation sont mesurés après le retrait du champ électrique et le court-circuitage de l'échantillon à travers l'électromètre. Ces courants suivent le sens inverse à celui du courant de polarisation avec une décroissance rapide durant les premières centaines de secondes. Le sens de ces courants peut s'inverser au bout d'un certain temps compris entre 10^2 à 10^3 s pour suivre le sens du courant de charge et présenter un maximum. Nous avons constaté aussi que le courant de dépolarisation n'est pas l'image du courant d'absorption. La dissymétrie entre le courant d'absorption et du courant de dépolarisation et l'apparition du courant anormal de décharge montrent qu'il y a accumulation d'une charge d'espace et que l'origine des courants de dépolarisation n'est pas exclusivement dipolaire. En effet, les analyses FT-IR et EDX montrent que les polymères contiennent plusieurs sortes d'impuretés qui sont des sites potentiels de piégeage et par conséquent former une charge d'espace.

Ensuite, dans un premier temps, nous avons réalisé une étude de l'influence du vieillissement thermique sur la conduction électrique. Nous nous sommes également appuyés sur les enregistrements des variations des courants de charge, de décharge et des résistivités volumiques des polymères. Ces derniers ont montré que :

- Le vieillissement thermique entraîne un accroissement de la conductivité électrique. Cet accroissement est d'autant plus important que le temps de vieillissement est grand notamment pour des temps de vieillissement inférieurs à 17 jours pour le PMMA et le PS et à 7 jours pour le SAN et le PP.
- La dissymétrie entre le courant de charge et le courant de décharge ainsi que l'apparition du courant anormal de décharge sont observés après vieillissement. Le temps

t_r correspondant à l'inversion de polarité du courant de décharge varie aléatoirement avec le temps de vieillissement ;

- Le PMMA, le PP et le PS récupèrent partiellement leurs caractéristiques diélectriques après 24 à 48 heures de repos dans un environnement sec. Par contre, le SAN ne récupère pas ses caractéristiques diélectriques avec le repos. Ceci indique que les transformations entraînées par le vieillissement thermique sur le SAN sont entièrement irréversibles.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence du vieillissement électrique sur les conductivités électriques. Nous avons ainsi établi un comportement qualitativement similaire au vieillissement thermique décrit par :

- La conductivité électrique de ces polymères est accrue après vieillissement. Cet accroissement est d'autant plus important que le temps de vieillissement est grand notamment au-delà de 2 heures de vieillissement;
- Le courant anormal de décharge apparaît pour tous les temps de vieillissement. Le temps d'inversion de polarité t_r varie aléatoirement avec le temps de vieillissement. La dissymétrie entre les courants de charge et de décharge est observée également après vieillissement.
- Le PMMA, le PP et le PS reprennent partiellement leurs caractéristiques diélectriques au bout de 24 à 48 heures de repos dans un environnement sec. Par contre, le SAN ne reprend partiellement ses caractéristiques diélectriques au bout de 24 à 48 heures de repos dans un environnement sec que si le temps de vieillissement est important (6h et 8h) autrement la variation de la conductivité est irréversible.

Sur le plan physico-chimique, les analyses FT-IR, EDX et SEM (MEB) ont montré qu'après vieillissement, les polymères subissent une dégradation. L'analyse FT-IR a mis en évidence la présence de groupements CO_2 et OH et également l'apparition et la disparition de bandes d'énergie associées à des groupements chimiques tels que C-O et C=O caractéristiques de l'oxydation du polymère. Ces réactions chimiques conduisent à la formation de dipôles et de charge d'espace précurseurs de la rupture diélectrique. Par ailleurs, les micrographies SEM ont mis en évidence la formation de fissures (cracking) et de cratères qui peuvent provoquer des variations d'énergie, de volume libre et des différentes autres propriétés. Enfin, l'analyse EDX a révélé la présence d'impuretés (Cl, Si...) qui constituent des sites de piégeage provoquant la mise en place de charge d'espace. Cette dernière serait à l'origine de l'élévation de la conductivité électrique, de la dissymétrie entre les courants de charge et de décharge ainsi que de l'apparition du courant anormal de décharge.

Cette étude est une première étape dans la mise en place de protocoles expérimentaux capables de suivre le vieillissement des polymères sous contraintes thermique et électrique et les perspectives ouvertes par ce travail sont nombreuses. D'une part, des mesures de conductivité en champs alternatifs forts en fonction de la température et de la fréquence complèteraient l'analyse des phénomènes : accumulation de charge, courant anormal, pertes diélectriques. D'autre part, le développement d'un modèle complet descriptif du transport de charge prenant en considération les multiples paramètres externes et internes représenterait une valeur ajoutée à la compréhension du vieillissement des polymères en vue de l'optimisation du fonctionnement et du développement des systèmes électriques.

BIBLIOGRAPHIE

Références bibliographiques

- [01] M.M.Ueki, J.H.Vilckas, L.G.Albiero, M.Zanin
 "DC Electrical Conductivity of Recycled PP and PS From Post Consumer Packaging"
 7th Int. Conf. on Properties and Appl. of Diel. Materials, June 1-5, 2003, pp 771-713.
- [02] M.A. Sussi, G.R. Govinda Raju
 "Electrical conduction current in polytetrafluoroethylene"
 Elect. Insul. and Diel. Phenomena, 1990, Conf. on 28-31 Oct. 1990, pp 196-2001.
- [03] K.C. Kao
 "Electrical conduction and breakdown in Insulating Polymers"
 6th Int. Conf. on Properties and Appl. of Diel. Materials, June 21-26, 2000 China, pp 1-17.
- [04] D.K. Das-Gupta and K. Doughty
 "Environmental Dependence of Dielectric and Electrical Process in Insulating Polymers"
 IEEE Trans. on Elect. Insul. , Vol. 23 N° 1, 1988, pp 47-50.
- [05] P.Pinings, A.Rimeika and V.Lupeikaa
 " DC conduction in polymers under high electric fields. "
 J.Phys. D: Appl. Phys.37 (2004), pp 828-831.
- [06] E.J.Kim and Y.Ohki
 "Ionic behavior of dc conduction in polyetheretherkerone. "
 IEEE Trans. on Diel. and Elect. Insul. Vol.2 N°1, Feb.1995, pp 74-81.
- [07] B.Hadri, P.R.Mamy, J.Martinez and M.Mostefa
 "Electrical conduction in semicristalline polyethylene terephthalate in high electric field"
 Solid State Communication (Elsevier) 139(2006)35-39.
- [08] B.Montaigne
 "Analyse structurelle des polymères par couplage CG/SM"
 Technique de l'ingénieur A 3273.
- [09] J.P. Mercier, E. Maréchal
 "Chimie des polymères : synthèse, réaction, dégradation"
 Ed. Presse Polytechniques et universitaires Romandes. Ed.1999.
- [10] M.C.Lança and al
 "Comparative study if dielectric relaxation spectra of electrically and thermaly aged low density polythylene"
 2003 Annual Report Conf. on Elect. Insul. and Dielectric Phenomena, pp 161-164.
- [11] J.Verdu, N.Burlion, Y.Brechet, Y.Mouton et G.Pijaudier-Cabot
 "Vieillissement et durabilité des matériaux"
 Série Arago 28 Ed. Tec et doc Juin 2003.
- [12] H.Sarma
 "Accelerated Aging of TRXLPE Insulated Cables Using Water Filled Tanks"
 Transmission and Distribution Conf. IEEE 1999 Vol.1, pp 40-45.
- [13] R.Fournié
 "Les isolants en électrotechnique- Concepts et théories"
 Ed Eyrolles 1986.
- [14] G. Yianakopoulos, J. Vanderschueren and J. Niezette
 "Influence of Physical Aging Processes on Electrical Properties of Polymers"
 IEEE Trans. on Diel. and Elect. Insul. Vol. 25, Issue 4 August 1990, pp 197-201.
- [15] E.R.Neagu and J.N.Marar-Mendes
 "Anomalous isothermal charging and discharging currents in polytetrafluoroethylene"
 Applied Physics Letters Vol. 80, N° 22, 3 June 2002, pp 4208-4210.

- [16] Y.Maruta and N.Koizumi
"Anomalous Discharge Current in Copolymers of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene"
IEEE Trans. on Elect. Insul. Vol. 24, N° 3, June 1989, pp 442-455.
- [17] K. Lakshminarayana, Y. Dasararhuhu, V.V.R. Narasimha Rao
"Charging and discharging currents in poly (vinyl pyrrolidone) polymer thin films"
Elsevier, Materials Chemistry and Physics 42 (1995) 206-209.
- [18] A.Mittal, V.Jain and J.Mittal
"Transient charging and discharging currents studies on unstretched and stretched polypropylene films"
Journal of Materials Science Letters 20, 2001, pp 681-685.
- [19] B. Sanden and E. Ildstad
"DC Conduction Current and Voltage Endurance of Polypropylene Film"
6th Conf. on Cond. and Breakd. in Solid Diel. 22-25, June 98 (IEEE), pp 304-307.
- [20] M.A. Sussi, G.R.Govinda Raju
"Charging and discharging currents in composite polyamide dielectrics".
Elect. Insul. and Diel. Phenomena., Conf. on 18-21 Oct. 1992, pp.118-123.
- [21] D.Y.Yi, S.Hwangbo and M.K.Han
"Electrical conduction characteristics of VLDPE and LLDPE degraded by the voltage-thermal stress. "
5th Int. conf. on conduction and breakdown in solid diel.,1995, pp 462-466.
- [22] T. Mizutani, M.Ieda and I.B.Jordan
"Anomalous Transient Currents in High-Density Polyethylene around 50-70°C"
Japanese Journal of Applied Physics Vol.18, N°1, January,1979, pp.65-70.
- [23] T.Yamada, T. Mizutani and M.Ieda
"Anomalous Discharging Current Peak in Unstretched α -Form Polyvinlidene Fluoride. "
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.23 N° 6, June 1984 pp. 738-740.
- [24] C. Lorent
" Diélectriques solides et charges d'espace"
Technique de l'ingénieur D 2305, 2006.
- [25] N.Vandercasteele
"Etude du rôle des espèces constitutives d'un plasma pour la fonctionnalisation de surfaces polymériques".
Thèse de doctorat université libre de Bruxelles (UBL) 2008.
- [26] P.Robert
"Matériaux de l'électrotechnique Volume II"
Ed. Presses Polytechniques Romandes.
- [27] B.Du and Y.Gao
"Dynamic behavior of surface charge on gamma-ray irradiated polybutylene"
Polymer Degradation and Stability 94 (2009) pp 139-143.
- [28] S. Kalachnikov
"Electricité"
Edition de Moscou1980.
- [29] J.P.Mercier, W.Kurz, D.Zambelli
" Introduction à la science des matériaux"
Ed. Presse Polytechniques et universitaires Romandes. Ed.2002.
- [30] S.Le Roy
"Modélisation numérique des phénomènes de transport électrique dans un isolant polyéthylène sous contrainte électrique".
Thèse de doctorat UPS Toulouse 2004.

- [31] C.Dutriez
"Corrélations entre les propriétés diélectriques et mécaniques des polymères; influence de la température".
Thèse de doctorat UPS Toulouse 2004.
- [32] M.F. Ashby et D.R.H.Jones
"Matériaux. 2. Microstructure et mise en œuvre"
Ed. Dunod 2003.
- [33] B. Chalmers
"Structure et propriétés des solides"
Ed. Masson
- [34] N.Lahoud
"Modélisation du vieillissement des isolants organiques sous contrainte électrique : Application à la fiabilité des matériaux ".
Thèse de doctorat UPS Toulouse 2009.
- [35] J.Verdu
"Analyse physico-chimique des polymères".
Techniques de l'ingénieur PE 3 760.
- [36] N.Guarrotxena and J.L.Millan
"Molecular microstructure dependence of space charges in polymers. Coupling of thermal step and thermally stimulated discharge current methods in PVC after stretching at around 90 °C"
Polymer Vol. 38 N° 16, pp. 4253-4259, 1997 (Elsevier).
- [37] B. Yavorski et A. Detlaf
"Aide mémoire de physique"
Edition Moscou, 1980.
- [38] G.Tardieu
"Apport des mesures de luminescence à la compréhension du piégeage et du transport dans les isolants synthétiques".
Thèse de doctorat UPS Toulouse 2003.
- [39] J.Verdu
"Vieillissement des plastiques"
Edition Afnor technique 1984.
- [40] A.Basch, S.Gross, N.R.Choudhury and U.Schubert
"Inorganic-Organic Hybrid Polymers by Polymerization of Methacrylate substituted Oxotantalum Clusters with Methylmethacrylate : Thermomechanical and morphological properties".
Arc special research centre for particle and material interfaces, University of South Australia.
- [41] A.Anton
"Matériaux isolants solides – caractéristiques électriques-"
Techniques de l'ingénieur D 2 315.
- [42] P. Heim , O.de Linarès et L.Hym
"Polystyrène et copolymères de styrène".
Techniques de l'ingénieur AM 3 340.
- [43] A.Demogeot
"Polystyrène"
Techniques de l'ingénieur J 6 551.
- [44] J.P.Arlie
"Les thermoplastiques de grand tonnage – caractéristiques techniques et économiques-"
Edition Technip.

- [45] M.A.Handala, O. Lamrous
"Surface degradation of styrene acrylonitrile exposed to corona discharge"
European Transactions on Electrical Power Volume 18, Issue 5, 2008, pp 494-505.
- [46] G.Dennler
"Dépôts PECVD de composes de silicium sur polymères: étude de la première phase des dépôts".
Thèse PhD Ecole polytechnique de Montréal 2002.
- [47] M.Nagao , M. Kosaki and Y. Hase
"High Field Conduction and Space Charge Formation in Polypropylene Film"
Properties and Appl. of Diel. Materials, Conf. on 1-5, June 2003 (IEEE), pp 448-453.
- [48] A. Joumha, J.P.Reboul and G.Terzulli
"Electrode Material Effect on TSDC and I-V Characteristics of Polypropylene Films"
Electrets , 8th I.S.E, 7-9, September 1994, pp 517-522.
- [49] V.Albrecht, A.Janke, E.Németh, S.Spange, G.Schubert and F.Simon
"Some aspects of the polymers electrostatic charging effects."
Journal of Electrostatics 67 (2009) pp7-11.
- [50] M.Zamam and A.H.Bhuiyan
"Direct current electrical conduction mechanism in plasma polymerized thin films of tetraethylorthosilicate"
Thin Solid Films (Elsevier) 517(2009) 5431-5434.
- [51] J.J.O'Dwyer
"The theory of electrical conduction and breakdown in solids dielectrics"
Clarendon Press, Oxford (1973).
- [52] L.L. Alston
"High Voltage Technology "
Oxford University Press (1968).
- [53] D.K. Das-Gupta
"Conduction Mechanism and High-Field Effects in Synthetic Insulating Polymers"
IEEE Trans. on Diel. and Elec. Insul. Vol.4 N°2, April 1997, pp 149-156.
- [54] Y.Segui
"Courants de conduction"
Technique de l'ingénieur, D2301, 2000.
- [55] E.R. Neagu, R.M. Neagu
"Analysis of electrical conduction mechanisms in polyethylene terephthalate"
Elsevier- Material Letters 34(1998) 364-371.
- [56] R.Fournié et R.Coelho
"Diélectriques : Bases théoriques".
Techniques de l'ingénieur D 2 300.
- [57] S.Zelmat
"Etude des propriétés électriques d'un matériau polyimide à haute température : Application à la passivation des composants de puissance en carbone de silicium. "
Thèse de doctorat UPS Toulouse 2006.
- [58] D.K.Das Gupta and K.Joyner
"On the nature of absorption currents in polyethylene terephthalate (PET)"
J.Phys. D: App. Phys., Vol.9, 1976, pp 829-840.
- [59] S.Diaham
"Etude du comportement sous haute température de matériaux polyimides en vue de la passivation de composants de puissance à semi-conducteur grand gap".
Thèse de doctorat UPS Toulouse 2007.

- [60] G.G.Raju
"Dielectrics in Electrical Fields".
Ed. Marcel Dekker 2003 USA.
- [61] Z.Leo Wu and G.R.Govinda Raju
"Electrical Conduction in Fluoropolymer Films"
IEEE Trans. on Elect. Insul. Vol.2 N° 3, June 1995, pp 475-482.
- [62] A.K. Jonscher
" The universal dielectric response: Part III"
IEEE Electrical Insulation Magazine July-August 1990, Vol.6 N° 4, pp 19-24
- [63] A.K. Jonscher
"The universal dielectric response and physical significance"
IEEE Trans. on Electrical Insulating Vol.27 N° 3, June 1992, pp 404-422
- [64] M. Moudoud, M. Megherbi, M. Mekious, O. Lamrous
"Thermal aging effect on charging and Discharging Currents in Polymers under DC Stress".
IEEE Int. Sym. on Elect. Insul., Vancouver , Issue , 8-11 June 2008, 506 – 509.
- [65] E.R. Neagu, J.N.Marat-Mendes, R.M. Neagu and D.K.Das-Gupta
"Nonisothermal and isothermal discharging currents in polyethylene terephthalate at elevated temperatures"
Journal of Applied Physics Vol. 85 N° 4, February 1999, pp 2330-2336.
- [66] J.M.Keller , R.S.Baghel, R.Singh and S.C.Datt
"Short –Circuit Thermally Stimulated Current in Polystyrene- Poly Methyl Methacrylate Blends"
6th Int.Sym. on Electrets (I.S.E.) , 1988, pp 303-307.
- [67] E.R.Neagu and R.M.Neagu
"On the nature of the origin of the isothermal and non-isothermal current released from dielectric materials".
Thin Solid Films 384 (2001) 15-22.
- [68] H.J.Wintle
"Reversals in Electrical Current and other Anomalies in Insulating Polymers"
IEEE trans. on Elect. Insul. Vol. E.I-21, N° 5, Oct. 1986, pp 747-762.
- [69] M.Saidi
"Etude des phénomènes de conduction dans les polymères sous l'effet du champ électrique, de la température et de la pression hydrostatique".
Thèse de doctorat d'état USTHB 1996.
- [70] R.Coelho et B.Aladenize
"Les diélectriques: propriétés diélectriques des matériaux isolants"
Ed. Hermès 1993.
- [71] D.H.Nguen
"Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique". Thèse de doctorat Grenoble 1, 2005.
- [72] O.Gallot-Lavallee
"Etude de la charge d'espace et des phénomènes luminescents comme précurseurs du vieillissement électrique d'une résine époxy utilisée dans l'isolation haute tension".
Thèse de doctorat UPS Toulouse 2004.
- [73] P.R.Mamy
"Etude de la réponse mécanique des isolants organiques solides au cours de l'application d'un champ électrique: cas du PET semi-cristallin".
Thèse de doctorat UPS Toulouse 2004.

- [74] J.R.Hanscomb and Y.Kaahwa
"High-temperature electrical conduction in polyethylene-terephthalate:II. Analysis"
J.Phys. D:Appl.Phys., Vol.12,1979, 587-599.
- [75] F.Boufayed
"Simulation de transport électrique dans le PE pour câble d'énergie par modèle de conduction bipolaire avec distribution exponentielle de pièges".
Thèse de doctorat UPS Toulouse 2006.
- [76] A. Rakowska and K.Hajdrowski
"Influence of different test conditions on volume resistivity of polymeric insulated cables and polyethylene samples. "
Diel. Mat., Meas. and Appl. Conference publication, N° 473, IEE 2000, pp 281-284.
- [77] S.Degallaix et B.Ilschner
"Caractérisation expérimentale des matériaux I : Propriétés physiques, thermiques et mécaniques".
Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes 2007.
- [78] R.Giasson
" Cours de chimie organique (CHM1312) partie 2: spectroscopie infrarouge "
Université de Montreal (<http://www.chimie.umontreal.ca>).
- [79] H. Paqueton et J. Ruste
"Microscopie électronique à balayage- Principe et équipement "
Technique de l'ingénieur P865v2
- [80] E.R.Neagu and J.N.Marat-Mendes
"Anomalous Transient Currents in Low-Density Polyethylene"
Jpn. J. Appli. Phys. Vol. 40(2001), pp 810-812.
- [81] J.M.Keller, S.C.Datt, R.Singh, V.Jain and G.Verma
"Transient currents in discharge mode in ethyl-cellulose: polymethyl methacrylate compound"
7th Int. Sym. on Electrets, 25-27 Sept. 1991, pp 177-182.
- [82] G.R.Govinda Raju
"Conduction and Thermally Stimulated Discharge Currents in Aramid Paper"
IEEE trans. on elect. Insul. Vol.27 N° 1, Feb.1992 pp 162-172.
- [83] K. Mazur
"Dielectric absorption, current-voltage characteristics and charge decays in PMMA/BaTiO₃ composites"
IEEE 5th Int. Conf. on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics 1995, pp 98-102.
- [84] D. Malec, R. Essolbi, Hoang The-Giam, Bui-Ai and B. Garros
"Space Charge and Anomalous Discharge Current in Cross Linked Polyethylene"
IEEE Trans. on Diel. and Electr. Insulation Vol. 3 N° 1, Feb. 1996, pp 64-69.
- [85] J.M.Keller, R.K.Dubey, K.Das and S.C.Datt
"Anomalous currents in PMMA/PS double layer films. "
Int. Sym. on Elect. Insul. Mater., 19-22, Nov, 2001, pp 160-163.
- [86] K. Kamisako, H. Sasabe and K. Shinohara
"Electrical conduction in polymers".
New York : Elsevier 1979 pp 382-386.
- [87] E.R.Neagu and R.M.Neagu
"Reseaches concerning the polarity of the current released from dielectric materials"
Anaele Stiinficace ale universitat Tii (A.L.I. cuza) Din Iasi TXLIII-XLIV, Sib fasc 2, 97/98 PP 39-51.

- [88] D. Liu and K.C. Kao
"Charging and Discharging Currents and Photocurrent Transient in Polypropylene With the Presence of Gas Gap Between The Specimen and The Electrodes"
Int. Sym. on Elect. Insu. Conf. Record of the IEEE , Boston, June 5-8, 1988, pp 306-309.
- [89] E.R.Neagu and J.N.Marat-Mendes
"Anomalous Current in Highly Insulating Materials."
11th Int. Sym. on Electrets, 2002, pp 114-117.
- [90] I.Kitani and K.Arii
"Effect of Prestressing on the ns range Electrical Breakdown in Polymeric insulating Films". Japanese Journal of Applied Physics Vol. 22, N° 5, May, 1983, pp 857-862.
- [91] B. Hu, L. Zhong, S. Ma, P. Wang and C. Xu
"Study on Dielectric Behaviors of PMMA during Thermal Aging"
IEEE 8th Int. Conf. on Properties and appl. of diel. materials, June 2006, pp 767-769.
- [92] F.Namouchi, H.Smaoui, N.Fourati, C.Zerrouki, H.Gurmazi and J.J.bonnet
"Investigation on electrical properties of thermally aged PMMA by combined use of FTIR and impedance spectroscopies. "
Journal of alloys and compounds (Elsevier) Vol.469, issues 1- 2,197-202 (Feb.2009).
- [93] S.Ramesh, K.H.Leen, K.Kumutha, A.K.Arof
"FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes"
Spectrochimica Acta Part A 66 (2007) 1237-1242 (elsevier).
- [94] A.Balamurugan, S.Kannan, V.Selvaraj and S.Rajeswari
"Development and Spectral Characterization of Poly(MethylMethacrylate)/Hydroxyapatite Composite for Biomedical Applications"
Trends Biomater. Artif. Organs, Vol.18(1), pp 41-47 (2004).
- [95] J.Li, M.Prusty, H.Goossens, M.Van Duin and G.de Wit
"Infrared monitoring of modification of styrene acrylonitrile copolymers with oxazoline and its interfacial reaction with acid-containing polymers"
Macromol.Sym. 2005, 230 Inter Science, pp 59-66.
- [96] R.Sundararjan, A.Mohammed, N.Chaopanit, T.Krcher and Z.Liu
"In-Service Aging and Degradation of 345 kV EPDM Transmission Line Insulation in a Coastal Environmental"
IEEE Trans. on Diel. and Elec. Insul. Vol. 11 N° 2, Avril 2004, pp 348-361.
- [97] J.L. Gardette
" Caractérisation des polymères par spectrométrie optique"
Technique de l'ingénieur PE 3 762.
- [98] Alexander Schmitz
"Measuring the distribution of oxidative damages (OH-groups) by method of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) attenuated total reflection (ATR) in thin polypropylene films"
Conf. Record of the 2000 IEEE Int. Sym. on Electr. Insul. USA, April 2-5, 2000 pp 36-39
- [99] Y.Xu, Y. He, F. Zeng, R. Zhang
"Aging in EPDM user for Outdoor Insulation"
IEEE Trans. on Diel. and Elec. Insul. Vol. 6 N° 1, Feb. 1999, pp 60-65.
- [100] A.-Y.Leon-Bermudez and R.Salazar
"Synthesis and characterization of the polystyrene-asphalthene graft copolymer by FT-IR spectroscopy"
Ciencia, Tecnologia y future (CT&F) Vol.3 N° 4 Dic 2008, PP 157-167

- [101] J.U.Park, S.Chao, K.S.Cho, K.Ahn, S.J.Lee and S.J.Lee.
"Effective in-situ preparation characteristics of polystyrene-grafted carbon nanotube composites"
Korean- Australia Rheology Journal Vol. 17, N° 2, June 2005, pp 41-45.
- [102] L.E.Watik , P.Antonetti, Y.Claire, H.Zineddine, J.Kouloustian, C.Rossi et A.perichaud
" Etude de la dégradation thermique du polystyrène choc ignifuge"
Journal of Thermal Analysis, Vol. 53 (1998) 297-308.
- [103] J.C.Dubois
"Les polymères organiques utilisables à températures élevées : applications, durabilité, environnement"
Ed. Technip 1983.
- [104] M. Fu, G.Chen, L.A. Dissado and J.C. Fothergill
"Influence of Thermal Treatment and Residues on Space Charge Accumulation in XLPE for DC Power Cable Application"
IEEE Trans. on Dielect. and Elect. Insul. N°1, February 2007, pp 53-64.
- [105] L.Dissado, G.Mazzanti, G.C.Mantanari
"The Incorporation of Space Charge Degradation in the Life Model for Electrical Insulating Materials"
IEEE trans. on Dielect. and Elect. Insul. Vol. 2, N° 6, Dec.1995, pp 1147-1158.
- [106] N.A. Hazeg
"Contribution à l'étude des phénomènes de relaxation et de vieillissement dans les polymères amorphes "
Thèse de doctorat I.N.P de Lorraine 2006.
- [107] J.Kaloustain, P.Antoneti, A. Berrada, Y.Claire et A.perichaud
" Comportement thermique du polypropylène au cours du vieillissement"
Journal of Thermal Analysis, Vol. 52 (1998) 327-340.
- [108] J.Verdu
" Vieillissement chimique : modélisation cinétique"
Technique de l'ingénieur, A 3153.
- [109] A.Gadoum, B.Gosse and J.P.Gosse
"AC Aging of Impregnated Polypropylene Films : Effect of Oxygen"
11th Int. Conf., Cond. and Break. in Dielect. Liquids (ICDL'93) 19-23 July 93, pp 461-466
- [110] Y. Xiong, S.M.Rowland, J.Robertson and R.J. Day
"Surface Analysis of Asymmetrically Aged 400 kV Silicone Rubber Composite Insulators"
IEEE Trans. on Dielect. and Elec. Insul. Vol. 15 N° 3, June 2008, pp 763-770
- [111] V. Rajini and K. Udaya Kumar
"Discrimination of surface tracking patterns of gamma irradiated polymers using fractals"
Bull. Mater. Sci. Vol. 29, N° 3, June 2006, pp 265-270
- [112] W.L.Oliani, D.F.Parra, L.F.C.P.Lima and A.B.Lugao
"Effects of thermal ageing on HMS-PP crystallinity"
Int. Nuclear Atlantic Conference- INAC 2009, sept. 27 – Oct. 2, Brazil.
- [113] J.R.White
"Polymer ageing : physics, chemistry or engineering? Time to reflect".
C.R. Chimie 9 (2006) 1396-1408 (Elsevier)
- [114] T. Zhareescu, L. Caramitu and F. Eliescu
"Influence of thermal ageing on electrical properties of ethylene-propylene elastomers "
Journal of Materials Science letters 15 (1996) 871-873.

- [115] J.Martinez-Vega
"Matériaux diélectriques pour le génie électrique 1 : propriétés, vieillissement et modélisation"
Ed. Lavoisier 2007.
- [116] N. Vella, A. Joumha , A. Toureille
"Influence of Residual Mechanical Constraint on the Polarization in PMMA"
Elect. Insul. and Diel. Phenomena, 1995. Annual Report, Conf. On 22-25 Oct. 1995, pp.516-519.
- [117] L. Boudou and J. Guastavino
"Influence of temperature treatment on the electrical properties of low-density polyethylene"
J. Phys. D: Appl. Phys. 33 N° 21 , 7 Nov. 2000, pp 129-131.
- [118] D.Y.Yi, S.I.Jeon, S.Hwangbo and M.Kk.Han
"Effet of thermal and electrical ageing on the structure and electrical properties of linear polyethylene"
4 th Int. Conf. on Properties and Appl. of Diel. Materials, June 3-8, 1994, pp 800- 803.
- [119] J.Verdu
" Action de l'eau sur les plastiques"
Technique de l'ingénieur, A 3165.
- [120] Y.Cisses
"Modélisation bidimensionnelle d'une décharge à barrière diélectrique: Mise en évidence de l'importance des phénomènes aux électrodes"
Thèse de doctorat, UPS Toulouse 2004.
- [121] D.K. Das-Gupta
"Polarization Phenomena in Synthetic Polymeric Insulators"
Conduction and Breakdown in Solids Dielectricals, Conf. on 22-25 june 1992, pp 1-5.
- [122] J.M.Reboul, F.Mady and M.Rouff
"A new technique for a complete study of space charge. "
7th Int.Conf. on Properties and Appli. of Diel. Materials, june1-5,2003 Nagoa, pp 514-517
- [123] C.Guillermin
"Vieillissement électrique et thermique d'un composite résine époxy-silice : étude de la charge d'espace et de la conduction "
Thèse de doctorat université Joseph Fournier Grenoble I, 2004.
- [124] V.A.Zakrevskii, N.T.Sudar, A.Zaopo and Y.A.Dubitsky
"Mechanism of electrical degradation and breakdown of insulating polymers"
Journal of applied Physics Vol.93, N° 4, Feb.2003, pp 2135-2139.
- [125] K.Theodosiou, I.Vitellas, I.Gialas and D.P.Agoris
"Polymer films degradation and breakdown in High Voltage AC fields".
Journal of Electrical Engineering (JEE), Vol.55 N° 9-10, 2004, pp 225-231.
- [126] J.P.Jones, J.P.Liewellyn and T.J.Lewis
"The contribution of field-induced morphological change to the electrical aging and breakdown of polyethylene"
IEEE Trans. on Electrical Insulating Vol.12 N° 5, Oct.2005, pp 951-966.
- [127] A.E.Davies and D.A.Hodgson
"Electrical ageing effects in polyethylene. "
5th Int. Con. Diel. Mat., Meas. and Appl. 27-30 June 1988, pp 254-257.

Abstract

An experimental investigation of electrical conduction of polymers under low dc field was presented. The results were obtained using charging and discharging currents and volume resistivity. As know, the charging current decays rapidly just after applying a dc voltage then reached a steady-state current after about 900 s

Anomalous discharging current which flows in the direction of the charging currents is observed indicates formation of space charge during charging time.

The effects of thermal and electrical ageing on the charging and discharging current are also investigated. The results show that the ageing involves an increase in the conduction current. This increase is weakly dependent on time ageing for the thermal ageing while it is strongly dependent for the electrical ageing above 2 hours.

Under dry environmental the aged sample recovers partially its original dielectric characteristics after some rest time.

The results are interpreted in terms of chemical modifications due to aging. Fourier Transformer Infrared Spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) analysis are used.

Keywords: electrical conduction, charging current, discharging current, insulating polymers, ageing.

Résumé

Une investigation expérimentale de la conduction électrique des polymères isolants sous champs électriques continus faibles est présentée. Les courants de polarisation chutent brusquement juste après l'application de la tension puis décroissent lentement jusqu'à atteindre le courant de conduction aux alentours de 900 s.

Des courants anormaux de décharge suivant le sens du courant de charge peuvent apparaître entre 10^2 et 10^3 s indiquant la présence d'une accumulation de charge d'espace.

L'effet des vieillissements thermique et électrique sur la conductivité électrique est aussi traité dans cette étude. Les résultats montrent que le vieillissement entraîne une élévation de la conductivité électrique. L'effet du temps de vieillissement est peu significatif sur l'élévation de la conductivité pour le vieillissement thermique comparativement au cas du vieillissement électrique au-delà de 2 heures.

Les polymères reprennent partiellement leurs caractéristiques diélectriques après 24 à 48 heures de repos dans un environnement sec.

Les résultats sont interprétés en terme de modifications chimiques dues au vieillissement. Les analyses FT-IR, EDX et SEM sont utilisés.

Mots clés : conduction électrique, courant de charge, courant de décharge, polymères isolants, vieillissement.