

70201  
1974/DI

1974. 2  
(043)DI

n° d'ordre : A.O.9766 CNRS

T H E S E  
présentée

BIBLIOTHÈQUE  
GROUPE DE LABORATOIRES  
DU  
CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
DE GRENOBLE

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

et

A L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

pour obtenir

Le titre d'ingénieur-docteur

par

R. I S N A R D

ETUDES DIELECTRIQUES DE QUELQUES POLYOLEFINES ENTRE 4 K ET 300 K

Soutenue le 11 avril 1974 devant la Commission d'examen

MM. LACAZE

Président

PAUTHENET

VALLET

GILCHRIST

ODIN

Examineurs



Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur Les Très Basses Températures grâce à l'agrément de Monsieur le Professeur LACAZE, son Directeur, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury. Je lui en suis très reconnaissant.

Monsieur le Professeur PAUTHENET, Directeur de l'E.N.S.E.G.P., a toujours manifesté un intérêt bienveillant à mes études, et a accepté de faire partie du jury. Je lui exprime toute ma gratitude.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur G. VALLET, Professeur à l'Université Claude Bernard de LYON, qui a bien voulu participer à ce jury ainsi qu'aux chercheurs de son laboratoire pour leur aide indispensable dans la préparation et la caractérisation des échantillons.

Que MM. J. GILCHRIST et J. ODIN soient remerciés pour tous les conseils qu'ils m'ont prodigués au cours de ce travail.

Enfin, je voudrais remercier tous les chercheurs et techniciens du C.R.T.B.T. et du Laboratoire d'Electrotechnique, dont les compétences ont été primordiales tout au long de cette étude, ainsi que Mesdames JULLIEN, MAZET et TREVISSON qui m'ont grandement facilité la réalisation matérielle de ce mémoire.



|                   | page N° |
|-------------------|---------|
| INTRODUCTION..... | I       |

## 1ère PARTIE

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1-1- <u>Constante diélectrique statique</u> .....                                            | 5  |
| 1-1-1- Molécules non polaires.....                                                           | 6  |
| 1-1-2- Molécules polaires.....                                                               | 6  |
| 1-1-3- Calcul de la constante diélectrique<br>statique dans le cas général 5 (FRÖHLICH)..... | 9  |
| 1-1-4- Application de la formule de FRÖHLICH aux<br>macromolécules.....                      | 11 |
| 1-2- <u>Constante diélectrique en régime sinusoïdal</u> .....                                | 12 |
| 1-2-1- Relation temps-fréquence.....                                                         | 13 |
| 1-2-2- Temps de relaxation.....                                                              | 15 |
| 1-2-2-1- Temps unique de relaxation.....                                                     | 15 |
| 1-2-2-2- Distribution de temps de relaxa-<br>tion.....                                       | 17 |
| 1-3- <u>Morphologie des polymères</u> .....                                                  | 21 |
| 1-3-1- Polymères amorphes.....                                                               | 21 |
| 1-3-2- Polymères semi-cristallins.....                                                       | 22 |
| 1-4- <u>Relaxations des chaînes de polymères</u> .....                                       | 28 |
| 1-4-1- Relaxations dans la phase amorphe.....                                                | 28 |
| 1-4-1-1- Relaxation primaire $\beta$ .....                                                   | 29 |
| 1-4-1-2- Relaxation secondaire $\gamma_a$ .....                                              | 33 |
| 1-4-2- Relaxations dans la phase cristalline....                                             | 36 |
| 1-4-2-1- Relaxations hautes températures<br>( $\alpha$ ).....                                | 36 |
| 1-4-2-2- Relaxation $\gamma_c$ .....                                                         | 38 |



## 2<sup>ème</sup> PARTIE - MONTAGE EXPERIMENTAL -

|                                              |    |
|----------------------------------------------|----|
| 2-1- <u>Cellule d'essai</u> .....            | 42 |
| 2-1-1- Condensateur de mesure.....           | 42 |
| 2-1-2- Serrage des électrodes.....           | 43 |
| 2-1-3- Régulation en température.....        | 46 |
| 2-1-4- Mesure des températures.....          | 48 |
| 2-2- <u>Ensemble cryogénique</u> .....       | 50 |
| 2-3- <u>Pont de capacité</u> .....           | 53 |
| 2-4- <u>Précision des mesures</u> .....      | 56 |
| 2-4-1- Schéma équivalent de la cellule.....  | 56 |
| 2-4-2- Influence des capacités de fuite..... | 58 |
| 2-4-3- Autres causes d'erreurs.....          | 64 |

## 3<sup>ème</sup> PARTIE - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

|                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------|-----|
| 3-1- <u>Caractérisation des échantillons</u> .....                  | 69  |
| 3-1-1- Origine des moments dipolaires.....                          | 69  |
| 3-1-2- Etude infrarouge des échantillons...                         | 71  |
| 3-1-2-1- Polyéthylène.....                                          | 72  |
| 3-1-2-2- Polypropylène.....                                         | 73  |
| 3-2- <u>Analyse des courbes en fonction de la température</u> ..... | 79  |
| 3.3. <u>Présentation des résultats</u> .....                        | 82  |
| 3-3-1- Introduction.....                                            | 82  |
| 3-3-2- Influence de l'histoire thermique..                          | 883 |
| 3-3-3- Résultats sur le polyéthylène.....                           | 88  |
| 3-3-3-1- Relaxation B.....                                          | 94  |
| - Influence du taux d'oxydation....                                 | 97  |
| - Influence du nombre de ramification.....                          | 98  |
| - Influence d'un recuit.....                                        | 98  |

|                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3-3-3-2- Relaxation $\gamma$ .....                                                 | 104 |
| - Influence de l'oxydation.....                                                    | 105 |
| - Influence du nombre de ramifications..                                           | 106 |
| - Influence d'un recuit.....                                                       | 106 |
| 3-3-4- Résultats sur les autres polyoléfines...                                    | 110 |
| 3-3-4-1- Polypropylène.....                                                        | 110 |
| 3-3-4-2- Polypentène.....                                                          | 113 |
| 3-4-3-3- Polyhexène.....                                                           | 113 |
| 3-4- <u>Comparaison des résultats sur les polyoléfines.</u>                        | 120 |
| 3-4-1- Relaxation $\beta$ .....                                                    | 120 |
| 3-4-2- Relaxation $\gamma$ .....                                                   | 120 |
| 3-5- <u>Relaxation à très basses températures.....</u>                             | 123 |
| 3-5-1- Caractéristiques générales des relaxa-<br>tions $\delta$ , $\epsilon$ ..... | 123 |
| 3-5-2- Résultats obtenus sur les polyoléfines..<br>(diélectriques).....            | 126 |
| CONCLUSION.....                                                                    | 136 |



## INTRODUCTION

---

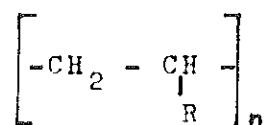
Le développement des techniques cryogéniques, ainsi que les progrès réalisés dans le domaine de la supraconductivité, permettent d'espérer un essor de l'électrotechnique cryogénique dans les prochaines années ; plusieurs prototypes d'alternateurs supraconducteurs existent déjà à travers le monde. Le choix entre l'électrotechnique classique et l'électrotechnique cryogénique, en dehors des problèmes de technologie nouvelle que cela pose, demeure avant tout une question de rentabilité. Les études entreprises dans ce domaine semblent indiquer que la solution cryogénique devient avantageuse pour les très grandes puissances (supérieures à 1000 Mw). Il apparaît donc au vu des puissances actuellement envisagées, que la cryoélectrotechnique est une solution séduisante pour l'avenir.

Dans cette optique, il devient nécessaire de développer les connaissances actuelles des matériaux entrant dans cette technologie et plus particulièrement les isolants, constitués pour la plupart de matières plastiques telles que polyéthylène, mylar, kapton... Ces études doivent porter particulièrement sur les tenues mécaniques et diélectriques (pertes, tensions de claquage, vieillissement...).

Le présent mémoire est consacré aux études diélectriques de quelques polymères pouvant être employés en isolation électrique. Les études antérieures entreprises dans ce domaine montrent que l'on ne peut pas se limiter à dresser un simple catalogue de propriétés diélectriques en fonction de la température pour différents matériaux. Aussi nous avons



tenté de voir le problème sous un angle plus fondamental, en nous limitant à l'étude d'une seule série de polymère : les polyoléfines de formule générale



où R est un des radicaux alcoyles suivants :

- CH<sub>3</sub> (polypropylène)
- CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> (polybutène)
- CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> (polypentène)
- CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> (polyhexène)
- et différents polyéthylènes (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.

Nous avons essayé de mettre en évidence sur cette série les différents paramètres influençant les pertes diélectriques, en nous attachant à la caractérisation des produits de départ.

Des mesures diélectriques seules ne permettent pas de conclure et il est évident qu'une telle étude dans le but de mieux comprendre le comportement des polymères, ne peut se réaliser qu'en concentrant un nombre important de techniques sur ces échantillons. Aussi, nous avons entrepris une collaboration avec l'équipe de Monsieur PINERI du laboratoire de Ph. S. du C.E.N.G. qui s'occupe de mesures mécaniques, et le laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lyon pour la fourniture et la caractérisation des produits de départ : parallèlement des mesures de chaleur spécifique ont été réalisées au C.R.T.B.T. par Monsieur BOURDARIAT. C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail que nous présentons ici.

A haute température, les pertes diélectriques sont conditionnées par les pertes dues à la conduction ionique et aux relaxations dipolaires qui se produisent dans l'isolant. par contre à basse température le premier terme perd de son importance et l'on est amené à étudier presque exclusivement le second. Les relaxations des dipôles fixés rigide<sup>ment</sup> à la chaîne de la macromolécule dépendent fortement des mouvements de cette dernière, et il y a une grande corrélation

entre les propriétés électriques et viscoélastiques.

La première partie de ce mémoire débutera par une présentation de la théorie de la relaxation diélectrique, suivie de considérations sur les mouvements des chaînes et de leurs conséquences sur les propriétés diélectriques. Dans la seconde partie nous décrirons l'ensemble du dispositif expérimental que nous avons construit pour réaliser ces mesures ; il s'agit d'une cellule diélectrique permettant d'obtenir des températures variables entre 4K et 350K, associée à un pont de mesure de capacité à basse fréquence. Enfin la dernière partie nous permettra de présenter les différents résultats obtenus et de voir dans quelle mesure ils se rattachent aux théories exposées dans la première partie.

--- I<sup>ère</sup> P A R T I E ---

---

# 1-1- CONSTANTE DIELECTRIQUE STATIQUE\*

La constante diélectrique statique définie par la relation  $\vec{D} = \epsilon_s \vec{E}$  est liée à la polarisation  $\vec{P}$  du matériau par la relation :

$$\vec{P} = \frac{\epsilon_s - 1}{4\pi} \vec{E} \quad (1-1)$$

$\vec{E}$  et  $\vec{D}$  étant les vecteurs champ et déplacement électrique à l'intérieur du matériau.

La relation (1-1) permet de calculer la constante diélectrique en déterminant la polarisation  $\vec{P}$  à partir d'un modèle moléculaire. Deux types de mécanismes de polarisation doivent être distingués :

- d'une part, la polarisation par déformation des molécules due aux déplacements élastiques des centres de charges positives et négatives.

- d'autre part la polarisation par orientation des moments dipolaires permanents portés par les molécules.

Cette polarisation est créée par le champ local au niveau de la molécule, différent du champ macroscopique  $\vec{E}$ . Lorentz le calcule en considérant une sphère autour de la molécule de dimension telle que les dipôles extérieurs peuvent être traités comme un continuum. Le champ local est alors la somme du champ macroscopique dans l'échantillon  $\vec{E}$ , du champ de dépolarisation  $\frac{4\pi}{3} \vec{P}$ , de la somme discrète des contributions de chaque molécule intérieure à la cavité (cette dernière est en général nulle pour des considérations de symétrie)

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (1-2)$$

ou en tenant compte de (1-1)

$$\vec{E}_{loc} = \frac{\epsilon_s + 2}{3} \vec{E} \quad (1-3)$$

\* Les formules seront données en c.g.s. u.e.s.

### 1-1-1- Molécules non polaires

Dans le cas de molécules non polaires, la polarisation se fait uniquement par déformation, et le moment induit par molécule ( $\vec{p}$ ) est proportionnel au champ local

$$\vec{p} = \alpha_e \vec{E}_{loc} \quad (1-4)$$

$\alpha_e$  étant la polarisabilité de déformation de la molécule.

La constante diélectrique est alors obtenue à partir des équations (1-1), (1-3), (1-4) formule de Clausius Mosotti :

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_e \quad (1-5)$$

où N est le nombre de molécules par unité de volume.

Cette formule présente un grand intérêt dans les matériaux polaires pour calculer la constante diélectrique à une fréquence telle que les dipôles ne peuvent plus suivre le champ. La constante diélectrique pour cette fréquence que l'on notera  $\epsilon_\infty$  est déterminée uniquement par la polarisabilité de déformation, et l'on a :

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_e \quad (1-6)$$

### 1-1-2- Molécules polaires

Dans les milieux polaires en plus de la polarisation par déformation, il faut tenir compte de la polarisation par orientation. La détermination de la constante diélectrique des milieux composés de molécules polaires de forme sphérique, dont les seules forces d'orientation moléculaires sont d'origine dipolaire, a été faite par Onsager.

Si le milieu est isotrope, on peut imaginer qu'en moyenne tout se passe comme si la molécule, de moment  $\vec{\mu}_v$

dans le vide, était au centre d'une sphère vide entourée par un milieu continu de constante diélectrique  $\epsilon_s$ . Le champ local obéit à l'équation de Laplace  $\nabla^2 V = 0$  dont la solution s'obtient en superposant la solution d'une sphère creuse dans le diélectrique infini où le champ à grande distance est uniforme (égal à  $E$ ), et la solution d'un dipôle placé au centre de la sphère creuse, le champ étant nul à grande distance. On obtient [1]\*:

$$\vec{E}_{loc} = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \vec{E} + \frac{2(\epsilon_s - 1)}{(2\epsilon_s + 1)} \frac{\vec{m}}{a^3} \quad (1-7)$$

où  $\vec{m}$  et  $a$  sont le moment dipolaire et le rayon de la cavité.

- Le premier terme est le champ effectif d'Onsager

$$\vec{G} = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \vec{E} \quad (1-8)$$

- Le second terme est le champ de réaction, caractérisant l'influence du milieu extérieur sur le dipôle lorsqu'il est polarisé par ce dernier.

$$\vec{R} = g\vec{m} \quad \text{avec} \quad g = \frac{2(\epsilon_s - 1)}{(2\epsilon_s + 1)} \frac{1}{a^3} \quad (1-9)$$

Le moment  $\vec{m}$  de la cavité sphérique doit tenir compte de la polarisation de déformation de la molécule :

$$\vec{m} = \vec{\mu}_v + \alpha_e \vec{E}_{loc}$$

soit en remplaçant  $\vec{E}_{loc}$  par sa valeur :

$$\vec{m} = \frac{\vec{\mu}_v}{1 - \alpha_e g} + \frac{\alpha_e}{1 - \alpha_e g} \vec{G} \quad (1-10)$$

Le premier terme de l'expression de  $\vec{m}$  représente le moment  $\vec{\mu}$  pris par la molécule en l'absence de champ extérieur lorsqu'elle est plongée dans son propre milieu ( $\vec{E}=0$  entraîne

\* Les chiffres entre crochets se rapportent à la bibliographie.



en effet  $\vec{G} = 0$ )

$$\vec{\mu} = \frac{\vec{\mu}_v}{1 - \alpha_e G}$$

En remplaçant  $\alpha_e$  sur la base de l'équation de Clausius Mosotti (1-6) et en supposant qu'un volume donné du diélectrique est égal à la somme des volumes des molécules qu'il contient ( $N = \frac{3}{4\pi a^3}$ ), on obtient pour expression de  $\vec{\mu}$  :

$$\vec{\mu} = \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \frac{(2\epsilon_s + 1)}{(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)} \vec{\mu}_v \quad (1-11)$$

Pour déterminer la constante diélectrique à partir de (1-1), on doit calculer la valeur moyenne de la projection du moment dipolaire sur la direction de  $\vec{E}$ . Si  $\vec{e}$  est le vecteur unitaire de cette direction :

$$\langle \vec{m} \cdot \vec{e} \rangle = \langle \vec{\mu} \cdot \vec{e} \rangle + \frac{\alpha_e}{1 - \alpha_e G} G \quad (1-12)$$

Dans une statistique de Boltzman la valeur moyenne  $\langle \vec{\mu} \cdot \vec{e} \rangle$  est une fonction de Langevin qui au premier ordre a pour valeur :

$$\langle \vec{\mu} \cdot \vec{e} \rangle = \frac{\mu^2 G}{3kT} \quad (1-13)$$

La polarisation moyenne de l'échantillon  $P = N \langle \vec{m} \cdot \vec{e} \rangle$  avec  $N = \frac{3}{4\pi a^3}$  permet de calculer la constante diélectrique statique en tenant compte de (1-12), (1-13), (1-6) (1-9), (1-8) et de (1-1) :

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{3\epsilon_s(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{(2\epsilon_s + 1)^2} \frac{4\pi N}{3kT} \mu^2$$

ou en fonction du moment  $\vec{\mu}_v$  de la molécule dans le vide :



$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \left( \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{4\pi N}{3kT} \mu_v^2 \quad (1-14)$$

### 1-1-3- Calcul de la constante diélectrique dans le cas général (Fröhlich) [2]

Le calcul d'Onsager est critiquable essentiellement pour deux raisons : d'une part il considère que sa cavité sphérique à la taille d'une molécule, elle n'est donc probablement pas de dimension assez grande pour que l'on puisse traiter le milieu extérieur sur une base macroscopique, et d'autre part dans le calcul de la valeur moyenne de la polarisation on tient compte uniquement de l'énergie d'orientation dipolaire, en fait dans les liquides et les solides il faut aussi considérer les autres types d'interaction tels que liaisons covalentes, liaisons hydrogène...

Fröhlich considère une sphère de volume  $V$  dans le diélectrique contenant  $N_0$  unités dipolaires de moment  $\vec{m}_i$  ( $i$  variant de 1 à  $N_0$ ). Ces unités sont constituées suivant le cas par une molécule, une partie de molécule (par exemple le motif d'une macromolécule), une cellule unité d'un cristal pour les matériaux cristallins... Il montre ainsi que la constante diélectrique est donnée par :

$$\epsilon_s - 1 = \frac{4\pi}{3kT} \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + 1} \frac{\langle M^2 \rangle}{V}$$

Cette formule parfaitement générale fait intervenir la moyenne du carré du moment diélectrique de la sphère baignant dans son propre milieu en l'absence de champ :

$$\langle M^2 \rangle = \frac{\int M^2(x) e^{-\frac{u(x)}{kT}} dx}{\int e^{-u(x)/kT} dx}$$



X est l'ensemble des coordonnées décrivant le système de dipôles et  $u(x)$  l'énergie pour la configuration X en l'absence de champ extérieur.

Dans le cas où la polarisation par déformation est isotrope, Fröhlich sépare la contribution à  $\epsilon_s$  due au déplacement élastique ( $\epsilon_\infty$ ) en traitant cette dernière de façon macroscopique ; la sphère est alors constituée de dipôles rigides baignant dans un milieu de constante diélectrique  $\epsilon_\infty$ . On obtient :

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \cdot \frac{4\pi}{3kT} \frac{\langle M^2 \rangle}{V} \quad (1-15)$$

dans laquelle  $\langle M^2 \rangle$  est maintenant relatif aux dipôles rigides de la sphère.

La valeur moyenne du carré du moment de la sphère peut être mise sous la forme :

$$\langle M^2 \rangle = N \langle \vec{m} \cdot \vec{m}^* \rangle$$

où  $\vec{m}^*$  représente le moment dipolaire moyen de la région sphérique lorsque l'une de ses unités a le moment  $\vec{m}$ . La moyenne étant faite sur toutes les positions que peut prendre cette unité particulière.

Pour aller plus loin dans le calcul il est nécessaire de supposer un modèle moléculaire. Pour un liquide composé de molécules sphériques de moment  $\vec{\mu}_v$  dans le vide, on retrouve la formule de Kirkwood-Onsager. La molécule dans le vide est équivalente à une sphère dans le vide de constante diélectrique  $\epsilon_\infty$  portant en son centre un dipôle rigide  $\vec{\mu}$  tel que

$$\vec{\mu} = \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \vec{\mu}_v$$

Les unités dipolaires seront donc identifiées aux molécules de moment  $\vec{\mu}$ , et l'on obtient :

$$\vec{m} = \vec{\mu}$$

$$\vec{m}^* = \vec{\mu}^*$$

Dans les liquides toutes les directions sont équivalentes c'est-à-dire que  $\mu\mu^*$  est le même pour toutes les directions et l'on a :

$$\langle \mu\mu^* \rangle = \mu\mu^*$$

Si  $\cos \gamma_i$  représente l'angle entre le dipôle considéré et son  $i^{\text{ième}}$  voisin, le moment  $\vec{\mu}^*$  s'écrit :

$$\vec{\mu}^* = \vec{\mu} + \left\langle \sum_i \vec{\mu} \cos \gamma_i \right\rangle$$

En fait l'interaction est en général limitée aux  $z$  premiers voisins :

$$\vec{\mu}^* = \vec{\mu} (1 + z \langle \cos \gamma \rangle)$$

On retrouve ainsi la formule de Kirkwood :

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{3\epsilon_s}{2\epsilon_s + \epsilon_\infty} \left( \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{4\pi N}{3kT} g \mu^2_v \quad (1-16)$$

avec  $g = (1 + z \langle \cos \gamma \rangle)$ .

La loi d'Onsager n'étant qu'un cas particulier de cette formule obtenue pour  $g = 1$  (il n'y a pas de corrélation d'orientation).

#### I-1-4- Application de la formule de Fröhlich aux macromolécules

Les hauts polymères à l'état liquide ou vitreux (I-3-I) sont en général constitués d'un ensemble de macromolécules enchevêtrées, plutôt que de considérer la molécule

comme unité dipolaire de base dans la théorie de Fröhlich il semble plus approprié de prendre le dipôle  $\vec{\mu}$  du motif de la chaîne. Pour la même raison que dans les liquides, on a :

$$\langle \vec{\mu} \vec{\mu}^* \rangle = \vec{\mu} \vec{\mu}^*$$

Dans l'expression de  $\vec{\mu}^*$  il faudra différencier les dipôles appartenant à la même chaîne que  $\vec{\mu}$  (indice  $i$ ) et ceux appartenant aux autres chaînes (indice  $j$ ) :

$$\vec{\mu}^* = \vec{\mu} \left( 1 + \sum_i \langle \cos \gamma_i \rangle + \sum_j \langle \cos \gamma_j \rangle \right)$$

Dans le cas où il n'existe pas de pontage entre chaînes, la deuxième sommation étendue aux dipôles des autres chaînes est nulle car il n'y a pas de corrélation d'orientation entre ces dipôles et le dipôle  $\vec{\mu}$ .

En définitive on trouve une formule similaire à (I-16) où  $g$  a pour valeur :

$$g = 1 + \sum_i \langle \cos \gamma_i \rangle$$

$\langle \cos \gamma_i \rangle$  étant la valeur moyenne de l'angle de deux dipôles distants de  $i$  motifs.

## I-2- CONSTANCE DIELECTRIQUE EN REGIME SINUSOIDAL

Lorsque l'on applique à un diélectrique un champ dépendant du temps, la polarisation prenant naissance présente une certaine inertie. En régime sinusoïdal cela se traduit par un déphasage entre  $\vec{D}$  et  $\vec{E}$  :

pour un champ électrique  $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{j\omega t}$   
le déplacement résultant est  $\vec{D} = \vec{D}_0 e^{j(\omega t - \varphi)}$

On définit donc une constante diélectrique complexe par la relation  $D = \epsilon E$ , soit :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - j \epsilon''(\omega)$$

### 1-2-1- Relation temps-fréquence

Un champ électrique variable appliqué au diélectrique peut se décomposer en impulsions élémentaires de la forme :

$$E(u) \delta(t-u)$$

où  $\delta$  est la fonction de Dirac.

$$E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(u) \delta(t-u) du$$

Le déplacement électrique  $d(t)$  pour une impulsion de champ est composé de deux termes : le premier représente le déplacement qui suit instantanément le champ  $\left( \epsilon_{\infty} E(u) \delta(t-u) \right)$ , et le second le déplacement créé à l'instant  $t$  par une impulsion de champ à l'instant  $u$   $\left( E(u) \alpha(t-u) \right)$ . La fonction  $\alpha(t)$  caractérisant la décroissance de la polarisation est telle que  $\alpha(t-u)=0$  si  $t-u < 0$

$$d(t) = \epsilon_{\infty} E(u) \delta(t-u) + E(u) \alpha(t-u)$$

Si les mécanismes de polarisation sont linéaires le principe de superposition est valable et l'on obtient pour le déplacement total :

$$D(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon_{\infty} E(u) \delta(t-u) du + \int_{-\infty}^{+\infty} E(u) \alpha(t-u) du$$

$$D(t) = \epsilon_{\infty} E(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} E(u) \alpha(t-u) du$$

La constante diélectrique complexe s'obtient en



prenant les transformées de Fourier des deux membres :

$$D(\omega) = \epsilon_{\infty} E(\omega) + E(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(t) e^{-j\omega t} dt$$

soit :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(t) e^{-j\omega t} dt \quad (1-17)$$

$$\alpha(t) = 0 \quad \text{si } t < 0$$

L'étude de la réponse à un échelon de tension, appliqué à un condensateur plan, montre que  $\alpha(t)$  s'identifie au courant de décharge (ou de charge) du condensateur, plus exactement :

$$\alpha(t) = \frac{I(t)}{C_0 V}$$

-  $V$  étant la tension de charge et  $C_0$  la capacité du condensateur en l'absence de diélectrique.

La relation (1-17) devient alors :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I(t) e^{-j\omega t}}{C_0 V} dt \quad (1-18)$$

et montre sous cette forme l'équivalence des mesures faites en régime sinusoïdal et des mesures en régime transitoire par décharge de capacité, qui permettent ainsi de remplacer les techniques de pont alternatif dans le domaine des très basses fréquences [3] [4].

(1-18) est parfois mise sous la forme :

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{dt} \left[ -\Phi(t) \right] e^{-j\omega t} dt \quad (1-19)$$

où  $\Phi(t)$  représente la fraction de polarisation dans l'échantillon restant au temps  $t$

$$\Phi(t) = \frac{P(t)}{P(0)}$$

### 1-2-2- Temps de relaxation

Le courant de décharge d'une capacité, défini précédemment, permet de déterminer le temps de relaxation de l'échantillon. Suivant la forme de la fonction  $\Phi(t)$  on peut définir un ou plusieurs temps de relaxation.

#### 1-2-2-1- Temps unique de relaxation

Lorsque la décroissance du courant est exponentielle, la fonction  $\Phi(t)$  s'exprime à l'aide du temps de relaxation  $(\tau)$  par :

$$\Phi(t) = e^{-t/\tau}$$

$\epsilon(\omega)$  est alors donné (1-19) par :

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + j\omega\tau}$$

En séparant partie réelle et partie imaginaire, on obtient les variations de  $\epsilon'(\omega)$  et de  $\epsilon''(\omega)$  en fonction de la fréquence :

$$(1-20) \left\{ \begin{array}{l} \epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \epsilon''(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \text{ ou } \epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{2 \operatorname{ch} \operatorname{Log} \omega \tau} \end{array} \right.$$

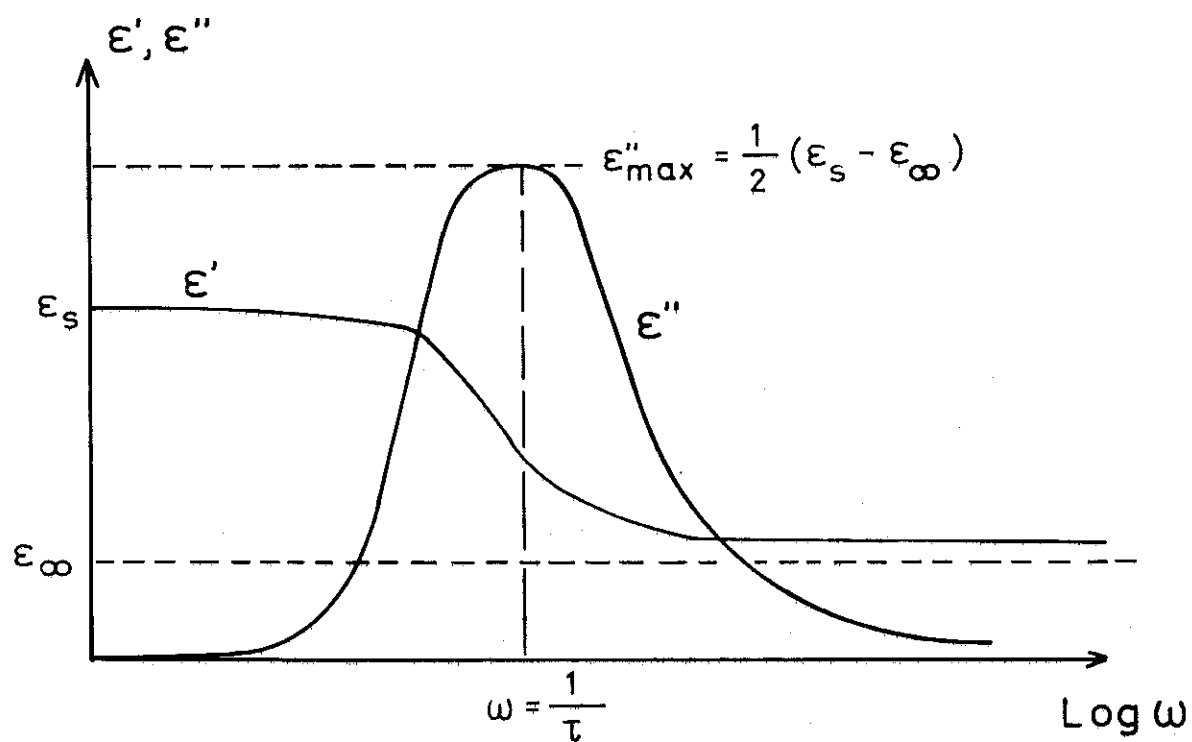


Figure 1-1

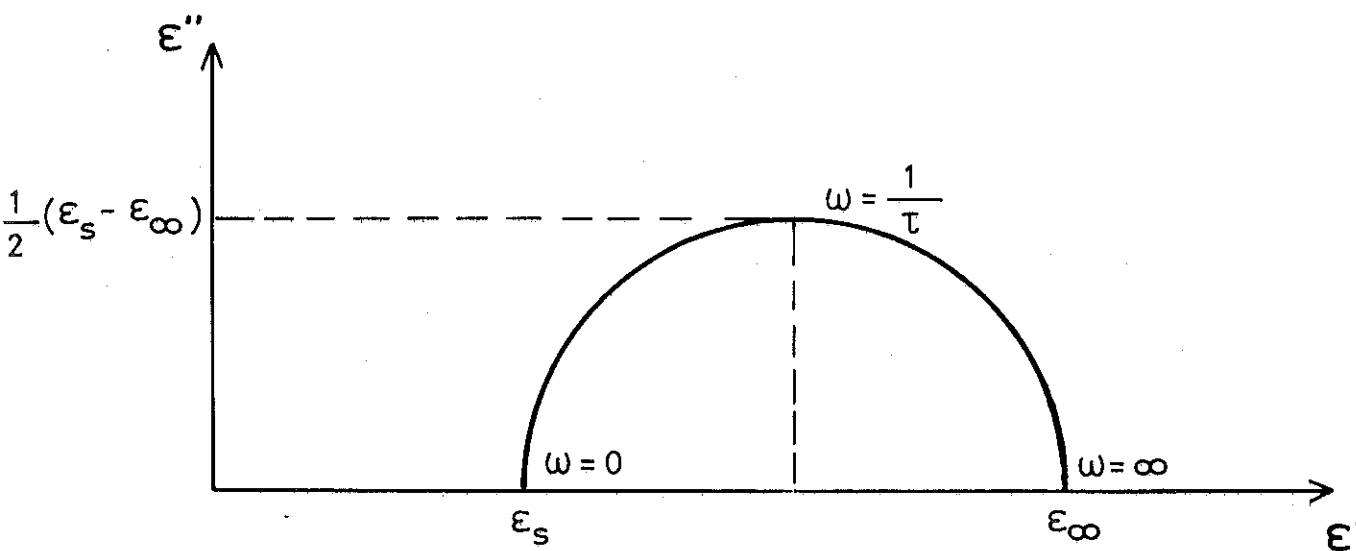


Figure 1-2

Les courbes de  $\epsilon'(\omega)$  et de  $\epsilon''(\omega)$  en fonction de la fréquence sont données par la figure 1-1. On peut aussi représenter les variations de  $\epsilon'$  ( $\epsilon''$ ), on obtient dans ce cas là un cercle (diagramme de Cole Cole fig. 1-2).

Il est intéressant de remarquer que la valeur maximale de  $\epsilon''$  est  $\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$ , c'est-à-dire qu'elle se détermine à partir des formules donnant la constante diélectrique statique (Onsager - Fröhlich 1-1).

Le modèle le plus élémentaire conduisant à un temps unique de relaxation est celui du double puits de potentiel : le diélectrique est considéré comme un ensemble de dipôles sans interaction, chacun d'entre eux ayant deux positions d'équilibre séparées par une barrière de potentiel de hauteur  $E$ . Le temps de relaxation a alors une dépendance en fonction de la température définie par une loi d'Arrhénius:

$$\tau = \tau_0 e^{-E/kT}$$

Nous verrons par la suite que ce n'est pas toujours vrai pour les polymères, en particulier pour les polymères amorphes où l'on observe des variations de  $\tau$  suivant la loi de W.L.F. (I-4-I-1).

#### I-2-2-2- Distribution de temps de relaxation

Les diélectriques présentent en général plusieurs mécanismes de relaxation suivant le degré de complexité de la molécule, et les courbes de  $\epsilon''(\omega)$  ont plusieurs maximums correspondants à des relaxations particulières. Chaque pic possède souvent une largeur supérieure à celle que l'on attendrait pour un seul temps de relaxation, ce qui peut être dû à une distribution des hauteurs des barrières de potentiel ou à une déformation des doubles puits de potentiel entraînant une distribution des termes pré-exponentiels  $\tau_0$  (inverses des fréquences propres d'oscillations dans les puits).

Pour un ensemble discret de temps de relaxation ( $\tau_i$ ) la décroissance de la polarisation  $\Phi(t)$  s'écrit :

$$\Phi(t) = \sum_i H(\tau_i) e^{-t/\tau_i}$$

$$\text{avec } \sum_i H(\tau_i) = 1$$

Et dans le cas d'une distribution continue :

$$\Phi(t) = \int_0^{\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} d\tau$$

$$\text{avec } \int_0^{\infty} H(\tau) d\tau = 1$$

De la même façon que pour un temps unique de relaxation on peut obtenir  $\epsilon(\omega)$  à partir de 1-19 :

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\infty} \frac{H(\tau)}{\tau} e^{-t/\tau} e^{-j\omega t} d\tau dt$$

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = \int_{\tau=0}^{\tau=\infty} \frac{H(\tau)}{1+j\omega\tau} d \text{ Log } \tau \quad (1-21)$$

Du fait de la distribution des temps de relaxation les courbes sont différentes de celles des figures 1-1 et 1-2. Des distributions ont été proposées pour approximer

les courbes réelles.

- La distribution de Cole Cole :

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = \frac{1}{1 + (j\omega\tau_0)^{\beta}} ; \quad 0 < \beta < 1$$

La courbe  $\epsilon''$  ( $\epsilon'$ ) est alors un arc de cercle.

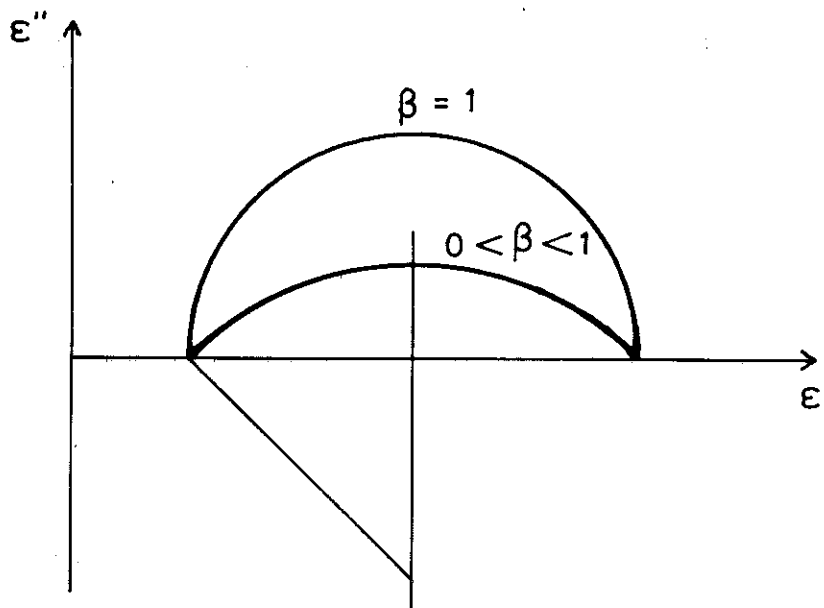


Figure 1-3

- La distribution de Fuoss Kirkwood :

Les courbes  $\epsilon''(\omega)$  sont en général plus large que la courbe donnée par la relation 1-20. Fuoss et Kirkwood introduisent un paramètre  $m$ , caractérisant la largeur de la courbe, qui permet d'ajuster les résultats expérimentaux à partir de :

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon''_{\max}}{\text{ch } m \text{ Log } \omega\tau} \quad (1-22)$$

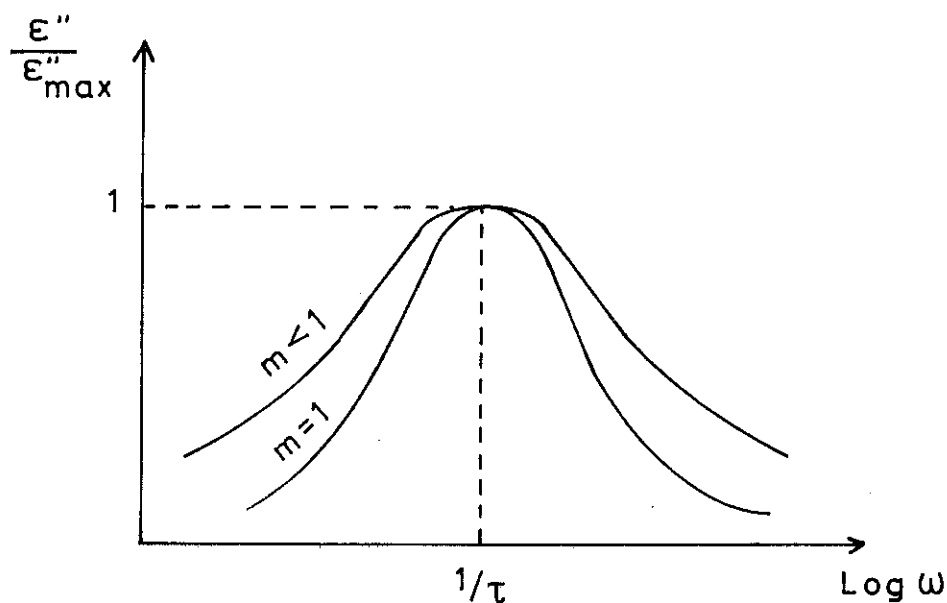


Figure 1-4

- La distribution de Davidson Cole :

Des distributions ont été proposées dans le cas où les courbes  $\epsilon''(\omega)$  ne sont pas symétriques en  $\text{Log } \omega$  par rapport au temps de relaxation moyen (1-2-1-1). C'est ainsi que la distribution de Davidson Cole définie par :

$$\frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}} = \frac{1}{(1 + j\omega\tau)^{\gamma}} \quad (1-23)$$

conduit dans un diagramme de Cole-Cole à un arc de cercle aplati.

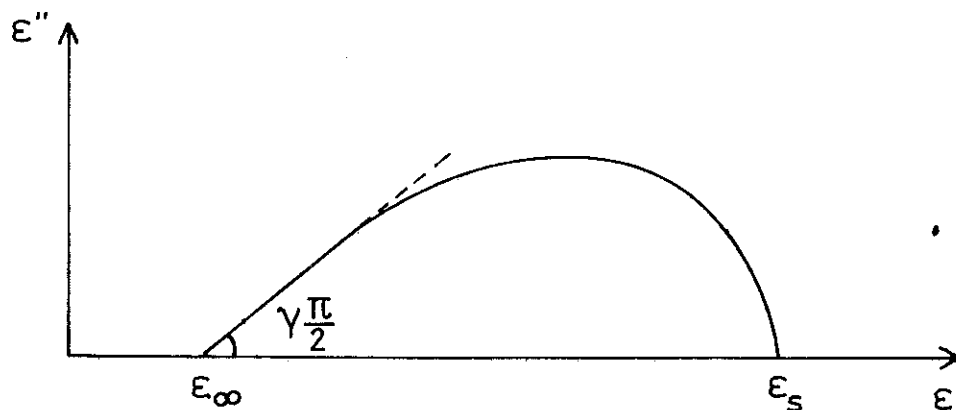


Figure 1-5

### 1-3- MORPHOLOGIE DES POLYMERES

Les relaxations dipolaires dont nous avons donné l'analyse dans la partie précédente sont intimement liées de par la nature même des dipôles (1-1), aux mouvements de segments de molécule ou de l'ensemble de la molécule. Or ces derniers dépendent énormément de l'organisation des molécules à l'intérieur du polymère, c'est pourquoi il apparaît nécessaire de présenter ici quelques caractéristiques morphologiques des polymères.

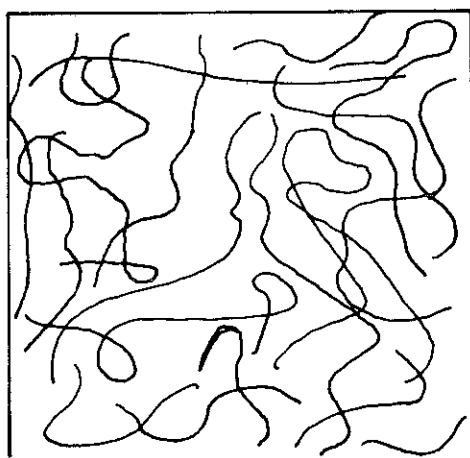
#### 1-3-1- Polymère amorphe

Certains polymères, à la manière des liquides ne présentent pas d'ordre moléculaire apparent tel qu'on pourrait le déceler par une technique des rayons X. Cela semblerait justifier le modèle couramment admis de la "pelote statistique" dans lequel le développement de la chaîne suit une statistique gaussienne.

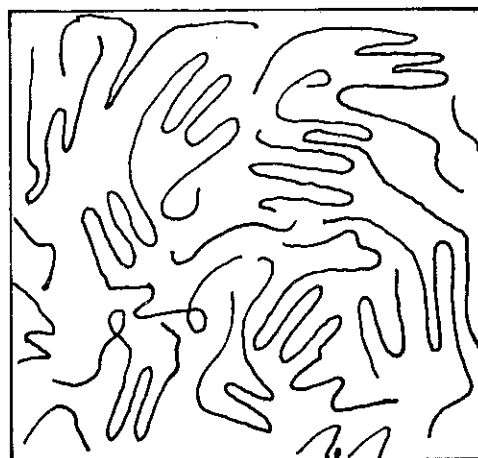
En fait, il existe une différence importante entre les polymères et les substances de bas poids moléculaire. Les polymères sont en effet formés d'un nombre important de motifs structuraux reliés entre eux par des liaisons covalentes extrêmement fortes par rapport aux forces de Van Der Waals qui s'exercent entre les molécules, et l'arrangement de ces motifs peut donner lieu à un ordre local par orientation de petits segments de chaîne suivant une même direction [5] C'est ainsi que ROBERTSON [6] a montré que la densité des polymères amorphes est en général plus grande que celle que l'on attendrait pour le modèle de la "pelote statistique". Il présume ainsi de l'existence d'un ordre paracristallin de HOSEMAN [7] ou de l'assimilation faite par ZAUKELES [8] de l'état amorphe à un état cristallin possédant une très grande densité de défauts.



Plusieurs écoles ont essayé de donner un support expérimental à ces hypothèses : Dès 1958 KARGIN [9] interprète ses mesures de diffraction électronique par la présence de segments de chaînes parallèles rassemblés en paquets qui peuvent s'étendre sur quelques centaines d'angstroms à plusieurs microns ; plus récemment YEH [10] [11] déduit de ses figures de diffraction électronique et de microscopie de diffraction l'existence de régions ordonnées de 15 à 45 Å dans plusieurs types de polystyrène atactiques de poids moléculaires différents. Il propose ainsi un modèle de polymère amorphe à deux phases : la phase ordonnée est constituée de segments de chaînes parallèles d'espacement à peu près constant, alors que l'autre phase est complètement désordonnée. (fig. 1-6).



Pelote statistique

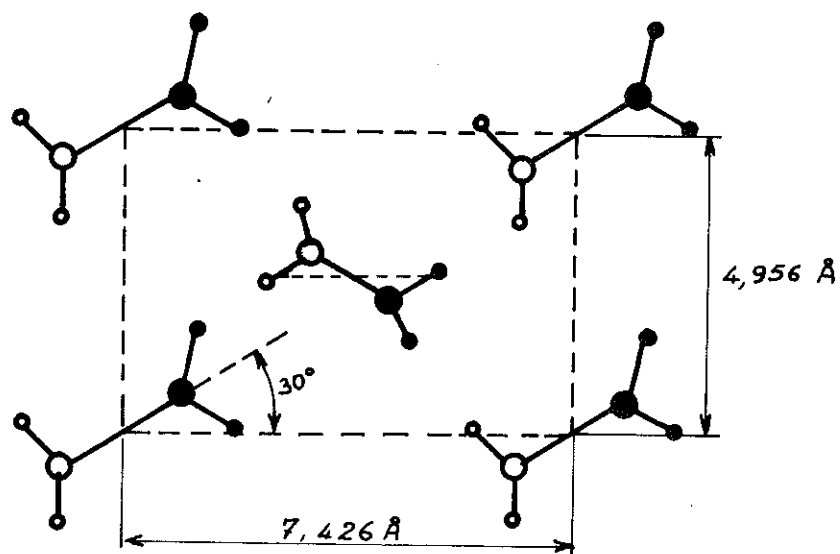


Modèle de YEH

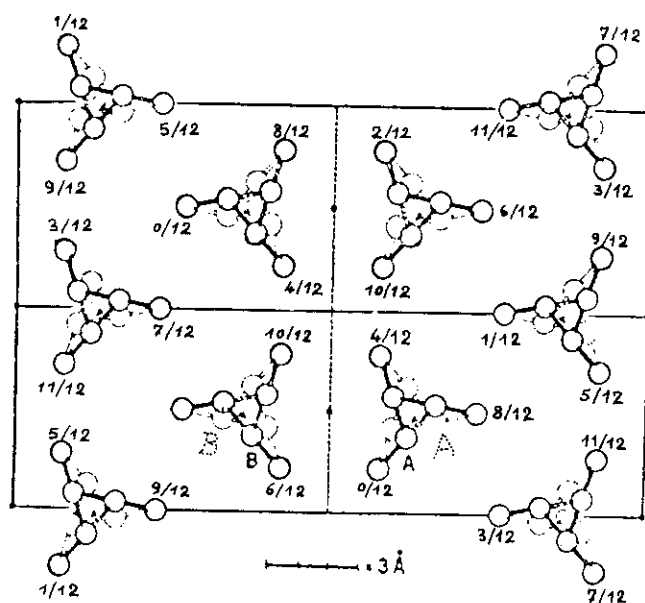
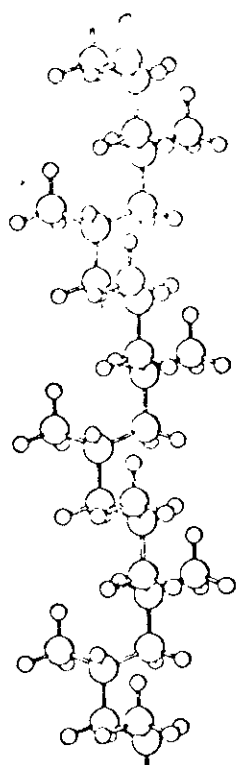
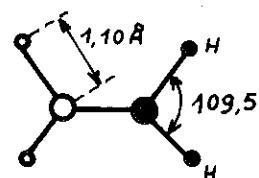
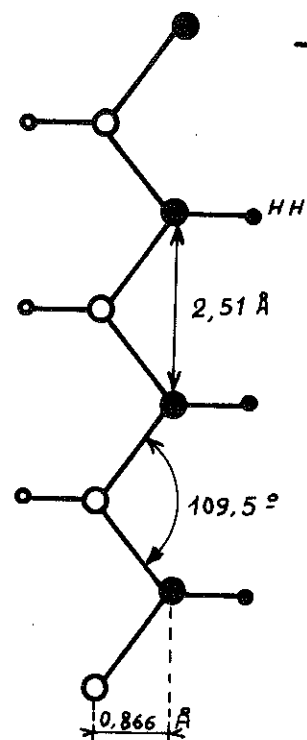
- Figure 1-6 -

### 1-3-2- Polymères semi-cristallins

La plupart des polymères et en particulier ceux de la série des polyoléfinés du polyéthylène au polypentène inclus, cristallisent partiellement.



Polyéthylène (a)



Polypropylène (b)

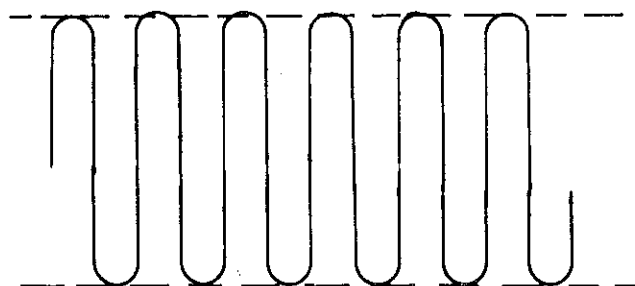
Fig.1.7

Dans la maille cristalline les chaînes adoptent une configuration plane (polyéthylène) lorsque l'encombrement stérique des atomes le permet, ou plus généralement une configuration hélicoïdale (polypropylène, polybutène, polypentène). L'hélice est caractérisée par le nombre de monomères nécessaires pour faire un tour [12].

Nous donnons sur la figure 1-7 les mailles cristallines du polyéthylène (a) et du polypropylène (b), des détails sur les autres polyoléfines peuvent être obtenus dans la monographie de GEIL [13].

La dimension des chaînes de polymères de grand poids moléculaire étant supérieure à la taille des domaines cristallins il s'en suit qu'une même molécule peut participer à la fois à la phase cristalline et à la phase amorphe. La phase cristalline est organisée en lamelle d'épaisseur à peu près constante, dans laquelle la chaîne se replie et s'ordonne de façon semblable à celle des monocristaux (fig. 1-8). Ces lamelles sont orientées radialement dans des structures plus importantes appelées sphérulites qui se rassemblent entre elles à la manière des grains dans les métaux.

La partie amorphe du polymère est donc constituée par les régions interlamellaires alors que les lamelles forment la phase cristalline.



- Figure 1-8 -

On peut caractériser macroscopiquement le polymère semi-cristallin par son degré de cristallinité défini par le rapport des poids de la phase cristalline et du polymère. Si  $V_a$ ,  $V_c$  et  $V$  sont respectivement les volumes spécifiques de la phase amorphe, de la phase cristalline et de l'échantillon, la cristallinité  $x$  sera donnée par :

$$V = xV_c + (1-x) V_a$$

Ainsi de façon courante on peut déterminer  $x$  par des mesures de densité lorsque l'on connaît la densité de la phase amorphe et la densité de la phase cristalline. La première peut être calculée en extrapolant à la température considérée la densité du polymère en fusion, alors que la seconde est déduite de la maille cristalline.

Par exemple pour le polyéthylène [46]  $V_a = 1,152 + 8,8 \times 10^{-4} T$ ,  
 $V_c = 0,993 + 3,0 \times 10^{-4} T$  avec  $T$  en  $^{\circ}C$  et  $V$  en  $cm^3/gr$ ,  
d'où

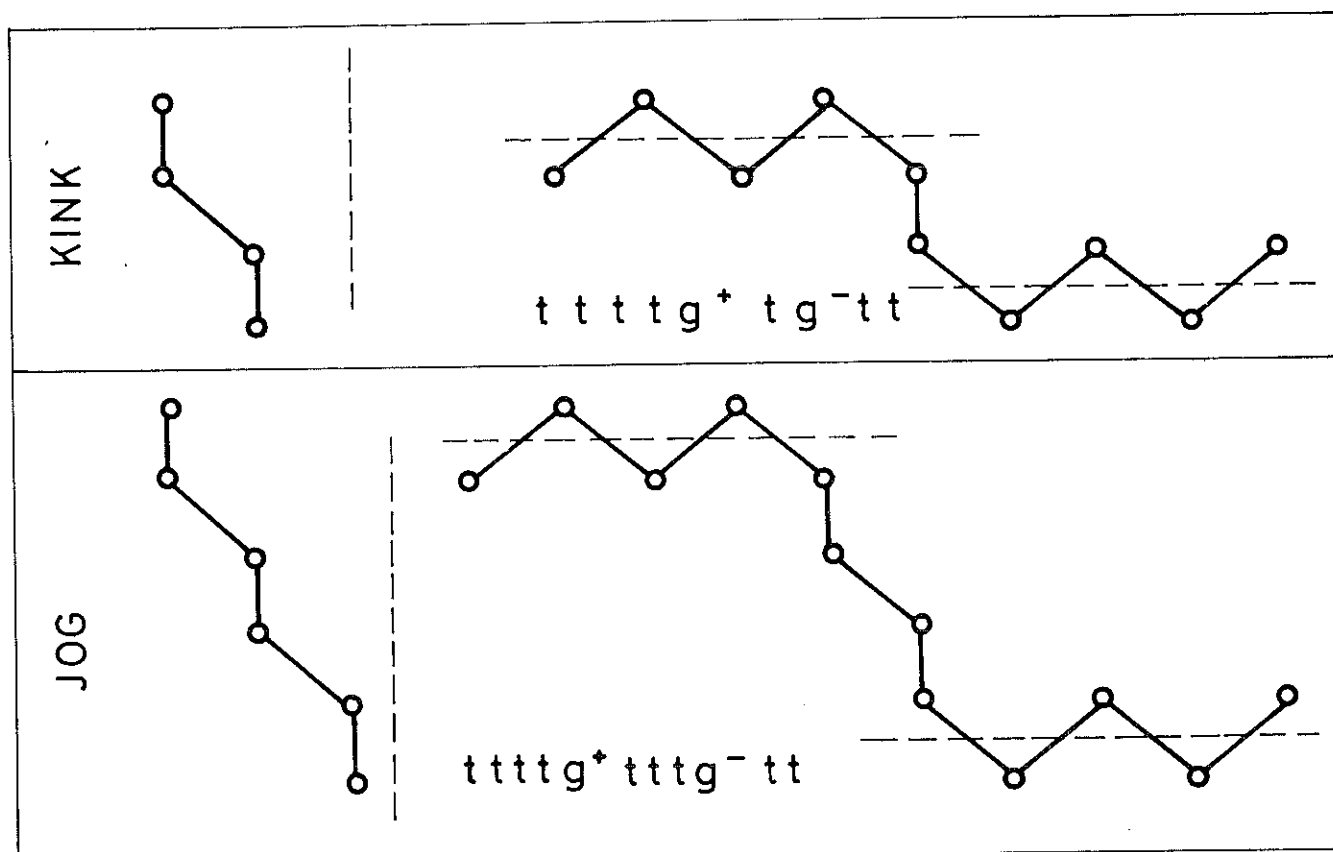
$$x_V = \frac{1,172 - V}{0,172}$$

Plusieurs autres méthodes ont été proposées pour la détermination de la cristallinité telles que la diffraction des rayons X, le spectre d'absorption infra-rouge, la calorimétrie et la résonance magnétique nucléaire [4] [15].

Ce paramètre a un caractère approximatif bien qu'il permette de comparer valablement des échantillons différents. Ainsi dans certains polymères fortement cristallins des auteurs ont mis en cause le modèle à deux phases [16] notamment pour le polyéthylène linéaire. Ils considèrent que le polymère est constitué uniquement d'une phase cristalline contenant une très grande densité de défauts dus aux nombreuses irrégularités de structure qui peuvent être dues soit aux irrégularités de la chaîne (présence de ramifications, agencement "tête à tête" des motifs, tacticité de la chaîne) soit à l'imperfection de la cristallisation. PECCHOLD construit son modèle en introduisant des défauts dus à des isoméries de rotation des chaînes.

Celles-ci peuvent être décrites en considérant la molécule de butane : (fig. 1-10) : les trois premiers atomes définissent un plan, le quatrième possède trois positions d'équilibre sur le cône de valence à cause des interactions entre les hydrogènes, notées "trans" (t) lorsqu'il est dans le même plan que les trois autres et "gauche<sup>+</sup>" (g<sup>+</sup>) ou "gauche<sup>-</sup>" (g<sup>-</sup>) lorsque les angles avec le plan sont de +120° ou -120°. Ainsi la chaîne plane du polyéthylène est représentée par la configuration : ...tttt...

Ces défauts se traduisent par des décrochements de la chaîne sur un ou plusieurs sites du réseau. Les plus petits défauts qui donnent un déplacement d'un seul site du réseau sont les "kink", les "jog" regroupent les déplacements plus importants incluant les repliements de chaîne. La figure 1-9 donne quelques exemples de kinks et de jogs pour des chaînes planes.



- Figure 1-9 -

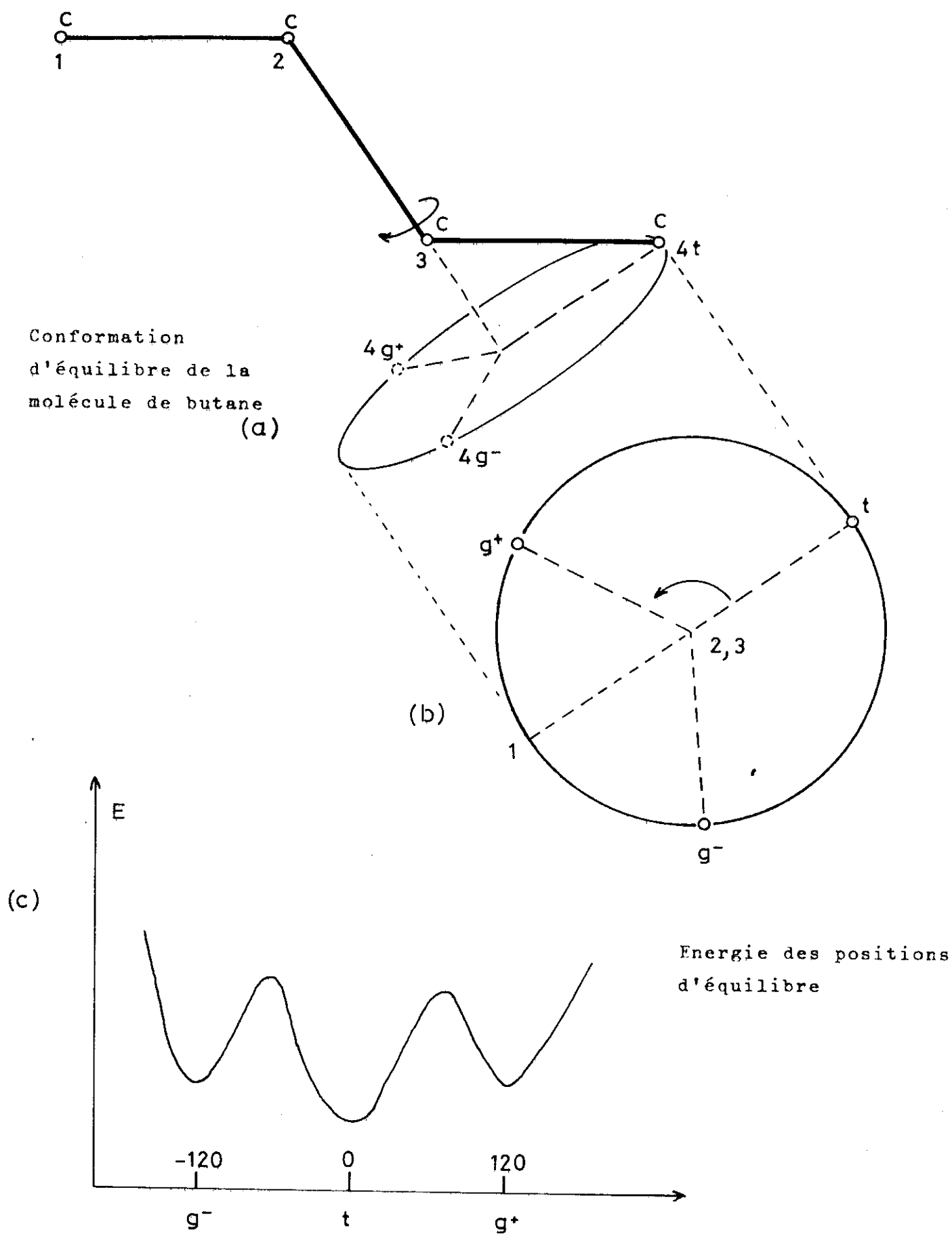


Fig. 1.10

#### 1-4- RELAXATIONS DES CHAINES DE POLYMERES

La grande flexibilité des chaînes de polymères due à la possibilité de rotation autour des liaisons C-C, leurs donnent un très grand nombre de configurations d'équilibre séparées par des barrières de potentiel. Sous l'action d'une contrainte extérieure (champs électrique, contrainte mécanique...) il y a modification des probabilités d'occupation de chaque position d'équilibre par activation thermique au-dessus des barrières de potentiel. En mesure diélectrique, lorsque des dipôles sont impliqués dans de tels mouvements, on observe les relaxations dipolaires sur les courbes  $\epsilon''(\omega)$  ou  $\epsilon''(T)$ . Les différents maximums correspondants sont dénommés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , .... suivant l'ordre d'apparition à température décroissante (fréquence constante) ou à fréquence croissante (température constante).

Il est à noter qu'une telle nomenclature conduit parfois à des ambiguïtés du fait que le nom du pic n'est pas associé à un mécanisme propre de relaxation [17].

Dans un premier temps nous allons nous attacher à décrire les relaxations associées à la phase amorphe, puis à celles de la phase cristalline.

##### 1-4-1- Relaxation dans la phase amorphe

Les courbes de variations de  $\tan \delta$  en fonction de  $\log \omega$  présentent en général, pour les polymères amorphes deux pics principaux. Un pic de relaxation "primaire" que l'on observe uniquement pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et un pic de relaxation "secondaire" qui apparaît même pour des températures inférieures à  $T_g$  (fig. 1-11). Dans les paragraphes suivants nous discuterons de l'origine de ces différents pics.

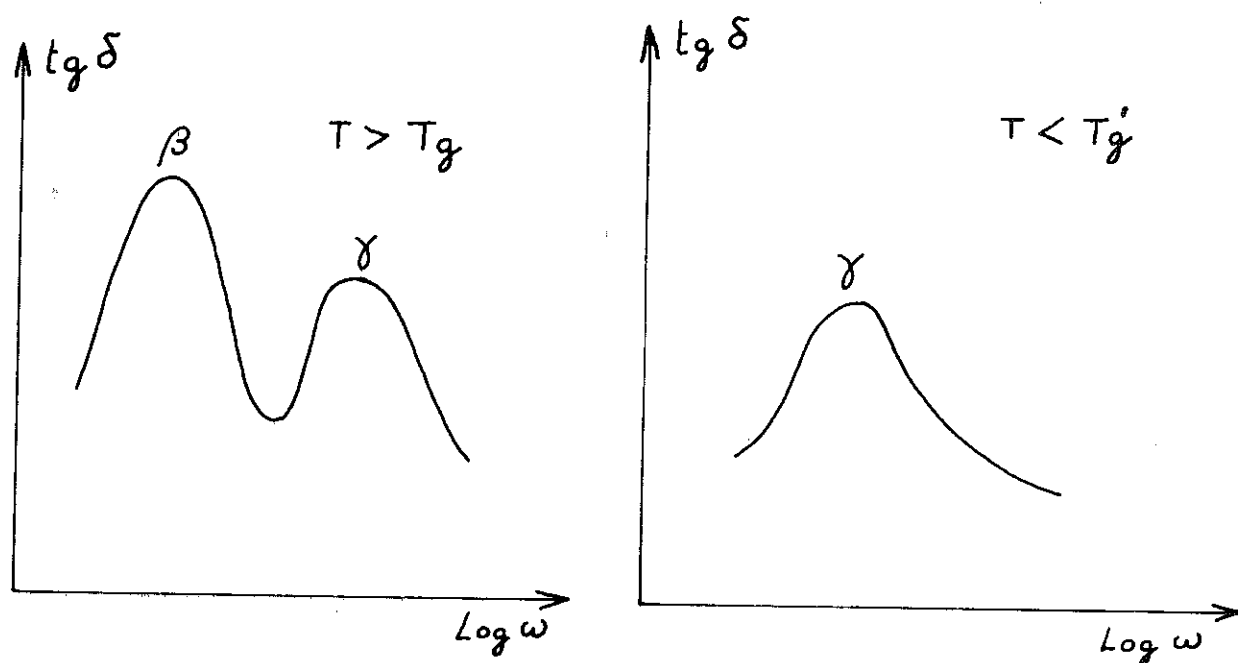


Figure 1-11

1-4-1-1- Relaxation primaire dans la phase amorphe ( $\beta$ )

La relaxation  $\beta$  est liée aux mouvements de l'ensemble de la macromolécule dus à sa grande flexibilité ou à son aptitude à présenter des mouvements microbrowniens. Les mouvements des molécules sont incohérents dans une large part, et il est alors possible comme il est de coutume dans le traitement du mouvement brownien de faire l'approximation à "un corps" dans laquelle les molécules voisines sont remplacées par un milieu visqueux continu, ayant des constantes de friction appropriées.

Les mouvements de la molécule ont été traités à partir d'un modèle simplifié de chaîne proposé par ROUSE [18]:



La macromolécule est divisée en un nombre arbitraire de sousmolécules (fig. 1-12) dont les distances  $l_i$  entre extrémité suivent une loi de Gauss. C'est-à-dire que la probabilité pour que, dans un système de coordonnées lié à une extrémité de la sousmolécule  $i$ , l'autre extrémité se trouve dans un volume  $dv=dx_i dy_i dz_i$ , est :

$$P(l_i) = \text{cte} \exp \frac{-3l_i^2}{2\langle l_i^2 \rangle}$$

$$l_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$$

L'entropie de conformation de la sousmolécule est alors :

$$S(l_i) = k \text{ Log } P(l_i) \quad (1-24)$$

$$S(l_i) = \text{cte} - k3l_i^2/2 \langle l_i^2 \rangle$$

Si l'on suppose que toutes les conformations ont la même énergie interne, la variation d'énergie libre due à une variation de  $l$  est

$$\Delta F_s = -T \Delta S_s$$

L'extrémité  $i(x_i, y_i, z_i)$  sera soumise à une force  $\vec{F}_i(F_{xi}, F_{yi}, F_{zi})$  exercée par les sousmolécules  $i$  et  $i+1$ .

$$F_{xi} = T \frac{\partial S(l_i)}{\partial (x_i - x_{i-1})} - \frac{\partial S(l_{i+1})}{\partial (x_{i+1} - x_i)}$$

en tenant compte de (1-24)

$$F_{xi} = \frac{3kT}{\langle l_i^2 \rangle} (x_{i-1} - x_i) - (x_i - x_{i+1}) \quad (1-25)$$

L'équation (1-25) montre que la liaison entre les extrémités des sousmolécules peut être remplacée par des ressorts de constante de rappel  $3kT/\langle l_i^2 \rangle$  (fig. 1-12).

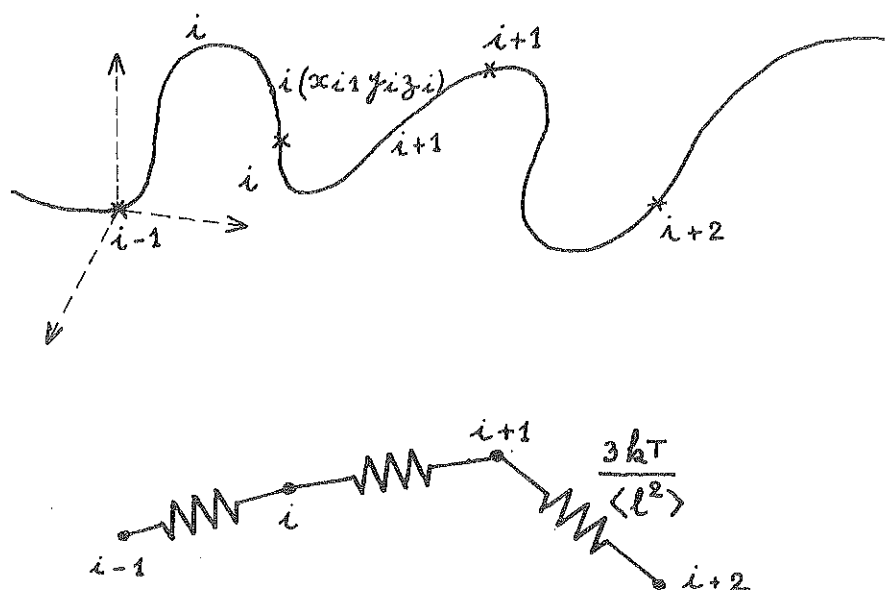


Figure 1-12

Il est à remarquer que les prévisions de ce modèle qui doivent être indépendantes du nombre de sousmolécules choisis, ce qui est généralement vrai, ne peuvent rendre compte des relaxations qui concernent un petit nombre de monomères. Les sousmolécules doivent en effet être suffisamment grandes pour obéir à une loi gaussienne.

D'autre part ce modèle suppose une configuration en "pelote statistique", il est donc à priori valable pour les polymères dilués ou pour des polymères amorphes de masse moléculaire suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas d'enchevêtrement des chaînes. Il permet toutefois d'expliquer les caractéristiques principales ayant trait à la largeur de la distribution des temps de relaxation et à la dépendance de ces temps en fonction de la température.

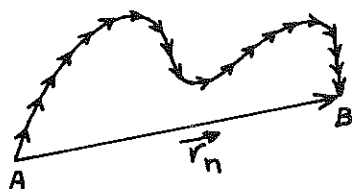
L'étude mathématique d'un tel modèle a été abordée par BUECHE [19], ZIMM [20] [21], van BEECK et HERMANS [22]. La résolution de l'équation de diffusion en utilisant un système de coordonnées normales permet d'obtenir les temps de relaxations de chaque mode, soit dans le cas le plus simple du drainage libre [15] (pour le  $k^{\text{ième}}$  mode) :

$$\tau_k = \frac{12M\eta}{\pi^2 RT \rho k^2}$$

où M est la masse moléculaire en poids et  $\eta/\rho$  la viscosité cinématique.

La détermination des relaxations diélectriques correspondantes nécessite la connaissance de la répartition des dipôles le long de la chaîne. C'est ainsi que STOCKMAYER [23] [24] considère trois types de chaînes :

- type A : les dipôles sont parallèles à l'axe de la chaîne.
- type B : les dipôles sont perpendiculaires et rigidement liés à la chaîne.
- type C : les dipôles sont portés par des ramifications rattachées à la chaîne par l'intermédiaire d'une ou de plusieurs liaisons flexibles.



Dans le cas des dipôles de type A, le moment diélectrique  $\vec{\mu}_n$  d'une séquence de n monomères portant les dipôles dans le même sens, est directement proportionnel à la distance  $\vec{r}_n$  entre extrémités. Si les séquences sont suffisamment longues, les propriétés diélectriques sont équivalentes aux propriétés viscoélastiques basses fréquences.

Le traitement des dipôles B et C est extrêmement plus compliqué, nous ne l'aborderons pas ici. On peut signaler les travaux de WORK et FUJITA [25] ainsi que ceux de Y. TANABE et K. OKANO [26] à ce sujet.

Néanmoins, le cas des dipôles A rend bien compte de la forme des relaxations généralement observées. La distribution des temps de relaxations est large (multiplicité des temps de relaxation  $\tau_k$ ) et asymétrique (l'intensité de

la relaxation attribuée à chaque mode décroît en fonction de  $k$ ). D'autre part, la dépendance des temps de relaxation en fonction de la température ne suit pas une loi d'Arrhénius, mais est essentiellement déterminée par la variation thermique de la viscosité ( $\eta$ ). D'après la théorie du volume libre [27] [28] celle-ci suit une loi de W.L.F.

$$\log \frac{\tau(T)}{\tau(T_0)} = \log \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2 + (T-T_0)}$$

qui peut être écrite sous une forme universelle en introduisant la température de transition vitreuse du polymère ( $T_g$ )

$$\log \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = \frac{-C_1^g (T-T_g)}{C_2^g + (T-T_g)}$$

avec  $C_1^g = 17,44$

$C_2^g = 51,6K$

#### 1-4-1-2- Relaxation secondaire $\gamma_a$

Les mouvements de l'ensemble de la chaîne étant exclus pour les températures inférieures à la température de la transition vitreuse, quelques auteurs ont proposé un mécanisme de relaxation mettant en jeu un nombre restreint de liaisons C-C pour expliquer la relaxation sous vitreuse.

Ainsi pour le polyéthylène et plus généralement dans les chaînes de polymères comportant des séquences  $(-CH_2-)_n$  avec  $n > 3$  un mécanisme de relaxation a été proposé tenant compte du fait suivant : pour que le mouvement de ces quelques liaisons soit indépendant du reste de la chaîne il faut que les deux liaisons extrêmes soient colinéaires. De telles configurations peuvent être trouvées en considérant que le dépliement de la chaîne de polyéthylène est identique (à cause des restrictions imposées par les angles de valence et de la gêne stérique des atomes entre eux fig.1-10) à une marche aléatoire sur un réseau de diamant.

Sur la fig. 1-13(a) est représentée la configuration de BOYER [29]. Elle nécessite une conformation cis qui est énergétiquement peu favorable. Elle est donc certainement moins probable que la configuration proposée par SCHAZSKY [30] dite modèle en "vilbrequin" et que l'on peut décrire par la séquence  $tg^+tg^+tt$  (fig. 1-13-b)

Ce modèle présente les caractéristiques suivantes :

1- Le mouvement ne peut avoir lieu que dans la phase amorphe. Ce défaut géométrique est en effet trop important pour prendre place dans la phase cristalline.

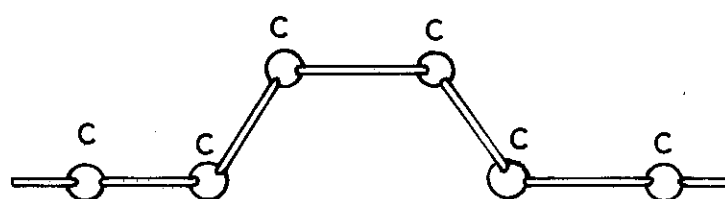
2- La taille des atomes mis en mouvement doit être suffisamment petite pour que la rotation puisse avoir lieu. C'est ainsi que dans le cas du polypropylène la rotation est rendue impossible par la présence de groupements méthyles latéraux (en effet on n'observe pas de relaxation  $\gamma$  dans le polypropylène).

3- L'énergie d'activation est de l'ordre de 13 kcal/mole. Elle peut être estimée en supposant qu'elle est composée de deux termes : le premier étant égal à deux fois l'énergie de la barrière de rotation de la molécule de butane (le modèle peut être considéré comme deux molécules de butane accolées), soit 7,5 kcal/mole; le deuxième terme tenant compte de l'interaction de Van der Waals des atomes environnants se déduit de la densité d'énergie de cohésion [31] ou de l'enthalpie d'activation de l'écoulement visqueux des paraffines de grand poids moléculaire (les deux méthodes donnent 5-6 kcal/mole pour ce terme). En définitive on obtient une énergie d'activation en bon accord expérimental avec les valeurs habituellement trouvées pour le pic  $\gamma$  du polyéthylène (3-3-3-2).

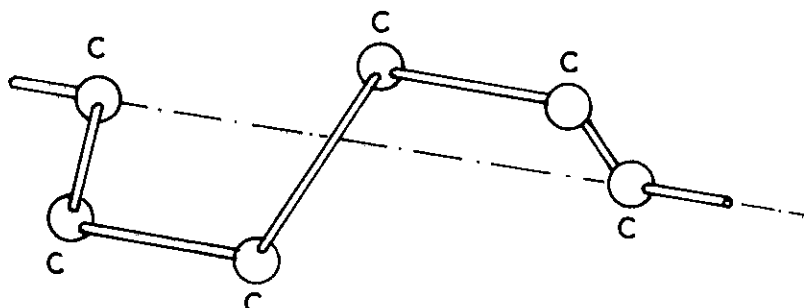
D'autres types de défaut ont été proposés qui ne font pas appel à la condition imposée en début de partie : c'est ainsi que des déplacements de "kinks" peuvent très bien être la cause de telles relaxations selon PECCHOLD [16]. Un tel mécanisme nécessite la déformation des angles de

valence de la chaîne pour que le "kink" puisse se déplacer. On doit donc tenir compte dans la détermination de l'énergie d'activation, de l'énergie élastique de la chaîne.

Enfin, d'autres auteurs, en particulier SAITO [32], ont proposé un modèle dit "des modes locaux" totalement différents des précédents. Il s'agirait d'oscillations des chaînes autour d'une conformation d'équilibre, fortement amorties par le milieu. Le calcul de SAITO conduit à une énergie d'activation pour le polyéthylène de l'ordre de 10 kcal/mole.



(a)



(b)

Figure 13

### 1-4-2- Relaxations dans la phase cristalline

Dans le cas de polymères semi-cristallins, d'autres mécanismes de relaxations se superposent à ceux étudiés précédemment pour la phase amorphe.

La disposition régulière des chaînes dans le cristal gêne considérablement les mouvements d'ensemble d'une chaîne qui conduisent donc à des relaxations hautes températures du fait de l'énergie d'activation élevée de tels processus. Les autres types de mouvements possibles sont essentiellement des déplacements de défauts associés à la phase cristalline (lorsqu'ils sont porteurs de moments dipolaires) ou bien des mouvements de ramifications des chaînes ; ils entraînent généralement des relaxations  $\gamma$  et  $\delta$ .

Les polymères linéaires (sans ramification : polyéthylène...) dans lequel le dernier type de mouvement est exclu présentent essentiellement deux zones de relaxation cristalline ( $\alpha$ ,  $\gamma$ ).

#### 1-4-2-1- Relaxations hautes températures ( $\alpha$ )

Les mécanismes proposés, établis dans le cas du polyéthylène, peuvent être classés en deux groupes : d'une part les mouvements de chaînes intérieures au cristal et d'autre part les mouvements de repliements des chaînes à la surface des lamelles cristallines. HOFFMAN, WILLIAMS, PASSAGLIA [33] suivant ce principe distinguent trois types de mécanismes notés  $\alpha$ -A,  $\alpha$ -B,  $\alpha$ -C (fig. 1-14)

1°)  $\alpha$ -A : lorsque les repliements des chaînes se font sur un petit nombre d'atomes de carbone, ceux-ci sont fortement couplés à la partie de la chaîne intérieure au cristal. Leur déplacement d'une position d'équilibre à une autre s'accompagne d'une translation et d'une rotation de la chaîne.

L'énergie d'activation d'un tel processus est fonction de la longueur de la chaîne donc de l'épaisseur de la lamelle. Des recuits différents modifient cette épaisseur et permettent de mettre en évidence la variation de l'énergie d'activation.

2°)  $\alpha$ -B : Il est relatif aux molécules courtes piégées dans le cristal et qui ne sont pas concernées par les repliements des chaînes (valable surtout pour les n-paraffines). La chaîne possède deux positions d'équilibre qui correspondent à une rotation de  $180^\circ$  et une translation le long de l'axe.

3°)  $\alpha$ -C : Dans le cas où les repliements des chaînes sont suffisamment lâches, les deux mouvements envisagés pour  $\alpha$ -A sont découplés et donnent deux relaxations indépendantes  $\alpha$ -C<sub>f</sub> (associé aux boucles) et  $\alpha$ -C<sub>c</sub> (associé à la chaîne dans le cristal).

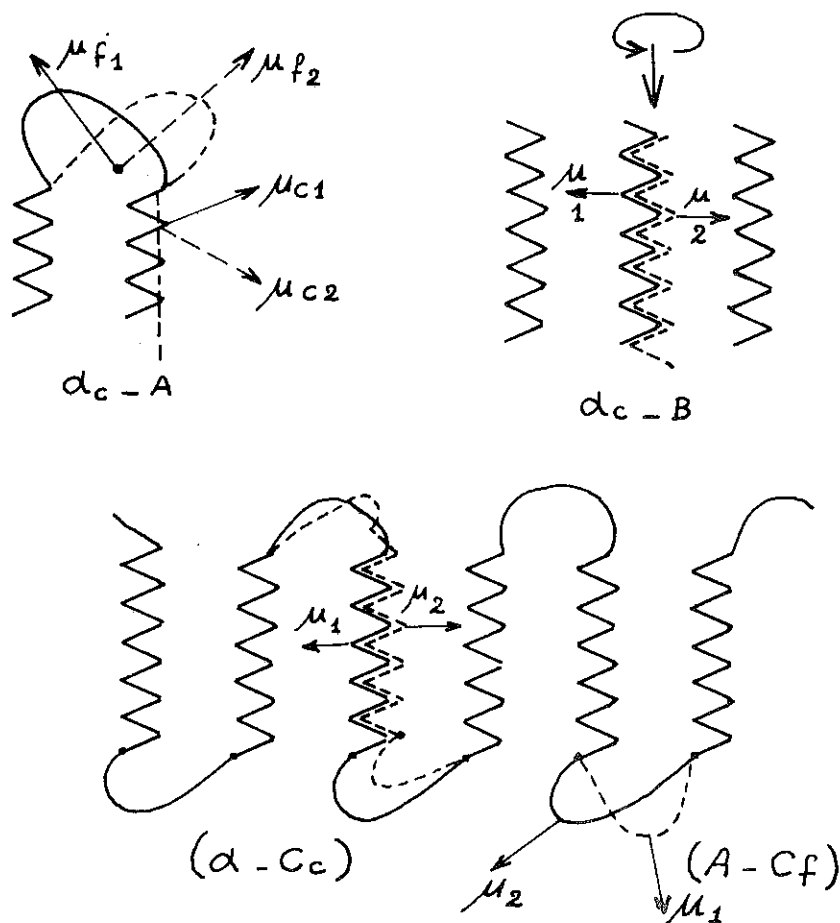
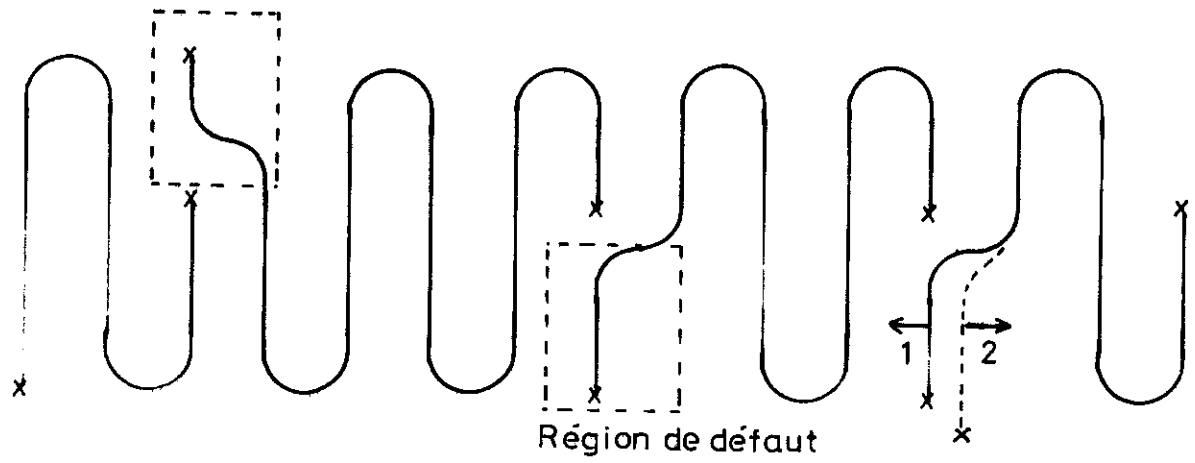


Figure 1-14



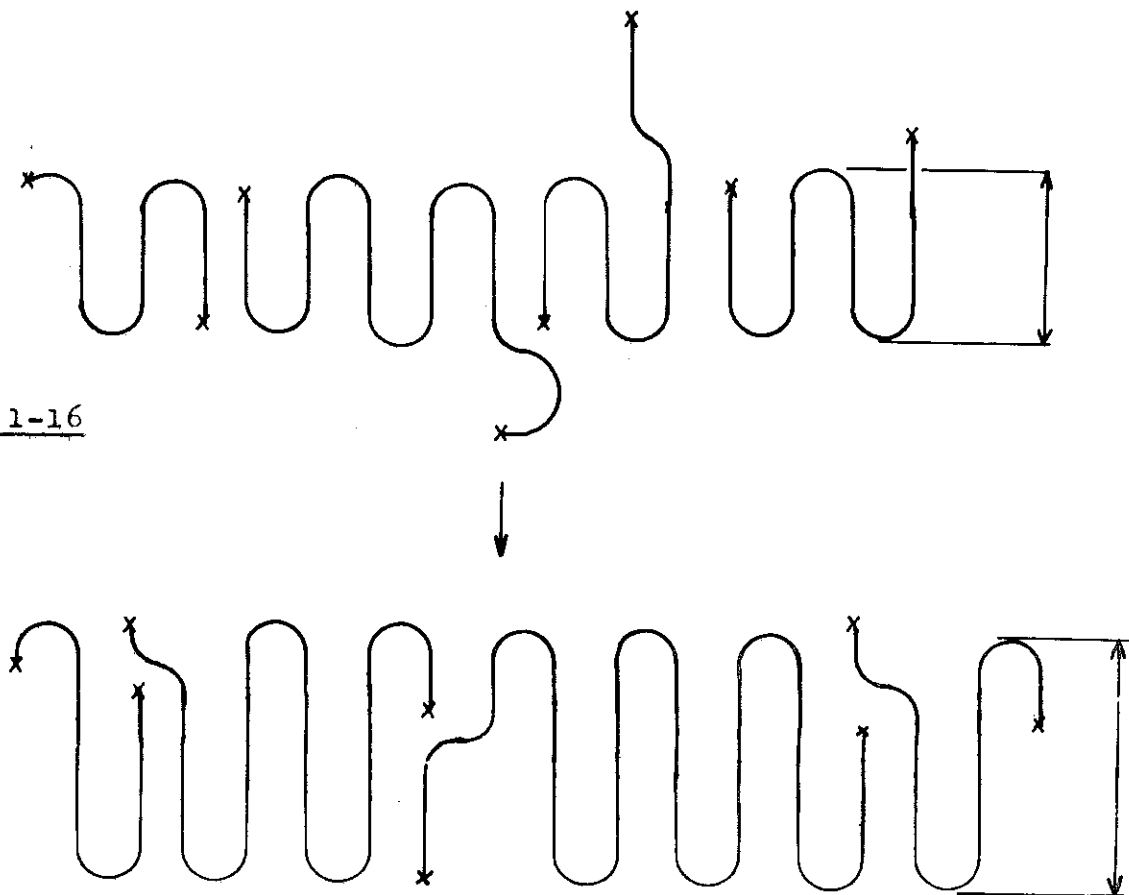




Vue de dessus  
(Dislocation "coin")

Figure 1-15

Figure 1-16



--- 2<sup>ème</sup> P A R T I E ---

---

MONTAGE EXPERIMENTAL

---



Afin d'effectuer des mesures de capacités et de pertes diélectriques sur des échantillons de polymères, nous avons construit une cellule d'essais diélectriques. Elle répond à trois impératifs :

1 - Permettre une régulation en température des échantillons sur une gamme allant de la température de l'hélium liquide à la température ambiante.

2 - Maintenir les échantillons sous vide secondaire pendant les mesures.

3 - Assurer une pression de serrage constante sur les échantillons.

Après une présentation de la cellule de mesure, nous décrirons les dispositifs permettant d'assurer un serrage constant, de réguler et de mesurer la température. Par la suite nous analyserons l'ensemble du circuit de mesure électrique.

## 2-1- CELLULE D'ESSAIS

### 2-1-1- Condensateur de mesure :

La cellule de mesure représentée sur la figure 2-1 est constituée pour l'essentiel d'un double condensateur plan.

L'électrode haute tension placée au centre (6) est entourée par deux électrodes basses tensions (8) et (4). Chacune des électrodes basse tension est munie d'un anneau de garde (5,7) permettant d'homogénéiser le champ électrique dans le condensateur et surtout de récupérer les courants éventuels de conduction superficielle de l'échantillon.

Les électrodes sont en cuivre massif dorées en surface pour éviter l'oxydation. Le diamètre des électrodes basse tension est de 48mm, celui de l'électrode haute tension et de l'anneau de garde est de 68mm. Ce qui permet d'obtenir pour des échantillons de polymère dont la constante diélectrique est voisine de 2 ou 3, et d'épaisseur de l'ordre du dixième de millimètre, des capacités d'une centaine de picofarads.

Plusieurs raisons nous ont amenés à choisir une double capacité. On peut en effet par ce moyen passer deux échantillons à la fois, soit à titre de comparaison (échantillons ayant subi des traitements thermiques différents), soit pour avoir les pertes absolues des deux. Cela représente un gain de temps appréciable compte tenu de la durée des manipulations (3-1-3).

Il est aussi possible de faire des mesures précises de la partie réelle de la constante diélectrique. En effet, avec un seul condensateur, pour déterminer la constante diélectrique il faut connaître l'épaisseur de l'échantillon, or celle-ci varie avec la température de façon importante. Pour éliminer cette influence, il suffit de réaliser avec l'autre condensateur une capacité à vide dont l'épaisseur est

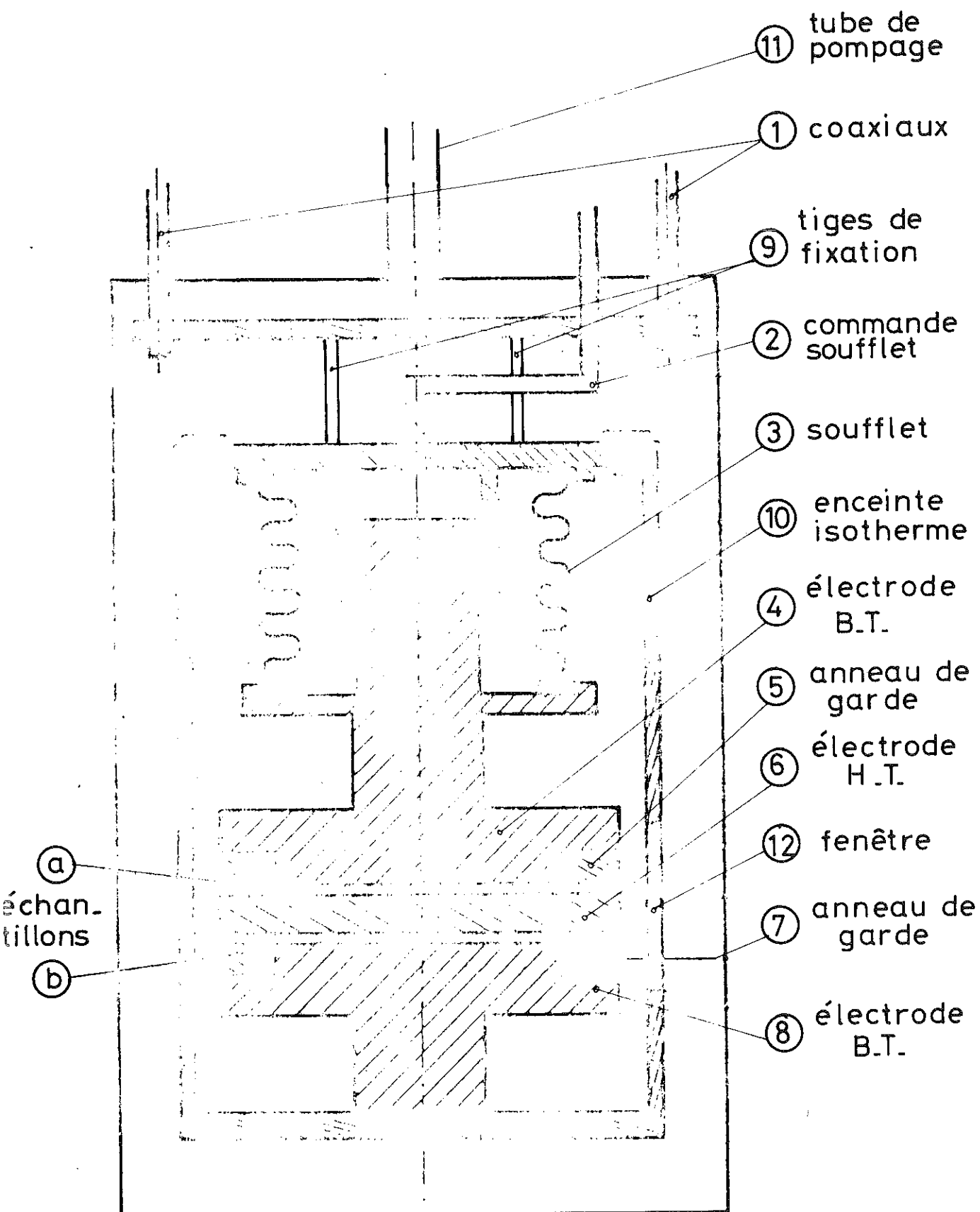


Fig. 2-1

déterminée par une rondelle d'isolant découpée dans l'échantillon et placée sous l'anneau de garde. Le rapport des deux capacités permet d'accéder directement à la constante diélectrique.

Afin d'améliorer le contact électrode échantillon, ces derniers sont métallisés en surface à l'or, par une technique d'évaporation sous vide. Un système de cache permet de reproduire sur l'échantillon la forme de l'électrode et de son anneau de garde.

Les amenées de tension sur les électrodes qui ne sont pas représentées sur le schéma 2-1, seront détaillées ultérieurement au paragraphe 2-4-3 (fig. 2-15).

#### 2-1-2- Serrage des électrodes

Les électrodes étant simplement posées les unes sur les autres, il est nécessaire de prévoir un dispositif mécanique permettant de les maintenir en place. Plusieurs solutions avaient d'abord été envisagées :

- le serrage par vis, qui ne permettait pas d'assurer une pression constante sur les échantillons pour toutes les températures à cause de la différence des coefficients de dilatation entre les vis et le polymère.

- le serrage par une masse additionnelle posée sur l'électrode supérieure entraînait une augmentation considérable de poids et de ce fait la masse à réguler était beaucoup trop grande.

Pour toutes ces raisons nous avons adopté la solution qui consiste à serrer les électrodes par un soufflet (3) dans lequel on envoie une pression d'hélium gazeux. L'alimentation du soufflet se fait par l'intermédiaire d'un tube capillaire de 1,5mm de diamètre, qui le relie à un système



permettant de contrôler et de réguler la pression (figure 2-2). Cette régulation est constituée de deux microvannes et un ensemble manométrique.

Les microvannes relient le capillaire respectivement à une bouteille d'hélium gazeux haute pression, munie d'un détendeur, et à une réserve de vide. Nous avons inséré dans le circuit haute pression un piège à azote liquide pour purifier l'hélium, afin d'éviter d'obstruer le capillaire par des impuretés qui pourraient se solidifier à basse température.

La pression dans le soufflet est mesurée par un manomètre à mercure. Le manomètre différentiel à huile permet de détecter les petites variations de pression par rapport à une pression de référence.

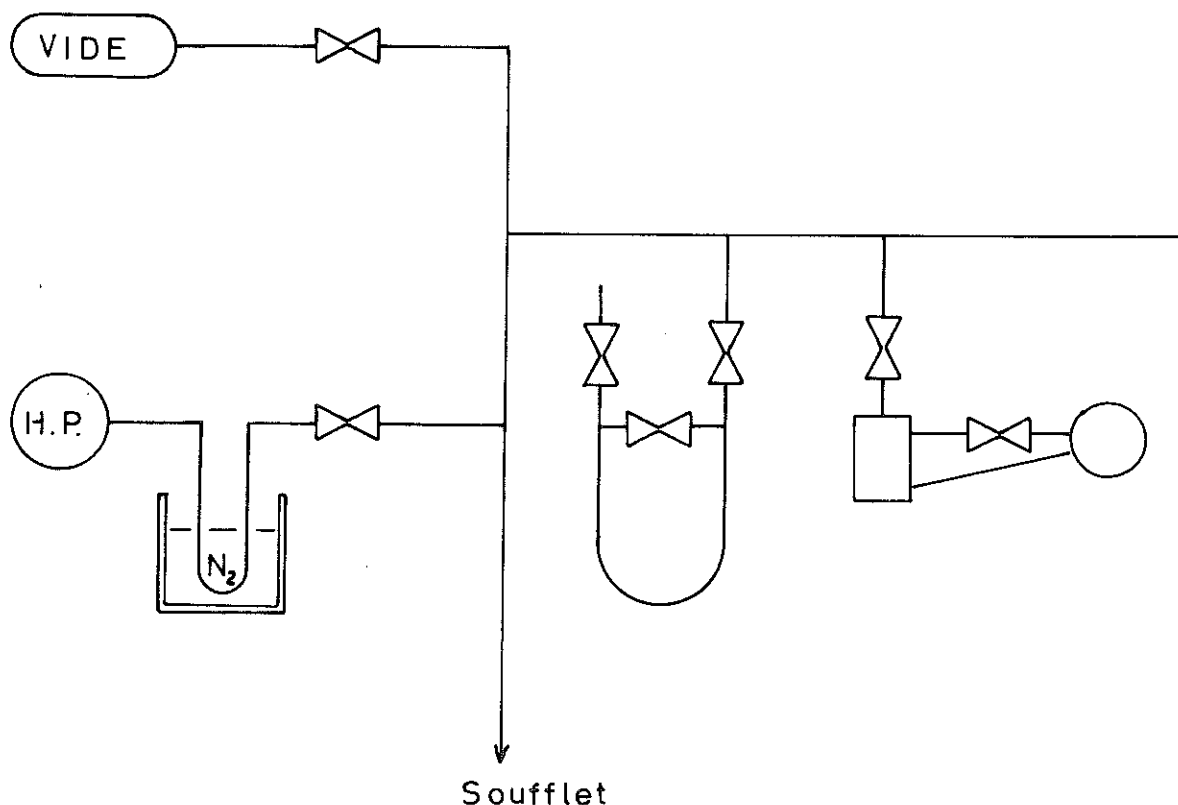


Figure 2-2

### 2-1-3- Régulation en température

Pour avoir une température homogène dans les échantillons il était nécessaire d'éliminer au maximum les pertes thermiques dues :

- au rayonnement par le tube de pompage (11) qui permet de faire un vide de  $10^{-6}$  mm de Hg, dans la cellule. Celui-ci est éliminé en grande partie par des chicanes placées dans le tube.

- aux pertes par conduction dans les fils de mesure (sondes de température, chauffage, prise de tension sur les électrodes...).

- au rayonnement entre les électrodes des condensateurs et la paroi extérieure de la cellule qui baigne dans l'hélium liquide.

Afin d'éviter ces inconvénients, les condensateurs sont placés dans une enceinte isotherme (10) suspendue par trois tubes d'acier inoxydable (9) au chapeau de la cellule qui les protège ainsi du rayonnement (fig. 2-1). Deux fenêtres (12) permettent d'introduire les échantillons sous les électrodes, sans être obligé de démonter l'ensemble. Les connexions électriques sont mises à la masse thermique du bain au niveau du chapeau de la cellule et à la masse thermique de l'enceinte isotherme au sommet de cette dernière.

Des enroulements de chauffage en constantan répartis sur l'enceinte isotherme permettent d'obtenir une température variable de la cellule. Le courant de chauffage est régulé à partir du déséquilibre d'un pont de Wheatstone. Ce pont compare la résistance d'une sonde (carbone ou platine suivant le domaine de température) placée sur la partie supérieure de l'enceinte isotherme, à une résistance variable R (fig. 2-3). Cette dernière nous permet donc de pré-sélectionner la température de la cellule.

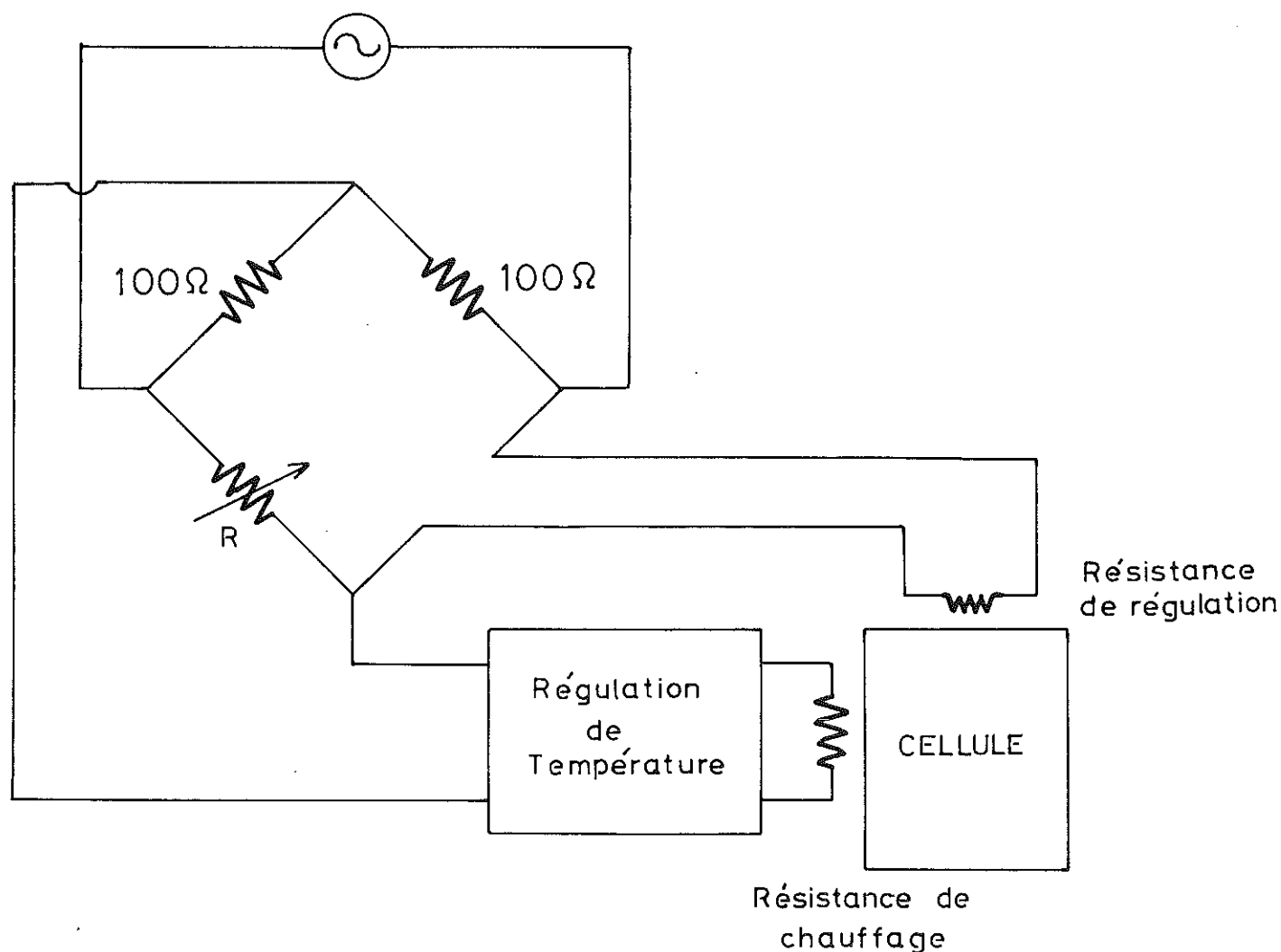


Figure 2.3.

Le temps de réponse de la régulation est fonction d'une part de la puissance que peut fournir la régulation (il faut fournir  $Q = \int C_p dt$  pendant le minimum de temps) et d'autre part de la diffusivité thermique de la cellule qui conditionne son temps de mise en équilibre thermique.

A basse température, l'inertie thermique de la cellule est faible, sa diffusivité est grande et l'on obtient des temps de mise en équilibre thermique de l'ordre de la minute à 4K. La régulation assure une bonne stabilité de la température à quelques millidegrés près.

Pour des températures plus élevées ( $T > 100\text{K}$ ) l'inertie thermique de la cellule devient importante, il est alors nécessaire de disposer d'un chauffage d'appoint constitué par une résistance de constantan de  $600\Omega$  qui est alimentée par une source de tension continue réglable. Il permet d'obtenir une puissance supplémentaire variable jusqu'à une valeur de  $15\text{W}$ . Malheureusement la mauvaise diffusivité à ces températures impose des temps de stabilisation extrêmement longs.

La température maximum de  $30^\circ\text{C}$  est conditionnée par la présence de métal de Wood au niveau du chapeau de la cellule.

La montée en température doit être très lente pour maintenir l'équilibre thermique dans l'échantillon. Typiquement, nous avons pris des temps de montée de l'ordre de  $1,5\text{K}$  par heure, ce qui représente une durée totale par manipulation de 3 semaines. Ce paramètre est extrêmement important comme nous le verrons par la suite (3-3-2), et il est nécessaire de faire l'ensemble des expériences dans les mêmes conditions.

#### 2-1-4- Mesure des températures

Les températures sont mesurées à l'aide de résistances de carbone ( $390\Omega$  à  $0^\circ\text{C}$ ), pour les températures inférieures à  $20\text{K}$ , et de résistances de platine ( $100\Omega$  à  $0^\circ\text{C}$ ) pour les températures supérieures.

Sur chaque électrode est placé un ensemble de deux de ces résistances, on peut ainsi définir la température moyenne et le gradient dans l'échantillon. Ce problème est important car l'électrode haute tension est isolée de

l'enceinte isotherme et sa mise en température est assurée seulement par conduction dans l'échantillon. Les gradients relevés sont systématiquement inférieurs à 0,1K.

La mesure des résistances se fait en quatre fils. Les résistances carbone sont alimentées en série par une source de courant de 10 ou 100  $\mu$ A et les résistances de platine par une source 1 ou 10  $\mu$ A. Les tensions, aux bornes des résistances, sont mesurées à l'aide d'un voltmètre A.O.I.P. (V.N.I.M.).

## 2-2- ENSEMBLE CRYOGENIQUE

Les paragraphes précédents étaient consacrés plus particulièrement à la cellule de mesure. Nous allons voir maintenant l'ensemble des circuits annexes comprenant les réservoirs des fluides cryogéniques et les différents circuits de pompes représentés sur la figure 2.4.

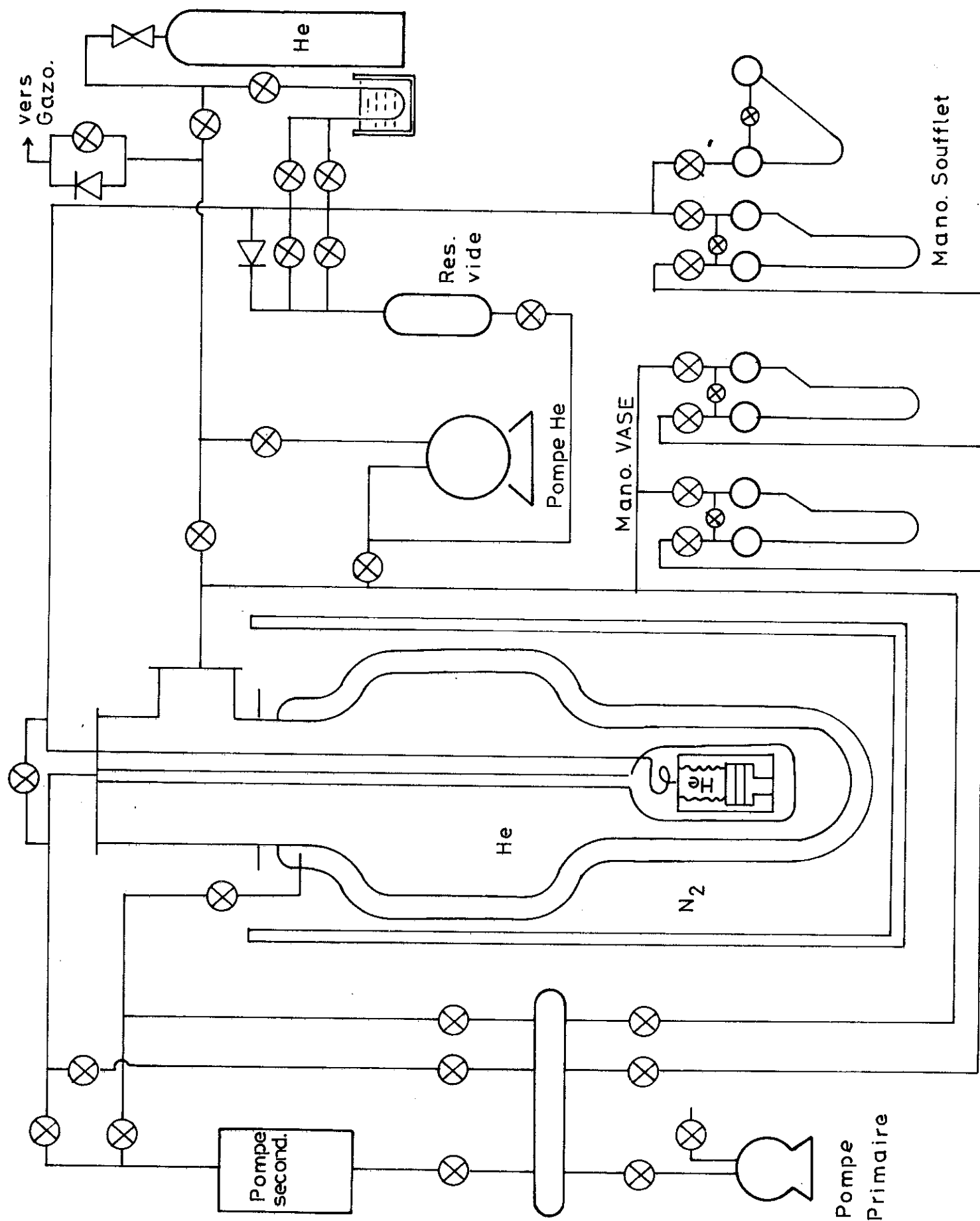
La cellule placée dans un cryostat à double bain hélium-azote, est suspendue au chapeau du cryostat par le tube de pompage (fig. 2.1, 11) en acier inoxydable. Il est à signaler que ce tube sert aussi de passage pour les fils de mesures et d'amenées de courant. Le schéma du cryostat est donné par la figure (2.15). Le remplissage de l'hélium se fait par un tube qui débouche dans la partie inférieure du vase. On peut ainsi utiliser au maximum les vapeurs froides pour refroidir la cellule. La contenance du vase d'hélium est de six litres, ce qui représente la consommation de plus d'une journée. On peut remarquer aussi sur le tube de pompage les écrans en cuivre qui permettent de diminuer la consommation d'hélium en récupérant l'enthalpie des vapeurs froides.

Les circuits auxiliaires comprennent :

1°/ - un groupe de pompage primaire et secondaire. Il permet de faire le vide dans la cellule et dans l'intervase du cryostat.

2°/ - Une pompe primaire hélium. Elle sert à faire le vide dans le réservoir servant à la régulation de la pression d'hélium dans le soufflet (paragraphe 2-1-2). Elle est aussi utilisée comme élément de pompage sur le bain d'hélium pour obtenir des températures inférieures à 4,2K dans la cellule.

3°/ - Des manomètres. En plus des manomètres qui contrôlent la pression dans le soufflet (2-1-2), on dispose de deux manomètres, un au mercure et l'autre à huile (dibutyl phtalate), qui permettent de mesurer la pression dans le vase hélium, donc de mesurer la température du bain.



Ensemble cryogénique

Fig. 2-4.



### 2-3- PONT DE CAPACITE

Après avoir vu l'ensemble du dispositif expérimental, nous allons nous attacher plus particulièrement aux mesures électriques.

Les mesures avaient été faites au départ avec un pont de Schéring classique. Il s'est avéré que la sensibilité de ce pont, avec les tensions d'alimentation dont nous disposons, était insuffisante pour les matériaux à faibles pertes qui étaient étudiés ( $\text{tg} \delta$   $10^{-4}$  -  $10^{-5}$ ).

Nous avons donc adopté un pont General Radio 1620A, dont le schéma de principe est donné par la figure 2-5. Il permet (à 1000Hz) de mesurer des capacités de  $1\mu\text{F}$  à  $10^{-5}\mu\text{F}$  et des tangentes d'angle de perte jusqu'à  $10^{-6}$  ou des conductances de  $0,1\mu\text{S}$  à  $10^{-6}\mu\text{S}$ . D'une façon simplifiée, il est constitué d'un transformateur à point milieu alimenté par un générateur basse fréquence délivrant une tension de l'ordre de 20 Volts. Sur un des demi-enroulements est branchée la capacité à étudier, sur l'autre des capacités et des résistances étalons. L'équilibre du pont est réalisé lorsque le courant dans le détecteur est nul. C'est à dire quand :

$$E'Z_x = EZ_n$$

(E et E' étant les tensions délivrées par les deux secondaires)

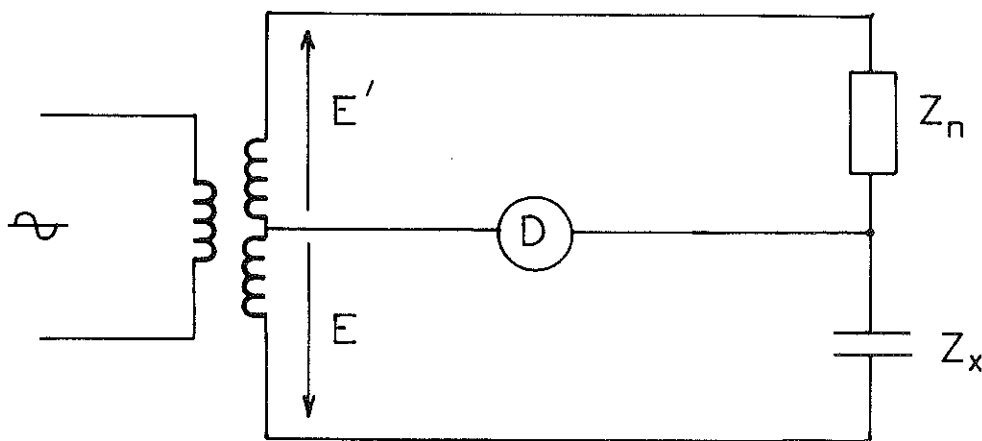


Figure 2.5.

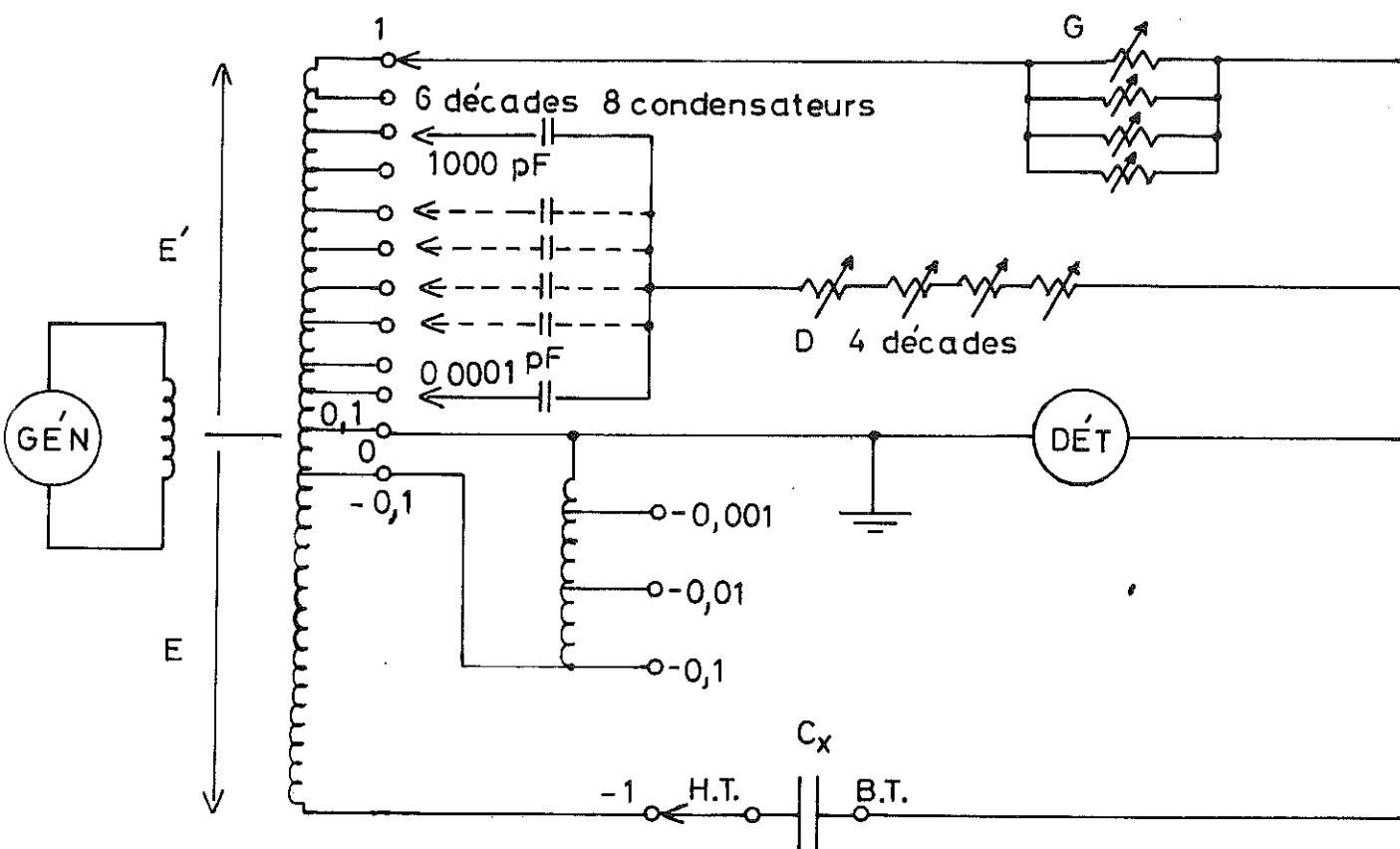
Suivant cette formule il apparaît que l'on peut réaliser l'équilibre du pont de deux façons : soit en changeant  $Z_n$ , soit en faisant varier  $E'$ . Une impédance  $kZ_n$  alimentée sous une tension  $E'$  fournit le même courant qu'une impédance  $Z_n$  soumise à une tension  $E'/k$ .

Le secondaire de la branche de mesure comprend donc dix prises de tensions donnant  $E'$ ,  $E'/9/10$ , ....  $E'/10$ . Un jeu de six condensateurs étalons (1000pF, 100pF, ... 0,01pF) que l'on peut connecter sur chacune des prises de tension, permet d'équilibrer la capacité inconnue avec six chiffres significatifs.

Lorsque la capacité à mesurer est très différente des capacités étalons, il suffit de changer le rapport  $E'_{\max}/E$ . (Il existe plusieurs prises de tension sur le secondaire, côté capacité inconnue). Nos capacités ayant une valeur de l'ordre de quelques centaines de picofarads, nous avons toujours travaillé avec un rapport  $E'_{\max}/E=1$ . Le constructeur garantit en effet dans ce cas là une égalité des deux tensions à quelques  $10^{-6}$  près.

Les pertes de la capacité inconnue sont équilibrées dans un schéma série ou parallèle par un jeu de quatre résistances étalons en série avec les capacités étalons, ou par des conductances en parallèle (figure (2-6)).

Ce type de pont présente des avantages importants par rapport au pont de Schéring que nous avons utilisé lors de nos premiers essais. Outre le fait que l'équilibre est facile à obtenir, il ne nécessite pas de dispositif de régulation du potentiel de garde (terre de Wagner) pour éliminer l'influence des capacités de fuite entre les électrodes et l'anneau de garde. En effet, selon la figure 2.7, la capacité entre l'électrode basse tension et la masse est en parallèle sur le détecteur, elle diminue donc tout au plus la sensibilité du dispositif. La capacité entre l'électrode haute tension et la masse est en parallèle sur le demi-secondaire du transformateur. Nous verrons par la suite que



Pont Général Radio 1615A

FIG. 2. 6.

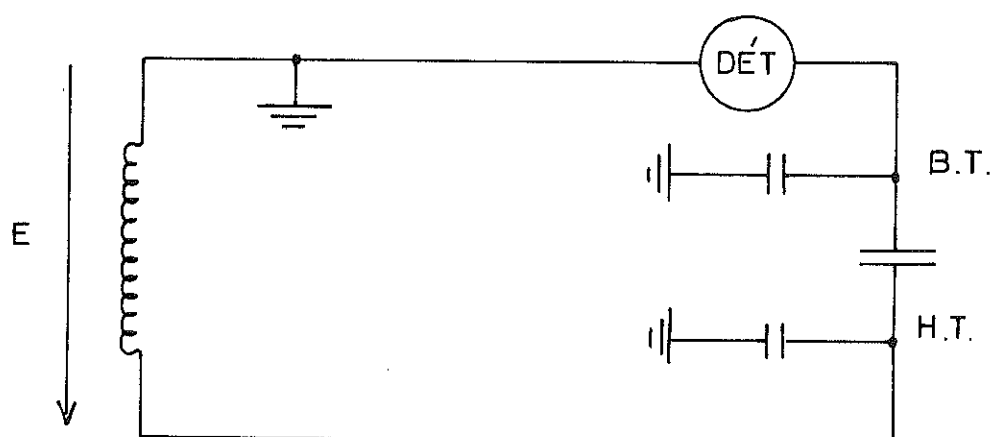


FIG. 2. 7.

cette dernière capacité introduit cependant une cause d'erreur dans la mesure des très faibles  $\text{tg}\delta$ .

## 2-4- PRECISION DES MESURES

La précision des mesures, sur la détermination de  $\text{tg}\delta$ , donnée par le constructeur est de 0,1%. Toutefois dans le cas de très faibles pertes de l'ordre de quelques  $10^{-5}$ , les corrections dues aux capacités de fuites du transformateur (fig.2.7) et de la cellule ne sont plus négligeables. Il faut donc en tenir compte pour évaluer la précision des mesures.

Nous analyserons l'importance de ces différents termes après avoir donné un schéma équivalent de la cellule.

### 2-4-1- Schéma équivalent

La cellule peut être représentée par le schéma 2.8 dans lequel nous avons tenu compte des différentes capacités de fuite  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  ainsi que de l'impédance des fils de connexion des électrodes  $Z_c = r_c + j' c \omega$  et de l'impédance  $Z_t = r_t + j' t \omega$  du circuit de masse reliant la cellule au pont. Ces deux dernières impédances sont avant tout résistives et de valeur très faible.

$\gamma_1$  est composé d'une part de la capacité entre le câble haute tension et la masse (200pF) et d'autre par des capacités entre l'électrode centrale, haute tension, et la masse. Ce dernier terme est égal à une fraction de la somme des capacités à mesurer  $C_{x1}$  et  $C_{x2}$ , déterminée par le rapport de la surface de l'électrode basse tension à la surface de l'anneau de garde, soit environ  $2/3 (C_{x1} + C_{x2})$ .  $\gamma_1$  est donc de l'ordre des capacités à mesurer.

$\gamma_2$  est la capacité entre l'électrode basse tension et l'anneau de garde augmentée de la capacité des câbles coaxiaux basse tension et de la capacité entre l'électrode et l'enceinte

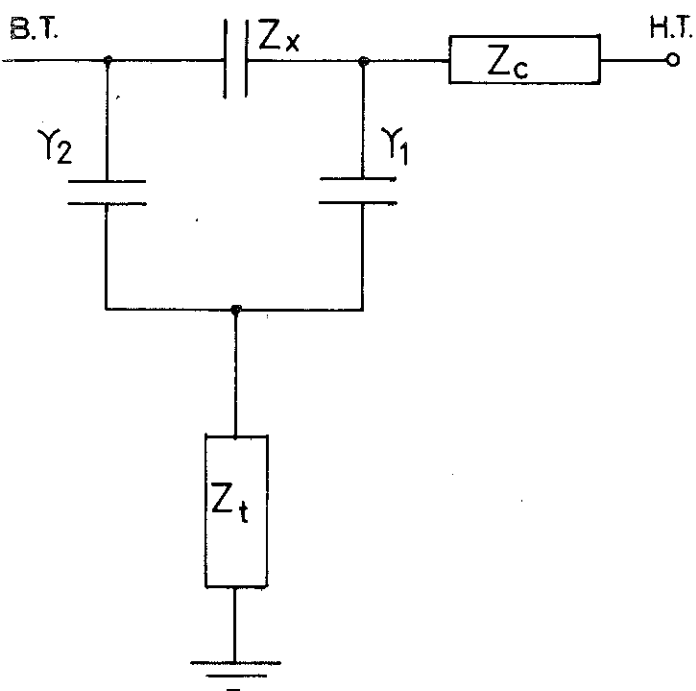
isotherme. La valeur de  $\gamma_2$  ne peut pas être fortement diminuée car il faut en même temps assurer une bonne conduction thermique entre l'enceinte isotherme (à la masse) et l'électrode.

Pour des raisons de commodité d'exposé, le schéma 2.8 sera remplacé par le schéma 2.9 à l'aide d'une transformation étoile-triangle. En faisant l'approximation  $\frac{1}{\gamma_1 \omega}$  et  $\frac{1}{\gamma_2 \omega}$  grands devant  $Z_t$ . Les admittances  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$ ,  $\Gamma_3$  se réduisent à :

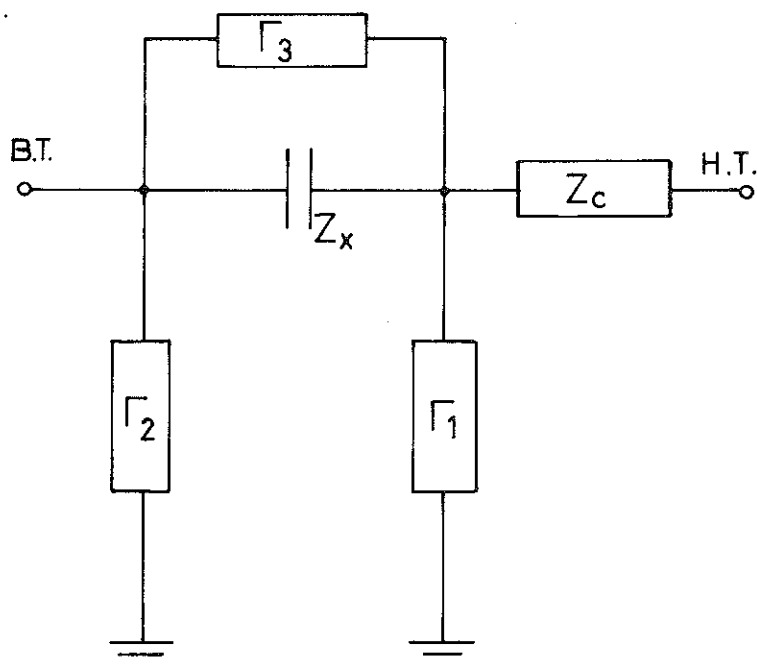
$$\Gamma_1 = j \gamma_1 \omega \quad (2.1)$$

$$\Gamma_2 = j \gamma_2 \omega \quad (2.2)$$

$$\Gamma_3 = -\omega^2 \gamma_1 \gamma_2 (r_t + j\omega l_t) \quad (2.3)$$



-Figure 2-8-



-Figure 2-9-

Il apparait donc que la mesure de  $Z_x$  sera entachée d'une erreur systématique due à l'existence d'une impédance de terre. Ainsi pour des valeurs de :

$$\begin{aligned} \gamma_1 &\approx \gamma_2 \approx 500 \text{ pF} \\ C_x &\approx 100 \text{ pF} \end{aligned}$$

une résistance de terre de 0,1 Ohm entraîne une diminution de la tangente de l'angle de perte de l'échantillon (à 1000Hz) de :

$$\Delta \text{tg} = \frac{\gamma_1 \gamma_2}{C_x} r_t \quad \text{soit} \quad \Delta \text{tg} \delta \approx 1,5 \times 10^{-6}$$

#### 2-4-2- Influence des capacités de fuite

La figure 2.10 représente le pont relié à la cellule de mesure. Nous avons porté sur ce schéma les capacités  $C_f$  et  $C_f$ , des deux demi enroulements du transformateur ainsi que leur impédance  $Z_f$  et  $Z_f$ , ( $Z_f = r_f + j\omega L_f$ ). Pour fixer un ordre de grandeur, le constructeur donne :

$$r_f = 0,33\Omega$$

$$L_f = 4\mu\text{H}$$

$$C_f = 500\text{pF}$$

On peut tout de suite éliminer l'admittance  $\Gamma_2$  en parallèle sur le détecteur qui n'intervient pas dans l'équilibre. Par contre  $\Gamma_1$  (ainsi que  $C_f, Z_f, Z_c$ ) se comporte comme une charge sur le transformateur, si bien que la tension  $V$  aux bornes de  $Z_x$  sera légèrement différente de la f.e.m  $E$  du transformateur à vide. Nous allons évaluer l'importance de cette correction, dans le cas où les f.e.m. à vide des

deux enroulements sont égales  $E=E'$  (cf 2.3).

Lorsque le pont est à l'équilibre les points A et B sont au même potentiel (figure 2.10). On peut donc considérer indépendamment les circuits des deux demi enroulements pour calculer V et V'. Suivant cette remarque le schéma 2.10 se décompose en 2.11 et 2.12. Nous écrirons ensuite la condition d'équilibre du pont donnée au paragraphe 2.3., soit :

$$V' \Gamma_n = V \Gamma_e \quad (2.4)$$

- $\Gamma_n$  : Admittance de la branche étalon
- $\Gamma_e$  : Admittance équivalente à  $C_x$  en parallèle avec  $\Gamma_3$ .

La tension V aux bornes de  $\Gamma_e$  est donnée par application du théorème de Thévenin. Le circuit générateur vu des bornes C D peut être remplacé par un dipôle :

$$\text{- de f.e.m. : } \frac{E}{1+jC_f Z_f \omega}$$

$$\text{- d'impédance interne : } Z_f + Z_c$$

$$(Z_f \text{ et } Z_c \text{ sont en effet petits devant } \frac{1}{C_f \omega})$$

D'où l'expression de V :

$$V = \frac{E}{1+jC_f Z_f \omega} \times \frac{1}{1+(\Gamma_1 + \Gamma_e)(Z_c + Z_f)}$$

$$\text{En tenant compte des approximations : } Z_f < \frac{1}{C_f \omega}$$

$$Z_c + Z_f < \frac{1}{\Gamma_1 + \Gamma_e}$$

(justifiées par les ordres de grandeur donnés précédemment)  
V se réduit à :

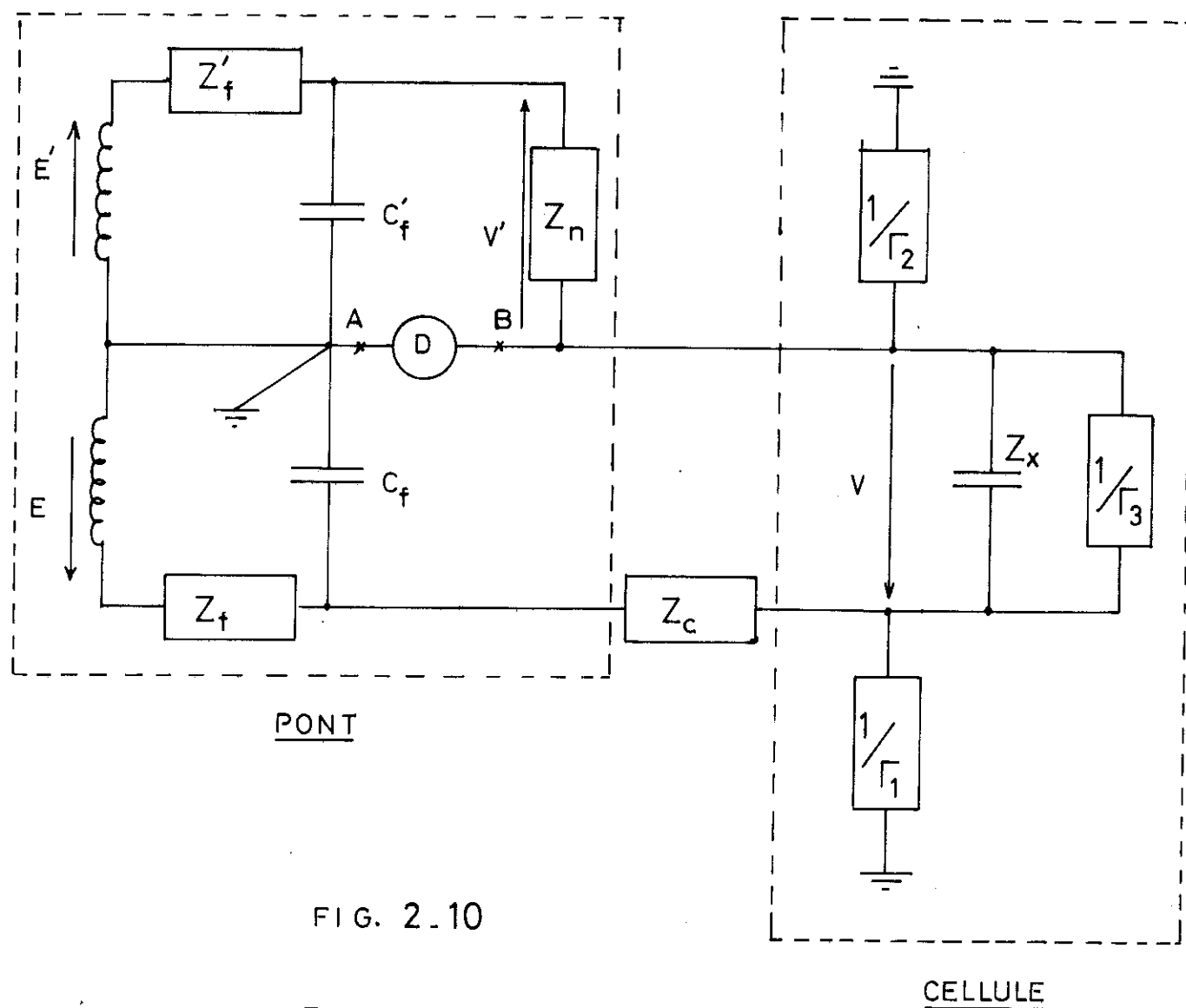


FIG. 2.10

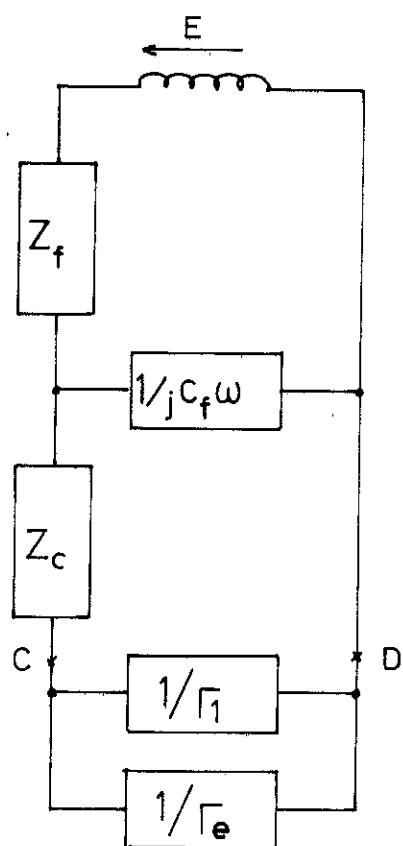


FIG. 2.11

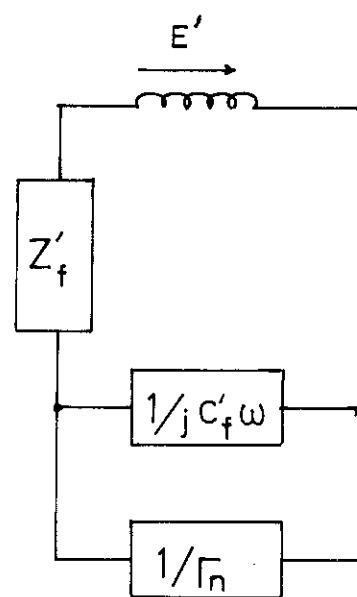


FIG. 2.12



$$V = E (1 - j C_f Z_f \omega - (\gamma_l + \gamma_e)(Z_c + Z_f)) \quad (2.5)$$

Une expression analogue peut être établie pour  $V'$  :

$$V' = E (1 - j C'_f Z'_f \omega - \gamma_N Z'_f) \quad (2.6)$$

Si  $D_n$  et  $D_x$  sont respectivement les tangentes d'angle de perte de la branche étalon et de la capacité inconnue, les admittances  $\gamma_n$  et  $\gamma_e$  peuvent se mettre sous la forme :

$$\gamma_n = j C_N \omega (1 - j D_N) \quad (2.7)$$

$$\gamma_e = j C_x \omega \left( 1 - \frac{\omega \gamma_1 \gamma_2}{C_x} \ell_t - j D_x + j \frac{\omega \gamma_1 \gamma_2}{C_x} r_t \right) \quad (2.8)$$

Dans ces conditions la relation d'équilibre (2.4) s'écrit en tenant compte de (2.5), (2.6), (2.7), (2.8), et de (2.1) :

$$\begin{aligned} C_x \left( 1 - \frac{\omega \gamma_1 \gamma_2}{C_x} \ell_t - j D_x + j \frac{\omega \gamma_1 \gamma_2}{C_x} r_t \right) & \left( 1 - j C_f Z_f \omega - j \omega (\gamma_l + C_x)(Z_c + Z_f) \right) \\ & = C_N (1 - j D_N) \cdot (1 - j C'_f Z'_f \omega - j \omega C_N Z'_f) \end{aligned}$$

Ou en faisant les approximations définies précédemment :

$$\begin{aligned} C_x \left( 1 - j D_x - \frac{\omega \gamma_1 \gamma_2}{C_x} \ell_t + j \frac{\omega \gamma_1 \gamma_2}{C_x} r_t - j C_f Z_f \omega - j \omega (\gamma_l + C_x)(Z_c + Z_f) \right) \\ = C_N \left( 1 - j D_N - j C'_f Z'_f \omega - j \omega C_N Z'_f \right) \end{aligned}$$

Soit en séparant partie réelle et partie imaginaire :

$$C_x = C_N \left( 1 + \frac{\omega \gamma_1 \gamma_2}{C_N} l_t + \omega^2 (C'_f l'_f - C_f l_f) - \omega^2 (\gamma_1 + C_N) (l_c + l_f) + \omega^2 C_N l'_f \right)$$

$$D_x = D_N + \frac{\omega \gamma_1 \gamma_2}{C_N} r_t - \omega (\gamma_1 + C_N) r_c - \omega \gamma_1 r_f - (C_f r_f - C'_f r'_f) \omega - (C_N r_f - C_N r'_f) \omega$$

(2.9)

La formule (2.9) donne les corrections sur l'angle de pertes dues aux différentes impédances résiduelles et capacités de fuite. Nous nous proposons maintenant de discuter terme par terme cette formule.

1°/- Les deux derniers termes  $(C_f r_f - C'_f r'_f) \omega$  et  $(C_N r_f - C_N r'_f) \omega$  sont introduits par les capacités et les résistances des enroulements du transformateur. Ils peuvent être éliminés en théorie par une symétrie des deux circuits du pont. C'est le cas pour un rapport de tension égal à l'unité, lorsque l'on applique le maximum de tension au condensateur étalon. Si les capacités sont reliées à des prises intermédiaires : la résistance  $r'_t$  ramenée sous la tension maximale  $E'$  est constante, car la résistance du secondaire de la branche étalon, pour chaque prise de tension, est proportionnelle au nombre de tours donc à la tension. Cela n'est pas vrai pour les capacités  $C'_f$  qui ne sont pas proportionnelles au nombre de spires.

- Le dernier terme est donc nul au premier ordre.

- L'avant dernier terme  $(C_f r_f - C'_f r'_f) \omega$  peut simplement être majoré par  $C_f r_f \omega$ . Avec les valeurs indiquées par le constructeur (voir début du paragraphe) et pour une fréquence de 1000Hz :

$$\omega (C_f r_f - C'_f r'_f) < 10^{-6}$$

2°/- Le terme  $\omega \gamma_1 r_f$  est de l'ordre de  $10^{-6}$  (à 1000Hz) pour une valeur de  $\gamma_1$  de 500pF.

3°/- Le terme  $\omega(\gamma_1 + C_N)r_c$  dépend de la résistance des fils de connexion. On a intérêt à le diminuer en raccourcissant au maximum les câbles coaxiaux entre la cellule et le pont. Par contre la résistance des liaisons entre le chapeau du cryostat et les électrodes ne peut pas être diminuée de façon importante à cause des pertes thermiques que cela entraînerait. Cette résistance étant fonction de la température, on peut mettre en évidence l'importance de ce terme en mesurant les pertes d'une capacité à vide à différentes températures. Ce condensateur est réalisé en plaçant une rondelle d'isolant sous l'anneau de garde pour maintenir constant l'écartement entre les électrodes. Les résultats obtenus à 1000Hz montrent que les pertes sont inférieures au minimum de résolution du pont pour des températures inférieures à 100K.

| T   | 4,2K                | 77K                 | 300K               |
|-----|---------------------|---------------------|--------------------|
| tgδ | $<5 \times 10^{-7}$ | $<5 \times 10^{-7}$ | $3 \times 10^{-6}$ |

4°/- Le terme  $\frac{\omega \gamma_1 \gamma_2}{C_N} r_t$  dépend de la résistance de terre. Nous en avons donné un ordre de grandeur (2-b-1).

Contrairement aux corrections envisagées précédemment, ce terme entraîne une diminution de la tangente d'angle de perte lue. Les résultats sur la capacité à vide montrent que tgδ lue est positive (et cela pour une capacité de 30pF, inférieure aux capacités réalisées avec les échantillons).

Donc :

$$\omega \frac{\gamma_1 \gamma_2}{C_N} r_t < \omega (\gamma_1 + C_N) r_c + \omega \gamma_1 r_f + (C_f r_f - C'_f r'_f)$$

En conclusion, les erreurs sur tgδ dues aux résistances des connexions et aux capacités de fuite sont (à 1000Hz) de quelques  $10^{-6}$  ; elles croissent proportionnellement à la fréquence. Ainsi à 20KHz, qui est le maximum de fréquence

que nous avons utilisée l'erreur est de l'ordre de  $10^{-4}$ - $10^{-5}$ . Cela montre qu'il est difficile de comparer en valeur absolue les résultats à différentes fréquences. Par contre les termes correctifs sont très peu fonction de la température, nous nous sommes limités à tracer les variations des pertes en fonction de la température. Malheureusement ces courbes sont, comme nous le verrons par la suite, d'une interprétation beaucoup plus délicate que les courbes isothermes (3.2).

#### 2-4-3- Autres causes d'erreurs

Malgré la présence de filtres sélectifs sur le détecteur, des courants induits peuvent fausser l'équilibre. Les connexions doivent être effectuées avec beaucoup de soins pour éviter les boucles de masse. Ainsi le cryostat en contact électrique avec la masse de la cellule a dû être isolé de l'ensemble des conduites de pompage et le pont mis à la terre par un seul point. D'autres précautions doivent être prises, en particulier pour le montage du détecteur.

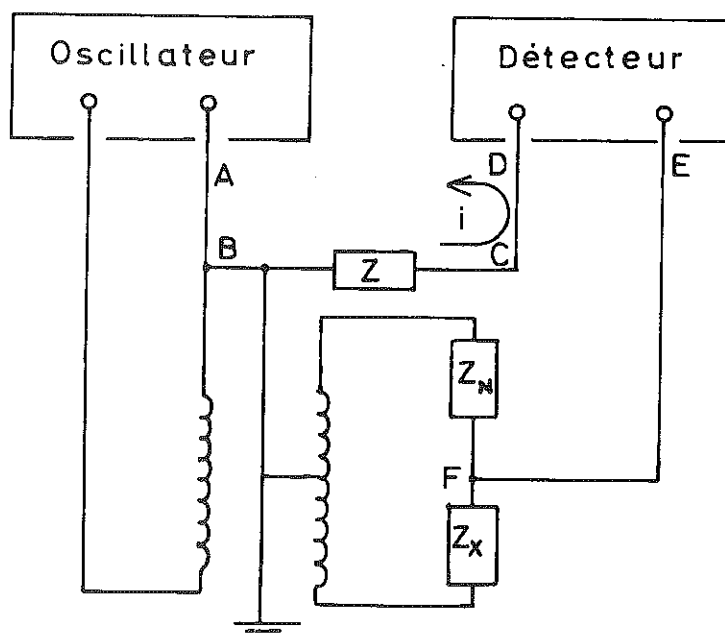


Figure 2.13

La figure 2.13 donne un exemple typique de boucle de masse qui peut se produire. Lorsque les masses de l'oscillateur et du détecteur sont reliées, un courant peut circuler par induction dans la boucle A B C D. Il apparaît ainsi une tension parasite au borne de l'impédance Z, qui perturbe l'équilibre du pont. Il faut donc isoler les châssis des différents appareils contrairement à l'assemblage réalisé par le constructeur.

Une autre cause d'erreur peut être due à la branche E F (fig.2.13) qui relie l'électrode basse tension et le détecteur. L'impédance entre E F et la masse est de quelques mégohms. Elle est donc très sensible aux parasites, et de ce fait doit être protégée par un blindage. Ceci explique les précautions qui ont été prises pour les liaisons entre le chapeau du cryostat et la cellule :

Des coaxiaux constitués par deux tubes d'acier inoxydables concentriques (diamètre extérieur 6mm, diamètre intérieur 1,5mm) amènent la basse tension et la haute tension du sommet du cryostat jusqu'au chapeau de la cellule. Après la traversée de ce dernier par trois perles étanches, les fils descendent jusqu'à l'enceinte isotherme, ils sont alors protégés par trois feuillards de cuivre disposés à 120°. Ensuite trois coaxiaux descendent le long de l'enceinte isotherme pour amener les tensions sur les électrodes (fig. 2.15).

Toutefois, malgré ces précautions des couplages capacitifs peuvent se produire entre les résistances de mesures de température et l'électrode basse tension (fig. 2.14). Il est donc nécessaire de mettre à la masse les alimentations de courant des résistances.

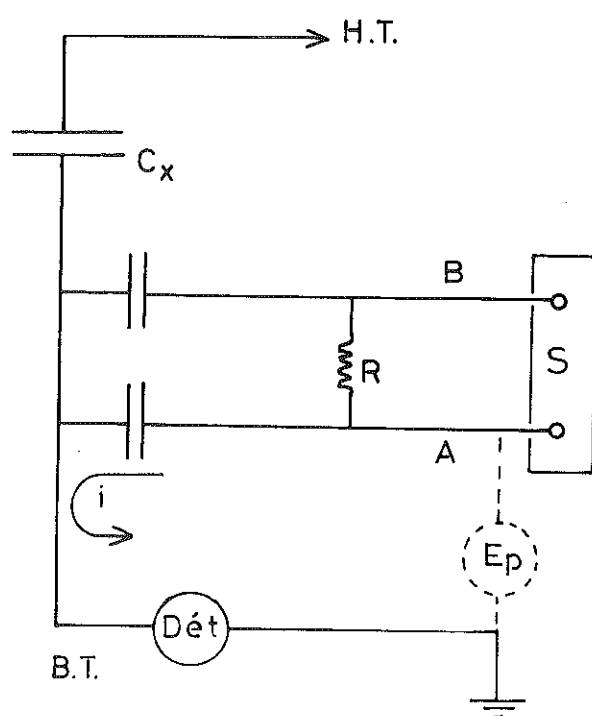


Fig. 2.14

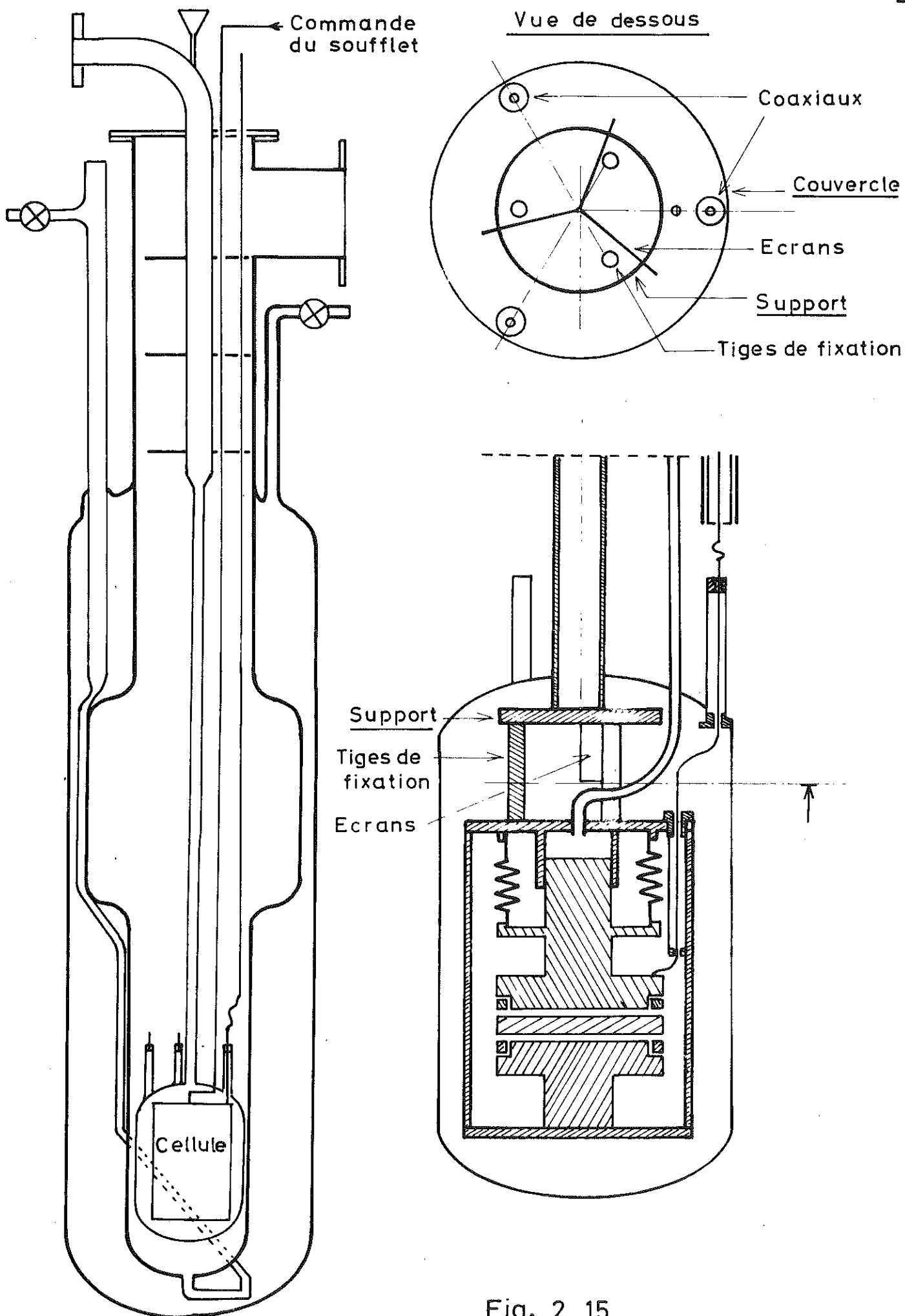


Fig. 2.15

--- 3<sup>ième</sup> P A R T I E ---

---

RESULTATS EXPERIMENTAUX



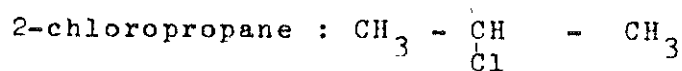
### 3-1- CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

#### 3-1-1- Origine des moments dipolaires

Les polymères entrant dans le cadre de cette étude sont en général classés dans les matériaux non polaires. Les moments dipolaires portés par les motifs de base des chaînes sont nuls ou extrêmement petits et sont donc de façon générale trop faibles pour expliquer les intensités des relaxations observées. C'est-à-dire que la plus grande partie des pertes diélectriques mesurées doit être attribuée à des dipôles étrangers à la chaîne. Ils peuvent être constitués par:

1° / des radicaux liés à la chaîne. C'est ainsi que l'oxydation des polyoléfines se traduit par la fixation sur les chaînes de nombreux produits de dégradation tels que cétone, aldéhyde, acide... qui ont des moments dipolaires importants. Le moment attribué au radical  $\begin{array}{c} - \text{C} - \\ || \\ \text{O} \end{array}$  est de 1,2 Debye.\*

Ces dipôles peuvent être utilisés comme traceurs puisqu'ils rendent diélectriquement actifs les mouvements des chaînes. Il faut toutefois qu'ils soient en nombre suffisamment faible pour que les interactions dipolaires ne perturbent pas les mouvements et que leur taille soit de l'ordre de grandeur de celle des radicaux auxquels ils sont substitués. C'est ainsi qu'un polyéthylène chloré est l'analogue polaire d'un polyéthylène ramifié, dont les ramifications sont des  $\text{CH}_3$  (la taille d'un atome de chlore étant identique à celle du groupement méthyle), le moment dipolaire devient alors important de l'ordre de celui du 2-chloropropane qui est de 2,17 Debye[38]



2° / Des molécules polaires dissoutes dans le polymère. Il est en effet pratiquement impossible d'obtenir des corps parfaitement purs et il peut y avoir des molécules polaires introduites au cours des différentes étapes de la

\* 1 Debye =  $10^{-18}$  u.e.s. =  $3,335 \cdot 10^{-24}$  Cb/m

fabrication. La discrétion des fabricants au sujet des processus de préparation augmente encore la complexité du problème.

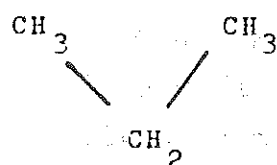
On peut classer dans ce type de dipôle les molécules d'eau présentes à l'état dissous dans certains polymères qui sont la cause de pic de relaxation observé par exemple dans le polyméthylméthacrylate à 250K [3] (plus généralement dans les polyesters qui sont très hydrophyles) et dans le polystyrène à 180K [39].

Il convient toutefois de ne pas trop sous-estimer les moments propres de la chaîne. C'est ainsi que dans le polypropylène et plus généralement les polyoléfines ayant des ramifications, ils peuvent donner des relaxations d'amplitude non négligeable. (Le moment dipolaire est alors dû à la dissymétrie introduite par la ramification), le moment du motif du polypropylène peut être estimé comme étant compris entre celui de la molécule de propane 0,08D et celui de la molécule d'isobutane 0,13D [40]. En appliquant la formule de Fröhlich (1-1-3) qui se réduit dans le cas des matériaux faiblement polaires ( $\epsilon_s \approx \epsilon_\infty$ ) à :

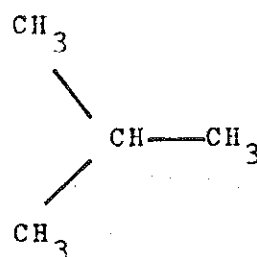
$$\Delta\epsilon = \epsilon_0 - \epsilon_\infty = \left( \frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{4\pi N g}{3kT} \mu_v^2$$

et en prenant  $\epsilon_s = 2,3$  :  $g = 1$ ,  $V = 1\text{cm}^3/\text{gr}$ ,  $T = 300\text{K}$ , on trouve comme limite de  $\Delta\epsilon$  0,01 et 0,05.

Compte tenu du fait que le maximum de perte, égal à  $\frac{\Delta\epsilon}{2}$  dans le cas d'un seul temps de relaxation, est en général une fraction de ce terme lorsqu'il y a une large distribution des temps de relaxation (on a toujours en effet  $\Delta\epsilon = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon''}{\omega} d\omega$ ), et que tous les dipôles ne participent pas à la relaxation (seule la phase amorphe est concernée), ces résultats sont compatibles avec le maximum de perte observé pour le polypropylène soit  $\text{tg}\delta_{\text{max}} = 10^{-4}$  (3-3-3-1).



Propane



isobutane.

Par contre dans le cas du polyéthylène où ces moments ne pourraient être dus qu'aux  $\text{CH}_3$  d'extrémités et aux ramifications trop peu nombreuses, cette contribution aux pertes devrait être négligeable.

### 3-1-2- Etude infrarouge des échantillons

Le premier paragraphe montre qu'il est capital de connaître la nature exacte des dipôles qui relaxent. De ce point de vue, l'analyse infrarouge semble particulièrement bien adaptée, bien que le chevauchement des pics d'absorption rende parfois les mesures quantitatives extrêmement délicates. Nous nous sommes surtout attachés à la détermination de l'oxydation de nos échantillons qui semble être à l'origine de la majorité des pertes observées. Par ailleurs, les infrarouges permettent aussi dans le cas du polyéthylène ou du polypropylène, d'accéder à d'autres paramètres de caractérisation tels que la cristallinité, la tacticité (pour le polypropylène), le nombre et la nature des ramifications...

Le processus d'oxydation sous ultra-violet du polyéthylène a été étudié en détail par HEACOCK<sup>[41]</sup>, pour le polypropylène nous faisons référence à LUONGO<sup>[42]</sup>.

Les spectres infrarouge de nos échantillons sont représentés sur les figures 3-1 à 3-4 ; ils ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre à double faisceau PERKIN ELMER modèle 221.

### 3-1-2-1- Polyéthylène

Tous nos spectres présentent les bandes d'absorption intense à  $3,5\mu$  ( $2800\text{ cm}^{-1}$ ),  $7\mu$  ( $1400\text{ cm}^{-1}$ )  $13,9\mu$  ( $725\text{ cm}^{-1}$ ) qui correspondent aux différentes vibrations du groupement CH. La dernière bande, fortement affectée par la cristallinité a été quelquefois utilisée pour mesurer le taux de cristallinité (elle donne en effet deux pics à  $720$  et  $730\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la phase cristalline et à la phase amorphe) [43] [44]

Le nombre de ramifications caractérisé par le nombre de  $\text{CH}_3$  pour 1000C (les  $\text{CH}_3$  représentent en effet les extrémités des chaînes) peut être déterminé à partir d'absorptions moins intenses dans la zone de  $7,2\mu$  à  $7,6\mu$  (fig. 3-3a). On observe dans cette région trois pics plus ou moins confondus, attribués à :

- la déformation symétrique des  $\text{CH}_3$  à  $7,25\mu$  ( $1378\text{ cm}^{-1}$ )
- aux déformations de balancement des  $\text{CH}_2$  qui donnent les absorptions à  $7,39\mu$  ( $1352\text{ cm}^{-1}$ ) et  $7,32\mu$  ( $1366\text{ cm}^{-1}$ ).

La comparaison de nos spectres dans cette région permet de montrer que le polyéthylène  $B_1$  est plus linéaire que le polyéthylène  $A_1$  (la bande d'absorption des  $\text{CH}_3$  a disparu sur le spectre  $B_1$  fig. 3-3). Nous, nous sommes limités à un aspect purement qualitatif dans ce domaine, des études plus complètes ont été réalisées au laboratoire de chimie macromoléculaire de Lyon.

Par ailleurs, la zone entre  $5,50\mu$  et  $6,00\mu$  (fig. 3-3b) permet d'étudier l'oxydation de nos échantillons. En se référant aux travaux de HEACOCK la dégradation du polyéthylène soumis à un rayonnement U.V. dans une atmosphère d'oxygène se traduit par la fixation de radicaux carboxylique ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OH}$ ) aldéhyde ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{H}$ ) et cétone ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}'$ ) qui absorbent dans la région considérée. Parallèlement, on observe une augmentation des insaturations vinyliques ( $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) à

partir des bandes à 6,10 et 11,0 $\mu$ , ceci est mis en évidence par la comparaison des spectres du polyéthylène A<sub>1</sub> et du polyéthylène A<sub>2</sub> qui est le même échantillon oxydé sous U.V. à 70°C pendant 9 heures. A partir de nos spectres nous avons fait une estimation du nombre des groupements CO, en supposant que la majorité de l'absorption est due à des groupements cétones. Cela est partiellement justifié par le fait que l'absorption des OH à 2,9 $\mu$  est peu intense. L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau 3-5. Il est à signaler que tous nos échantillons présentent des traces d'oxydation importantes attribuées à l'absence d'antioxydants, ce qui les rend très sensibles à la dégradation par la lumière naturelle.

### 3-1-2-2- Polypropylène

LUONGO propose une méthode pour la détermination de la tacticité à partir des absorptions à 995 et 974cm<sup>-1</sup> que nous retrouvons sur le spectre de la figure 3-4 à 998 et 972cm<sup>-1</sup>. Lorsque le pourcentage de polypropylène isotactique diminue, l'absorption à 995cm<sup>-1</sup> disparaît progressivement jusqu'à s'annuler pour le polypropylène atactique. Il y a toutefois un point discutable dans cette méthode : l'intensité de l'absorption à 995cm<sup>-1</sup> est fonction de la cristallinité si bien que les spectres des polypropylènes atactique et isotactique à l'état amorphe (polymère en fusion) sont pratiquement identiques. Ceci ne constitue pas réellement un inconvénient car la cristallinité varie très peu pour un pourcentage de tacticité donné (un polypropylène fondu et trempé à l'azote retrouve au bout d'une semaine la même cristallinité que dans le cas d'un refroidissement lent). En se basant sur ces résultats, nous pouvons affirmer que notre échantillon est presque 100% isotactique, d'autre part les mesures de densité montrent qu'il est fortement cristallin. (densité du cristal : 0,937, densité mesurée : 0,907.)

De la même façon que pour le polyéthylène il existe des bandes d'absorption des groupements cétone, aldéhyde et acide entre 1700 et 1800cm<sup>-1</sup> ainsi que les bandes correspondantes des vibrations OH dans la région de 3500cm<sup>-1</sup>.

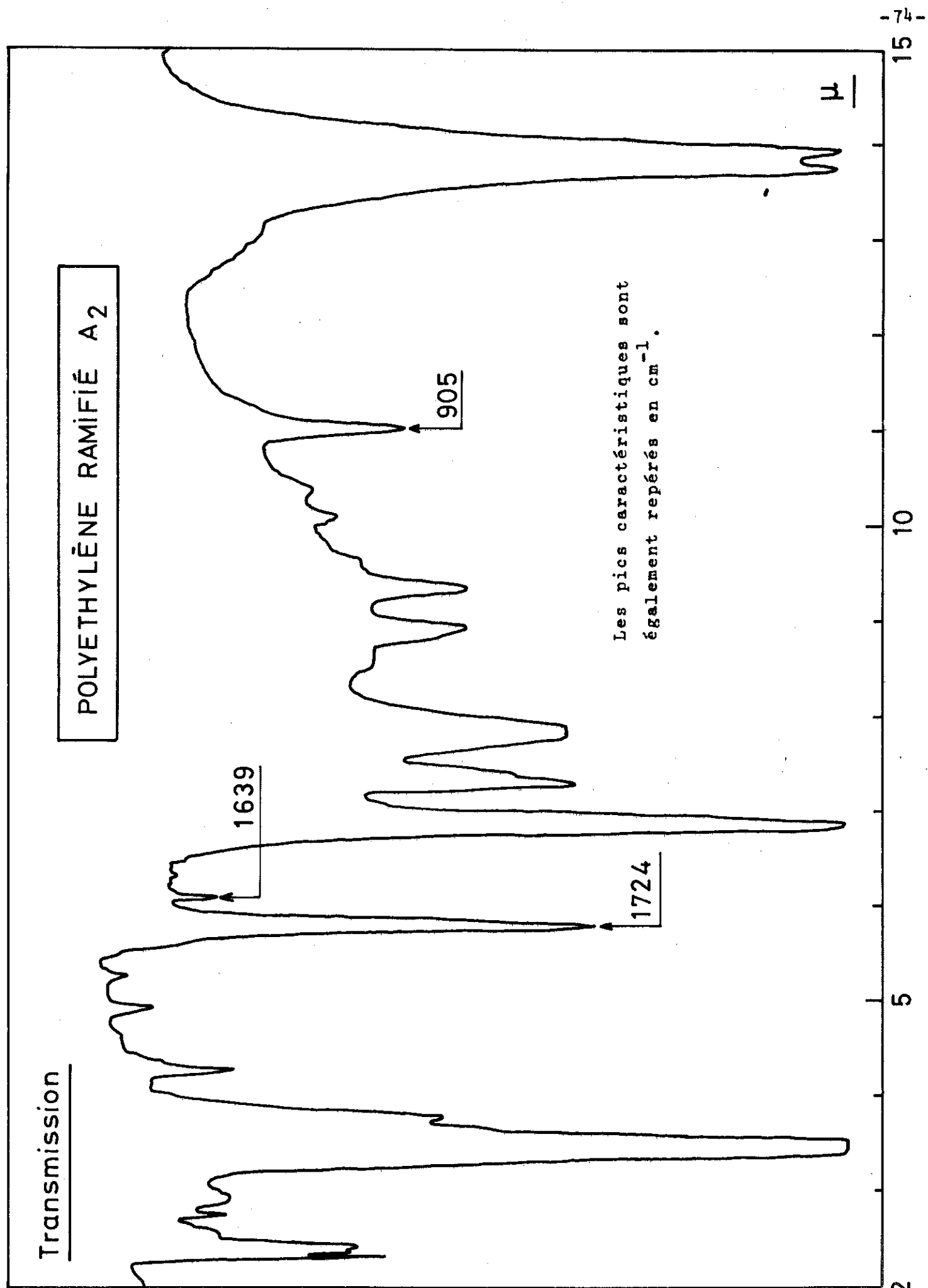


Fig. 3\_1

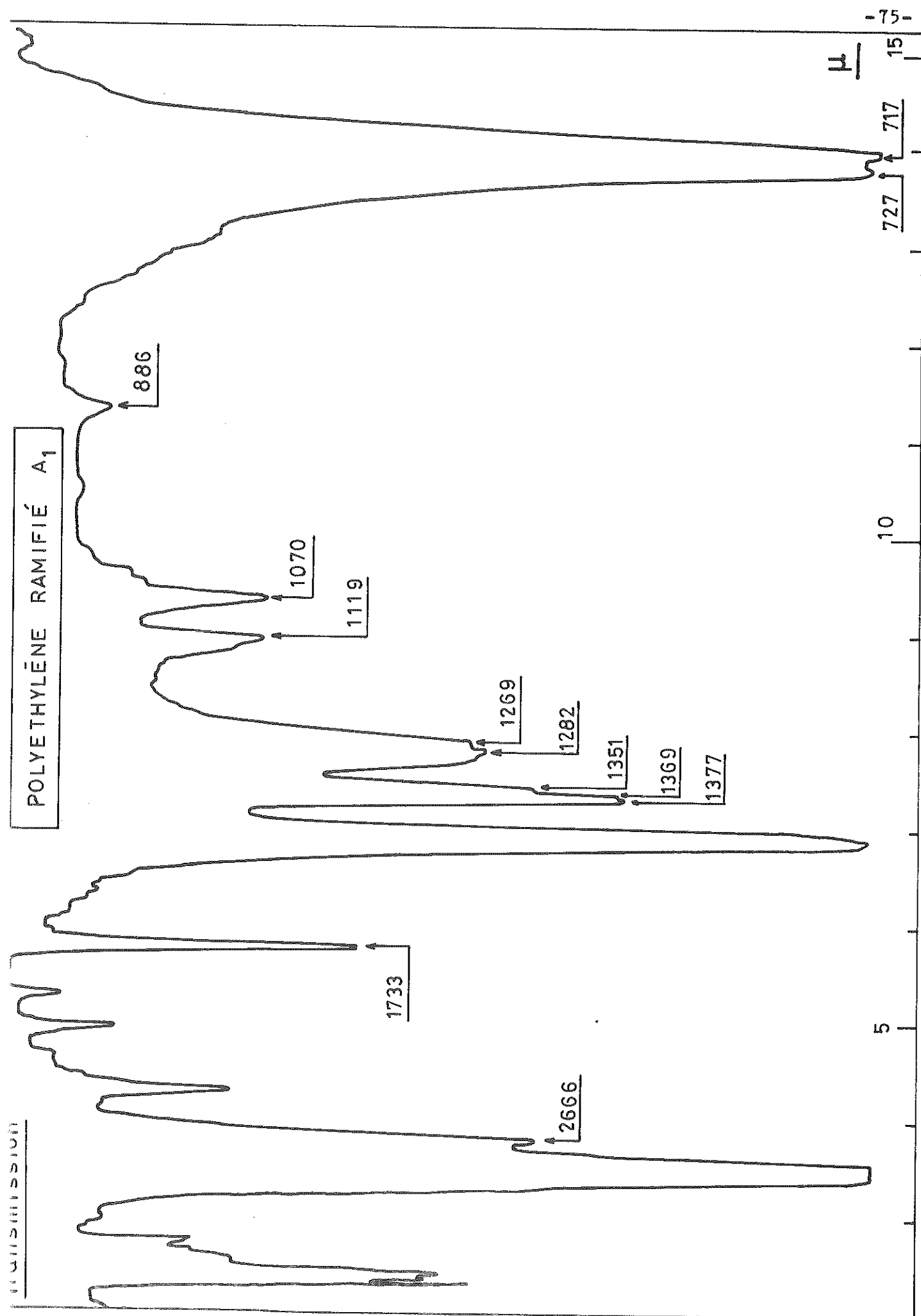


Fig. 3\_2

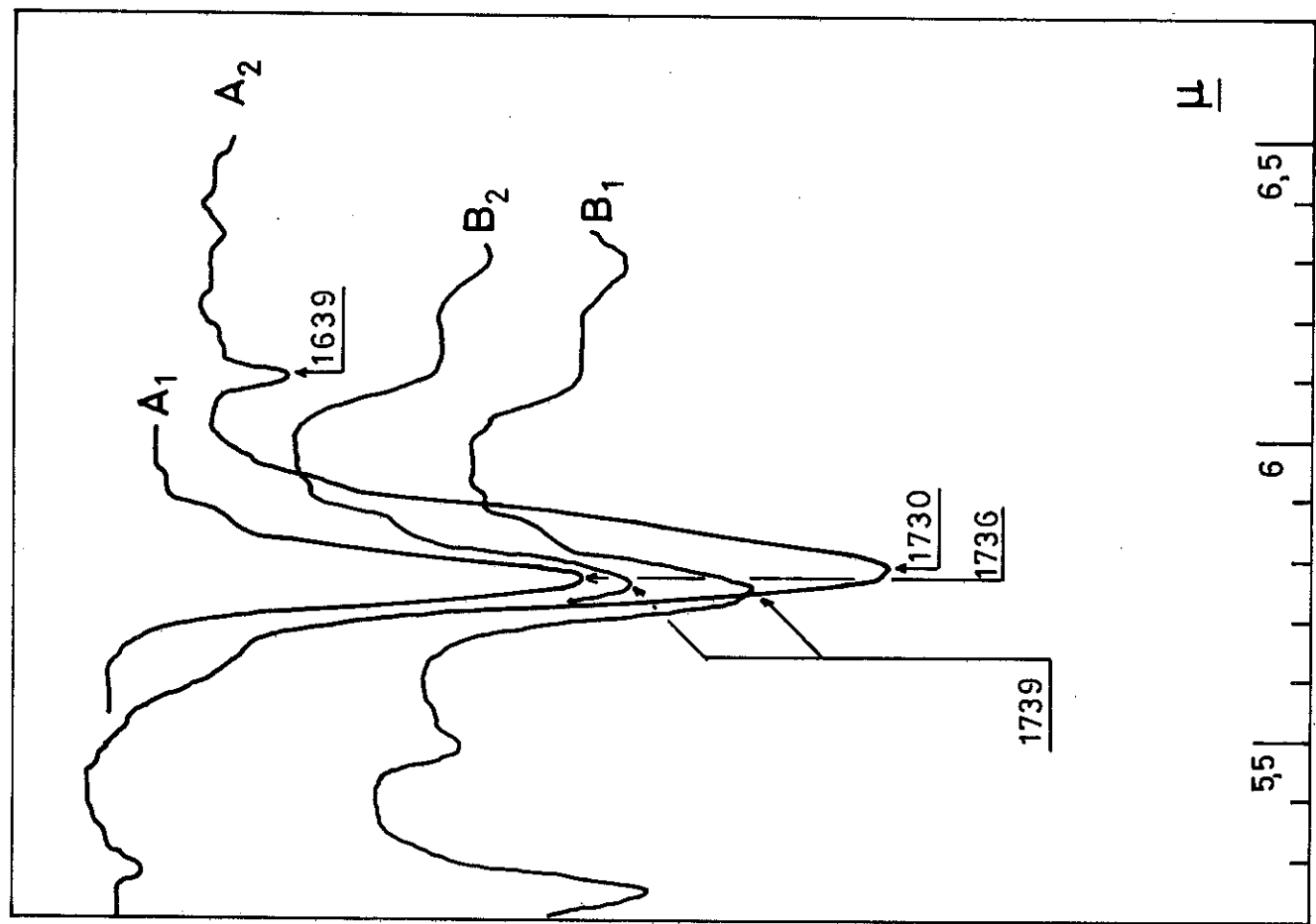
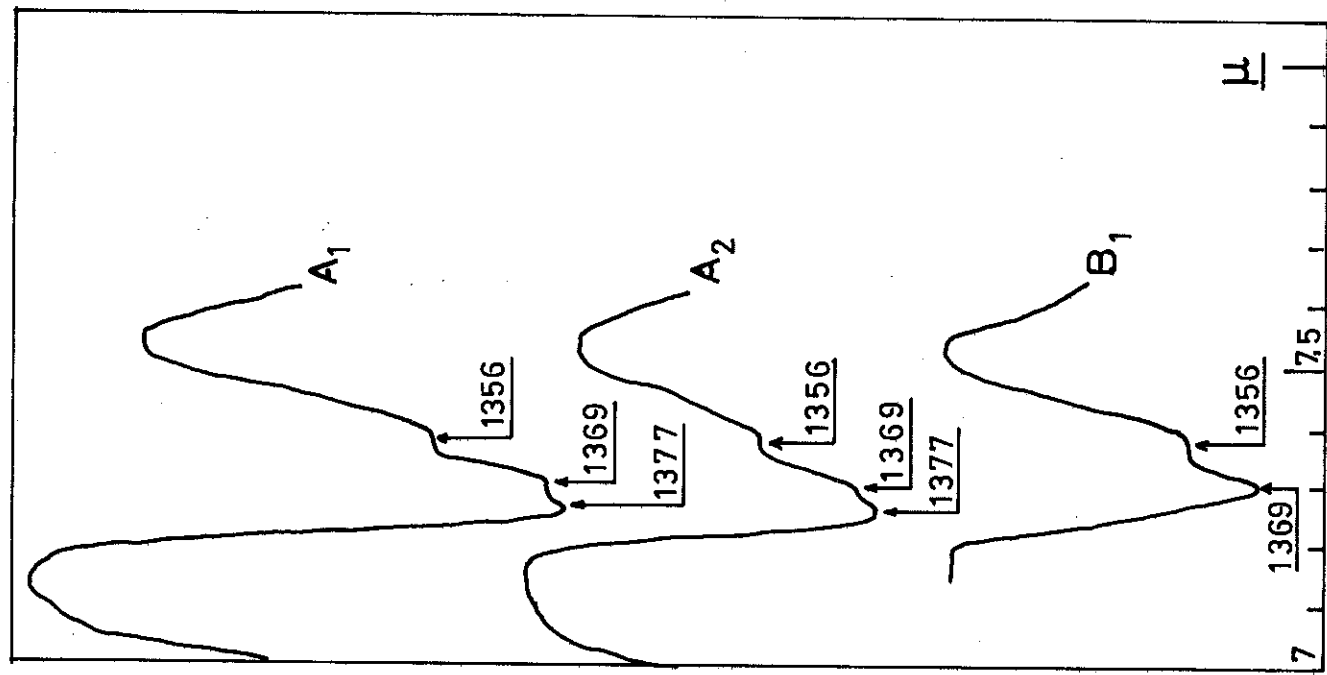


Fig. 3\_3



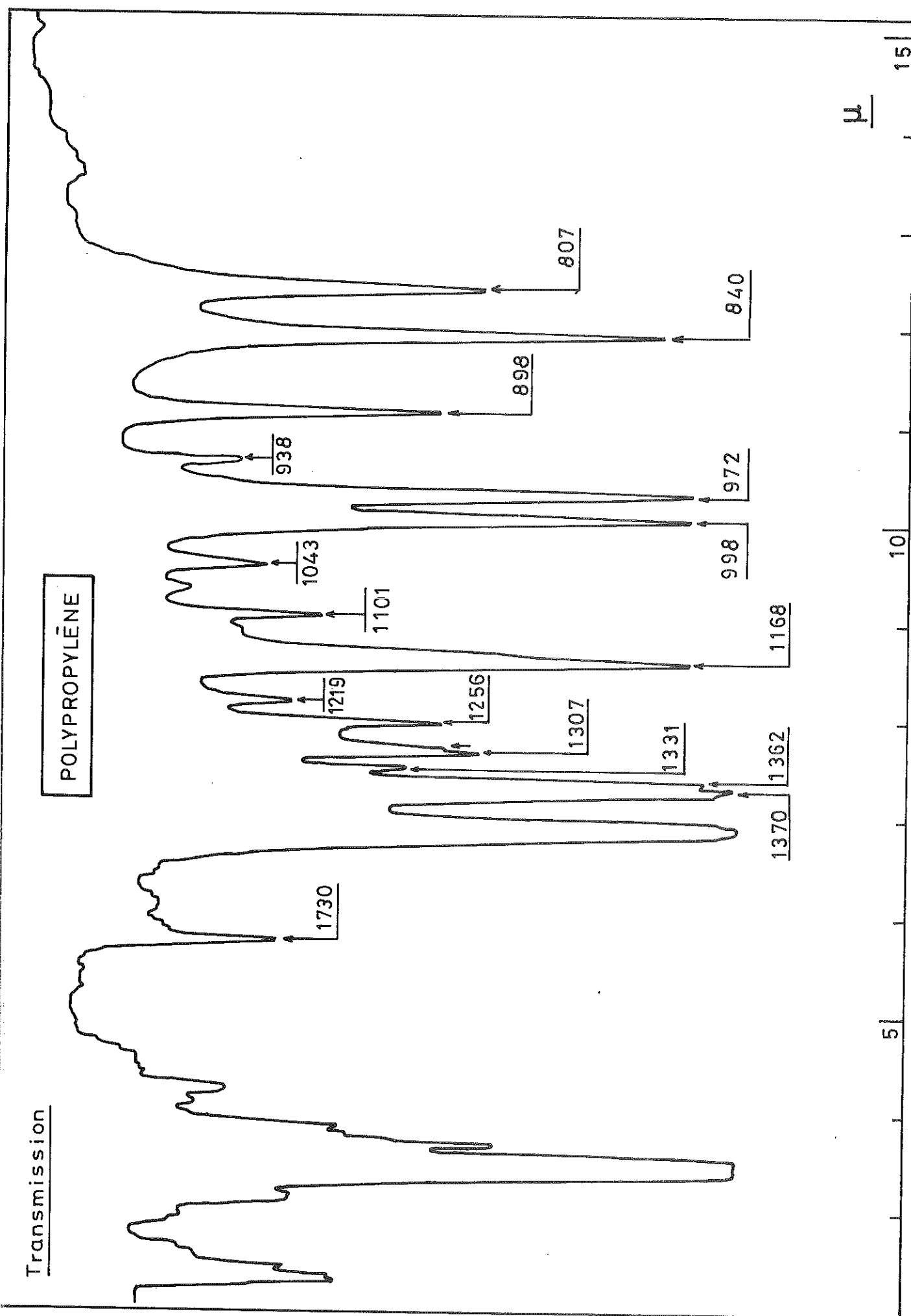


Fig. 3\_4

| Echantillons                                 | M <sub>w</sub> | densité | CH <sub>3</sub> / 1000C | CO/1000C | Polydispersité | cristallinité |
|----------------------------------------------|----------------|---------|-------------------------|----------|----------------|---------------|
| Polyéthylène A <sub>1</sub>                  | 67.200         | 0,9175  | 25 - 28                 | 2,5      | 6              | 47%           |
| Polyéthylène A <sub>2</sub>                  | 67.200         | 0,9335  | 25 - 28                 | 8        | 6              | 58%           |
| Polyéthylène B <sub>1</sub>                  | 170.000        | 0,9715  | 1                       | 0,8      | 9              | 82,5%         |
| Polyéthylène B <sub>2</sub>                  | 170.000        | 0,9715  | 1                       | 1,1      | 9              | 82,5 %        |
| Polyéthylène B <sub>2</sub><br>recuit 3j+12h | 170.000        | 0,9665  | 1                       | 1,1      | 9              | 80 %          |
| Polypropylène                                | 350.000        | 0,9070  |                         |          |                | 60 %          |
| Polypentène<br>forme I                       | 800.000        |         |                         |          | 5,33           |               |
| Polyhénéne                                   | 1 100.000      |         |                         |          | 3              | Amorphe       |

Tableau 3-5

### 3-2- ANALYSE DES COURBES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Dans la première partie, au paragraphe 1-2, nous avons donné les expressions de  $\epsilon(\omega)$  en fonction du temps ou de la fréquence. Il est nécessaire de revenir sur ces expressions, pour interpréter les courbes à fréquence constante et à température variable. Ce traitement a surtout été employé dans l'étude des relaxations mécaniques où l'on ne dispose en général que d'une gamme étroite de fréquence, ce qui nécessite donc de faire varier la température.

Les données expérimentales montrent que les temps de relaxations relatifs à un même processus suivent une même loi en fonction de la température :

- soit une dépendance d'Arrhénius (c'est le cas des relaxations  $\alpha, \gamma, \delta \dots$ ),
- soit une loi de W.L.F. pour la relaxation due à la transition vitreuse (pic  $\beta$ ).

Dans le cas où la distribution des énergies d'activation associées aux temps de relaxation du processus est étroite, les temps de relaxation ont la même variation en fonction de la température. Il s'en suit que les spectres des temps de relaxation à  $T$  et  $T_0$  (Température de référence) se déduisent l'un de l'autre par une simple translation  $\text{Log } a_t$ . (fig. 3-3-6).

- Pour une loi d'Arrhénius (1-2-2-1) :

$$\text{Log } a_t = \frac{E}{R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right]$$

- Pour une loi W.L.F. (1-4-1) :

$$\text{Log } a_t = - \frac{C_1(T-T_0)}{C_2 + (T-T_0)}$$

Si  $H^T(\tau)$  est la fonction de distribution des temps de relaxation du processus considéré à la température  $T$ , on a :

$$H^T(\tau) = H^{T_0}(a_T \tau) \quad (3-1)$$

D'après l'équation 1-21 :

$$\frac{\epsilon^{T_0}(\omega) - \epsilon^{T_0}(\infty)}{\epsilon_S^{T_0} - \epsilon_\infty^{T_0}} = \int_0^\infty \frac{H^{T_0}(\text{Log} \tau)}{1 + j\omega \tau} d \text{Log} \tau$$

$$\frac{\epsilon^T(\omega) - \epsilon^T(\infty)}{\epsilon_S^T - \epsilon_\infty^T} = \int_0^\infty \frac{H^T(\text{Log} \tau)}{1 + j\omega \tau} d \text{Log} \tau$$

Cette dernière équation peut s'écrire en tenant compte de (3-1)

$$\frac{\epsilon^T(\omega) - \epsilon^T(\infty)}{\epsilon_S^T - \epsilon_\infty^T} = \int_0^\infty \frac{H^{T_0}(\text{Log} \tau)}{1 + j \frac{\omega}{a_T} \tau} d \text{Log} \tau$$

Soit en définitive :

$$\frac{\epsilon^T(\omega) - \epsilon^T(\infty)}{\epsilon_S^T - \epsilon_\infty^T} = \frac{\epsilon^{T_0}(\frac{\omega}{a_T}) - \epsilon^{T_0}(\infty)}{\epsilon_S^{T_0} - \epsilon_\infty^{T_0}} \quad (3-2)$$

En séparant partie réelle et partie imaginaire, on obtient des relations qui montrent l'équivalence des mesures à T variable ( $\omega$  constant) et à  $\omega$  variable (T constant). Si l'on pose  $\Delta \epsilon^T = \epsilon_S^T - \epsilon_\infty^T$  la relation sur les parties imaginaires s'écrit :

$$\frac{\epsilon''^T(\omega)}{\Delta \epsilon^T} = \frac{\epsilon''^{T_0}(\frac{\omega}{a_T})}{\Delta \epsilon^{T_0}}$$

Or nous avons vu (1-2-2-) que  $\Delta \epsilon^T$  était lié au maximum de pertes à la température  $T$ , donc en considérant  $\epsilon''_{\text{red}}^T(\omega)$ , défini par  $\epsilon''_{\text{red}}^T(\omega) = \frac{\epsilon''^T(\omega)}{\epsilon''_{\text{max}}^T}$ , on obtient la relation :

$$\epsilon''_{\text{red}}^T(\omega) = \epsilon''_{\text{red}}^{T_0} \left( \frac{\omega}{a_T} \right) \quad (3-3)$$

Dans le cas où les matériaux sont très peu polaires  $\epsilon''^T(\omega)$  est pratiquement indépendant de la température et l'on a la même équation que (3-3) sur les tangentes d'angle de pertes :

$$\text{tg} \delta_{\text{red}}^T(\omega) = \text{tg} \delta_{\text{red}}^{T_0} \left( \frac{\omega}{a_T} \right) \quad (3-4)$$

Si l'on considère maintenant les courbes de  $\text{tg} \delta_{\text{red}}$  en fonction de la température pour deux fréquences différentes  $\omega_1$  et  $\omega_2$  (3-2) permet d'établir que les températures ( $T_1, T_2$ ) des points figuratifs sur chaque courbe, correspondants à des  $\text{tg} \delta$  identiques, sont liées par la relation :

$$\omega_2 = \frac{\omega_1}{a(T_1, T_2)}$$

Soit :  $a(T_1, T_2) = \text{Cte}$ . Cela se traduit dans le cas où les temps de relaxation ont une dépendance d'Arrhénius par :

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = \text{Cte} . \text{ C'est-à-dire que les courbes } \text{tg} \delta_{\text{red}} = f\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{max}}}\right)$$

sont identiques pour toutes les fréquences. Cette propriété a été utilisée par la suite pour séparer deux pics dans le polyéthylène.

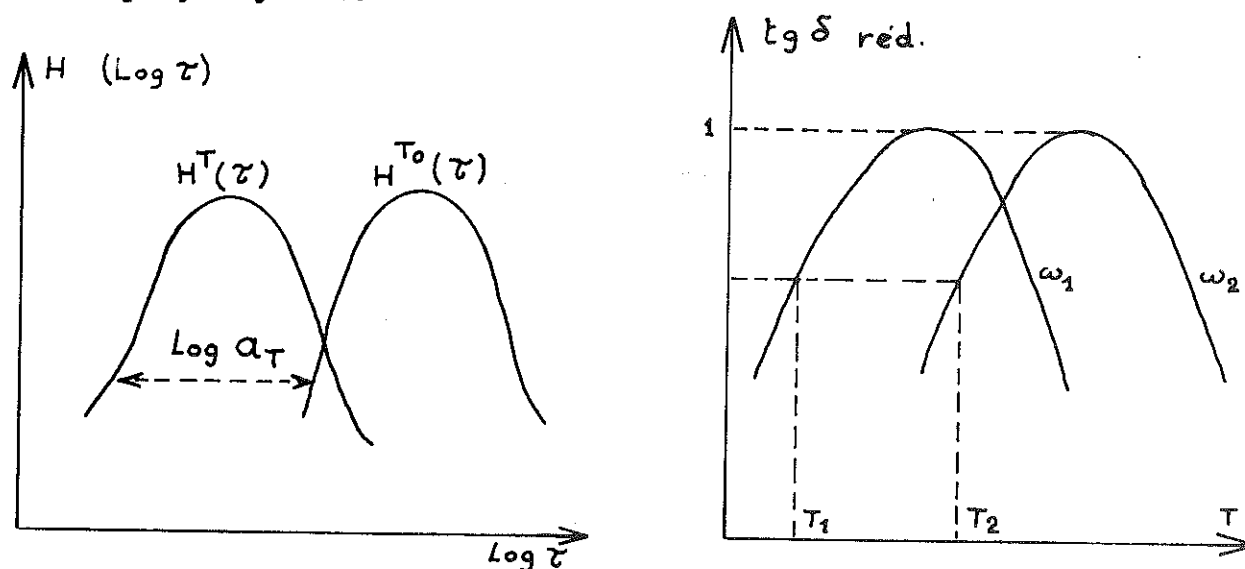


Fig. 3\_6

### 3-3- PRESENTATION DES RESULTATS

#### 3-3-1- Introduction

Les résultats obtenus sur les différents échantillons de polymère peuvent se classer en deux parties. D'une part des mesures effectuées sur des polyéthylènes de provenances différentes choisis pour faire varier plusieurs paramètres (la longueur et le type des ramifications, la cristallinité, l'histoire thermique...), et d'autre part, des mesures sur d'autres polyoléfines telles que le polypropylène, le polypentène, le polyhéné. Il est à remarquer que le polybutène est absent de cette série. Nous n'avons en effet pas pu obtenir des échantillons de polybutène suffisamment purs pour présenter des mesures valables.

Ce second ensemble de mesures complète d'une façon importante les résultats sur le polyéthylène. Les branches latérales de ces polyoléfines jouent le même rôle que des ramifications en C1, C2, C3, C4, sur le squelette de la chaîne du polyéthylène. Ce problème a été abordé de nombreuses fois dans la littérature, soit par des mesures mécaniques [45] soit par des mesures d'atténuation sonore [46]. Nous reviendrons sur cette question par la suite (3-4).

Après avoir exposé les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons réalisé les mesures, nous présenterons les différents résultats sur les polyéthylènes puis sur les autres polyoléfines, nous pourrons alors comparer l'ensemble des polyoléfines au niveau des relaxations  $\beta, \gamma$ . Enfin nous aborderons les relaxations observées aux très basses températures, qui semblent devoir être traitées à part, à cause de l'incertitude de leurs origines.

### 3-3-2- Influence de l'histoire thermique

La plupart des résultats de mesures diélectriques à température variable ne tiennent pas compte de l'influence des temps de refroidissement des échantillons, et donnent très peu de détails sur les conditions dans lesquelles sont réalisées les expériences. Il semble qu'il y ait ici une lacune importante car, pour la plupart des polymères étudiés, la température de transition vitreuse se situe entre la température de l'azote liquide et l'ambiante, donc dans la zone de mesure.

|               | P. propylène | P. butène | P. pentène | P. hexène |
|---------------|--------------|-----------|------------|-----------|
| $T^{\circ} K$ | 260K         | 250K      | 235K       | 215K      |

La température de transition vitreuse (température en-dessous de laquelle la phase amorphe se comporte comme un verre et comme un liquide surfondu en dessus) a été définie comme la manifestation d'une véritable transformation thermodynamique du second ordre qui se produirait pour des temps de refroidissement infiniment longs. Les temps de relaxations des différents mécanismes de réarrangement des chaînes tendent vers l'infini en ce point. Lorsque les temps de refroidissement deviennent finis, ce qui est évidemment le cas pour des conditions réelles de mesure, la transition vitreuse se produit pour des températures plus élevées que la température théorique de la transformation du second ordre définie précédemment. Dans la détermination de la température de transition vitreuse, plus particulièrement par des mesures de dilatométrie et des mesures de chaleur spécifique, on peut mettre en évidence l'importance de la cinétique de passage de la transition vitreuse. Des telles mesures ont été réalisées par BOURDARIAT [27]. Il apparaît au vu des résultats sur le polyhexène (choisi à cause de sa structure

complètement amorphe) que la température de transition vitreuse dépend légèrement des temps de refroidissement ; bien plus, lorsque les vitesses de refroidissement et de chauffage sont différentes, des anomalies de chaleurs spécifiques semblables à des pics de fusion endothermique apparaissent. Leur existence ne peut s'interpréter (TONELLI[47], BOURDARIAT) que par un comportement hors équilibre du polymère.

Pour des mesures dynamiques, telles que les mesures diélectriques et mécaniques, il semble logique de s'attendre à une influence des vitesses de variation de la température au niveau de la relaxation  $\beta$ . Nous avons mis en évidence ce phénomène sur un échantillon de polyéthylène.

Les variations de la tangente de l'angle de perte ont été relevées à cet effet pour un polyéthylène linéaire (fig. 3.7 et 3.8) pendant le refroidissement de l'échantillon puis pendant le chauffage. Durant la descente en température l'échantillon subit un refroidissement naturel par convection dans l'hélium gazeux introduit comme gaz d'échange dans la cellule (pression résiduelle de  $10^{-2} - 10^{-3}$  Torr). Les vitesses de refroidissement, ainsi obtenues sont de l'ordre de 0,5K/mn. La montée en température est effectuée dans les mêmes conditions que pour les autres échantillons, à savoir une vitesse de montée moyenne en température de 1,5K/heure.

Les résultats obtenus permettent de visualiser deux zones où il existe une hystérésis en température :

$$- 300K < T < 170K$$

$$- T < 100K$$

La première de ces zones correspond à la transition vitreuse. La seconde semble imputable aux relaxations  $\delta$ ,  $\epsilon$  qui sont, comme nous le verrons (3-5) extrêmement fonction de l'histoire thermique du matériau.



Il n'existe pas à notre connaissance d'explication pour ces phénomènes nous ne pouvons que les constater. Déjà en 1972 Mc CRUM [48] avait montré une telle hystérésis pour des mesures mécaniques sur du polyéthylène linéaire, en opérant de façon différente puisqu'il relevait :

- la montée en température ( $1,5\text{K/mn}$ ) de l'échantillon trempé préalablement à la température de l'azote liquide,

- et le refroidissement lent de l'échantillon à partir de l'ambiante pour obtenir la courbe d'équilibre thermique. Ses résultats sont qualitativement identiques aux nôtres.

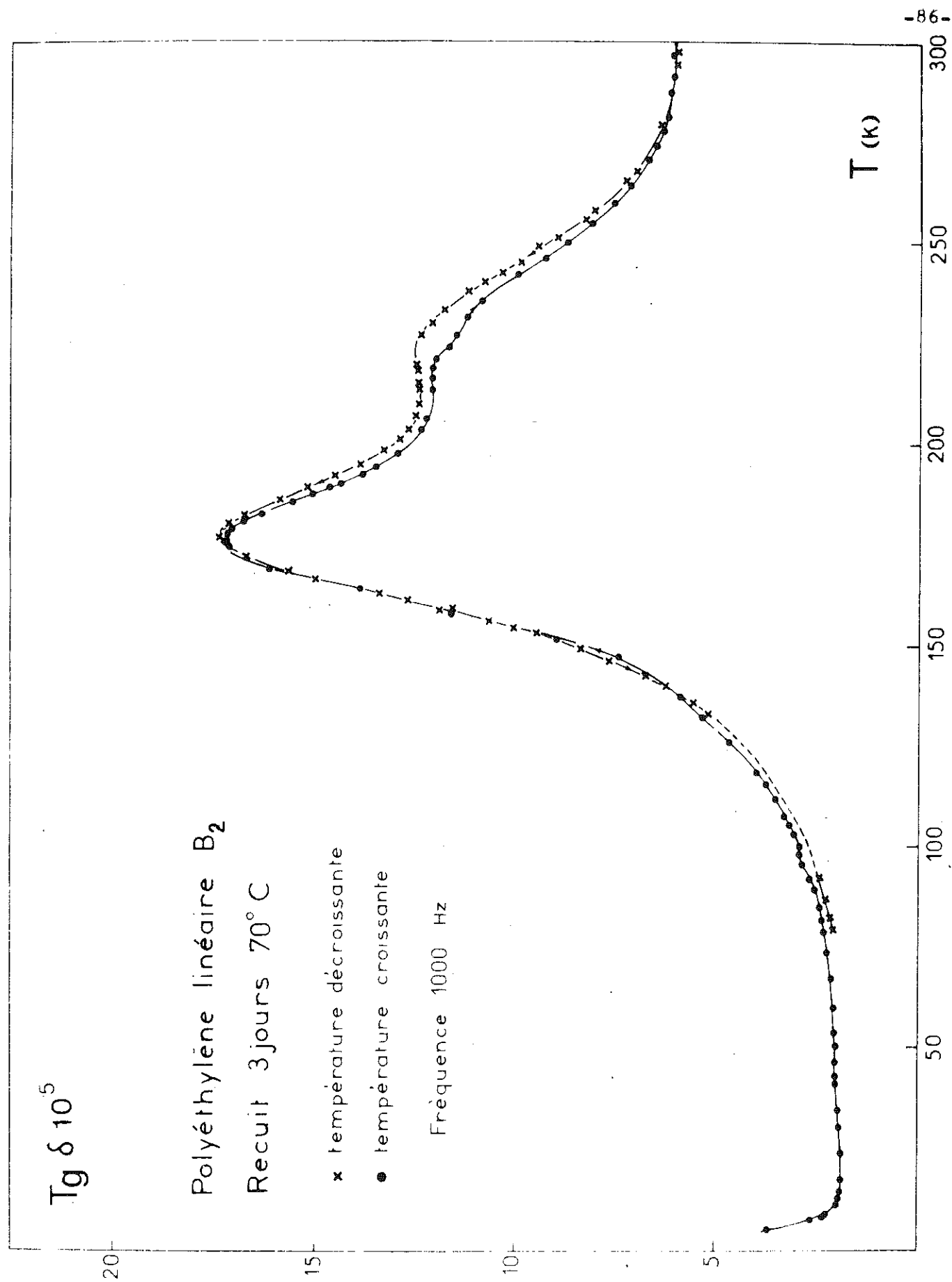


Fig. 3.7

$T_g \delta \cdot 10^5$

Polyéthylène linéaire B<sub>2</sub>

Recuit 3 jours + 12 heures 70°C

x température décroissante

• température croissante

Fréquence 1000 Hz

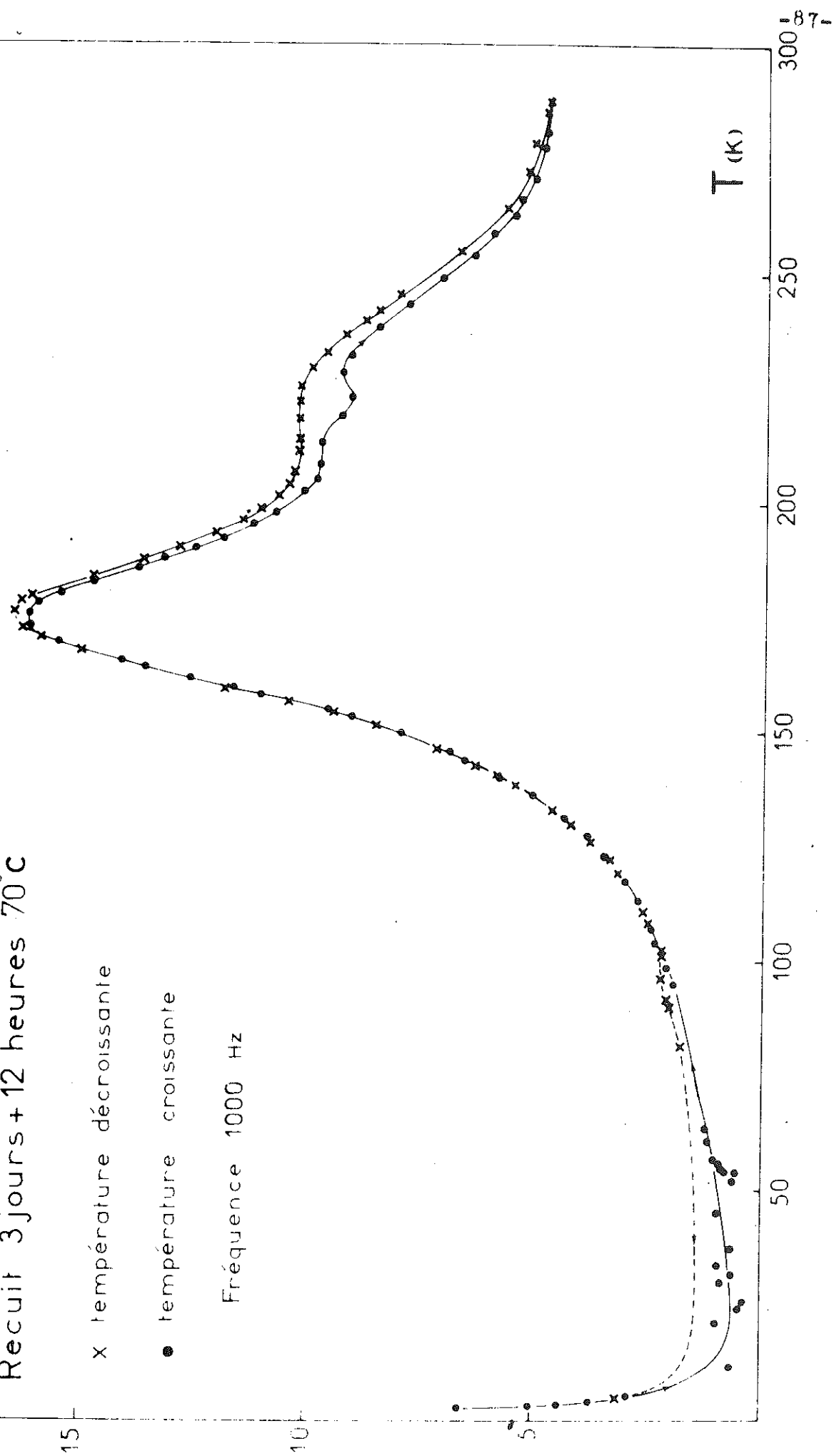


Fig. 3-8

### 3-3-3- Résultats sur le Polyéthylène

Le polyéthylène est certainement le matériau le plus étudié parmi tous les polymères, d'une part à cause de la simplicité de sa chaîne et d'autre part à cause de la multitude de ces applications industrielles. Malgré l'importance de ces études surtout en mesures mécaniques[49][50] et en résonnance magnétique nucléaire[51][52], de nombreuses indéterminations subsistent quant à l'origine exacte des pics de relaxation.

Pour situer le problème en mesure diélectrique, nous avons présenté sur la figure 3-9 un ensemble de courbes relevées dans la littérature, montrant les variations de la tangente de l'angle de perte en fonction de la température sur un diagramme logarithmique.

De la comparaison de ces dernières, il apparaît que seul le pic  $\gamma$  est présent sur toutes les courbes. Son maximum de relaxation, ramené à 1000Hz, se produit toujours pour une température comprise entre 170K et 175K. Par contre le comportement pour des températures inférieures ou supérieures est fortement différent suivant les échantillons. Ces écarts peuvent être attribués :

1°/ A la différence de la quantité de groupement CO ou autres groupements polaires présents dans les échantillons. On passe en effet du LUPOLEN (polyéthylène linéaire mesuré par PECCHOLD) dont le maximum de pertes sur le pic  $\gamma$  est de  $4-5 \cdot 10^{-5}$ , à du polyéthylène oxydé volontairement (OAKES et ROBINSON) qui a des pertes de quelques  $10^{-3}$ .

2°/ A la différence de morphologie des échantillons. Les pourcentages de cristallinité et le nombre de ramifications ainsi que leurs types, bien que n'étant pas donnés, peuvent être supposés différents à cause de la diversité des origines.

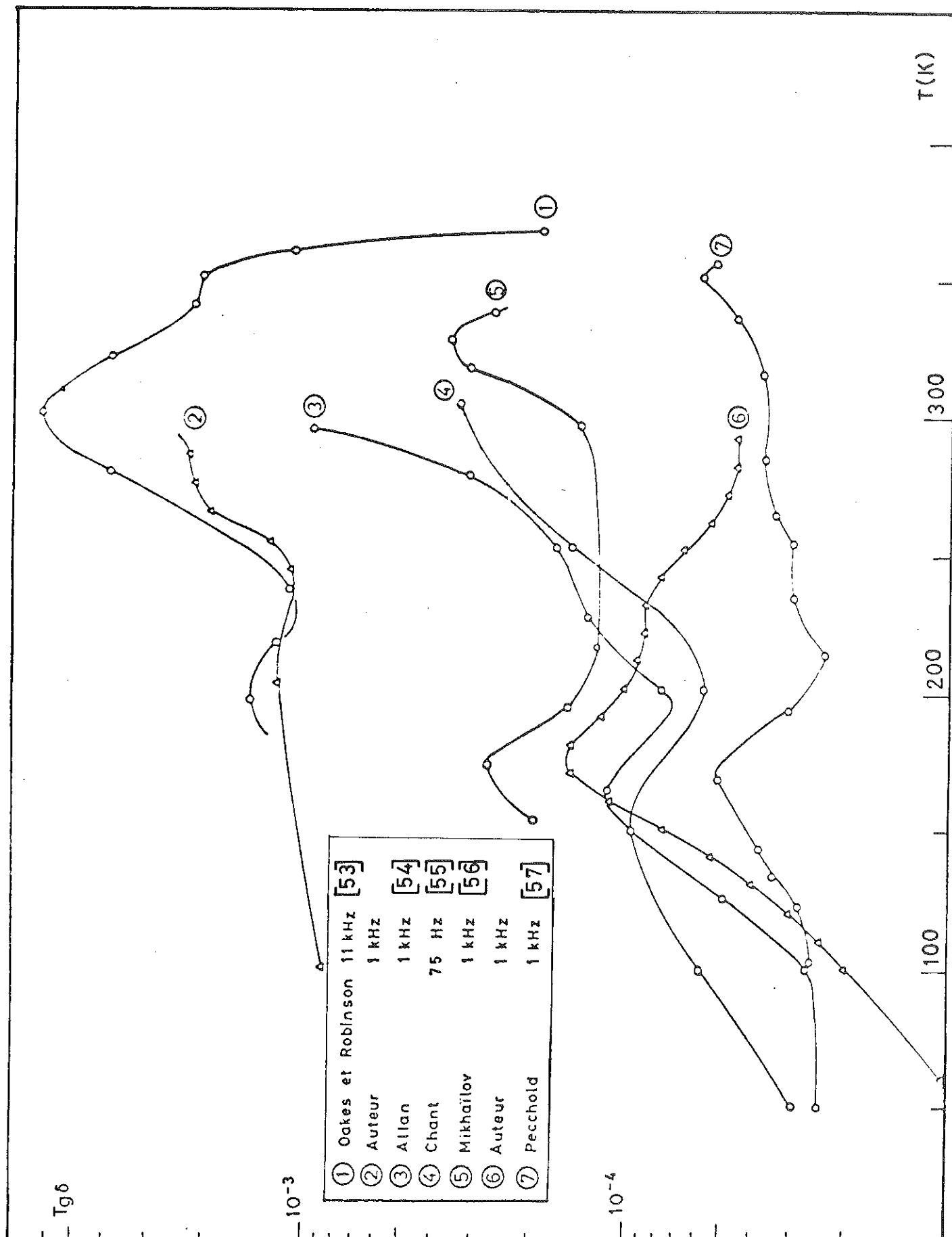


Fig. 3\_9

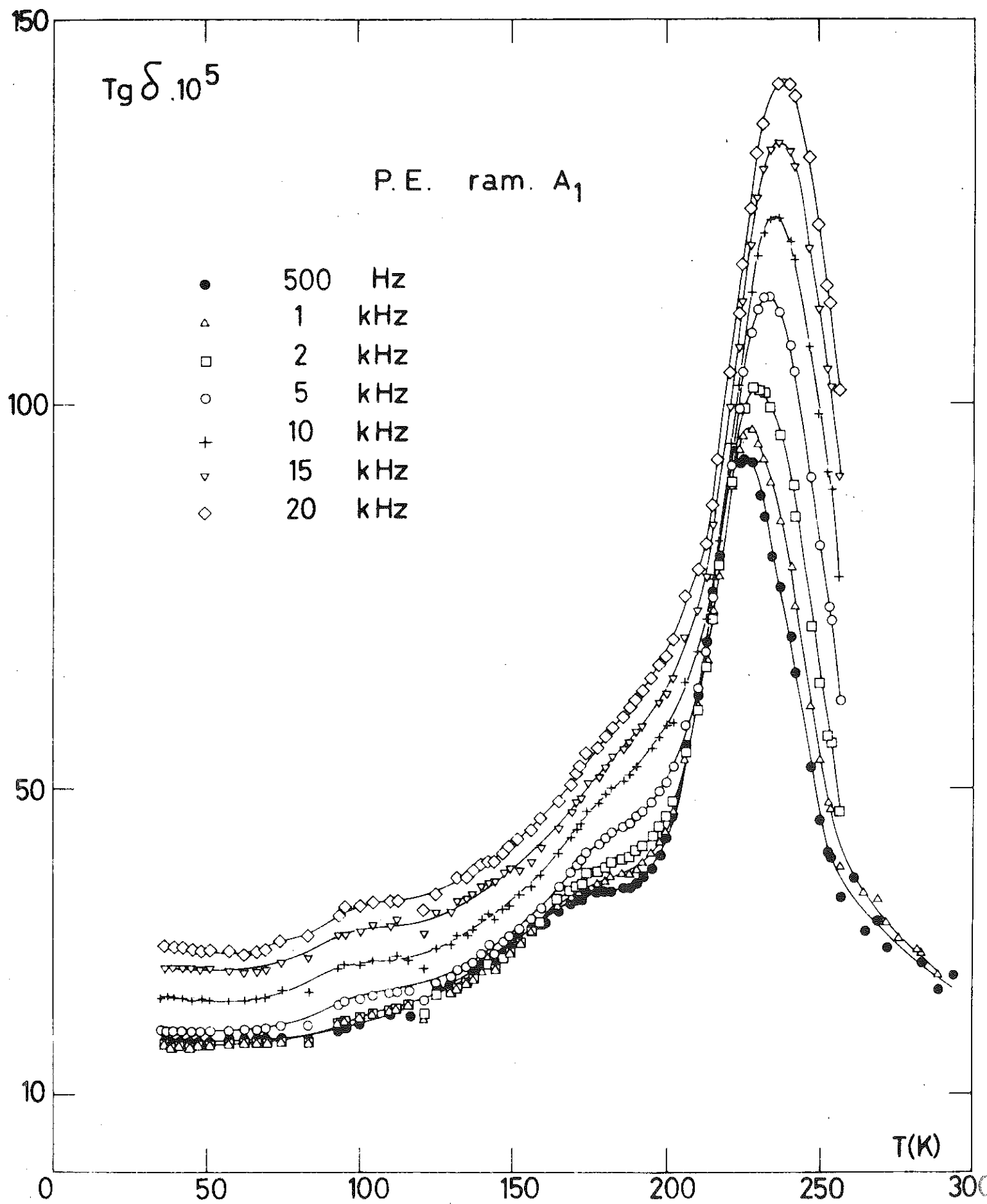


Fig. 3\_10

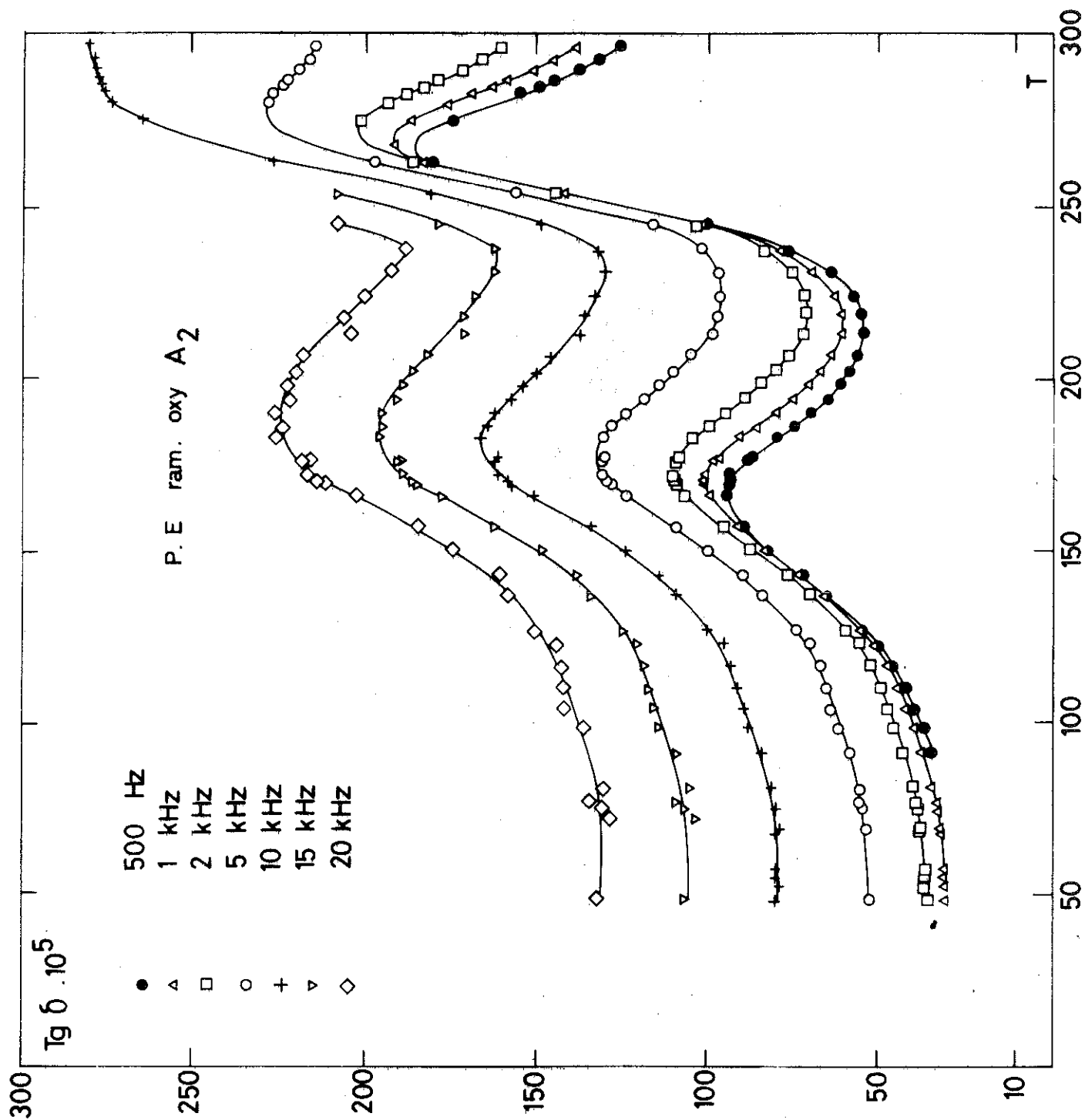


Fig. 3.11

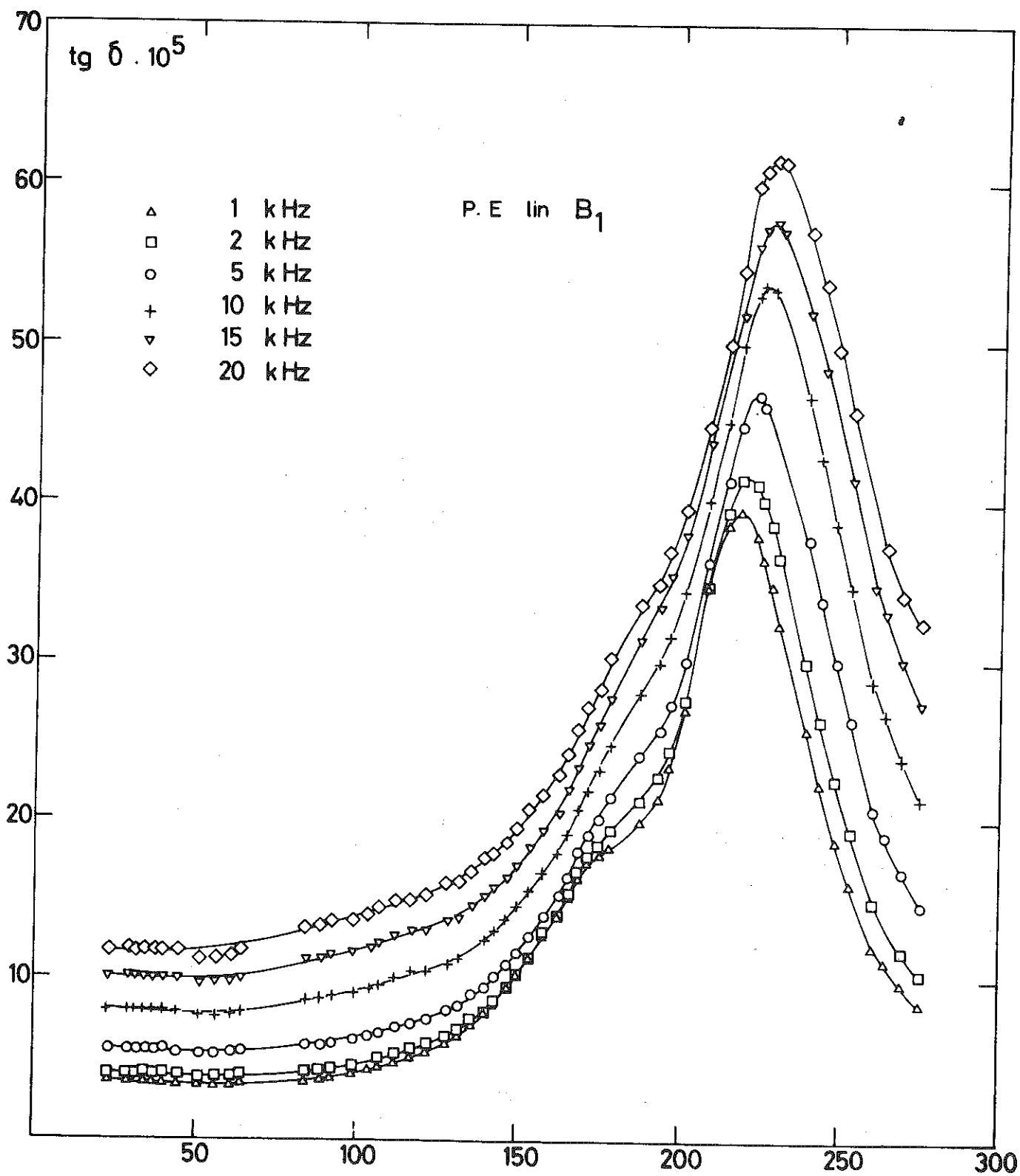


Fig.3\_12



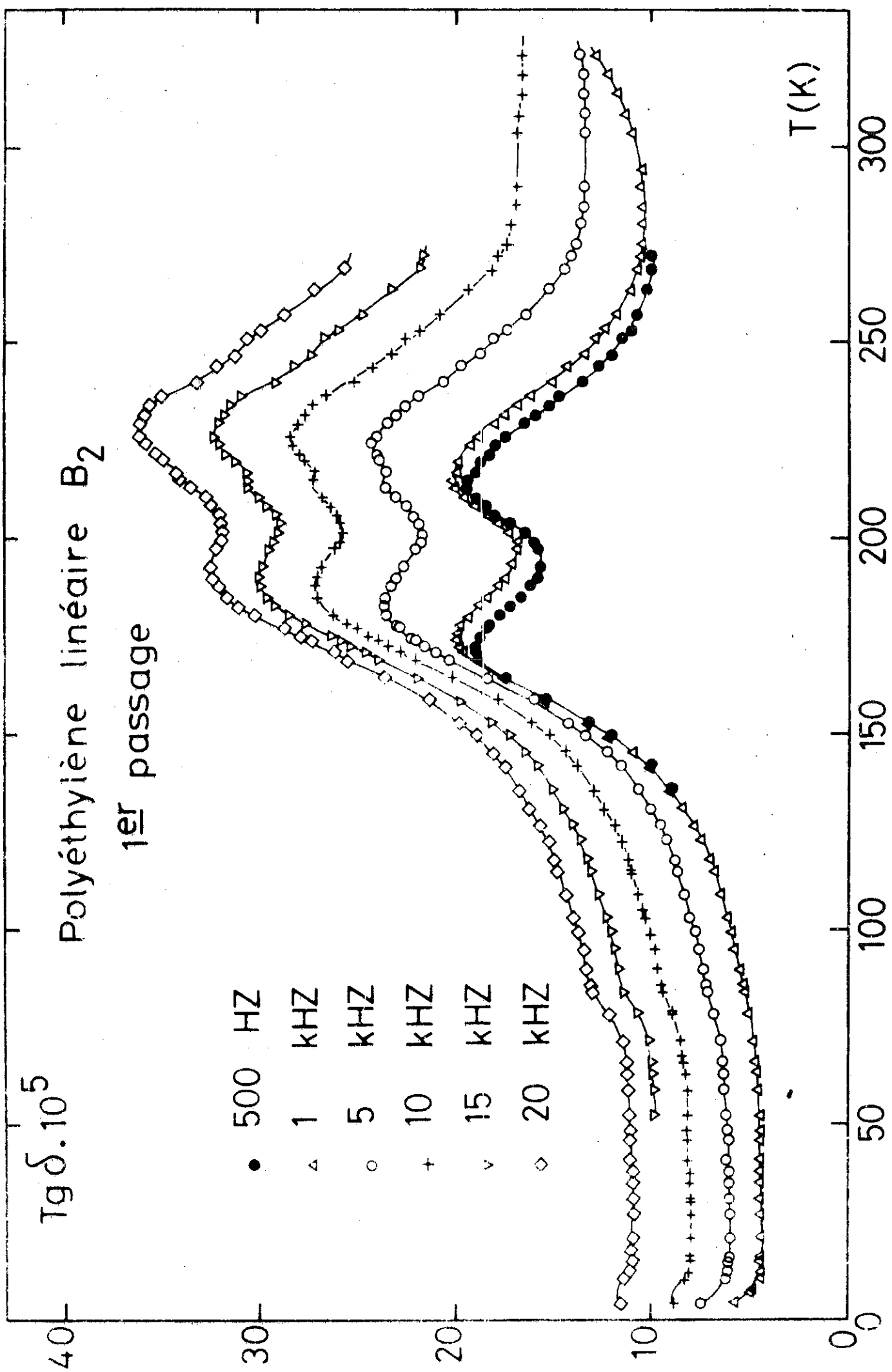


Fig. 3.13

3° / A l'absence d'indication sur les conditions de refroidissement dans lesquelles sont réalisées les manipulations.

Nos résultats sur le polyéthylène (fig.3.10 à 3.13) seront présentés en discutant successivement les différentes zones de relaxation. La relaxation  $\alpha$ , haute température, qui figure sur certaines courbes ne sera pas abordée à cause de l'insuffisance de résultats obtenus dans ce domaine qui sort du cadre de notre étude [58] [59]

### 3-3-3-1- Relaxation $\beta$

Nous allons nous attacher plus particulièrement à la zone de température comprise entre 170K et 300K qui correspond au domaine attribué à la transition vitreuse, bien que cette dernière n'ait jamais pu être déterminée avec précision (comme d'ailleurs dans tous les polymères semi-cristallins où la phase cristalline est prépondérante). Plusieurs températures de transition vitreuse sont en effet données dans la littérature :

- 140K
- 190K à 200K
- 220K à 260K

La première de ces valeurs correspond à des mesures réalisées par STEHLING et MANDELKERN [60] à partir d'expériences de dilatométrie, de mesures mécaniques, et d'analyse thermique différentielle. Ces auteurs attribuent la zone de relaxation  $\gamma$ , généralement considérée comme une relaxation sous vitreuse, à une transition vitreuse.

La deuxième valeur a été obtenue par TOBOLSKY [61] . Considérant que la courbe du volume spécifique en fonction de la température ne présente pas de discontinuité apparente de pente pour le polyéthylène, il a étudié des copolymères d'éthylène-propylène pour différents pourcentages d'éthylène et en a déduit par extrapolation à partir de l'équation

de GORDON TAYLOR une température de transition vitreuse pour le polyéthylène de 192K.

La troisième valeur provient des résultats de COLE et HOLMES [62] en mesures dilatométriques. Elle semble beaucoup plus en accord avec les valeurs des températures de relaxation  $\beta$  relevées dans la littérature, soit en mesures mécaniques, soit en mesures diélectriques.

Dernièrement CHANG [63] du N.B.S. a confirmé la valeur de 235-240K par des mesures de dérive thermique en calorimétrie adiabatique.

Récemment BOYER [64] (1973) a fait le point sur la question de la transition vitreuse du polyéthylène. Après avoir examiné un nombre impressionnant de résultats sur le polyéthylène, il critique vivement l'interprétation donnée par STEHLING et MANDELKERN de leurs mesures, ses conclusions sont les suivantes :

1°/  $T$  (140K) est bien la température d'une relaxation sous vitreuse.

2°/ Il existe pour le polyéthylène et de façon générale dans les polymères semi-cristallins, deux températures de transition vitreuse dues au fait que les molécules de la phase amorphe se comportent différemment suivant la façon dont elles sont liées à la phase cristalline.

La plus grande de ces températures (220K - 260K) serait due aux segments de chaîne fortement liés à la phase cristalline, c'est-à-dire les boucles très lâches de chaînes se repliant dans la même lamelle où des segments de chaînes liant deux cristallites différentes, alors que la plus petite (190K - 200K) serait attribuées aux extrémités de chaînes rejetées de la phase cristalline et aux molécules ne participant pas à l'organisation de cette même phase. Ces hypothèses sont séduisantes car elles expliquent assez bien la dépendance

de ces deux températures en fonction du degré de cristallinité de l'échantillon. En effet le premier type de phase amorphe est soumis à des contraintes fonction de l'état de cristallinité du polyéthylène, alors que ce n'est pas le cas du second type. Ces résultats sont mis en évidence par BOYER en traçant la variation des deux  $T_g$  en fonction de la cristallinité.

Une inconue demeure néanmoins quant au rôle exact des ramifications, ce point n'est pas abordé par BOYER. Toutefois, les études antérieures de WILLBOURN [65] et plus récemment de LISSAC [46] montrent qu'une augmentation du nombre de ramifications accroît l'amplitude de la relaxation  $\beta$  et diminue le  $T_g$ . L'explication fournie est la modification de la morphologie du polyéthylène d'une part pour l'augmentation de l'intensité de la relaxation (la présence des ramifications diminue le taux de cristallinité) et d'autre part de l'effet plastifiant des ramifications (les ramifications ont en effet pour rôle d'écarter les chaînes entre elles et de diminuer le potentiel de v.D.W. d'interaction) qui diminue le  $T_g$ . L'influence des ramifications, suivant les résultats obtenus par ces auteurs, interviendrait surtout au voisinage de la transition vitreuse située entre 220K et 260K.

Ces considérations sur la transition vitreuse du polyéthylène montrent l'ambiguïté qui existe parfois dans l'interprétation des courbes dynamiques dans cette région de température. La disparité apparente des résultats et la mauvaise résolution des pics de relaxation obtenus dans cette zone augmentent encore la confusion (fig. 3.9).

Les principales études diélectriques menées par MIKHAILOV [56] confirment l'existence d'un pic  $\beta$  au voisinage du 0°C à 1000Hz dans le polyéthylène ramifié qui disparaît dans les polyéthylènes linéaires. Ce pic, diélectriquement peu actif, a été surtout étudié par KLINE, SAUER et WOODWARD [66] en mesures mécaniques qui ont très nettement montré sa dépendance en fonction du nombre de ramifications.

La relaxation qui devrait normalement être imputable à la seconde température de transition vitreuse n'a jamais, à notre connaissance, été mise en évidence de façon indiscutable. Seuls PECCHOLD et STOLL [57] en essayant de décomposer leurs courbes en pics de type Debye ont admis l'existence d'une relaxation  $\beta'$  située en-dessous de la relaxation  $\beta$ .

Les polyéthylènes que nous avons étudiés présentent la caractéristique surprenante de posséder une relaxation voisine de  $\beta'$  extrêmement intense. Cela est visible aussi bien sur le polyéthylène ramifié (échantillon  $A_1$  fig. 3.10) que sur le polyéthylène linéaire (échantillon  $B_1$  fig. 3.12). L'analyse de ces courbes montrent qu'elle est de nature différente de la relaxation  $\beta$  habituelle, nous discuterons successivement de l'influence des divers paramètres tels que le nombre de ramifications, le taux d'oxydation, le temps de recuit. Dans ce qui suit nous dénoterons  $\beta'$  cette relaxation et  $T_{\beta'}(f)$  la température du maximum de perte à la fréquence  $f$  (en hertz).

#### Influence du taux d'oxydation :

Sur la figure 3.14 nous avons tracé les courbes de pertes à 1000Hz en fonction de la température pour trois échantillons de polyéthylène possédant des quantités d'oxygène différentes. Il apparaît au niveau du pic  $\beta'$  que l'oxydation a tendance à déplacer le maximum de perte vers les hautes températures.

| Echantillon        | $A_1$ | $A_2$ | $B_1$ |
|--------------------|-------|-------|-------|
| $T_{\beta'}(1000)$ | 227K  | 270K  | 219K  |
| Nb Co/1000C        | 2,5   | 8     | 0,8   |

Pour montrer la similitude des pics  $\beta'$  des trois échantillons  $A_1$ ,  $A_2$  et  $B_1$  nous avons tracé un diagramme d'activation fig. 3.15 et les courbes de perte en coordonnées réduites (3-2) sur la figure 3.16.

Le diagramme d'activation donne trois droites parallèles c'est-à-dire que l'on a la même énergie d'activation pour les trois échantillons, cette dernière est donc indépendante en première approximation de la quantité d'oxygène et vaut 28 Kcal/mole.

Par ailleurs, la figure 3.16 représentant  $tg\delta/tg\delta_{max}$  en fonction de  $(1/T - 1/T_{max})$ , montre que l'on obtient une courbe unique pour les trois échantillons (si l'on fait abstraction de l'épaule du pic  $\gamma$ ). L'oxydation ne modifie donc pas la forme de la distribution des temps de relaxation, on observe tout au plus une variation du terme préexponentiel  $\tau_0$  ( $\tau = \tau_0 e^{-E/kT}$ ).

#### Influence du nombre de ramifications :

L'étude de l'influence du nombre de ramifications peut se faire sur les échantillons  $A_1$  ( $25CH_3/1000C$ ) et  $B_1$  ( $1CH_3/1000C$ ). Contrairement au pic  $\beta$  de la littérature un nombre plus important de ramifications semble augmenter la température du maximum de perte :  $T_{\beta'}(1000)$  pour  $A_1 > T_{\beta'}(1000)$  pour  $B_1$ . Toutefois il faut se garder de conclusions hâtives dans ce domaine car les taux d'oxydation des deux échantillons sont différents. D'autres mesures sont nécessaires pour conclure.

#### Influence d'un recuit :

L'échantillon  $B_2$  correspondant à un polyéthylène de la même série de fabrication que  $B_1$ , a été mesuré au cours de plusieurs cyclages en température en faisant chaque fois des recuits à 70°C pendant des temps différents. C'est d'ailleurs sur cet échantillon que nous avons mis en évidence l'influence de l'histoire thermique (fig 3.7 et 3.8).

Ces recuits sont effectués avec l'échantillon en place dans la cellule sous vide secondaire et pour une pression dans le soufflet de l'ordre de l'atmosphère.

La figure 3.17 représente les courbes de l'échantillon  $B_2$  ( $f=1000\text{Hz}$ ) pendant les montées en température lors d'un premier passage (courbe N°1), puis après un recuit de trois jours à  $70^\circ\text{C}$ , (courbe N°2), et enfin après un dernier recuit de 12 heures (courbe N°3). Trois remarques se déduisent de l'examen des courbes :

- l'intensité de la relaxation  $\beta'$  de l'échantillon  $B_2$  est plus faible que pour les échantillons  $A_1$  et  $B_1$ . (Fig. 3.14).

- le pic  $\beta'$  semble se décomposer en deux relaxations représentées par deux épaulements sur la partie haute température du pic  $\gamma$ .

- les recuits diminuent de façon nette l'intensité de la relaxation  $\beta'$ .

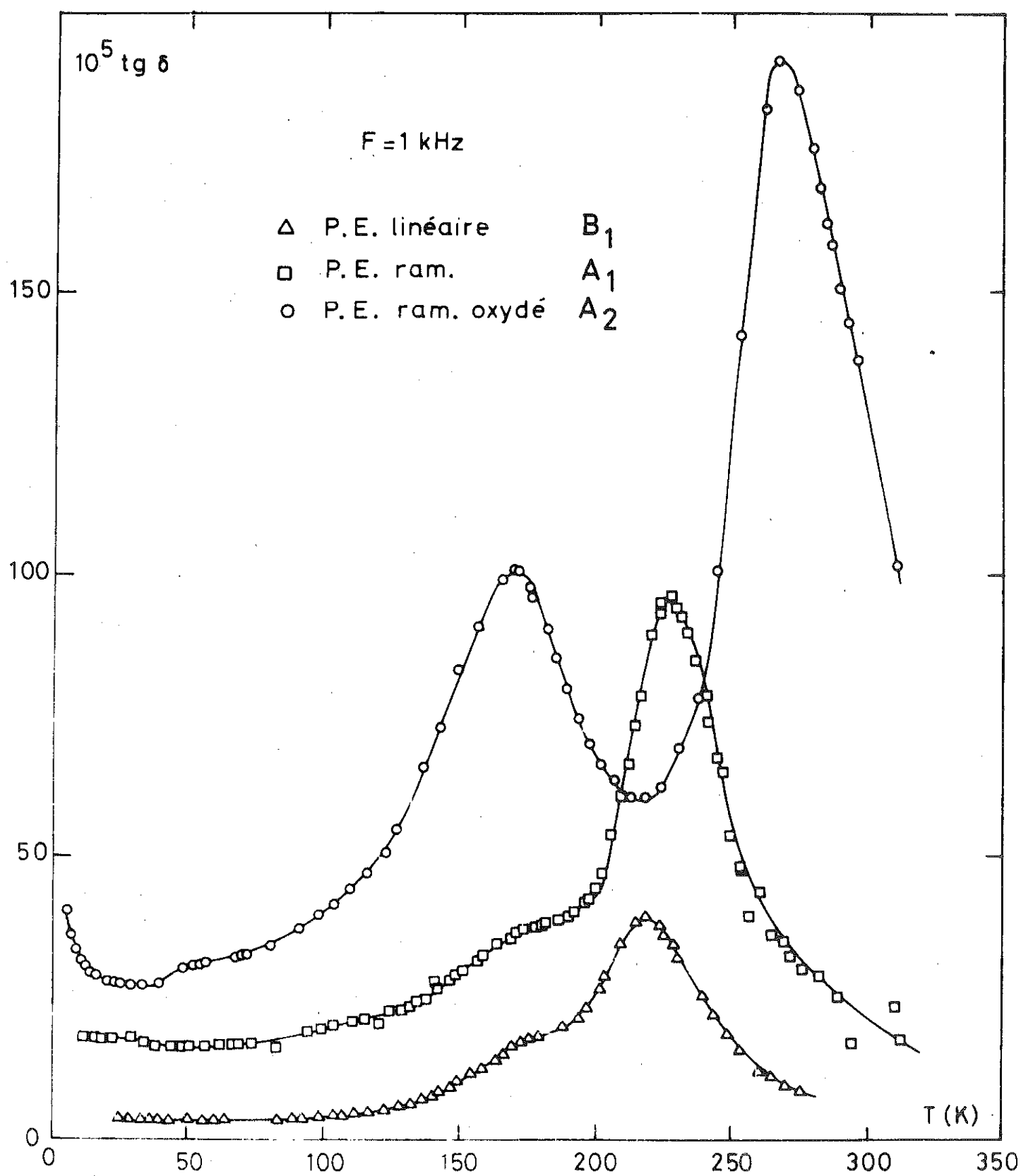


Fig. 3\_14



BIBLIOTHEQUE  
GROUPE DE LABORATOIRES  
DU  
CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
DE GRENOBLE

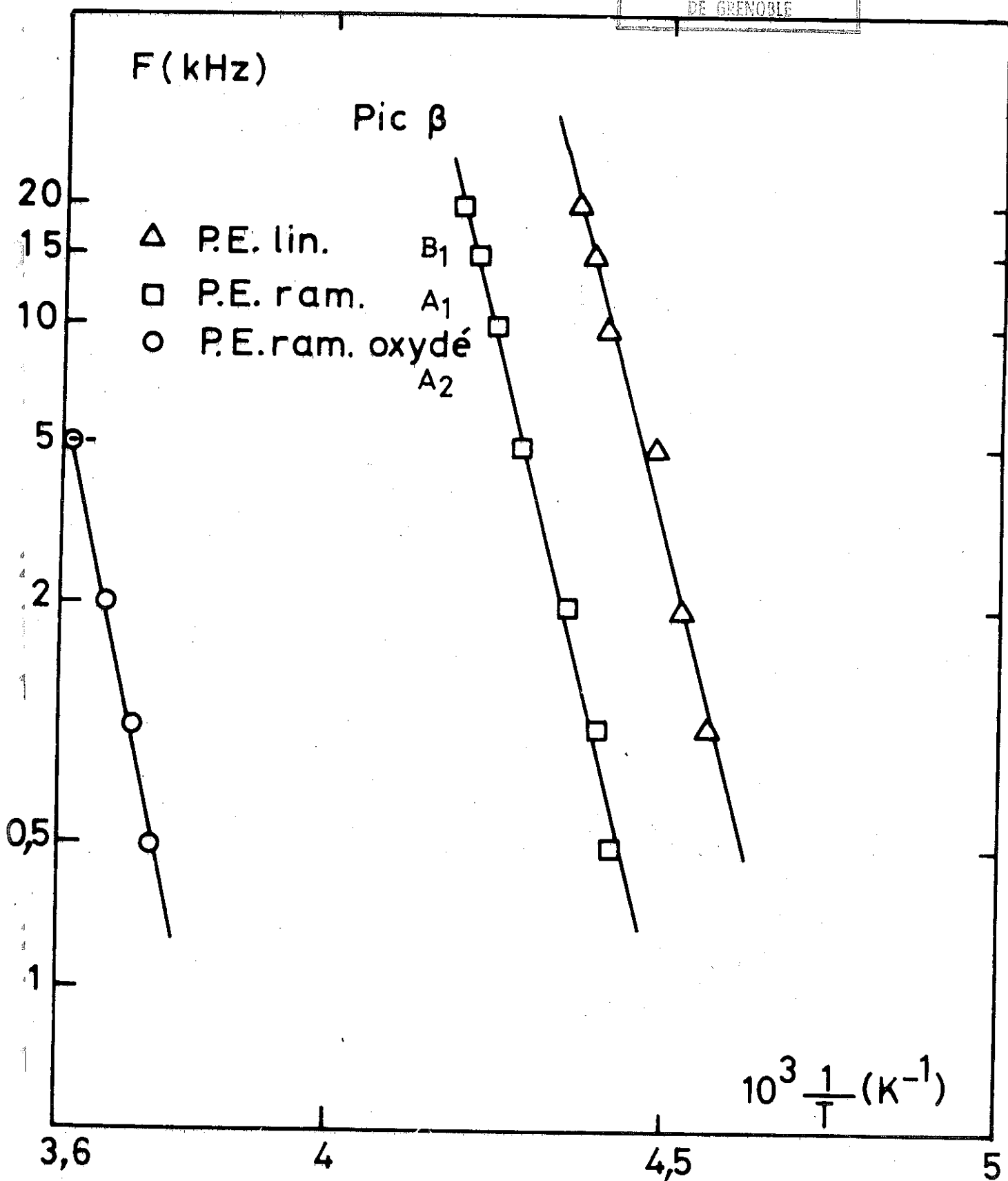
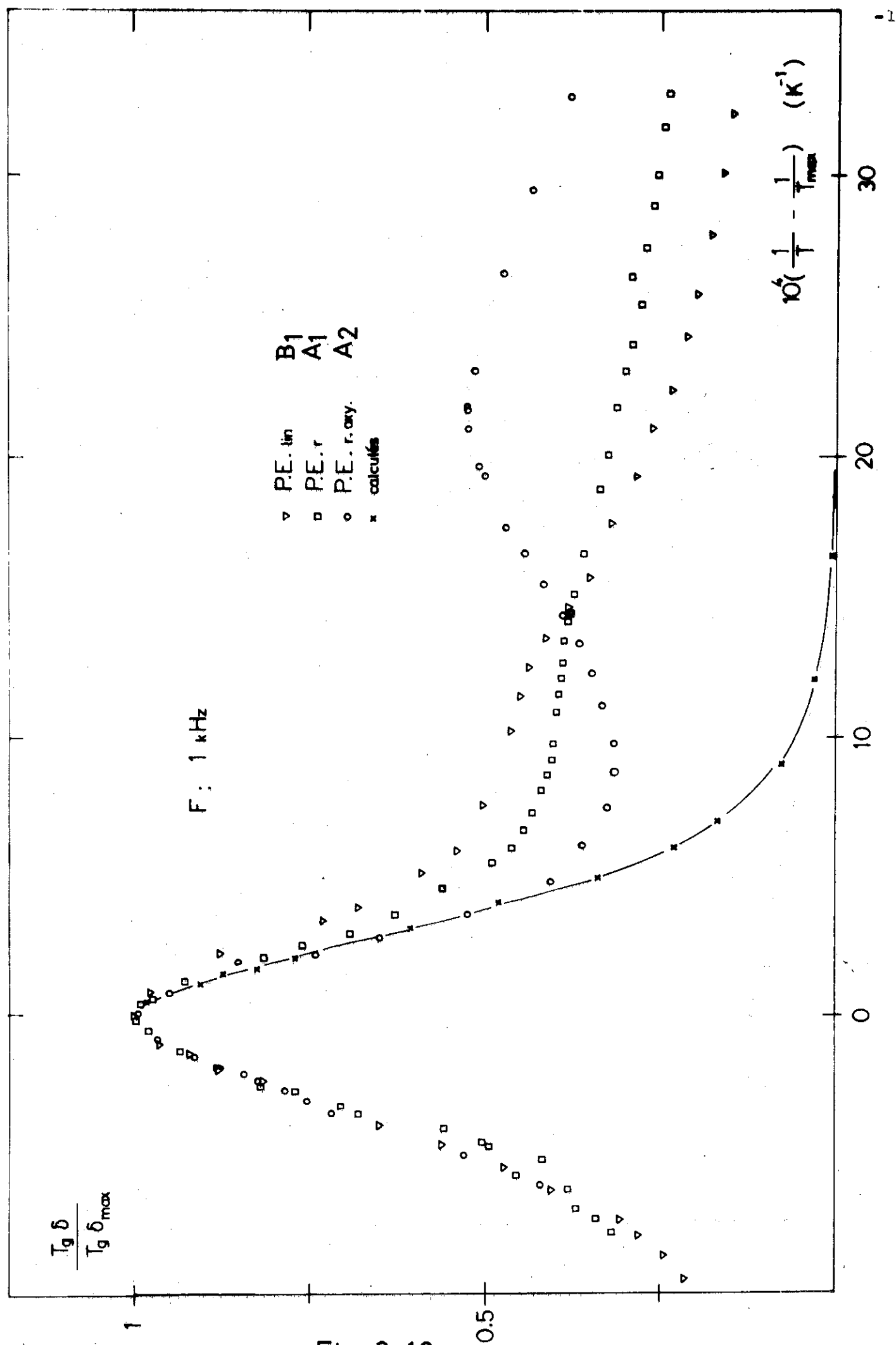


Fig. 3-15



$T_g \delta 10^5$

Polyéthylène linéaire B2

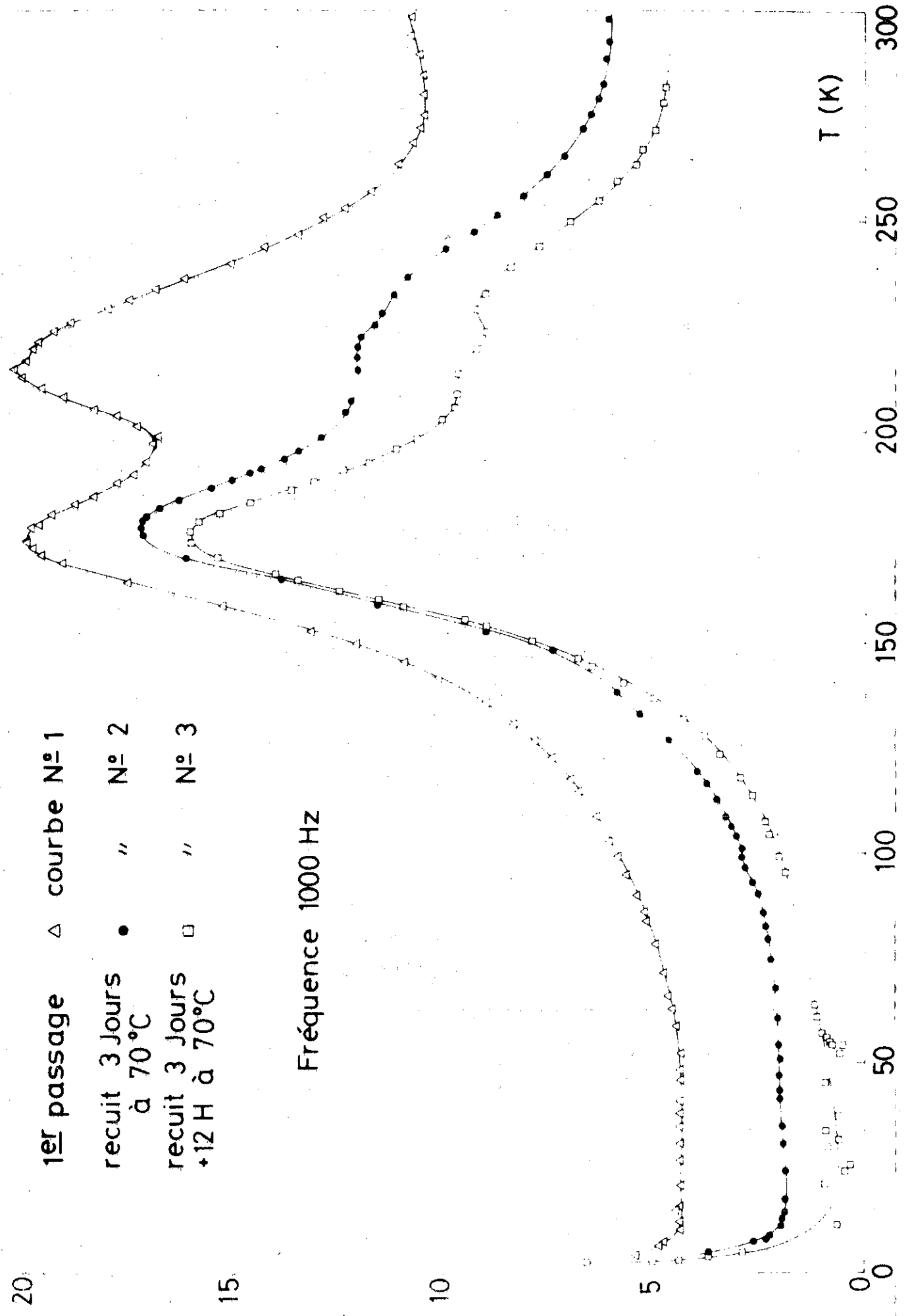


Fig. 3-17

### 3-3-3-2- Relaxation $\gamma$

Parmi les relaxations que nous avons étudiées sur le polyéthylène, la relaxation  $\gamma$  est certainement celle dont les résultats sont le plus en accord avec ceux présentés dans la littérature. Ils sont obtenus à partir des courbes des figures 3-10 à 3-13. Toutefois si les pics  $\gamma$  des échantillons  $A_2$  et  $B_2$  sont relativement bien résolus, il n'en est pas de même des échantillons  $A_1$  et  $B_1$  à cause de la proximité de la relaxation  $\beta'$  particulièrement intense. Nous avons donc été contraints dans ces deux cas de résoudre la relaxation ( $\gamma\beta'$ ) en deux pics de façon approchée.

C'est ce que nous avons représenté sur les fig. 3.19 et 3.20 pour les échantillons  $A_1$  et  $B_1$ . En tenant compte du fait que dans une représentation en coordonnées réduites le pic  $\beta'$  donne une courbe indépendante de l'échantillon et de la fréquence (3-3-3-1), il est en effet possible d'obtenir le pic  $\gamma$  en retranchant les courbes en coordonnées réduites (pour diverses fréquences) de la courbe maîtresse. Cette méthode est très approximative et donne des résultats valables que sur la position en température des maximums, mais cela permet de calculer les énergies d'activation du pic  $\gamma$  de chaque échantillon.

Sur le tableau ci-dessous nous avons reporté les températures des maximums à 1000Hz ainsi que les énergies d'activation déduites du diagramme de la figure 3.21 pour tous les échantillons de polyéthylène.

| Echantillon      | $A_1$ | $A_2$ | $B_1$ | $B_2$ | $B_2$<br>recuit<br>3 j | $B_2$<br>recuit<br>3j+12h |
|------------------|-------|-------|-------|-------|------------------------|---------------------------|
| $T_Y$ (1000)     | 169   | 170,5 | 176,4 | 175   | 176                    | 175                       |
| $E_Y$ K cal/mole | 13,2  | 13,5  | 14,6  | 12,4  | 12,5                   | 13,7                      |

Tableau 3.18

Nous discuterons ces résultats suivant le schéma utilisé pour la relaxation  $\beta$  :

### Influence de l'oxydation :

Si l'on considère les échantillons  $A_1$  et  $A_2$  de polyéthylène ramifié possédant des taux d'oxydation extrêmement différents, le tableau précédent montre qu'il n'y a pratiquement pas de déplacement du pic  $\gamma$  en température ni de variation de l'énergie d'activation, par contre l'intensité de la relaxation est fortement affectée par la quantité d'oxygène.

Ces conclusions permettent de rejeter l'hypothèse avancée par SAITO[32] suivant laquelle le pic  $\gamma$  serait dû à des modes locaux de relaxation -cf. 1-4-1-2 - (oscillations amorties de la chaîne autour d'une position d'équilibre). De tels mouvements mettant en jeu un ensemble considérable d'atomes de carbone, sont profondément affectés par le nombre de C=O comme nous l'avons vu pour la relaxation  $\beta'$  et l'on devrait alors observer un déplacement du maximum de perte, ce qui n'est pas le cas. Il semble plus probable d'admettre un mécanisme de relaxation impliquant un nombre restreint d'atomes de carbone, tel que les déplacements de kink (1-4-1-2) ou les mouvements du type vilbrequin de SCHATZSKI(1-4-1-2). Les énergies d'activation sont d'ailleurs du même ordre de grandeur. Ces mouvements deviennent diélectriquement actifs lorsqu'ils entraînent le déplacement d'une unité dipolaire de type C=O. La non dépendance du maximum de perte peut s'expliquer par le fait que les unités dipolaires sont très diluées dans la chaîne de polyéthylène (quelques C=O pour 1000C) et n'ont donc pas d'interaction entre elles, par contre l'intensité de la relaxation, proportionnelle au nombre de dipôles par unité de volume (1-16), croît lorsque la quantité d'oxygène augmente.

### Influence du nombre de ramifications :

Les ramifications semblent jouer un rôle important dans la relaxation, au vu du tableau 3-18 on constate un écart de l'ordre de 5K entre les températures des maximums des polyéthylènes ramifiés ( $A_1$ ,  $A_2$ ) et linéaires ( $B_1$ ...). Cette diminution de température en fonction du nombre de ramifications peut s'expliquer de la même façon que pour le pic  $\beta$  (relevé en mesure mécanique et par étude ultra sonore ) par l'effet plastifiant des ramifications qui en écartant les chaînes augmentent le volume libre dont disposent les éléments de chaîne qui se relaxent et diminuent ainsi le potentiel d'interaction de V.D.W. entre les chaînes. La relaxation est donc facilitée et se produit à une température plus basse.

Il serait intéressant dans ce domaine, de disposer de suffisamment de mesures pour comparer l'évolution en température des pics  $\beta$  et  $\gamma$  en fonction du nombre de ramifications.

### Influence d'un recuit :

Il a déjà été démontré dans la littérature que l'amplitude de la relaxation  $\gamma$  augmentait avec le pourcentage de phase amorphe [67]. Ceci n'apparaît pas dans nos résultats, il semble néanmoins que nos recuits ont été effectués à une température trop basse pour espérer une modification de la cristallinité de nos échantillons (confirmer par des mesures de densité à la colonne à gradient avant et après recuit).

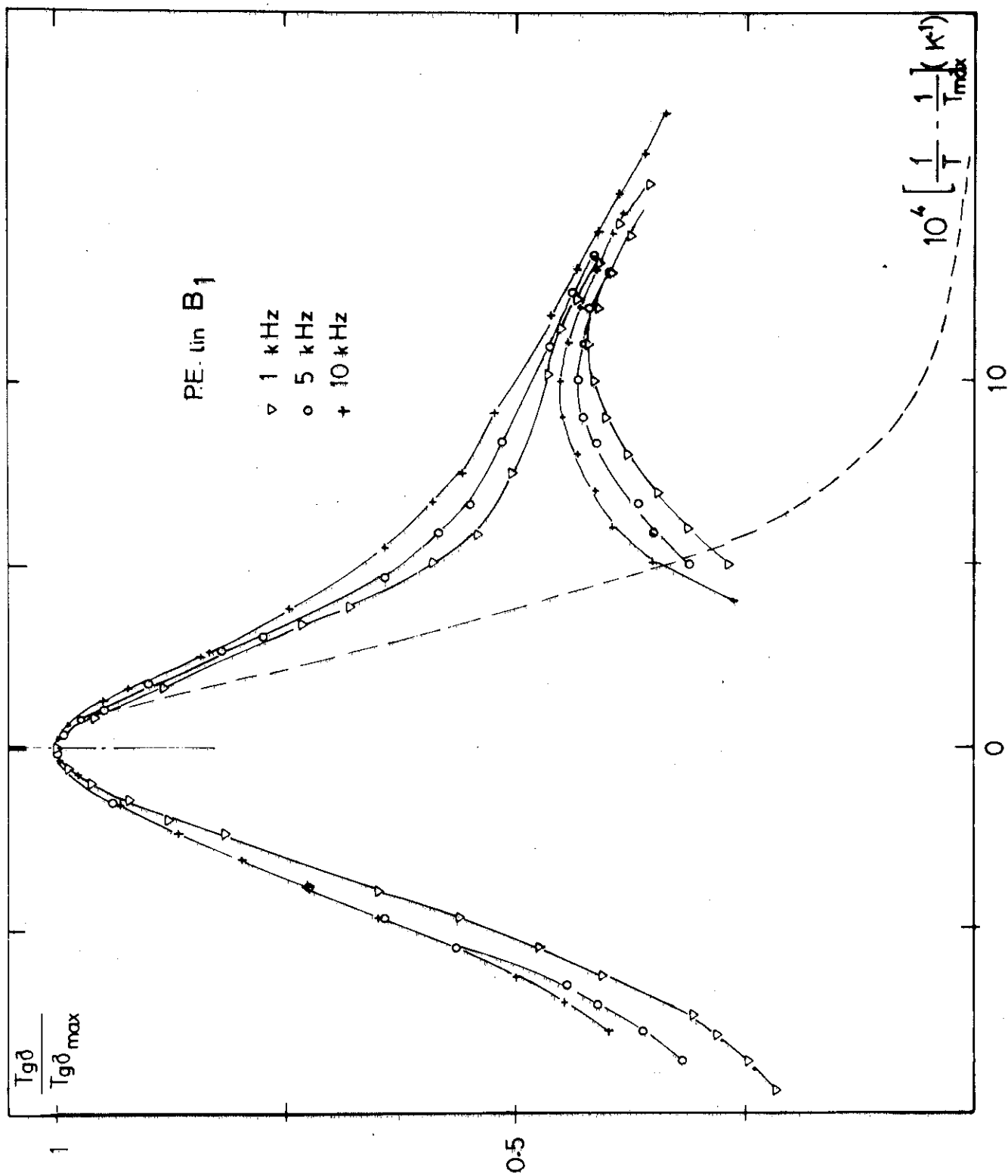


Fig. 3.19

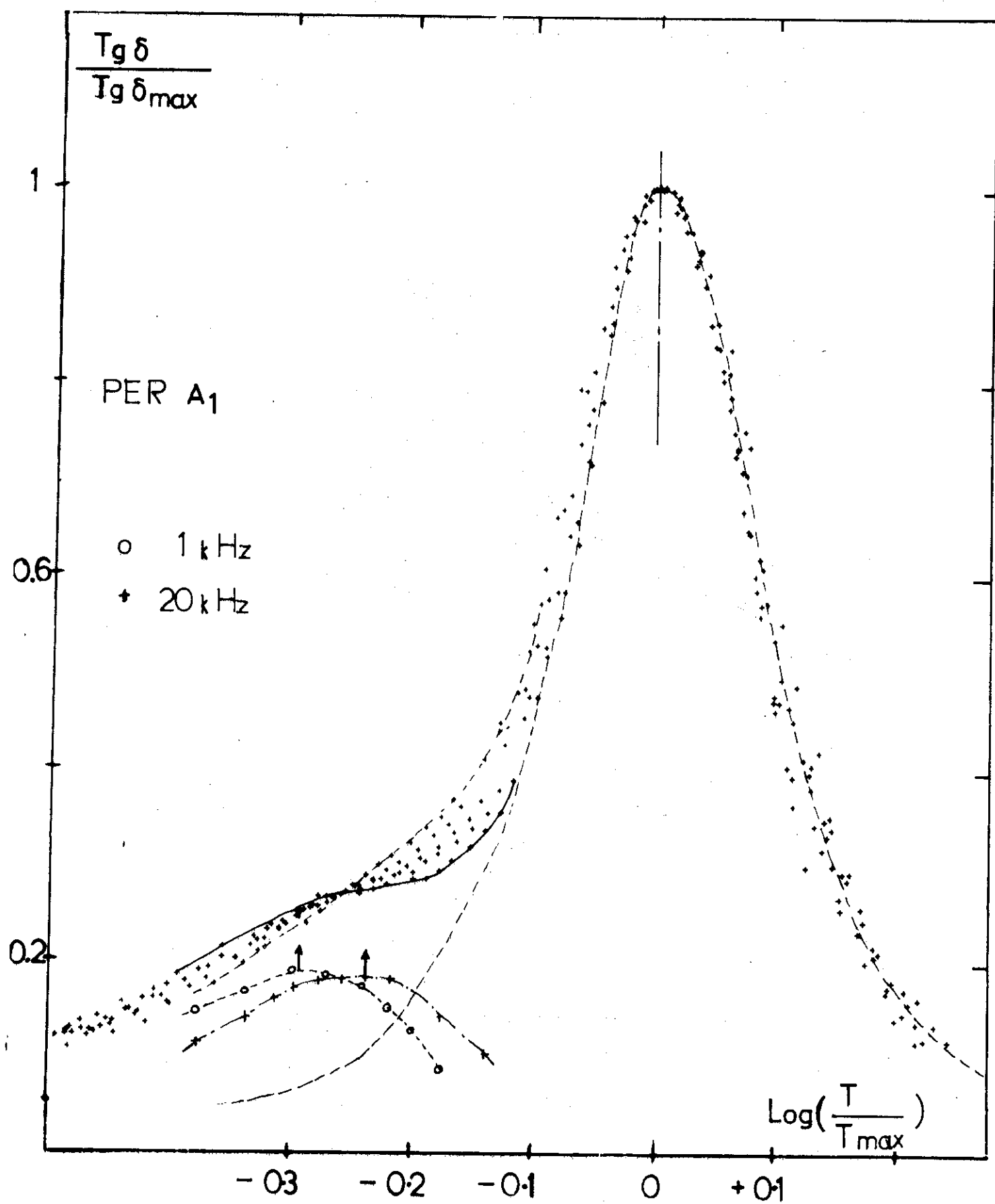
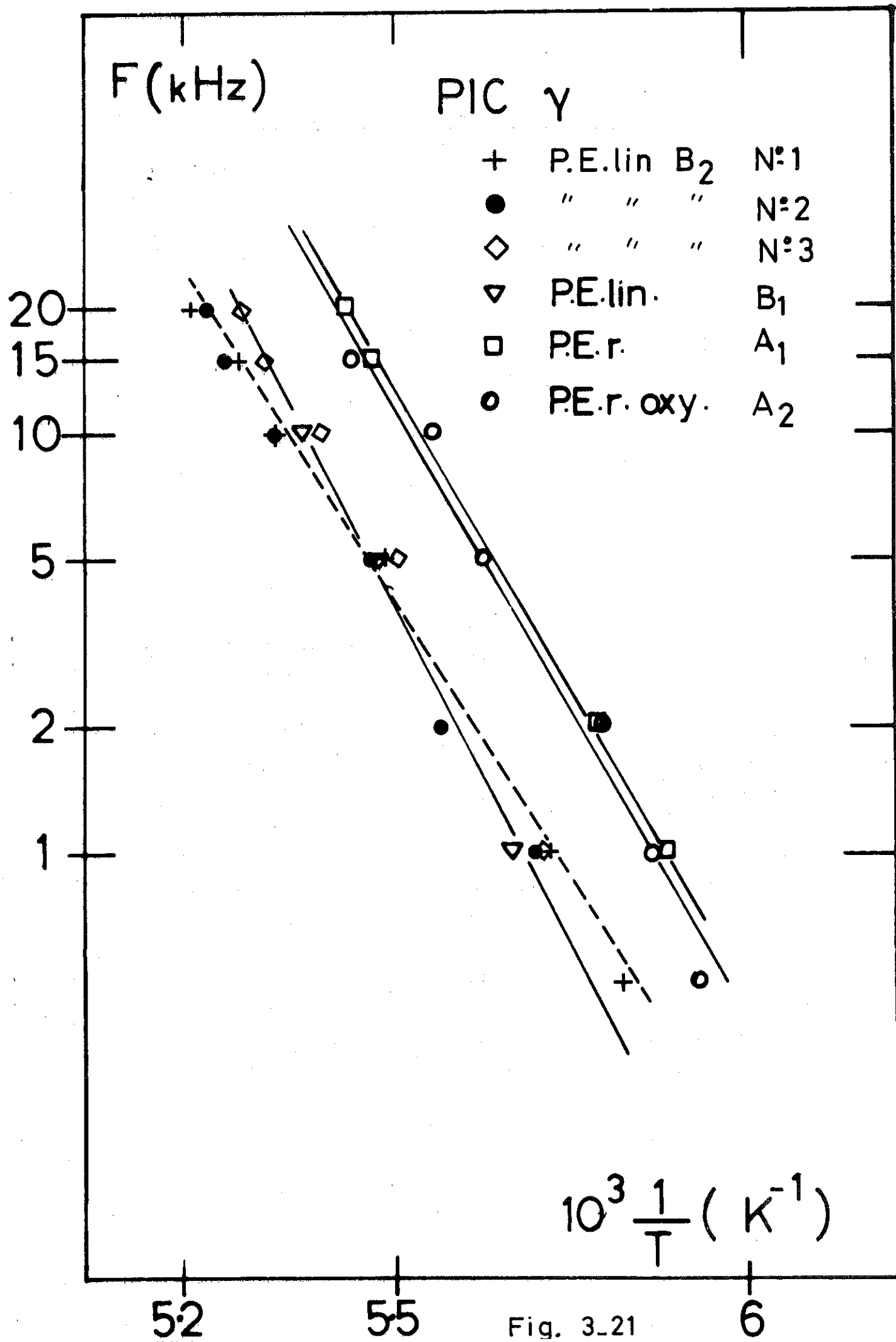


Fig. 3.20





### 3-3-4- Résultats sur les autres polyoléfines

Contrairement au polyéthylène, les autres polyoléfines ont été très peu étudiées en mesures diélectriques. En particulier pour le polyhénéne, il n'existait pas d'étude sur toute la gamme de température (4 - 300K) avant la nôtre.

#### 3-3-4-1- Polypropylène

Les résultats que nous avons obtenus sur un échantillon de polypropylène (défini dans le tableau 3-5) sont représentés sur la figure 3.22.

On observe essentiellement :

1°/ Le pic  $\beta$  au voisinage de 0°C dont l'énergie d'activation calculée à partir de 3.23 est de 35Kcal/mole.

Nous avons trouvé dans la littérature deux études seulement relatives au polypropylène : les mesures anciennes d'ANDERSON et Mc CALL [68] qui nous paraissent difficilement exploitables, et les mesures de WORK, Mc CAMMON et SABA [69] . Les maximums de pertes, relevés sur ces dernières ont été portés sur le diagramme de la figure 3.23 : la relaxation  $\beta$  sur leur échantillon apparaît à la même température, par contre son énergie d'activation est beaucoup plus élevée. Le calcul approximatif sur les trois points que nous avons relevés conduit à une énergie de 50 Kcal/mole.

2°/ L'absence de relaxation  $\gamma$ . Toutefois, il faut remarquer que la décroissance de la branche basse température est très lente et les pertes à 4K ont une valeur importante, ce qui est difficilement explicable. D'autres mesures sur des échantillons moins cristallins seraient utiles pour confirmer ce résultat.

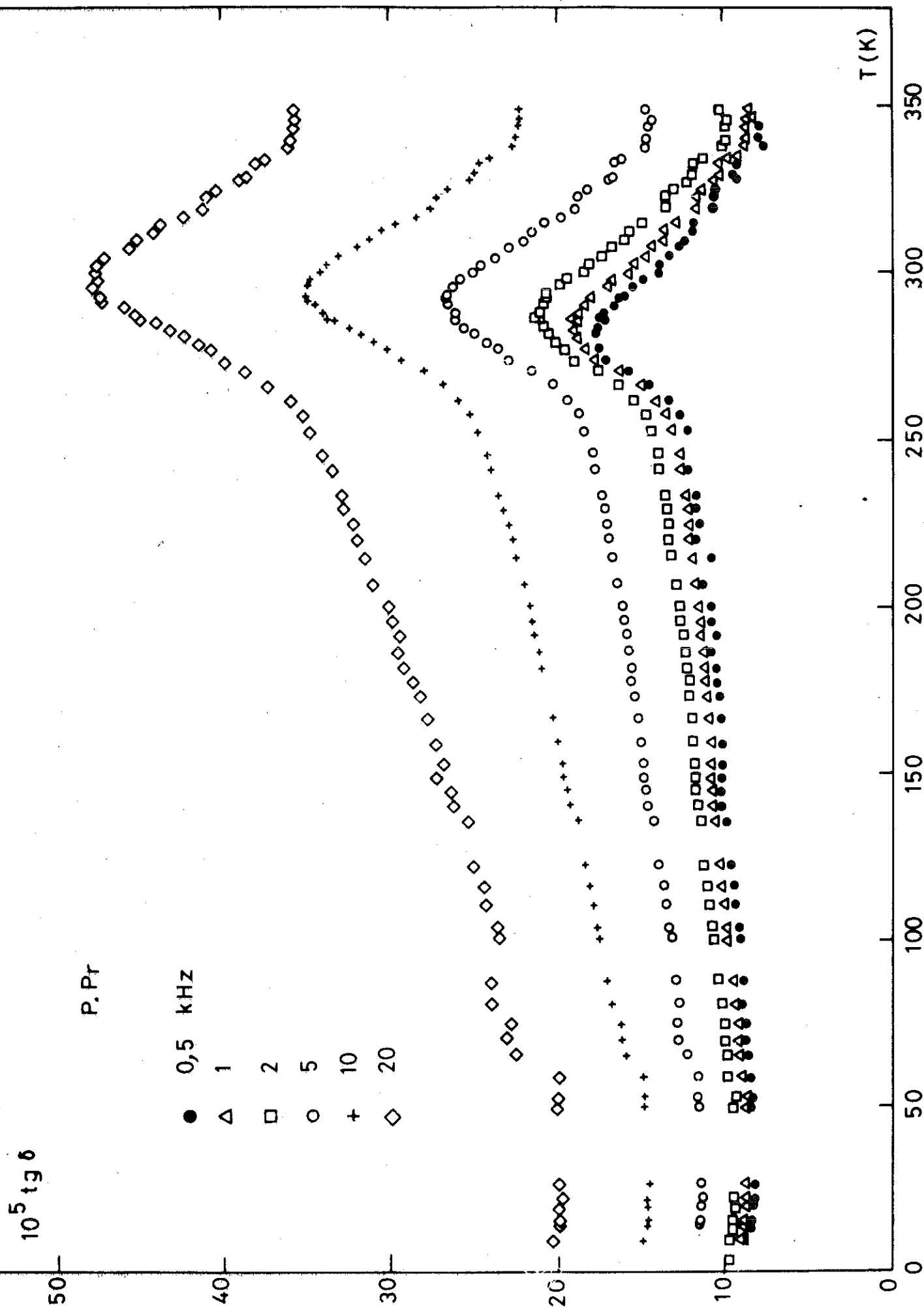


Fig. 3-22

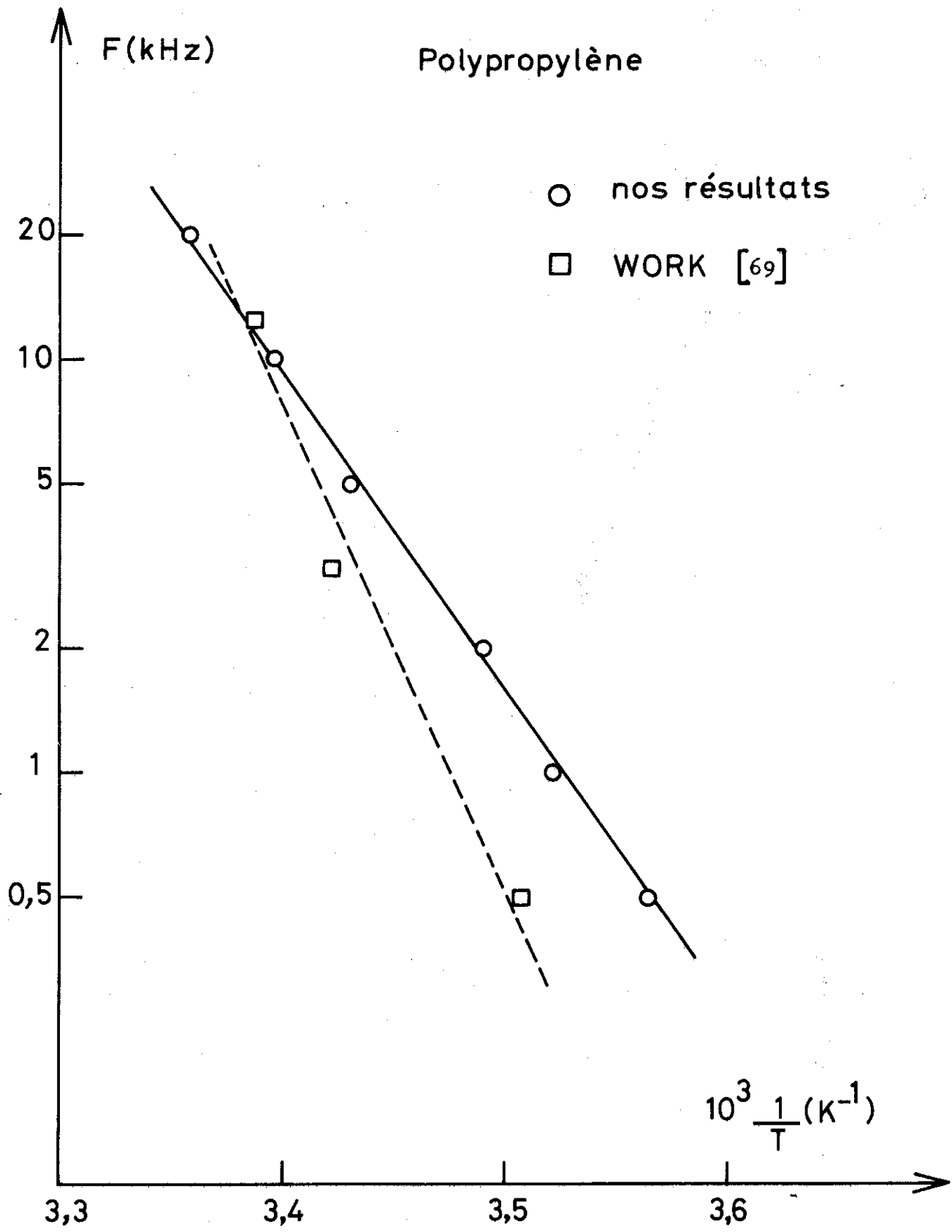
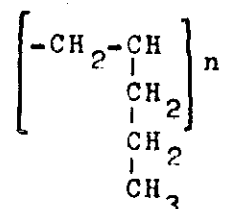


Fig. 3\_23

### 3-3-4-2- Polypentène

Le polypentène de formule



est un corps semi-cristallin. La phase cristalline peut se trouver sous deux formes. Les chaînes ont alors des configurations hélicoïdales de pas  $(3_1)$  pour la forme I et  $(4_1)$  pour la forme II.

Les points de fusion sont extrêmement différents, soit  $130^\circ\text{C}$  pour la phase I et  $80^\circ\text{C}$  pour la phase II. Cela explique le traitement thermique mis au point au laboratoire de chimie macromoléculaire de Lyon par D. CONVARD[70] pour obtenir la phase  $I_b$  pure : trempe depuis la température de fusion ( $130^\circ\text{C}$ ) pendant 5h à  $60^\circ\text{C}$  suivie d'un recuit de 15 jours à la température de  $82,5^\circ\text{C}$ , juste en dessus de la température de fusion de la phase II. Les analyses aux rayons X et aux infrarouges montrent que l'on obtient presque exclusivement de la phase I.

Un échantillon ayant subi un tel traitement thermique a été étudié en mesures diélectriques. Les courbes représentées sur la figure 3.24 montrent qu'il existe essentiellement deux pics de relaxation dans l'intervalle de température considéré. L'amorce du pic  $\beta$  est simplement ébauché et l'on s'est surtout attaché à la détermination du pic  $\gamma$ . Le diagramme d'activation tracé sur la figure 3.25 nous a permis de vérifier que les temps de relaxation suivaient bien une loi d'Arrhénius, et de déterminer l'énergie d'activation du processus. Nous avons estimé cette dernière à  $6,6 \text{ Kcal/mole} \pm 1$ .

Ces résultats sont en bon accord expérimental avec ceux obtenus en mesures mécaniques par PINERI[71] ( $E = 7 \text{ Kcal/mole}$ ). D'autre part, une étude de la relaxation  $\beta$  a été réalisée par D. CONVARD pour des fréquences dans le domaine du mégahertz, pour des températures de l'ordre de  $20$  à  $60^\circ\text{C}$ .

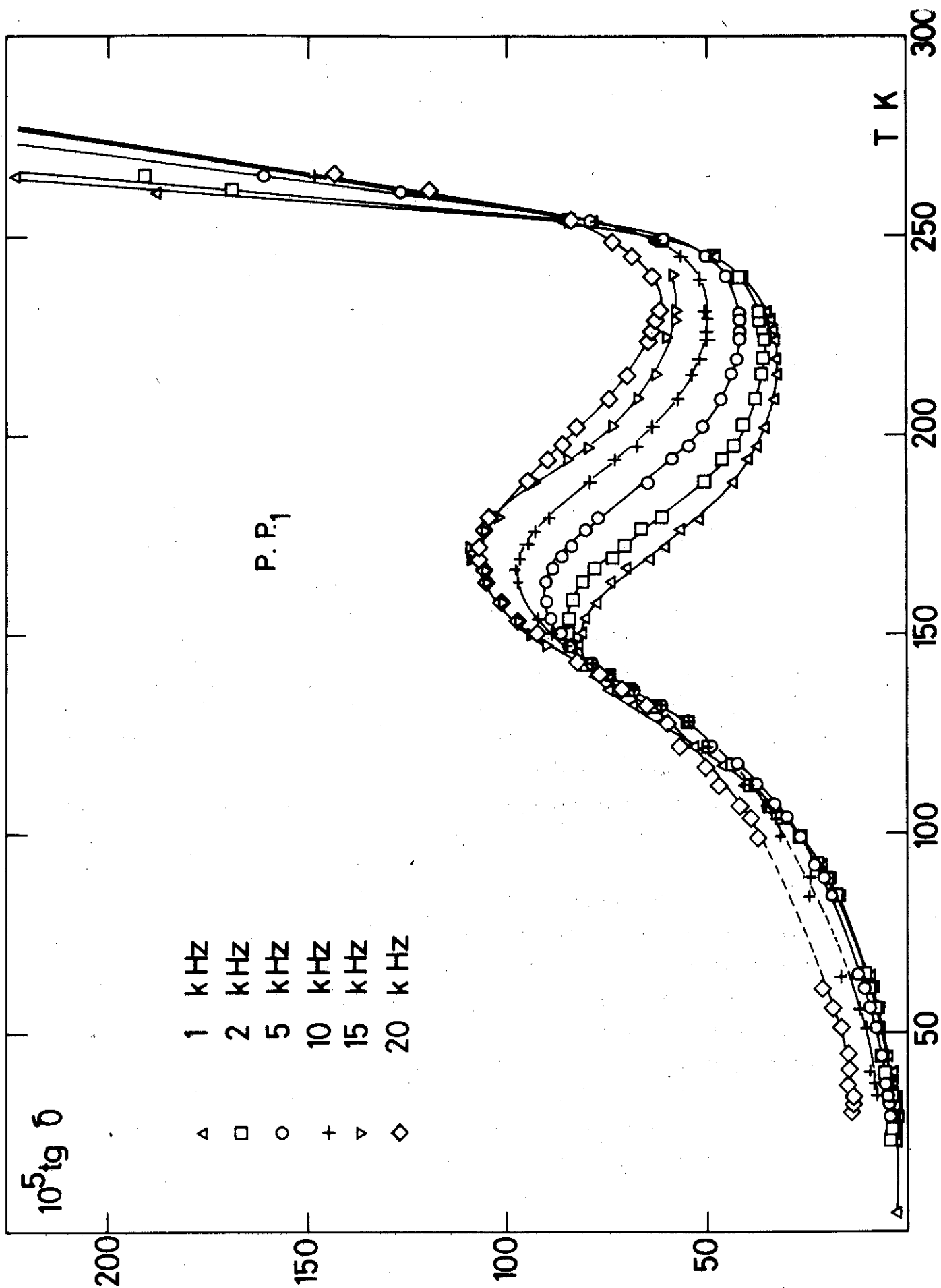


Fig. 3.24

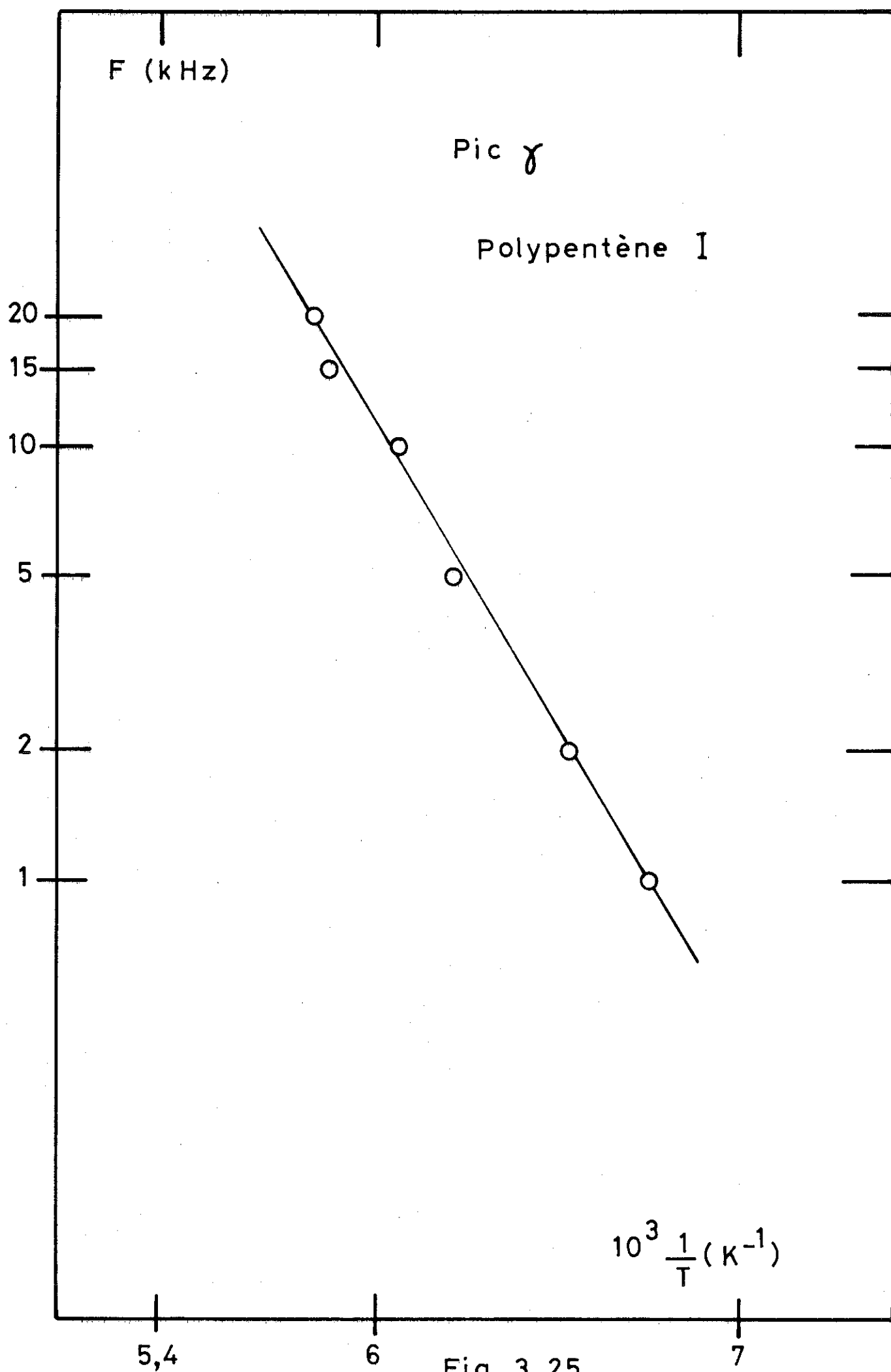


Fig. 3\_25

### 3-3-4-3- Polyh  x  ne

Le polyh  x  ne est un corps complètement amorphe, sa température de transition vitreuse étant basse, il se présente à l'ambiante sous la forme d'une gomme. Cela nous a posé des problèmes pour la mise en forme de l'échantillon, il était en effet impossible de métalliser directement le polyh  x  ne comme nous l'avions fait pour les autres polyoléfines. Nous avons donc réalisé le condensateur de mesure en plaçant du polyh  x  ne entre deux feuilles de cuivre de 1/10mm d'épaisseur, l'ensemble est mis en forme à la presse.

Toutefois cette technique n'a pas donné des résultats complètement satisfaisants. En effet des résonances très aigues, s'étendant sur une cinquantaine de hertz, apparaissent à basses températures pour les fréquences supérieures à 1000Hz ; ce phénomène disparaît au-dessus de la température de transition vitreuse. C'est pourquoi nous n'avons tracé que la courbe à 1000Hz (figure 3-26 ), par contre au-dessus de  $T_g$  le pic  $\beta$  a été relevé pour différentes fréquences. L'origine de ces résonances est encore mal connue. Il semble que VINCETT [83] ait eu les mêmes ennuis dans des mesures diélectriques à 4K sur des échantillons de polyéthylène. Il attribue ce phénomène à l'adhésion de l'échantillon à l'électrode qui entraîne vraisemblablement des résonances mécaniques de l'échantillon dans le domaine des fréquences acoustiques.

#### Relaxation $\beta$

L'énergie d'activation déterminée à partir de la courbe 3.27 est de 20,5Kcal/mole.

#### Relaxation $\gamma$

La figure 3.26 montre un pic  $\gamma$  au voisinage de 150K qui présente un épaulement aux alentours de 100K. Cela peut s'expliquer si l'on attribue la relaxation  $\gamma$  aux chaînes latérales qui dans le cas du polyh  x  ne sont relativement longues et peuvent donc avoir plusieurs types de mouvement conduisant à des relaxations différentes.



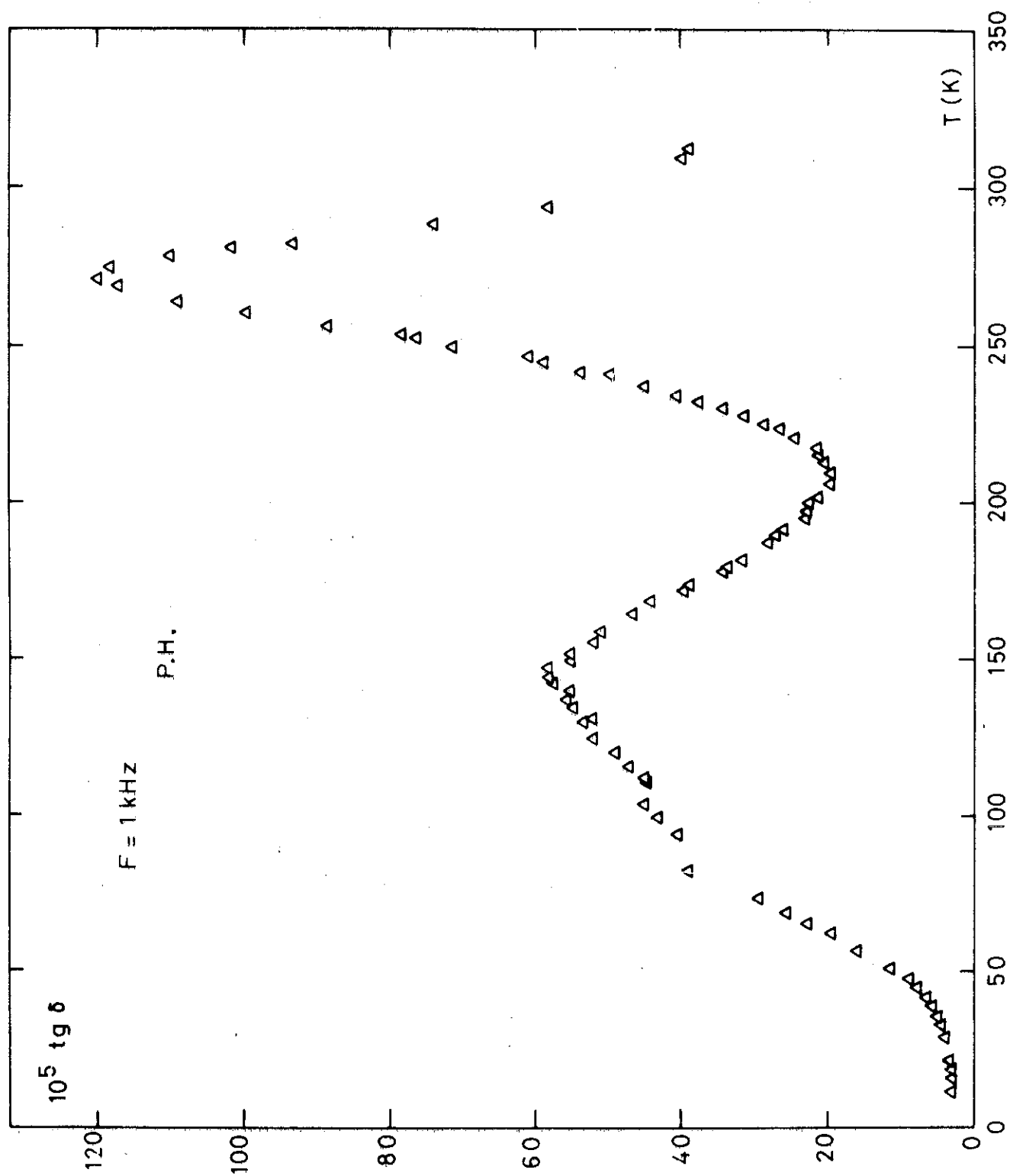


Fig. 3.26

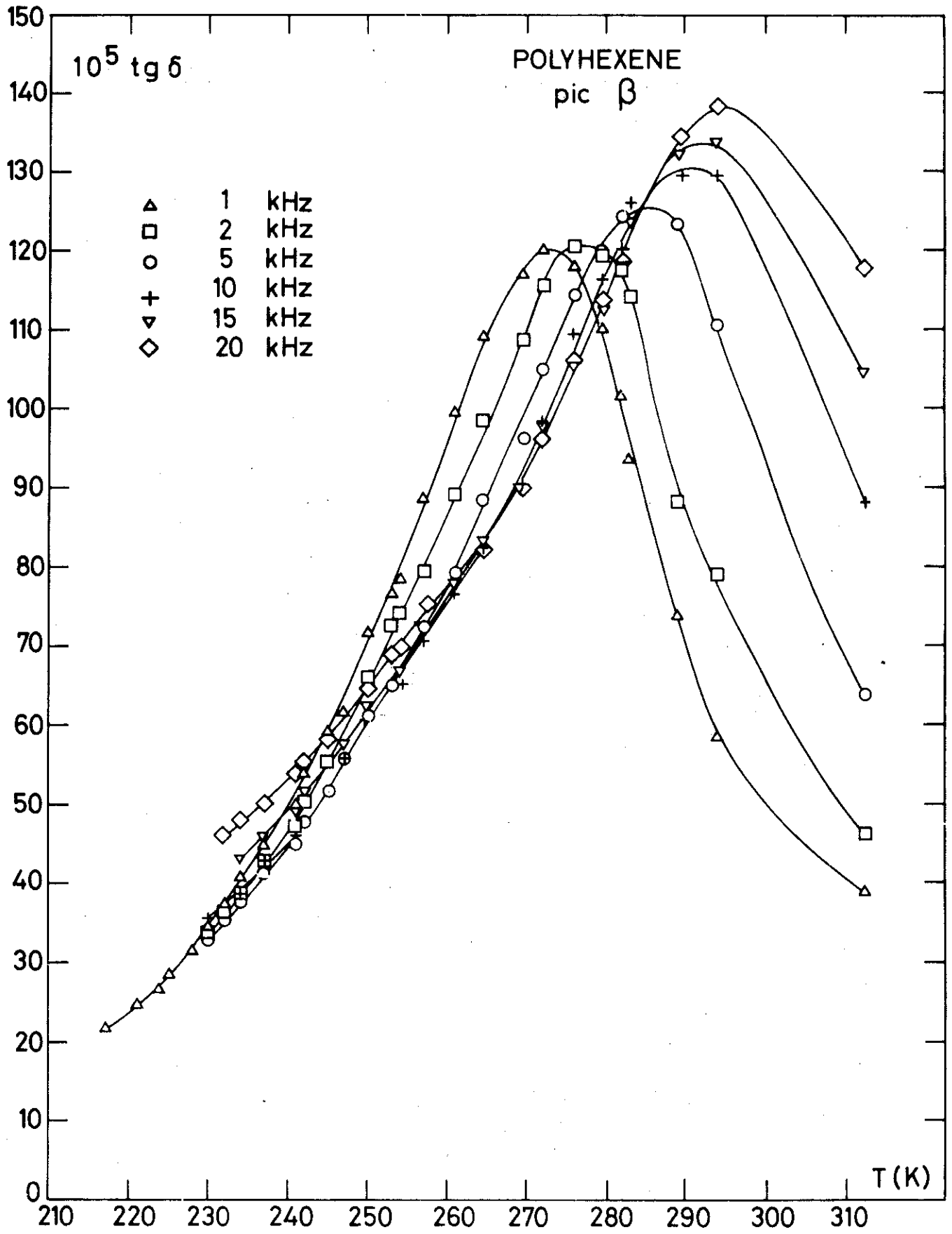


Fig. 3-27

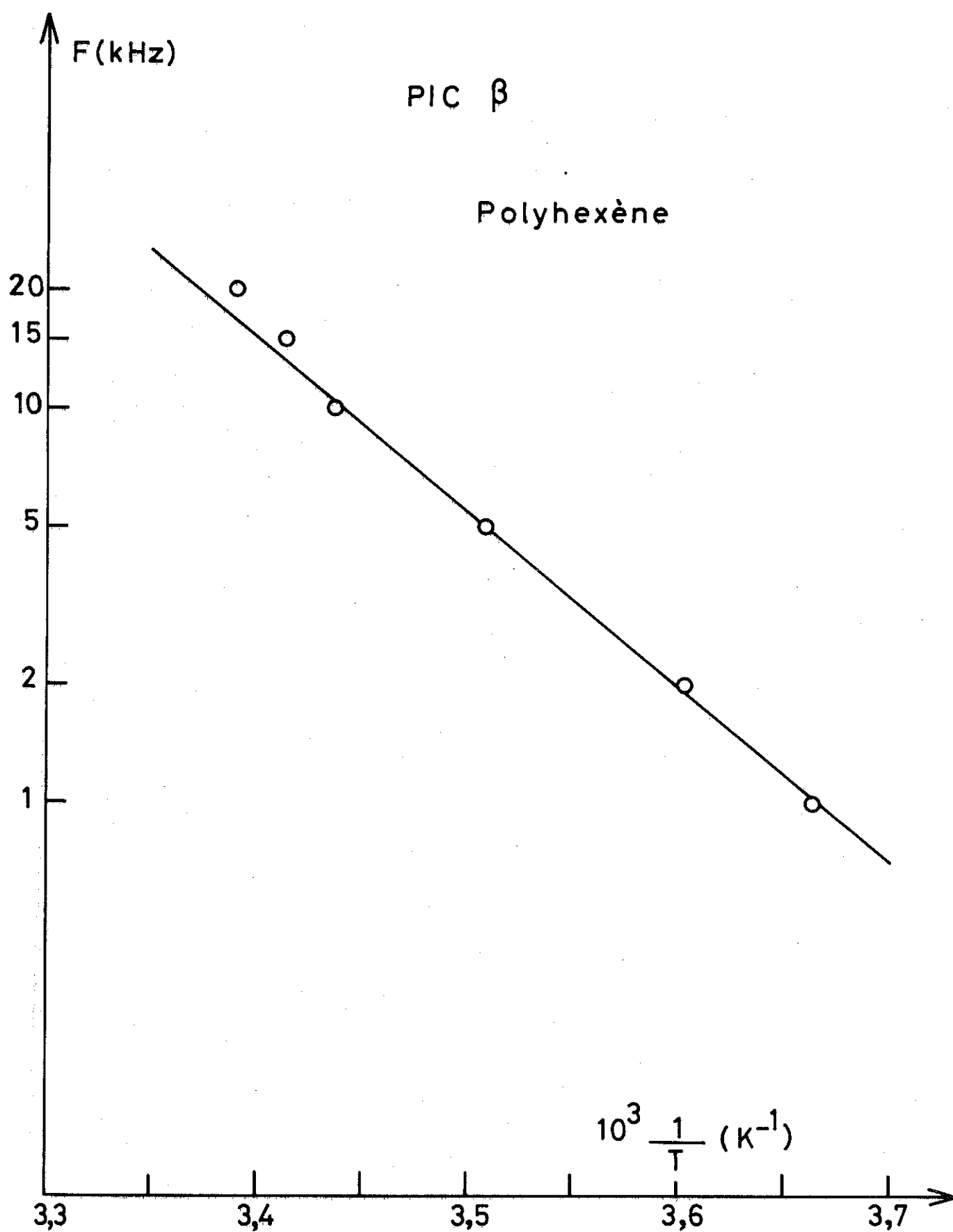


Fig. 3\_28

### 3-4- COMPARAISON DES RESULTATS SUR LES POLYOLEFINES

#### 3-4-1- Relaxation $\beta$

L'étude des propriétés viscoélastiques de ces polyoléfines a surtout permis de voir l'influence de la taille des chaînes latérales sur la relaxation  $\beta$ . Nous n'insisterons pas sur cette relaxation qui a donné lieu à d'autres travaux en particulier au laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lyon[72].

La principale caractéristique est la décroissance de la température de transition vitreuse lorsque la taille du groupement alcoyle augmente[73], entraînant ainsi une diminution de la température du maximum de pertes à fréquence constante. Malgré tout, à cause de la complexité des mouvements de chaîne impliqués dans cette relaxation, il existe de nombreux points obscurs dont le principal exemple est l'incertitude sur la valeur de la température de transition vitreuse du polyéthylène.

#### 3-4-2- Relaxation $\gamma$

Au vu des résultats présentés précédemment, il semble important de dissocier la relaxation  $\gamma$  du polyéthylène linéaire de celle des autres polyoléfines. En effet, nos mesures, mettant en évidence l'absence de pic  $\gamma$  sur le polypropylène (confirmé en mesure mécanique par PINERI[71]) tendent à prouver que le mécanisme responsable de la relaxation  $\gamma$  du polyéthylène linéaire qui met en jeu des atomes de carbone de la chaîne principale, ne peut pas se produire lorsqu'il y a des ramifications, probablement à cause de leur encombrement stérique. Dans ces hypothèses là, la relaxation  $\gamma$  des autres polyoléfines doit être localisée dans les chaînes latérales. C'est ainsi que le polypropylène qui possède qu'un  $\text{CH}_3$  latéral sans degré de liberté interne, ne peut pas avoir de relaxation  $\gamma$ ; par contre pour le polybutène où la ramification est composée de deux liaisons C-C, on observe l'apparition de la relaxation  $\gamma$ . Ce mouvement devient de plus en plus facile lorsque la longueur de la ramification augmente comme l'indique la décroissance

de la température du maximum de perte (tableau 3.29 ), tout au moins jusqu'au polyhénéne où la relaxation semble se décomposer en deux. La ramification devient dans ce cas suffisamment longue pour permettre plusieurs types de mouvements.

Tous ces mécanismes permettent de mieux comprendre la relaxation des polyéthylènes ramifiés, sur lesquels il est malheureusement difficile de connaître la nature exacte des ramifications. Elle comprend très certainement :

- des relaxations de séquences du squelette de la chaîne, comme pour le polyéthylène linéaire.

- des relaxations des ramifications en  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ... celles-ci se produisent à des températures plus basses que la précédente ; la branche basse température de la relaxation  $\gamma$  du polyéthylène ramifié décroît en effet moins vite que celle du polyéthylène linéaire.

Ces identifications sont très qualitatives du fait que les ramifications dans la polyéthylène ramifié, n'ont pas le même environnement que dans la polyoléfine correspondante. D'une part parce que les branches latérales sont très diluées dans la chaîne du polyéthylène alors qu'il en existe une tous les deux carbones de la chaîne de la polyoléfine ; et d'autre part seules les ramifications appartenant à la phase amorphe de la polyoléfine peuvent être comparées valablement aux branches du polyéthylène qui se trouvent elles rejetées nécessairement dans la phase amorphe. Il faudrait donc pouvoir déterminer les composantes cristalline et amorphe des relaxations de ces diverses polyoléfines.

On peut donner en résumé dans le tableau suivant, les différents mécanismes possibles pouvant être la cause du pic  $\gamma$  des polyéthylènes ramifiés.

| groupement                     | position               | Température (K)<br>du max à $f=1000\text{Hz}$ | Energie<br>d'activation<br>(Kcal/mole) |
|--------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|
| $(-\text{CH}_2)_4$             | chaîne prin-<br>cipale | 175                                           | 13,5                                   |
| $-\text{CH}_3$                 | latéral                | -                                             | -                                      |
| * $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   | latéral                | 155                                           | 10                                     |
| $-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ | latéral                | 148                                           | 6,6                                    |
| $-\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$  | latéral                | 100-150                                       | non déterminé                          |

Tableau 3.29

\* Valeurs estimées à partir des résultats de Y. ISCHIDA [74]

### 3-5- RELAXATION A TRES BASSE TEMPERATURE

#### 3-5-1- Caractéristiques générales des relaxations $\delta$ , $\epsilon$

Le domaine des températures inférieures à 80K qui est certainement le plus intéressant du point de vue de l'électrotechnique cryogénique, a été abordé par plusieurs auteurs. Toutefois, ces résultats doivent être examinés avec beaucoup de réserve pour les raisons suivantes :

- les pertes diélectriques de ces matériaux sont voisines  $10^{-5}$ - $10^{-6}$ , c'est-à-dire de l'ordre de grandeur du minimum détectable par une technique de pont.

- les relaxations à basse température sont essentiellement dues à de petites unités (défaut dans le cristal ou mouvement de groupements latéraux). Des impuretés toujours présentes au stade de la fabrication (résidu catalytique....) peuvent fausser les mesures, il est alors difficile sur un nombre limité d'essais, de faire la part des relaxations propres à l'échantillon.

Il faut convenir que les mesures diélectriques n'ont pas donné dans ce domaine des résultats concluants : à part les mesures de Mc CAMMON, SABA, WORK, IRVINE [75] [76] sur les polystyrène, polychlorostyrène et des copolymères de polyméthylstyrène-polychlorostyrène, où un pic à 50K peut être attribué à une relaxation du radical phényle latéral, il n'existe pas à notre connaissance de résultats vraiment probants.

Les principaux résultats ont été obtenus en mesure mécanique et actuellement deux types différents de relaxation peuvent être distingués :

1°/ Les relaxations  $\delta$  dues à des groupements latéraux de la chaîne

La réorientation de plusieurs radicaux a été identifiée comme étant la cause de ces relaxations dans deux articles de SAUER<sup>[77][78]</sup> dont nous donnons ci-dessous les principaux résultats.

- Le radical méthyle ( $-\text{CH}_3$ ) dans les polymères suivants : polypropylène (P.P), polyméthylméthacrylate (P.M.M.A) polyvinylacétate, et poly-4-méthylpentène1 (P.4.M.P.I).

| Polymère            | PP                                                                                          | P.M.M.A.                                                                                                                                 | P.V.A.                                                                                                                         | P.4.M.P.I                                                                                                                                                            |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Formule             | $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ |
| relaxation $\delta$ | 15 à 30K<br>q.q. Hz                                                                         | 7K<br>$10^4$ Hz                                                                                                                          | 14K<br>1Hz                                                                                                                     | 10K<br>1Hz                                                                                                                                                           |

- le radical éthyl ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) dans le polyvinyl propionate (PVP<sub>r</sub>) et le polyéthylméthacrylate (P.E.M.A.) : la réorientation de ce radical dépend énormément du groupement sur lequel il est fixé. On observe la relaxation  $\delta$  uniquement s'il est attaché sur un groupement ester, dans les autres cas il entraîne une relaxation à une température supérieure à 80K généralement classifiée dans les relaxations  $\gamma$  (polybutène par exemple).



| Polymère               | PVP <sub>r</sub>                                                                                                                           | P.E.M.A.                                                                                                                                              |
|------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Formule                | $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | $\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ |
| Relaxation<br>$\delta$ | 48K                  1,5γHz                                                                                                                | 38K                  1,36Hz<br>52K                  9836 Hz                                                                                           |

- le radical phényle () essentiellement dans le polystyrène  $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$  qui présente une relaxation à 50K pour  $10^4$  Hz.

2°/ Les relaxations dues au déplacement des dislocations dans la phase cristalline

Récemment, des relaxations basse température ont été trouvées sur des chaînes de polymères ne possédant pas de groupement latéral, tel que le polyoxyméthylène (POM) le polyterephthalate d'éthylène glycol (PET), le polyéthylène linéaire, qui ne peuvent donc pas entrer dans la catégorie précédente.

|        |                                                                                                                                                                                                      | $\delta$ | $\epsilon$ |                      |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|------------|----------------------|
| P.O.M. | $[-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$                                                                                                                                                                         | 48K      | <4,2K      | Papir Baer [79]      |
| P.E.T. | $\left[ \begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n$ | 46K      | 27K        | Arméniates Baer [80] |
| P.E.L. | $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-) _n$                                                                                                                                                                     | 48K      | 20K        | Papir Baer [81]      |

Contrairement aux relaxations des groupements latéraux elles sont extrêmement sensibles à la cristallinité et au traitement thermique. Des mécanismes mettant en jeu les interactions entre les défauts de conformation (kink, jog) et les dislocations ont été proposés [82].

### 3-5-2- Résultats obtenus sur les polyoléfines (diélectriques)

On observe sur la plupart des échantillons de polyéthylène présentés précédemment, une forte remontée des pertes en dessous de 4K. Nous avons d'ailleurs porté sur la figure 3.30 les courbes à 1000Hz de l'ensemble des polyéthylènes étudiés auquel nous avons ajouté des polyéthylènes non caractérisés (fig. 3.31 à fig. 3.33). Ces pertes considérables qui ne peuvent être attribuées à un mécanisme du type précédent doivent être rapprochées des résultats obtenus par VINCETT [83] PHILLIPS [84] CARSON [85]. Ces auteurs ont étudié le polyéthylène linéaire entre 1,5K et 4,2K par une méthode calorimétrique nettement supérieure à la mesure par pont de capacité. Outre le fait qu'elle est plus sensible (minimum détecté  $10^{-7}$ ), elle permet de faire des mesures à fréquence variable contrairement aux nôtres où les termes correctifs fonction de la fréquence sont de l'ordre de grandeur des pertes mesurées (2-4-2). Le pic trouvé par ces auteurs a les caractéristiques suivantes :

- le maximum de pertes augmente lorsque la température diminue.
- A 4K le maximum est obtenu pour 4KHz, cette fréquence décroît lorsque la température diminue.
- La courbe des pertes en fonction de la fréquence est identique à une courbe de Debye avec un seul temps de relaxation.

Les points à 1000Hz pour un polyéthylène linéaire et un polyéthylène linéaire oxydé ont été portés sur nos courbes de la figure 3.30 à titre comparatif. Bien que nos mesures soient moins complètes que les leurs, on peut tout de même dire que l'évolution en fonction de l'oxydation se fait dans le même sens : les échantillons les plus oxydés présentent les plus grandes pertes. Il semble donc que les dipôles introduits par oxydation soient responsables de ce mécanisme.

Phillips l'attribue à la relaxation de radicaux OH dans la phase cristalline par effet tunnel quantique à travers la barrière d'un double puits de potentiel. La symétrie du double puits lui permet d'affirmer que les sites correspondants des hydroxyles se trouvent de part et d'autre d'un plan de symétrie du cristal. Cette condition est remplie pour tous les atomes de carbone de la chaîne de polyéthylène (fig. 1. ) par contre le polypropylène qui a une configuration hélicoïdale ne possède pas une telle symétrie. Ceci est confirmé par ses résultats : il n'y a pas, en effet, d'absorption sur le polypropylène, mais par contre, le polyméthylpentène 1, dont la chaîne est hélicoïdale, en possède une que Phillips attribue à des hydroxyles fixés sur le carbone secondaire de la ramification qui possède un environnement symétrique. Si l'on compare avec nos mesures sur les polyoléfines, il semble que seul le polyéthylène présente une augmentation marquée des pertes à 4K. Toutefois nous ne pouvons pas conclure à l'absence de pic sur les autres polyoléfines, en particulier sur le polypropylène où un premier échantillon, passé deux fois à un an d'intervalle, a donné un pic important à 10K qui a complètement disparu au second passage (fig. 3.34 et 3.35). Une évolution similaire en fonction du vieillissement a été constaté sur le P-4-M-P-1 par ALLAN et BUXTON[86].

Par ailleurs, les figures 3.36 et 3.37 montrent les courbes obtenues sur le polypentène porté à sa température de fusion dans un bain de dibutylphtalate. On vérifie au passage l'effet plastifiant du dibutylphtalate par le déplacement du pic  $\beta$  vers les basses températures (comparaison de la figure 3.36 et de la figure 3.24) et on constate aussi l'apparition d'un pic au voisinage de 4K dont le  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  à 1000Hz est voisin de  $2.10^{-2}$ .

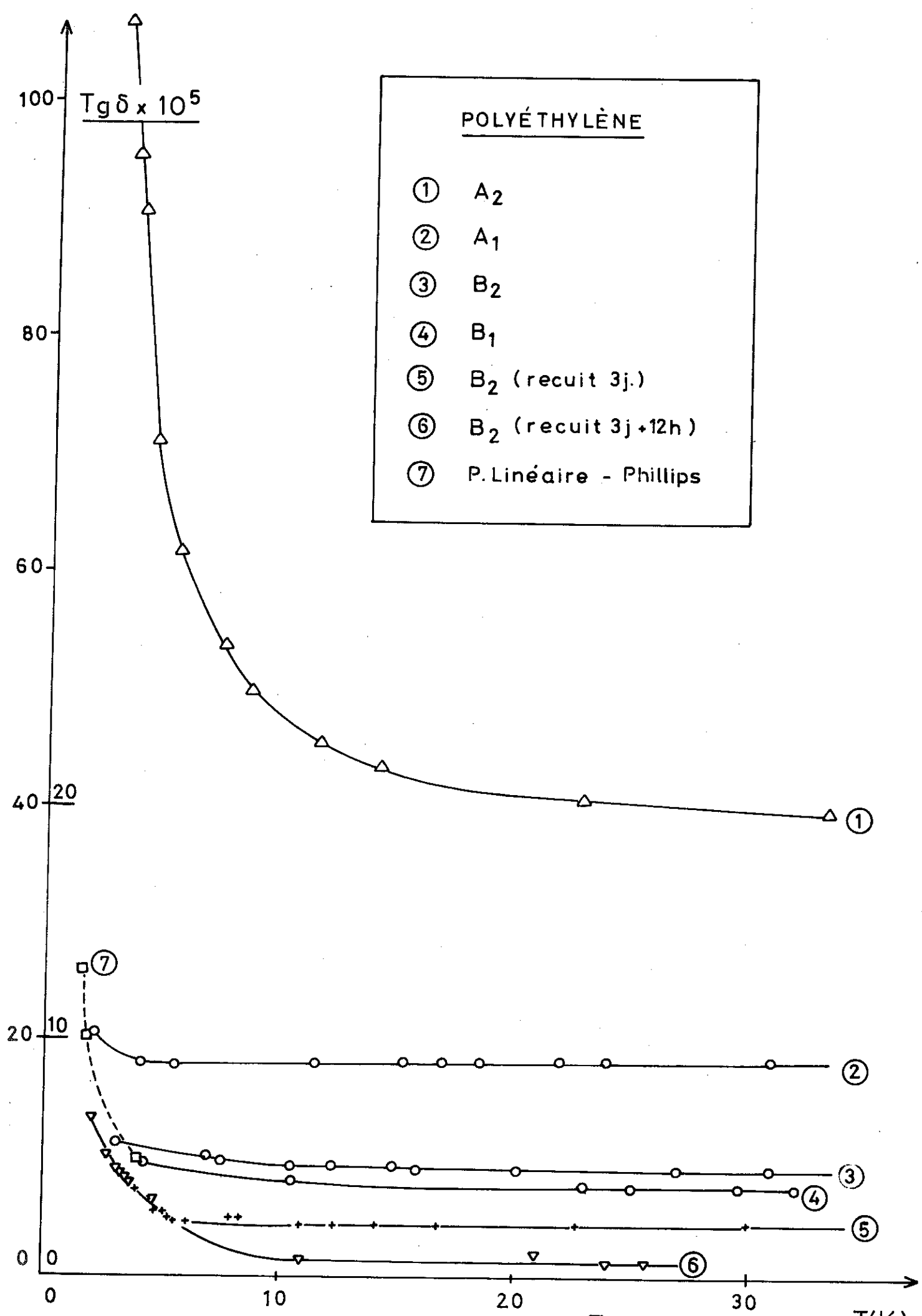


Fig. 3\_30

T(K)

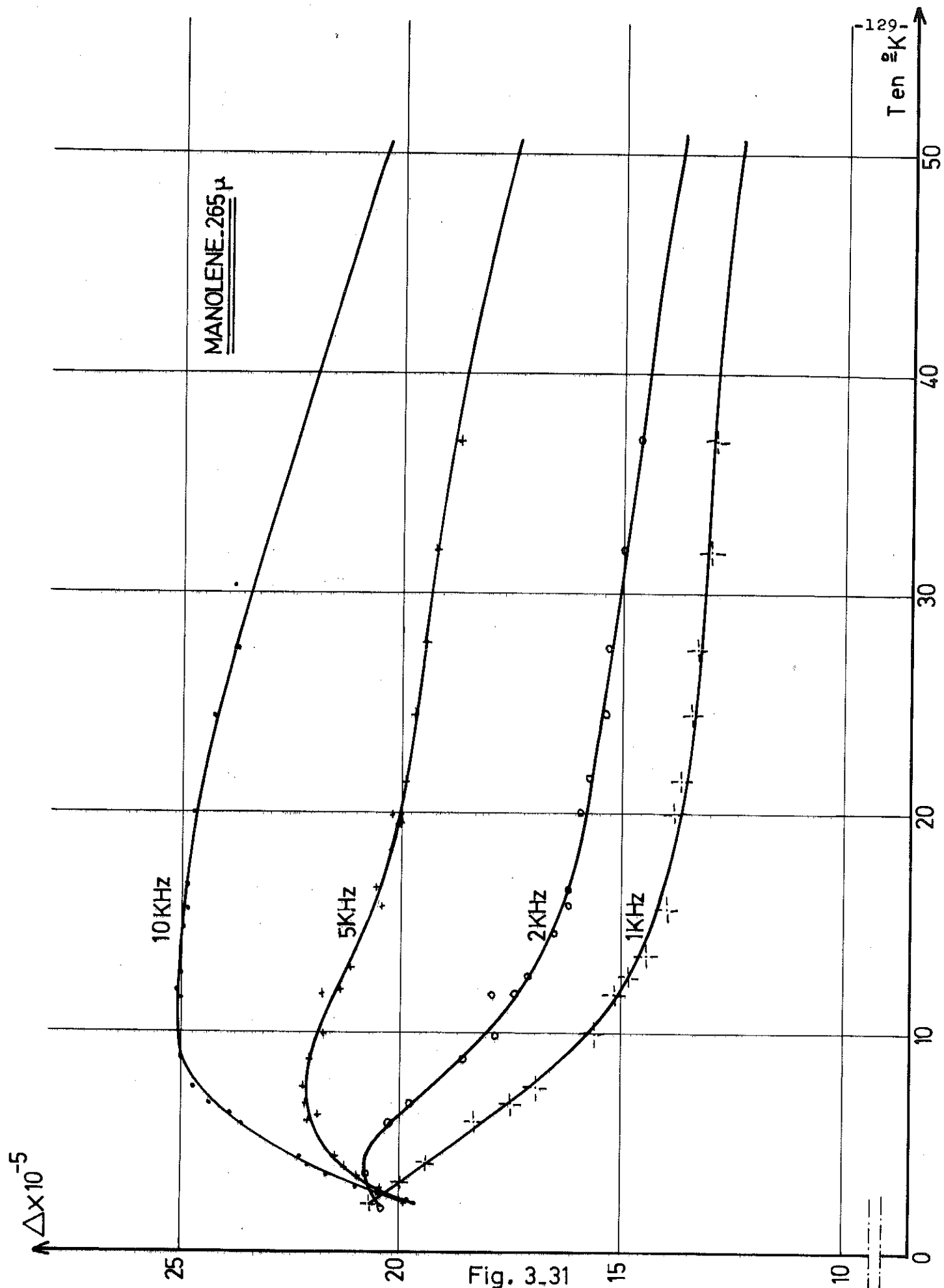


Fig. 3.31

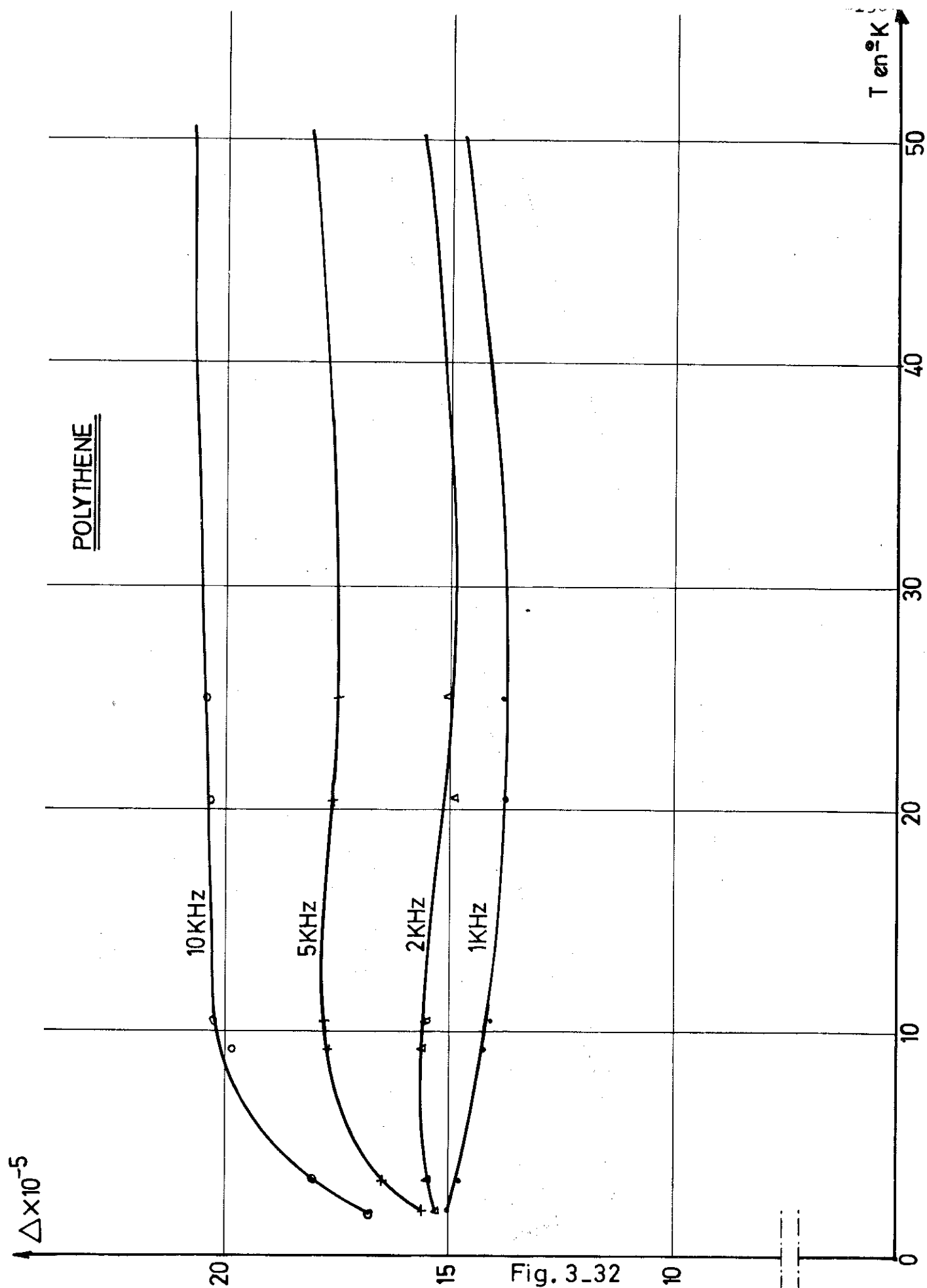


Fig. 3-32

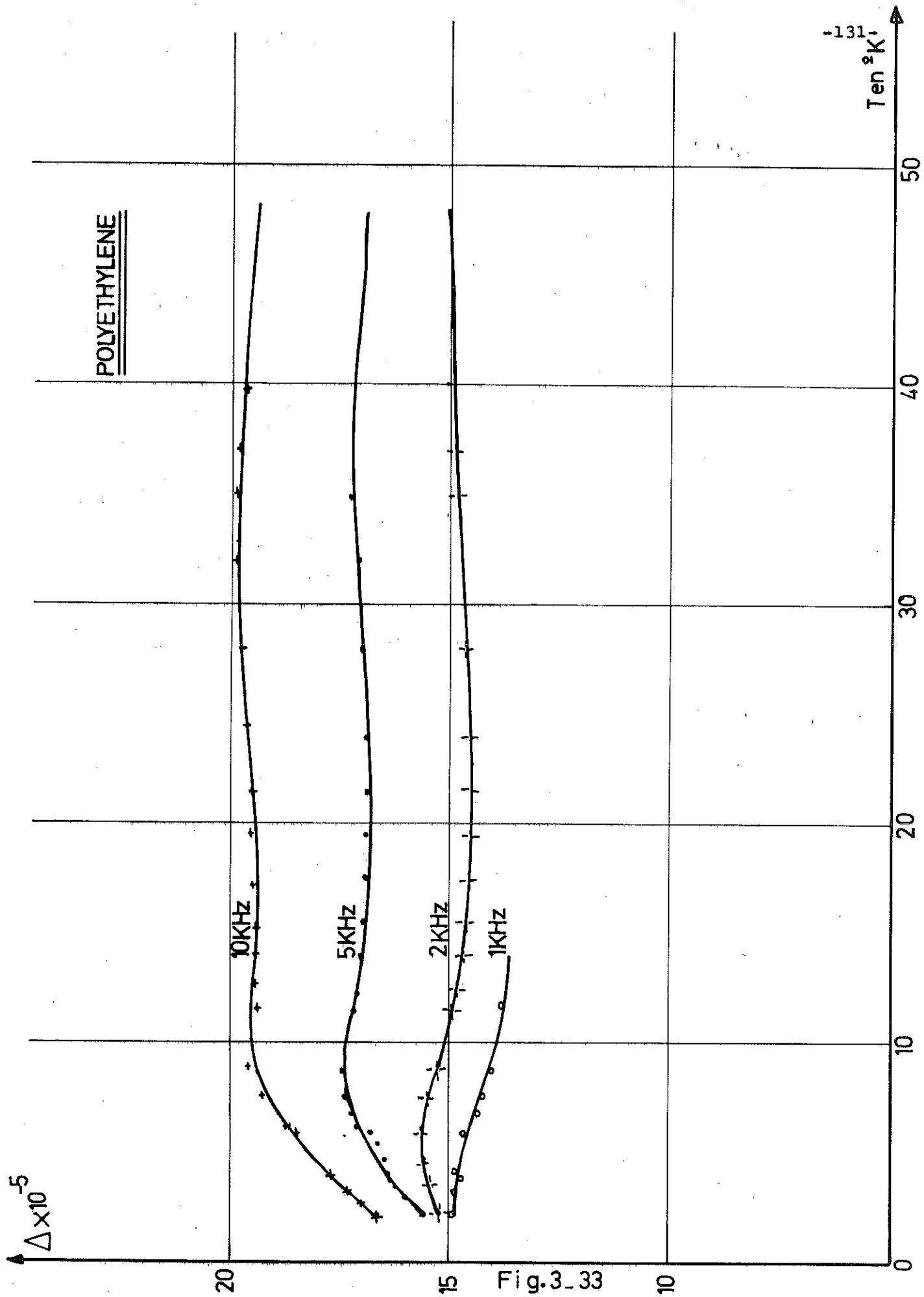


Fig.3\_33

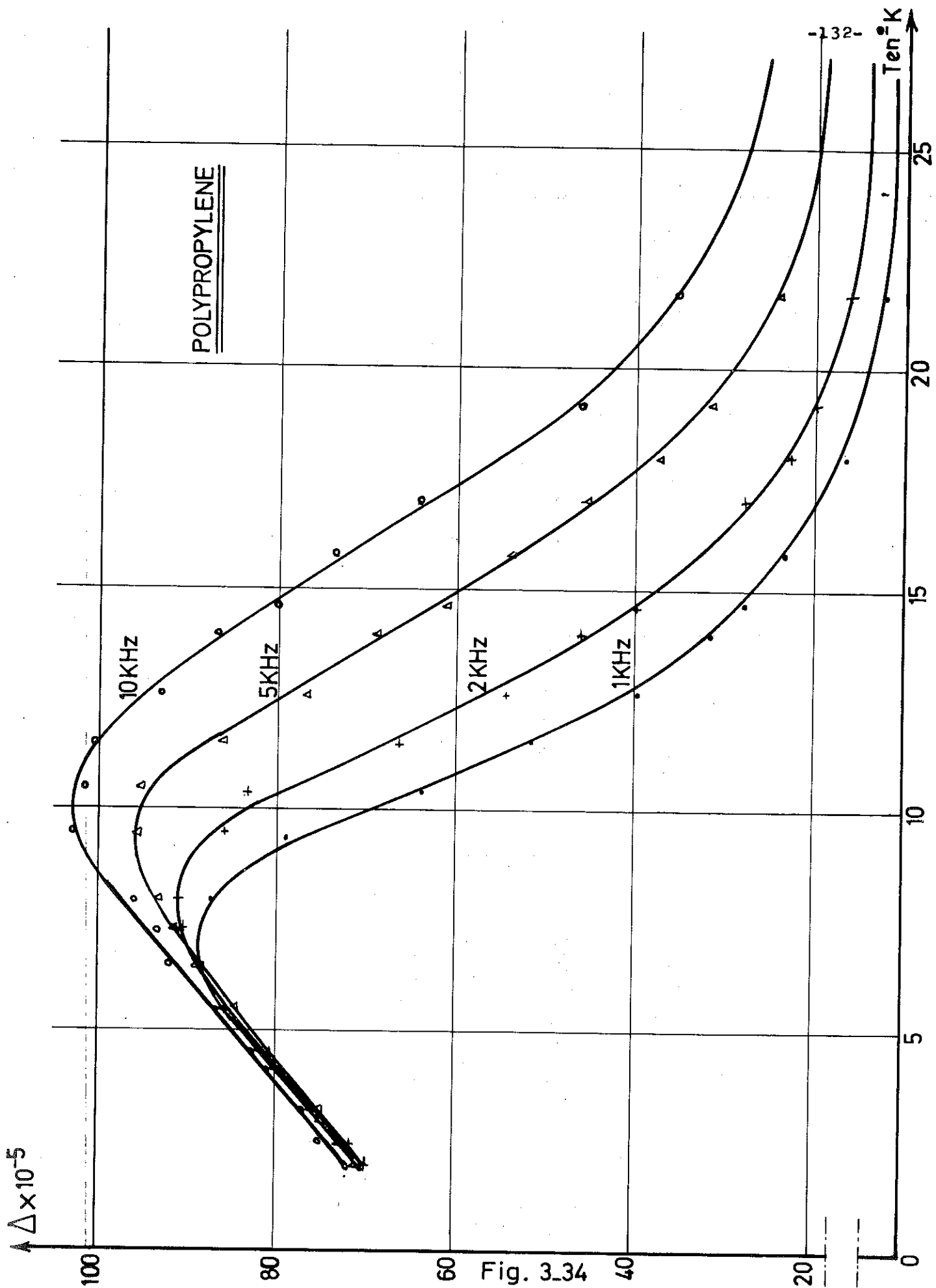


Fig. 3.34



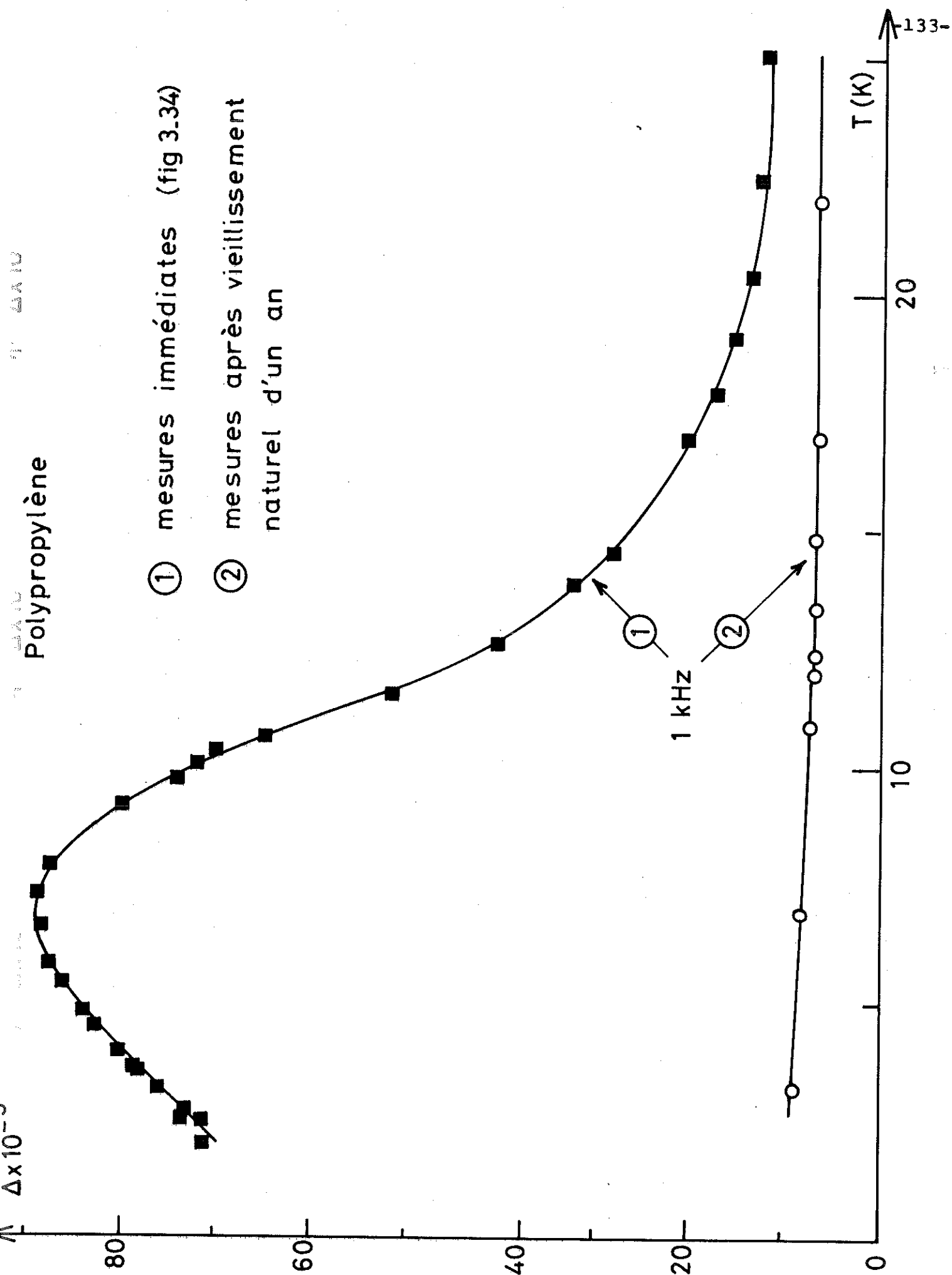


Fig. 3\_35

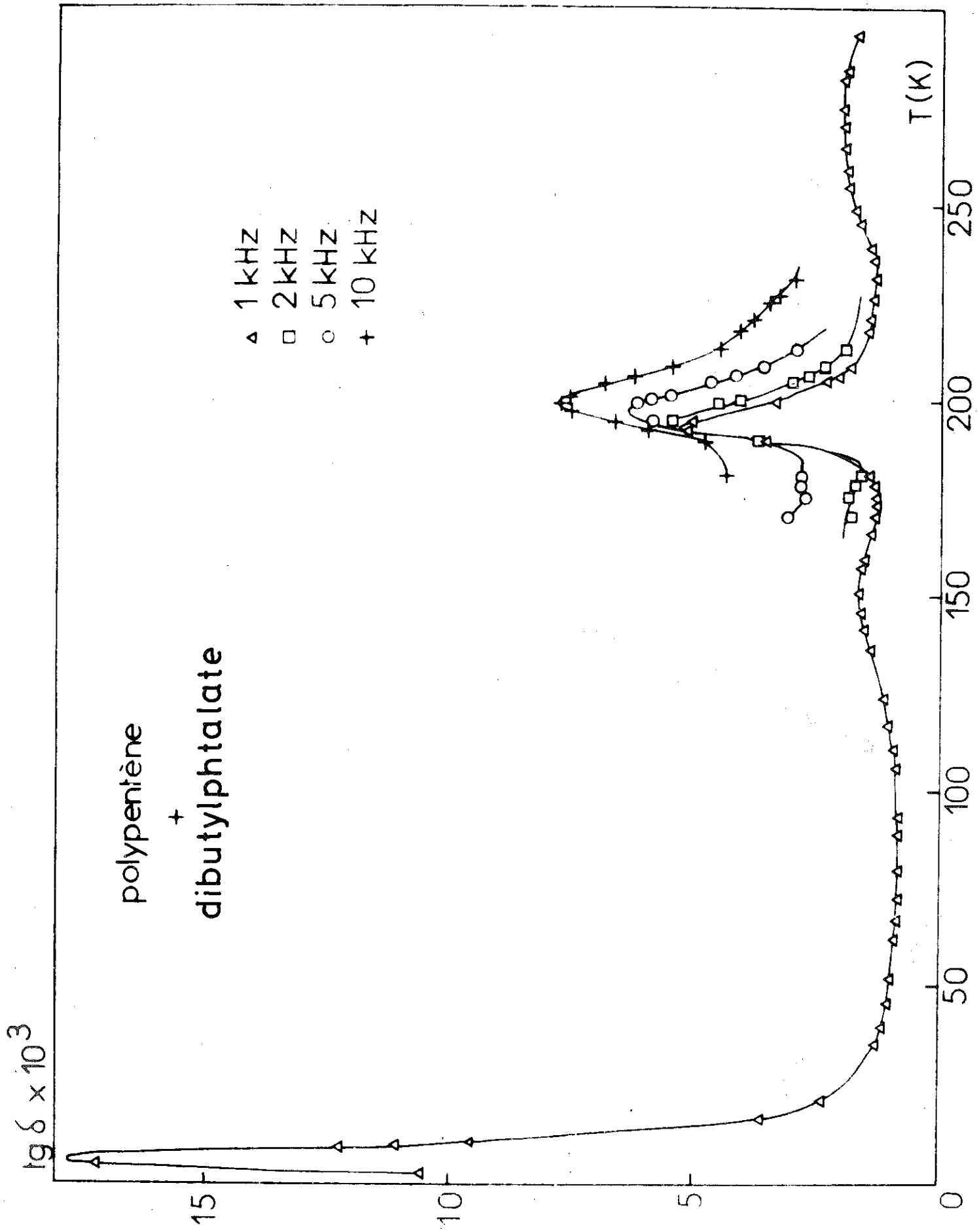
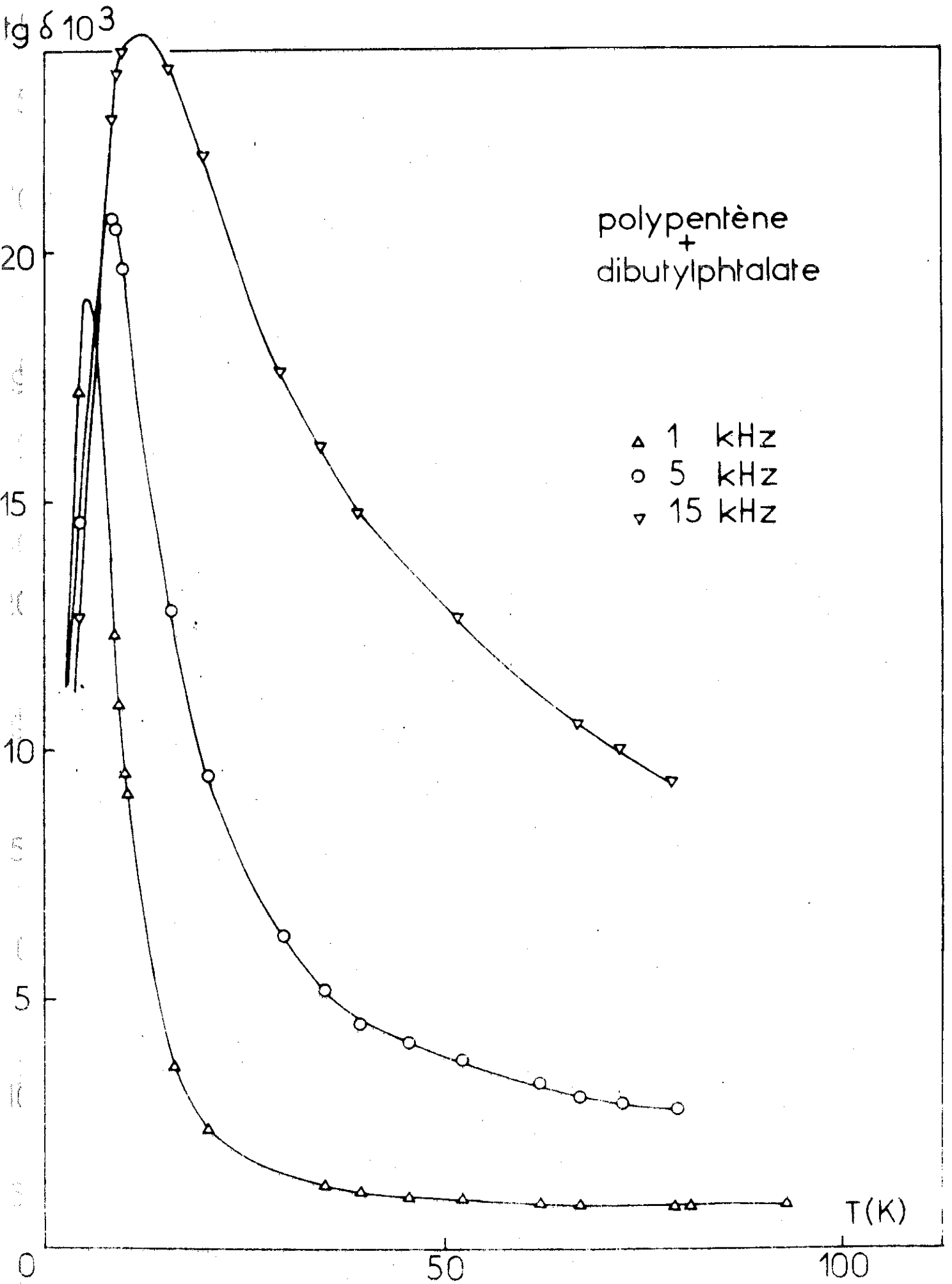


Fig. 3\_36



# --- C O N C L U S I O N --- -----

Ce travail qui constitue une approche de la détermination des propriétés viscoélastiques de polyoléfines par des mesures diélectriques, nous a permis d'étudier trois domaines de température :

1° / La zone des températures de transition vitreuse, où nous avons mis en évidence un phénomène d'hystérésis probablement lié au passage de cette dernière.

Des mesures similaires devraient être entreprises sur le polyhexène. Elles constitueraient un excellent complément des résultats de BOURDARIAT, qui a montré, lors de ses mesures de chaleur spécifique effectuées sur ce matériau, l'importance de l'histoire thermique.

Par ailleurs, un pic  $\beta'$  a été trouvé sur nos échantillons de polyéthylène, dont l'origine paraît incertaine. Les mesures de recuit sous vide secondaire tendraient à prouver qu'il s'agirait de relaxation de molécules polaires dissoutes dans le matériau, de l'eau par exemple. Toutefois, des mesures de désorption du polyéthylène sous vide secondaire à nos températures de recuit, ainsi que des mesures diélectriques sur du polyéthylène dans lequel de l'eau aurait été introduite préalablement, devraient permettre de confirmer ces hypothèses. Il faut attacher une attention particulière à ce pic car d'une part il contribue de façon importante aux pertes à très basse température, à cause de son grand étalement, et d'autre part son maximum de perte ramené à la température ambiante doit se situer à des fréquences comprises entre le mégahertz et le gigahertz. Ces fréquences sont celles qui seront probablement utilisées pour les câbles téléphoniques isolés au polyéthylène dans l'avenir.

2° / La zone des températures intermédiaires ( $100K < T < 300K$ ) dans laquelle on trouve habituellement le pic  $\gamma$  pour les basses fréquences. Il nous a été possible de vérifier certains résultats de la littérature et ainsi de tester notre montage expérimental. Le pic  $\gamma$  du polyhexène a aussi été déterminé, mais ces mesures devraient être reprises avec un échantillon préparé différemment pour éviter les résonances parasites.

3° / La zone des basses températures ( $T < 80K$ ) et particulièrement le voisinage de 4K où apparaît un pic sur le polyéthylène. Il sera important de mieux le connaître pour une utilisation du polyéthylène en cryoelectrotechnique. Ce genre de pic serait sans doute beaucoup mieux défini par une détermination des pertes à l'aide d'une méthode calorimétrique à température constante. Elle faciliterait l'exploration d'un plus grand domaine de fréquence.

Le montage expérimental construit permet de mettre en évidence des variations de  $\tan \delta$  de quelques  $10^{-6}$  sur toute la zone de température comprise entre 4K et 350K, pour des fréquences situées dans la gamme 0,5KHz-20KHz. Il offre la possibilité d'explorer les pics de relaxation  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,... à l'aide d'une seule technique de mesure et de faire ainsi des études systématiques sur différents produits.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - E. DURAND, Electrostatique, Vol. III : méthodes de calcul diélectrique (1966), Masson et Cie.
- 2 - H. FRÖHLICH, Theory of dielectrics. Dielectric constant and dielectric loss, Second Edition (1958), Oxford at the Clarendon Press.
- 3 - N.G. Mc CRUM, B.E. READ, G. WILLIAMS, Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids (1967), John Wiley & Sons.
- 4 - M.E. BAIRD, Some recent developments in the study of the dielectric behaviour of Polymers, Progress in Polymer Science, tome I, p. 161-184 (1967).
- 5 - M.S. ALI and R.P. SHELDON, Morphology of glassy polymers, J. Polymer Sci. Part C, Polymer Symposia n° 38, pp. 97-107(1972)
- 6 - R.E. ROBERTSON, Polymer order and Polymer density  
The J. of Phys. Chem., Vol. 69, n° 5, may 1965, pp. 1575-1578.
- 7 - HOSEMANN, Molecular and supramolecular paracrystalline structure of linear synthetic high polymers,  
Journal of Polymer Science : Part C, n° 20, pp. 1-17 (1967).
- 8 - D.A. ZAUKELES, Observation of slip in nylon 66 and 610 and its interpretation in terms of a new model,  
J. Appl. Phys. 33, 2797-2803 (1962)
- 9 - KARGIN, Structure and phase state of polymers,  
J. of Polymer Science, Vol. XXX, pages 247-258 (1958)  
Prague Symposium.
- 10 - G.S.Y. YEH, Order in amorphous polystyrenes as revealed by electron diffraction and diffraction microscopy,  
J. Macromol. Sci. Phys. B6 (3), 451-464 (1972)

- 11 - G.S.Y. YEH - A structural model for the amorphous state of polymers : Folded-chain fringed micellar grain model  
J. Macromol. Sci. Phys. B6(3), 465-478 (1972)
- 12 - T.M. BIRSHTEN and O.B. PTITSYN, Conformations of Macromolecules (1966), Interscience Publishers.
- 13 - GEIL : Polymers Reviews, Vol. 5, Polymer single crystals, Interscience Publishers, John Wiley and Sons (1963)
- 14 - MEARES, Polymers : Structure and bulk properties, (1965), D. Van Nostrand Company Ltd, London.
- 15 - G. CHAMPETIER, L. MONNERIE, Introduction à la chimie macromoléculaire, Masson, 1969.
- 16 - W. PECCHOLD , Rotational isomerism, microstructure and molecular motion in polymers, 1971 by John Wiley and Sons, Inc. Polymer Science Symposium n° 32, 123-148.
- 17 - Y. ISHIDA, Dielectric relaxation of high polymers in the solid state, Journal of Polymer Science : Part A-2, Vol. 7, p. 1835-1861 (1969).
- 18 - P.E. ROUSE, A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers, The Journal of Chemical Physics, Vol. 21, n° 7, july 1953, p. 1272-1280.
- 19 - F. BUECHE, The viscoelastic properties of plastics, The Journal of Chemical Physics, Vol. 22, n° 4, april 1954, p. 603-609.
- 20 - B.H. ZIMMS, Dynamics of Polymer Molecules in dilute solution : viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss, The Journal of Chemical Physics, Vol. 24, n° 2, February 1956, p. 269-278.

- 21 - B.H. ZIMMS, M. ROE, L.F. EPSTEIN, Solution of a characteristic value problem from the theory of chain molecules, The Journal of Chemical Physics, vol. 24, n° 2, february 1956, p. 279-280.
- 22 - L.K.H. Van BEEK and J.J. HERMANS, Dielectric relaxation in dilute solutions of polar chain molecules, Journal of Polymer Science, vol. XXIII, pages 211-221; (1957).
- 23 - W.H. STOCKMAYER, Dielectric dispersion in solutions of flexible polymers, Pure Appl. Chem. 15 (1967), p. 539-554.
- 24 - W.H. STOCKMAYER, M.E. BAUR, Low-frequency electrical response of flexible chain molecules, J. Am. Chem. Soc. 86, p. 3485-3489 (1964)
- 25 - R.N. WORK and S. FUJITA, Theory of relaxation phenomena in polymer. I Rotational motion of sides elements around the backbone, The Journal of Chemical Physics, vol. 45, n° 10, nov. 1966.
- 26 - Y. TANABE, K. OKANO, A theory of dielectric relaxation of polymeric chains based upon time-dependent ising model, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 11, n° 11, nov. 1972.
- 27 - J. BOURDARIAT, Propriétés thermiques de quelques poly $\alpha$ -olefines semi-cristallines, vitreuses ou liquides dans la zone des températures voisines de la transition vitreuse, thèse ingénieur-docteur, Université de Grenoble (1973).
- 28 - M.L. WILLIAMS, R.F. LANDEL, J.D. FERRY, The temperature dependance of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids, J. Amer. Chem. Soc. 77, p. 3701-3707 (1955)



- 29 - BOYER, The relaxation of transition temperatures to chemical structure in high polymers,  
Rubber Chemistry and Technology, vol. 36, 5, p. 1303-1421 (1963).
- 30 - T.F. SCHATZKI, Molecular interpretation of the  $\gamma$ -transition in polyethylene and related compounds,  
Polymer Preprint 6, (1965), p. 646-649.
- 31 - B. WUNDERLICH, Motion in the solid state of high polymers,  
J. Pol. Sci. C1, 41 (1963)
- 32 - N. SAITO, K. OKANO, S. IWAYANAGI, T. HIDESHIMA,  
Molecular motion in solids state polymers,  
Solid State Physics, Vol. 14, 1963, Academic Press Inc.  
p. 391-398.
- 33 - J.D. HOFFMAN, G. WILLIAMS, E. PASSAGLIA  
Analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  relaxations in polychlorotrifluoroethylene and polyethylene : dielectric and mechanical properties,  
J.P.S. Part C, n° 14 (1966), p. 173-235.
- 34 - K.M. SINNOTT, Dynamic mechanical properties of polyethylene single crystals,  
Polymer Letters, vol. 3, pp. 945-949 (1965).
- 35 - K.M. SINNOTT, Mechanical relaxations in single crystals of polyethylene,  
Journal of Applied Physics, Vol. 37, n° 9, August 1966,  
p. 3385-3399.
- 36 - Y. ISHIDA, M. MATSUO, M. TAKAYANAGI, Dielectric behavior of single crystal of poly(ethylene oxide),  
Polymer Letters, Vol. 3, pp. 321-324 (1965).
- 37 - HOLLAND, dislocations in polyethylene single crystals,  
J. Appl. Phys. 35, 3235-3241 (1964).

- 38 - A. MATSUOKA, R.J. ROE et H.F. COLE, A comparative study of dielectric behavior of polyethylene and chlorinated polyethylene. Dielectric properties of polymers p. 255-271 (1972), edited by Frank E. KARASZ.
- 39 - M. NOZAKI, K. SHIMADA, S. OKAMOTO, The dielectric  $\gamma$ -relaxation of polystyrene, Japan J. Appl. Phys. 9 (1970), 843.
- 40 - A. CURTIS, Dielectric loss in "nonpolar" polymers, J. Chem. Phys. 36, 3500-3501, 1962, Letters to Editor.
- 41 - J. HEACOCK, F.B. MALLORY and F.P. GAY, Photodegradation of polyethylene film, Journal of polymer science : Part A-1, vol. 6, 2921-2934 (1968).
- 42 - J.P. LUONGO, Infrared study of polypropylene, Journal of Applied Polymer Science, Vol. III, issue n° 9, page 302-309 (1960).
- 43 - D.L. WOOD, J.P. LUONGO, Infra-red spectrum of polyethylene Modern Plastics, 1961, 38, 132-201.
- 44 - L.H. CROSS, R.B. RICHARDS and H.A. WILLIS, The infra-red spectrum of ethylene polymers, Discussion trans. Faraday Soc. 9, 235-245 (1950)
- 45 - A.E. WOODWARD, J.A. SAUER, R.D. WALL, Dynamic mechanical behavior of some partially crystalline polyolefins, Journal of Polymer science, Vol. L, pages 117-125 (1961)
- 46 - P. LISSAC, Propriétés viscoélastiques des polyéthylènes aux fréquences ultrasonores en relation avec leur structure et leur morphologie, Thèse docteur ès-sciences physiques, Université de Lyon (1970)

- 47 - A.E. TONELLI, Comments on the proposed existence of local order in amorphous polymers below their glass transition temperatures as deduced from calorimetric studies, *Macromolecules*, Vol. 4, n° 5, septembre-octobre 1971.
- 48 - Mc CRUM , Anomalous internal friction in linear polyethylene at low temperatures, *Journal of Materials science*, 7, (1972), Letters, p. 1221-1223.
- 49 - J.M. CRISSMAN and E. PASSAGLIA, Mechanical relaxation in polyethylene cristallized with various degrees of lamellar orientation, *Journal of Research of the N.B.S. 70 A*, n° 3, May-June (1966)
- 50 - W. HOWARD and J.R. STARKWEATHER, Mechanical relaxations and melting in semicrystalline polymers, *J. Macromolecules Sci. Phys.*, B2 (4), 781, Dec. (1968)
- 51 - H. OLF, A. PETERLIN, N.M.R. study of molecular motion in oriented long chain alkanes II oriented mats of polyethylene single crystals, *Journal of polymer science, Part A-2*, Vol. 8, 771-789 (1970)
- 52 - D.W. Mc CALL and W.P. SLICHTER, Molecular motion in polyethylene, *Journal of Polymer Science*, Vol. XXVI, 171-186 (1957)
- 53 - OAKES et ROBINSON , Dynamic electrical and mechanical properties of polyethylene over a wide temperature range, *J. Pol. Sci.* 14, 505 (1954), Letters to Editors.
- 54 - ALLAN, Dielectric losses in solids at cryogenic temperature *Proc. I.E.E.*, Vol. 115, n° 3, mars 1968, 432-440.
- 55 - M.J. CHANT, Dielectric properties of some insulating materials over the temperature range 4,2 K - 300 K, *Cryogenics*, dec. 1967.

- 66 - KLINE, SAUER, WOODWARD  
Journal of Polymer Science, 22, 455 (1956), d'après (3).
- 67 - R.W. GRAY and N.G. Mc CRUM, Origin of the  $\gamma$  relaxation in polyethylene and polytetrafluoroethylene,  
J. Polymer Science, Part A-2, 7, 1329-1355 (1969)
- 68 - ANDERSON, Mc CALL, The dielectric constant and loss of polypropylene,  
J. Polymer Sc. 31, p. 241-242 (1958)
- 69 - R.W. WORK, R.D. Mc CAMMON and R.G. SABA, Effective dipole moment of polypropylene,  
J. Chem. Phys. 41, p. 2950-2951 (1964).
- 70 - D. CONVARD, Propriétés diélectriques et mécaniques du polypentène 1 en relation avec ses caractéristiques morphologiques,  
Diplôme de docteur de spécialité de chimie, Université de Lyon (1972).
- 71 - PINERI, Laboratoire de Physique du Solide du C.E.N.G.  
Communication personnelle.
- 72 - J.Y. DECROIX, P. LISSAC, J.F. MAY et G. VALLET, Propriétés viscoélastiques de quelques polyoléfines. Influence du nombre et de la taille des chaînes latérales sur la relaxation  $\beta$ .  
European Polymer Journal, 1973, Vol. 9, p. 137-152.
- 73 - G. NATTA, F. DANUSSO, G. MORAGLIO, Isophasic dilatometric transitions of some poly(Normal Alpha olefins).  
J. of Polymer Science, Vol. XXV, issue n° 108, p. 119-122 (1957).
- 74 - Y. ISCHIDA, Y. UENO, S. TOGAMI, M. MATSUO, Dielectric behavior of isotactic polybutene-1 Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, Band 199, Heft 1, p. 70 (1964)

- 56 - G.P. MIKHAILOV, KABIN and T.A. KRYLOVA (1957)  
Sov. Phys. Tech. Phys. 2 -1999 d'après (3).
- 57 - V.W. PECHHOLD und B. STOLL, Zur theorie der dielektrischen  
relaxation in polyäthylen,  
Ber. Bunsengesell, 74, 887 (1970).
- 58 - Y. ISHIDA, K. YAMAFUJI, Frequency dependence of dielectric  
crystalline dispersion in oxidized polyethylene,  
Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, Band 202  
Heft 1.
- 59 - N. REDDISH and J.T. BARRIE  
Dielectric study of a low frequency relaxation process in  
oxidized high density polythene  
I.U.P.A.C., Symposium on Macromolecules, Wiesbaden (1950), preprint IA3.
- 60 - F. STEHLING, L. MANDELKERN, The glass temperature of linear  
polyethylene,  
Macromolecules, 2, 58 (1969), 242 -252.
- 61 - A.V. TOBOLSKY , D.W. CARLSON, N. INDICATOR  
(1961) J. Pol. Sci. 54, 175, d'après (3).
- 62 - E.A. COLE and D.R. HOLMES (1960)  
J. Pol. Sci. 46, 1164, d'après (3).
- 63 - SHU-SING CHANG, Thermal relaxation and glass transition  
in polyethylene,  
Polymer Sci. Symposium n° 43, p. 43-45 (1973)
- 64 - R.F. BOYER, Glass temperatures of polyethylene,  
Macromolecules, Vol. 6, Mar-Apr.(1973), p. 288-299.
- 65 - A.H. WILLBOURN, The glass transition in polymers with the  
(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> group,  
Trans. Faraday Soc. 54 , p. 717-728 (1958)

- 75 - R.D. Mc CAMMON, R.S. SABA, Dielectric properties of polystyrene and some polychlorostyrene from 4 K to room temperature,  
J. of Polymer Sci. Part A-2, vol. 7, p. 1721-1733 (1969)
- 76 - S.D. IRVINE and R.N. WORK, Dielectric relaxation in styrene-related polymers at low temperature,  
J. of Polymer Sci. Vol. II, p. 175-191 (1973)
- 77 - J.A. SAUER, R.G. SABA, Relaxation behavior of polymers at low temperatures,  
J. Macromol. Sci. Chem., A 3 (7), p. 1217-1255, Nov. 1969.
- 78 - J.A. SAUER, The influence of structure and other factors on molecular motions in solid polymers from 4 K to 300 K,  
J. Polymer Sci. C, 32, 1971, p. 69-122.
- 79 - Y. PAPIR, E. BAER, Materials Science and Engineering, 8, (1971), 310-322.  
The internal friction of polyoxymethylene from 4,2 to 300 K.
- 80 - ARMENIATE and E. BAER,  
J.P.S. Part A-2, 9, 1345 (1971)
- 81 - Y. PAPIR, E. BAER, New relaxation phenomena in linear polyethylene at cryogenic temperatures,  
Journal of Applied Physics, vol. 42, n° 12 (1971) p. 4667-4673.
- 82 - A. HILTNER and E. BAER, A dislocation mechanism for cryogenic relaxations in crystalline polymers,  
Polymer Journal, Vol. 3, n° 3, pp. 378-388 (1972)
- 83 - P.S. VINCETT, Calorimetric measurement of very low dielectric loss at low temperatures,  
Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), 1969, ser. 2, vol. 2.

- 84 - W.A. PHILLIPS, Low temperature dielectric relaxation in polyethylene and related hydrocarbon polymers, 1970, Proc. R. Soc. London, A 319, 565-581.
  
- 85 - R.A.J. CARSON, Low temperature dielectric relaxation in polyethylene, Proc. R. Soc. London, A 332, 255-268 (1973).
  
- 86 - R.N. ALLAN, P.H. BUXTON, Dielectric loss of poly(4-methylpentene-1) at cryogenic temperatures, Proc. I.E.E., dec. (1968), 1846-1848.

