

To 411

1981/3eC

**THÈSE**  
présentée à

**L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE  
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE**

pour obtenir le grade

**DOCTEUR DE TROISIÈME CYCLE**  
SPECIALITÉ **GÉNIE ÉLECTRIQUE**  
par

**STEPHEN WILLIAM ROWE**

SUJET

**ETUDE DES MODIFICATIONS  
DES PROPRIÉTÉS DE FEUILLES  
DE POLYPROPYLENE ET POLYBUTÈNE  
PAR IMPREGNATION DE LIQUIDES  
DIELECTRIQUES**

---

Soutenu le 13 Mars 1981 devant la commission d'Examen

MM. N. FELICI Président

P. BERTICAT Examineurs

R. TOBAZEON

Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. Georges LESPINARD  
M. René PAUTHENET

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

MM ANCEAU François	Informatique fondamentale et appliquée
BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Chimie Minérale
BLIMAN Samuel	Electronique
BLOCH Daniel	Physique du Solide - Cristallographie
BOIS Philippe	Mécanique
BONNETAIN Lucien	Génie Chimique
BONNIER Etienne	Métallurgie
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
BRISSONNEAU Pierre	Physique des Matériaux
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
CHARTIER Germain	Electronique
CHERADAME Hervé	Chimie Physique Macromoléculaires
Mme CHERUY Arlette	Automatique
CHIAVERINA Jean	Biologie, biochimie, agronomie
COHEN Joseph	Electronique
COUMES André	Electronique
DURAND Francis	Métallurgie
DURAND Jean-Louis	Physique Nucléaire et Corpusculaire
FELICI Noël	Electrotechnique
FOULARD Claude	Automatique
GUYOT Pierre	Métallurgie Physique
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide - Cristallographie
LACOUME Jean-Louis	Géophysique - Traitement du Signal
LANCIA Roland	Electronique - Automatique
LESIEUR Marcel	Mécanique
LESPINARD Georges	Mécanique
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire Corpusculaire
MOREAU René	Mécanique
MORET Roger	Physique Nucléaire Corpusculaire
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Physique du Solide - Cristallographie
PERRET René	Automatique
PERRET Robert	Electrotechnique
PIAU Jean-Michel	Mécanique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
POUPOT Christian	Electronique - Automatique
RAMEAU Jean-Jacques	Chimie
ROBERT André	Chimie Appliquée et des matériaux
ROBERT François	Analyse numérique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Electrotechnique

.../...

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

Mme SAUCIER Gabrielle	Informatique fondamentale et appliquée
M SOHM Jean-Claude	Chimie Physique
Mme SCHLENKER Claire	Physique du Solide - Cristallographie
MM TRAYNARD Philippe	Chimie - Physique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée
ZADWORNY François	Electronique

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

M FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
BRONOEL Guy	Maître de Recherche
CARRE René	Maître de Recherche
DAVID René	Maître de Recherche
DRIOLE Jean	Maître de Recherche
KAMARINOS Georges	Maître de Recherche
KLEITZ Michel	Maître de Recherche
LANDAU Ioan-Doré	Maître de Recherche
MERMET Jean	Maître de Recherche
MUNIER Jacques	Maître de Recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

MM ALLIBERT Michel  
BERNARD Claude  
CAILLET Marcel  
Mme CHATILLON Catherine  
COULON Michel  
HAMMOU Abdelkader  
JOURD Jean-Charles  
RAVAINE Denis  
SAINFORT  
SARRAZIN Pierre  
SOUQUET Jean-Louis  
TOUZAIN Philippe  
URBAIN Georges

C.E.N.G.

Laboratoire des Ultra-Réfractaires  
ODEILLO

E.N.S.M.S.E.

MM BISCONDI Michel  
BOOS Jean-Yves  
GUILHOT Bernard  
KOBILANSKI André  
LALAUZE René  
LANCELOT Francis  
LE COZE Jean  
LESBATS Pierre  
SOUSTELLE Michel  
THEVENOT François

.../...

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

---

- 3 -

THOMAS Gérard  
TRAN MINH Canh  
DRIVER Julian  
RIEU Jean

E.N.S.E.R.G.

MM BOREL Joseph  
CHEHIKIAN Alain  
VIKTOROVITCH Pierre

E.N.S.I.E.G.

MM BORNARD Guy  
DESCHIZEAUX Pierre  
GLANGEAUD François  
JAUSSAUD Pierre  
Mme JOURDAIN Geneviève  
MM LEJEUNE Gérard  
PERARD Jacques

E.N.S.H.G.

M DELHAYE Jean-Marc

E.N.S.I.M.A.G.

MM COURTIN Jacques  
LATOMBE Jean-Claude  
LUCAS Michel  
VERDILLON André

\*  
\* \*  
\*

Cette oeuvre est respectueusement dédiée à  
la mémoire de Monsieur le Professeur A.W. BRIGHT  
ancien Chef du Département d'"APPLIED ELECTROSTATICS"  
de l'Université de SOUTHAMPTON ( Angleterre ).

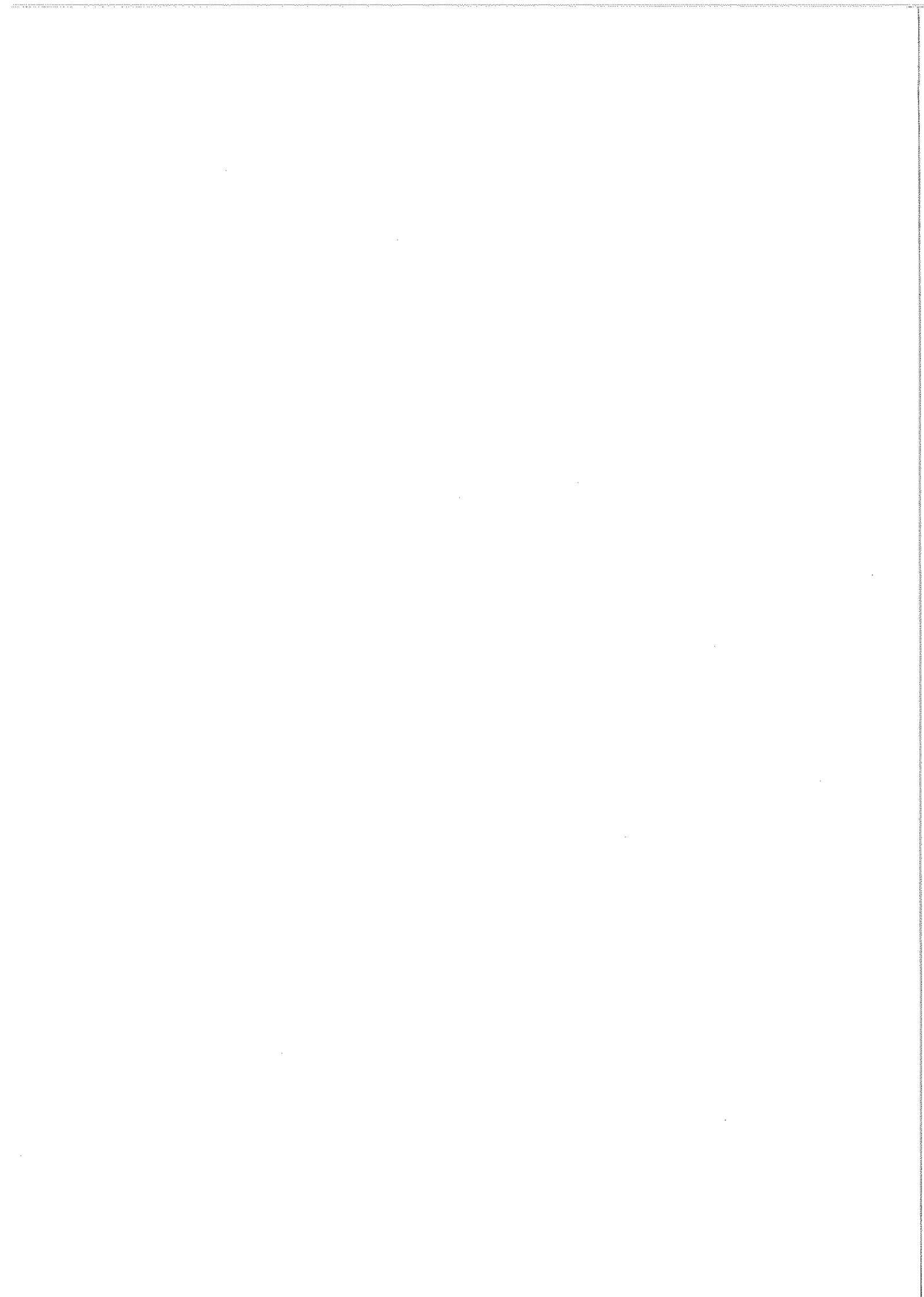
Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Professeur N. FELICI pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son Laboratoire.

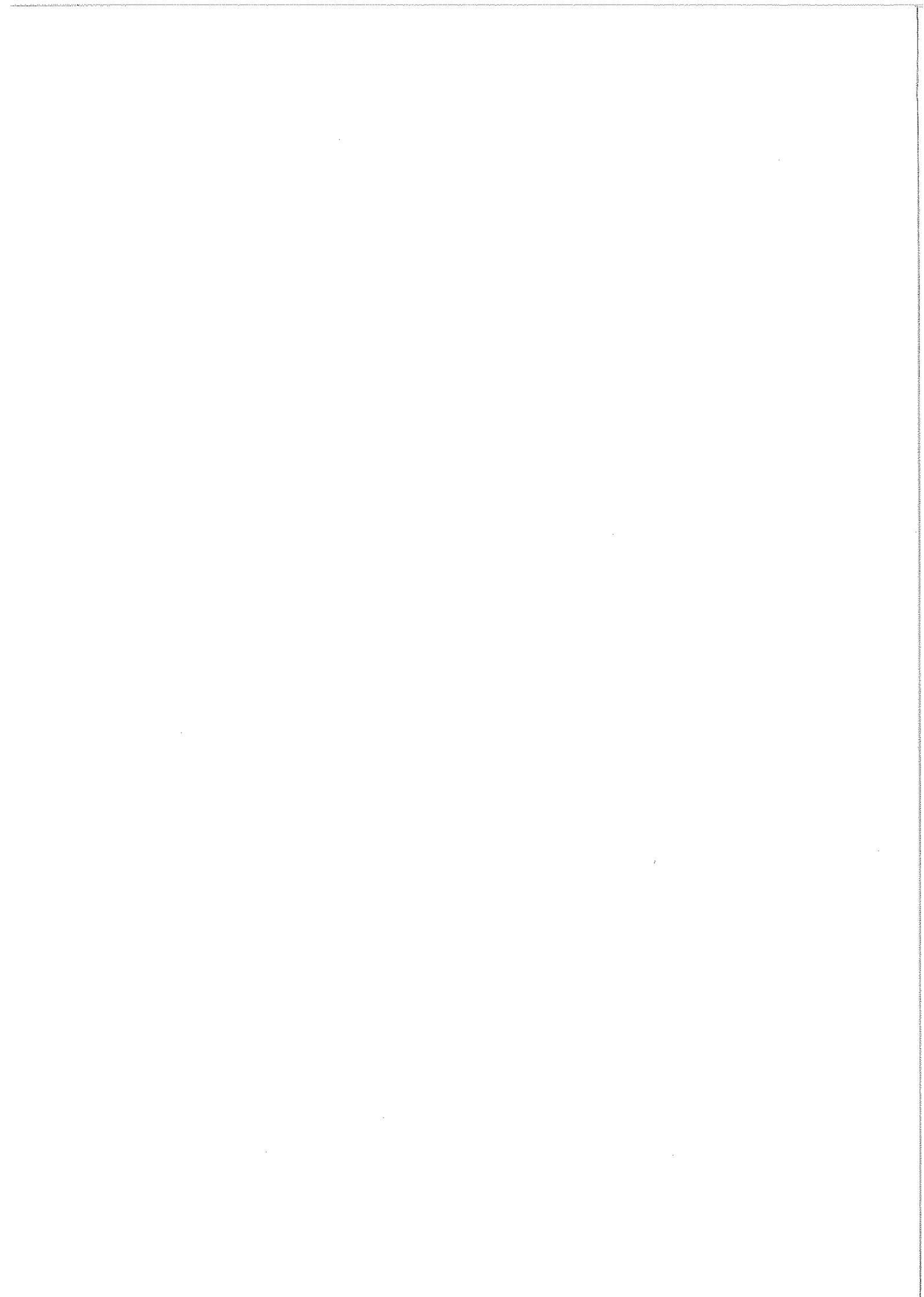
Je voudrais ensuite remercier vivement Monsieur R. TOBAZEON, Maître de Recherches au Laboratoire d'Electrostatique du C.N.R.S. de GRENOBLE qui a assumé la direction de cette thèse.

Il m'est aussi agréable de remercier, pour leur collaboration et leurs commentaires, Monsieur P. ATTEN, Adjoint du Directeur du Laboratoire d'Electrostatique du C.N.R.S. de GRENOBLE ; Mademoiselle C. MEYER, Chargée de Recherches au Laboratoire d'Electrostatique ; Messieurs J. GILCHRIST et R. ISNARD du Laboratoire des Très-basses-températures du C.N.R.S. de GRENOBLE et M. P. BERTICAT et M. G. SEYTRE du Laboratoire d'Etudes des Matières Plastiques et Biomatériaux de l'Université Claude Bernard de LYON.

J'adresse mes remerciements chaleureux à tous les membres du Laboratoire d'Electrostatique pour leur aide continuelle et en particulier à Monsieur M. HILAIRE, Madame C. HILAIRE et Monsieur R. RIVA qui ont travaillé en étroite collaboration avec moi pendant la préparation de cette thèse.

Je remercie aussi Madame P. FABIANO qui a dactylographié cette thèse avec rapidité et précision.





T A B L E     D E S     M A T I E R E S

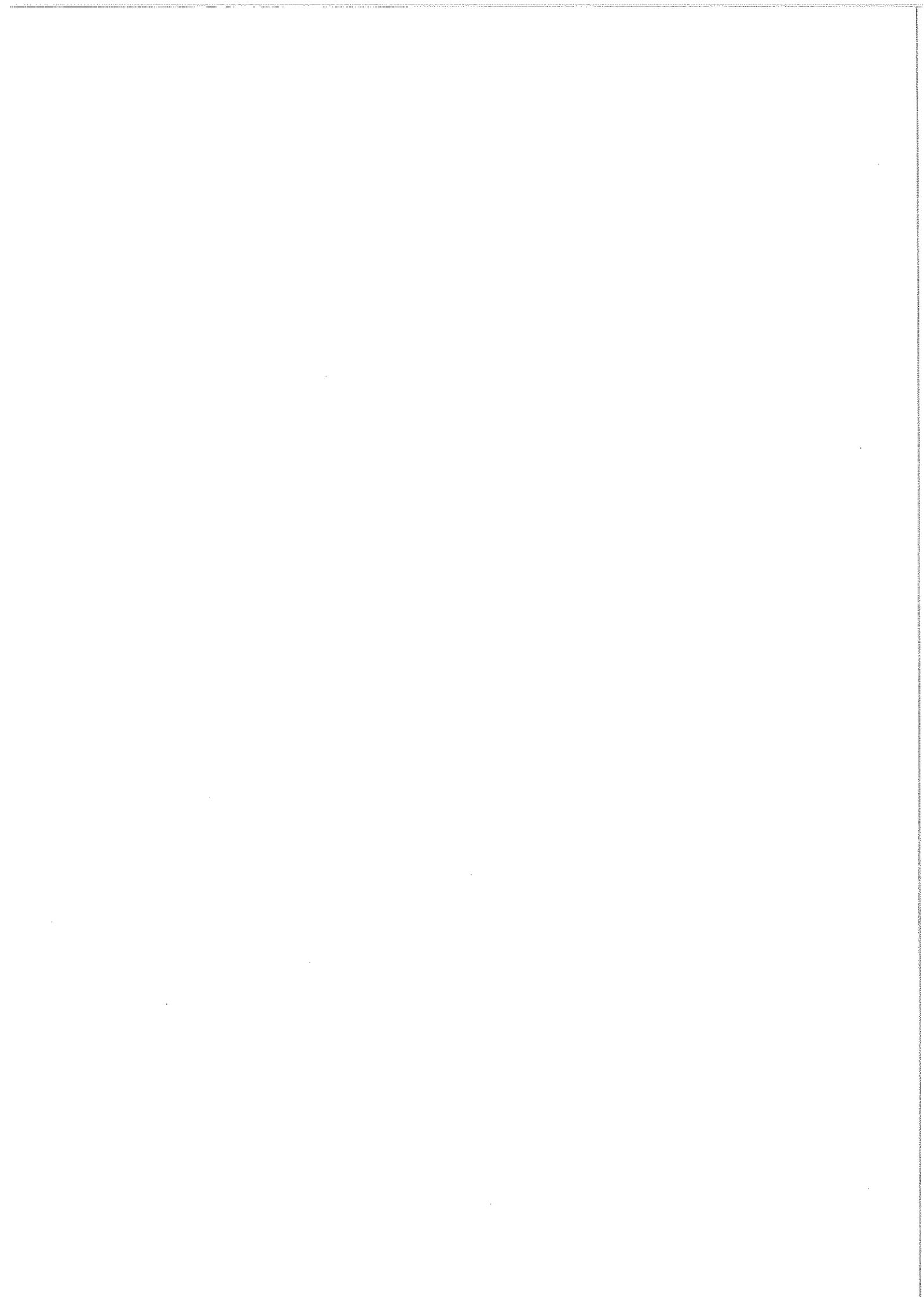
	Pages
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE I - Choix et préparation des échantillons	5
I - 1 Les liquides employés .....	6
I - 2 Feuilles polymériques .....	8
I - 3 Traitement des échantillons .....	11
a) Structure des feuilles de départ ...	11
b) Recristallisation .....	14
c) Morphologie après recristallisation	19
d) La transformation du polybutène ....	22
CHAPITRE II - Etude de l'imprégnation des feuilles polymériques avec des liquides diélectriques .....	23
II - 1 Introduction .....	24
II - 2 Techniques expérimentales .....	28
II - 3 Traitement thermique ( effets produits par la température seule ).....	29
II - 4 Les effets d'imprégnation .....	31
II - 5 Désorption .....	39

T A B L E     D E S     M A T I E R E S ( Suite )

	Pages
CHAPITRE III - Perméabilité .....	48
III - 1 Perméabilité aux gaz .....	49
III - 2 Perméabilité aux liquides ( B.N.C. et P. 1460 ) .....	56
CHAPITRE IV - Observations par microscopie .....	57
IV - 1 Polymères non-imprégnés .....	58
IV - 2 Effet de l'imprégnation .....	66
IV - 3 Conclusion .....	72
CHAPITRE V - Observations sous contraintes mécaniques .....	73
CHAPITRE VI - Etude électrique .....	84
VI - 1 Introduction .....	85
VI - 2 Cellule et appareils de mesures .....	86
VI - 3 Echantillons non - imprégnés .....	88
VI - 4 Les effets d'imprégnation .....	92

T A B L E   D E S   M A T I E R E S ( Suite )

	Pages
A - Polybutène .....	93
B - Polypropylène .....	100
Imprégnation à 100°C .....	103
Imprégnation à 80°C .....	106
L'influence d'un réchauffement lent .....	108
VI - 5 Absorption d'ions .....	111
Introduction .....	111
A - Procédure expérimentale et cellule de mesure .....	112
B - Résultats .....	114
VI - 6 Discussion sur les représentations pour les polymères imprégnés .....	119
Résultats expérimentaux .....	121
CHAPITRE VII - Discussion et Conclusion .....	130
APPENDICE .....	134
Le paramètre de solubilité d'HILDEBRAND	134



## I N T R O D U C T I O N

Dans le domaine des isolations haute tension, il est nécessaire d'imprégner les parties solides avec un liquide diélectrique. Ceci est fait afin d'empêcher l'apparition de décharges partielles qui causeraient la destruction prématurée de l'isolation par dégradation locale entraînant le claquage.

Le modèle le plus simple pour décrire le comportement électrique d'une isolation hétérogène est celui dit de MAXWELL et WAGNER [ 1 ] qui traite les diélectriques composites comme une association série de deux constituants.

En 1941, GARTON [ 2 ] montra que les modèles linéaires ne suffisaient pas pour expliquer les pertes diélectriques dans les condensateurs à papier imprégné, sous tensions alternatives élevées.

GARTON proposa un modèle dans lequel les pertes étaient dues au déplacement d'ions à l'intérieur des poches de liquides contenues dans le diélectrique solide. Il émit les hypothèses suivantes :

- le nombre d'ions est constant
- ils sont tous balayés, du volume du liquide, et bloqués sur les parois des cavités, à chaque alternance du champ électrique appliqué
- ils ne sont retenus par aucune force, autre que celle du champ électrique, sur les parois des inclusions
- ils retournent dans le volume du liquide dès que le champ électrique change de sens

Le modèle de GARTON explique qualitativement le comportement du papier imprégné, mais s'est révélé totalement inadéquat pour les isolants polymériques imprégnés. En effet des travaux récents [ 3 ] sur des feuilles polymériques ont

montré que, quand ces matériaux sont soumis à un champ électrique suffisant, de l'ordre de 10 à 100 v/ $\mu$ m, et sont mouillés par un liquide, au lieu de bloquer les ions, contenus dans ce dernier, ils les absorbent fortement.

Ce phénomène est beaucoup plus prononcé quand des tensions alternatives sont utilisées. La pénétration des ions modifie profondément les propriétés du polymère et souvent de façon défavorable ( accroissement des pertes et diminution de la rigidité diélectrique ).

Il a été proposé [ 4 - 5 ] que cette pénétration et ce piègeage d'ions par les polymères étaient dus essentiellement à la structure très irrégulière de ceux-ci.

Pour les polymères imprégnés il n'est donc pas possible d'émettre des hypothèses simplificatrices qui donnent aux liquides et aux solides des propriétés invariables.

Industriellement les feuilles de polymères ( principalement le Polypropylène ( P.P. ) ), sont de plus en plus employées dans la fabrication des condensateurs haute tension où elles remplacent les feuilles de papier ( le papier ne sert plus que de mèche aidant à la pénétration du liquide à l'intérieur des bobinages ).

Actuellement, nous voyons apparaître les condensateurs "Tout film" où la mèche de papier n'est plus utilisée.

L'adoption des feuilles de polypropylène pour les condensateurs H.T. est due en grande partie à leurs propriétés électriques excellentes, ( angle de pertes  $\approx 1 \times 10^{-4}$ , absorption d'eau très faible  $\approx 50$  p.p.m., rigidité diélectrique très élevée ).

Il est bien admis que le papier pour condensateur imprégné se comporte électriquement comme l'association série de la cellulose pure et du liquide. Nous pouvons ainsi calculer la constante diélectrique et les pertes de ce diélectrique composite.

En revanche, jusqu'à une date très récente [ 6 ] [ 7 ] aucun modèle n'a été proposé pour les polymères imprégnés. Dans ces travaux des mesures électriques ( permittivité, conductivité ) suggèrent qu'il existe une forte composante parallèle de l'imprégnant.

Une des très grandes différences entre le papier et le P.P. est que ce dernier est partiellement soluble dans les imprégnants, couramment employés, aux températures d'imprégnation usuelles. De plus, il faut tenir compte, pour les calculs et les modèles, du fait que les liquides, contenus par les polymères imprégnés peuvent être dégradés par des chaînes polymériques et des impuretés dissoutes [ 7 - 9 ], si ils existent sous forme d'inclusions.

Cette thèse a pour but de rechercher des renseignements sur la structure et les propriétés mécaniques et électriques des feuilles de polymères imprégnées, afin de mieux comprendre le comportement électrique de ceux-ci.

En effet, il y a peu de travaux portant sur l'interaction entre les polymères et les liquides susceptibles de nous aider dans notre travail.

Il nous était nécessaire d'effectuer des études détaillées de la structure des feuilles imprégnées pour mieux comprendre leurs comportements électrique et mécanique.

Nous avons associé plusieurs techniques expérimentales afin de préciser la structure des feuilles de polymères imprégnées de liquides diélectriques et, par la suite, d'interpréter et de prévoir leur comportement électrique. Nous avons associé à l'étude du P.P., matériau sur lequel nous disposons d'un certain nombre de renseignements, les études sur le Polybutène ( P.B. ), car ce polymère nous permet de faire varier, dans une large gamme, le taux de cristallinité et la structure macroscopique.

La première partie du mémoire est consacrée aux études sans contraintes mécaniques ou électriques. Elle comprend quatre sections dans lesquelles nous avons traité successivement :

- la préparation des échantillons ; les dynamiques d'imprégnation et de désimprégnation ; la perméabilité aux gaz et aux liquides
- l'étude, des feuilles imprégnées, par microscopie optique et électronique

Dans la deuxième partie, nous étudions l'effet des contraintes électriques et mécaniques sur les feuilles imprégnées et non-imprégnées.

## CHAPITRE I

### CHOIX ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

## I - 1 LES LIQUIDES EMPLOYES

Nous avons essentiellement utilisé des liquides d'imprégnation pour les condensateurs H.T. :

- le Pyralène 1460, un mélange de trichlorobiphényle ( P.C.B. ) et de trichlorobenzène
- le Néocaprâte de Benzyle ( B.N.C. ), récemment apparu sur le marché comme liquide de remplacement des P.C.B.

Le choix des liquides a été déterminé par les qualités suivantes :

- très grande pureté chimique et résistivité élevée
- caractéristiques physiques bien connues
- conductibilité facilement ajustable par dissolution de sels organiques
- fort pouvoir gonflant pour les polymères étudiés

Les propriétés essentielles des liquides choisis sont résumées dans le Tableau I.

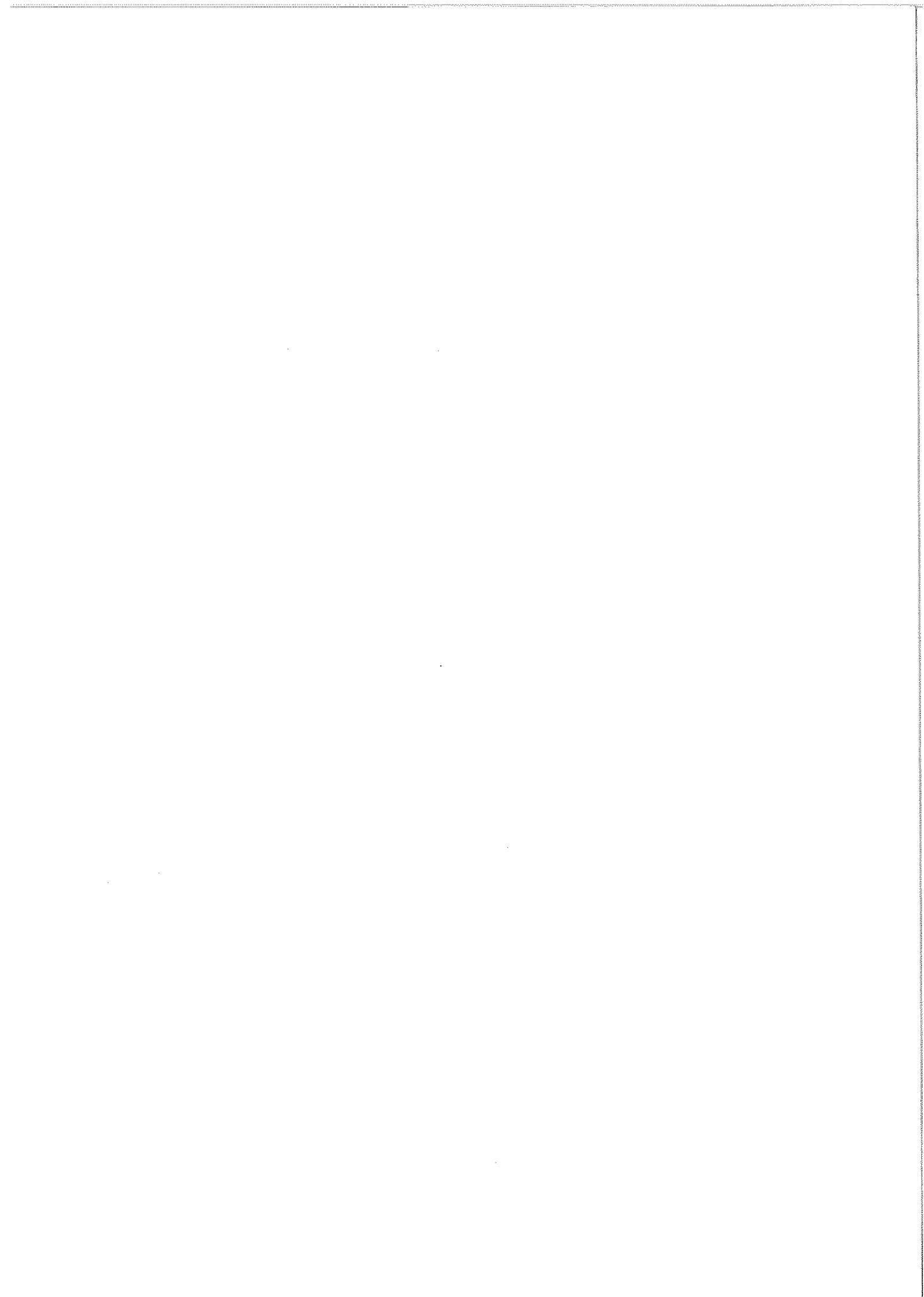
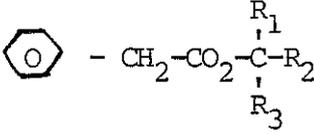


TABLEAU I : Propriétés physiques des imprégnants

	: PYRALENE 1460 [ 8 ] : B.N.C. [ 9 ] [ 10 ]	
: FORMULE : CHIMIQUE	: 60 % TRICHLOROBIPHENYLES : 40 % TRICHLOROBENZENES	 *
: MASSE VOLUMIQUE : 20°C      9/cm <sup>3</sup>	: 1,42	: 0,957
: INDICE DE 25°C : REFRACTION	: 1,605	: 1,4857
: VISCOSITE : CINEMATIQUE : cst      20°C	: 7,0	: 6,0
: PERMITTIVITE : 50 Hz + 20°C	: 5,9	: 3,8
: FACTEUR DE PERIES : 50 Hz + 100°C	: $\leq 2 \times 10^{-2}$	: $< 2 \times 10^{-2}$
: RIGIDITE : DIELECTRIQUE : kV/cm	: $\geq 200$	
: PARAMETRE DE : SOLUBILITE : ( J/m <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup>	: $\sim 20 \times 10^{-3}$	: $18,9 \times 10^{-3}$
: TEMPERATURE : D'EBULLITION : 760 torr    °C	: 240	: 295

\* R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> sont des chaînes alkyles dont le total des atomes de carbon est égal à 8.

## I - 2 FEUILLES POLYMERIQUES

Deux polymères, sous forme de feuilles ou plaques, ont été employés :

- le Polypropylène ( P.P. ) d'épaisseurs 5, 10, 20 et 25 micromètres, bi-étirées, et 300 micromètres non-étiré, fourni par les Papeteries BOLLORE [ 11 ]
- le Polybutène ( P.B. ), fabriqué par extrusion "soufflage" d'épaisseur 50 micromètres.\*

Le P.B. a été choisi parce qu'il permet la formation des structures sphérolitiques de tailles bien supérieures à celles obtenues avec le P.P. donc plus aisément observables.

Les caractéristiques essentielles sont données dans les Tableaux II et III.

\* Gracieusement fourni par le Laboratoire d'Etudes des Matières Plastiques et Biomatériaux de l'Université Claude Bernard de LYON I.

TABLEAU II : Caractéristiques des feuilles de polymères de départ

	POLYPROPYLENE	POLY ( 1 - BUTENE )
FORMULE CHIMIQUE ( voir aussi Tableau III-B. )	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m$
DENSITE GLOBALE ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,905	0,913
INDICE DE REFRACTION	1,504	1,514
POINT DE FUSION ( $T_F$ ) °C	169	127
MASSE MOLECULAIRE MOYENNE	$4,3 \times 10^5$	$\sim 6,5 \times 10^4$
CRISTALLINITE %	75	44
FRACTION ATACTIQUE %	3	
FRACTION SYNDIOTACTIQUE %	2	
FRACTION ISOTACTIQUE %	95	
TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE ( $T_g$ ) °C	- 40	- 43
PARAMETRE DE SOLUBILITE ( $\text{J}/\text{m}^3$ ) <sup>1/2</sup>	$16,6 \times 10^{-3}$	$16,8 \times 10^{-3}$
CONSTANTE DIELECTRIQUE: à 25°C	2,2	2,2
ANGLE DE PERTES à 3 volts et 1 kHz à 25°C	$< 2 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$



## I - 3 - TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

### a) Structure des feuilles de départ

Le taux de cristallinité des feuilles de P.P. est entre 70 et 75 %, ce qui a été vérifié par des mesures de densité et par I.R. La structure macroscopique est non-sphérolitique et est constituée de cristallites orientés, de façon aléatoire, pour les échantillons non-étirés, ou légèrement orientés dans le plan de la feuille dans le cas des échantillons bi-étirés. La nature non-sphérolitique des échantillons a été vérifiée par des mesures de diffusion de la lumière [ 13 ] et est due à leur refroidissement extrêmement rapide pendant la fabrication. En effet, les échantillons de P.P. ont une très faible fraction atactique ( 3 % ) qui est d'ailleurs facilement soluble dans les imprégnants employés. Ce dernier point a été vérifié par des investigations en I.R. [ 14 ].

Les échantillons de P.B. sont caractérisés par un taux de cristallinité de 44 % ( nous l'avons mesuré à la fois par calorimétrie différentielle et par la méthode de densité ). Le degré d'isotacticité est difficilement mesurable, même par I.R. Néanmoins, les mesures de solubilité indiquent qu'il est proche de la valeur donnée pour le P.P. ( 3 % ).

La structure macroscopique du P.B., dans son état initial est très semblable à celle du P.P. Nous pouvons donc représenter les feuilles de polymères de départ par le modèle simplifié des Figures 1, 2.

Toute la matière cristalline se présente sous forme de cristallites, la matière amorphe remplissant les régions inter-cristallites.

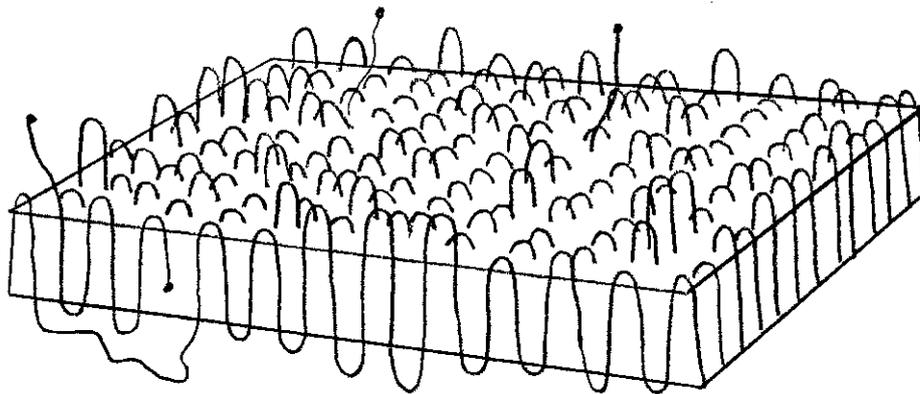


FIGURE 1 : Vue schématique d'un cristallite montrant sa structure à chaînes polymériques repliées d'après [ 83 ]

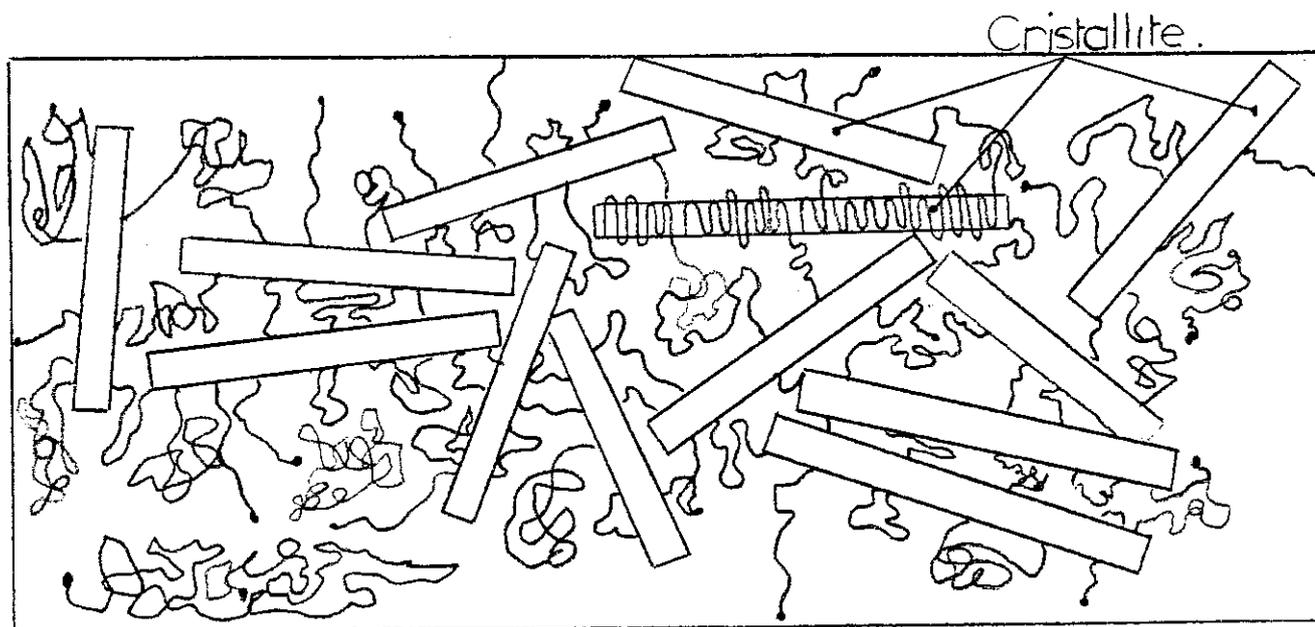


FIGURE 2 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallin montrant les cristallites, les liens les joignant et la partie amorphe

La partie amorphe est constituée de la totalité des fractions atactiques et syndiotactiques et aussi, des chaînes isotactiques de bas poids moléculaire. Des bouts de chaînes, de nombreuses grandes boucles ( exclues des cristallites ) et des liens inter-cristallites longs et courts en font aussi partie.

Les fractions amorphes sont donc de l'ordre de :  
P.B. = 60 % ; P.P. = 30 %.

Les études par R.X., sur les cristallites eux-mêmes [ 15 ] montrent que leurs taux de cristallinité  $X_c$  sont de l'ordre de 85 %. Cette observation a été expliquée par la présence de défauts et de régions non-alignées internes.

D'autre part, des investigations ont aussi mis en évidence la présence de matière amorphe sur la surface des feuilles de polymère [ 15 - 16 ].

Comme les cristallites sont étanches aux liquides, dans les conditions expérimentales employées [ 17 ], les imprégnants sont contenus exclusivement dans les zones inter-cristallites. Il nous est donc important de connaître la fraction de matière contenue dans ces zones ( A ).

Cette valeur est :

$$A = \left( 1 - \frac{X}{X_c} \right)$$

où "X" est le taux de cristallinité globale des échantillons.

Nous trouvons donc :

P.P.     A = 0,12

P.B.     A = 0,47

## b) Recristallisation

Afin d'étudier les effets du taux de cristallinité et de la structure macroscopique, nous avons mis au point un appareil de recristallisation des feuilles polymériques. Etant donné la faible épaisseur de nos échantillons ( 40  $\mu\text{m}$  ), la grande surface ( 5 x 5 cm ) et la perfection des feuilles requises pour les mesures électriques, nous avons dû apporter un très grand soin à cette opération.

L'appareil dont nous nous sommes servi est montré sur la Figure 3. Il se compose essentiellement d'une cloche à vide et d'une platine chauffante. La cloche peut être doublée, afin d'éviter tout refroidissement des échantillons.

L'appareil a été rendu semi-automatique par l'utilisation de compteurs horaires et d'électrovannes. La platine est en laiton poli, ce qui facilite le démoulage. Le chauffage s'effectue par circulation d'huile et la température est contrôlée par une sonde à résistance de platine. En employant ce système nous obtenons une commutation très rapide entre les températures de fusion et de cristallisation ( 20°C/seconde ). Cette transition rapide est essentielle si une structure finale bien définie est requise ( la taille et la vitesse de croissance des sphérolites sont des fonctions très sensibles de la température ). Des séjours à des températures autres que celles voulues peuvent entraîner une cristallisation non-uniforme.

La Photo 1 montre l'effet obtenu quand la température de cristallisation est réduite par paliers de 115°C à 100°C puis à 90°C : à 115°C nous voyons la croissance des deux grands sphérolites ; quand la température est réduite à 100°C nous voyons apparaître, autour des grands sphérolites, des franges concentriques, dues aux nucléations sur le front de propagation de ceux-là, et des sphérolites isolés de taille moyenne. Enfin à 90°C nous voyons apparaître de très petits sphérolites qui remplissent tout l'espace restant non cristallisé.

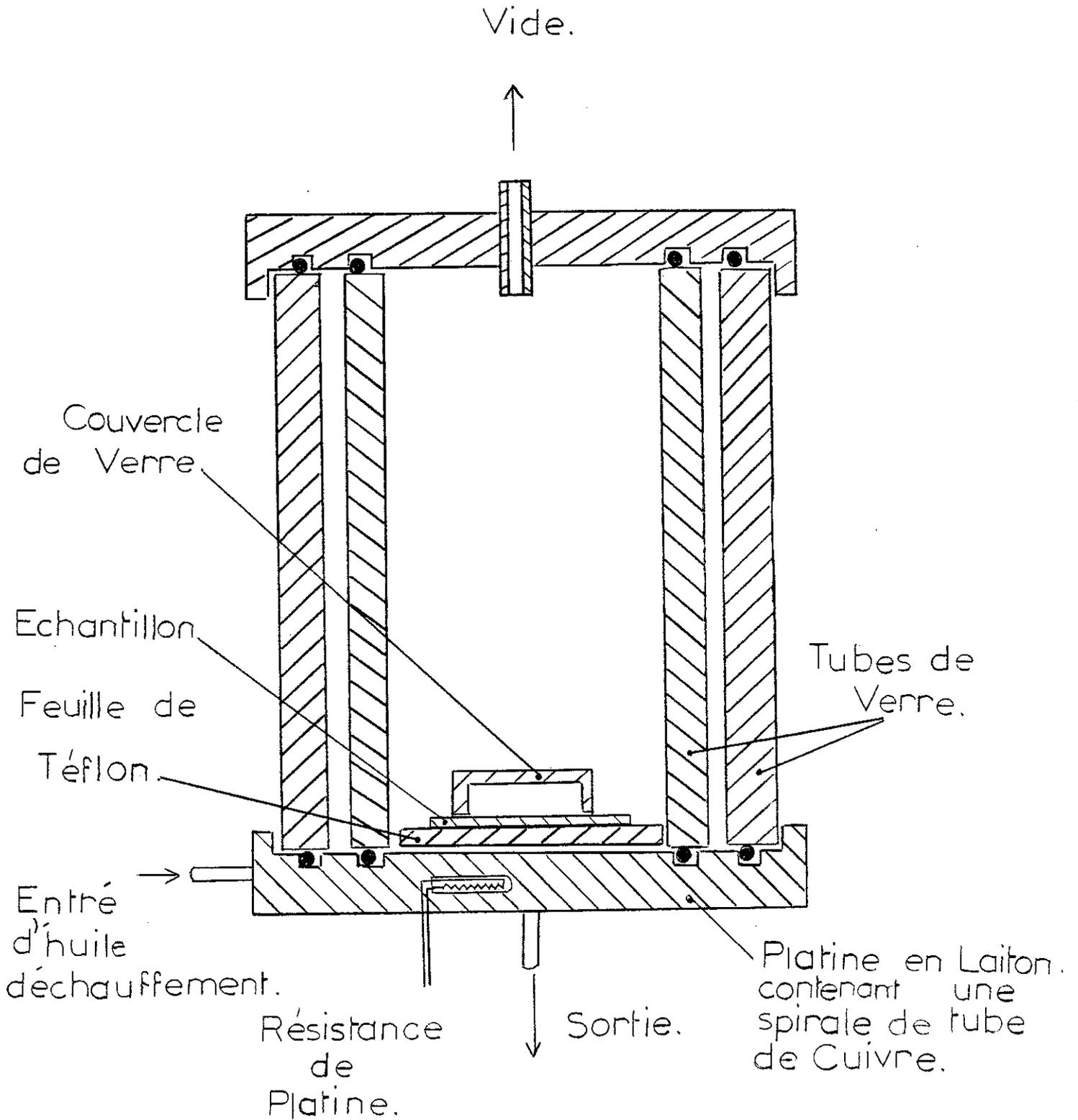


FIGURE 3 : Appareil de recristallisation sous vide mis au point pour nos essais

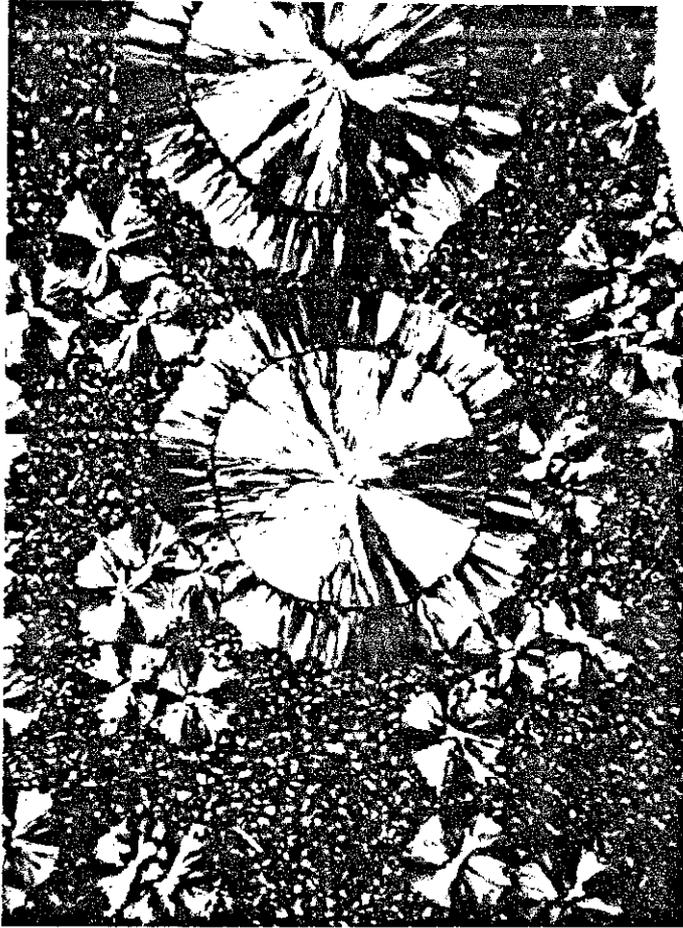


PHOTO 1 : *Cristallisation non-uniforme due à des variations de la température ( x 32 )*

REMARQUE

Le petit couvercle en verre couvrant les échantillons sert à la fois à stabiliser la température locale et à maintenir l'échantillon en place.

Nous avons mesuré les vitesses de croissance et les tailles maximales des sphérolites ( dans nos échantillons ) afin de pouvoir déterminer la température et le temps nécessaire pour un ensemble de conditions données. Les résultats obtenus sont montrés sur la Figure 4.

Pour obtenir de grands sphérolites pour lesquels la recristallisation s'effectue à une température proche de la température de fusion (  $T_f - 10^\circ\text{C}$  ) ; le temps nécessaire est long ( 10 à 100 heures ).

Au contraire, pour obtenir de petits sphérolites la cristallisation s'effectue à des températures plus basses (  $T_f - 50^\circ\text{C}$  ) ; le temps nécessaire est plus court ( 1 à 60 minutes ).

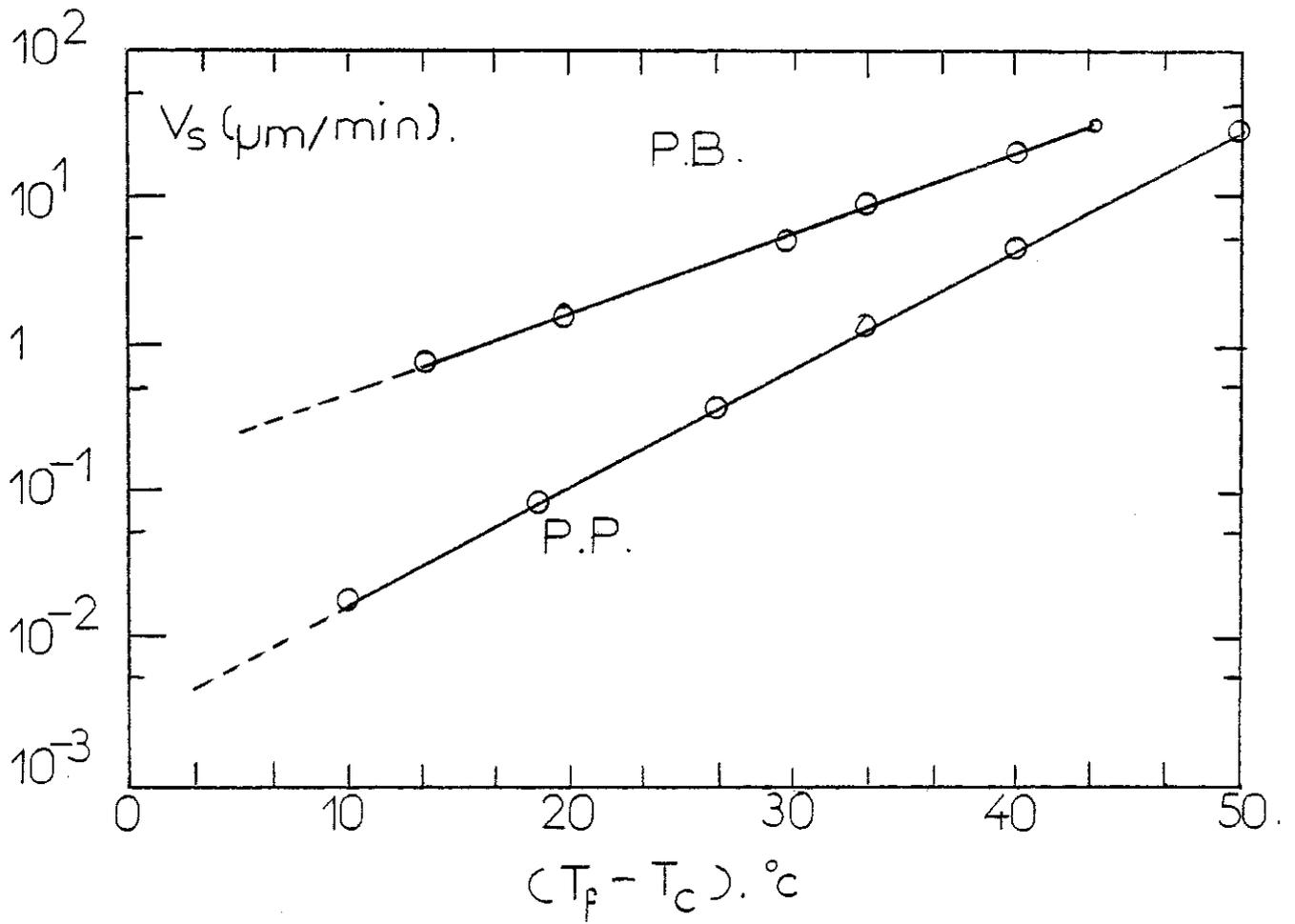


FIGURE 4 : Vitesse de croissance des sphérolites ( $v_s$ ) en fonction de  $(T_f - T_c)$

$T_f$  = Température de fusion du polymère

$T_c$  = Température de recristallisation

c) Morphologie après recristallisation

Une fois recristallisés les échantillons perdent leurs arrangements aléatoires de cristallites et prennent la morphologie sphérolitique. Les éléments de base des sphérolites sont des lamelles. Celles-ci sont de longs rubans cristallins ayant des dimensions de l'ordre de  $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA} \times 1 \text{ \mu m}$  ( leur longueur peut atteindre plusieurs centaines de micromètres ).

La structure microscopique des lamelles est très semblable à celle des cristallites ; les chaînes polymériques sont repliées et sont perpendiculaires à la direction de croissance.

La forme sphérolitique est due à la croissance radiale des lamelles, d'un point de nucléation commun, et au branchement fréquent de celles-là ( Figure 5 ).

Rappelons que seules les chaînes isotactiques, de masse moléculaire importante, sont incluses dans les cristallites ou lamelles. Toutes les impuretés ( fractions de bas poids moléculaire, antioxydants, additifs, etc ... ) sont concentrées dans les régions amorphes. Ce sont donc les régions inter-cristallines, et plus particulièrement les joints inter-sphérolites qui seront les plus susceptibles d'être attaqués par les solvants.

Après recristallisation il y a une orientation des parties cristallines autour des centres sphérolitiques. Quand le diamètre des sphérolites est bien inférieur à l'épaisseur des feuilles il n'y a aucune orientation générale. Au contraire quand leur diamètre latéral égale ou dépasse l'épaisseur des feuilles nous obtenons une orientation des lamelles dans le plan des feuilles. Nous avons représenté schématiquement cette situation sur la Figure 6. L'orientation produite peut être comparée à l'orientation due à l'étirage des feuilles.

Pour les échantillons de P.P. la recristallisation est lente ; nous obtenons des sphérolites de 50 à 100  $\mu\text{m}$  de diamètre après environ 400 heures à 159°C.

Avec le P.B., il est possible de former des sphérolites exceptionnellement grands ( diamètre latéral jusqu'à 7 mm ).

Quand ces structures sont produites dans les feuilles de 50 micromètres d'épaisseur, nous obtenons une morphologie quasi bi-dimensionnelle. Les lamelles sont presque toutes orientées dans le plan des feuilles. En effet, il s'agit plutôt de disques dont le rapport diamètre/épaisseur peut être supérieur à 100.

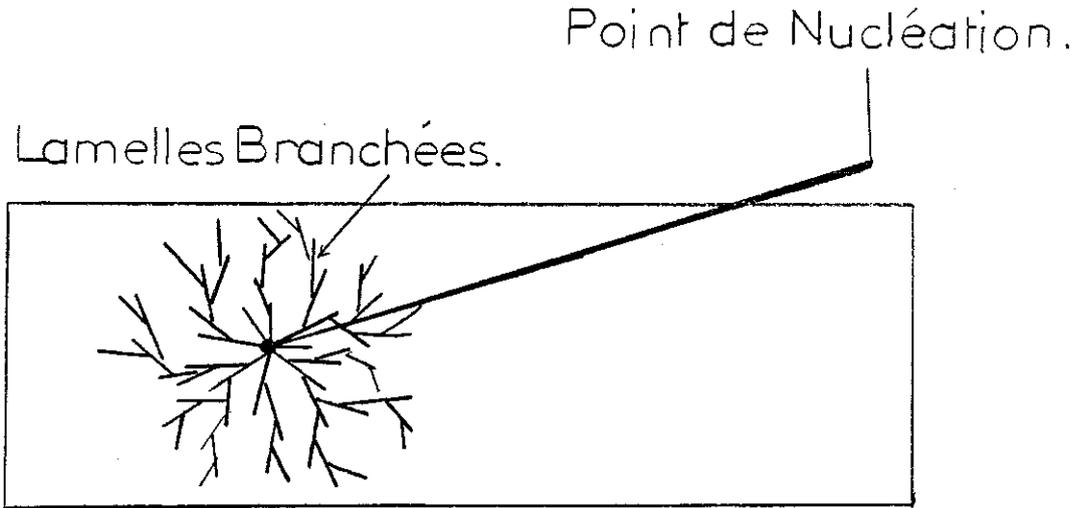


FIGURE 5 : Représentation schématique de la formation d'un sphérolite montrant le branchement multiple des lamelles

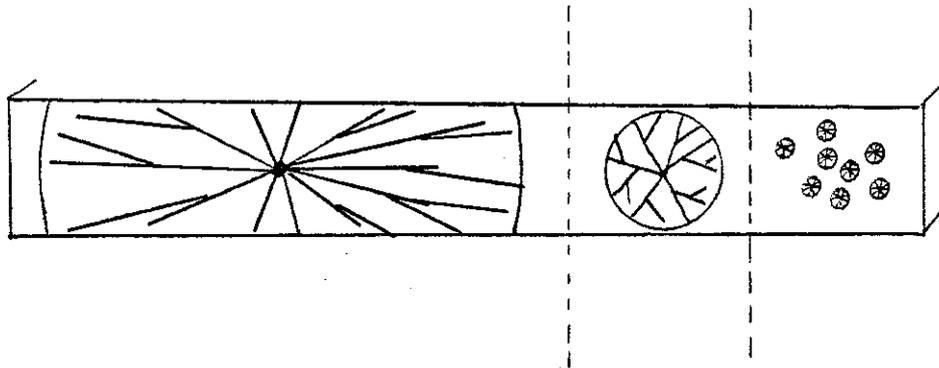


FIGURE 6 : Vue schématique de l'orientation des lamelles pour des grands sphérolites

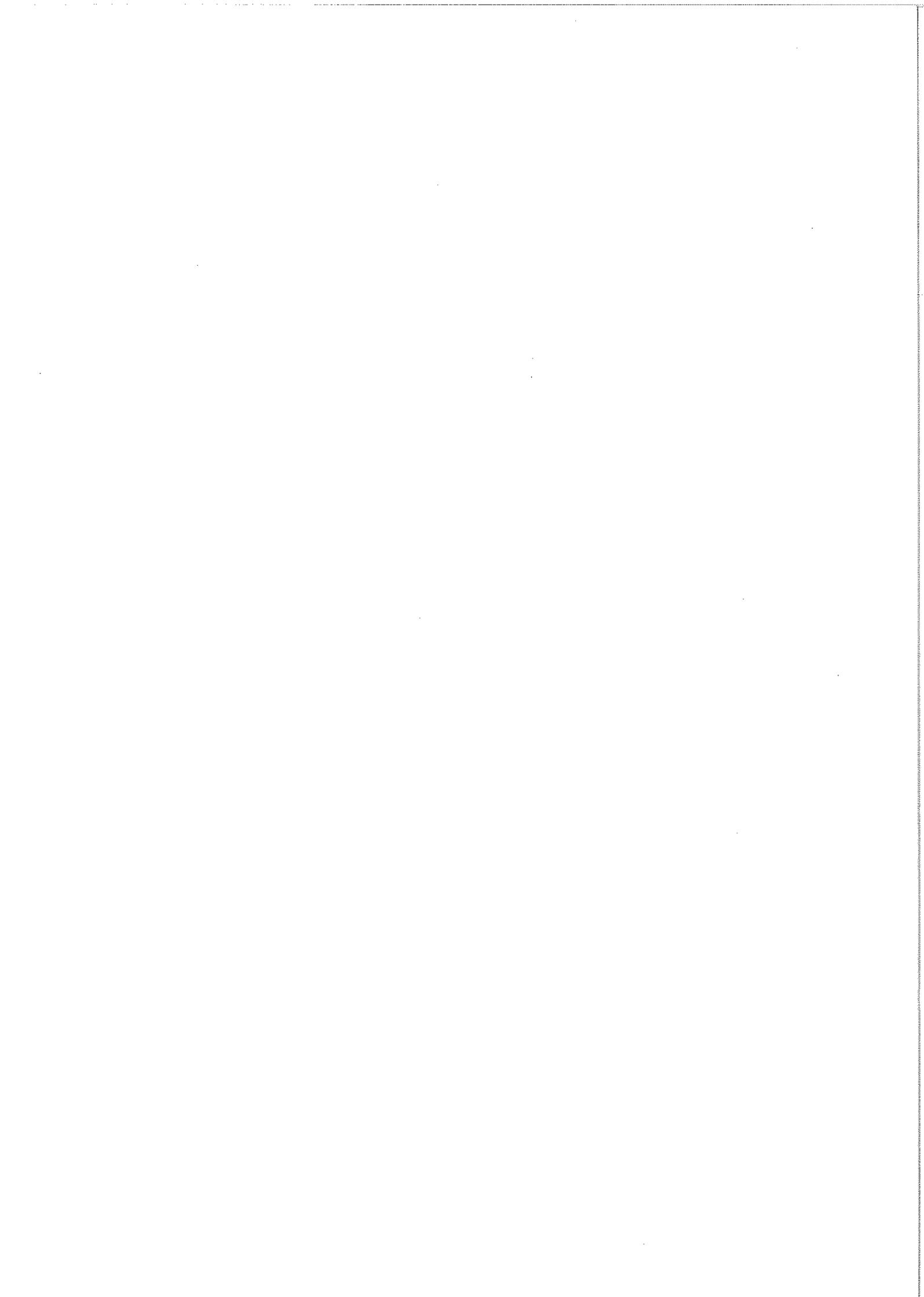
d) La transformation du Polybutène

Un problème lors de l'utilisation de P.B. est qu'après cristallisation, il subit une transformation cristalline lente entre l'état instable II et l'état stable I [ 16 ]. Cette transformation correspond à un changement du pas et du diamètre de l'hélice formée par les chaînes polymériques, et peut prendre de 10 à 250 heures. Nous avons pu montrer que la transformation est fortement accélérée si l'échantillon est immergé dans un liquide gonflant ( le temps nécessaire est alors inférieur à 1 heure ). Il faut donc attendre que la transformation soit terminée avant d'utiliser nos échantillons.

Lors de la transformation, des contraintes mécaniques apparaissent à l'intérieur des sphérolites. Lorsque le diamètre latéral des sphérolites est grand ( 1 mm ) des déformations importantes des sphérolites, et donc des feuilles, en résultent.

La déformation produit des bosses ou des creux au centre des sphérolites. Plus gênant encore est le fait que ces contraintes peuvent aussi entraîner la fissuration des échantillons ( aux centres des sphérolites ). Même après transformation, la fissuration est fréquente ( avec les très grandes sphérolites ) pendant l'imprégnation des feuilles.

Pour éviter cette difficulté, nous nous limitons à des températures d'imprégnation de l'ordre de 80°C.



## CHAPITRE II

ETUDE DE L'IMPREGNATION DES FEUILLES  
POLYMERIQUES AVEC DES LIQUIDES DIELECTRIQUES

## II - 1 INTRODUCTION

Dans ce Chapitre, nous allons étudier l'interaction entre les feuilles de polymères et les imprégnants et plus particulièrement le gonflement et la dissolution.

Sur le plan fondamental, il y a assez peu de travaux portant sur l'interaction entre les polymères et les liquides, susceptibles de nous aider dans notre travail. Nous pouvons en citer quelques-uns :

- D.A. BLACKADDER et G.J. LE POIDEVIN [ 18, 19 ] ont étudié l'absorption de solvants organiques par les feuilles de P.P. et ont montré l'importance du paramètre de solubilité ( $\delta$ ) des liquides utilisés et de la masse moléculaire du polymère ( $M$ ), sur la vitesse de dissolution ( $v$ ) ;  $v$  augmente quand  $M$  diminue.
- P.J. FLORY et J. REHNER [ 20 ] ont étudié le gonflement des caoutchoucs par des solvants et ont montré l'importance des liaisons entre les cristallites.
- M. WINRAM et al. [ 21 ] ont étudié la dissolution du polyéthylène ( P.E. ) d'un point de vue structurel et ont démontré la présence de micro-cavités sur les bords des sphérolites, ceci étant dû à l'extraction de poches de matière amorphe.
- P. MAKEREWICZ et G. WILKES [ 22 ] ont traité des effets des liquides organiques sur les échantillons de Polyéthylène - Terephthalate ( P.E.T. ). Ceci montre, parmi d'autres faits, la cristallisation induite ( dans les échantillons amorphes ) par la présence des liquides et vapeurs non-réactifs.

Nous remarquerons aussi les travaux sur le "Environmental Stress Cracking" ( E.S.C. ) [ 23 ] qui ont mis en évidence l'importance du contact entre le liquide et le front de propagation des fissures dans les polymères.

Un autre phénomène très étudié actuellement [ 24 ] dans ce domaine est celui de la pénétration forcée d'eau dans le P.E. qui se manifeste en provoquant des arborescences dans les câbles H.T.

L'imprégnation des feuilles de polymères avec des liquides diélectriques ( organiques ) fortement gonflants donne lieu à des variations de dimensions des feuilles, notamment de l'épaisseur. Ces variations sont plus marquées pour les feuilles orientées et sont dues à une combinaison de plusieurs mécanismes :

- 1) Gonflement dû à l'absorption du liquide [ 14 - 25 - 26 ].
- 2) Retrait ( contraction ) de la feuille, particulièrement pour les échantillons orientés [ 27 - 28 ].
- 3) Recuit produisant une augmentation de l'épaisseur des cristallites [ 29 - 30 - 31 - 32 ].
- 4) Réorganisation structurelle en présence du solvant.
- 5 ) Cristallisation des régions amorphes, induites par l'imprégnant [ 22 ].

L'importance relative de ( 2, 3 ) et ( 5 ) dépend fortement de deux effets :

- l'abaissement de la température vitreuse de la phase amorphe (  $\Delta T_q$  ) ( plastification ) [ 33 - 34 ]

- l'abaissement de la température de fusion ( $\Delta T_f$ ) du polymère [ 22 - 35 ]

Généralement  $\Delta T_q \gg \Delta T_f$ . Par ailleurs, ces deux termes varient considérablement avec le volume de liquide absorbé ( $v_1$ ) [ 33 ]. Comme la plage de température, sur laquelle la cristallisation peut avoir lieu, est une fonction de  $T_f - T_q$  [ 22 ] elle est aussi donc une fonction de  $v_1$ .

#### NOTA

La valeur de  $\Delta T_f$ , pour une absorption de 10 % de liquide, a été estimée à partir de données dans la littérature [ 33 ] comme étant d'environ 4°C.

Un ordre de grandeur de ( $\Delta T_q$ ) peut être estimé d'après une règle couramment employée [ 36 - 37 ] :

$$\frac{1}{T_{gm}} = \frac{m_l}{T_l} + \frac{m_p}{T_{gp}} \quad ( 1 )$$

$T_{gm}$  et  $T_{gp}$  sont les températures de transition vitreuses pour le polymère imprégné et sec.  $T_l$  est généralement estimé à partir de l'expression  $T_l \approx \frac{2}{3} T_s$  ou  $T_s$  est la température de solidification du liquide [ 33 - 37 - 47 ].

$m_l$  et  $m_p$  sont des fractions en masse du liquide et du polymère.

Pour notre cas  $\Delta T_q$  est de l'ordre de 70°C.

Avant d'aborder la partie expérimentale, nous allons rassembler quelques faits connus sur l'imprégnation des polymères.

- A) L'imprégnant doit bien mouiller les feuilles.
- B) L'imprégnant ne pénètre généralement que dans la phase amorphe ; les parties cristallines sont généralement étanches [ 16 ].
- C) C'est la phase amorphe qui est préférentiellement dissoute.
- D) La partie amorphe est dissoute préférentiellement par des liquides chimiquement semblables à la structure mono-mérique, ou par ceux ayant un paramètre de solubilité ( $\delta$ ) semblable à celui du polymère ( voir Annexe I ) [ 38 - 39 - 40 ].
- E) C'est la fraction atactique ( entièrement amorphe ) qui est la plus facilement dissoute [ 13 ].
- F) La dissolution de la phase cristalline a lieu seulement pour les températures supérieures à 110°C ( P.P. ) et 90°C ( P.B. ) avec les solvants employés [ 22 ].
- G) L'extraction des parties dissoutes peut produire des vides dans les échantillons [ 22 ].
- H) Le retrait élastique ( $\Delta_1$ ) des feuilles étirées se fait presque instantanément et est une fonction très sensible de la température [ 28 - 22 ].

Afin d'apporter des précisions aux travaux déjà faits dans ce domaine, nous avons analysé de façon détaillée, la séquence d'évènements ayant lieu pendant l'imprégnation.

## II - 2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le traitement des feuilles de polymères comporte deux phases :

- traitement à l'air chaud
- traitement par des liquides

Le premier est essentiel si nous voulons séparer l'effet de la température seule de celui de l'imprégnant. Pour le traitement à l'air chaud, les échantillons sont suspendus dans une étuve avec une circulation d'air.

Le traitement par les imprégnants s'effectue par immersion des échantillons pré-traités à l'air chaud ( les deux traitements doivent obligatoirement s'effectuer à la même température ).

L'essuyage nécessaire à l'élimination du liquide qui humecte la surface des feuilles après imprégnation, s'effectue avec du papier absorbant légèrement imbibé d'acétone.

L'épaisseur des feuilles de P.P. est mesurée par interférométrie I.R.

L'extraction du liquide est effectuée soit par évaporation sous vide à haute température ( 105°C ) soit, par passage dans un appareil "soxhlet", utilisant du méthanol comme solvant à 60°C, puis un séchage sous vide à basse température ( 75°C ).

L'état d'imprégnation et de désimprégnation est suivi par spectrométrie I.R. ( nous mesurons la hauteur des pics correspondant au liquide ).

### REMARQUE

L'imprégnation des échantillons de P.B. recristallisés, contenant de très grandes sphérolites, est une opération très délicate. Les contraintes internes causent souvent des fissurations au centre des sphérolites si l'imprégnation s'effectue à des températures au-delà de 75°C ( voir Chapitre I ).

## II - 3 TRAITEMENT THERMIQUE ( Effets produits par la température seule )

Nous avons étudié des échantillons de P.P. d'épaisseur 5,10 et 25  $\mu\text{m}$  bi-étirés et 350  $\mu\text{m}$  non-étirés et des échantillons de 50  $\mu\text{m}$  de P.B.

Les échantillons de P.P. 350  $\mu\text{m}$  traités à 100°C et à 110°C pendant 72 heures ne montrent aucune variation de dimension ce qui est aussi le cas pour le P.B. traité à 80°C et 100°C. Les échantillons bi-étirés montrent tous, des variations de dimensions importantes après traitement ( leur volume est constant ). En effet, toutes les dimensions varient mais l'épaisseur est la plus sensible. Sur la Figure 7, nous voyons clairement l'effet du retrait initial très rapide qui s'achève en moins de 30 secondes. Cette partie rapide est suivie d'une évolution lente de l'épaisseur.

La Figure 8 montre les mêmes résultats employant des grandeurs réduites.

Les formes de ces courbes sont identiques à celles obtenues pour l'augmentation d'épaisseur des cristallites lors du recuit [ 29 - 32 - 42 ]. Nous ne pouvons pas interpréter directement ces courbes parce que l'épaisseur des cristallites ne correspond évidemment pas à l'épaisseur de feuilles : ils ne sont que partiellement orientés dans ce sens par l'étirage. Les courbes impliquent des variations importantes des dimensions des cristallites lors du recuit : les variations macroscopiques mesurées sont des moyennes, l'augmentation d'épaisseur d'une cristallite étant presque compensée par la diminution de longueur d'une autre. Pour les feuilles non-étirées, l'effet de compensation est parfait.

FIGURE 7 : Augmentation de l'épaisseur des feuilles de P.P. ( L % ) induite par l'échauffement à 100°C, en fonction du temps

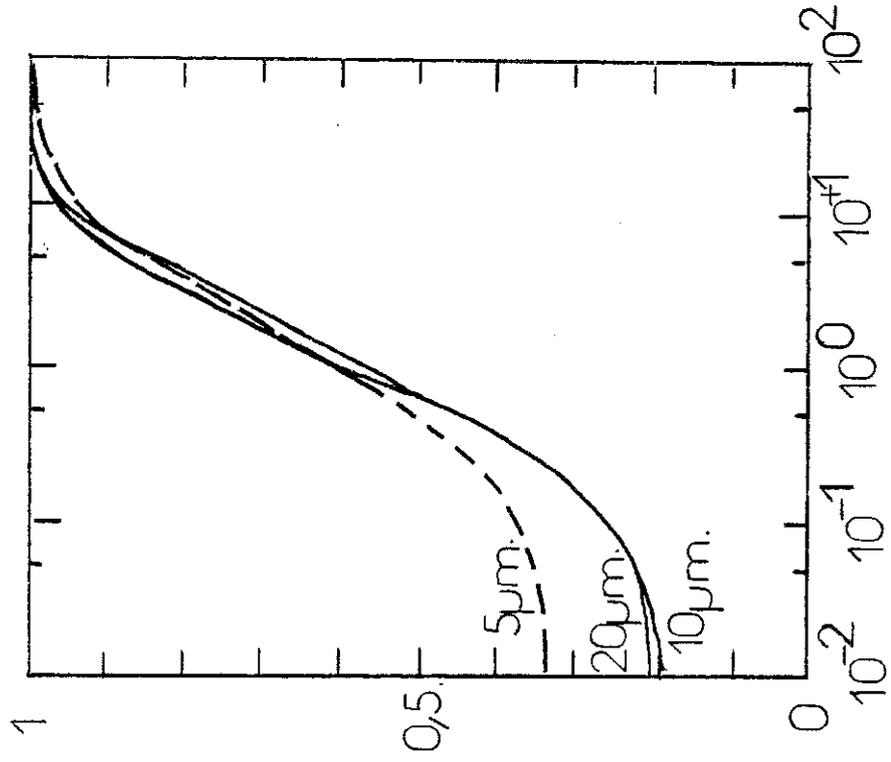
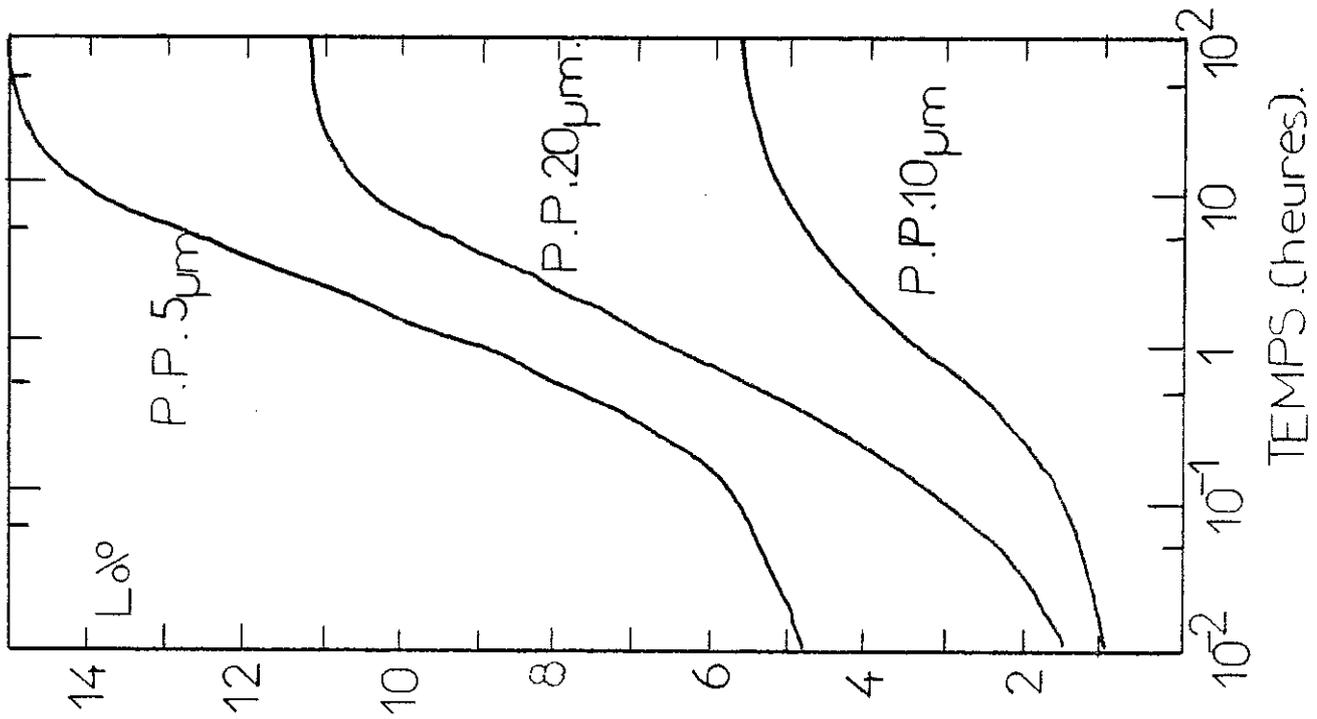


FIGURE 8 : Représentation des résultats de la Figure 7 en prenant L % MAX = 1 pour chaque cas

## II - 4 LES EFFETS D'IMPREGNATION

Pendant l'imprégnation les effets de gonflement et de dissolution sont superposés. Afin de séparer les deux effets, nous avons effectué des expériences en utilisant, soit les échantillons vierges, soit ceux ayant déjà perdu leurs fractions de matière soluble ( après extraction ).

Les Figures 9 et 10 montrent les résultats de nos essais d'imprégnation utilisant le P. 1460. Les valeurs limites ( après  $10^4$  minutes d'imprégnation ) pour les autres combinaisons, liquide/polymère, sont présentées par le Tableau IV et les Figures 11 et 12. Les valeurs indiquées sont des pourcentages en volume ( celles entre parenthèses correspondent à des échantillons recristallisés ).

Nos résultats nous montrent que :

- 1) Le pourcentage d'un liquide absorbé n'est pas une mesure directe de son pouvoir solvant : voir par exemple les valeurs pour P.P. bi-étiré sur Tableau IV.
- 2) Le pourcentage absorbé varie fortement avec la température d'imprégnation.
- 3) Le pourcentage absorbé dépend de la combinaison liquide/polymère en question, de façon très marquée.
- 4) La dissolution dépend fortement de la température d'imprégnation et du liquide employé.
- 5) Le temps nécessaire pour que l'imprégnation soit effectivement complète, varie de 20 à 100 minutes pour les combinaisons considérées.
- 6) Les pourcentages de matière extraite entre 60°C et 80°C pour toutes les combinaisons ( excepté le P.B. recristallisé ) sont sensiblement les mêmes.
- 7) La recristallisation du P.B. ( taux de cristallinité ( X ) 40 %  $\rightarrow$  70 % ) change radicalement sa solubilité dans tous les liquides employés.

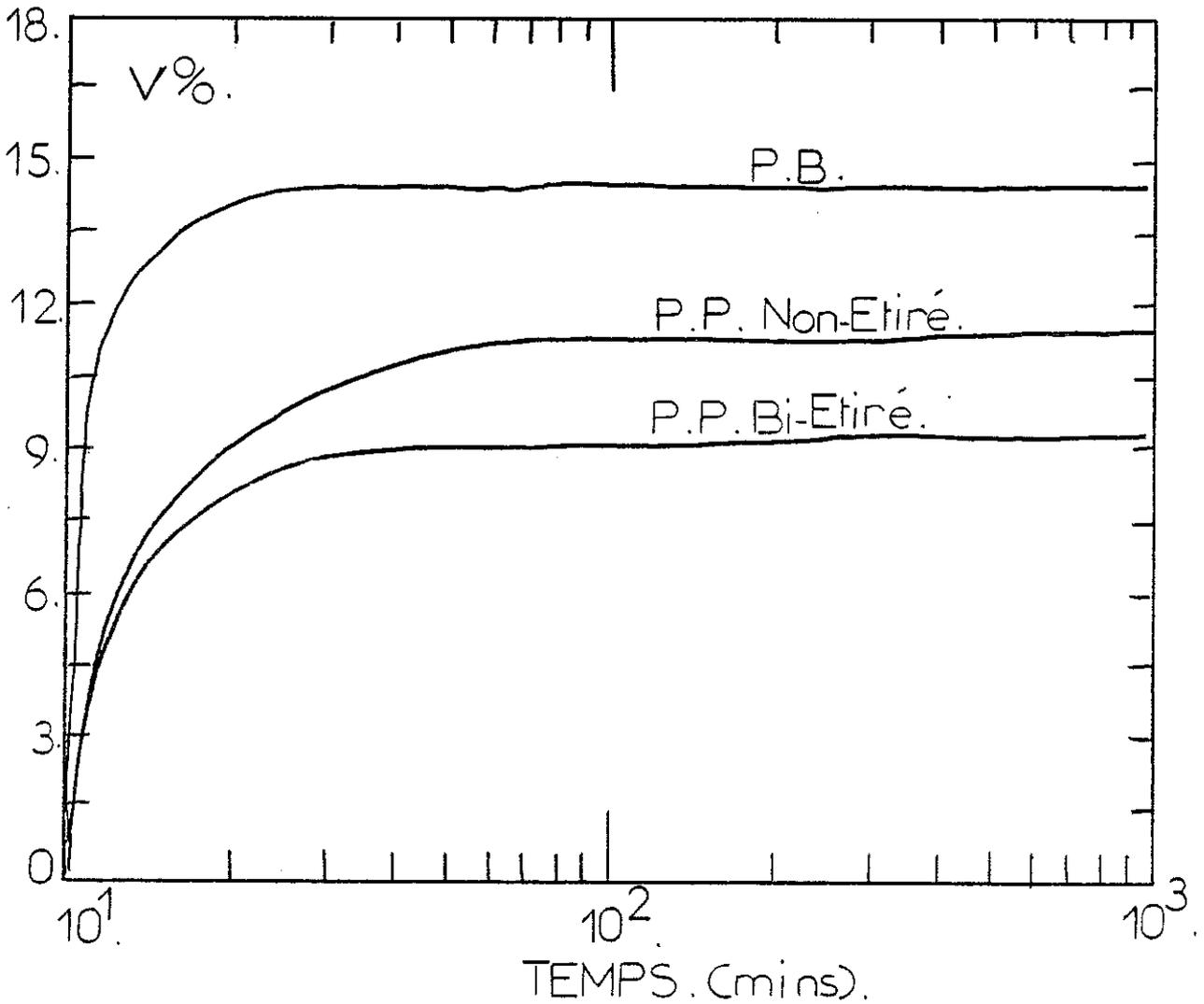


FIGURE 9 : Gonflement des feuilles ( V % ) par le P. 1460, en fonction du temps d'imprégnation ( T ). La température d'imprégnation est de 80°C

P.B. :  $d = 50 \mu\text{m}$   
P.P. non-étiré :  $d = 300 \mu\text{m}$   
P.P. bi-étiré :  $d = 10 \mu\text{m}$

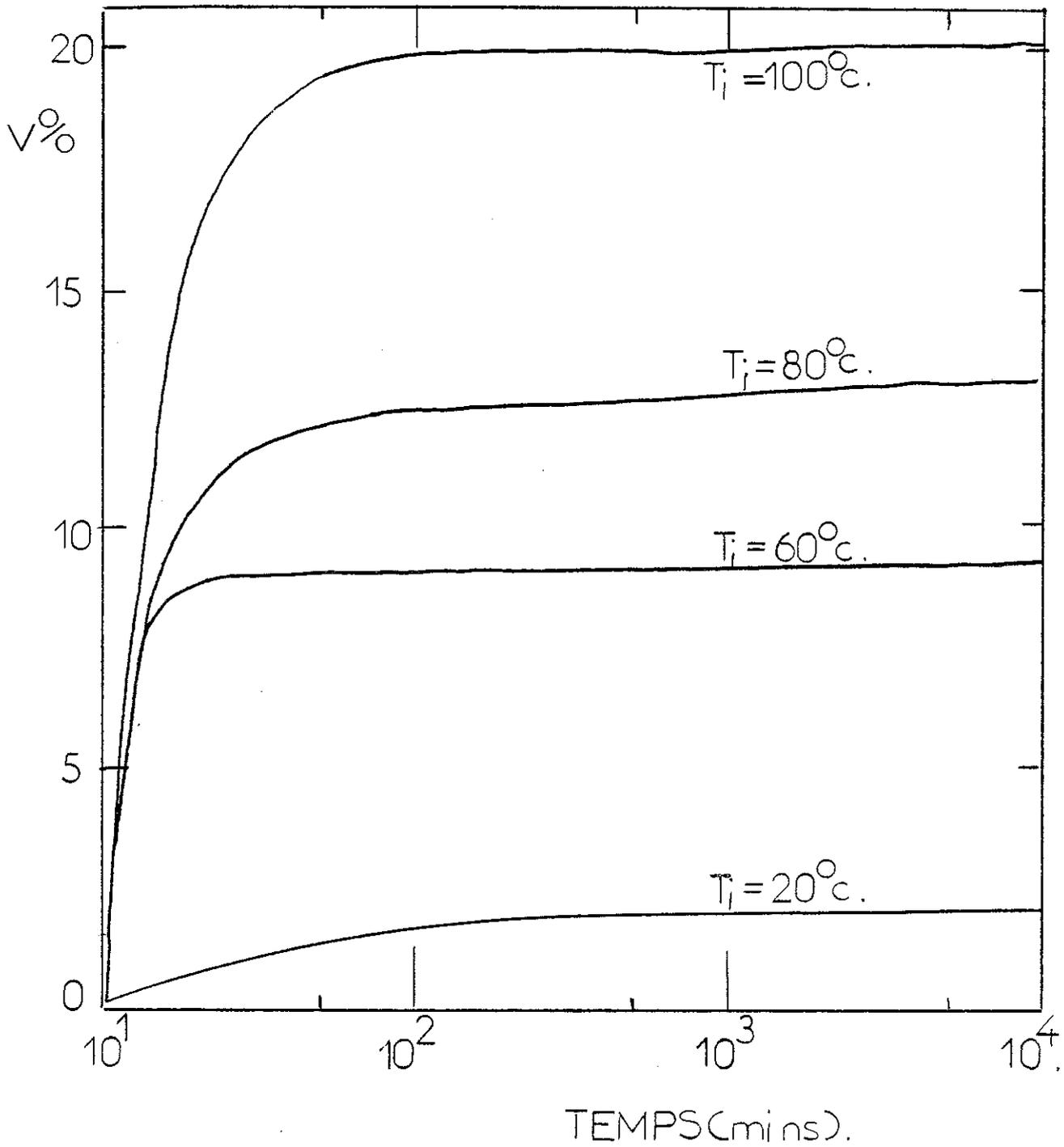


FIGURE 10 : Effet de la température d'imprégnation ( $T_i$ ) sur le gonflement des feuilles de P.P. ( $V\%$ ) (absorption de P. 1460)  
 $d = 10 \mu\text{m}$

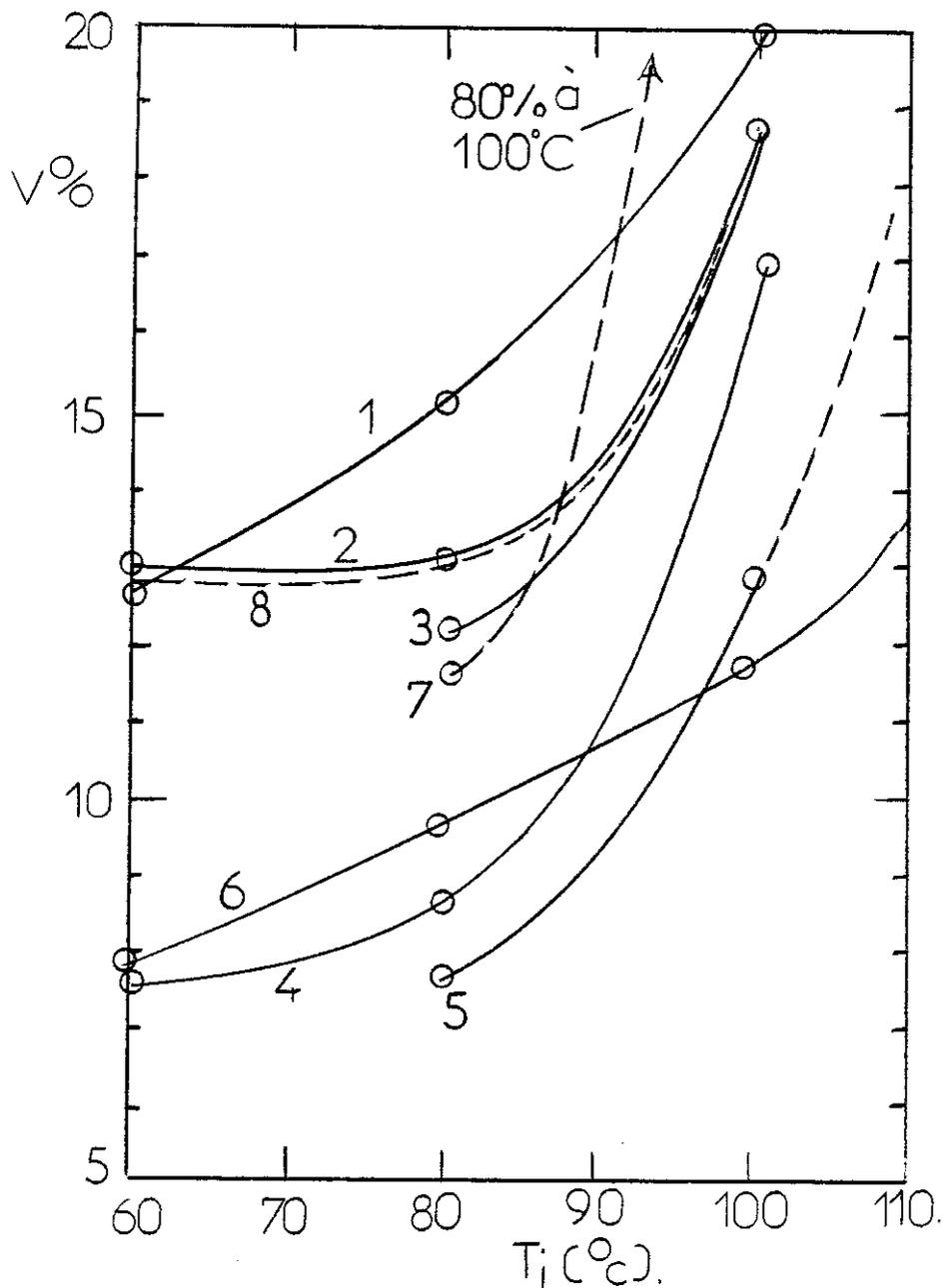


FIGURE 11 : Valeurs maximales d'absorption de liquide ( V % ) pour différents couples polymère/impregnant en fonction de la température d'impregnation (  $T_i$  )

- ( 1 ) P.B./P. 1460
- ( 2 ) P.B./B.N.C.
- ( 3 ) P.P./B.N.C.
- ( 4 ) P.P. non-étiré/B.N.C.
- ( 5 ) P.P./P. 1460
- ( 6 ) P.P. non-étiré/P. 1460
- ( 7 ) P.B. recristallisé/P. 1460
- ( 8 ) P.B. recristallisé/B.N.C.

P.B. :  $d = 50 \mu\text{m}$

P.P. non-étiré :  $d = 300 \mu\text{m}$

P.P. bi-étiré :  $d = 10 \mu\text{m}$

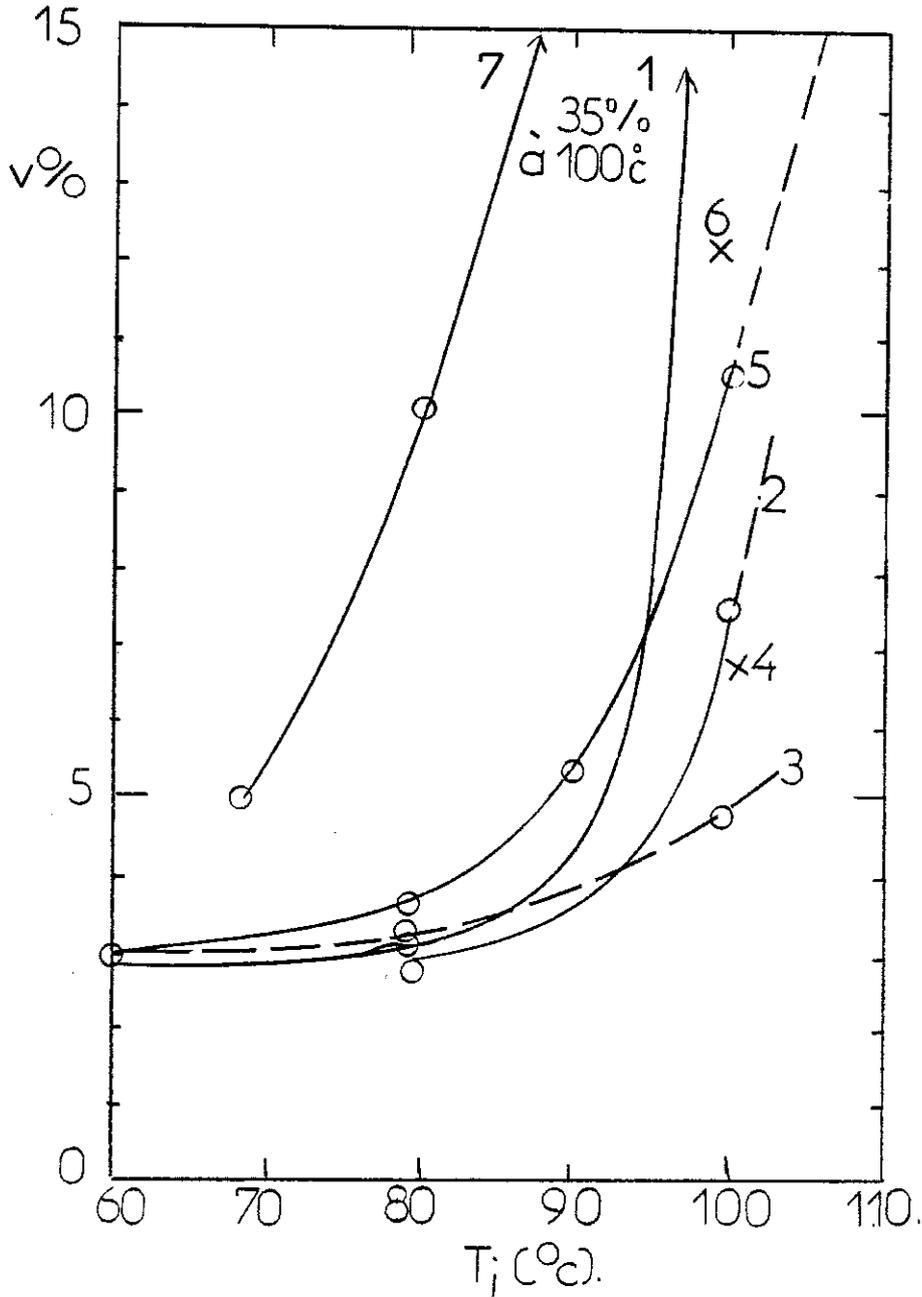


FIGURE 12 : Perte de matière ( dissolution ) ( v % ) pour les différents couples polymère/impregnant, en fonction de la température d'impregnation ( T<sub>i</sub> )

- ( 1 ) P.B./P. 1460
- ( 2 ) P.B./B.N.C.
- ( 3 ) P.P./B.N.C.
- ( 4 ) P.P. non-étiré/B.N.C.
- ( 5 ) P.P./P. 1460
- ( 6 ) P.P. non-étiré/P. 1460
- ( 7 ) P.B. recristallisé/P. 1460
- ( 8 ) P.B. recristallisé/B.N.C.

P.B. : d = 50 μm

P.P. non-étiré : d = 300 μm

P.P. bi-étiré : d = 10 μm

TABLEAU IV : Pertes et prises de poids pour les différents couples polymère/imprégnant

POLYMERE	LIQUIDE	PRISE MAX % (VOL)			PERTE MAX % (VOL)		
		60°C	80°C	100°C	60°C	80°C	100°C
P.B.	BNC 0,957	13,2	~ 13,2 ( 13 )	18,8	/	2,9	7,3
	P 1460 1,4	12,9	15,4 ( 11,5 )	~ 20 ( 80 )	2,9	3,1 ( 10 )	35,8
P.P. non-étiré	BNC	7,5	8,5	17	/	/	6,8%
	P 1460	7,7	9,6	11,6	/	/	~12 %
P.P. bi-étiré	BNC	/	12,2	18,8	~ 2,7	3,2	4,8
	P 1460	/	7,7	12,8	3,0	3,5	10,6

LEGENDE

15 - % de volume pour des feuilles vierges.

( 15 ) - % de volume pour des feuilles recristallisées

Considérons les implications de nos résultats sur l'imprégnation.

Admettons qu'un polymère a un taux de cristallinité de 70 % et qu'il s'agisse de cristaux purs ; alors 30 % sont constitués de matière amorphe ( disposée entre des zones cristallines ). Si le liquide absorbé ne pénètre que dans ces zones amorphes, et que 12 % en volume est absorbé, le rapport liquide/polymère, dans les régions amorphes est voisin de 1/2. Les régions amorphes sont donc très gonflées et devant de telles proportions nous comprendrons que toutes sortes d'effets structuraux sont possibles.

L'effet mécanique du gonflement va, sans doute, produire des altérations importantes, surtout vis-à-vis des liens inter-cristallites. Des liens courts ne résisteraient pas à l'énorme pression osmotique du liquide et se casseraient tandis que des liens longs ou très longs seraient plus ou moins tendus.

L'hypothèse concernant l'impénétrabilité des cristallites a été très récemment vérifiée pour les températures d'imprégnation normales [ 84 ]. Ce n'est pas le cas si le liquide est présent pendant la cristallisation ( des molécules isolées ou des poches de liquide peuvent être incluses dans les cristallites ). Si donc la présence de l'imprégnant induit la cristallisation dans les phases amorphes [ 22 ], ce qui est fort probable vue l'importance de l'abaissement de  $T_g$  ( plastification ), les cristallites formés vont peut être contenir des inclusions liquides.

Finalement en raison du gonflement et de ses effets mécaniques, il est probable que les cristallites, orientés lors de l'étirage, vont essayer de se réorienter vers leur position d'avant étirage. Cet effet sera d'autant plus prononcé que le gonflement sera plus important.

Les considérations ci-dessus sont très générales et impliquent que des feuilles, initialement imprégnées ne peuvent pas être représentées par un modèle simple contenant des phases liquides et solides séparées. Il faudrait en effet tenir compte de l'existence des régions suivantes :

- 1) Cristallites purs.
- 2) Zones amorphes gonflées de liquide.
- 3) Régions amorphes sèches.
- 4) Inclusions de liquide pur.
- 5) Inclusions de liquide avec matière amorphe en suspension.
- 6) Nouveaux cristallites ( avec inclusions de liquide ).

## II - 5 DESORPTION

La désimprégnation effectuée sous vide se traduit par une perte de poids qui évolue en fonction du temps : la Figure 13 donne l'allure typique pour l'association P.P./B.N.C. ( les autres associations de liquides et polymères ont les mêmes allures ).

Nous sommes en droit de nous poser les questions suivantes :

- 1) La partie dissoute du polymère s'évapore-t-elle avec le liquide ?
- 2) Y-a-t-il une dissolution supplémentaire du polymère pendant l'évaporation ( effectuée à température relativement élevée ) ?

Pour y répondre, nous avons utilisé une autre méthode : l'extraction par le méthanol à 60°C ( voir Chapitre I ).

Nous avons d'abord vérifié que les polymères n'étaient pas dissous, même partiellement, par le méthanol bouillant ( 64°C ) après 100 heures, afin d'être sûr que la perte de poids était exclusivement due à la dissolution par l'imprégnant.

La perte de poids mesurée, après extraction par le méthanol est la même qu'après extraction sous vide, dans tous les cas : ceci nous donne donc une réponse affirmative à la première question et négative à la deuxième.

Les dynamiques de désimprégnation ne peuvent pas être suivies en employant l'extraction par le méthanol parce que celui-ci pénètre dans les feuilles, suivant les passages gonflés par l'imprégnant, et n'est extrait que par une évaporation sous vide soignée.

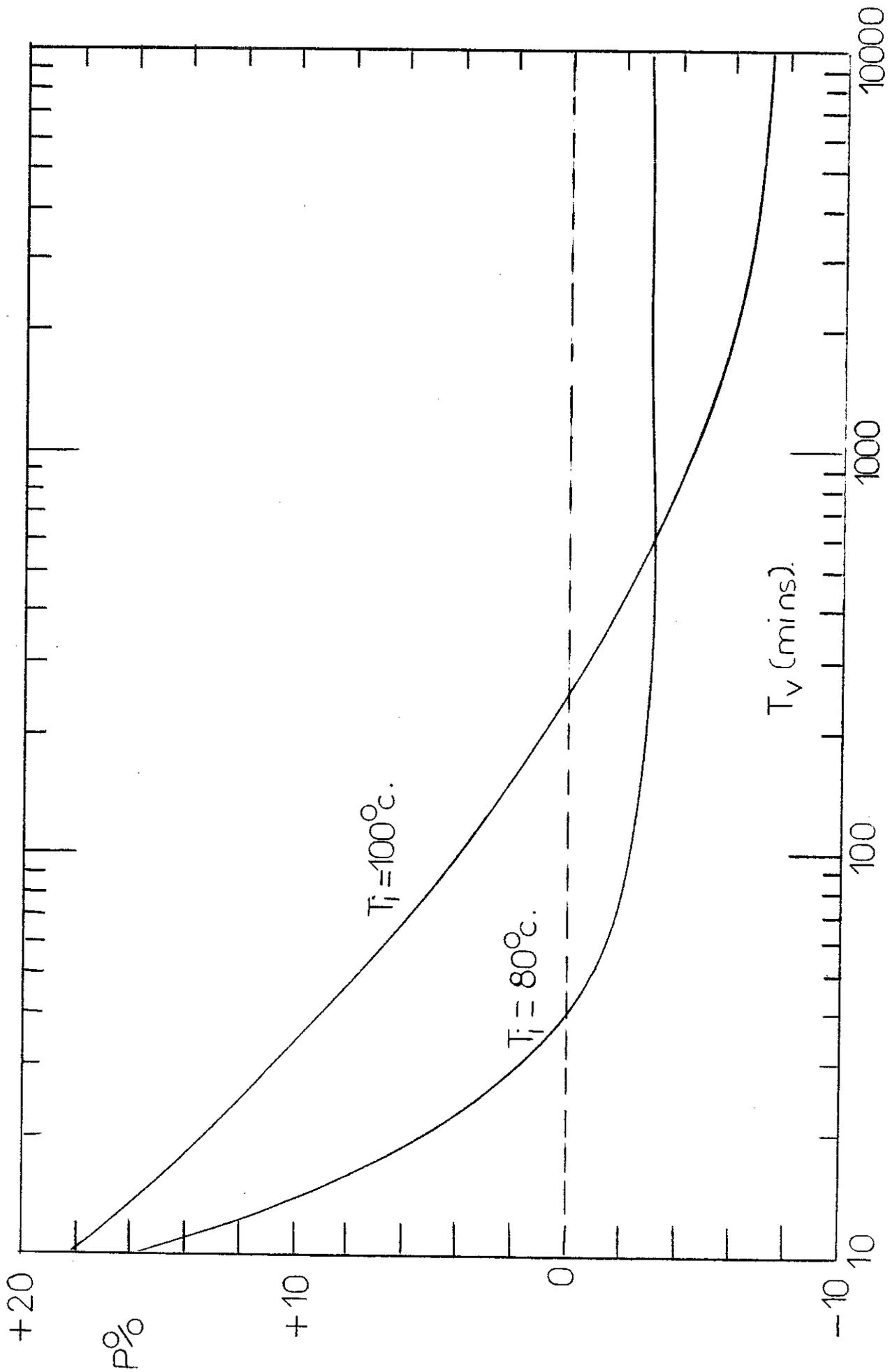


FIGURE 13 : Désimprégnation sous vide à 100°C. Pour des échantillons de P.P. ( 10 µm ) imprégnés de B.N.C. à 80°C et 100°C

A des températures d'imprégnation au-dessous de 80°C le poids de matière extraite correspond bien avec la fraction atactique des échantillons. Le spectre I.R. des parties extraites confirme cette observation.

La limite inférieure de détection des imprégnants contenus par les échantillons par I.R. est de l'ordre de 0,3 % en volume dans notre cas. Il est donc possible que des petites quantités de liquide restent piégées après l'extraction et ne soient pas détectées. Nous pouvons évidemment réduire la fraction du liquide restante en prolongeant le temps d'extraction, mais nous n'avons aucun test de l'efficacité dès que la limite inférieure de détection est dépassée.

Le Tableau IV rassemble nos résultats de l'imprégnation et de la désimprégnation. Au delà de 80°C, nous voyons que P. 1460 est le meilleur solvant pour nos échantillons. Par ailleurs, il apparaît que les feuilles de P.B. recristallisées perdent trois fois plus de matière que celles vierges. Ceci peut sembler étonnant, les échantillons recristallisés possédant, bien entendu, un plus petit pourcentage de matière amorphe, 30 % contre 60 %.

L'explication probable est la différence de structure entre les deux types d'échantillons ; l'arrangement aléatoire des cristallites ( feuilles vierges ) peut gêner l'extraction des parties dissoutes ; par contre, l'arrangement quasi bi-dimensionnel de lamelles dans les feuilles recristallisées pourrait favoriser l'extraction.

Si ceci est le cas, il semble probable que la matière extraite n'est qu'une fraction minime de la partie dissoute : la plus grande partie reste piégée dans les feuilles et reprécipitée après l'extraction du liquide.

Le Tableau V réunit les mesures de variation de l'épaisseur des échantillons, par rapport à leur épaisseur de départ. Le point le plus important est qu'après extraction du liquide, l'épaisseur des feuilles de P.P. étirés ne reprend pas sa valeur initiale.

Ainsi le liquide induit une déformation irréversible dans les feuilles. Nous nous attendions à une diminution de l'épaisseur après extraction, étant donné le volume de polymère extrait. Des obstacles sont donc apparus qui empêchent les cristallites de reprendre leur position d'avant imprégnation : c'est une preuve de l'apparition d'un ou de plusieurs des effets mentionnés tout au début de ce Chapitre.

Si une deuxième imprégnation est effectuée, sur les feuilles ayant subi un cycle d'imprégnation/extraction ( avec le même liquide ) les épaisseurs sont identiques à celles obtenues lors de la première imprégnation. En revanche, il ne faut que quelques minutes pour que la deuxième imprégnation soit complète au lieu de plusieurs heures.

Ceci est une indication, soit de l'existence des passages ou cavités facilement accessibles au liquide, soit de la destruction ou modification des liaisons inter-cristallites qui limitent normalement l'absorption du liquide.

Il est probable que des cavités, formées par l'extraction de matière, se referment après l'extraction du liquide à cause des tensions dans les liaisons entre cristallites. La quantité de liquide absorbé lors de la deuxième imprégnation n'est pas supérieure à celle de la première. Ceci semble une preuve de l'absence de cavités formées par l'extraction.

Nous pouvons supposer que, pendant la première imprégnation, la partie dissoute du polymère reste dans la feuille ; elle n'a pas le temps de diffuser vers le liquide entourant la feuille. C'est seulement pendant l'extraction du liquide que cette matière dissoute quitte la feuille. Nos mesures indiquent qu'après 50 heures d'imprégnation seulement 30 % de la fraction maximale extraite a diffusé hors de la feuille. Ceci donne une constante de diffusion très faible (  $D \approx 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/sec. ).

TABLEAU V : Variation de l'épaisseur des échantillons (  $\Delta d$  )

		APRES TRAITEMENT A L'AIR CHAUD ( $\Delta d$ )	$\Delta d$ APRES IMPREGNATION	$\Delta d$ APRES EXTRACTION
$t_i = 100^\circ\text{C}$	P.P. 5 $\mu$	+ 8,5 %	20 %	14 %
	P.P. 10 $\mu$	+ 6 %	16 %	8,4 %
	P.P. NON- ETIRE	0 %	4,5 %	0 %
$t_i = 75^\circ\text{C}$	* P.B. VIERGE	0 %	0 %	0 %
	* P.B. RECRIS- TALLISE	0 %	0 %	0 %

NOTE

$$t_i \approx 0,6 t_m$$

$t_m$  = température de fusion du polymère

$t_i$  = température de l'imprégnation

\* Ce sont les dimensions latérales qui augmentent.

Si nous extrayons au méthanol le liquide de la deuxième imprégnation la perte de poids et d'épaisseur est identique à celle de la première fois. Les cycles d'imprégnation/extraction suivants reproduisent exactement les variations observées pendant le deuxième cycle.

Nous pouvons penser qu'il existe, après un premier cycle d'imprégnation/extraction, des cavités qui sont simplement remplies par le liquide. En effet, le volume de liquide absorbé dépend fortement du liquide utilisé, comme le montre le Tableau VI. Notons aussi que le volume de liquide absorbé est généralement bien supérieur au volume extrait, pour le P.B. vierge et le P.P.

Pour l'eau, nous avons indiqué "zéro" absorption mais en fait les feuilles traitées absorbent 350 p.p.m. soit 7 fois ce qui est absorbé par les feuilles non-traitées. Si un mouillant est ajouté à l'eau, les feuilles traitées absorbent bien plus, soit 0,2 % ( 2000 p.p.m. ) : la mouillabilité joue donc un rôle capital.

Sur la Figure 14, nous avons tracé le volume de liquide absorbé ( par les feuilles recristallisées ) en fonction de  $1/(\delta_p - \delta_l)^2$  ou  $\delta_p$  et  $\delta_l$  sont les paramètres de solubilité du polymère et du liquide. L'accord obtenu avec la variation prédit par la théorie ( Annexe I ) est bon. Par contre, pour les feuilles de P.P. et P.B. vierges les valeurs obtenues pour l'eau sont beaucoup trop faibles par rapport aux autres liquides.

Ceci peut-être dû au mauvais pouvoir mouillant de l'eau.

Notons que nous avons vérifié par I.R. que les échantillons n'absorbent pas préférentiellement un des constituants du mélange Nitrobenzène/P. 1460.

TABLEAU VI : Volume de l'imprégnant absorbé par les feuilles pré-traitées au P. 1460 à 75°C

LIQUIDE		P.B. VIERGE	P.B. RECRISTALLISE	P.P. 25 $\mu$ BI - ETIRE
B.N.C.	$\delta \sim 19,5$ $\epsilon_r = 3,8$		13 %	10,4%
P. 1460	$\delta \sim 20$ $\epsilon_r = 5,9$	11,7 %	11,5 %	8,5 %
70 % P. 1460 30 % NITRO	$\epsilon_r = 15$	8,4 %	11 %	
50 % P. 1460 50 % NITRO	$\epsilon_r = 21$	7,7 %	10 %	8,35 %
30 % P. 1460 70 % NITRO	$\epsilon_r = 27$	5,8 %	8,6 %	
NITROBENZENE	$\delta = 21$ $\epsilon_r = 36$	3,9 %	7,3 %	7,7 %
METHANOL	$\delta = 29,5$ $\epsilon_r = 34$	$\sim 1$ %	5,6 %	$\sim 1$ %
BENZENE	$\delta = 18,6$ $\epsilon_r = 2,3$	DISSOLUTION COMPLETE		
EAU	$\delta = 48$ $\epsilon_r = 80$	$\sim 0$ %	$\sim 0,4$ %	$\sim 0$ %
CARBONATE DE PROPYLENE	$\delta = 27,2$ $\epsilon_r = 70$	$\sim 0,1$ %	2,8 %	1,2 %
ACETONE	$\delta = 20,3$	$\sim 1,4$ %	3,8 %	$\sim 1,6$ %
EAU + TEEPOL		0,2 %	1,1 %	0,2 %

Perte de poids initiale pour P.B. recrist. = 10 % volumique  
 Perte de poids initiale pour P.B. vierge = 3,5 % volumique

$$\delta_{P.P.} = \delta_{P.B.} = 16,7 \text{ J}^{1/2} \text{ C}_m^{-3/2}$$

\* Temps de réimprégnation = 90 min.

\* Température de réimprégnation = 75°C

Perte de poids initiale pour P.P. = 3%

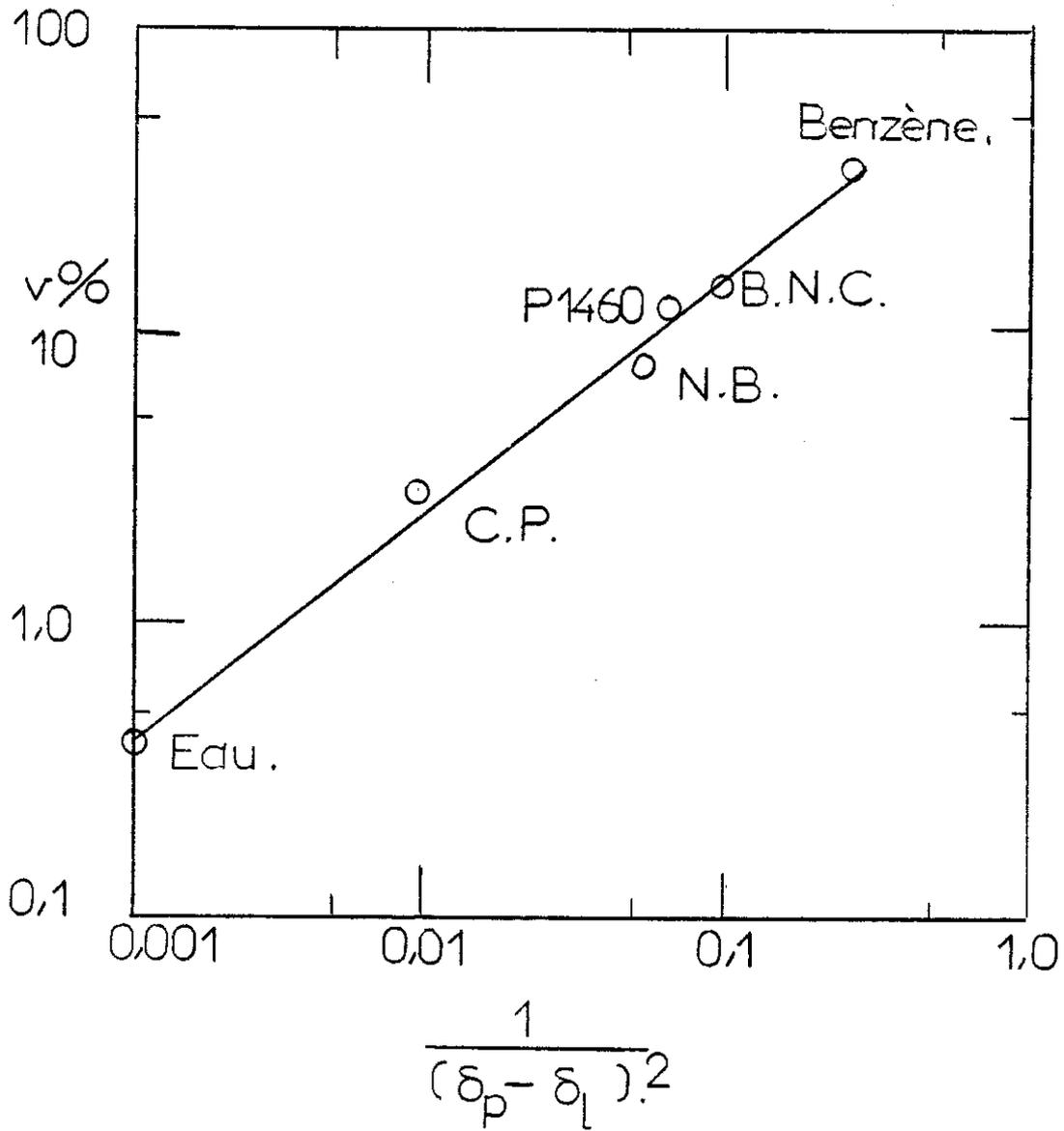
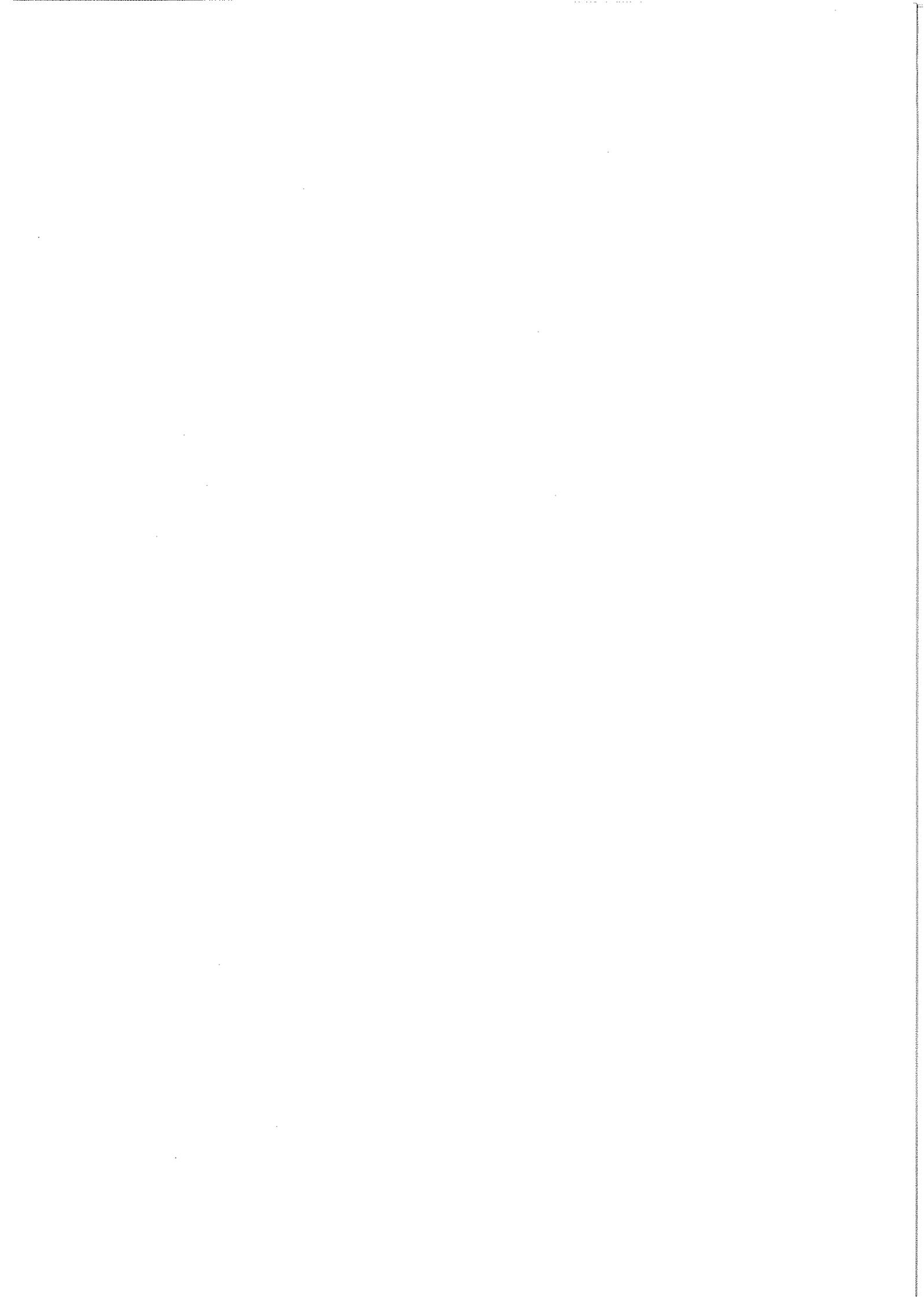


FIGURE 14 : Volume de liquide absorbé ( V % ) en fonction de l'inverse du carré des différences entre les paramètres de solubilité du polymère et de l'imprégnant (  $\delta_l - \delta_p$  ) à 80°C

REMARQUES

- 1) Les prises de poids lors de l'imprégnation des échantillons de P.B. vierge et recristallisé et de P.P. avec le P. 1460 + sel (  $\text{Bu}_4 \text{NP}_i$  ) sont indépendantes de la concentration de sel présente (  $10^{-6}$  Ml à  $10^{-2}$  Ml ).  
Pour le papier pour condensateurs au contraire la concentration de sel influe beaucoup sur le volume absorbé [ 43 ]. Ceci a été attribué à la sélectivité que présente la cellulose par suite de la fixation d'ions.
  
- 2) Après extraction les feuilles perdent leur transparence initiale ; cet effet est très marqué sur les feuilles de P.B. et sur celles de P.P. non-étirés.  
Nous avons pensé que ceci était dû à la production des micro-cavités dans les feuilles, après extraction des parties dissoutes, dont la taille est telle qu'il y a diffusion de la lumière. Cette hypothèse a été vérifiée en réimprégnant des feuilles à froid : elles redeviennent transparentes.
  
- 3) Les feuilles deviennent parfois très fragiles après extraction : certains échantillons de P.P. peuvent être réduits en poudre par de légers frottements entre les doigts.



## CHAPITRE III

### PERMEABILITE

### III - 1 PERMEABILITÉ AUX GAZ

Les mesures de la perméabilité aux gaz et aux liquides doivent nous fournir de nouveaux renseignements sur la structure des feuilles de polymères imprégnées.

Les perméabilités ont été mesurées avant et après imprégnation et aussi après extraction de l'imprégnant.

La Figure 15 montre l'appareil utilisé. Il est conçu pour avoir un volume de chambre minimal sur le côté basse pression de la feuille. Ce critère est exigé à cause des débits extrêmement faibles rencontrés avec les liquides (  $Q < 10 \text{ mm}^3/\text{heure}$  ).

Nous n'avons pas pu effectuer des expériences sur les feuilles de P.B. recristallisées car elles ne supportent pas de pressions supérieures à 1 bar à 30°C, surtout après traitement par des solvants. Dans ces conditions le débit est trop faible pour être mesuré par notre montage.

La Figure 16 montre les variations du débit en fonction de la pression différentielle. Pour le P.B. vierge, nous avons choisi d'opérer à 70°C afin d'obtenir des débits importants.

Nous remarquerons une évolution non-linéaire du débit avec la pression, et une hystéresis. Nous pensons que ces effets sont dûs aux déformations des feuilles, plaquées contre la grille inox qui les supportent ( la surface effective et l'épaisseur des échantillons varient ).

Nous pouvons, malgré la nature non-linéaire des courbes, estimer la perméabilité des feuilles ( P ) à basse pression. Nous avons aussi calculé la perméabilité pour le cas extrême correspondant à la région linéaire à haute pression ( la pente de la ligne  $R_2$  ).

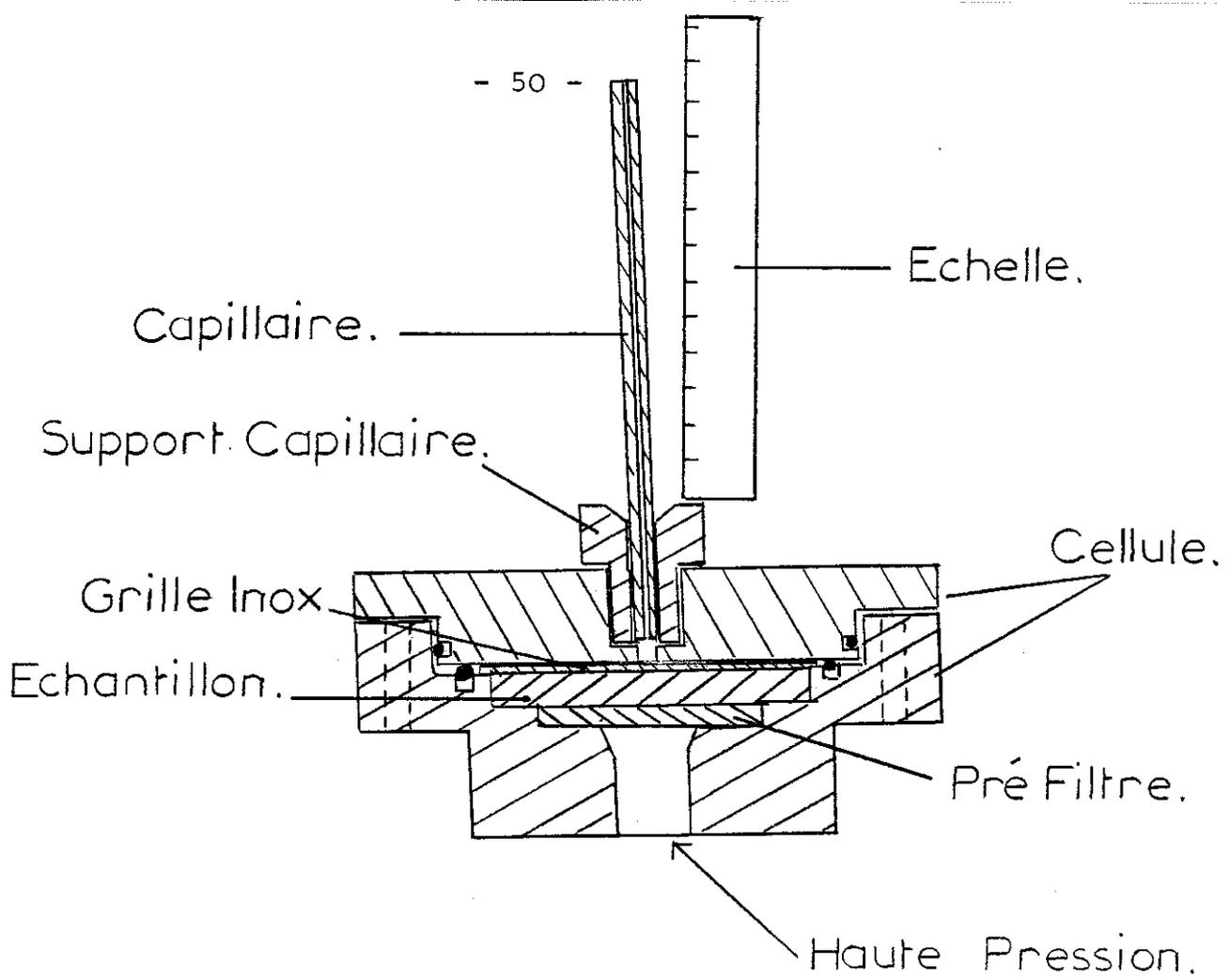


FIGURE 15 : Appareil de mesure de débit des gaz et liquides

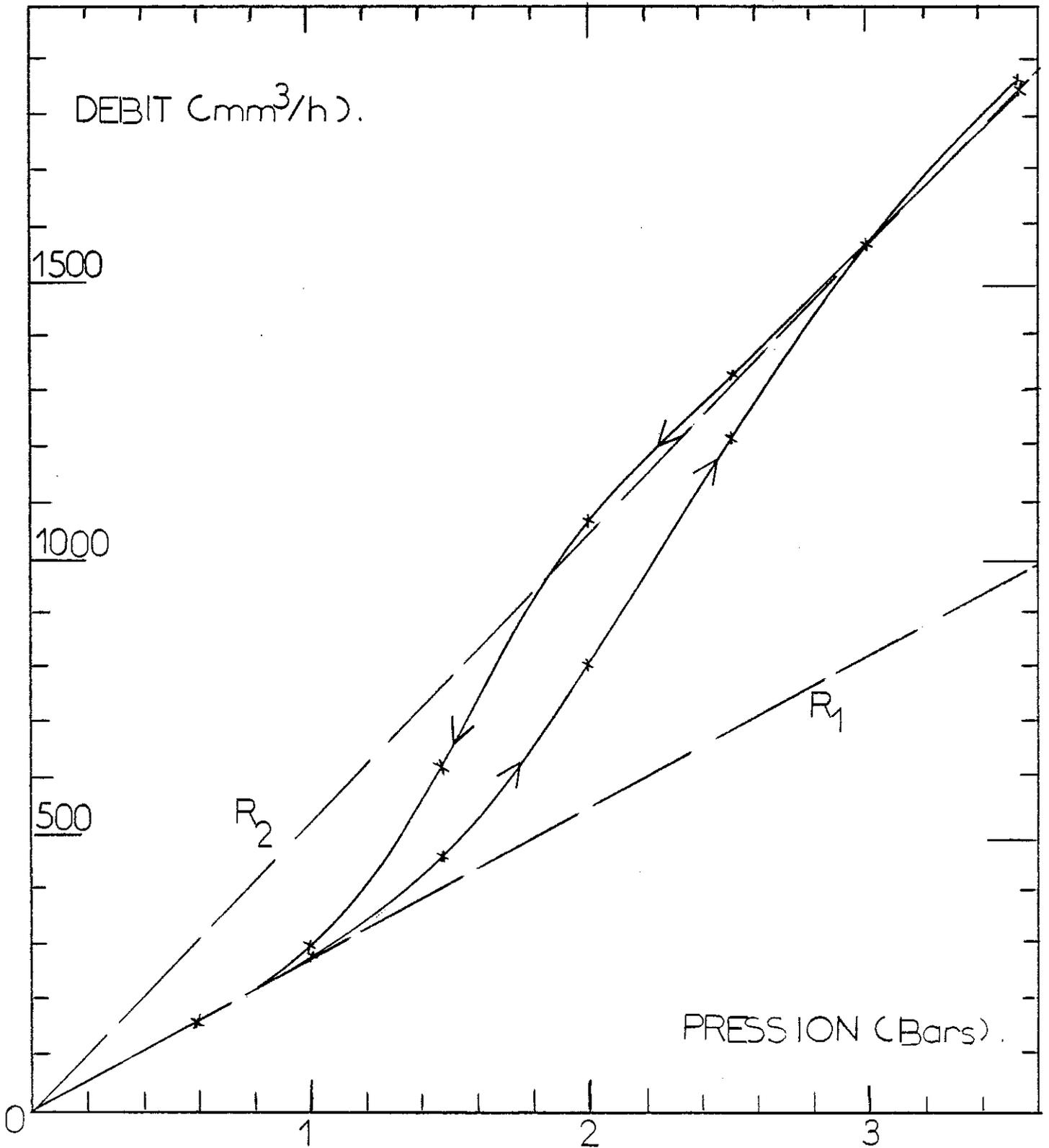


FIGURE 16 : Variation non-linéaire du débit d'azote pour le P.B. vierge à 70°C montrant l'effet d'hystérésis  
 $d = 50 \mu\text{m}$

Dans l'hypothèse d'un processus de diffusion, nous avons :

$$Q = P \Delta_p \left( \frac{A}{l} \right) \quad [ 47 ]$$

ou Q est le débit en ( cm<sup>3</sup>/seconde ) ; A est la surface de l'échantillon en ( cm<sup>2</sup> ) ;  $\Delta_p$  est la pression différentielle en ( cm H<sub>g</sub> ) ; l est l'épaisseur en ( cm ) est P est la perméabilité. Les unités de P sont donc :

$$\left( \frac{[ \text{cm}^3 ] [ \text{cm} ]}{[ \text{s} ] [ \text{cm}^2 ] [ \text{cm H}_g ]} \right)$$

Nos calculs montrent que P est comprise entre les valeurs 2,5 x 10<sup>-10</sup> et 5 x 10<sup>-10</sup> ( avec les unités mentionnées ).

Compte-tenu de la température employée ces valeurs sont en assez bon accord avec celles disponibles dans la littérature [ 46, 47 ] ( P ~ 5 x 10<sup>-10</sup> ).

La Figure 17 montre le débit d'azote en fonction de la température ( sous une différence de pression de 1 bar ), pour les feuilles de P.B. vierge. Nous observons que le débit est diminué en présence de l'imprégnant et est encore réduit après extraction de l'imprégnant et de la matière dissoute.

Ces observations nous indiquent que la dissolution et extraction d'une partie de la phase amorphe n'a pas pour effet de créer des pores.

La Figure 18 montre les mêmes résultats mais en forme de la perméabilité ( ramené à des conditions standard ) en fonction de (  $\frac{1}{T}$  ) où T est la température absolue.

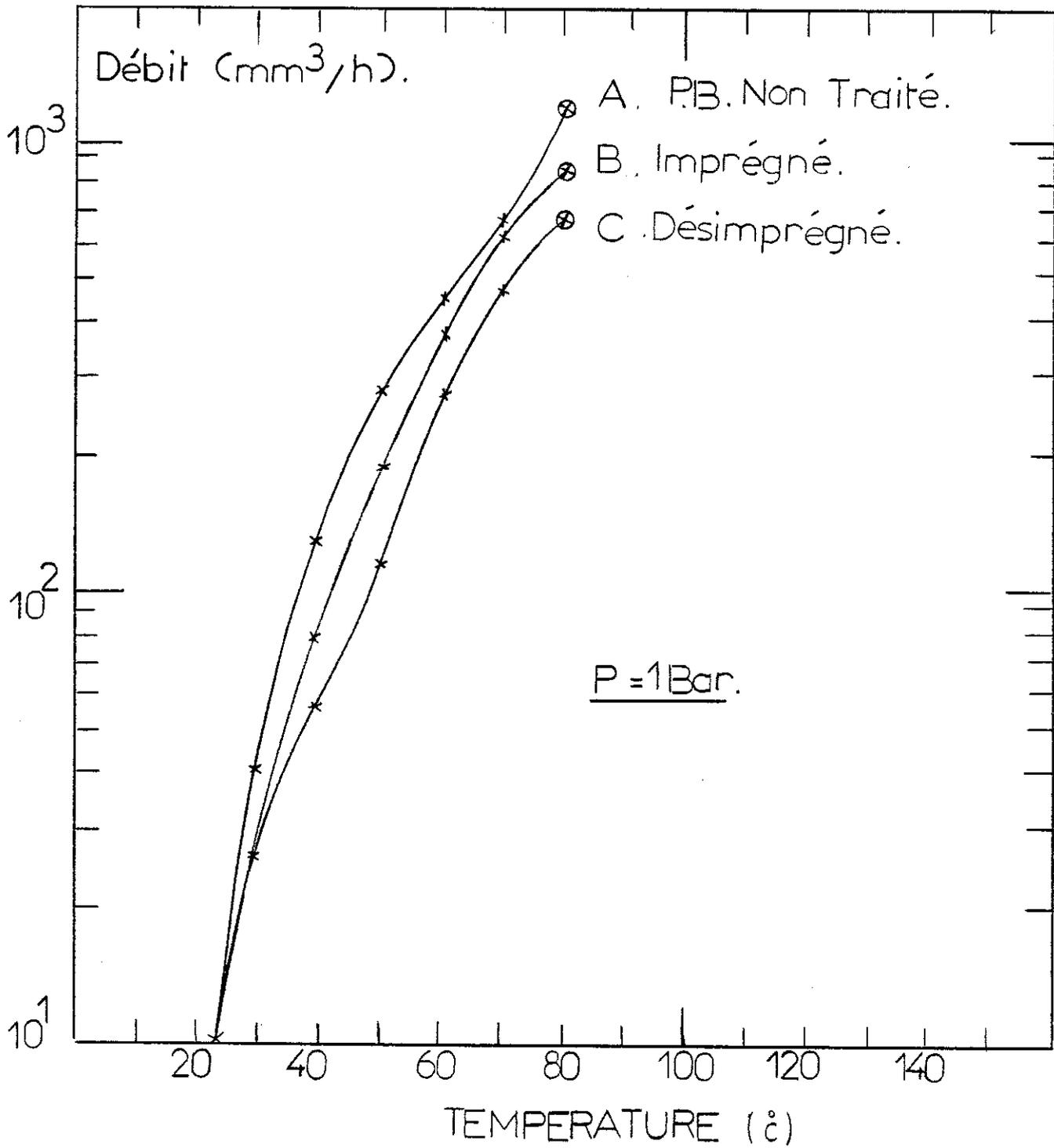


FIGURE 17 : Débit d'azote pour le P.B. vierge en fonction de la température  
 $d = 50 \mu\text{m}$

Perméabilité.(P):  $\frac{(\text{cm}^3)(\text{cm})}{(\text{cm}^2)(\text{s})(\text{cmHg})}$ .

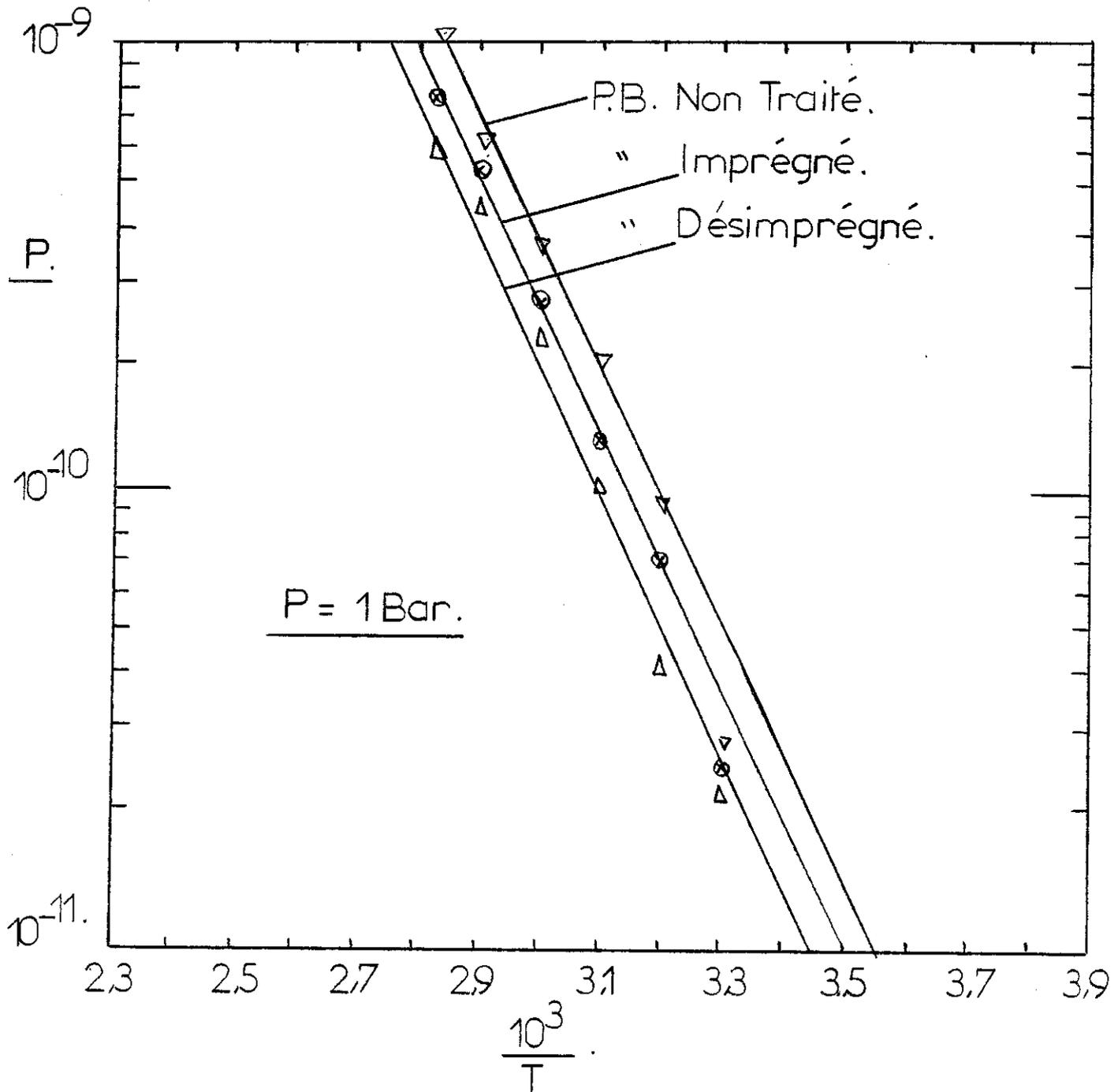


FIGURE 18 : Perméabilité des feuilles de P.B. vierges et traitées d'après la Figure 17

La perméabilité des polymères suit généralement la loi :  $P = P_0 \text{Exp} ( E_p/RT )$  ou  $P_0$  est une constante ;  $R$  est la constante des gaz parfaits (  $8,314 \text{ Joule Mole}^{-1} \text{ Deg.}^{-1}$  ) ;  $T$  est la température absolue et  $E_p$  est l'énergie d'activation. Nous pouvons donc calculer l'énergie d'activation à partir de la pente de la ligne  $\text{Log} ( P ) = f ( \frac{1}{T} )$  [ 45 - 46 - 47 ].

Nous obtenons une valeur de  $E_p \approx 55 \text{ Kj/Mole}$  (  $13 \text{ Kcal/Mole}$  ) ce qui est en très bon accord avec les valeurs disponibles dans la littérature [ 48 ] (  $55,7 \text{ Kj/Mole}$  ). L'erreur obtenue pour les basses températures semble être produite par une fuite de gaz. Vu les très faibles débits, il est extrêmement difficile de détecter de telles fuites.

### III - 2 PERMEABILITE AUX LIQUIDES ( B.N.C. ET P. 1460 )

Les mesures de débit des liquides nous ont donné des résultats très peu reproductibles d'un échantillon à un autre. Nous avons pu mettre en évidence des non-linéarités comme pour les gaz mais aucune règle générale n'a été trouvée.

Trois observations méritent d'être mentionnées :

- 1) Les débits sont extrêmement faibles (  $Q < 5 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/\text{h}$  ).
- 2) Le gonflement préalable des feuilles par les imprégnants, facilite le passage du liquide.
- 3) L'extraction de la matière amorphe et/ou la déformation induite, facilite le passage du liquide.

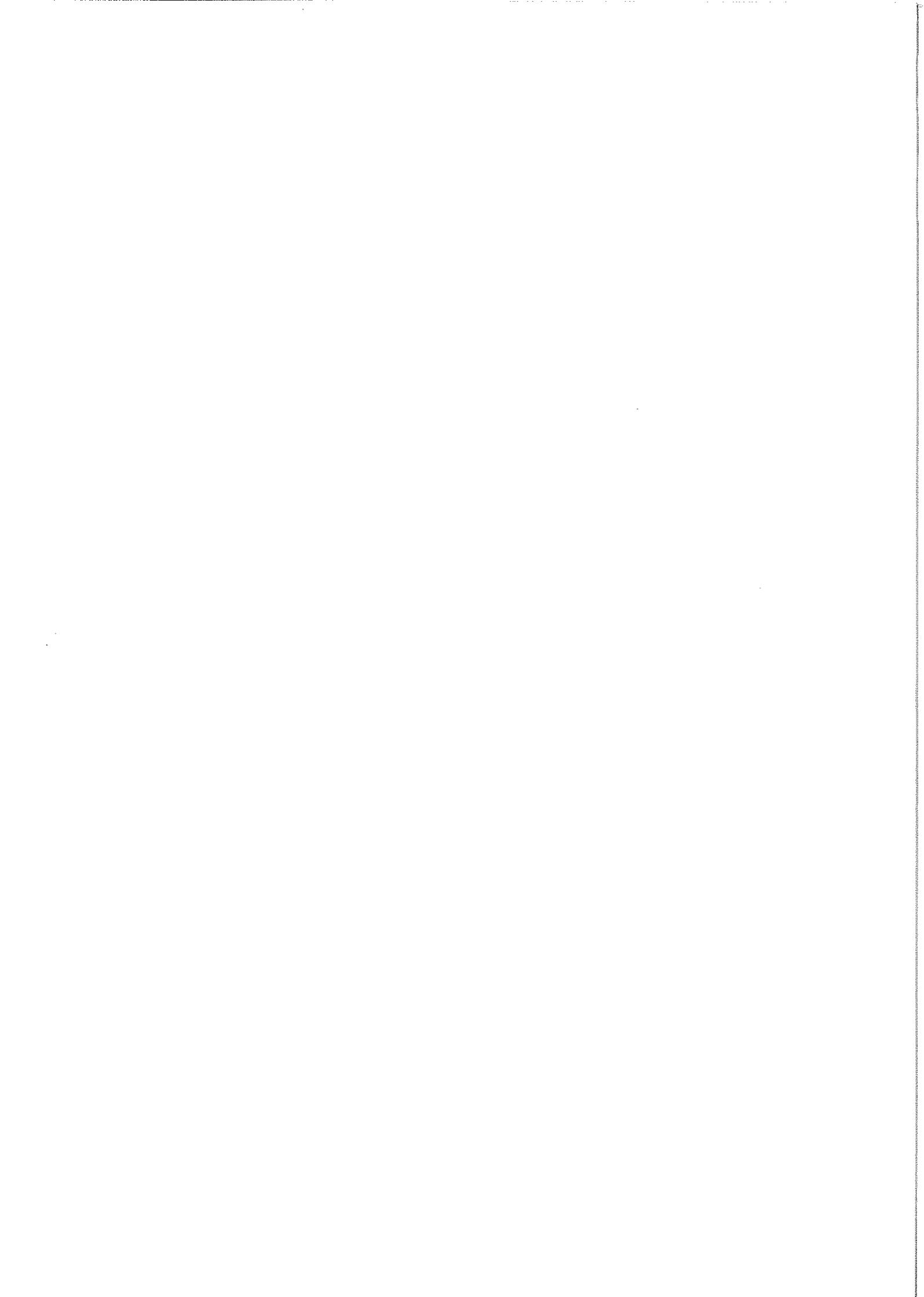
En conclusion, nous pouvons dire que nos mesures indiquent que le passage des gaz, à travers nos échantillons, se fait par un processus de diffusion. Ceci est vrai aussi bien pour les échantillons vierges que pour ceux ayant subi des cycles d'imprégnation/extraction.

Nos échantillons sont donc non-poreux et il est possible que la dissolution et l'extraction d'une partie de la phase amorphe donnent lieu à des micro-cavités. Les tensions dans les liens inter-cristallites entraînent probablement la fermeture d'un certain nombre de ces cavités.

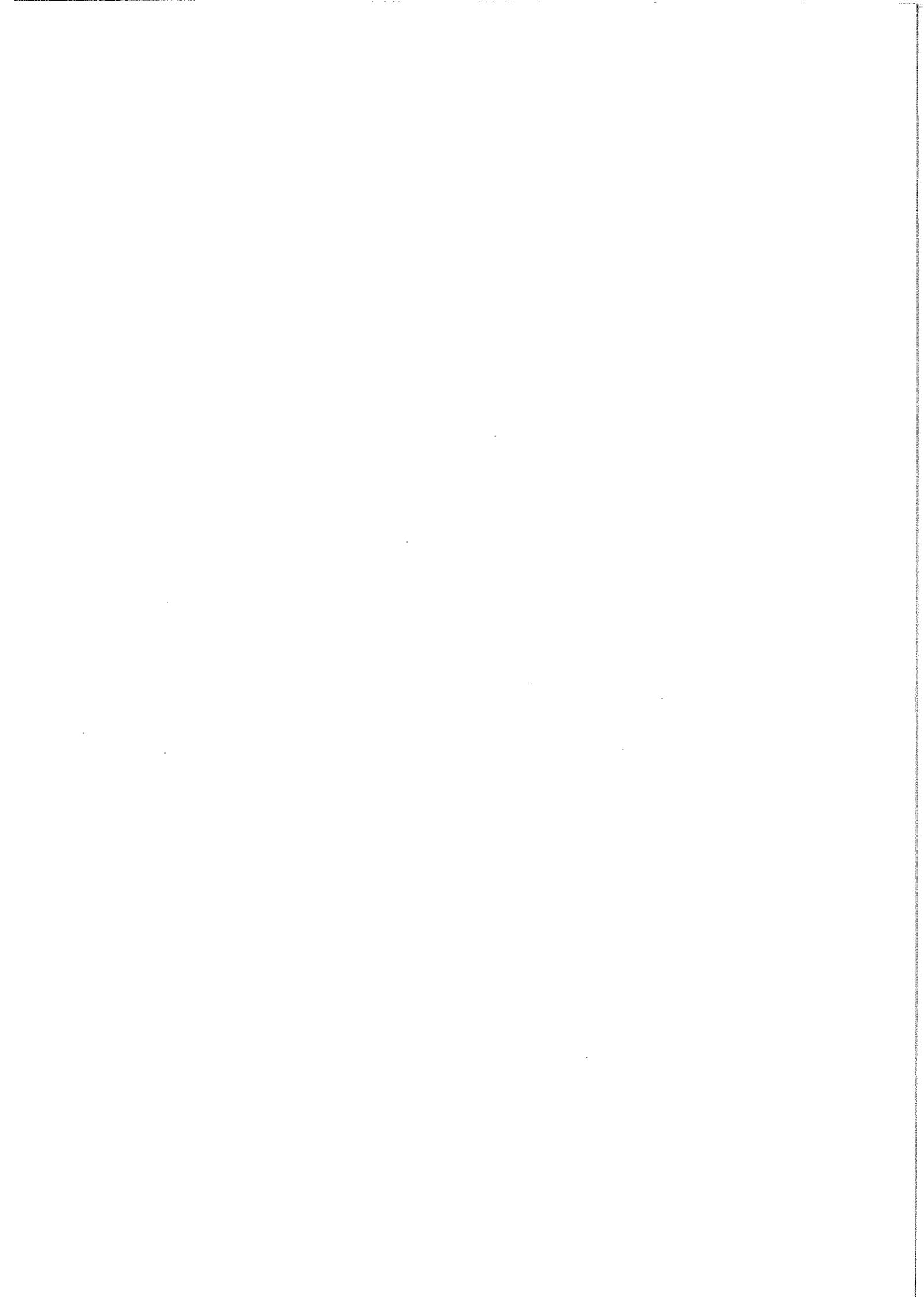
La diminution du débit après traitement par des solvants indique que les modifications structurelles sont induites par ceux-là.

#### REMARQUE

Le débit du P. 1460 et B.N.C. augmente avec la pression appliquée (  $0 < P < 5 \text{ bar}$  ).



CHAPITRE IV  
OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIE



Comme les structures macroscopiques de feuilles de P.P. et P.B. sont semblables, nous allons pouvoir utiliser les observations faites sur les deux matériaux pour étudier les effets de l'imprégnation.

#### IV - 1 POLYMERES NON-IMPREGNES

Ces échantillons, placés entre polariseurs croisés donnent la figure classique de la Photo 2. Des figures identiques sont obtenues pour le P.P., le P.B. et le P.E. sous forme de feuilles.

Après recristallisation lente, ( Chapitre I ), nous obtenons les images des Photos 3 et 4 ; la forme géométrique est le résultat des vitesses de croissances égales pour tous les sphérolites.

Dans la plupart des cas, l'observation optique des joints entre sphérolites ne donne que très peu d'informations supplémentaires, même en utilisant des grossissements de l'ordre de  $10^3$ . Ceci est dû soit à la perfection des joints, soit à des effets optiques provenant des déformations des feuilles dans ces régions. En effet, ces déformations ont été mises en évidence par nos observations employant la microscopie électronique à balayage. Les Photos 5 et 6 montrent les creux formés à la jonction de trois sphérolites à des grossissements de 2000 et 5000.

La Photo 7, prise en utilisant la microscopie optique ( contraste de phase ) montre les joints entre trois sphérolites et met bien en évidence la structure fibreuse des sphérolites après cristallisation.

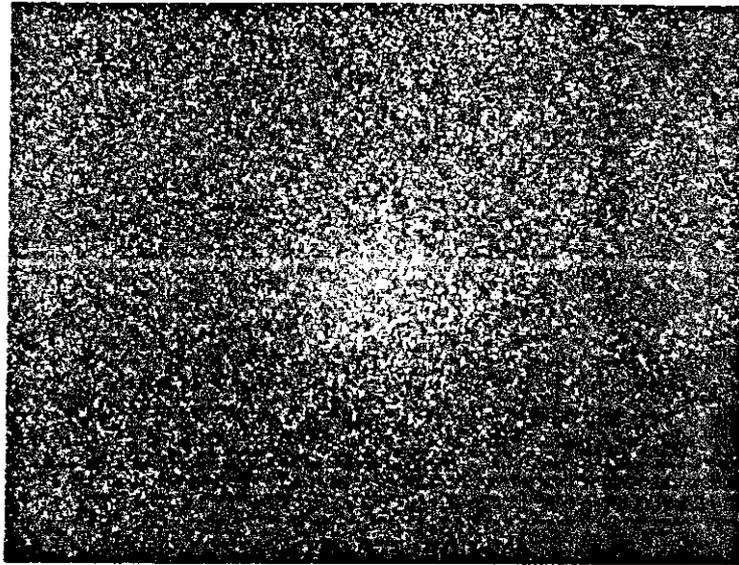


PHOTO 2 : Feuilles de départ de P.P. ou P.B. entre polariseurs croisés ( x 32 )

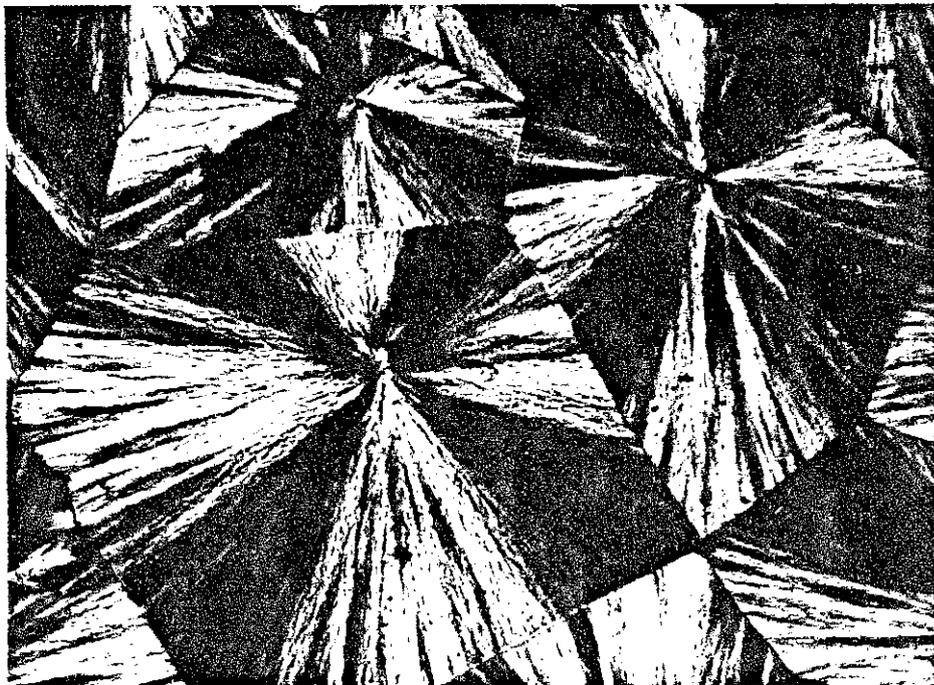


PHOTO 3 : Echantillon recristallisé montrant l'arrangement géométrique des sphérolites ( x 32 ) : polariseurs croisés

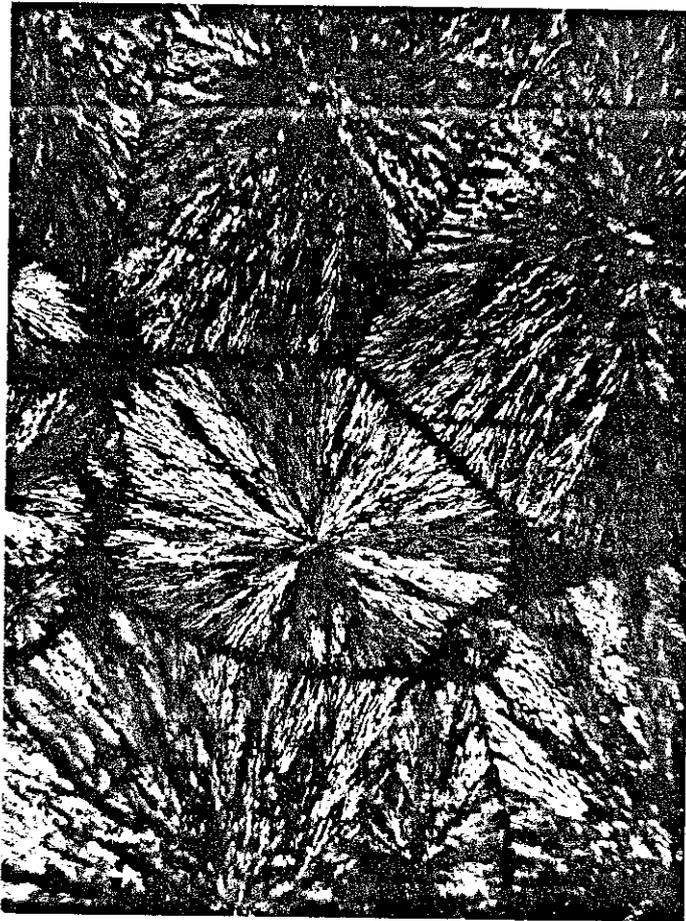


PHOTO 4 : cliché classique du P.B. recristallisé entre polariseurs croisés ( x 32 )

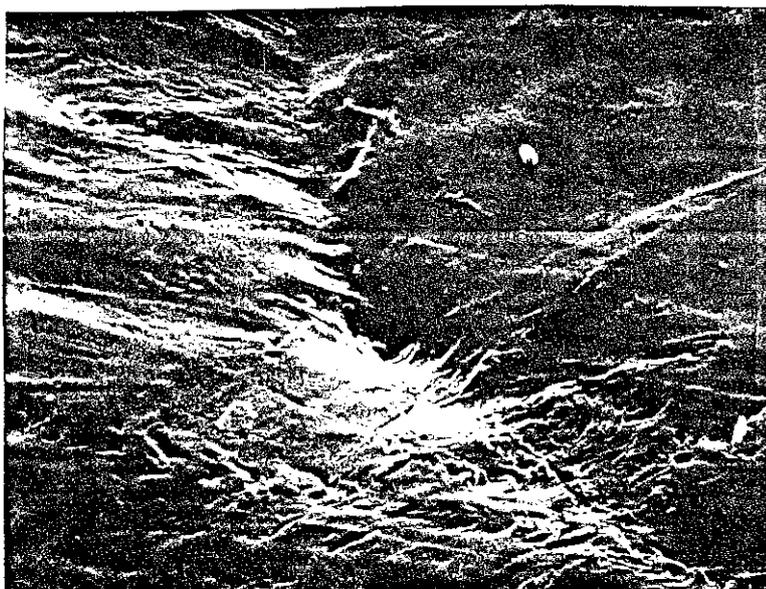


PHOTO 5 : Dépression formée à la jonction de trois sphérolites, pris en microscopie électronique ( x 2000 )

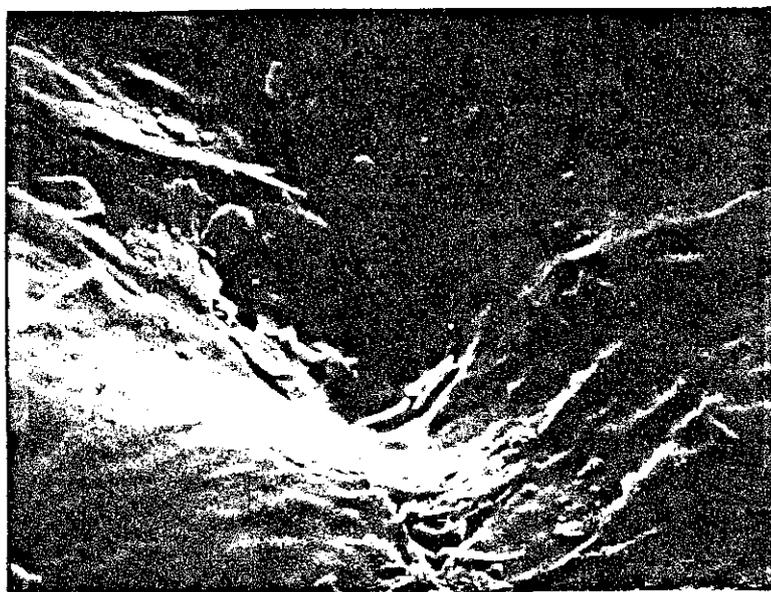


PHOTO 6 : Dépression formée à la jonction de trois sphérolites, pris en microscopie électronique ( x 5000 )

La Photo 8 montre un type de jonction, rarement obtenu, dans lequel il n'y a pas de contact parfait entre les sphérolites ; cette situation est probablement due à l'absorption de la matière par les sphérolites et à la contraction de ceux-là.

La structure des joints entre sphérolites a été étudiée, par une méthode dynamique, en modifiant les vitesses de croissance et les tailles finales des sphérolites. Ainsi, en stoppant la cristallisation juste avant le contact entre les sphérolites, nous obtenons des indications sur la structure finale des joints.

L'échantillon de la Photo 9 est le résultat d'une telle expérience et montre très bien la structure lamellaire des sphérolites et le branchement multiple des lamelles à partir des centres sphérolitiques.

Nous voyons aussi de nombreuses zones de matière qui n'ont pas encore cristallisé. Cette matière va cristalliser, lors du refroidissement rapide de l'échantillon, sous la forme de cristallites. Ces zones vont aussi contenir des fractions importantes de matière amorphe.

Ainsi la croissance terminée, nous voyons que les joints vont être constitués de branches cristallines très interlacées. Ils vont certainement contenir une fraction non-négligeable d'inclusions de matière amorphe et de matière d'un taux de cristallinité relativement bas.

Il est bien visible sur la Photo 9 que la propagation d'une branche lamellaire s'arrête complètement lorsqu'elle vient en contact avec un obstacle quelconque, comme une autre branche ( elle ne le contourne pas ). Dans ces régions, les chaînes isotactiques sont incluses dans deux ou plusieurs branches lamellaires. C'est ce qui rend les joints entre sphérolites mécaniquement résistants.

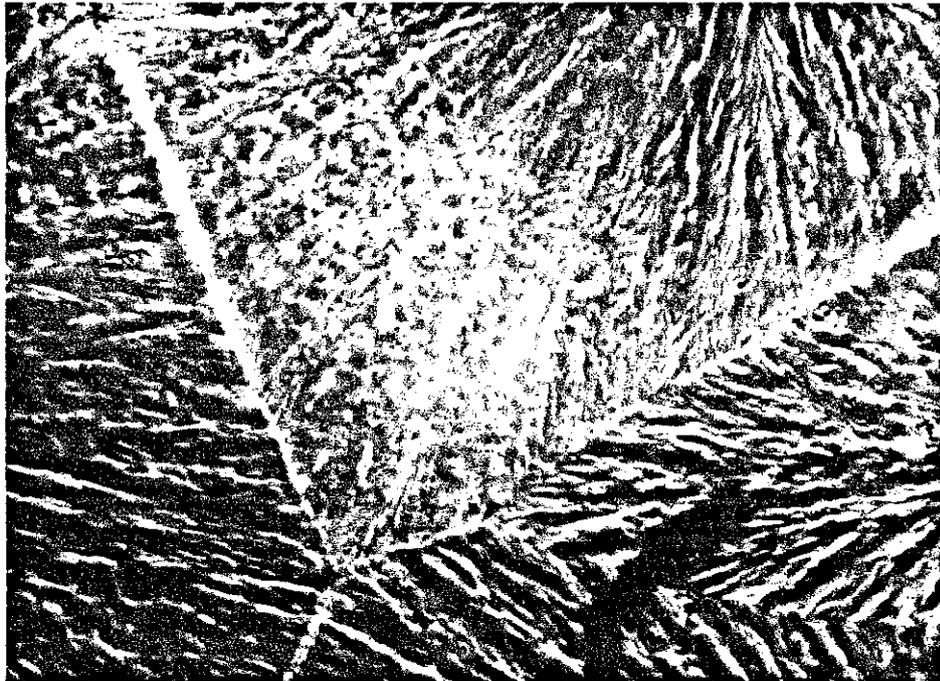


PHOTO 7 : Joint entre trois sphérolites montrant le détail  
fibreuse des sphérolites ( contraste de phase )  
( x 80 )



PHOTO 8 : Joint imparfait entre sphérolites ( x 64 )

Les observations par microscopie électronique à balayage mettent en évidence des surfaces lisses, pour tous les échantillons ; nous ne voyons pas le détail fibreux. Dans certaines régions, nous voyons des détails de surface mais ils ne correspondent pas à des détails observés en microscopie optique, Photo 10.

Ces observations nous amènent à la conclusion qu'il existe en surface, des couches de matière qui ne sont pas cristallisées comme dans la masse. Ce n'est pas de la matière amorphe ( elle ne se dissout pas dans nos solvants ) mais plutôt de la matière contenant des cristallites, formés pendant le refroidissement des échantillons. Ces couches pourraient avoir un effet prononcé sur le comportement de nos échantillons.



PHOTO 9 : Aspect de la structure des feuilles juste avant contact entre les sphérolites voisins ( x 32 )

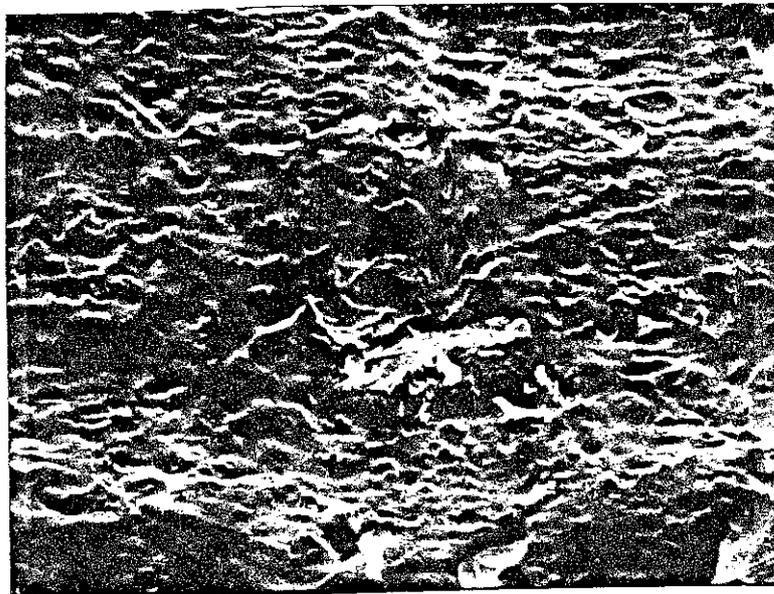


PHOTO 10 : Surface des échantillons recristallisés mise en évidence par microscopie électronique ( x 4000 )

#### IV - 2 EFFET DE L'IMPREGNATION

Rappelons que toutes les impuretés et matières de bas poids moléculaire se trouvent dans les régions entre cristallites et dans les joints entre sphérolites. Ces régions sont donc susceptibles d'être attaquées par les imprégnants employés.

La Photo 11 montre un échantillon de P.B. recristallisé ; nous remarquerons la netteté des joints entre sphérolites ainsi que la présence de nombreuses branches lamellaires.

Une fois que les feuilles sont imprégnées, les détails de surface et même les contours des sphérolites sont difficilement discernables, Photo 12.

Lorsque le liquide est extrait, nous obtenons la Photo 13.

Notons les faits suivants, observés après extraction :

- 1) Les feuilles deviennent opaques ( les feuilles vierges comme les feuilles recristallisées ).
- 2) L'aspect fibreux de surface disparaît partiellement.
- 3) Les joints entre sphérolites noircissent.
- 4) Des fissures centrales apparaissent ( elles noircissent si elles existent avant l'imprégnation ).
- 5) Des anneaux concentriques apparaissent autour du centre des sphérolites.

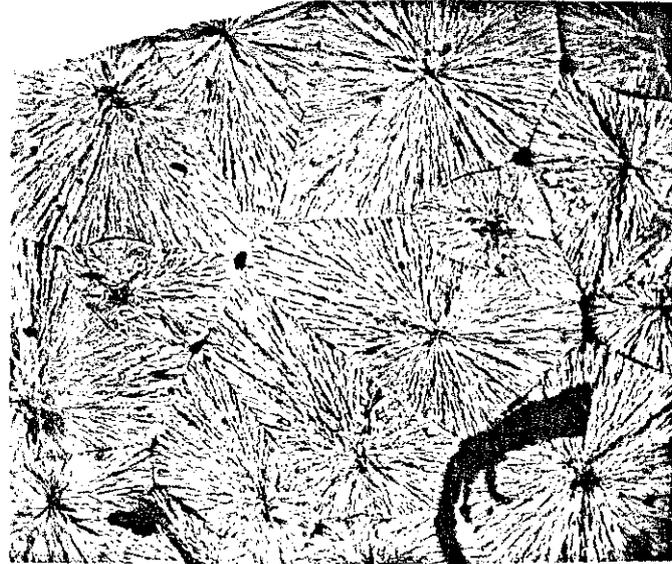


PHOTO 11 : P.B. recristallisé avant imprégnation ( x 32 )

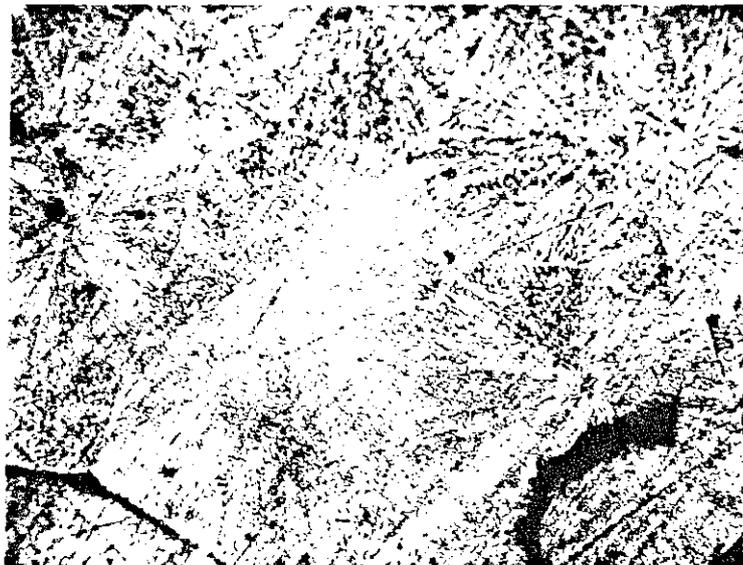


PHOTO 12 : P.B. recristallisé après imprégnation ( x 32 )

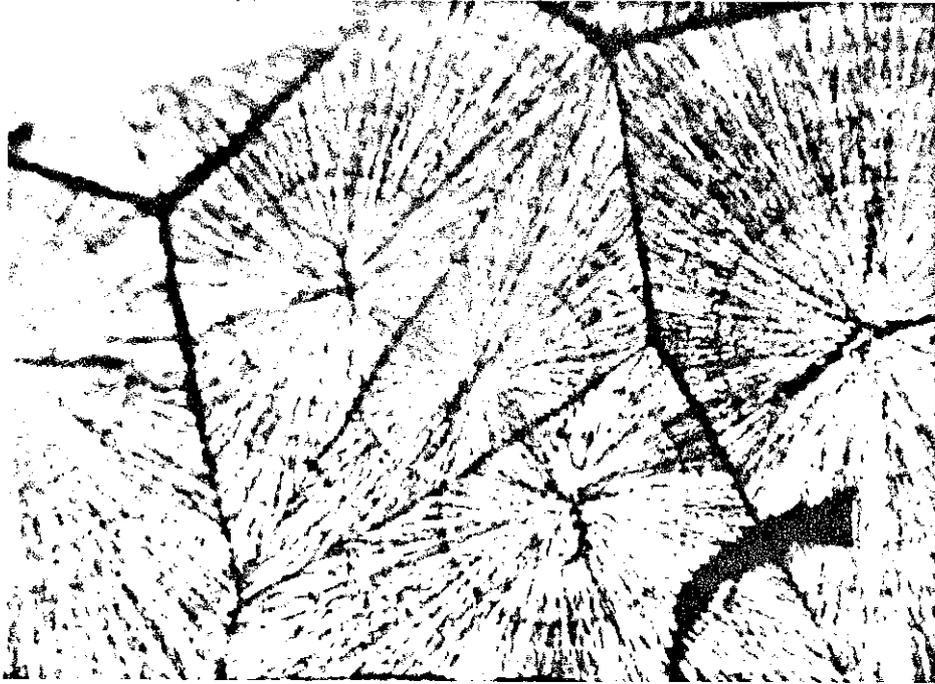


PHOTO 13 : P.B. recristallisé après désimprégnation ( x 50 )

Nous avons déjà discuté du premier point ( Chapitre II ). Il semble que l'opacité est due à de nombreuses micro-cavités formées par l'extraction des parties dissoutes par l'imprégnant ( elles diffusent la lumière ).

Nous pouvons ajouter les observations suivantes :

- A) L'opacité uniforme indique une attaque par les imprégnants sans préférence.
- B) L'observation microscopique de réimprégnation montre que plusieurs dizaines de minutes sont nécessaires avant que les feuilles reprennent leur transparence initiale. Ceci indique que les micro-cavités ne sont pas en surface mais dans la masse des échantillons.

La disparition des détails de surface semble être due, à la fois, à l'attaque des solvants et à une perte de netteté due à la diffusion de la lumière. En effet même l'observation microscopique par réflexion ne montre pas plus de détails de surface.

Le noircissement des joints entre sphérolites est probablement dû à l'attaque, par nos imprégnants, entraînant l'extraction d'une partie de la matière amorphe, ou même des petits cristallites, contenus dans ces régions. Ceci semble en accord avec les hypothèses tirées de la Photo 9.

Les observations microscopiques montrent que les joints entre sphérolites sont creux. Il est possible que ce noircissement soit dû à un effet de diffraction de la lumière par les micro-cavités ouvertes, sur les parois. Des études sur le P.E. [ 21 ], utilisant le xylène à 100°C comme solvant, montrent la présence de micro-cavités après traitement. Dans ces expériences, les micro-cavités sont seulement observées près des bords des sphérolites.

L'apparition des fissures centrales a été expliquée dans le Chapitre II et est due à la relaxation des contraintes, provenant de la transformation du P.B. Le noircissement de ces fissures s'explique de la même façon que le noircissement des joints entre sphérolites.

Le dernier point concerne l'apparition des anneaux. Ces anneaux sont-ils formés pendant la présence de l'imprégnant ou existaient-ils déjà étant rendus visibles par l'action de l'imprégnant ?

Ce ne sont pas des anneaux de NEWTON ; nous nous servons de la lumière blanche.

Lorsque les polymères sont cristallisés lentement, nous trouvons parfois, des systèmes d'anneaux concentriques très régulièrement espacés comme le montre la Photo 14. Ces anneaux sont formés par la rotation régulière autour de leurs axes optiques, des lamelles pendant leur croissance à partir des centres sphérolitiques [ 48, 49 ].

Les anneaux apparents après l'action du solvant semblent, à première vue, être irréguliers. L'examen détaillé de ces échantillons indique cependant la présence d'un ensemble d'anneaux régulièrement espacés ( la plupart d'entre eux est très peu visible ). Ceci implique que l'imprégnant agit en quelque sorte comme un révélateur. Certains anneaux sont rendus plus visibles que d'autres.

L'explication physique est probablement liée à l'abaissement de la température de transition vitreuse ( plastification ) par l'imprégnant. Dans le milieu plastifié les lamelles peuvent se réorienter, sous l'action des contraintes internes développées lors de la cristallisation.

La raison pour laquelle la rotation lamellaire est empêchée pendant la cristallisation dans ces cas n'est pas claire.

La plastification des échantillons recristallisés par échauffement à une température proche de la température de fusion produit parfois le même type d'effet, Photo 15.

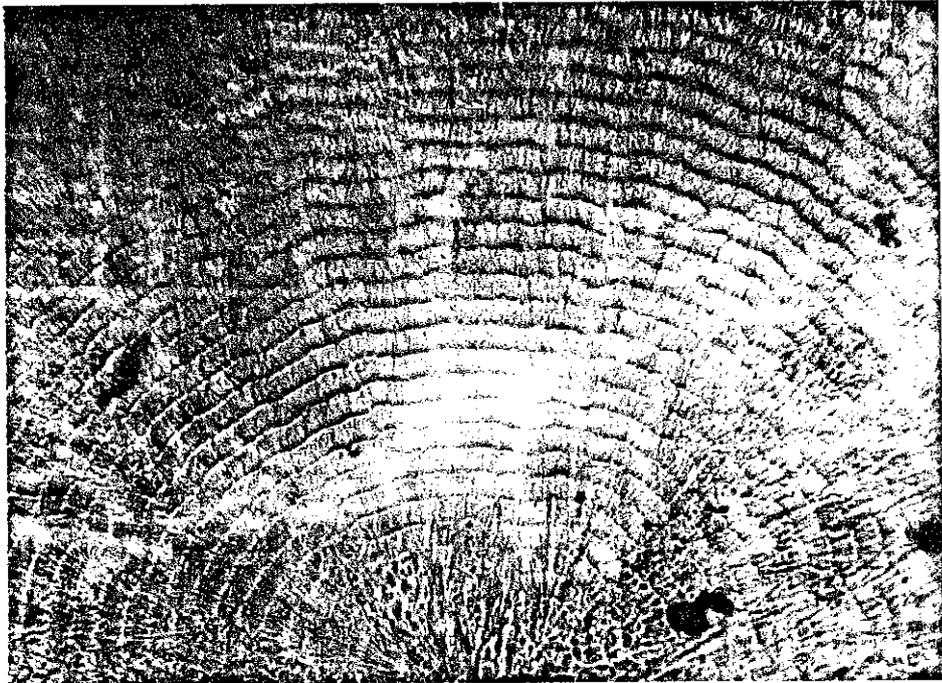


PHOTO 14 : Anneaux concentriques formés dans du P.B. après  
recristallisation très lente ( x 124 )

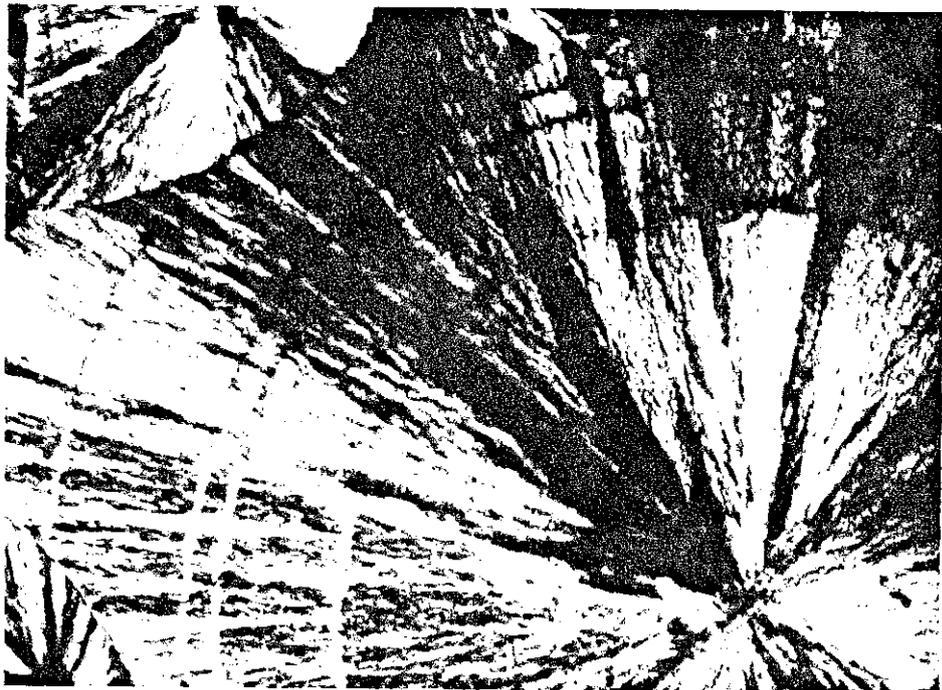


PHOTO 15 : Anneaux concentriques induits dans un échantillon  
recristallisé par fusion partielle ( x 32 )

#### IV - 3 CONCLUSION

De nos observations des feuilles de P.P. et de P.B. recristallisées traitées par les imprégnants, nous pouvons tirer trois conclusions importantes :

- 1) L'extraction de l'imprégnant met en évidence une production uniforme de micro-cavités pour le P.B.
- 2) Les joints entre sphérolites semblent préférentiellement attaqués.
- 3) Les micro-cavités formées ne sont pas en surface.

## CHAPITRE V

### OBSERVATIONS SOUS CONTRAINTES MECANIKUES



Afin d'obtenir des indications supplémentaires sur la structure de nos échantillons et sur les effets de l'imprégnation, nous avons entrepris des essais mécaniques.

Nos efforts ont porté surtout sur la fracture ou la fissuration des feuilles de P.B. vierges et recristallisées.

Il est connu que les régions entre sphérolites contiennent de fortes concentrations d'impuretés et de matière de bas poids moléculaire.

Ceci pourrait indiquer que ces régions sont mécaniquement faibles, surtout après traitement par les imprégnants ( extraction ). Nous avons donc procédé à l'étude, à l'aide d'un microscope, de la fracture des échantillons vierges et recristallisés. La méthode employée consiste à observer, au microscope, la propagation d'une fracture dans les échantillons et de déterminer la force nécessaire à l'avancement de la fracture dans les divers cas.

Les résultats principaux sont les suivants :

- 1) Les fractures ne suivent jamais les bords des sphérolites. Elles traversent soit diamétralement soit en exécutant des arcs de cercles autour du centre des sphérolites, Photos 16, 17.
- 2) L'imprégnation/extraction n'a pas un effet prononcé sur la résistance mécanique des feuilles.
- 3) Les échantillons recristallisés sont bien plus fragiles que ceux vierges ou ceux contenant de très petits sphérolites.
- 4) Les régions sous contrainte mécanique deviennent opaques ( échantillons secs ou imprégnés ). L'effet est beaucoup plus prononcé pour le P.B., Photos 18 et 19.

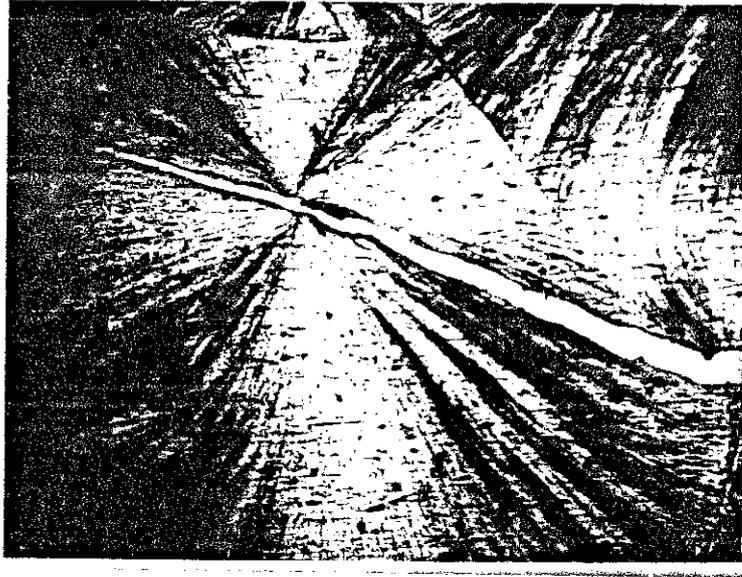


PHOTO 16 : Passage d'une fracture dans une feuille de P.B.  
recristallisé ( x 64 )

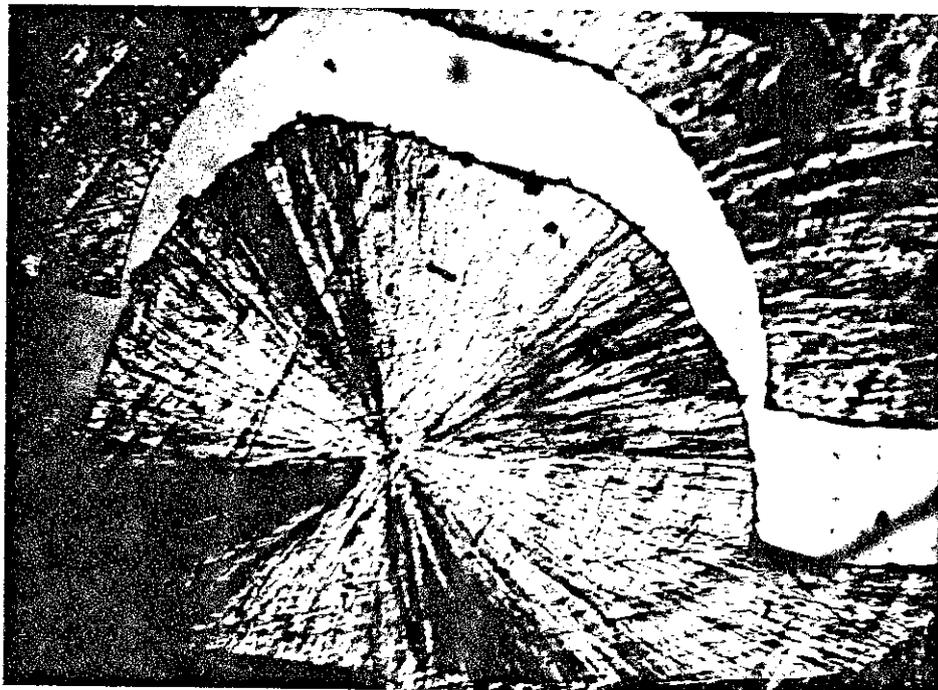


PHOTO 17 : Passage d'une fracture dans une feuille de P.B.  
recristallisé ( x 64 )



PHOTO 18 : Blanchiement du P.B. vierge sous contrainte  
mécannique ( x 20 )



PHOTO 19 : Blanchiement de P.B. recristallisé sous  
contrainte mécanique ( x 20 )

- 5) L'effet ( 4 ) est réversible ; les feuilles redeviennent transparentes quand la contrainte est ramenée à zéro.
- 6) Une goutte de liquide, déposée sur la surface des feuilles dans ces régions opaques, pénètre rapidement et les rend transparentes à nouveau.
- 7) Les alcools ( Ethanol, Methanol ) pénètrent beaucoup plus facilement que nos imprégnants habituels, ( l'eau plus teepol y pénètre aussi mais très lentement ).
- 8) La présence de liquide dans ces zones diminue la résistance mécanique des feuilles, ( l'effet est plus prononcé pour les échantillons recristallisés ).

Le premier point nous indique que les joints entre sphérolites sont au moins aussi résistants que les autres régions. Ceci implique qu'il existe de très nombreux liens entre les sphérolites, comme nous l'avons remarqué dans le Chapitre IV.

La raison pour laquelle les fractures exécutent souvent des demi-cercles, ou des arcs de cercles, autour des centres des sphérolites n'est pas encore très claire. Il semble néanmoins possible que celui-ci, et la formation d'anneaux concentriques ( Chapitre IV ) soient liés mais aucune indication supplémentaire n'a été obtenue à ce jour.

La deuxième observation nous permet de remarquer que les quelques pourcents de matière amorphe extraits ne changent pas, de façon notable, les propriétés mécaniques.

La troisième observation est due à la réduction de la fraction amorphe, facilement déformée, et à son remplacement par des lamelles rigides et cassantes, pendant la recristallisation.

Considérons maintenant les observations ( 4 ) à ( 8 ). Les effets étaient plus facilement observables si une entaille était préalablement pratiquée dans nos échantillons, ceci étant dû à la concentration de la contrainte obtenue.

Nous avons indiqué que l'effet d'opacité était réversible mais ce n'est pas strictement le cas. Pour faire apparaître l'effet, une certaine contrainte est nécessaire, dépendant de façon importante, du type d'échantillon employé. Après cette première application d'une contrainte, même la moindre contrainte appliquée rend opaque la zone préalablement affectée.

Il existe donc un effet d'induction pendant lequel les contraintes mécaniques modifient la structure. Il est probable que cette modification soit la déformation des liens entre cristallites ou lamelles.

Il est aussi notable que l'effet devient totalement irréversible si l'échantillon est laissé, sous contrainte, pendant plus de dix heures, c'est-à-dire que les feuilles restent opaques, même en l'absence de contrainte mécanique. Ceci indique donc une réorganisation structurelle lente ( réorientation des cristallites ou parties amorphes ).

Le fait que les régions sous contrainte apparaissent opaques ( ou blanches par réflexion ) indique la présence de cavités diffusant de la lumière. Cette observation peut être complétée par le fait que les liquides pénètrent très rapidement dans ces régions. Ceci nous indique que ces cavités débouchent à la surface des feuilles ( les observations sous microscope optique ne donnent pas d'indications supplémentaires ).

Nous pouvons proposer la formation de petites craquelures ( crazes ) pour expliquer cet effet. Le fait que ces craquelures se referment quand la contrainte est réduite pourrait être expliqué en terme de tensions dans les liens entre lamelles ou cristallites voisins, Figure 19.

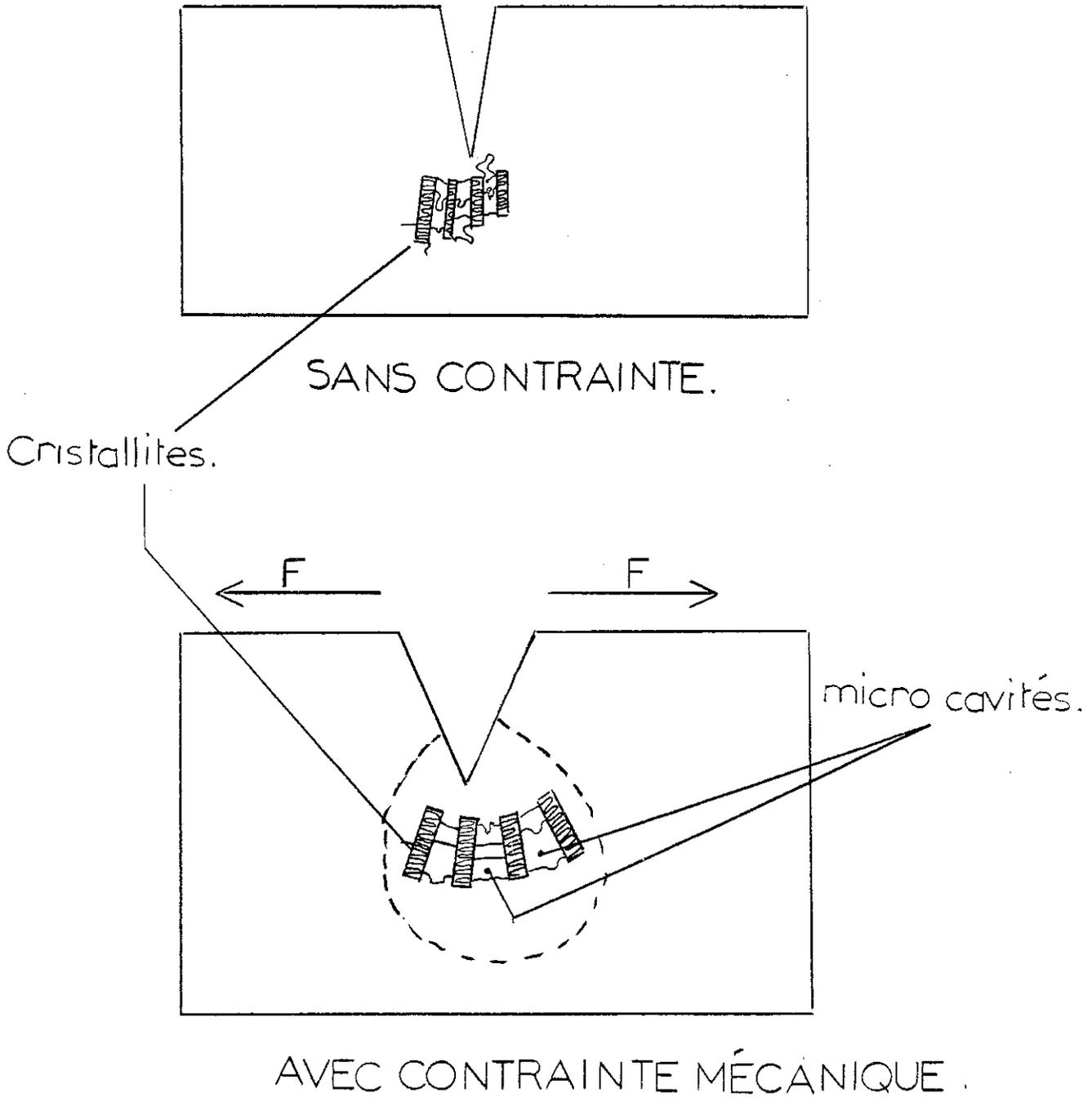


FIGURE 19 : Cause possible du blanchiment sous contrainte mécanique par formation de micro-cavités

Cette expérience peut être exécutée en employant des échantillons préalablement imprégnés d'environ 10 % en volume de B.N.C. ou P. 1460 : les effets sont identiques. Ici nous observons aussi que les échantillons restent opaques même après 500 heures sous contrainte. L'imprégnant contenu par les feuilles ne diffuse donc pas dans ces craquelures ( si c'était le cas les feuilles redeviendraient transparentes ). Il faut noter que, dans le cas où le volume total des cavités créées est très grand devant le volume d'imprégnant contenu par unité de volume, les feuilles restent opaques même si la diffusion de l'imprégnant avait lieu.

Comme certains liquides pénètrent beaucoup plus rapidement dans les zones opaques, nous avons fait des essais portant sur la mouillabilité. Nous avons montré que tandis que l'eau distillée ne pénètre pas ( à l'échelle de l'expérience ) l'eau contenant un agent mouillant pénètre assez facilement. Le pouvoir mouillant est donc d'une importance capitale.

Dans toutes les expériences, au fur et à mesure que le liquide contenu dans les "crazes" s'évapore, l'échantillon redevient opaque ( le liquide agit donc seulement comme remplisseur de vides et n'agit pas sur la structure ).

#### NOTE

Après l'évaporation de l'eau contenant un agent mouillant ( Teepol ) nous avons pu montrer par moyens I.R. que l'agent mouillant reste piégé dans les feuilles.

L'observation ( 8 ), ( la présence des liquides dans les zones opaques facilite l'avancement des fractures ( la résistance mécanique est réduite ) ) peut être expliquée par la plastification, Chapitre II.

Nos mesures montrent des abaissements de la rigidité mécanique de 30 % et 50 % quand le B.N.C. et le P. 1460 sont respectivement contenus dans les régions sous contrainte et contenant des craquelures ( crazes ).

Notons aussi que l'effet de plastification est beaucoup plus prononcé quand les feuilles recristallisées sont employées.

REMARQUE

La forme des fractures dans les feuilles de P.B. vierges et recristallisées est tout-à-fait différente comme le montre la Figure 21. Ceci est dû à la différence du taux de cristallinité et à la différence structurelle des feuilles recristallisées.

Enfin, nous nous sommes efforcés d'étudier la propagation des fractures dans nos échantillons, sous l'influence des champs électriques, avec et sans présence de liquides. Ceci a été fait en vue des problèmes de claquage dus aux arborescences dans les isolants polymériques [ 52 ].

La procédure était d'appliquer à une fissure sous contrainte mécanique, un champ électrique, soit alternatif soit continu, employant des configurations d'électrodes divers, comme par exemple la Figure 22. Le champ électrique maximal appliqué était de l'ordre de  $50 \text{ V}/\mu\text{m}$ . Nous n'avons pu mettre en évidence aucun effet induit par le champ électrique.

Une autre série d'expériences portait sur l'effet d'un champ électrique sur la croissance des sphérolites, utilisant les électrodes transparentes, planes et parallèles en verre conducteurs. Ces expériences ont été entreprises car GORDON [ 53 ] a récemment démontré théoriquement qu'un champ électrique élevé devrait provoquer un abaissement de  $T_g$  ( température de transition vitreuse ). La vitesse de croissance des sphérolites est une fonction sensible de  $T_g$ .

Aucun effet n'a été noté, mais nous étions limités à des champs de l'ordre de  $10 \text{ V}/\mu\text{m}$  ( la rigidité diélectrique des feuilles dans l'état fondu est réduite ).

#### REMARQUE

D'autres travaux sur le blanchiment du P.B. ont très récemment apparues dans la littérature [ 84 ].

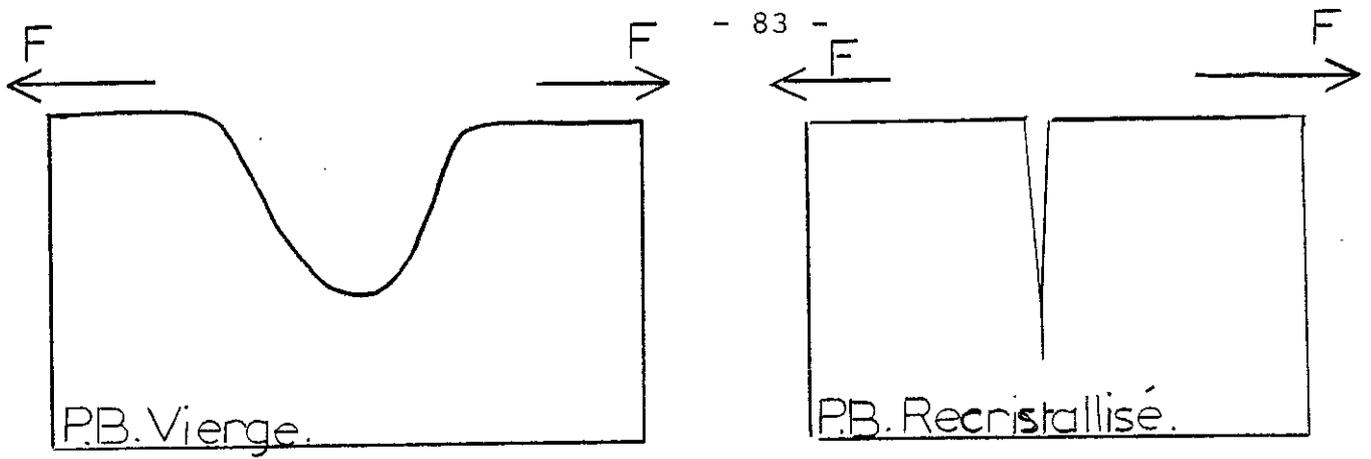


FIGURE 21 : Formes des fractures dans le P.B. vierge et recristallisé

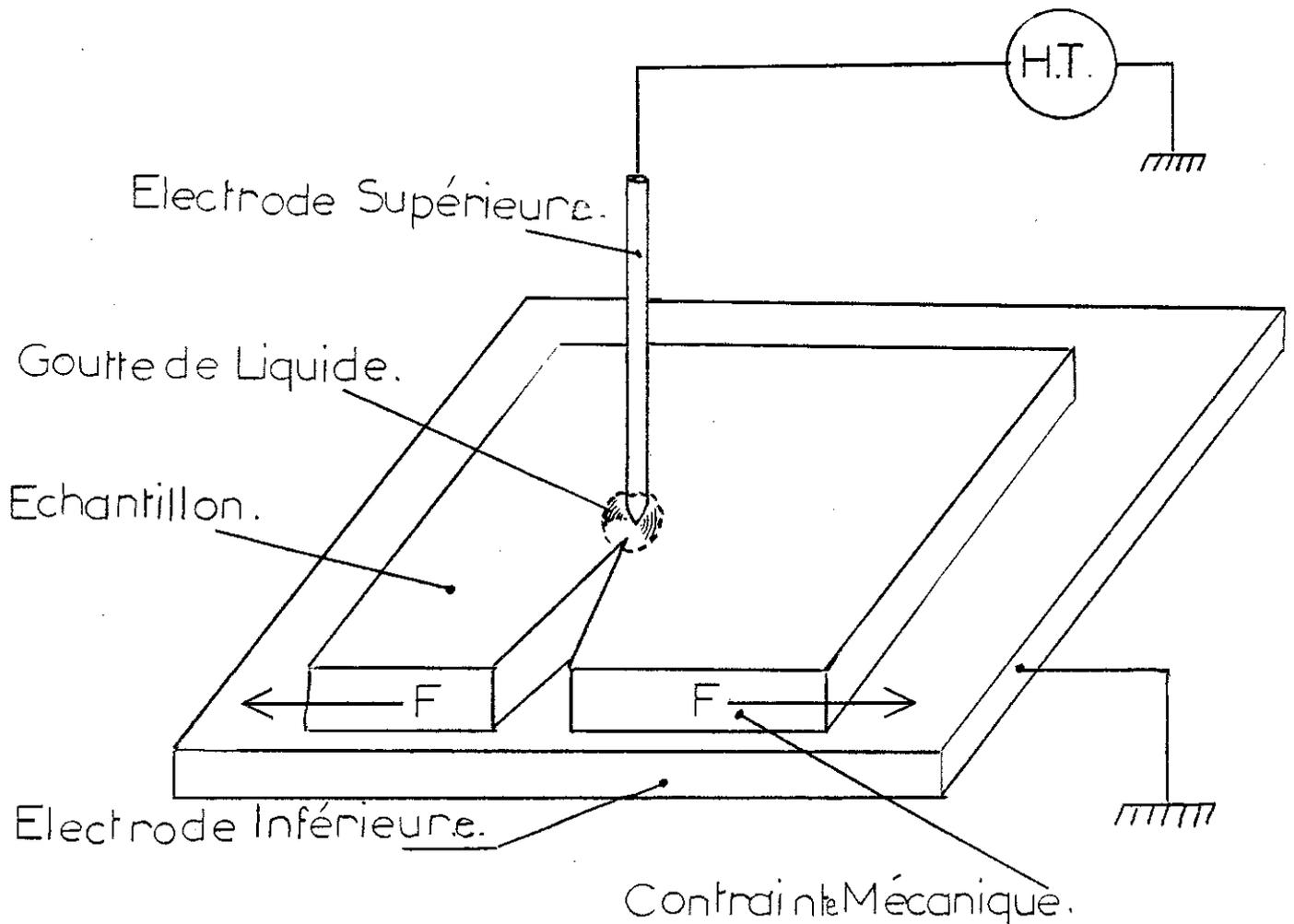
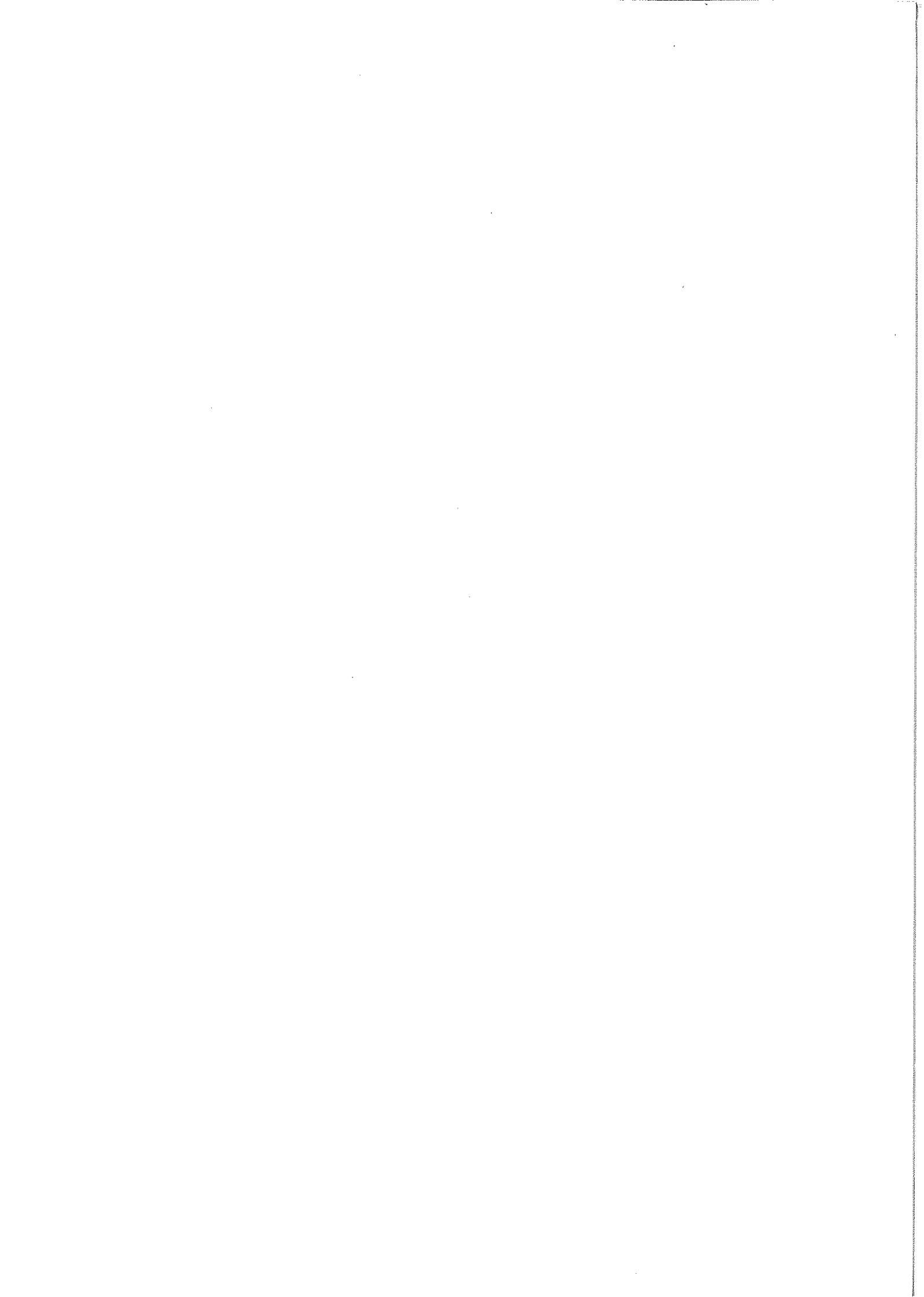


FIGURE 22 : Moyen d'application d'un champ électrique divergent à une feuille sous contrainte mécanique



## CHAPITRE VI

### ETUDE ELECTRIQUE

## VI - 1 INTRODUCTION

Dans ce Chapitre, nous allons étudier le comportement électrique des feuilles polymériques imprégnées, afin de compléter nos observations.

Nous allons, tout d'abord, étudier les spectres de perte des échantillons non-imprégnés en montrant notamment l'effet de la recristallisation du P.B.

Deuxièmement, nous allons étudier les effets de l'imprégnation sur les pertes et sur la constante diélectrique des échantillons, le P.B. et le P.P. étant considérés séparément.

Dans la section traitant le P.B., nous avons comparé les échantillons vierges et recristallisés, pour obtenir des indications concernant le rôle de la structure.

Dans la section concernant le P.P. l'influence de la température sur les pertes a été étudiée en détail.

Troisièmement, nous allons étudier l'absorption d'ions contenus dans le nitrobenzène, par les échantillons de P.B. vierges et recristallisés. Nous allons voir que les différences structurelles ont une influence très nette.

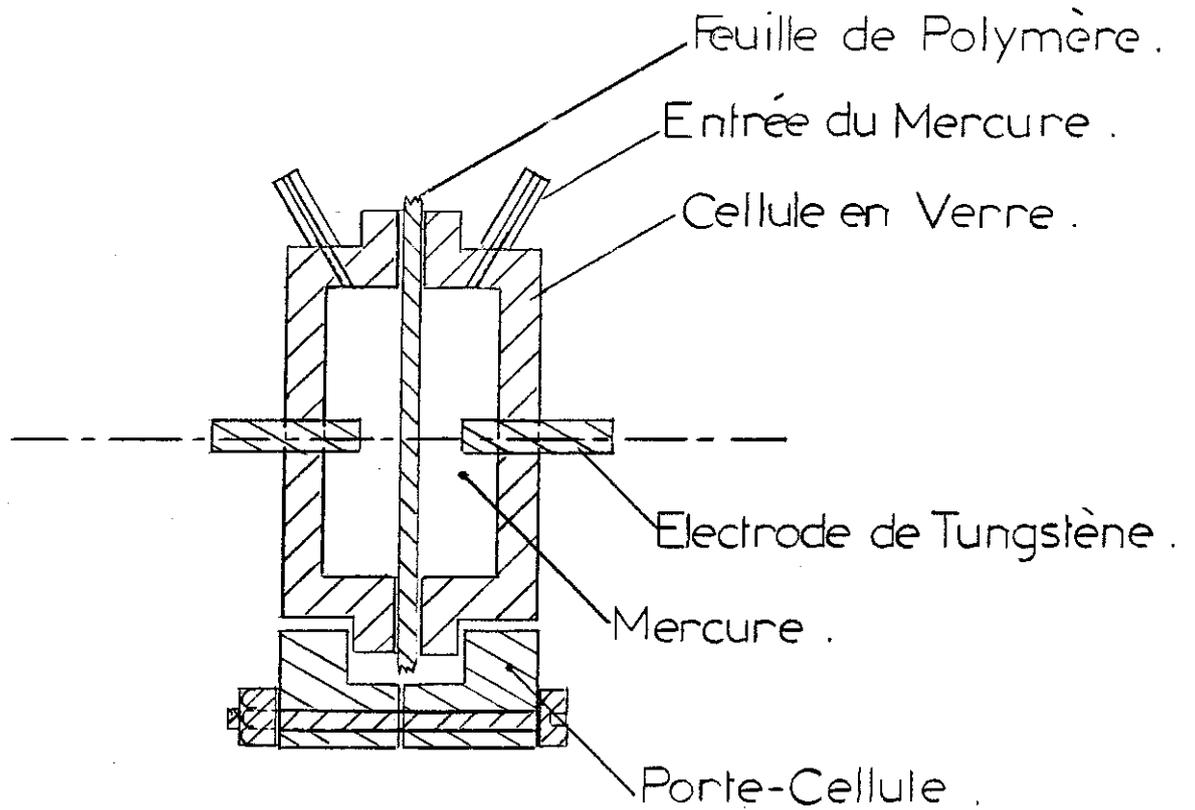
Nous allons terminer ce Chapitre en discutant d'un modèle simplifié rendant compte des propriétés essentielles des feuilles de polymères imprégnées.

## VI - 2 CELLULE ET APPAREILS DE MESURES

Toutes nos mesures ont été effectuées en utilisant des cellules à électrodes de mercure ( Figure 23 ), parce que le mercure épouse bien les formes des échantillons ( pas d'interstices d'air ). D'autre part, la pression exercée sur les feuilles est alors faible et les échantillons recristallisés, qui sont fragiles, ne sont pas endommagés.

Pour les mesures électriques, nous avons employé, pour les basses tensions :

- 1) Un pont GENERAL RADIO 1615 pour les fréquences de 100 Hz à 100 kHz.
- 2) Un pont GENERAL RADIO 1621 pour les fréquences de 10 Hz à 100 Hz.
- 3) Un montage particulier pour les fréquences de  $10^{-3}$  Hz à 5 Hz, voir la Figure 24.



Surface des Electrodes  $S = 8 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ,

FIGURE 23 : CELLULE DE MESURE

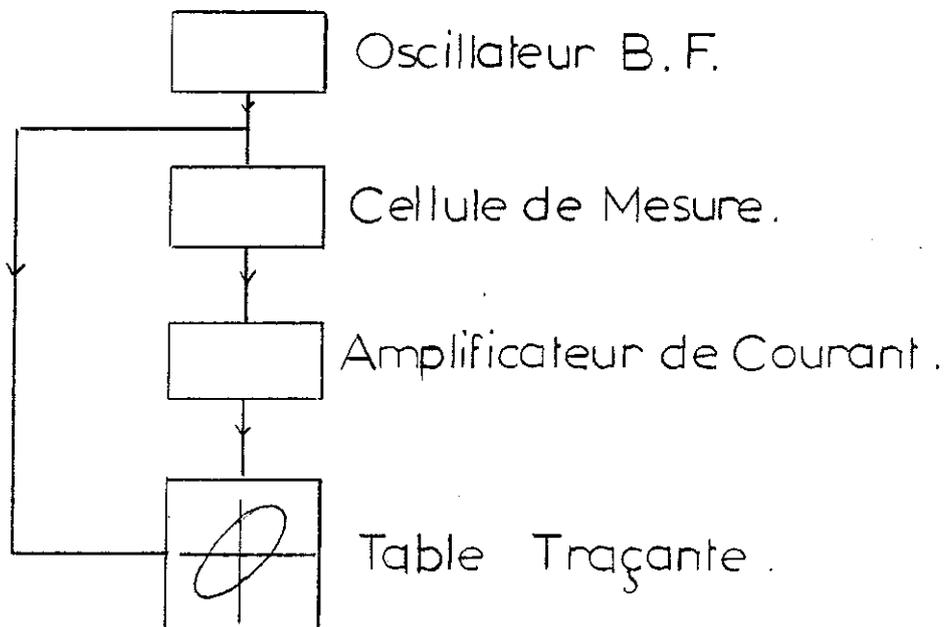


FIGURE 24 : MONTAGE 'BASSES FREQUENCES'

## VI - 3 ECHANTILLONS NON - IMPREGNES

La Figure 25 montre les variations de la tangente de l'angle de perte (  $\text{tg}\delta$  ) pour les échantillons de P.P. et P.B. non-impregnés. La constante diélectrique de ces échantillons est très sensiblement constante dans la gamme de fréquences étudiée.

Il a été démontré, pour le Polyéthylène ( P.E. ) [ 54 - 55 ], le Poly-Tetrafluoréthylène ( P.T.F.E. ) [ 56 ] et le Polyisobutylène ( P.I.B. ) [ 56 ] et il est généralement admis pour le P.P. et P.B. [ 57 ] que les pics d'absorption obtenus sur les spectres de  $\text{tg}\delta$ , dans le cas de ces polymères non-polaires, sont dus à des phénomènes se produisant dans la phase amorphe.

Ces absorptions sont essentiellement dues à l'oscillation des groupes carbonyles, produits par l'oxydation des extrêmités de chaînes pendant la fabrication, et au mouvement des segments de chaîne contenant des impuretés polaires.

En effet, nous avons pu montrer que l'amplitude de ces pics, dans le P.B., diminue de 5 à 10 %, après la dissolution et l'extraction de 5 % de la matière amorphe. Par ailleurs, la Figure 26 montre que l'amplitude du pic d'absorption diminue, lorsque le taux de cristallinité (  $x$  ) augmente. ( Dans ce cas, la recristallisation fait passer  $x$  de 45 % à 70 % ). La valeur maximale de  $\text{tg}\delta$  diminue d'environ 30 % pour une réduction de 30 % de la fraction amorphe.

Une explication possible proposée pour cette réduction d'amplitude [ 56 ] est que, pendant une recristallisation très lente, les groupes polaires sont incorporés dans les cristallites où ils sont rendus quasiment immobiles.

Nos observations sont en accord avec le fait généralement admis que l'absorption observée pour le P.B. est liée à la phase amorphe.

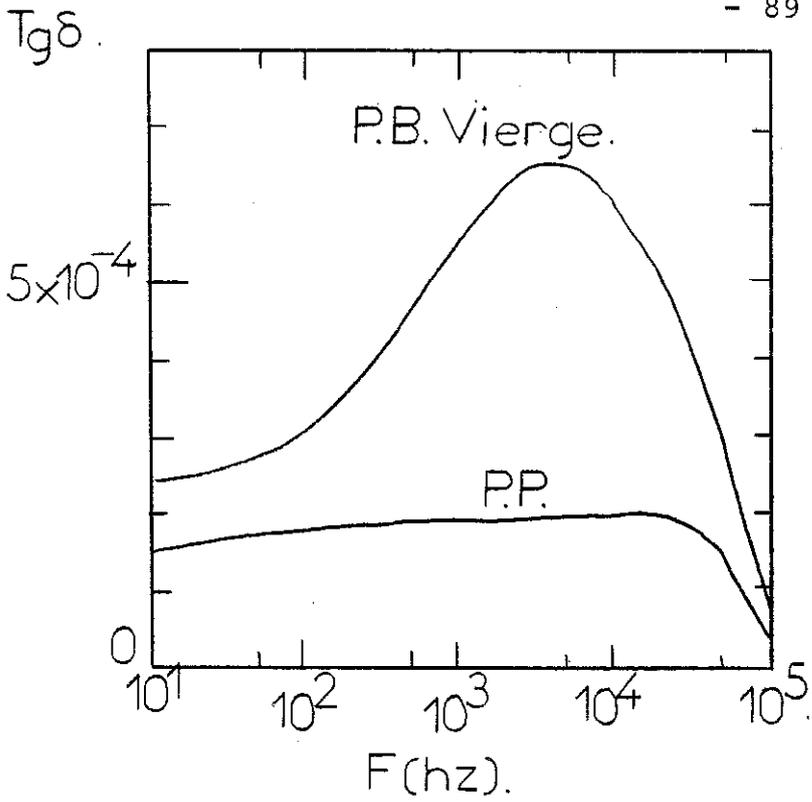


FIGURE 25 : Variation de  $tg\delta$  en fonction de la fréquence ( $f$ ) pour le P.P. et le P.B. non-traités

P.P. :  $d = 10 \mu m$   
 P.B. :  $d = 50 \mu m$

FIGURE 26 : L'effet de la recristallisation du P.B. sur  $tg\delta$

$d = 50 \mu m$

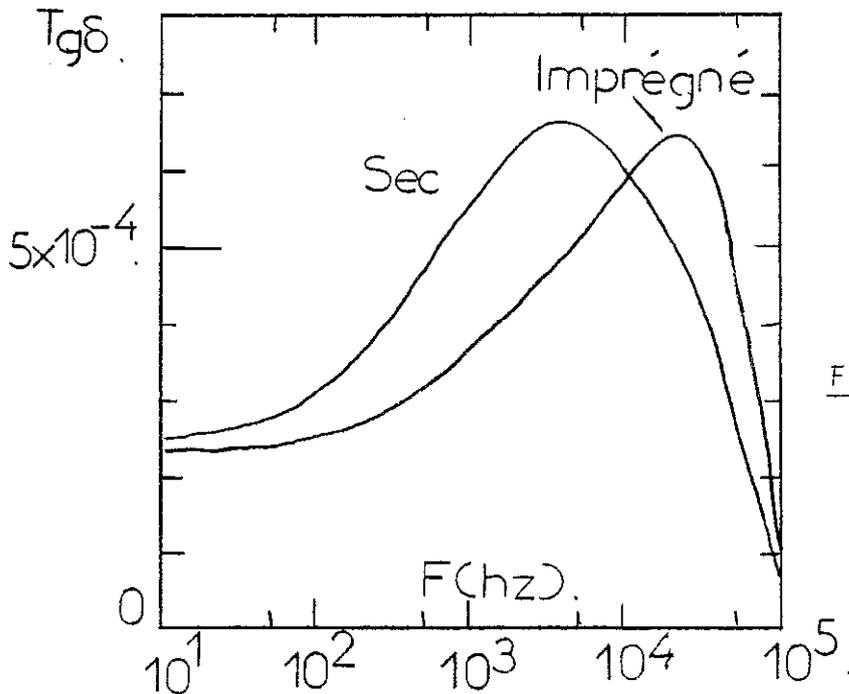
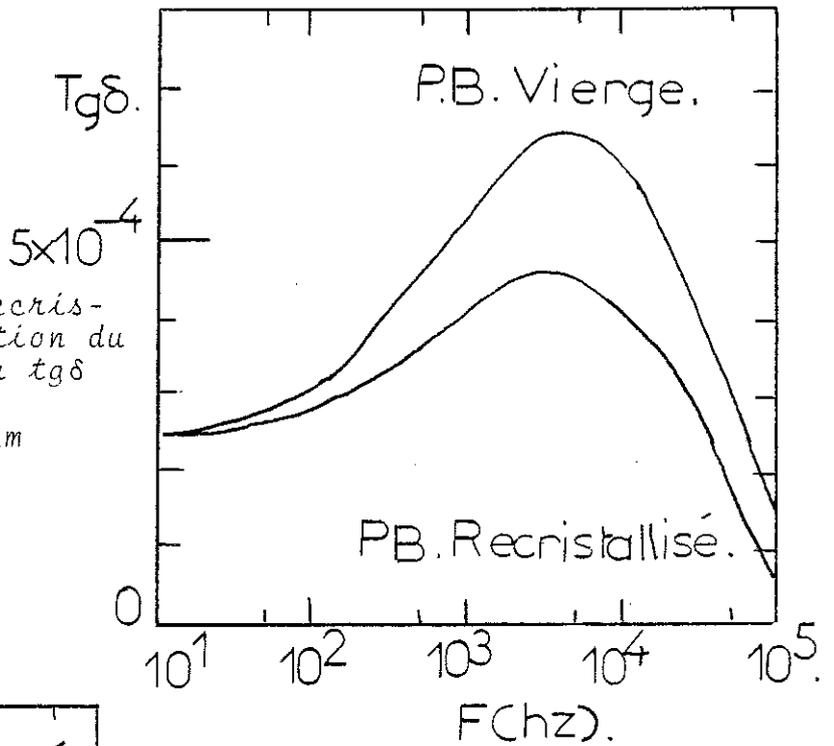


FIGURE 27 : L'effet de l'imprégnation sur  $tg\delta$  pour le P.B. vierge

$d = 50 \mu m$

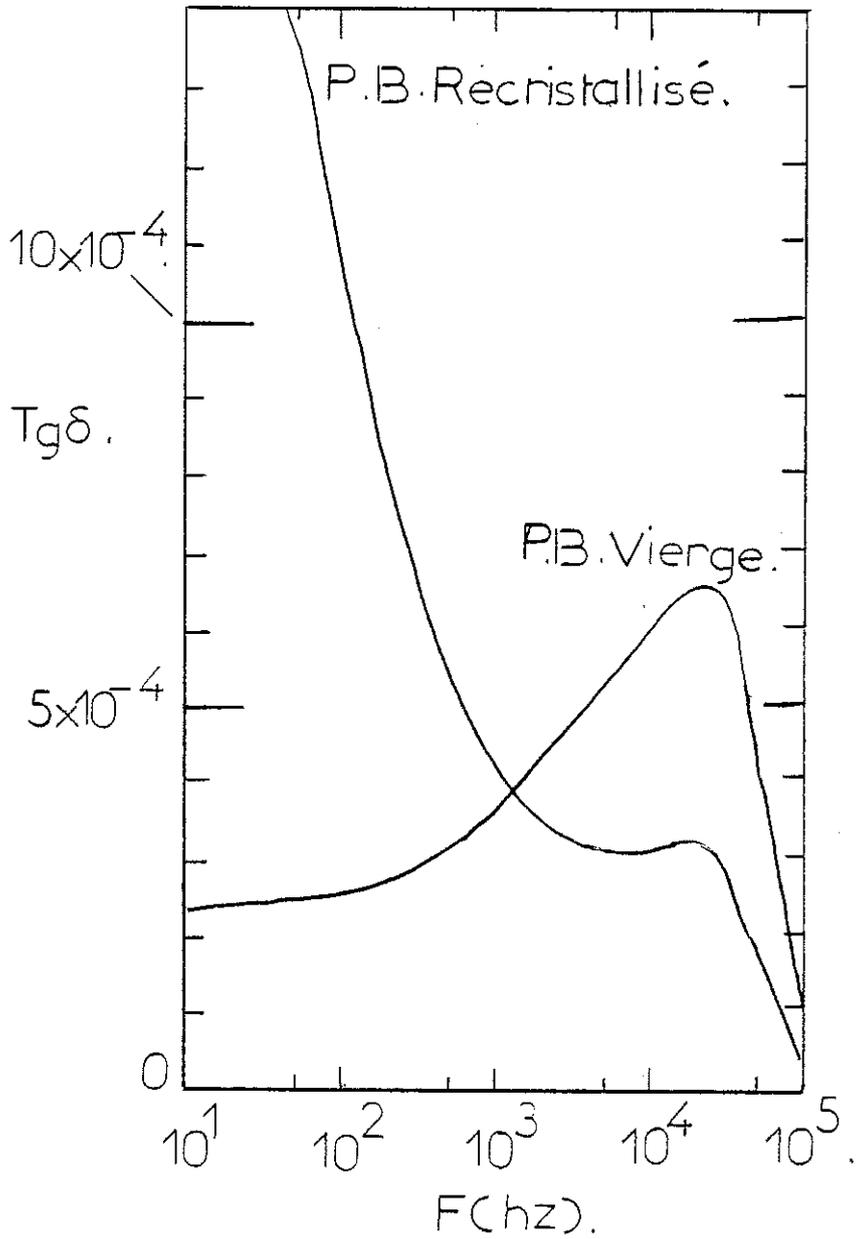


FIGURE 28 : Comparaison des valeurs de  $tg\delta$  ( $f$ ) pour le P.B. vierge et recristallisé, imprégné de P. 1460

$d = 50 \mu m$

Dans le cas du P.P. que nous avons employé aucun pic n'apparaît dans la gamme de fréquences étudiée. Les pertes sont quasi-constantes et très faibles ce qui indique une très grande pureté.

REMARQUE

Lors de la transformation du P.B. après recristallisation ( Chapitre I ) le maximum de  $\text{tg}\delta$  se déplace de 10 kHz à 5 kHz. Celà peut nous servir à indiquer quand la transformation est terminée.

## VI - 4 LES EFFETS D'IMPREGNATION

Rappelons d'abord que la présence de l'imprégnant plastifie la matière amorphe (  $T_g$  décroît ) : ainsi il donne plus de liberté de mouvement aux chaînes moléculaires et donc aux groupes polaires fixés sur ces chaînes [ 56 - 58 ].

La Figure 27 montre que c'est précisément ce qui se passe dans le cas du P.B. vierge imprégné de P. 1460 ou de B.N.C. Le maximum de  $tg\delta$  se déplace de 5 kHz à 30 kHz ( les dipôles du polymère oscillent plus librement ).

Ajoutons que la position du maximum dépend, de façon très sensible, de la température.

### REMARQUE

Toutes nos expériences ( sauf indication contraire ) ont été effectuées en utilisant des feuilles ayant déjà subi un cycle d'imprégnation/extraction. Par ce moyen, nous nous assurons que les conditions sont identiques pour toutes nos mesures.

A - POLYBUTENE

La Figure 28 montre l'effet d'imprégnation ( avec du P. 1460 ou du B.N.C. pur ) des feuilles de P.B. recristallisées contenant de très gros sphérolites ( disques ), ( la courbe pour le P.B. vierge imprégné est donnée pour référence ).

Deux effets sont observés :

- 1) Le maximum de  $\text{tg}\delta$  se déplace de 5 kHz à environ 30 kHz.
- 2) Une remontée de  $\text{tg}\delta$ , à basse fréquence se manifeste.

La Figure 29 montre les variations de  $\text{tg}\delta$  en fonction de la fréquence entre  $10^{-2}$  Hz et  $10^4$  Hz, pour le P.B. vierge et recristallisé et le P.P.

Nous remarquerons une grande similarité entre les résultats pour le P.B. et ceux pour le P.P. vierge.

Pour le P.B. vierge et le P.P.  $\text{tg}\delta$  varie comme  $F^\alpha$  avec  $\alpha \approx -1$ , ce qui implique un processus de conduction. Par contre, pour le P.B. recristallisé  $\text{tg}\delta$  varie comme  $F^\alpha$  avec  $\alpha \approx -1/2$ .

Pour rendre les valeurs de  $\text{tg}\delta$  plus facilement mesurables à basse fréquence (  $f < 10$  Hz ) nous avons, pour ces expériences, rendu l'imprégnant plus conducteur en ajoutant  $10^{-5}$  mole/litre de sel (  $\text{Bu}_4 \text{NP}_1$  ). Les valeurs de " $\alpha$ " ne varient sensiblement pas avec la concentration de sel ajouté.

Pour les essais employant le P. 1460 ou le B.N.C. purs, la constante diélectrique des feuilles imprégnées (  $\epsilon_m$  ) ne varie pratiquement pas, ( moins de 1 % ) entre  $10^{-3}$  Hz et  $10^5$  Hz.

Nous avons pu remarquer quatre autres différences importantes entre les échantillons de P.B. vierges et recristallisés.

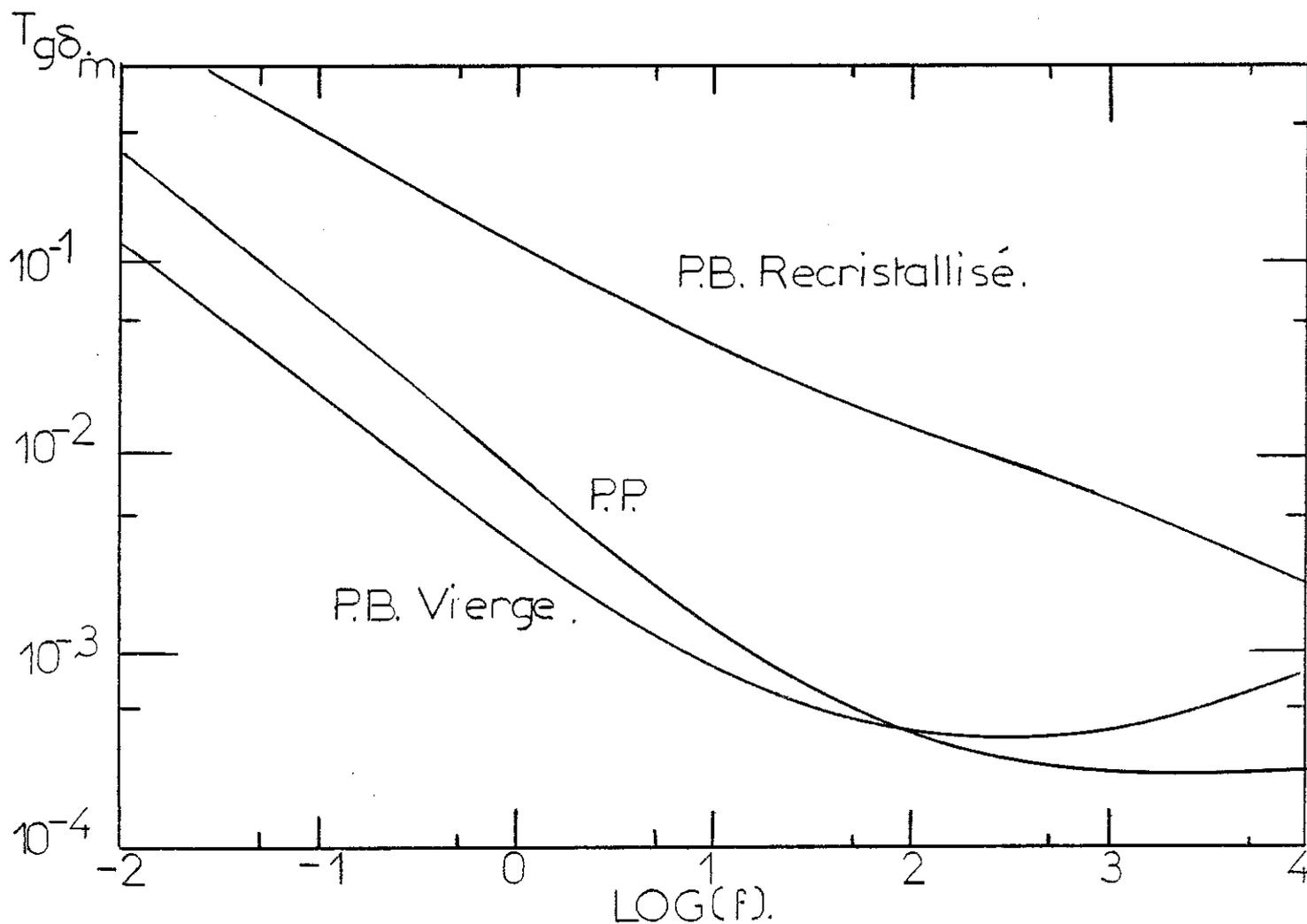


FIGURE 29 : Variation de  $tg\delta$  avec la fréquence pour le P.P. et le P.B. imprégné de P. 1460 +  $10^{-5}$  mole/litre  $Bu_4 NP_i$

P.P. :  $d = 10 \mu m$   
P.B. :  $d = 50 \mu m$

- 1) Aux fréquences inférieures à 2 kHz, pour les feuilles imprégnées, de P. 1460 ou B.N.C. contenant des concentrations de sels de 0 à  $10^{-2}$  mole/litre, les valeurs de  $\text{tg}\delta$  pour les échantillons recristallisés sont de 10 à 100 fois plus élevées que celles obtenues pour les feuilles vierges imprégnées.

#### RAPPEL

Les feuilles recristallisées contiennent de très gros sphérolites ( disques ).

- 2) Les courants continus, mesurés avec électrodes de mercure, sont de 10 à 50 fois plus élevés pour les échantillons de P.B. recristallisés pour les tensions de 1 volt à 100 volts.  
La Figure 30 montre la courbe obtenue pour le P.B. recristallisé employant le P. 1460 contenant  $10^{-3}$  mole/litre de  $\text{Bu}_4 \text{NP}_i$ , comme imprégnant ( l'allure est la même pour le P.B. vierge ).
- 3) Il y a de très fortes variations de capacité à basse fréquence pour les feuilles recristallisées et imprégnées. Les feuilles vierges montrent des variations faibles même quand l'imprégnant est saturé de sels (  $\text{Bu}_4 \text{NP}_i$  ).  
La Figure 31 montre les variations de capacité, relatives à la capacité mesurée à 100 kHz, pour les différentes concentrations de sels (  $\text{Bu}_4 \text{NP}_i$  ) dans l'imprégnant ( P. 1460 ).
- 4) La rigidité diélectrique des feuilles non-imprégnées recristallisées (  $E_M \sim 30 \text{ V}/\mu$  ) mesurées sous courant continu, est inférieure à celle des feuilles vierges (  $E_M \geq 100 \text{ V}/\mu$  ).

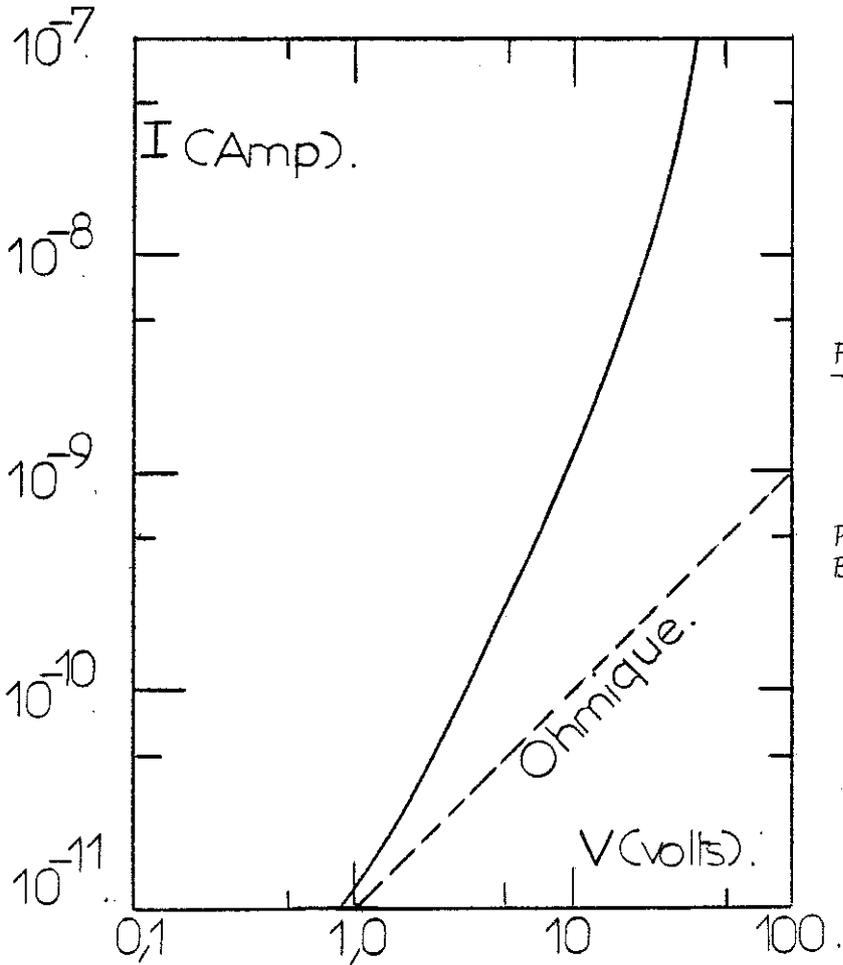


FIGURE 30 : Caractéristique  $I (v)$  pour le P.B. recristallisé imprégné de  $P_{1460} + 10^{-5}$  mole/litre  $Bu_4 NP_i$

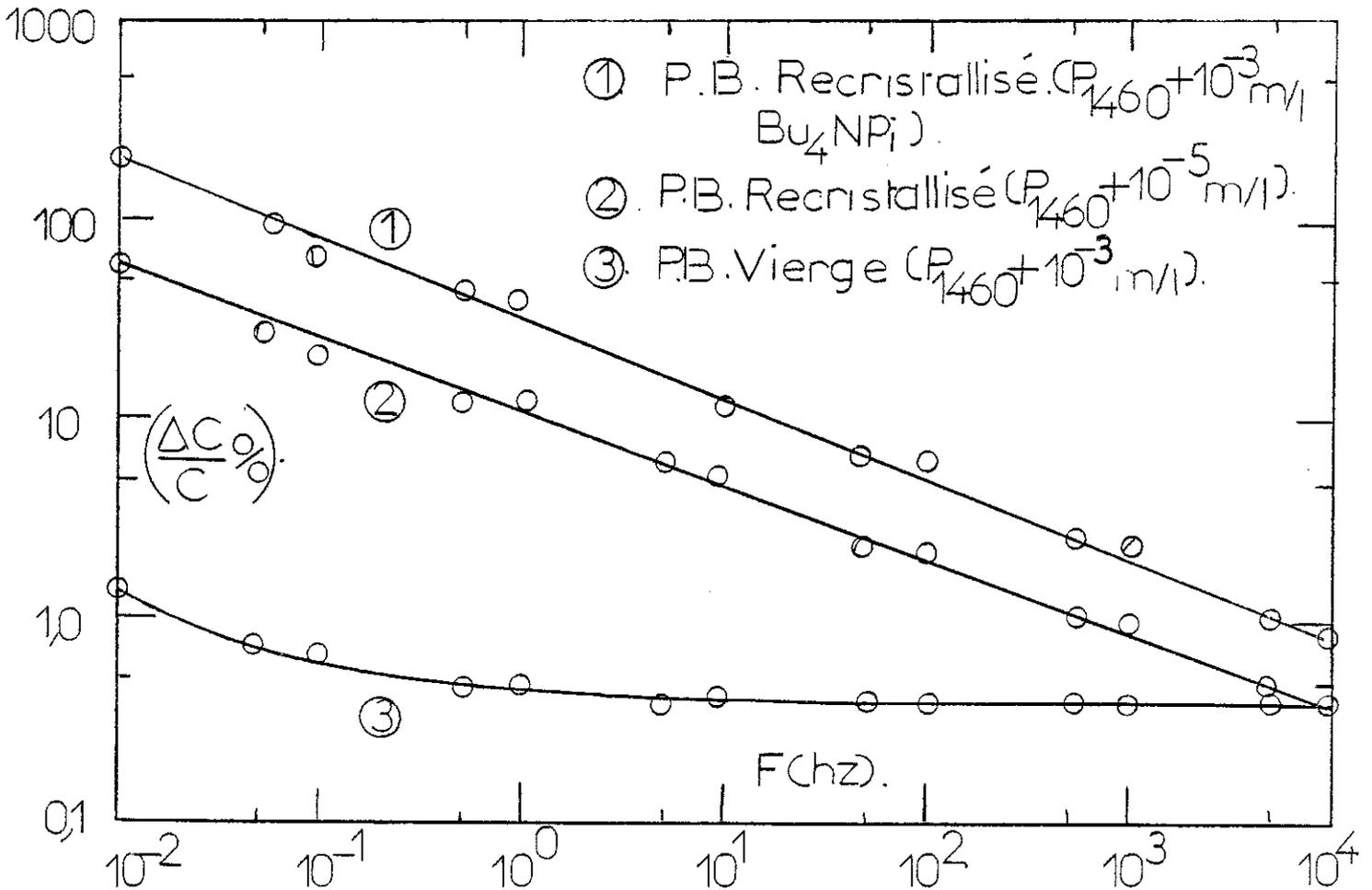


FIGURE 31 : Variation de la capacité des échantillons imprégnés ( $\Delta C/C \%$ ) avec  $P_{1460} + 10^{-5}$  et  $10^{-3}$  mole/litre  $Bu_4 NP_i$

## REMARQUES

Par les observations en microscopie, nous avons pu voir que, pour les feuilles contenant de grands sphérolites ( disques ), les claquages avaient lieu dans les zones entre sphérolites. Cette observation est en accord avec celle de WAGNER [ 59 ] dans le P.E.

Les mesures à basses fréquences (  $10^{-3}$  Hz à 2 Hz ) sont effectuées à 1 volt crête. Pour les tensions plus élevées les mesures sont impossibles car la figure obtenue, par le montage de la Figure 24 n'est plus elliptique, Figure 32. Ceci est dû à la relation non-linéaire entre V et I montrée sur la Figure 30.

Les variations de capacité mesurées sont très vraisemblablement dues aux déplacements des ions libres de l'imprégnant. Ces ions, en se déplaçant, sous l'influence du champ électrique, formeraient des couches de charges d'espace au voisinage des électrodes [ 60 - 61 - 62 ]. Les couches chargées donnent lieu à une capacité qui est effectivement en parallèle avec le diélectrique, la capacité mesurée augmente et dépasse la valeur géométrique [ 63 - 64 - 65 - 66 ].

Pour la formation de ces couches de charges, les ions, contenus par les feuilles imprégnées, doivent se déplacer vers les électrodes par l'intermédiaire des régions amorphes gonflées de liquide. Ils se déplacent avec une vitesse  $K E$ , ou  $K$  est la mobilité de l'ion dans ce milieu, et  $E$  est le champ électrique au voisinage de l'ion. A basse fréquence, la charge accumulée, par demi-cycle, serait plus importante et donc la capacité mesurée serait plus élevée.

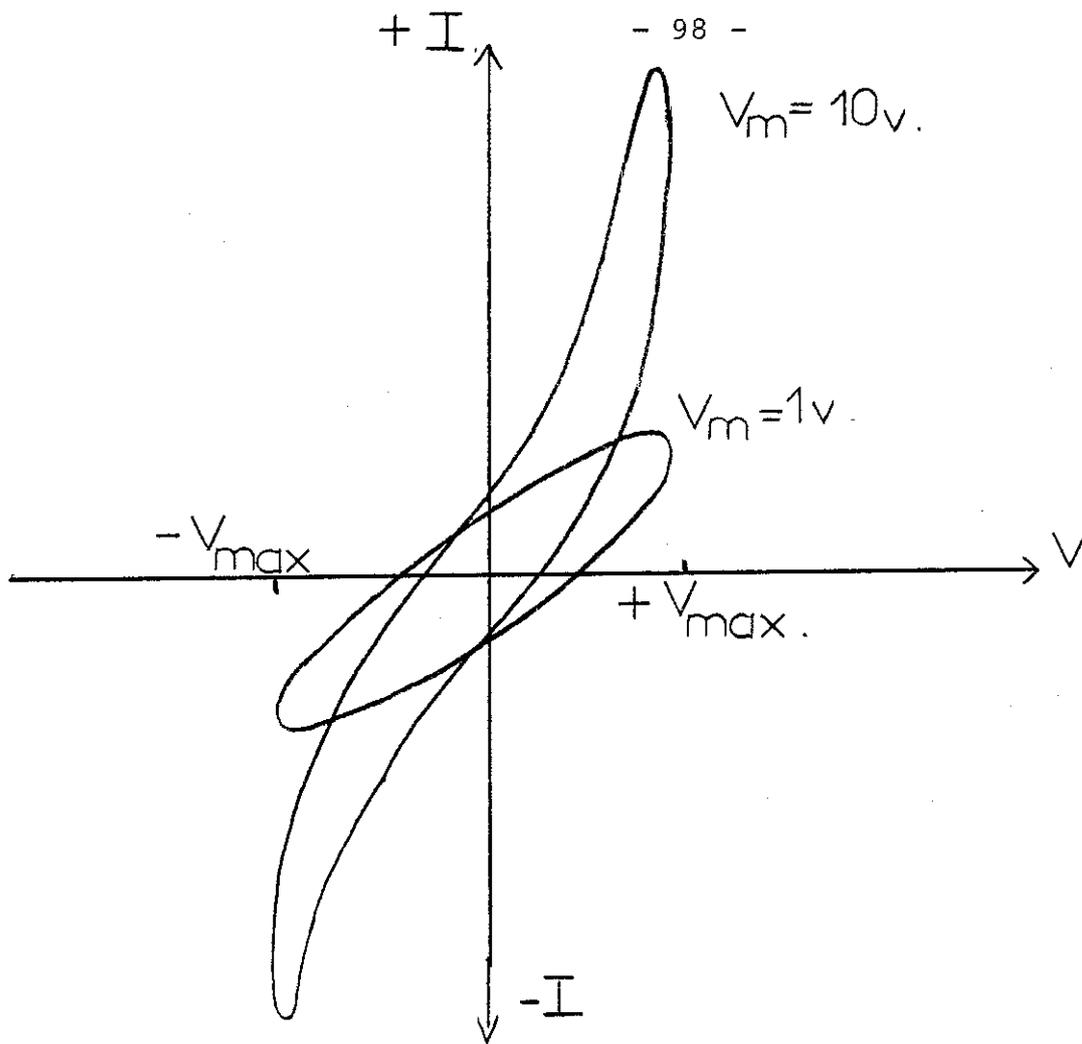


FIGURE 32 : Distorsion de l'ellipse obtenue quand la tension dépasse 5 volts

Le fait que les variations de capacité soient plus importantes, et se manifestent à des fréquences plus élevées, pour les feuilles recristallisées, pourrait s'expliquer par une mobilité ionique plus élevée dans ces échantillons.

Nous suggérons que la raison pour laquelle la conduction observée n'est pas ohmique est due au fait qu'il s'agit de phénomènes ayant lieu dans un mélange, plus ou moins intime, de phase amorphe et de liquide. Les propriétés électriques de ce mélange nous sont actuellement inconnues. Cependant, les observations suivantes peuvent nous aider à expliquer qualitativement la différence entre les courbes de  $\text{tg}\delta_m(f)$  pour les cas de P.B. vierges et recristallisés, Figure 31, pour les tensions faibles.

- 1) La constante diélectrique effective des feuilles recristallisées et imprégnées ( $\epsilon_m$ ) varie comme  $f^{1/2}$  ( Figure 31 ).

Prenons le cas simple ou  $\text{tg}\delta_m = \frac{1}{\omega\epsilon_0\epsilon_m p_m}$  où  $p_m$  est la résistivité des feuilles imprégnées et est considérée comme étant constante. Nous voyons que dans ce cas  $\text{tg}\delta_m$  varie comme  $f^{-1/2}$  ce qui est la variation expérimentale observée.

- 2) Nous avons signalé ( Chapitre IV ) que, pendant la recristallisation lente des feuilles, les impuretés présentes sont exclues des cristallites ou lamelles et s'accumulent, dans la phase amorphe et en particulier dans les joints entre sphérolites.

L'imprégnant pénétrant dans ces régions a de fortes chances d'être contaminé et de voir sa résistivité considérablement affaiblie. La diminution de la résistivité de l'imprégnant, contenu dans les feuilles, nécessaire à donner les résultats obtenus, serait de l'ordre de 10 à 100 fois.

Etant donné le faible volume de liquide en jeu ( $\sim 10^{-2} \text{ cm}^3$ ) nous n'avons pas pu vérifier cette hypothèse par des mesures sur l'imprégnant extrait.

Remarquons aussi, comme nous l'avons déjà fait, qu'il semble probable que la mobilité des ions soit plus élevée dans les feuilles recristallisées.

B - POLYPROPYLENE

Pour les expériences décrites ici, les imprégnations ont été effectuées à 80°C ou 100°C, durant 90 minutes. Les prises de poids ont été mesurées dans tous les cas.

La Figure 33 montre l'effet de l'imprégnation du P.P. avec du P. 1460 à 80°C. Si, après 90 minutes d'imprégnation, nous mesurons les pertes, nous trouvons la courbe ( B ) qui évolue dans le temps pour atteindre la courbe ( C ) après un laps de temps d'environ 10 heures.

Si l'imprégnation s'effectue à 100°C pour 90 minutes, nous trouvons tout de suite les courbes de forme ( C ) sans évolution dans le temps. Nous remarquerons que l'évolution dans le temps a peu d'effet sur les pertes en hautes fréquences. D'autre part, les pertes à basses fréquences (  $10^{-2}$  à  $10^2$  Hz ) montrent une pente d'environ - 1 indiquant une conduction ohmique.

L'explication de l'évolution dans le temps est probablement la suivante : pendant l'imprégnation, le liquide pénètre des deux côtés des feuilles. Les effets de conduction ne se manifestent qu'après la rencontre des deux fronts liquides et l'établissement de l'association finale, liquide/phase amorphe. A haute température, l'imprégnation est rapide, ( le liquide est moins visqueux et a un meilleur pouvoir solvant ) ; l'état final s'établit rapidement. A des températures plus basses, l'imprégnation est lente ; les fronts liquides n'ont pas le temps de se rencontrer pendant les 90 minutes de l'imprégnation ( immersion dans le liquide ). L'imprégnant, néanmoins, continue à diffuser vers le centre des feuilles, pendant et après refroidissement, mais beaucoup plus lentement. L'association finale ne s'établit donc qu'après un temps assez long. Il est donc très important de s'assurer que l'état stationnaire d'imprégnation a été atteint avant de mesurer les propriétés électriques.

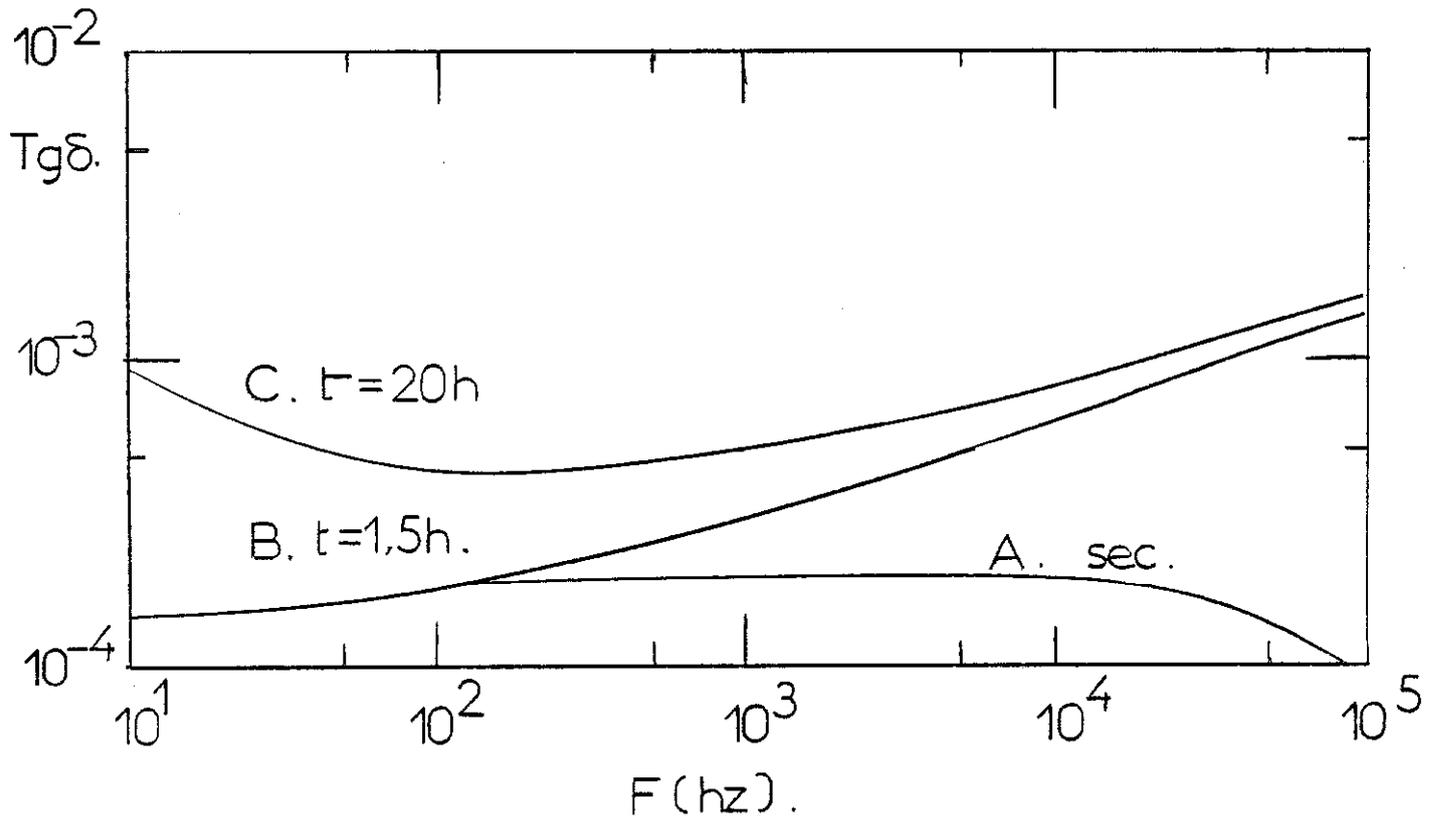


FIGURE 33 : Effet du temps de repos après imprégnation pour le P.P.,  $T_i = 80^\circ C$

Tournons notre attention maintenant vers la remontée de  $\text{tg}\delta$  en haute fréquence.

La possibilité que ces pertes soient dues à des résistances de contact est éliminée car l'effet disparaît si nous remplaçons la feuille de P.P. imprégnée par du P.P. sec ou du P.B. imprégné.

Nous avons pensé que la remontée en H.F. observée pourrait être due à des pertes dipolaires associées à l'imprégnant, dont le maximum se situerait vers  $10^7$  Hz.

A  $20^\circ\text{C}$  le maximum de  $\text{tg}\delta$  pour le P. 1460 se trouve vers  $10^9$  Hz et a la valeur de  $3 \times 10^{-1}$  [ 8 ]. Si l'imprégnant absorbé par les polymères se comporte comme dans l'état libre, nous pourrions estimer que sa contribution ( dipolaire ) aux pertes à  $10^5$  Hz serait inférieure à  $10^{-6}$  et donc négligeable.

Dans le cas réel, une partie du liquide forme une association intime avec la phase amorphe. Cette association intime peut gêner, par sa grande viscosité, l'oscillation des dipôles de l'imprégnant, ceci donnant une fréquence centrale moins élevée et une grande distribution des temps de relaxation. Dans ces conditions, il est possible qu'un effet soit mesurable aux fréquences qui nous intéressent. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons choisi d'opérer à basse température.

### Imprégnation à 100°C

La Figure 34 montre l'effet du refroidissement des échantillons ( imprégnés à 100°C ) à  $-35^{\circ}\text{C}$  et à  $-44^{\circ}\text{C}$ .

Nous observons très nettement les pics de  $\text{tg}\delta$  qui se déplacent avec la température. Ces pics sont considérablement plus larges que des pics de type DEBYE mais les variations de  $\text{tg}\delta$  ( $f$ ) et de la constante diélectrique  $\epsilon_m$  ( $f$ ) sont en faveur d'une relaxation dipolaire.

Sur la Figure 37, nous montrons le résultat de la Figure 34 en représentation  $L_g-L_g$  avec les spectres de pertes pour le P. 1460, à l'état libre, pour les températures de  $20^{\circ}\text{C}$  et  $-35^{\circ}\text{C}$ . Nous observons que la fréquence centrale ( $-35^{\circ}\text{C}$ ) due aux dipoles du liquide se déplace, de trois décades, vers les basses fréquences après l'imprégnation. Cette observation et le fait qu'après l'imprégnation le pic est très aplati, indique une association très intime entre le liquide et la phase amorphe.

Comme, dans ces cas, les feuilles absorbent environ 10 % en volume du liquide, nous pouvons estimer approximativement la valeur maximale de  $\text{tg}\delta$  possible en prenant 10 % des pertes maximales du P. 1460, à l'état libre. Ceci nous donne une valeur d'environ  $3 \times 10^{-2}$ . La valeur maximale mesurée pour les feuilles imprégnées est  $2 \times 10^{-2}$  ce qui est très proche des valeurs estimées.

Ce dernier point nous indique que la plupart de l'imprégnant absorbé forme une association intime avec la phase amorphe. Nous ne pouvons pas exclure entièrement la présence de cavités de liquide, mais il semblerait que le volume total de celles-ci soit très faible. La Figure 35 montre la variation du maximum de  $\text{tg}\delta_m$  avec la température. L'énergie d'activation calculée de cette courbe ( la pente ) est de l'ordre de 1,8 eV. Pour le P. 1460 seul ( Figure 36 ) l'énergie d'activation est de l'ordre de 1,5 eV ( ces deux valeurs sont assez importantes ).

Les pics observés sont, sans doute, dus à des dipoles du liquide. Leurs oscillations sont très gênées par le milieu dans lequel ils se trouvent.

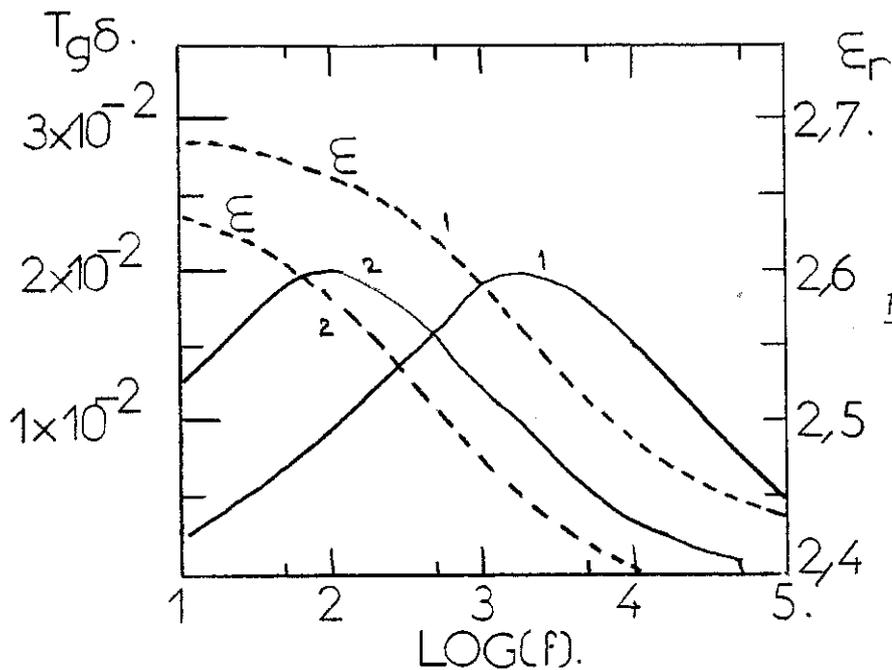


FIGURE 34 : effet d'un refroidissement des échantillons de P.P. imprégnés à 100°C, sur tgδ  
 (1) T = - 35°C  
 (2) T = - 44°C  
 d = 25 μm

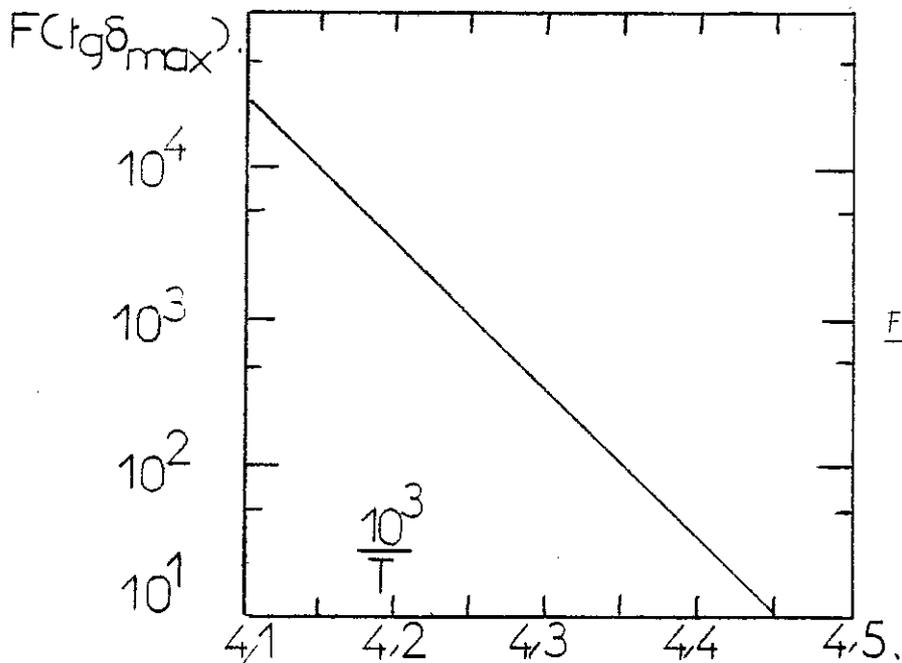


FIGURE 35 : Variation de tgδ\_max des échantillons imprégnés, en fonction de l'inverse de la température absolue ( 1/T )

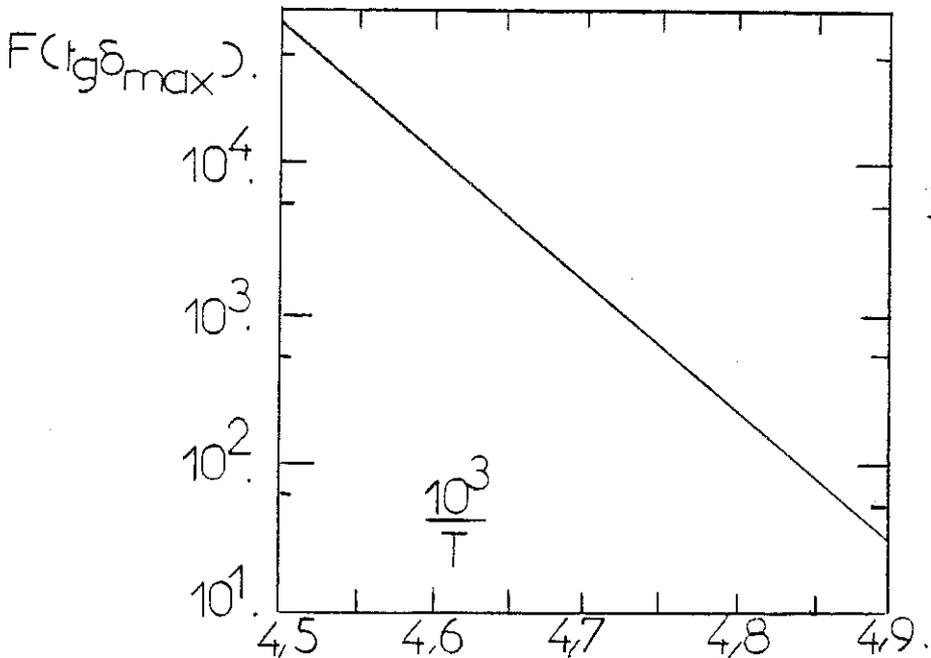


FIGURE 36 : Variation de tgδ\_max du P. 1460, en fonction de l'inverse de la température absolue

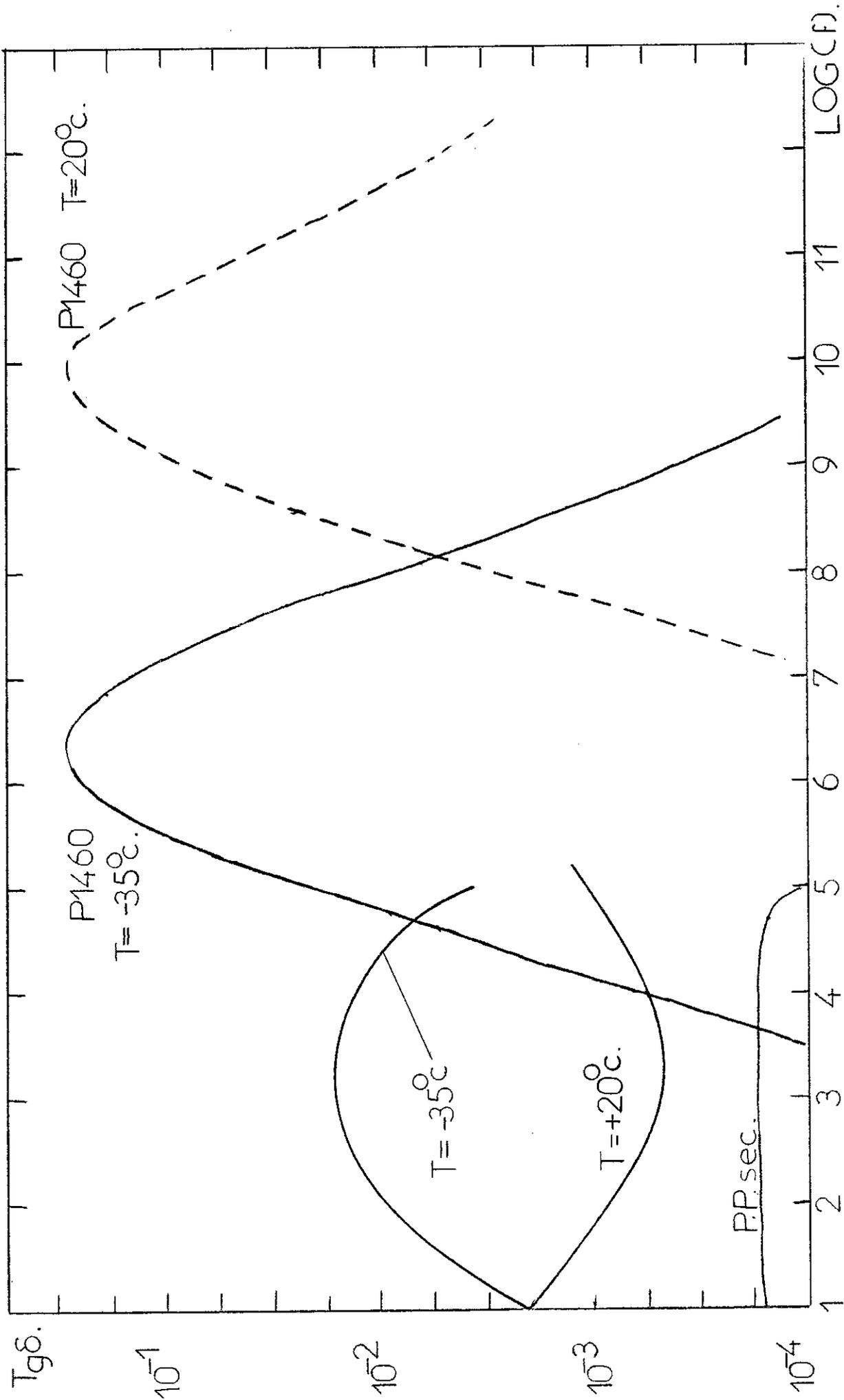


FIGURE 37 : spectres de pertes de P. 1460 à 20°C et - 35°C superposés sur ceux des échantillons imprégnés

### Imprégnation à 80°C

La Figure 38 montre l'effet d'un refroidissement des échantillons ( imprégnés à 80°C ) à + 20°C et à - 35°C. Cette fois aucun pic de  $\text{tg}\delta$  n'est visible dans la gamme de fréquences étudiées. Le maximum est donc au-delà de  $10^5$  Hz. La décroissance de la constante diélectrique,  $\epsilon_m$ , en haute fréquence ( elle est constante entre 10 Hz et  $10^4$  Hz ) semble en accord avec cette idée.

La disparition de la remontée de  $\text{tg}\delta$  en basse fréquence, après refroidissement peut être due à une augmentation de la résistivité de la phase amorphe gonflée de liquide.

Nos observations montrent que la température d'imprégnation joue un rôle important en déterminant les propriétés électriques des feuilles imprégnées.

La différence entre les deux températures d'imprégnation est probablement due à la différence de solubilité aux deux températures. A 100°C la partie amorphe se dissout facilement dans le P. 1460 ( elle ne quitte pas forcément la feuille ) et forme donc une solution très concentrée. Après imprégnation l'association entre le liquide et la phase amorphe dissoute est donc intime. A 80°C le pouvoir solvant est moindre et l'association entre le liquide et la phase amorphe est probablement moins intime ( les dipôles du liquide sont moins gênés ).

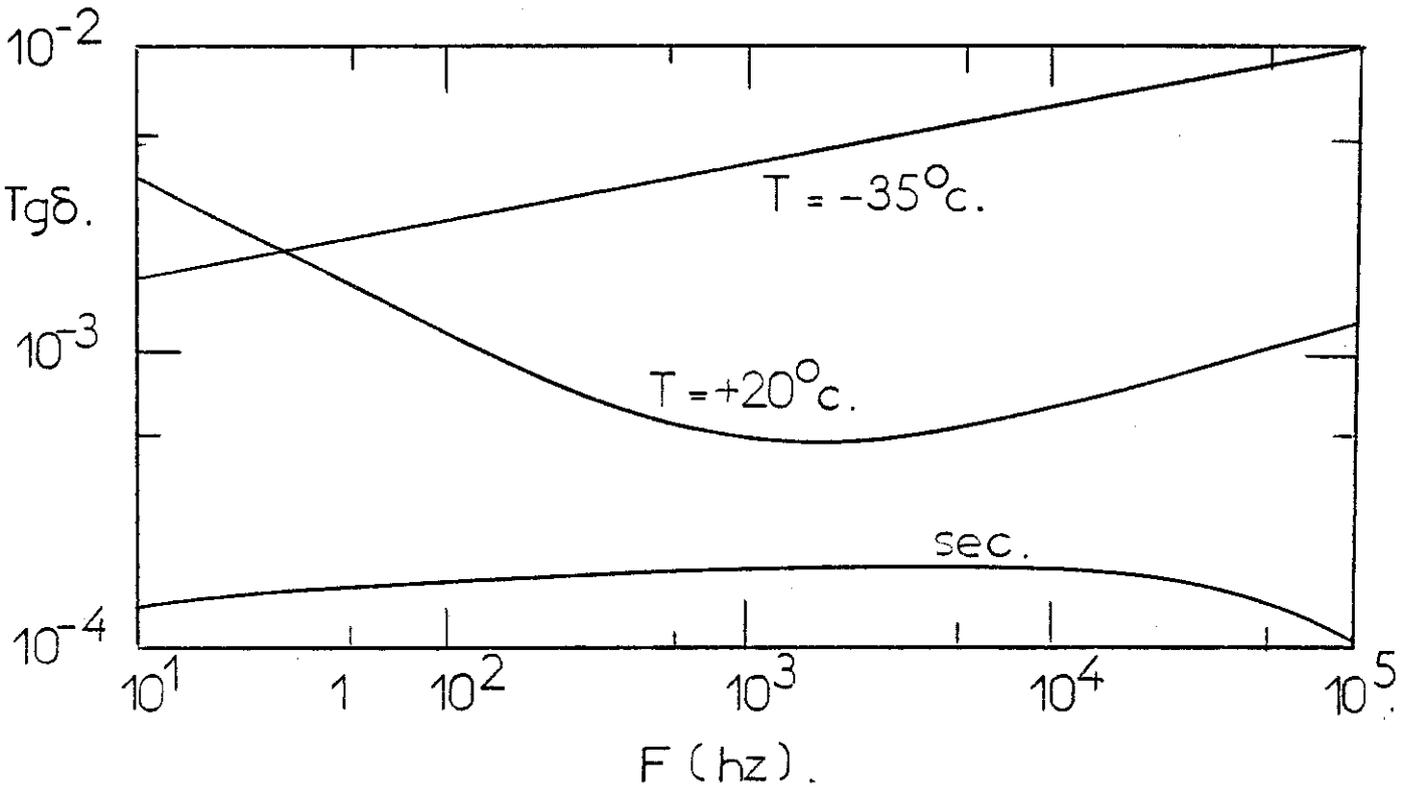


FIGURE 38 : effet de refroidissement des échantillons du P.P. imprégnés à  $80^{\circ}\text{C}$ , en fonction de la fréquence ( F )

### L'influence d'un réchauffement lent

Si après un séjour à basse température, nous réchauffons rapidement l'échantillon à 20°C, dans la cellule, nous retrouvons les pertes obtenues avant le refroidissement. Si par contre, nous laissons l'échantillon se réchauffer, lentement ( de l'ordre de 5 heures ) à 20°C, nous observons des variations énormes de  $\text{tg}\delta$ , sur toute la gamme de fréquences. La Figure 39 Courbe 3 montre l'effet après refroidissement à - 35°C et est identique à celle obtenue après refroidissement à - 20°C et - 10°C. Les pertes à  $10^5_{\text{Hz}}$  diffèrent peu mais à 10 Hz la différence est très grande.

Si nous effectuons un deuxième refroidissement, nous ne retrouvons pas les spectres des pertes obtenus lors du premier refroidissement ; Figure 39 Courbe 4.

Ceci indique que, lors du premier refroidissement, une altération irréversible se produit. Après réchauffement à 20°C, nous retrouvons les mêmes pertes qu'après le premier réchauffement.

Les faits suivants nous indiquent que cet effet est la manifestation des effets MAXWELL - WAGNER à l'interface mercure/polymère induite pas le réchauffement :

- 1) L'effet ne se manifeste pas si les échantillons subissent le même traitement thermique hors la cellule de mesure à mercure.
- 2) Le nettoyage de la surface des feuilles, qui manifestent ces pertes importantes, supprime l'effet.
- 3) Les pertes passent par un maximum vers  $10^{-2}$  Hz puis décroissent ( Figure 40 ).

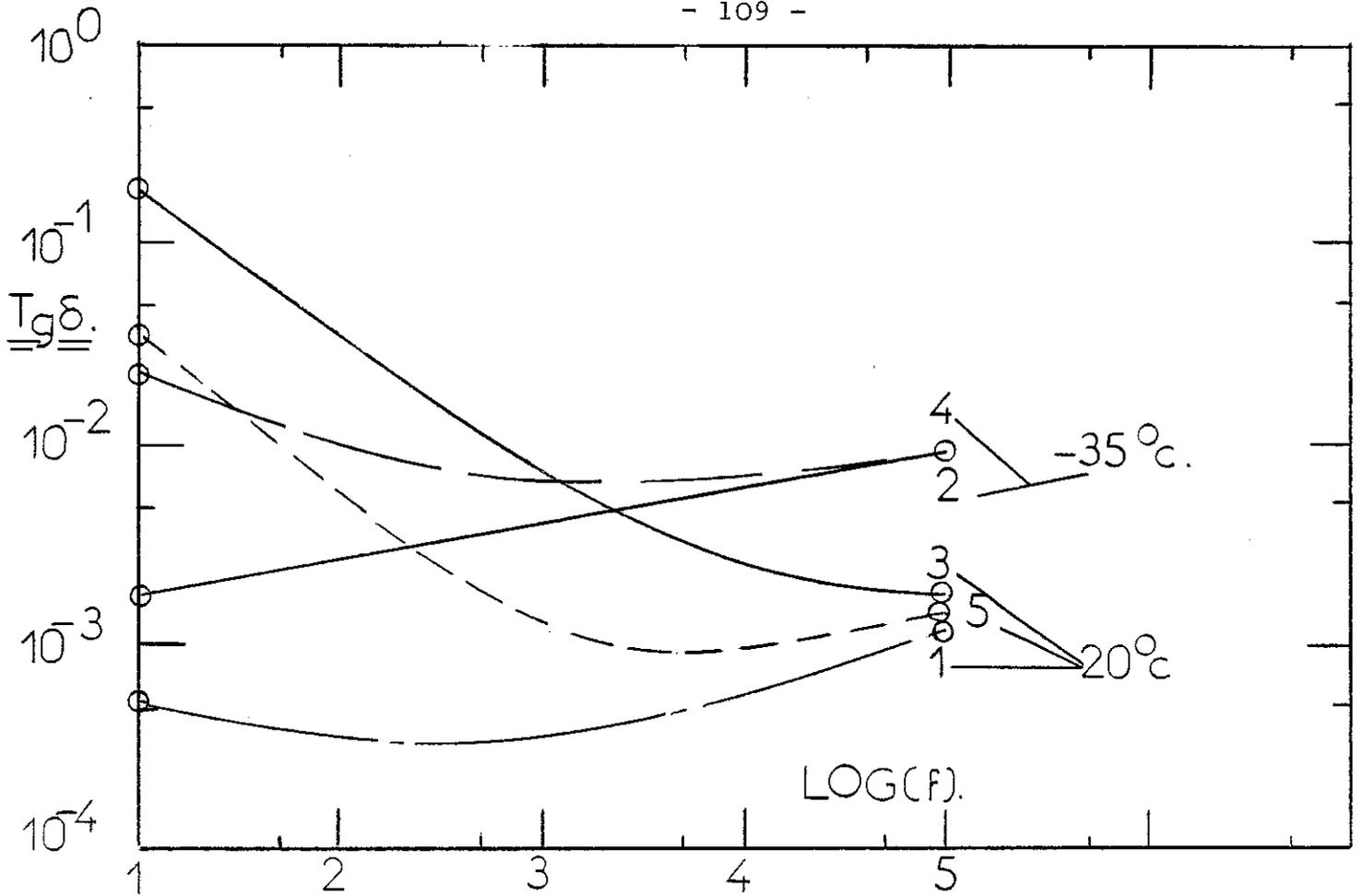


FIGURE 39 : Influence d'un réchauffement lent sur les échantillons imprégnés ( dans la cellule )

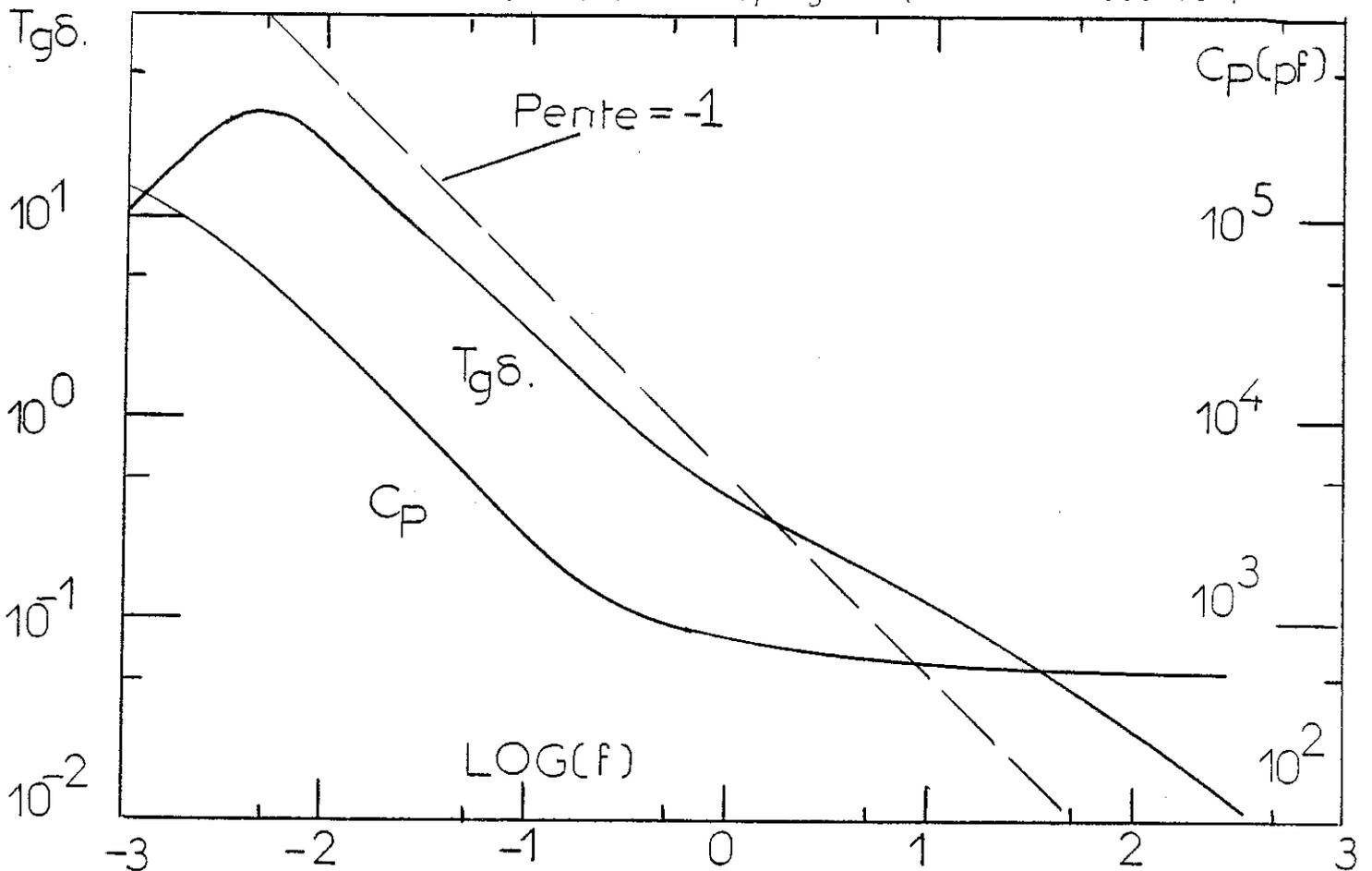


FIGURE 40 : Variation de  $tg\delta$  et de la capacité ( $C_p$ ) des échantillons ayant subi un réchauffement lent

- 4) La capacité montre d'importantes variations dans la région du maximum Figure 40.
- 5) Les dépôts d'oxydes sont visibles sur les feuilles.
- 6) Les courants continus sont plus faibles après un réchauffement lent.

Ces observations impliquent la présence de couches isolantes mais nous ne sommes pas actuellement en mesure d'expliquer pourquoi l'effet ne se manifeste qu'après un réchauffement lent.

## VI - 5 ABSORPTION D'IONS

### INTRODUCTION

Comme nous l'avons déjà remarqué, il y a quelques années TOBAZEON [ 3 ] découvrait, qu'en présence d'un champ électrique suffisamment élevé, des feuilles de polymères immergées dans un liquide absorbaient fortement les ions présents dans ce dernier. TOBAZEON ne disposait que de films de P.P. ayant des structures et taux de cristallinité fixes. Il ne lui était donc pas possible d'étudier les effets de la variation de ces paramètres sur l'absorption d'ions.

Etant donné la facilité avec laquelle nous pouvons faire varier la structure macroscopique et le taux de cristallinité du P.B., nous avons jugé intéressant d'étudier l'absorption d'ions de ce dernier afin d'éclaircir ce phénomène.

A - PROCEDURE EXPERIMENTALE ET CELLULE DE MESURE

Nous avons choisi d'employer le nitrobenzène comme liquide afin de permettre la comparaison avec les travaux de TOBAZEON [ 3 ]. Notons que la résistivité de départ du nitrobenzène était de  $5 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$  ( mesurée en basse tension ).

Afin de permettre la séparation des effets de l'imprégnation des échantillons et de l'absorption d'ions, nous n'avons étudié l'absorption d'ions que par des feuilles préablement imprégnées. L'imprégnation s'effectue à 25°C ( la température de la mesure de l'absorption d'ions ) et est sensiblement complète après 1 heure. Notons que le P.B. n'est pas soluble dans le nitrobenzène à 25°C.

La cellule de mesure employée est montrée sur la Figure 41. Elle possède des électrodes de mercure et l'interspace liquide ( entre les deux feuilles de P.B. ) est de 1 mm.

Après l'imprégnation des échantillons est leur montage dans la cellule nous avons mesuré  $\text{tg} \delta$  et  $C'$  entre 10 et  $10^5$  Hz avant d'appliquer une tension de 2000 volts ( 50 Hz ) à la cellule.

L'évolution de  $\text{tg} \delta$  et de la capacité en fonction du temps est suivie avec un pont de SCHERING ( TETTEX ).

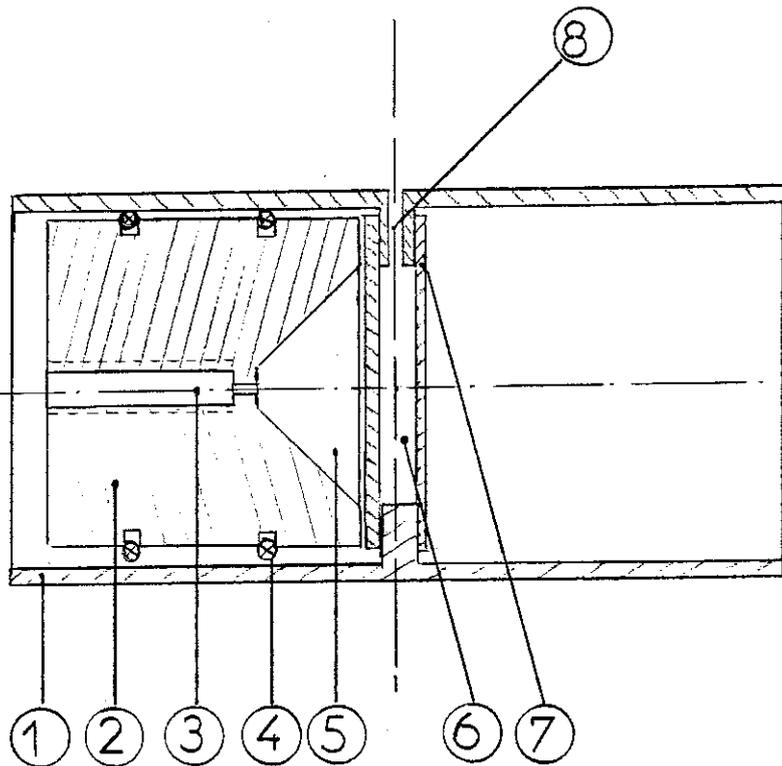


FIGURE 41 : Cellule de mesures pour l'effet d'absorption d'ions sous haute tension

- (1) Cellule ( inox )
- (2) Electrode ( inox )
- (3) Entrée de mercure
- (4) Joint d'étanchéité ( silicone )
- (5) Electrode de mercure
- (6) Interstice liquide ;  $d = 1 \text{ mm}$
- (7) Feuille de polymère étudiée
- (8) Entre le liquide

## B - RESULTATS

Les Figures 42, 44 montrent l'évolution, dans le temps, de  $\text{tg}\delta$  de la cellule sous tension, et du nitrobenzène contenu entre les deux feuilles de P.B. La  $\text{tg}\delta$  du nitrobenzène se calcule à partir du  $\text{tg}\delta$  global comme montrée sur la Figure 45 [ 3 ].

L'épuration du nitrobenzène obtenue est assez faible ; ceci est dû à la faiblesse du champ électrique agissant sur les feuilles de polymères ( initialement  $E \sim 20 \text{ V}/\mu$  ).

TOBAZEON [ 3 ] a déjà montré que, pour le P.P., l'épuration est une fonction du champ électrique appliqué et de sa fréquence.

Malgré la faiblesse de l'effet, il est clair que le démarrage de l'épuration du liquide est beaucoup plus facile quand les échantillons recristallisés sont employés. La différence entre les temps de démarrage de l'épuration pour les deux cas est de l'ordre de 100 minutes.

Comme le P.P. bi-étiré se comporte de façon semblable au P.B. vierge, à basse tension ( 2000 V, 50 Hz ) nous pouvons suggérer que c'est la différence structurelle entre le P.B. vierge et celui recristallisé qui change son pouvoir absorbeur d'ions.

Nous tirons cette conclusion car la structure macroscopique des feuilles de P.P. est très semblable à celle du P.B. vierge tandis que son taux de cristallinité ( 75 % ) est semblable à celui du P.B. recristallisé ( 70 % ) mais très différent de celui du P.B. vierge ( 40 % ).

Il est donc intéressant de noter que l'imprégnant ( nitrobenzène ) et ses ions ne pénètrent que dans les régions amorphes ( pour des températures inférieures à  $120^\circ\text{C}$  ) et, bien que le P.B. recristallisé contienne seulement 30 % de matière amorphe, il absorbe les ions plus facilement que le P.B. vierge qui en contient 60 %.

FIGURE 42 : Variation de  $t_{g\delta}$  de la cellule en fonction du temps d'application de la tension alternative ( $T_a$ )

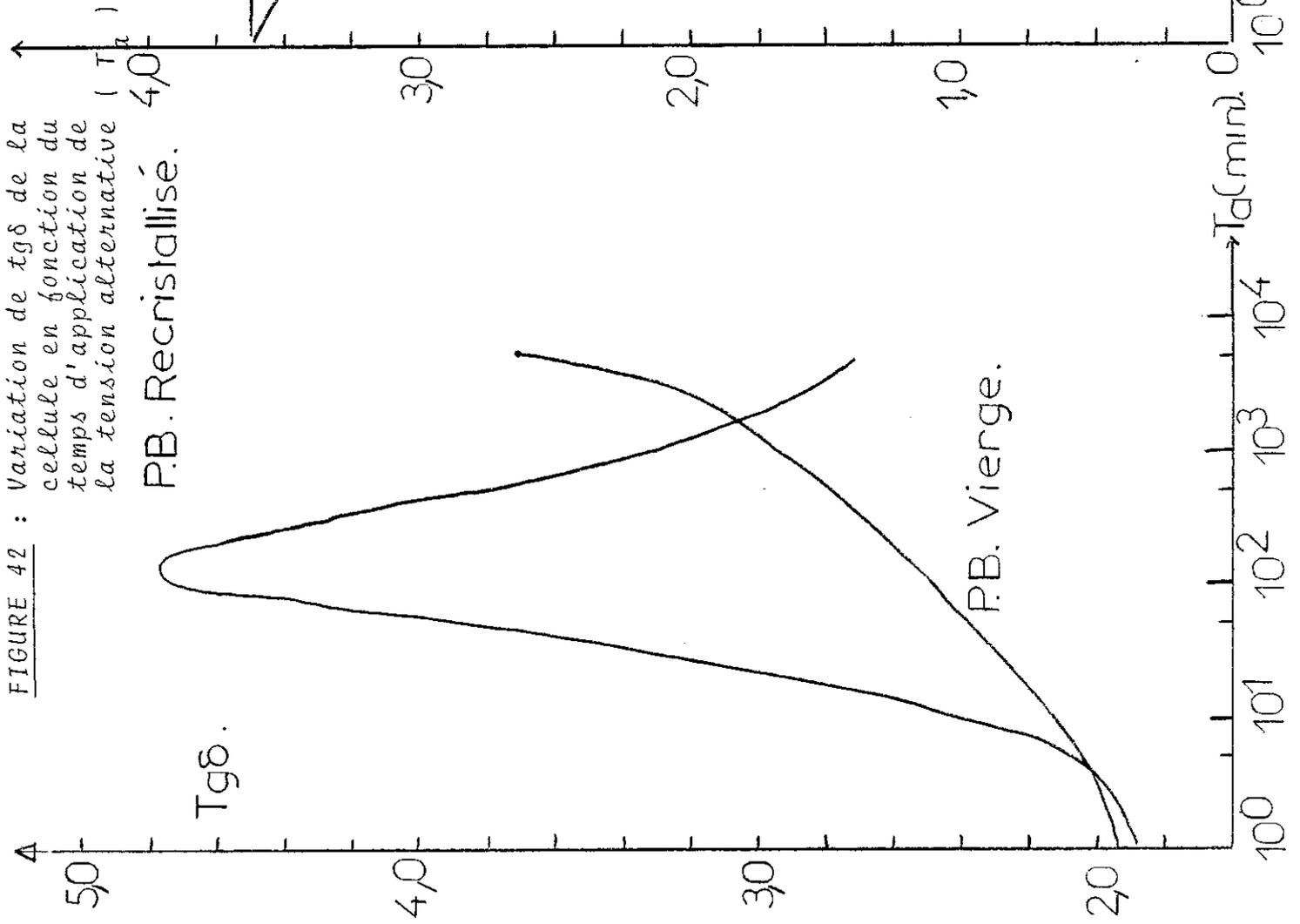
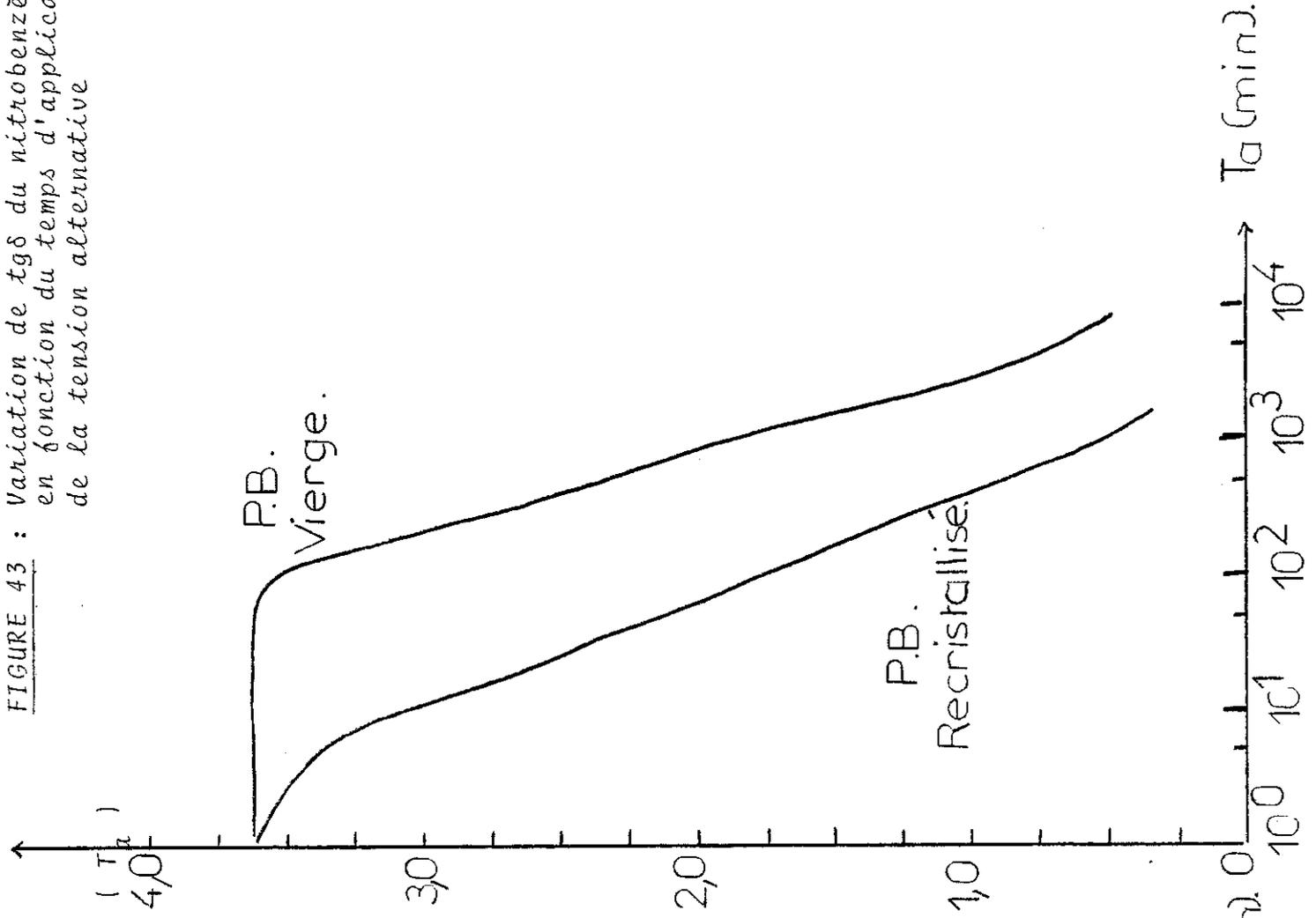


FIGURE 43 : Variation de  $t_{g\delta}$  du nitrobenzène en fonction du temps d'application de la tension alternative



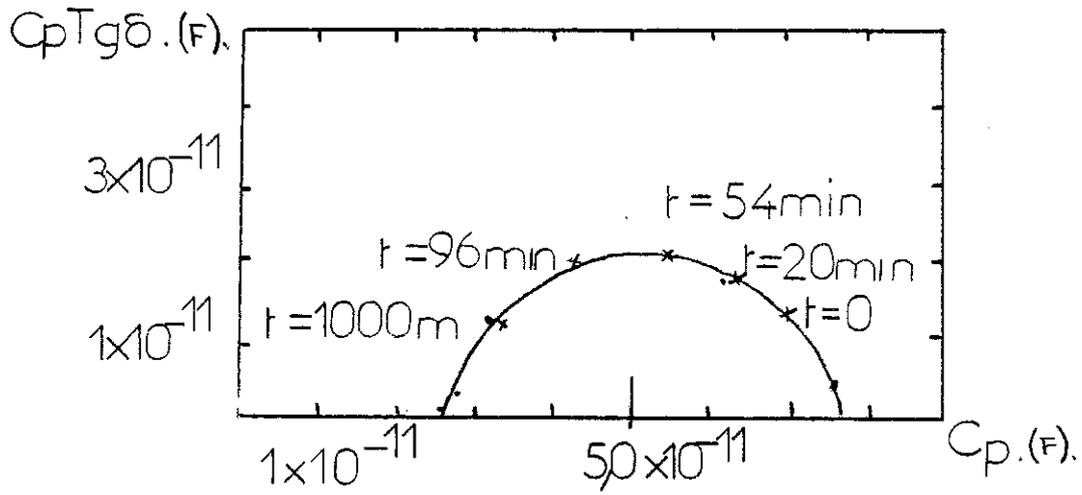


FIGURE 44-a : Résultat initial à partir duquel la  $tg\delta$  du nitrobenzène est obtenue  
P.B. recristallisé ;  $d = 50 \mu m$

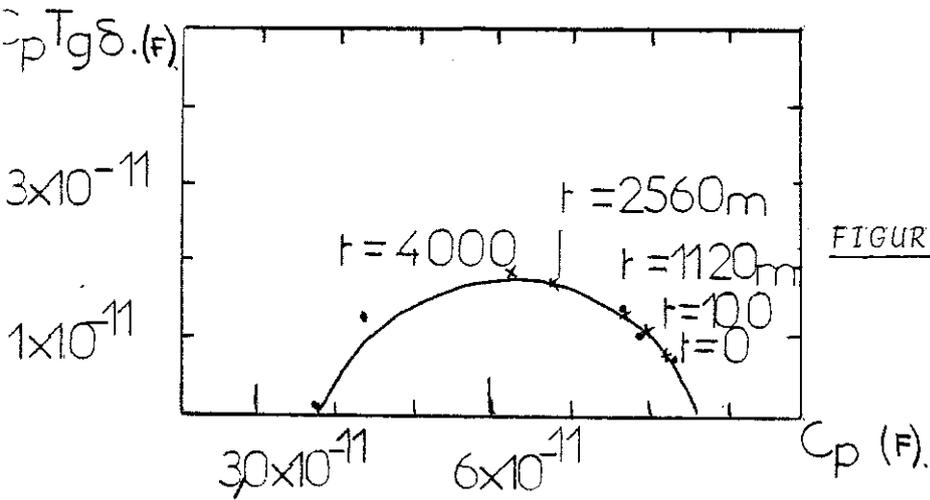
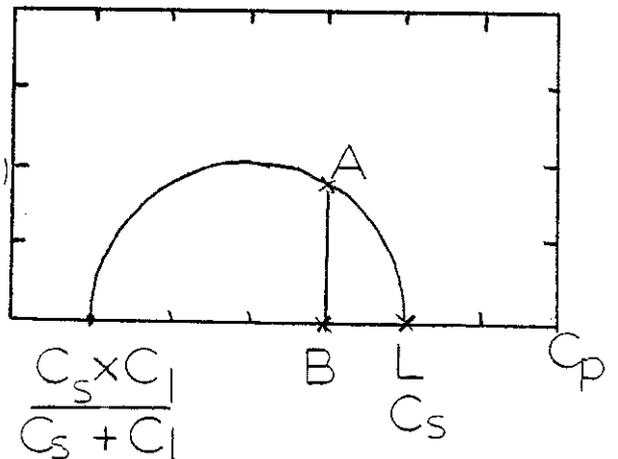


FIGURE 44-b : Résultat initial à partir duquel la  $tg\delta$  du nitrobenzène est obtenue  
P.B. vierge ;  $d = 50 \mu m$

FIGURE 45 : Méthode de calcul de  $tg\delta$  (nitrobenzène)

$$Tg\delta_n = \frac{C_s + C_l}{C_l} \times \frac{AB}{BL}$$



Nous pouvons nous demander ; où vont les ions supplémentaires absorbés ?

En réponse, il faut remarquer que les échantillons vierges et recristallisés contiennent respectivement 60 % et 30 % de matière amorphe. Les volumes d'imprégnant absorbés sont respectivement 3 % et 5 %. Il y a donc beaucoup de phase amorphe entourant le liquide et dans laquelle les ions ( avec leurs coquilles de solvatation ) peuvent pénétrer.

#### REMARQUE

Les pourcentages globaux notés doivent être ramenés à des pourcentages de liquide dans la phase amorphe. Ceci donne environ 5 % pour le P.B. vierge et 17 % pour le P.B. recristallisé.

Nous avons pu montrer que les feuilles ( P.B. ) imprégnées n'absorbent pas plus de nitrobenzène après application des tensions alternatives ( 2000 V ).

Remarquons par ailleurs, que les ions ne sont pas piégés par la phase amorphe ; ils retournent lentement dans le liquide après suppression du champ électrique. Ceci a été déjà noté par TOBAZEON [ 3 ].

Un mécanisme par lequel les ions pénètrent, et sont absorbés, par les polymères a été proposé par FELICI [ 4 - 5 ] : l'absorption des ions serait essentiellement due à des fluctuations de la mobilité (  $\Delta K$  ) autour de sa valeur moyenne (  $K$  ). Ces fluctuations sont liées aux vibrations thermiques de la structure irrégulière, qui est la phase amorphe des polymères.

Il montre, en supposant une répartition Gaussienne pour (  $\Delta K$  ) que les ions diffusent, sous l'action du champ électrique, dans les polymères. Le mécanisme proposé donne l'allure de l'absorption d'ions en accord qualitatif avec l'expérience.

Il nous reste à expliquer la différence observée entre l'absorption d'ions par le P.B. vierge et recristallisé.

Nous avons mentionné que les feuilles recristallisées présentent une structure macroscopique quasi bi-dimensionnelle. Il se peut que cette structure facilite le déplacement des ions vers les régions susceptibles de les absorber.

Une autre explication possible dépend de la plastification des échantillons par l'imprégnant. Retournant à la théorie de FELICI, nous voyons que les variations de la mobilité (  $\Delta K$  ), et donc la vitesse de pénétration des ions, seront d'autant plus rapides et plus importantes que l'écart entre la température expérimentale (  $T$  ) et celle de la transition vitreuse (  $T_g$  ) serait plus grande.

A partir de l'équation ( 1 ) du Chapitre II, nous pouvons estimer les effets de la plastification ( abaissement de  $T_g$  ) pour les deux cas.

L'abaissement de  $T_g$  estimé est de  $4^\circ\text{C}$  dans le cas de P.B. vierge et  $16^\circ\text{C}$  pour le P.B. recristallisé. L'écart entre  $T$  et  $T_g$  est donc plus important dans le cas du P.B. recristallisé.

Il n'est pas encore clair dans quelle mesure la plastification influe sur l'absorption d'ions. Une expérience qui pourrait éclaircir ce problème serait d'étudier l'absorption d'ions à des températures au dessous et au dessus de la température de transition vitreuse (  $T_g$  ) pour les différents cas.

## VI - 6 DISCUSSION SUR LES REPRESENTATIONS POUR LES POLYMERES IMPREGNES

Comme nous l'avons déjà mentionné, il y a une tendance, chez certains fabricants de condensateurs haute tension [ 66 - 67 ] à supprimer les feuilles de papier qui servent actuellement comme mèches, aidant à l'imprégnation des bobinages. Une nouvelle génération de condensateurs H.T. commence donc à apparaître ; se sont les condensateurs "Tout film".

Dans le passé, les calculs des pertes diélectriques et de la constante diélectrique pour les condensateurs mixtes ( Papier/P.P. ) prenaient en compte seules les variations de  $\text{tg}\delta$  et  $\epsilon_r$  du papier dues à l'imprégnation ( les propriétés électriques du P.P. étaient supposées constantes ).

Afin de pouvoir évaluer les propriétés électriques d'un condensateur "Tout film" il nous faut donc une représentation expliquant le comportement électrique des feuilles de polymères imprégnées.

Il n'existe que deux études publiées concernant les modèles macroscopiques pour des polymères imprégnés ; celle de YASUFUKU et al. [ 68 ] et celle de TOBAZEON [ 5 - 69 ] YASUFUKU et al., ont élaboré un modèle pour les feuilles de P.P. imprégnées : l'imprégnant est dispersé, sous la forme d'ellipsoïdes, dans le polymère sec. Un axe des ellipsoïdes est très grand devant les deux autres et le champ électrique est parallèle à cet axe long.

En effet, leur modèle et les hypothèses simplificatrices employées, n'ont aucune base physiques et donc aucun pouvoir de prédiction, ignorant, comme ils le font, la nature hétérogène ( semi-cristalline ) des polymères et même l'étanchéité des cristallites. Les expressions présentées ( sans vérifications expérimentales ) sont finalement celles d'une association parallèle entre l'imprégnant et du polymère .

Les travaux de TOBAZEON traitent en détail du comportement électrique des feuilles de P.P. imprégnées. Les caractéristiques tension/courant et les courants transitoires y sont traités.

La partie de ces travaux la plus importante, vis-à-vis de notre étude est l'étude des variations de la constante diélectrique, des feuilles imprégnées, en fonction de la nature de l'imprégnant. Cette étude concluait à la présence d'une forte composante "parallèle" attribuée à l'existence possible de micropores contenant du liquide.

Un résultat particulièrement important mis en évidence par TOBAZEON concerne la mobilité des ions qui ont pénétré dans le polymère en même temps que l'imprégnant. Les mesures en régime transitoire donnent des mobilités dans la gamme  $10^{-9}$  à  $10^{-8}$   $\text{cm}^2/\text{V.S.}$ , c'est-à-dire environ  $10^4$  fois plus faible que dans le liquide considéré.

Dans cette section, nous allons discuter des représentations des feuilles de polymères imprégnées.

Nous allons, tout d'abord, montrer ( sous forme de table ) les résultats concernant les variations de la constante diélectrique des feuilles imprégnées en fonction de la nature de l'imprégnant.

Ensuite, tenant compte de nos résultats concernant les pertes des feuilles imprégnées ( Figure 29 ), nous allons établir dans quelle mesure le schéma "série/parallèle" proposé pour le papier pour condensateur [ 74 ], est applicable pour les polymères imprégnés.

Enfin, nous allons discuter des autres représentations applicables compte-tenu de nos observations.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons d'abord fait varier la nature, et en particulier, la constante diélectrique de l'imprégnant  $\epsilon_m$ , et pour celà nous avons employé soit des liquides purs soit des mélanges de liquides.

La constante diélectrique des feuilles imprégnées ( $\epsilon_m$ ) est calculée à partir de l'expression  $C = \epsilon_0 \epsilon_m \left( \frac{S}{d} \right)$ , mais un certain nombre de phénomènes doivent être pris en considération.

- 1) La capacité des échantillons recristallisés varie, de façon non négligeable, à basse fréquence. Nous avons donc basé tous nos calculs de  $\epsilon_m$  sur les capacités mesurées à 100 kHz ( la capacité varie très peu dans cette région ).
- 2) L'épaisseur ( $d$ ) des échantillons varie généralement avec le volume de l'imprégnant absorbé. Il est donc essentiel de connaître avec précision l'épaisseur des échantillons pour les cas traités. Cette mesure a été effectuée généralement par interférométrie I.R.

Le Tableau VII montre les variations expérimentales de la constante diélectrique des feuilles du P.B. vierge comme exemple, imprégnées ( $\epsilon_m$ ) en fonction de la nature de l'imprégnant. La Figure 46 montre les variations de  $\epsilon_m$  en fonction de la constante diélectrique de l'imprégnant ( $\epsilon_i$ ). Nos résultats sur le P.P. bi-étiré sont en parfait accord avec ceux obtenus antérieurement [ 7, 69 ]. Pour les valeurs de  $\epsilon_i > 36$ ,  $\epsilon_m$  décroît parce que la décroissance du volume de liquide absorbé ( $v_i$ ) est plus rapide que la croissance de  $\epsilon_i$ . Pour les valeurs faibles de  $\epsilon_i$  les trois échantillons ont sensiblement les mêmes valeurs de  $\epsilon_m$ .

TABLEAU VII : Constantes diélectriques pour les modèles "série" et "parallèle" pour les différentes combinaisons de liquides : cas de P.B. vierge.

LIQUIDE	$\delta$	$\alpha$	$\epsilon_t$	$\epsilon_m$	SERIE $\epsilon_s$	PARALLELE $\epsilon_p$
P. 1460	$\sim 20$	0,115	5,9	2,42	2,35	2,58
70% P.1460 30% N.B.		0,084	15	2,50	2,36	3,19
50% P1460 50% N.B.		0,077	21	2,52	2,35	3,54
30% P1460 70% N.B.		0,058	27	2,57	2,32	3,56
NITROBENZENE (N.B.)	$\sim 21$	0,039	36	2,67	2,28	3,47
CARBONATE DE PROPYLENE C.P.	$\sim 27$	0,001	68	2,22	2,20	2,27
B.N.C.	$\sim 19$	0,125	3,8	2,30	2,31	2,38

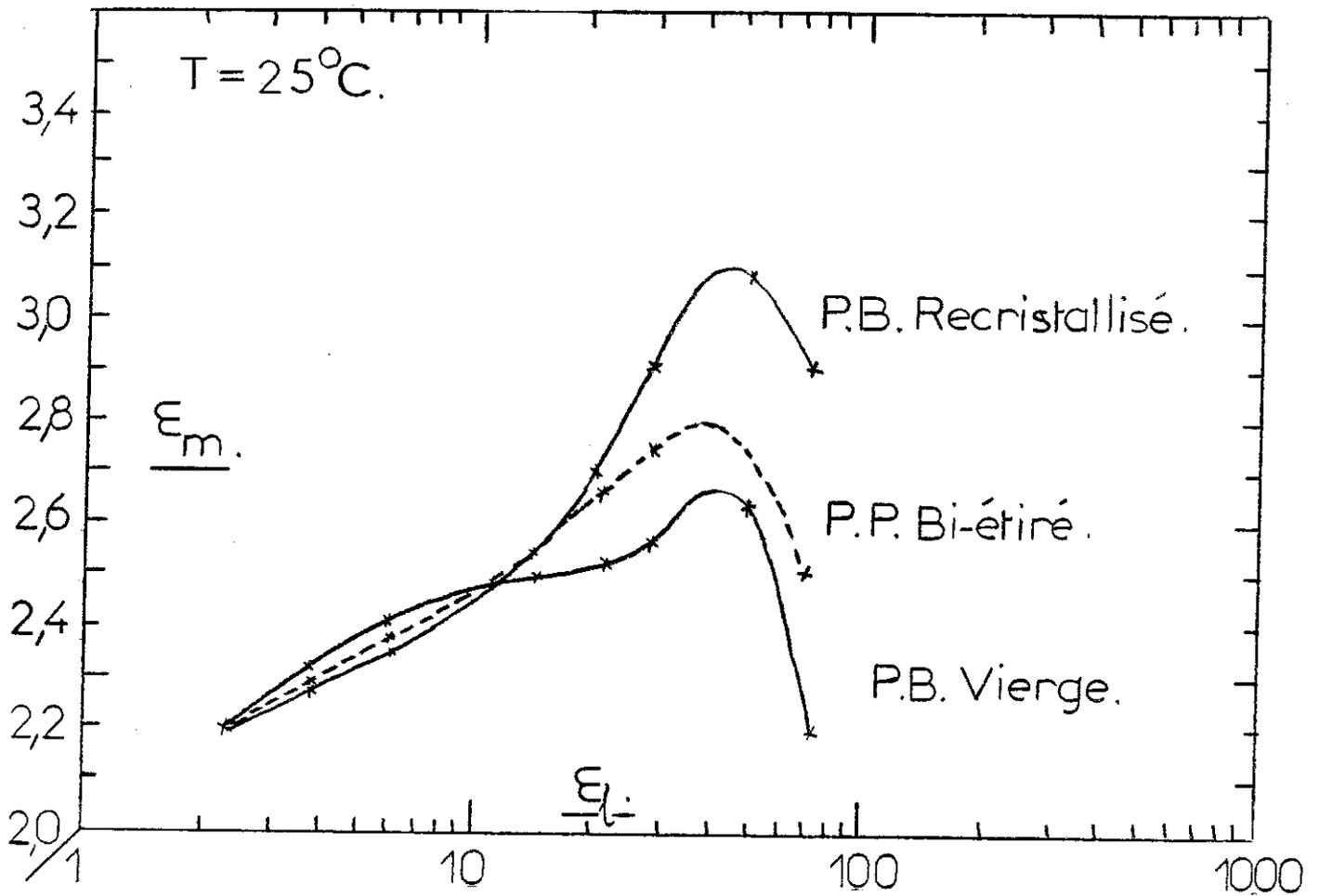


FIGURE 46 : Constante Diélectrique des Feuilles Imprégnées ( $\epsilon_m$ ) en Fonction de la Constante Diélectrique de l'imprégnant ( $\epsilon_l$ ).

Les grandes différences entre les résultats obtenus pour le P.B. vierge et le P.B. recristallisé montrent une fois de plus que la recristallisation du polybutène change complètement ses propriétés électriques.

Rappelons brièvement ce qu'est la représentation série/parallèle. Dans ce modèle, développé pour le papier imprégné, par Sakamoto et al (cité dans 74), le solide (papier) joue le rôle de matrice dans laquelle le liquide est distribué, sous forme de canaux et de couches.

La Figure 47 montre schématiquement le modèle série-parallèle et le schéma électrique équivalent.

Considérons d'abord le cas extrême où tout l'imprégnant est sous forme de canaux (parallèle) de grand diamètre et conserve ses propriétés initiales. Dans ce cas, nous avons :

$$\epsilon_m = \left( \frac{1}{1+\alpha} \right) (\epsilon_p + \alpha \epsilon_1)$$

et 
$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\alpha}{\omega \rho_1 \epsilon_0 \epsilon_m}$$

Prenons comme exemple numérique le cas d'imprégnation de P. 1460 rendu conducteur ( $\rho_1 \sim 10^6 \Omega \text{ m}$ )  $\alpha \sim 0,1$ . Nous trouvons  $\epsilon_m \approx 2,6$  et  $\operatorname{tg} \delta \approx 700$ . La valeur de  $\epsilon_m$  est d'environ 10 % trop élevée (Tableau VII) mais celle de  $\operatorname{tg} \delta$  est de l'ordre de  $10^5$  fois trop élevée. Pour tenir compte de la valeur de  $\operatorname{tg} \delta$ , il faudrait que seule, une fraction infime ( $10^{-5}$  du volume total) de liquide libre soit contenue dans des canaux. Tout le reste serait donc sous forme de couches (série).

Considérons maintenant l'autre cas extrême où tout l'imprégnant est sous forme de couches (série). Dans ce cas nous avons

$$\epsilon_m = (1+\alpha) \epsilon_1 \epsilon_p / (\epsilon_1 + \alpha \epsilon_p)$$
. Cette expression ne donne pas la bonne allure pour ( $\epsilon_m$ ) (voir Tableau VII).

 Liquide (parallèle).

 Liquide (série).

 Solide.

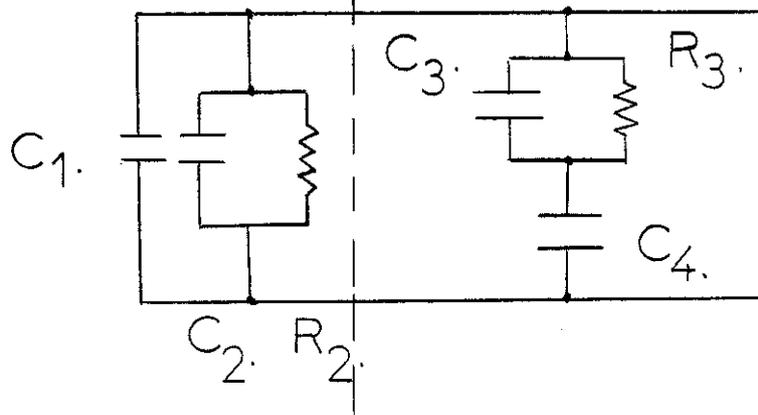
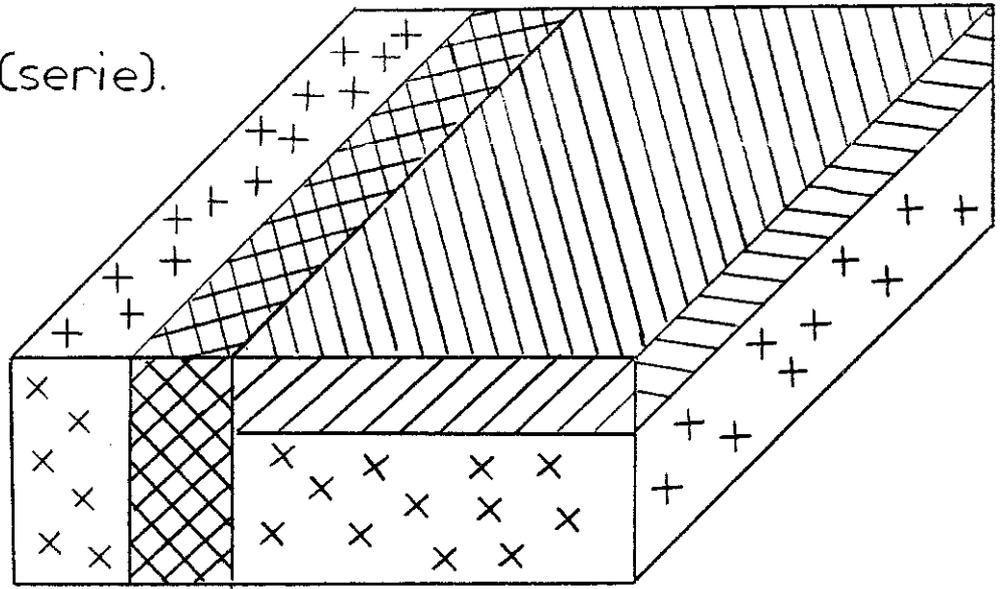


FIGURE 47 : Modèle "série/parallèle"

Par ailleurs, l'association  $C_3, C_4, R_3$  donne lieu à un maximum de  $\text{tg}\delta$  de l'ordre de  $5 \times 10^{-2}$ , et une augmentation de  $\epsilon_m$ , situés vers 1 kHz. Ces dernières remarques nous montrent qu'un modèle série ou parallèle ne peut pas expliquer le comportement des feuilles de polymères imprégnées. D'ailleurs, le fait que ce modèle prédit que la presque totalité du liquide absorbé est sous forme d'inclusions isolées est, bien sûr, en opposition avec les autres observations faites pendant cette thèse.

Rappelons ici quelques faits mis en évidence susceptibles de nous aider. Nos études sur la perméabilité aux gaz ont montré l'absence de canaux, ou passages libres, entre les deux faces des échantillons. Nos études sur la modification des propriétés mécaniques (plastification), sur le déplacement des pics de  $\text{tg}\delta$  de P.B. sec, et sur l'abaissement du maximum de  $\text{tg}\delta$  de l'imprégnant après imprégnation indiquent une association intime (échelle moléculaire) entre l'imprégnant et la phase amorphe.

Les observations de TOBAZEON sur l'abaissement de la mobilité semble bien renforcer cette idée.

Les observations suivantes peuvent donc nous aider dans la recherche d'un modèle pour les feuilles de polymères imprégnées :

- 1) Il existe une conduction électrique (ohmique à basse tension ( $V \sim 1$  volt) mais autrement non-ohmique).
- 2) Il y a une association intime entre l'imprégnant et le polymère.
- 3) L'imprégnant est contenu exclusivement dans la phase amorphe.
- 4) La mobilité apparente des ions de l'imprégnant, contenue par les polymères, est de l'ordre de  $10^4$  fois plus faible que dans le liquide libre [ 7 ].

- 5) La constante diélectrique des feuilles imprégnées est relativement élevée.
- 6) Le rapport liquide/phase amorphe, dans les feuilles imprégnées est compris entre 1/2 et 1/5 pour nos expériences.

L'observation ( 1 ) nous indique que des chemins conducteurs existent entre les deux côtés des échantillons. Les observations ( 2 ) à ( 4 ) indiquent que ces chemins sont constitués d'une association intime entre la phase amorphe et l'imprégnant.

Il est clair donc qu'une représentation ( modèle ) pour les feuilles de polymères imprégnées doit obligatoirement prendre en compte ces indications.

Comme première approximation, nous pouvons proposer un modèle "série/parallèle" , dans lequel la phase liquide est remplacée par un mélange intime de phase amorphe et de l'imprégnant. Ce type de représentation donne les expressions qui surestiment considérablement la constante diélectrique. Par ailleurs, elles prédisent un pic de  $\text{tg}\delta$  et une variation de  $\epsilon_m$  situés vers 0,1 Hz pour les cas considérés.

La détermination de la permittivité et les pertes diélectriques des mélanges hétérogènes de deux constituants, a donné lieu à un très grand nombre de travaux théoriques et expérimentaux. Pour la plus grande partie, les théories font appel à des distributions d'une phase dans l'autre sous la forme de sphères, ellipsoïdes, cylindres ou lamelles. Les plus importantes de ces études ont été résumées par VAN BEEK [ 70 ], GROSSE et GREEFE [ 71 ] et POLETTI et al. [ 72 ].

Il est intéressant de noter que la formule empirique pour  $\epsilon_m$  (  $\epsilon_1, v$  ) proposée par PIERCE [ 75 ] ;

$$\epsilon_m = \frac{(1-v)\epsilon_1 + v\epsilon_2(1-K)}{[1 - vK]}, \quad K = \text{coefficient empirique}$$

donne souvent un meilleur accord avec les résultats expérimentaux que toute autre expression [ 73 ]. Nous obtenons un accord relativement bon avec nos résultats expérimentaux en posant  $K = 0,7$ . Cependant, PIERCE n'a pas proposé une expression pour  $\text{tg}\delta$  ou  $\rho$ . Il est d'ailleurs intéressant de noter que pour  $K = 0$  l'expression proposée est celle d'une association parallèle.

De façon générale, les expressions pour  $\epsilon_m$  élaborées pour les associations mentionnées conduisent à des valeurs trop faibles par rapport à nos valeurs expérimentales. D'autre part, ces modèles ne peuvent en aucun cas expliquer les pertes par conduction que nous observons : l'imprégnant se trouve sous forme d'inclusions, isolées dans la matrice isolante du polymère.

Nous avons cependant étudié en détail un grand nombre de ces modèles, soit en appliquant directement les expressions proposées pour les associations hétérogènes [ 70 - 73 ], soit en les modifiant pour tenir compte de l'association entre la phase amorphe et l'imprégnant. Tous les modèles de ce type, étudiés, donnent des erreurs importantes dans l'estimation de  $\text{tg}\delta$ . Cependant, pour les fréquences élevées ( $10^5$  Hz), tous les modèles étudiés estiment  $\epsilon_m$  à mieux que 5% près pour  $\epsilon_1 < 6$ . Pour les fréquences faibles (1 Hz) ou pour  $\epsilon_1 > 6$  l'erreur en calculant  $\epsilon_m$  augmente considérablement.

La raison de cet échec général semble principalement due aux approximations et hypothèses simplificatrices que nous sommes amenés à faire. Pour mieux situer le problème, considérons les points suivants :

Nous avons la preuve que la mobilité des ions du liquide est réduite par un facteur d'environ  $10^4$  après absorption par les polymères. Cependant, nous n'avons aucun renseignement sur la concentration d'ions dans l'imprégnant absorbé. Si donc nous faisons l'hypothèse que la concentration d'ions n'est pas changée pendant absorption ceci peut entraîner de très grandes erreurs dans le calcul de la résistivité de l'association phase amorphe/liquide.

L'estimation de la constante diélectrique du mélange phase amorphe/liquide à partir de la loi linéaire ;  $\epsilon_m = y \epsilon_1 + (1 - y) \epsilon_A$  est certainement discutable surtout quand la fraction liquide est grande ( elle atteint 0,5 dans certains cas ) [ 75 - 78 ]. D'autre part l'erreur, pour une fraction en volume de liquide donné, varie de façon importante selon le liquide employé [ 79 ].

Le taux de cristallinité de nos polymères ( X ) intervient dans tous les calculs. En effet, le terme "y" égal  $\alpha/\alpha + [ 1 - X ]$ , (  $\alpha$  est le volume fraction de l'imprégnant ). La valeur obtenue pour "X" dépend sensiblement de la moyenne employée pour la mesurer ; nous avons trouvé, pour P.P., un écart d'environ 10 % entre les valeurs obtenues par I.R. et par mesures de densité.

Nous avons l'évidence d'une association intime entre la phase amorphe et le liquide, nous avons choisi initialement de représenter celle-ci par un mélange homogène. Pratiquement, il est possible qu'il existe des régions amorphes non-imprégnées, des régions contenant des fractions liquide importantes et même des cavités remplies de liquide.

Le problème peut-être, le plus fondamental, est celui concernant le choix des représentations de la phase cristalline et de l'association entre la phase cristalline et le mélange liquide/phase amorphe. Nous avons choisi de représenter la phase cristalline ( cristallinité ) par des lamelles isolantes de constante diélectrique 2,2.

Pour décrire l'ensemble, nous pouvons choisir, par exemple, d'employer le modèle de BRUGGEMANN [ 80 ] qui a développé des expressions pour la constante diélectrique d'un système de lamelles dispersées de façon aléatoire dans le composant continu. Le désavantage de ce modèle, comme avec beaucoup d'autres, est qu'il a été développé pour des concentrations ( lamelles ) faibles. Dans notre cas, la concentration est importante et varie de 0,4 à 0,7 et nous pouvons nous attendre à des erreurs importantes d'estimation de  $\epsilon_m$ .

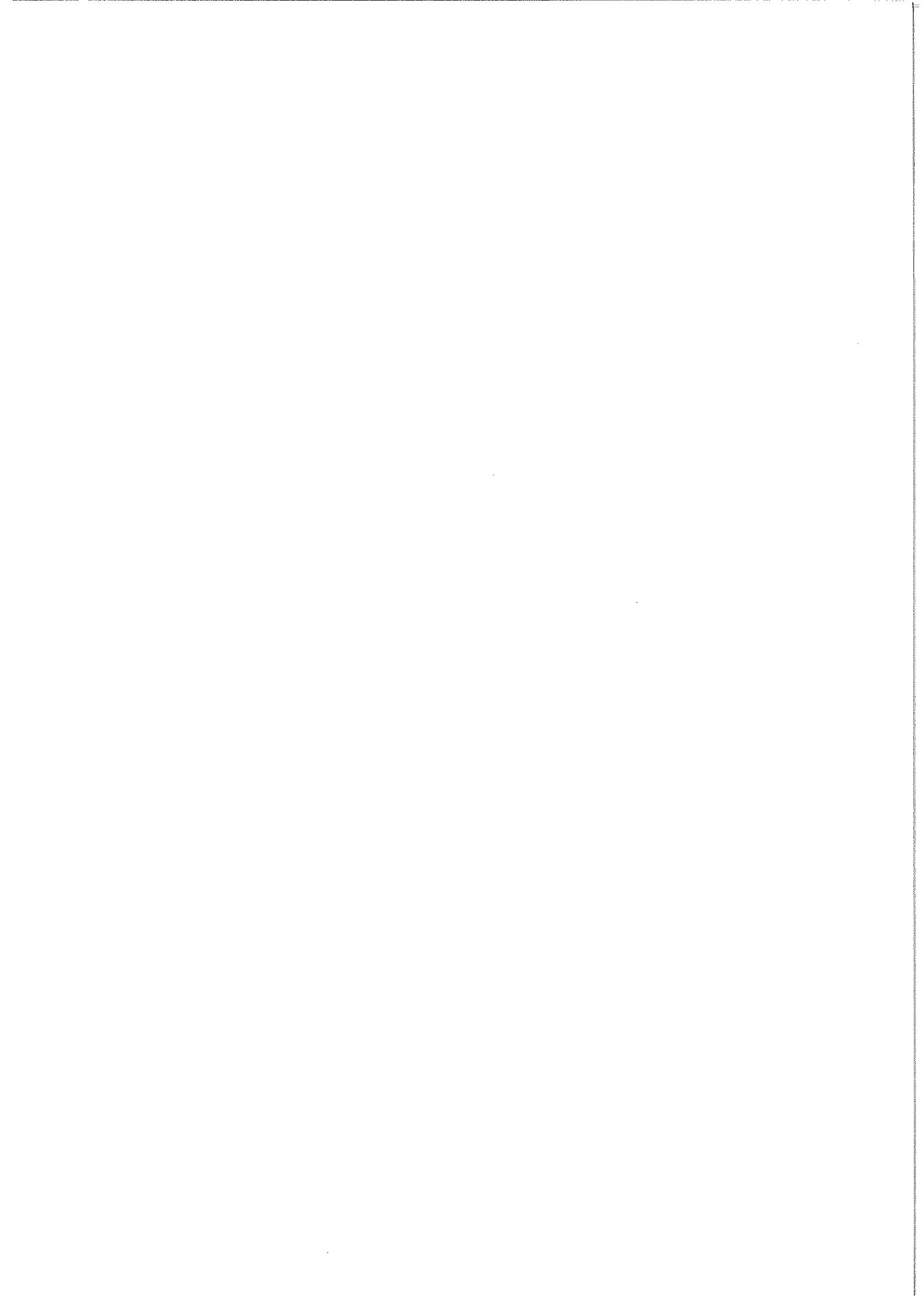
Considérons les points précédents, il est clair que la forme du modèle dépendra de façon critique d'un nombre de variables sur lesquelles nous ne disposons pas actuellement de renseignements suffisants. Nous jugeons donc prématuré de proposer un modèle pour les polymères semi-cristallins imprégnés avant de connaître le comportement électrique des parties constituantes : ( phase amorphe/imprégnant ).

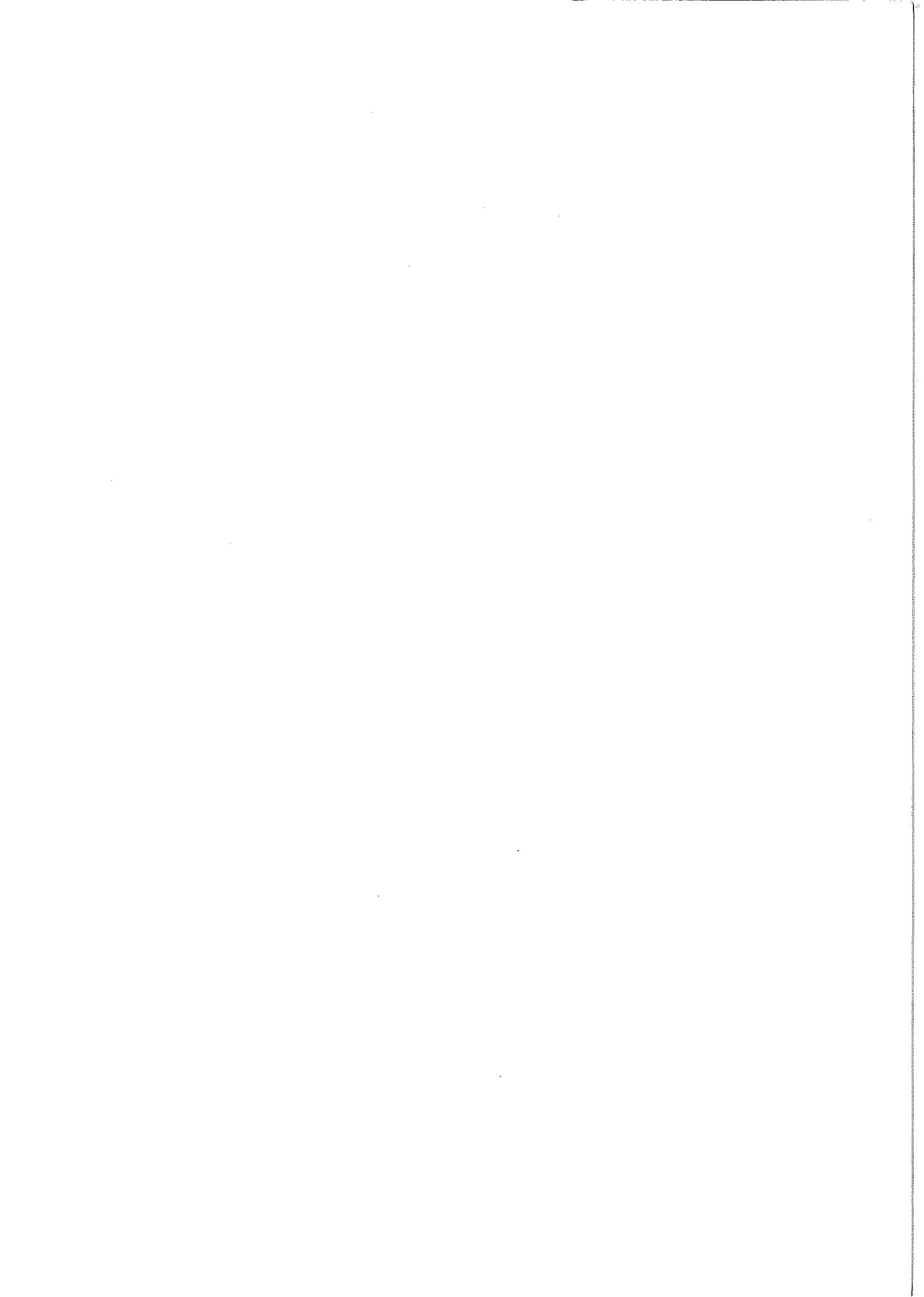
Dans la pratique industrielle, les imprégnants ont de très faibles conductivités. Aussi, les pertes diélectriques des feuilles de P.P. et P.B. imprégnées diffèrent peu des valeurs obtenues pour les feuilles non-imprégnées (  $1 \text{ Hz} < f < 10^5 \text{ Hz}$  ).

Dans le cas d'imprégnants fortement gonflants que nous avons employés, si :  $2 < \epsilon_1 < 20$ , la relation expérimentale liant la constante diélectrique de feuilles imprégnées ( $\epsilon_m$ ) et celle de l'imprégnant à 25°C correspond à la loi :

$$\epsilon_m \approx 0,42 \text{ Log}(\epsilon_1) + 2,05$$

Dans la prochaine et dernière section, nous allons discuter des résultats obtenus et proposer un nombre d'expériences visées sur la clarification des propriétés électriques des feuilles de polymères imprégnées afin de permettre l'élaboration d'un modèle complet.





## CHAPITRE VII

### DISCUSSION ET CONCLUSION

Nous avons étudié en détail les effets de la température de la nature du liquide employé et de la recristallisation ( P.B. ) sur l'imprégnation des feuilles de P.P. et de P.B. Les modifications structurales provoquées par l'imprégnant et l'action de la température ont été bien séparées. Les effets de cycles d'imprégnation/désimprégnation successifs ont aussi été étudiés.

Un des premiers résultats importants obtenu est que la recristallisation des feuilles de P.B., de 50  $\mu\text{m}$ , change de façon remarquable les propriétés mécaniques et électriques de celles-ci : la rigidité mécanique et électrique des feuilles de P.B., imprégnées ou sèches est considérablement réduite. Pour les feuilles imprégnées les pertes diélectriques augmentent considérablement et leur variation avec la fréquence passe de  $f^{-1}$  à  $f^{-0,5}$  ; des variations importantes de la capacité des échantillons imprégnés se manifestent. Nous avons pu montrer que ces différences sont essentiellement dues à la structure sphérolitique exceptionnelle produite par la recristallisation.

Nos études confirment totalement le fait que, pour les températures d'imprégnation normales, l'imprégnant ne pénètre que dans la phase amorphe. Ce fait est d'une importance capitale pour tous les calculs concernant les effets d'imprégnation que ce soit pour les propriétés mécaniques ou électriques.

Nos études optiques des effets de l'imprégnation sur les feuilles contenant de très grands sphérolites ( disques :  $d = 7 \text{ mm}$  ), montrent que les bords de ceux-ci sont préférentiellement attaqués par les solvants. Malgré celà, l'attaque par les solvants ne semble pas changer sensiblement la résistance mécanique de ces régions.

Nous avons mis en évidence des effets de blanchiment réversible des échantillons, sous contrainte mécanique et avons proposé un effet de production de micro-craquelures.

Dans le Chapitre concernant les propriétés électriques, nous avons montré les effets de l'imprégnation sur les pertes diélectriques. L'effet de la "plastification" de la phase amorphe par l'imprégnant est clairement montré : l'oscillation des dipôles présents est facilitée. Par ailleurs, nous montrons la présence de pertes par conduction après l'imprégnation.

Nos mesures de perméabilité ont montré que le passage de gaz était réduit après imprégnation et extraction d'une partie de la phase amorphe ( 3 à 5 % ). Nous avons aussi montré que le passage de gaz était dû essentiellement à un processus de diffusion. Il n'y a donc pas de pores ouverts dans nos feuilles de P.P. ou P.B. vierge.

Nous avons montré que les propriétés électriques à basse température (  $-10^{\circ}\text{C} \geq T$  ) ou en haute fréquence (  $f > 10^4$  Hz ) sont déterminées essentiellement par la température d'imprégnation (  $T_i$  ). L'association entre la phase amorphe et l'imprégnant semble plus intime ( les dipôles du liquide sont plus gênés ) quand  $T_i$  est plus grande.

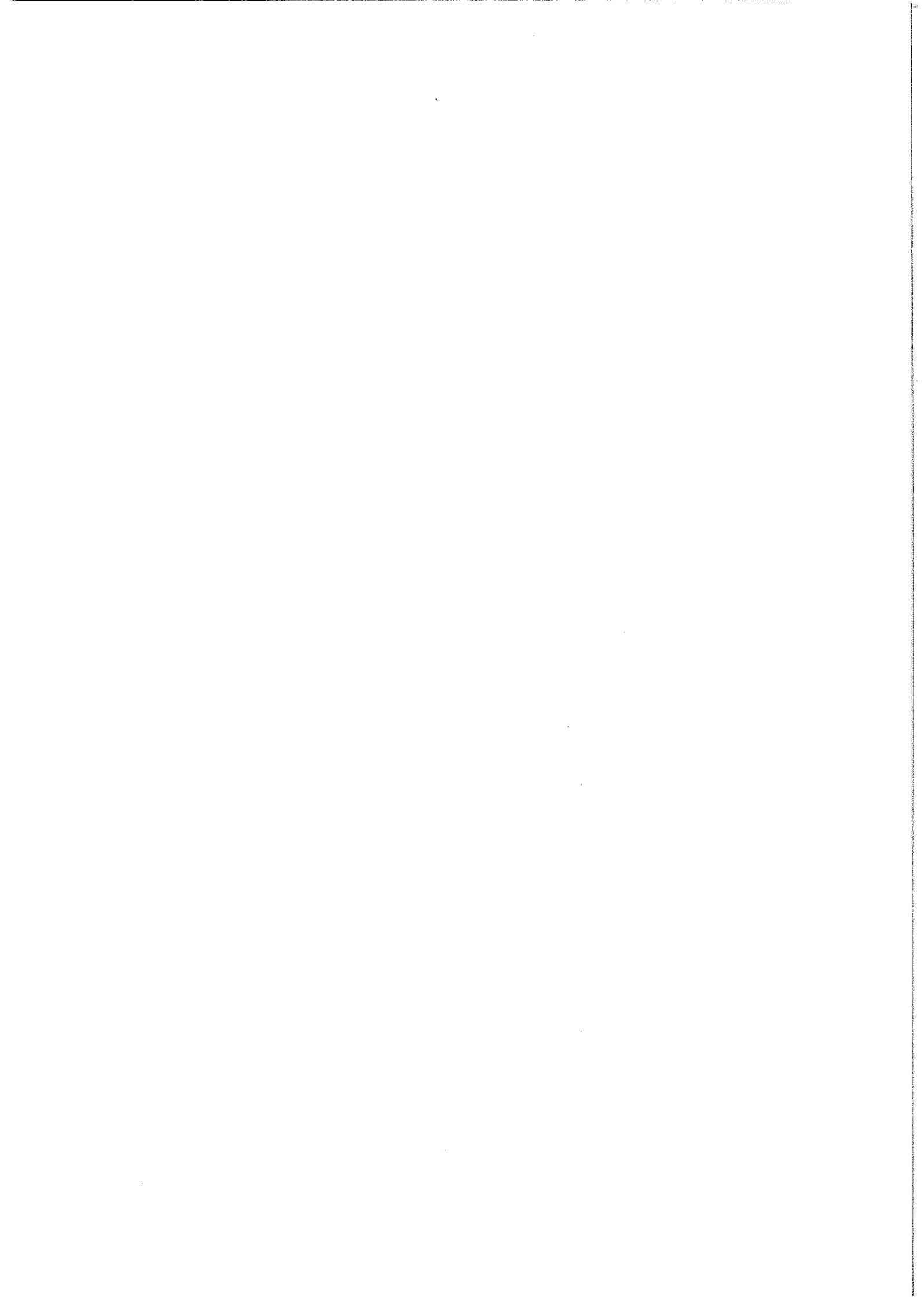
Sous tension alternative, nous avons montré les effets de la recristallisation du P.B. sur l'absorption d'ions par les feuilles imprégnées. Les feuilles recristallisées absorbent plus facilement les ions que les feuilles vierges. Nous avons proposé d'attribuer cet effet à la "plastification" ( dépression de  $T_g$  ) de la phase amorphe par l'imprégnant qui est beaucoup plus importante dans le cas de feuilles recristallisées.

Enfin, nous avons montré que les modèles physiques comprenant un mélange intime de la phase amorphe et de l'imprégnant correspondent de façon plus nette aux observations faites qu'un modèle où une partie de l'imprégnant est contenue dans des micro-pores.

Pour confirmer les hypothèses faites et permettre l'élaboration d'un modèle physique précis, pour les feuilles de polymères imprégnées, il faudrait mieux connaître les propriétés du mélange phase amorphe/imprégnant. Il est vraisemblable que le comportement électrique des feuilles imprégnées de polymères soit contrôlé par l'association intime ; aussi est-il donc essentiel de connaître le comportement électrique de cette association.

Ainsi pourrait-on envisager d'effectuer des mesures électriques sur des mélanges d'imprégnant liquide et de polymères totalement amorphes disponibles dans le commerce : il existe en effet des huiles polybutène et polypropylène [ 81 ] constituées de chaînes polymériques de masse moléculaire allant jusqu'à 2000, donc relativement proches de la masse moléculaire moyenne des chaînes "amorphes" dans nos échantillons (  $\sim 20.000$  ).

Nous pourrions aussi envisager de faire varier dans une large gamme la cristallinité des feuilles employées mais, comme nous l'avons vu, ceci engendre des variations structurales qui noient généralement l'effet de la cristallinité.



## APPENDICE

LE PARAMETRE DE SOLUBILITE D'HILDEBRAND

La dissolution d'un polymère dans un solvant est gouvernée par l'équation thermodynamique d'énergie libre :

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad ( 1 )$$

$\Delta F$  = le changement de l'énergie libre ( GIBBS )

$\Delta H$  = la chaleur du mélange

$T$  = la température absolue

$\Delta S$  = l'entropie de mélange

Des valeurs négatives pour  $\Delta F$  prédisent que la dissolution aurait lieu spontanément sans apport de chaleur.

Pratiquement  $\Delta S$  est toujours et grand pour la dissolution des polymères c'est le terme  $\Delta H$  qui détermine le signe de  $\Delta F$  et donc la facilité de dissolution pour un ensemble polymère/solvant donné.

HILDEBRAND [ 40 - 48 ] a proposé que :

$$\Delta H_M = V_M \left[ \left( \frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left( \frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \phi_1 \phi_2 \quad ( 2 )$$

$\Delta H_M$  = la chaleur totale du mélange

$\Delta E$  = l'énergie de vaporisation des composants

$V_M$  = volume total du mélange

$V$  = volume molaire des composants

$\phi$  = volume fraction des composants

$\frac{\Delta E}{V}$  est l'énergie volumique de vaporisation et est parfois appelé l'énergie de cohésion.

Il est commode d'écrire :

$$\delta = \left( \frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} \quad ( 3 )$$

" $\delta$ " est le paramètre d'HILDEBRAND et à des dimensions de  $( \text{cal} )^{1/2} ( \text{cm} )^{-3/2}$ , ou  $( \text{Joules} )^{1/2} ( \text{cm} )^{-3/2}$ .

Réarrangeant équ. ( 2 ) nous avons donc :

$$\frac{\Delta H_M}{V_M} \left( \frac{1}{\phi_1 \phi_2} \right) = [ \delta_1 - \delta_2 ]^2 \quad ( 4 )$$

le premier terme est la chaleur du mélange volumique pour une concentration donnée et est égale au carré de la différence des paramètres de solubilité des deux composants.

Il nous faut donc une valeur de  $( \delta_1 - \delta_2 )^2$  relativement petite pour la dissolution.

Si  $( \delta_1 - \delta_2 )^2 = 0$  la dissolution est assurée par la valeur négative de-TAS.

Par exemple le polypropylène (  $\delta \approx 17$  ) est très soluble dans le benzène (  $\delta \approx 18$  ) moins soluble dans le nitro-méthane (  $\delta \approx 25$  ) et pas du tout dans l'eau (  $\delta \approx 48$  ) ( valeurs en  $( J )^{1/2} ( cm )^{-3/2} \times 10^{-3}$  ).

La théorie ci-dessus est développée pour le cas des polymères totalement amorphes et des liquides non-polaires, et dans l'absence des liaisons hydrogènes.

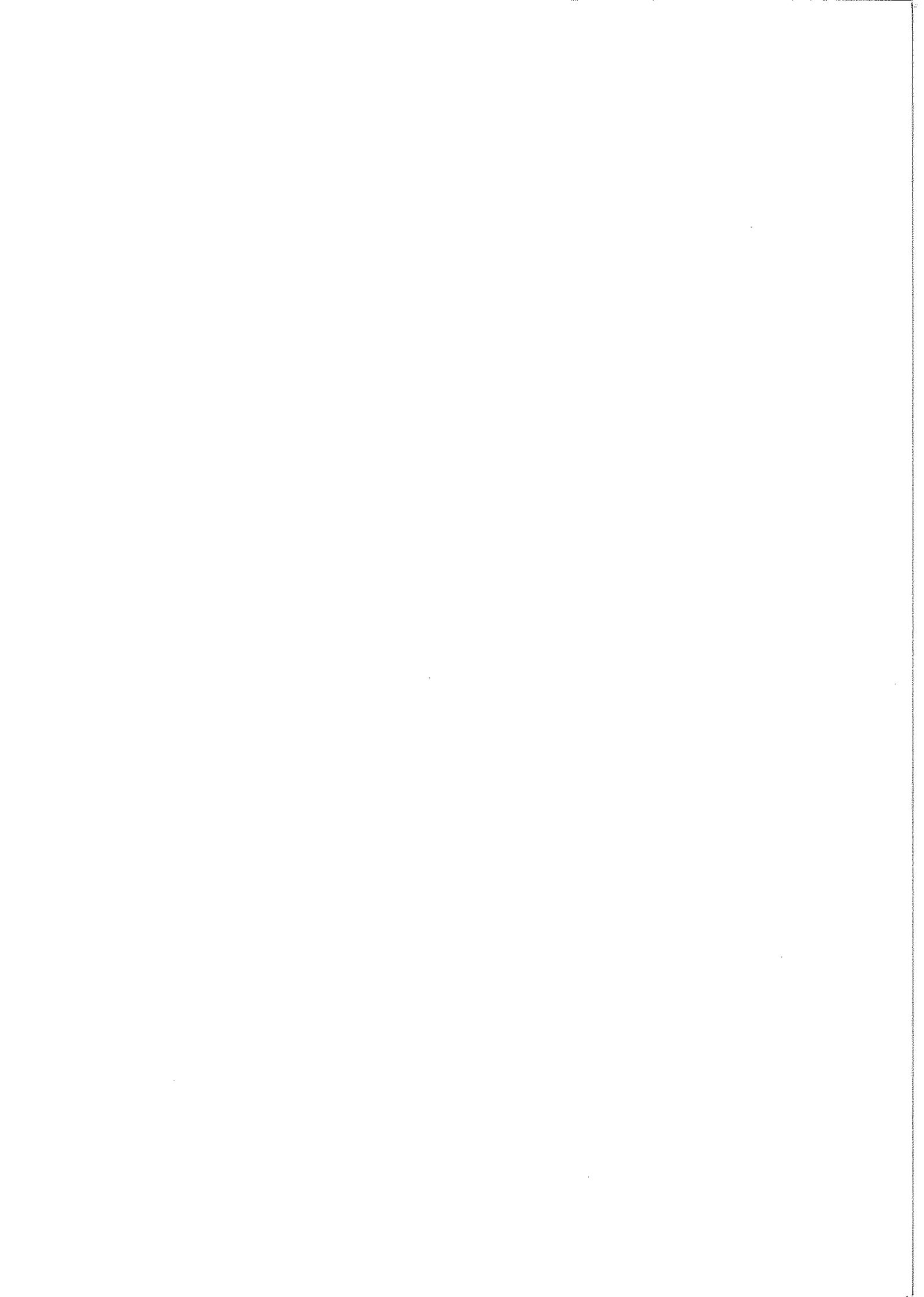
Les valeurs pour "δ" des polymères se trouvent dans la littérature [ 34 - 48 ].

Expérimentalement, nous trouvons que le polymère se dissout plus facilement dans les liquides ayant des molécules semblables à ceux des monomers ayant aussi les mêmes degrés de liaisons hydrogènes ou et les mêmes groupes polaires.

Il est commode de séparer les solvants en trois groupes selon leur degré de liaison hydrogène. Un polymère est plus facilement soluble dans les liquides du groupe correspondant à sa structure. Par exemple P.P. (  $\delta \approx 17$  ) se dissout plus facilement dans le benzène (  $\delta \approx 18,7$  ) que dans l'acétate éthylique (  $\delta \approx 18,6$  ).

REMARQUE

Comme nous l'avons dit la dérivation du paramètre de solubilité est basée sur l'emploi des polymères amorphes. Les indications expérimentales impliquent que les règles développées sont applicables dans les parties amorphes des polymères hautement cristallines et qu'elles sont obéies complètement si la température dépasse 90 % de la température de fusion du polymère.



B I B L I O G R A P H I E

- [ 1 ] J.C. MAXWELL  
Electricity and magnetism  
CLARENDON, OXFORD, Vol. 1, 452 ( 1892 )
- [ 2 ] C.G. GARTON  
Proc. Ints. Elec. Eng., Vol. 88, 103 ( 1941 )
- [ 3 ] R. TOBAZEON  
Thèse de Docteur ès-Sciences, GRENOBLE ( 1973 )
- [ 4 ] N. FELICI  
C. R. Acad. Sc. Paris, T. 281, Série C, 805 ( 1975 )
- [ 5 ] N. FELICI  
C. R. Acad. Sc. Paris, T. 281, Série C, 1049 ( 1975 )
- [ 6 ] S. YASUFUKU, T. UMERURA, Y. ISHIOKA and T. TANII  
I.E.E.E. Trans. Elect. Insul., EI-13, N° 6 ( 1978 )
- [ 7 ] R. TOBAZEON  
Proc. of 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. on Materials, Measurements  
and Applications, I.E.E. Conf., BIRMINGHAM, 177, 44  
( 1979 )
- [ 8 ] Société PRODELEC  
Notice Générale d'Utilisation ( 1965 )  
25, Quai Paul Doumer - 92408 - COURBEVOIE
- [ 9 ] P. JAY  
Notice Générale pour le B.N.C. ( 1977 )  
RHONE - POULENC

B I B L I O G R A P H I E ( Suite )

- [ 10 ] P. JAY  
R.G.E., Tome 88, N° 3, 221 ( 1979 )
- [ 11 ] Papeteries BOLLORE  
Notice Générale pour le P.P. ( 1977 )  
83, Boulevard Exelmans - 75016 - PARIS
- [ 12 ] J.C. DALLOZ  
Thèse de Docteur d'Université, Université Claude-  
Bernard, LYON I ( 1978 )
- [ 13 ] R.J. SAMUELS  
Structured polymer properties  
JOHN WILEY and SONS, NEW - YORK ( 1974 )
- [ 14 ] L. TAMIC  
Thèse de Docteur - Ingénieur, Université de RENNES  
( 1973 )
- [ 15 ] B. WUNDERLICH  
Macromolecular physics  
Academic Press, Vol. I et II ( 1973 )
- [ 16 ] I.D. RUBIN  
Poly ( 1 - Butène )  
GORDEN and BREACH, LONDON ( 1968 )
- [ 17 ] H.P. FRANC et H. LEHNER  
J. Polym. Sci., C, 31, 193 ( 1970 )
- [ 18 ] D.A. BLACKADDER et G.J. LE POIDEVIN  
Polymer, 17, 387, May ( 1976 )

B I B L I O G R A P H I E ( Suite )

- [ 19 ] D.A. BLACKADDER et G.J. LE POIDEVIN  
Polymer, 17, 768, Sep. ( 1976 )
- [ 20 ] P.J. FLORY et J. REHNER  
J. Chem. Phys., 11, 512 ( 1943 )
- [ 21 ] M. WINRAM, D. GRUBB et A. KELLER  
J. Mater. Sci., 13, 791 ( 1978 )
- [ 22 ] P. MAKEREWICZ et G. WILKES  
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 16, 1529 - 1582  
( 1978 )
- [ 23 ] M.E.R. SHANAHAN et J. SCHULTZ  
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 19 ( 1980 )
- [ 24 ] C.T. MEYER, J.C. FILIPPINI et N. FELICI  
Conference on Electrical Insulation and Dielectric  
Phenomena, U.R.S.S. ( 1978 )
- [ 25 ] H. BROWN  
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 16, 1887 ( 1978 )
- [ 26 ] D. BLACKADDER et J. KENIRY  
J. Polym. Sci., 16, 1261 ( 1972 )
- [ 27 ] I. WARD  
Structure and properties of oriented polymers  
Applied Science Publishers ( 1975 )
- [ 28 ] A. PETERLIN et al.  
Macromol. Chem., 141, 91 ( 1971 )

B I B L I O G R A P H I E ( Suite )

- [ 29 ] B. WUNDERLTCH  
Macromolecular physics  
Academic Press, Vol. 2 ( 1976 )
- [ 30 ] A. KELLER et P. DREYFUSS  
J. Polym. Sci., Part B, 8, 253 ( 1970 )
- [ 31 ] I.C. SANCHEZ, J.P. COLSON, R.K. EBY  
J. Appl. Phys., 44, 4332 ( 1973 )
- [ 32 ] I.C. SANCHEZ, A. PETERLIN, F.L. McCRACKIN et R.K. EBY  
Bull. Amer. Phys. Soc., 19, 217 ( 1974 )
- [ 33 ] D.W. VAN KREVELEN  
Properties of polymers  
Elsevier Scientific Publishing Co., NEW - YORK ( 1976 )
- [ 34 ] F. BUECHE  
Physical properties of polymers  
WILEY, NEW - YORK ( 1962 )
- [ 35 ] L. MANDELKERN, N.L. JAIN et H. KIM  
J. Polym. Sci., A-2, 6, 165 ( 1968 )
- [ 36 ] W.P. BRENNAN  
Thermal analysis application II  
Perkin - Elmer Ltd, BEAKONSFIELD ( Angleterre ) ( 1973 )
- [ 37 ] T.S. CHOW  
Macromolécules, 13, 362 ( 1980 )

B I B L I O G R A P H I E ( Suite )

- [ 38 ] F.W. HARRIS et R.B. SEYMOUR  
Structure- solubility relationships in polymers  
Academic Press, NEW - YORK ( 1977 )
- [ 39 ] J. DANYANTIS  
Plastiques Modernes et Elastomères, 58 - 62, 3 ( 1977 )
- [ 40 ] KOZO SHINODA  
Principles of solution and solubility  
Marcel DEKKER Inc., NEW - YORK ( 1978 )
- [ 41 ] A. PETERLIN  
J. Polym. Sci., B-I, 279 ( 1963 )
- [ 42 ] I. SANCHEZ, J. COLSON et R. EBY  
J. Appl. Phys., 44, 4332 ( 1973 )
- [ 43 ] B. GOSSE, J.P. GOSSE, M. SAUVIAT  
Sixth International Conference on Conduction and  
Breakdown in Dielectric Liquids, ROUEN ( 1978 )
- [ 44 ] A. PETERLIN  
Permeability of plastic films and coatings  
Polymer Science and Technologie, Vol. 6, Ed.  
H.B. HOPFENBERG, Plenum Press ( 1974 )
- [ 45 ] R.J. PACE et A. DATYNER  
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 1103 ( 1980 )
- [ 46 ] J. CRANK et G.S. PARK  
Diffusion in polymers  
Academic Press, LONDON ( 1968 )

B I B L I O G R A P H I E ( Suite )

- [ 47 ] J. BRANDRUP et E.H. IMMERGOT  
Polymer handbook  
J. WILEY and SONS, NEW - YORK ( 1974 )
- [ 48 ] J.H. MAGILL  
Treatise on materials science and technology  
Academic Press, Vol. 10-A, Ed. J.M. SHULTZ ( 1977 )
- [ 49 ] B. WUNDERLICH  
J. Polym. Sci., Part C, 1, 41 ( 1963 )
- [ 50 ] M. SHANAHAN et J. SCHULTZ  
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18, 19 ( 1980 )
- [ 51 ] M. SHANAHAN et J. SCHULTZ  
J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 14, 1567 ( 1976 )
- [ 52 ] C. MEYER, J. FILIPPINI  
Polymer, 20, 1186 ( 1979 )
- [ 53 ] J.M. GORDON  
J. Polym. Sci., Polym. Sci. Ed., 16 ( 1978 )
- [ 54 ] W.F. OAKES et D.W. ROBINSON  
J. Polymer Sci., 14, 505 ( 1955 )
- [ 55 ] V.L. LANZA et D.B. HERRMANN  
J. Polymer Sci., 28, 622 ( 1958 )
- [ 56 ] A.J. CURTIS  
Progress in dielectrics  
HEYWOOD and Co., Ltd., LONDON, Vol. 2 ( 1960 )

B I B L I O G R A P H I E ( Suite )

- [ 57 ] M.P. GROENEWEGE, J. SCHYER, J. SMIDT, C.F.A. TVIJNMAN  
Crystalline olefine polymeres  
INTERSCIENCE PUBLISHERS, NEW - YORK, Pt I ( 1965 )
- [ 58 ] I.D. RUBIN  
Poly ( 1 - Butene )  
GORDON and BREACH ( 1968 )
- [ 59 ] H. WAGNER  
Annual Report Conf. Elec. Insul. Dielectric Phenomena,  
Nat. Acad. Sci., WASHINGTON, D.C., p. 363 ( 1978 )
- [ 60 ] V.V. DANIEL  
Dielectric relaxation  
Academic Press ( 1967 )
- [ 61 ] J. HUCK  
Colloques Internationaux du C.N.R.S., N° 179 ( 1968 )
- [ 62 ] R. GOFFAUX  
Mémoires de l'Académie Royale de Belgique, Classe  
des Sciences, Collection 8, Tome XXXVIII, Fascicule 2,  
N° 1814 ( 1968 )
- [ 63 ] R. GOFFAUX  
Mémoires de l'Académie Royale de Belgique, Classe  
des Sciences, Collection 8, Tome XXXVI, Fascicule 5,  
N° 1791 ( 1965 )
- [ 64 ] Z. CROITORU  
Progress in dielectrics n° 6  
Heywood Books, LONDON ( 1965 )

B I B L I O G R A P H I E ( Suite )

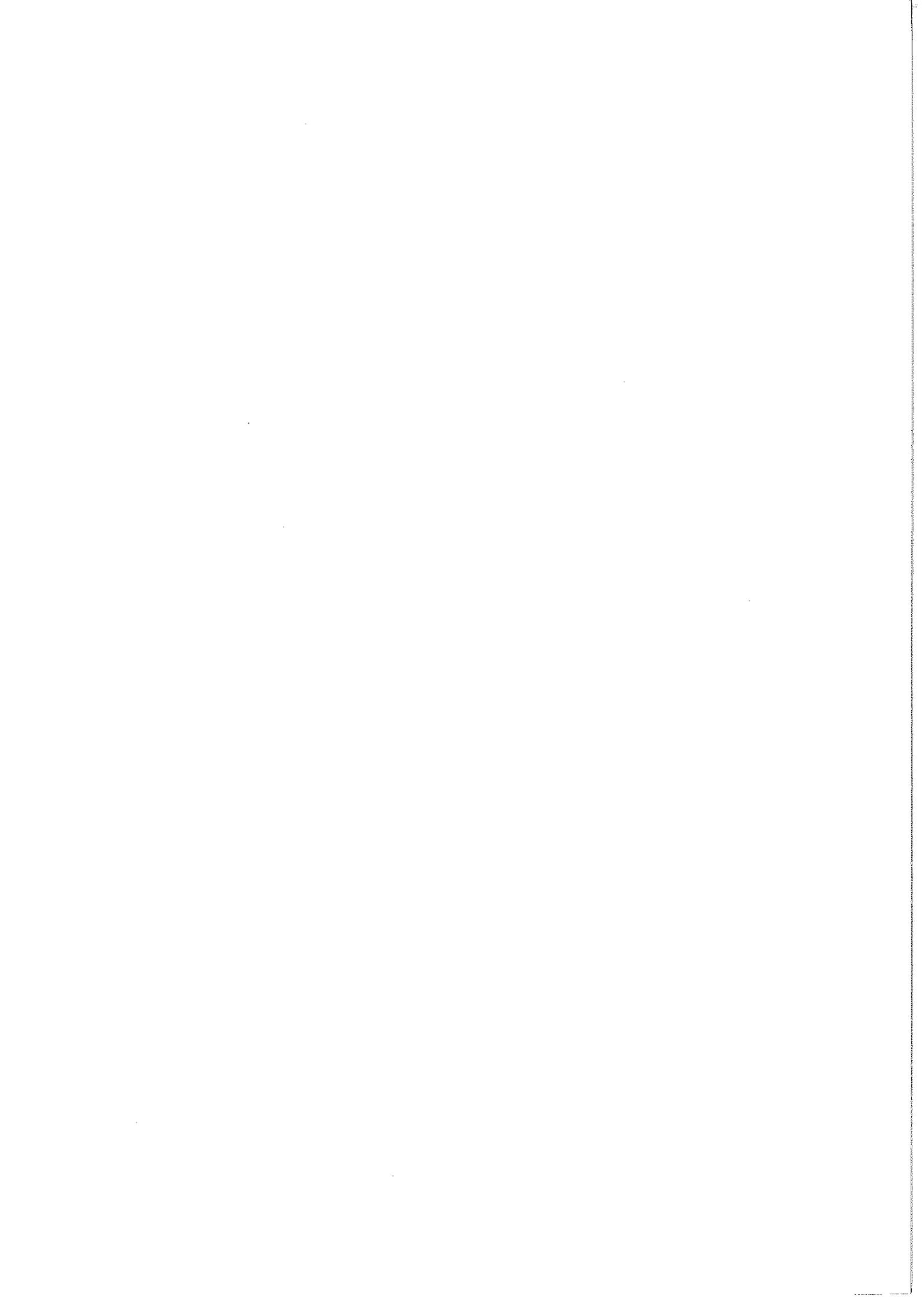
- [ 65 ] E. GARTNER, R. TOBAZEON  
C. R. Acad. Sc. Paris, T. 280, Série B, 703 ( 1975 )
- [ 66 ] GENERAL ELECTRIC Co.  
845 Broad Avenue, Ridgfield, NEW - JERSEY, 07657
- [ 67 ] TOSHIBA Co.  
KAWASAKI CITY, Japan
- [ 68 ] S. YASUFUKU, T. UMEMURA, Y. ISHIOKA et T. TANII  
I.E.E.E. Trans. on Electr. Insul., E-I-14, N° 6,  
( 1979 )
- [ 69 ] R. TOBAZEON  
Communication donné au C.I.G.R.E., PARIS, Août ( 1980 )
- [ 70 ] L.K.H. Van BEEK  
Progress in dielectrics  
LONDON Heywood Books ( 1967 )
- [ 71 ] C. GROSSE et J. GREFFE  
J. de Chimie Physique, 76, 4 ( 1979 )
- [ 72 ] J. PALETTO, R. GOUTTE et L. EYRAUD  
J. of Solid State Chemistry, 6, 58 ( 1973 )
- [ 73 ] C.A.R. PIERCE  
Brit. J. Appl. Phys., 6, 358 ( 1955 )
- [ 74 ] E. RIAUX  
Thèse de Docteur ès-Sciences, RENNES ( 1965 )

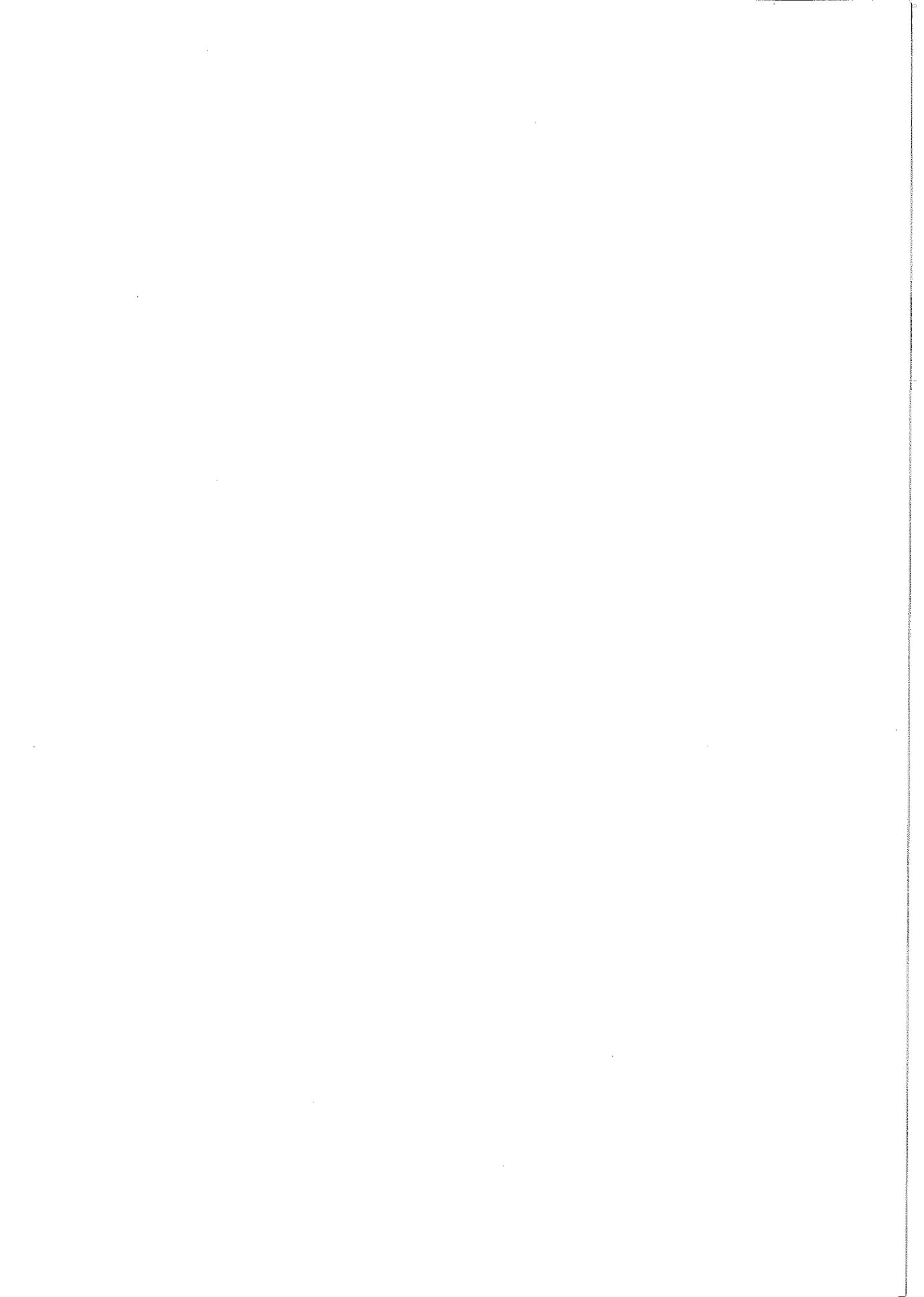
B I B L I O G R A P H I E ( Suite )

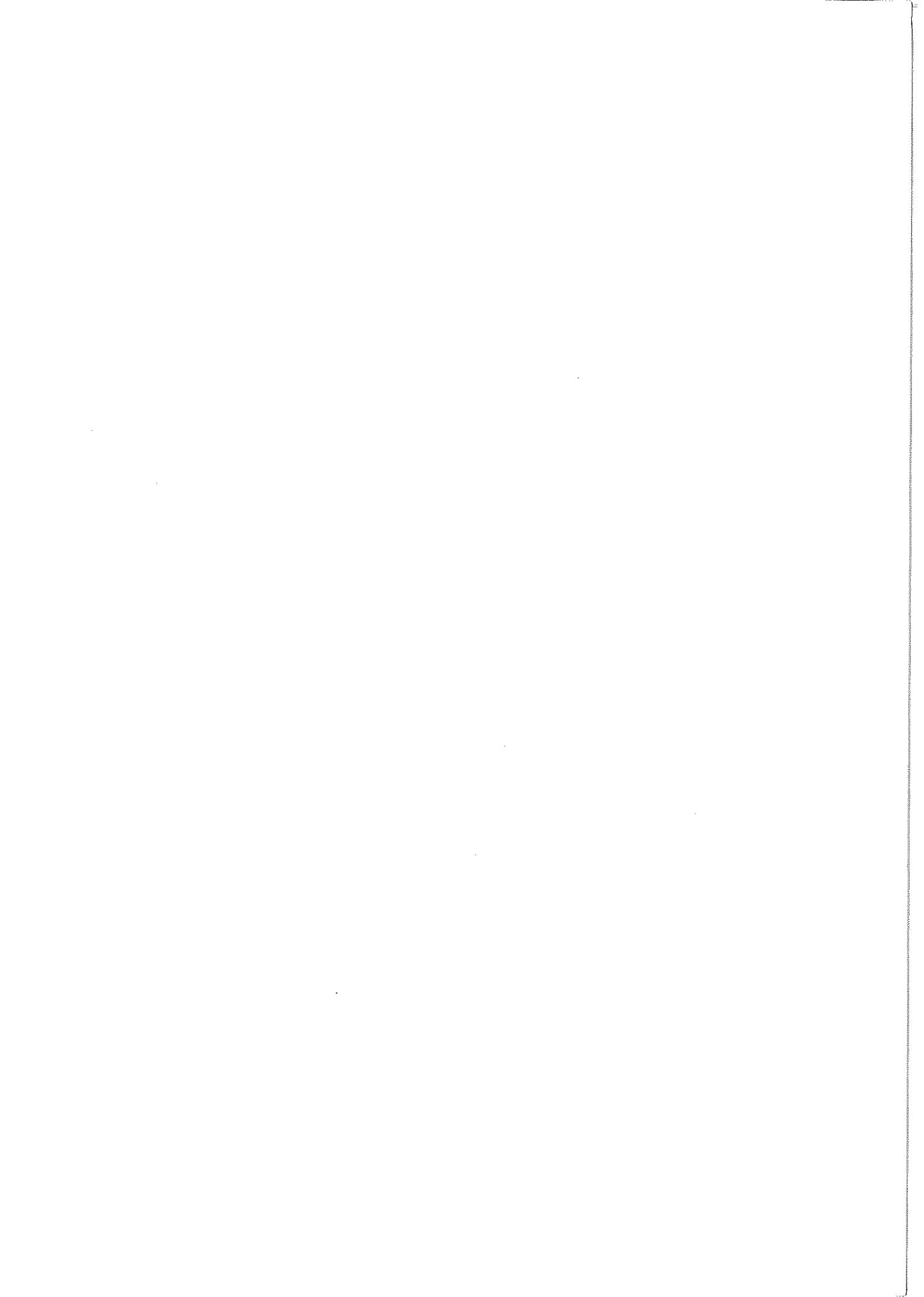
- [ 75 ] P. DEBYE  
Polar molecules  
DOVER Publications, Inc. ( 1929 )
- [ 76 ] C.P. SMYTH  
Dielectric behaviour and structure  
Mc-GRAW - HILL ( 1955 )
- [ 77 ] I.F. HALVERSTADT et W.D. KUMLER  
J. Amer. Chem. Soc., 64, 2988 ( 1942 )
- [ 78 ] G. HEDESTRAND  
Z. Physik. Chem., 2 B, 428 ( 1929 )
- [ 79 ] C.P. SMYTH, S.O. MORGAN et J.C. BOYCE  
J. Amer. Chem. Soc., 50, 1536 ( 1928 )
- [ 80 ] D.A. BRUGGEMAN  
Ann. Phys. Lpz., 24, 636 ( 1935 )
- [ 81 ] SOCIETE NAPHTHACHIMIE  
203 Rue du Faubourg Saint - Honoré, PARIS 8°
- [ 82 ] P. CORSI  
Thèse de Docteur - Ingénieur, Université Claude -  
Bernard, LYON I ( 1980 )
- [ 83 ] D.R. UHLMANN et A.G. KOLBECK  
Scientific American, Vol. 233, N° 6 ( 1975 )
- [ 84 ] E. WEYNANT et J.M. HAUDIN  
J. Mater. Sci., 15, 2677 - 2692 ( 1980 )











AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 Avril 1974,  
VU le rapport de présentation de Monsieur :

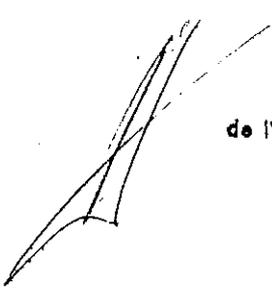
- R. TOBAZEON, Maître de Recherche au C.N.R.S.  
- GRENOBLE -

Monsieur Stephen William R O W E

est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention  
du titre de DOCTEUR de TROISIEME CYCLE, spécialité "Electrotechnique"

Grenoble, le 5 Mars 1981 <sup>15</sup>

Le Président de l'I.N.P.G.



**Ph. TRAYNARD**  
Président  
de l'Institut National Polytechnique