



**HAL**  
open science

# Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique

Duc Hoang Nguyen

► **To cite this version:**

Duc Hoang Nguyen. Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique. Energie électrique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT : . tel-00011251v1

**HAL Id: tel-00011251**

**<https://theses.hal.science/tel-00011251v1>**

Submitted on 21 Dec 2005 (v1), last revised 22 Dec 2005 (v2)

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Thèse

présentée

pour obtenir le titre de

**Docteur de l'Université Joseph Fourier Grenoble 1**  
**(Spécialité Energétique physique)**

par

NGUYEN Duc Hoang

**Etude des propriétés électriques des élastomères  
silicones utilisés pour l'isolation électrique**

*Sous la responsabilité de SYLVESTRE Alain*

Soutenue le 28 Novembre 2005 devant la commission d'examen :

Messieurs :	A. DENEUVILLE	Examineur
	J.C. FOTHERGILL	Rapporteur
	O. LESANT	Examineur
	S. W. ROWE	Examineur
	A. SYLVESTRE	Examineur
	G. TEYSSEDE	Rapporteur
	F. TRICHON	Invité

# Sommaire

<b>Introduction – Motivation de l'étude.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I. PDMS – Silice et élastomères silicones : Synthèse – Propriétés physiques – Applications.....</b>	<b>4</b>
I.1. La liaison Si-O-R.....	5
I.2. Le polydiméthylsiloxane (PDMS) .....	6
I.2.1. Production du polymère .....	6
I.2.2. Propriétés générales d'une chaîne PDMS .....	6
I.2.3. Dynamique moléculaire des chaînes linéaires et cycliques du PDMS .....	8
I.3. Silices de pyrohydrolyse (silices fumées) .....	10
I.3.1. Surface de la silice .....	10
I.3.2. L'interaction PDMS – Silice .....	11
I.3.3. Propriétés physiques des silices de pyrohydrolyse (silice fumée) .....	12
I.3.4. Modification chimique de la surface des silices fumées .....	13
I.3.5. Les silices utilisées dans la formulation de l'élastomère silicone.....	15
I.4. Les élastomères silicones .....	15
I.4.1. Réticulation des élastomères silicones.....	16
I.4.1.1. Les élastomères vulcanisables à froid (EVF).....	16
I.4.1.2. Les élastomères vulcanisables à chaud (EVC-HTV).....	17
I.4.1.3. Elastomères silicones liquides (LSR).....	18
I.4.2. Formulation et composition des élastomères silicones RTV et LSR.....	18
I.4.3. Réseaux structuraux des élastomères silicones .....	19
I.4.4. Dynamique des oligomères dans l'élastomère silicone .....	20
I.5. Applications des élastomères silicones dans l'isolation électrique.....	21
I.5.1. Isolation surfacique .....	22
I.5.2. Isolation volumique.....	23
I.6. Conclusion .....	24
<b>CHAPITRE II. Mécanismes de relaxation et conduction électrique dans les isolants .....</b>	<b>25</b>
II.1. Mécanismes de relaxation .....	26
II.1.1. Bases de physique pour la polarisation diélectrique .....	26
II.1.1.1. Polarisation sous champ statique .....	26
II.1.1.2. Type de polarisation.....	26
II.1.1.3. Polarisation dipolaire en fonction du temps.....	27
II.1.1.4. Réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel.....	29
II.1.1.5. Conduction électrique dans le domaine fréquentiel .....	29

II.1.2.	Relaxation dipolaire dans les polymères.....	30
II.1.2.1.	Modèles de relaxation .....	30
II.1.2.2.	Dépendance en température de la relaxation dipolaire .....	32
II.1.3.	Relaxations multiples dans les polymères.....	33
II.1.3.1.	Dynamique de relaxation dans un polymère amorphe.....	33
II.1.3.2.	Relaxation dans un polymère amorphe comportant des zones cristallines	36
II.1.3.3.	Dépendance d'autres paramètres sur les processus de relaxation dans les polymères .....	37
II.1.4.	Dispersion aux basses fréquences .....	38
II.1.4.1.	Conduction par saut sous champ sinusoïdal.....	38
II.1.4.2.	Effet de l'interface électrode - isolant.....	40
II.1.4.3.	Dispersion aux basses fréquences .....	42
II.1.5.	Relaxation interfaciale dans un matériau hétérogène.....	43
II.1.5.1.	Modèle de Maxwell – Wagner – Sillars.....	43
II.1.5.2.	Relaxation interfaciale dans un polymère hétérogène .....	44
II.2.	Mécanisme de conduction sous champ continu .....	48
II.2.1.	Courants transitoires.....	48
II.2.1.1.	Définitions.....	48
II.2.1.2.	Caractéristiques des courants transitoires .....	49
II.2.2.	Mécanismes d'injection de charges dans l'isolant.....	50
II.2.2.1.	Effet Schottky.....	51
II.2.2.2.	Effet Fowler – Nordheim .....	52
II.2.3.	Mécanismes contrôlés par le volume de l'isolant .....	52
II.2.3.1.	Comportement ohmique.....	52
II.2.3.2.	Mécanisme de Poole – Frenkel .....	52
II.2.3.3.	Expression de la densité de courant dans le cas d'une conduction par saut ..	53
II.2.3.4.	Courant limité par charges d'espace .....	54
II.2.4.	Charges d'espace créées sous champ continu.....	54
II.2.4.1.	Origine des charges d'espace .....	54
II.2.4.2.	Effet des charges d'espace sur le champ appliqué.....	55
II.2.4.3.	Mesure de la distribution spatiale des charges d'espace.....	56
II.3.	Conclusion.....	56
<b>CHAPITRE III. Elastomères silicones étudiés – Techniques expérimentales .</b>		<b>58</b>
III.1.	Les élastomères silicones étudiés .....	58
III.1.1.	Les 4 familles d'échantillons .....	58
III.1.1.1.	Comparaison des élastomères silicones utilisés.....	58
III.1.1.2.	Caractérisation physico chimique des élastomères silicones.....	59
III.1.2.	Mise en œuvre des échantillons pour la caractérisation électrique.....	62
III.1.2.1.	Moulage.....	62
III.1.2.2.	Types d'échantillon.....	62
III.2.	Techniques expérimentales .....	63
III.2.1.	Mesures de Spectroscopie Diélectrique .....	63
III.2.1.1.	Principe de mesure .....	63

III.2.1.2.	Circuit équivalent.....	64
III.2.1.3.	Dispositifs .....	65
III.2.1.4.	Mesure comparative des deux dispositifs de spectroscopie diélectrique ...	67
III.2.1.5.	Lois de comportement des courbes expérimentales.....	68
III.2.2.	Mesures de charges d'espace .....	70
III.2.2.1.	Dispositif.....	70
III.2.2.2.	Procédures d'utilisation.....	71
III.2.2.3.	Terminologie .....	71
III.2.2.4.	Considérations acoustiques .....	72
III.2.3.	Mesure de courant .....	73
III.2.4.	Dispositif de vieillissement .....	74
III.2.4.1.	Dispositif.....	74
III.2.4.2.	Caractéristiques .....	75
III.3.	Conclusion - Synthèse .....	76
<b>CHAPITRE IV. Réponse diélectrique dans les élastomères silicones de type RTV et LSR. Analyse de 93K à 433K (-173°C à 160°C)..... 77</b>		
IV.1.	Dynamique de relaxation à basse température .....	78
IV.1.1.	Réponse diélectrique du PDMS : étude bibliographique .....	78
IV.1.1.1.	Réponse diélectrique du PDMS pur : comportement amorphe et semi – cristallin, influence du poids moléculaire .....	78
IV.1.1.2.	Réponse diélectrique d'un mélange de PDMS pur avec de la silice fumée... ..	81
IV.1.1.3.	Récapitulatif .....	83
IV.1.2.	Réponse diélectrique à basse température des 2 RTV et des 2 LSR.....	84
IV.1.2.1.	Similitude de comportement entre les 2 familles de RTV à basse température.....	84
IV.1.2.2.	Réponse diélectrique basse température du RTV .....	84
IV.1.3.	Elastomère silicone LSR 8228 de Rhodia.....	89
IV.1.3.1.	Pour la première relaxation .....	91
IV.1.3.2.	Autres relaxations.....	92
IV.1.3.3.	Identification d'une cristallisation pour $T > 186$ K.....	92
IV.1.3.4.	Comparaison du RTV 4100 et le LSR 8228 à partir d'une mesure de spectroscopie diélectrique iso – fréquence.....	93
IV.1.4.	Elastomère silicone LSR 1540 de Dow Corning .....	94
IV.1.5.	Synthèse .....	95
IV.2.	Réponse diélectrique à température ambiante.....	95
IV.2.1.	Réponse de type 'loi de puissance fractionnelle' (FPR) - comportement fractal – polarisation interfaciale.....	95
IV.2.1.1.	Analyse du point de vue de la réponse de loi de puissance fractionnelle (FPR) .....	95
IV.2.1.2.	Mise en évidence d'une relaxation interfaciale basse fréquence .....	99
IV.2.2.	Comparaison de $\varepsilon'$ et $\varepsilon''$ pour les quatre élastomères.....	101
IV.3.	Réponse diélectrique du RTV en fonction de la température .....	103
IV.3.1.	Conductivité en fonction de la température .....	104

IV.3.2. Relaxation interfaciale .....	105
IV.3.3. Interprétation sur l'observation d'une relaxation interfaciale plus importante sur le RTV 4100.....	106
IV.4. Synthèse des résultats principaux.....	108
<b>CHAPITRE V. Dynamique des charges d'espace sur la conduction électrique dans les élastomères silicones .....</b>	<b>110</b>
V.1. Identification d'un processus de relaxation.....	111
V.2. Identification d'un processus d'injection de charges .....	113
V.2.1. Mise en évidence à partir de courants transitoires et stationnaires .....	113
V.2.1.1. Nature de l'injection.....	117
V.3. Incidence du piégeage des charges sur les courants de conduction .....	121
V.3.1. Influence du courant d'injection sur le comportement ohmique .....	121
V.3.2. Estimation des densités de pièges par mécanisme de conduction par saut.....	125
V.4. Incidence du dépiégeage des charges d'espace sur le courant de décharge	127
V.4.1. Observation de courants de résorption anormaux.....	127
V.4.2. Discussion sur le courant de résorption anormal .....	128
V.4.2.1. Origine de ce courant anormal : étude bibliographique .....	128
V.4.2.2. Analyse de nos résultats .....	129
V.4.3. Etude du courant de décharge dans sa partie « anormale ».....	133
V.4.3.1. Discussion sur le décalage dans le temps du pic d'inversion du courant.	134
V.4.3.2. Discussion sur l'amplitude plus importante du courant anormal à 353 K (80°C) qu'à 373 K (100°C).....	135
V.4.3.3. Discussion sur le courant anormal observé à 25- 30 kV/mm et 353 K (80°C) .....	135
V.5. Comportement de l'élastomère silicone LSR 8228 à 353K.....	137
V.5.1. Le pic du courant de charge .....	138
V.5.2. La perturbation aux temps longs pour le courant de charge .....	139
V.6. Influence des charges d'espace sur la réponse diélectrique .....	141
V.7. Synthèse – Conclusion .....	143
<b>CHAPITRE VI. Evolution des propriétés électriques d'élastomères silicones RTV et LSR soumis à une contrainte électrothermique .....</b>	<b>146</b>
VI.1. Protocole de mesure .....	146
VI.2. Elastomère silicone RTV 4100 'vieilli' .....	147
VI.2.1. Evolution des propriétés diélectriques .....	147
VI.2.1.1. Echantillon neuf –Echantillon vieilli .....	147
VI.2.1.2. Influence de la durée de vieillissement (1000-7000 heures).....	148
VI.2.1.3. Analyse du vieillissement à partir de la susceptibilité $\chi$ .....	149
VI.2.1.4. Vieillissement thermique .....	151
VI.2.1.5. Bilan : Les RTV : resteront-ils de bons isolants au cours du temps ?.....	152

VI.2.2. Analyse du courant après 7000h de vieillissement électrothermique .....	153
VI.2.3. Courant de charge .....	153
VI.2.4. Représentation des courants de conduction par un modèle de conduction par saut .. .....	155
VI.2.5. Courant de décharge.....	155
VI.3. Elastomère silicone LSR 8228 ‘vieilli’ .....	157
VI.3.1. Evolution des propriétés diélectriques .....	157
VI.3.2. Evolution des propriétés de conduction après 3300 heures de vieillissement .....	161
VI.4. Synthèse – Conclusion. ....	163
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>164</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>168</b>

*A ma mère HOANG Thi Linh  
et mon amour NGUYEN Dieu Linh*



## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Électrostatique et de Matériaux Diélectriques (LEMD, UMR CNRS 5517 - Université Joseph Fourier) à Grenoble. Je remercie Messieurs André DENAT et Olivier LESAIN de m'avoir accueilli dans leur laboratoire et de m'avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions dans une ambiance toujours sympathique.*

*Je tiens à remercier Monsieur Alain DENEUVILLE, Professeur à l'Université Joseph Fourier, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur John FOTHERGILL, Professeur à l'Université de Leicester, et Monsieur Gilbert TEYSSÉDRE, Chargé de Recherches au CNRS (Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse), d'avoir été rapporteurs de cette thèse et qui m'ont donné plusieurs suggestions très utiles pour ce travail.*

*J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Olivier LESAIN, Directeur de recherches au CNRS, qui m'a fait confiance en acceptant la responsabilité officielle d'encadrer cette thèse et pour son aide précieuse dans la fabrication d'une cellule haute tension pour les mesures de Spectroscopie Diélectrique haute tension.*

*Je ne remercierai jamais assez Monsieur Alain SYLVESTRE, Maître de Conférences au LEMD, qui a encadré cette thèse. Il m'a témoigné son soutien et son aide inconditionnelle durant ces 3 années. Les échanges constants que nous avons eus, ses réflexions et interrogations, sa rigueur, son enthousiasme ainsi que les problématiques que nous avons discutées (parfois de façon passionnée), m'auront permis de guider ce travail et poussé à faire une analyse détaillée des principaux résultats expérimentaux. Un merci particulier pour son investissement en temps dans la correction de ce manuscrit.*

*Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le LEMD et la société Schneider-Electric. Plusieurs personnes de cette société ont contribué à l'aboutissement de ce travail. Je voudrais tout d'abord remercier Monsieur François TRICHON, responsable du laboratoire Isolants pour m'avoir donné accès à différents équipements d'élaboration et de caractérisation physico-chimique à Schneider-Electric et pour sa participation à ce jury. Je tiens plus particulièrement à remercier Monsieur Stephen ROWE, ingénieur expert matériaux pour m'avoir fait partager sa grande expérience dans les problématiques du*

*vieillessement des matériaux et ses questions parfois surprenantes mais toujours pertinentes. J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur Stéphane ROBIANI et Madame Marie COUTO qui m'ont fait partager leur expérience dans l'élaboration des matériaux et l'analyse physico-chimique : la disponibilité d'une grande quantité d'échantillons et de leur analyse physico-chimique auront constitué un facteur important pour interpréter mes résultats. Je remercie enfin Monsieur Christophe GUILLERMIN pour son aide dans l'utilisation de certains équipements expérimentaux.*

*Au LEMD, plusieurs personnes ont également participé au bon déroulement de cette étude. Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur Pascal RAIN, Maître de Conférences, qui m'a encadré pendant mon stage de DEA sur les travaux préliminaires à cette étude, et plus particulièrement pour son aide dans la maîtrise de la technique de l'onde de pression et la mesure de faibles courants mais également pour m'avoir donné accès au dispositif de vieillissement qu'il a mis en place lors de travaux antérieurs. Mes remerciements vont également à Patrice GONON, Maître de Conférences, qui m'a initié aux mesures de spectroscopie diélectrique et aux 1<sup>ères</sup> interprétations des résultats au commencement de ma thèse. Merci également à Melle Gisèle TEISSEBRE, Maître de Conférences ; pour ses explications lorsque je l'ai sollicité sur les propriétés chimiques des polymères. Merci également à Naum ANDRES-PEREZ, doctorant au LEMD pour les mesure de DSC.*

*Je remercie également Monsieur Stéphane BECHU, chercheur CNRS au LPSC pour son investissement dans une étude de dégradation par plasma de la surface de ces matériaux.*

*Je remercie chaleureusement le 'pool' technique du LEMD : Messieurs Jean Pierre ROUX, Christophe POLLET et Françoise MONTANVERT, Lucien SARAGOSSI pour leur disponibilité dans la réalisation et le dépannage des dispositifs expérimentaux*

*Je n'oublie pas de remercier également Mesdames Claire ROUX et Geneviève TEISSEBRE pour leur gentillesse, leur disponibilité et leur efficacité dans les travaux administratifs.*

*Enfin, je tiens à remercier l'équipe vietnamienne des doctorants du LEMD : PHAM Hong Thinh, DO Minh Tuan et TRAN Duy Chau ainsi que mes 2 colocataires de bureau Rachid QOTBA et Zhiling LI pour leur présence amicale et l'ambiance très chaleureuse durant ces trois années. Je leur souhaite à tous réussite et bonheur.*

## Introduction – Motivation de l'étude

Les silicones présentent de nombreuses propriétés : une bonne stabilité thermique (entre – 80°C et 250°C), de très bonnes propriétés hydrophobes, une bonne tenue au feu sans dégagement toxique, des propriétés d'anti-adhérence ou au contraire d'adhésion (suivant l'application souhaitée), des propriétés lubrifiantes et adoucissantes, une très grande innocuité et une très bonne inertie chimique. L'attractivité de ces propriétés couplée à la possibilité de disposer de produits silicones sous différentes formes (huiles, résines, élastomères, gels...) a fait que ces polymères se rencontrent dans pratiquement tous les secteurs de l'industrie (médical, bâtiment, imprimerie, agroalimentaire...). Une synthèse de ces propriétés et des applications utilisant les silicones est proposée par L.Carette et J.M.Pouchol <sup>[Carette 01]</sup>.

Les installations électriques ont des durées de vies moyennes estimées à une trentaine d'années. Un bon nombre de ces installations arrivent aujourd'hui à leur terme. Parmi les défauts rencontrés dans des dispositifs électriques haute tension, le claquage des isolants servant à isoler entre elles les parties conductrices en contact avec l'isolant est un problème réel. Le remplacement des installations existantes dans un futur proche (échelle de 10 à 20 ans) s'accompagne aujourd'hui d'études prospectives sur de nouveaux matériaux. Des matériaux élastomères comme les *silicones* pourraient à terme remplacer les thermodurs (époxydes) pour certaines applications du fait de leurs propriétés que nous avons évoquées précédemment..

Dans le domaine de l'électrotechnique, les *élastomères silicones* sont déjà largement utilisés dans l'isolation extérieure d'installations électriques haute tension (isolateurs principalement) <sup>[Gubanski99]</sup>. Les raisons principales sont liées à la bonne tenue aux contraintes climatiques couplées aux bonnes propriétés hydrophobes de ces matériaux. Ces matériaux tendent à remplacer de plus en plus les isolateurs en porcelaine ou verre même si le recul sur la fiabilité des élastomères silicones dans leur utilisation n'a pu être complètement éprouvée (on considère que les élastomères silicones sont matures depuis le début des années 1990 pour de telles applications). Parmi les problèmes rencontrés et qui ont fait l'objet de nombreuses études, on trouve des travaux sur la compréhension du mécanisme responsable de la perte temporaire d'hydrophobicité des silicones en fonction de contraintes électriques (décharges couronnes de longues durées) <sup>[Hillborg98]</sup>, climatiques (pluie, brouillard salin...) <sup>[Hackam99, Gustavsson01]</sup> et après modification de la surface par exemple suite à un traitement plasma <sup>[Lai96, Hillborg00, Nguyen04]</sup>. Plusieurs mécanismes pour expliquer que cette perte d'hydrophobicité n'est que temporaire ont été énoncés <sup>[Hillborg99]</sup> ; le plus probable semble être celui de la diffusion d'espèces de faible masse moléculaire depuis le volume vers la surface du matériau <sup>[Hackam99, Hillborg00,01]</sup>. Ces problèmes continuent cependant à faire l'objet de nombreuses études.

Cet engouement logique de la communauté scientifique concernant les propriétés en surface d'élastomères silicones pour l'isolation extérieure haute tension permet, certes, de disposer d'une

bibliographie bien fournie sur le sujet mais en revanche en a fait oublier d'étudier les propriétés électriques en volume. Il est vrai que jusqu'à récemment, l'utilisation d'élastomères silicones pour l'isolation volumique d'installations électriques était quasi-absente.

Or, aujourd'hui, on commence à utiliser ces élastomères dans l'isolation volumique. Les raisons sont multiples : ce sont des matériaux qui ne nécessitent pas d'équipements lourds pour leur élaboration. Ils sont faciles à mouler et on peut aisément travailler des formes géométriques diverses. On dispose aujourd'hui d'élastomères silicones qui vulcanisent à température ambiante (Room Temperature Vulcanization : RTV) et qui sont encore moins visqueux (Liquid Silicone Rubber : LSR) donc encore plus faciles à mouler. L'inconvénient des élastomères silicones est leur coût généralement plus élevé que bon nombre d'autres polymères utilisés pour ces applications.

Les applications pour l'isolation volumique où on retrouve ces élastomères concernent principalement les traversées moyennes et haute tensions et les barres d'alternateur. En s'éloignant du secteur de l'électrotechnique, on va également rencontrer des élastomères silicones dans le packaging de circuits intégrés en microélectronique où ils peuvent être soumis à des champs électriques relativement élevés. Les gels silicones, de leur côté sont également utilisés dans le packaging de modules d'électronique de puissance.

Les dispositifs électriques où ces élastomères interviennent pourraient s'étendre du fait de l'incorporation aujourd'hui de particules nanométriques dans la matrice, ce qui aura pour conséquence d'accroître plus la tenue mécanique qui constitue une des propriétés les plus limitante pour l'utilisation d'élastomères silicones dans certaines applications.

Tous ces éléments montrent qu'il apparaît donc aujourd'hui indispensable d'analyser plus profondément les propriétés électriques volumiques des élastomères silicones dans le but de pouvoir prévenir tout comportement anormal de ces matériaux lorsqu'ils sont soumis à des champs électriques élevés combinés le plus souvent à des contraintes thermiques. L'objectif de ce travail de thèse s'est inscrit dans ce contexte. Plus précisément, la synthèse de ces travaux, résumée dans ce manuscrit, s'articule autour de 6 chapitres.

Le manuscrit s'articule autour de 6 chapitres.

- L'élément de base de l'élastomère silicone est le polydiméthylsiloxane (PDMS) auquel on va généralement ajouter de la silice fumée. Le mélange, une fois réticulé, aboutit à l'élastomère silicone. Les propriétés physiques du PDMS ont fait l'objet de nombreux travaux en particulier dans les basses températures où on va trouver la température de transition vitreuse ( $\approx 150\text{K}$ ). L'objectif du chapitre I est de présenter le PDMS, les différents types de silice fumée que l'on peut trouver, les propriétés particulières auxquelles on aboutit lorsque la silice fumée est mélangée au PDMS. . Nous finissons ce chapitre en présentant les applications des élastomères silicones pour l'isolation moyenne et haute tension.

- Le chapitre II est dédié au rappel des notions de relaxation diélectrique et des mécanismes de conduction dans les isolants. Nous insistons plus particulièrement sur des aspects fondamentaux de dispersion 'anormale' dans les basses fréquences.

- Dans le chapitre III, nous présentons les différents élastomères silicones moulés chez Schneider Electric et mis à notre disposition : deux familles de RTV (4100 de Rhodia et P600 de Wacker) et deux familles de LSR (8228 de Rhodia et 1540 de Dow Corning). Nous donnons les quelques caractéristiques physico-chimiques que nous avons mesurées sur ces matériaux par thermogravimétrie (TGA), microanalyse X et infrarouge. Nous présentons également dans ce chapitre les différents outils expérimentaux que nous avons utilisés pour ce travail à savoir la spectroscopie diélectrique basse tension et haute tension, un dispositif de mesures de charges d'espace de type 'onde de pression', l'appareillage pour les mesures de courant et le dispositif de vieillissement.

- L'analyse des propriétés diélectriques (permittivité effective  $\varepsilon'$ , pertes  $\varepsilon''$  et facteur de dissipation  $\tan\delta$ ) en fonction de la température fournit des informations utiles sur la dynamique moléculaire des chaînes et les différents processus de relaxation mis en jeu dans les matériaux. Cette étude fera l'objet du chapitre IV où nous nous intéresserons à la réponse diélectrique d'élastomères silicones RTV et LSR dans des gammes de fréquences et de températures comprises entre [ $10^{-4}$  Hz , 1 MHz] et [100K , 430 K] respectivement. Les résultats seront discutés principalement en termes de relaxation interfaciale et conductivité basse fréquence.

- L'analyse du courant de fuite suivant la valeur du champ appliqué et de la température de travail nous permettra de disposer d'éléments intéressants relatifs au pouvoir isolant de ces matériaux soumis à des contraintes usuelles de service. L'identification de mécanismes à l'origine de la conduction électrique peut permettre également de proposer des solutions pour optimiser le matériau. Dans le chapitre V, nous nous intéressons à cet aspect. A partir de mesures de courant de charge et de décharge et en nous appuyant sur des mesures de charges d'espace, nous identifions les mécanismes régissant la conduction électrique dans des élastomères silicones RTV. Une analyse, plus succincte, portant sur des élastomères LSR viendra conforter certaines hypothèses.

- Nous avons écrit plus haut que les applications auxquelles sont dédiés ces matériaux peuvent être de plusieurs décennies sous des contraintes élevées de champ électrique et de température. L'objectif du chapitre VI est justement d'analyser la dérive des propriétés électriques et diélectriques d'élastomères silicones qui ont subi des contraintes électro-thermiques (16 kV/mm à 80°C) pendant un an.

# **CHAPITRE I.**

## **PDMS – Silice et élastomères silicones :**

### **Synthèse – Propriétés physiques – Applications**

Dans ce chapitre, nous présentons les formulations chimiques et les principales propriétés relatives aux élastomères silicones. Nous nous sommes limités à la description des propriétés auxquelles nous nous référerons dans les chapitres présentant les résultats expérimentaux.

Pour commencer, nous rappelons l'étymologie du mot silicone à travers sa liaison spécifique Si-O.

Ensuite, nous dissertons sur le polydiméthylsiloxane (PDMS) qui constitue le principal constituant des élastomères silicones. Les propriétés particulières des PDMS ont fait l'objet de nombreuses études. Nous présentons plus particulièrement le comportement de PDMS linéaires et cycliques en relation avec la transition vitreuse du PDMS ainsi que la capacité pour ce matériau à se cristalliser lorsqu'on le refroidit en dessous d'un certain seuil de température.

Les différents types d'élastomères silicones sont ensuite présentés à travers leur formulation. Nous nous attardons sur les charges de renfort de silice qui sont presque systématiquement ajoutées à l'élastomère lors de sa fabrication. L'interaction de ces charges avec les chaînes PDMS confère des propriétés d'adsorption particulière que nous rappelons. Par ailleurs, la dispersion de la silice dans l'élastomère silicone est décrite en terme de cluster et structure fractale.

Pour finir ce chapitre, nous donnons quelques exemples (non exhaustifs) d'applications des élastomères silicones pour l'isolation électrique.

## I.1. La liaison Si-O-R

Les silicones (ou polyorganosiloxane) ont une structure chimique basée sur une alternance d'atomes de silicium et d'oxygène (Figure I. 1). C'est par la présence de silicium et par l'existence de la liaison Si-O que les silicones se distinguent des autres polymères organiques. Cette liaison est à l'origine de leur nom : silicones, contraction de *silicon ketones*, par analogie avec les cétones. Les liaisons covalentes que le silicium crée avec l'oxygène pour former le squelette des macromolécules sont exceptionnellement stables. Ceci conduit pour les polydiméthylsiloxanes (PDMS) à des propriétés de résistance à haute température, de fortes tenues aux rayons UV, IR et à de nombreuses agressions extérieures, combinées à un remarquable pouvoir d'étalement. Leur point faible réside dans leurs propriétés mécaniques moins bonnes que celles des polymères organiques <sup>[Carette01]</sup>.

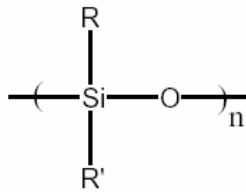


Figure I. 1 : la liaison Si-O

La chimie des silicones permet de faire la distinction entre quatre types de motifs siloxaniques référencés M, D, T, Q (figure I. 2). Les motifs monofonctionnels, représentés par le symbole M, agissent comme limiteurs dans les chaînes linéaires ou comme groupements fonctionnels dans les résines ; les motifs di – fonctionnels, de symbole D, constituent le squelette des chaînes linéaires de masse moléculaire assez élevée ou des composés cycliques ; les motifs tri – fonctionnels, de symbole T, permettent d'obtenir des réseaux tridimensionnels.

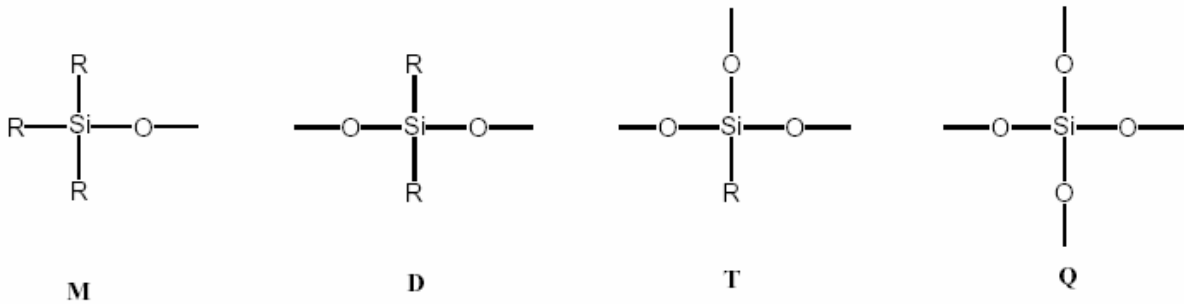


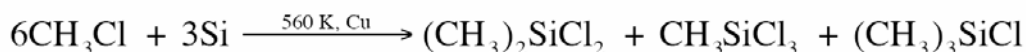
Figure I. 2 : Les différents motifs siloxaniques

Enfin, les motifs tétra – fonctionnels, représentés par le symbole Q, conduisent à des réseaux tri – dimensionnels encore plus rigides du fait de leur structure analogue à celle des silicates <sup>[Carette01]</sup>. Dans cette nomenclature, les polymères linéaires peuvent s'écrire MD<sub>x</sub>M où x est le degré de polymérisation et les composés cycliques s'écrivent sous la forme D<sub>x</sub> où x est le nombre d'atomes de silicium formant le cycle.

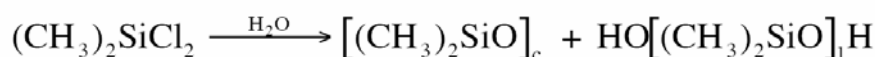
## I.2. Le polydiméthylsiloxane (PDMS)

### I.2.1. Production du polymère

Les chlorosilanes ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>) sont obtenus par réaction entre le silicium en poudre (extrait de la silice naturelle par un processus électrochimique) et le chlorure de méthyle, issu lui-même de la réaction entre l'acide chlorhydrique et le méthanol :



Les méthylchlorosilanes, utilisés pour la synthèse des méthylsilicones comme le polydiméthylsiloxane, sont préparés par réaction à 300°C du silicium avec le chlorure de méthyle, en présence de cuivre (environ 10% en poids par rapport au silicium) <sup>[Rochow57]</sup>. Les différents chlorosilanes obtenus (diméthylchlorosilanes, méthyltrichlorosilanes, méthylchlorosilanes, triméthylchlorosilanes...) sont ensuite séparés par distillation <sup>[Hardman89]</sup>.



Les oligomères cycliques, [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>c</sub>, et linéaires, HO[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>l</sub>H, de siloxane sont formés simultanément dans la réaction d'hydrolyse. La polycondensation des prépolymères ainsi obtenus permet d'augmenter les masses molaires pour obtenir des polymères silicones. La masse moléculaire est réglée par l'utilisation de bloqueurs de chaîne comme les dérivés d'hexaméthylsiloxane (Me<sub>3</sub>SiOSiMe<sub>3</sub>).

Les polymères de siloxane peuvent être produits sous différentes formes : fluides, gommés, gels, élastomères, et résines.

Les huiles et gomme, qui sont des polymères linéaires, se différencient par leur masse molaire ou viscosité (huiles : 10<sup>-3</sup> à 2,5.10<sup>3</sup> Pa.s<sup>-1</sup>, gommés : 2,5.10<sup>3</sup> à 2.10<sup>4</sup> Pa.s<sup>-1</sup>).

Les gels de silicone sont des fluides légèrement réticulés de PDMS, où la réticulation est réalisée par un silane de motif T ou par une réaction chimique entre un groupe de vinyle avec de l'hydrogène des différentes chaînes de siloxane.

Les élastomères de silicone sont des fluides réticulés dont la structure tridimensionnelle est beaucoup plus complexe qu'un gel. En outre, ces élastomères comportent des oligomères (petites chaînes de faible poids moléculaire) dans la matrice. Des remplisseurs, tels que la silice amorphe, sont fréquemment ajoutés à la matrice pour renforcer la dureté.

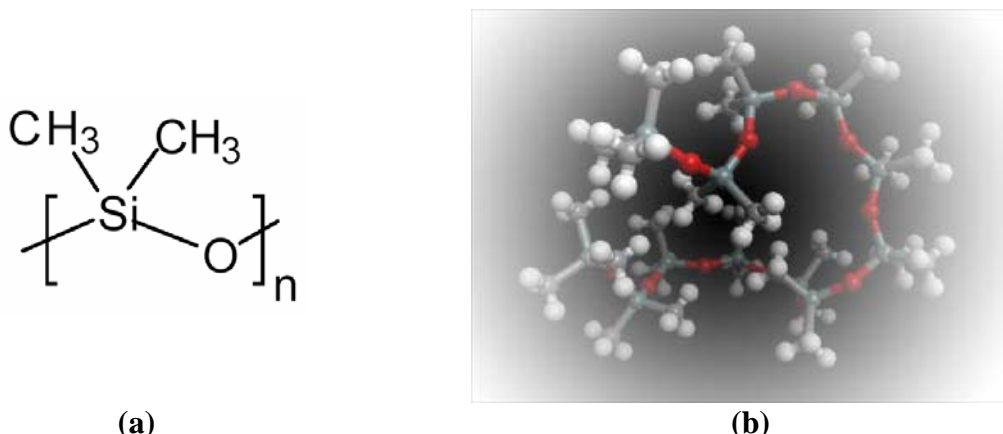
Les résines de silicone sont des réseaux plus fortement réticulés qui sont constitués par la prédominance de motifs T et Q. Les propriétés physiques de la résine silicone sont réglées en changeant le rapport des siloxanes branchés ou linéaires et également des motifs fonctionnels attachés au Si.

### I.2.2. Propriétés générales d'une chaîne PDMS

Le PDMS (figure I. 3) est le plus courant des polyorganosiloxanes et le polymère principal dans la formulation de l'élastomère silicone utilisé dans l'isolation électrique. Le monomère



possède une masse molaire de 74g. Sa conformation la plus stable est celle où tous les groupements méthyle sont en position trans. (figure I. 3b).



**Figure I.3. Le polydiméthylsiloxane (PDMS) : (a) structure chimique ; (b) représentation spatiale**

Les angles de valence des liaisons C-Si-C, Si-O-Si, O-Si-O et H-C-H sont de 112°, 143°, 110° et 109° respectivement. Les longueurs des liaisons sont 1,88 Å, 1,63 Å et 1,10 Å pour les liaisons Si- C, Si-O et C-H respectivement. L'angle de valence élevé de la liaison Si-O-Si, la distance inter – atomique Si-O élevée et l'absence de substituant sur l'atome d'oxygène conduit à une chaîne flexible et mobile. En outre, celle-ci se trouve protégée de toute association avec des molécules voisines par les groupes méthyle apolaires. La flexibilité et la mobilité de la chaîne PDMS entraînent <sup>[Dvornic90, Carette01]</sup> :

- une faible évolution des propriétés physiques comme la viscosité avec la température,
- une solubilité et une perméabilité aux gaz relativement élevées (en particulier à la vapeur d'eau).

D'autre part, la présence de groupements apolaires et hydrophobes confère à la chaîne PDMS des caractéristiques spécifiques :

- de faibles interactions intermoléculaires et donc une faible énergie cohésive,
- une bonne tenue thermique,
- une excellente hydrophobicité grâce à une faible tension de surface.

D'autres propriétés physico-chimiques des PDMS sont résumées dans le tableau I.1 [Handbook99] :

Propriétés	Conditions expérimentales – Nature du PDMS _ poids moléculaire $M_w$	Valeur	Unité
Densité ( $\rho$ )	1000-12500cs	0,97	$\text{g cm}^{-3}$
Coefficient d'expansion thermique ( $\alpha$ )	$M_w = 1 \times 10^5$ à $25^\circ\text{C}$ $M_w = 1,5 \times 10^4$ à $30^\circ\text{C}$	$9,07 \times 10^{-4}$ $9,07 \times 10^{-4}$	$\text{K}^{-1}$
Solubilité de l'eau	M=1200 à 298K M=6000 à 298K M=25000 à 298K 56000 à 298K	1,6 0,56 0,17 0,076	ppm
Solubilité de l'oxygène	$25^\circ\text{C}/760\text{mm Hg}$	0,26-0,31	$\text{ml g}^{-1}$
Activation d'énergie pour l'écoulement visqueux ( $E_{\text{visc}}$ )	$MD_9M$ $M=4,7 \times 10^3$ à $4,8 \times 10^5$	13,74 14,6	$\text{kJ mol}^{-1}$
Poids moléculaire critique pour l'enchevêtrement ( $M_c$ )	PDMS linéaire PDMS tri – fonctionnel PDMS tétra – fonctionnel	$29-33 \times 10^3$ $98 \times 10^3$ $11 \times 10^4$	$\text{g mol}^{-1}$
Conductivité thermique	$80^\circ\text{C}$ (100-12500cs)	0,152	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Moment dipolaire $\mu$	$M=2 \times 10^4$	11,54	D
Résistivité volumique	M=165 M= 410 $M \geq 1250$	$1,0 \times 10^{14}$ $5,0 \times 10^{14}$ $1,0 \times 10^{15}$	Ohm.cm

Tableau 0. Quelques propriétés physico-chimiques des PDMS

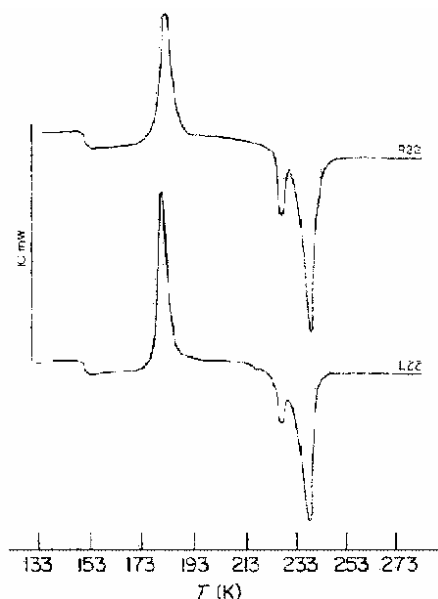
### I.2.3. Dynamique moléculaire des chaînes linéaires et cycliques du PDMS

Le thermogramme généralement obtenu en calorimétrie différentielle sur un PDMS cyclique et linéaire permet d'identifier clairement (figure I. 4) [Clarson85] :

- Une transition vitreuse  $T_v$  de l'ordre de 150K ( $-123^\circ\text{C}$ )
- Un pic exothermique autour de 183K ( $-90^\circ\text{C}$ ) attribué au début de la cristallisation du PDMS
- Deux pics endothermiques autour de 227K ( $-46^\circ\text{C}$ ) associés à la fusion des deux formes cristallines qui sont apparues pendant la phase de cristallisation.

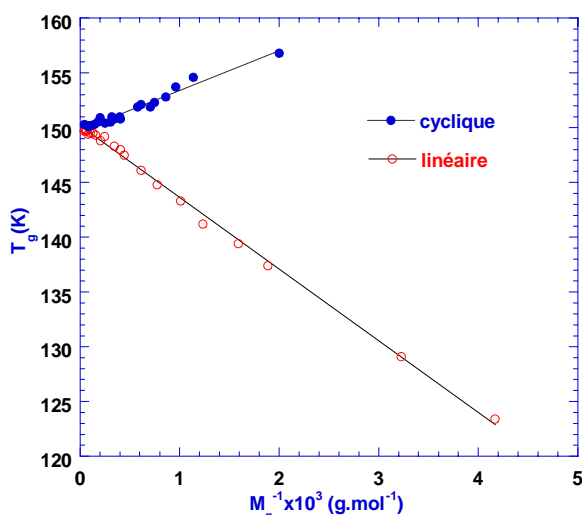
La faible valeur de  $T_v$  s'explique par une chaîne flexible et mobile de Si-O-Si avec les groupes méthyle ( $\text{CH}_3$ ) apolaires [Paquien03].

Ce thermogramme montre également que, pour des températures supérieures à 227K ( $-46^\circ\text{C}$ ), le PDMS est un polymère amorphe.



**Figure I.4. Thermogramme DSC d'un PDMS cyclique (R22) et linéaire (L22) ayant une masse molaire  $M_n$  d'environ  $25000 \text{ g.mol}^{-1}$**  [Clarson85]

En fait, la température de transition vitreuse,  $T_v$ , dépend de la nature des chaînes (linéaires ou cycliques) et de leur masse molaire comme le montre la figure I. 5.



**Figure I.5.  $T_g$  de PDMS linéaires et cycliques en fonction de l'inverse du poids moléculaire** [Clarson85]

Il est intéressant de noter que la variation de  $T_v$  en fonction de l'augmentation de la masse molaire est positive pour les chaînes linéaires et négative pour les chaînes cycliques. Ces différences de comportement de  $T_v$  suivant la nature des chaînes peuvent s'expliquer principalement par une entropie beaucoup plus faible des chaînes cycliques par comparaison avec les molécules linéaires [Kirst94]. Cette dépendance est particulièrement forte pour des valeurs de masse molaire inférieures à  $4000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Au-delà de cette valeur, cette dépendance reste très faible.

Suivant l'histoire thermique subie par le PDMS lorsqu'on le refroidit, il peut se cristalliser facilement. Adachi [Adachi79] a montré que, partant de la température ambiante, lorsqu'on refroidit un PDMS de poids moléculaire très élevé ( $8,3 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ ) jusqu'à 100K avec un taux de  $50 \text{ K.min}^{-1}$ , le matériau reste en état amorphe (figure I. 6(I)). La même expérience réalisée avec un taux de  $20 \text{ K.min}^{-1}$  a permis de mettre en évidence la formation de cristallites vers 200K (figure I.

6(III)). Un recuit réalisé à une température légèrement supérieure à la température de cristallisation a montré que le PDMS était cristallisé au maximum (figure I. 6(II)).

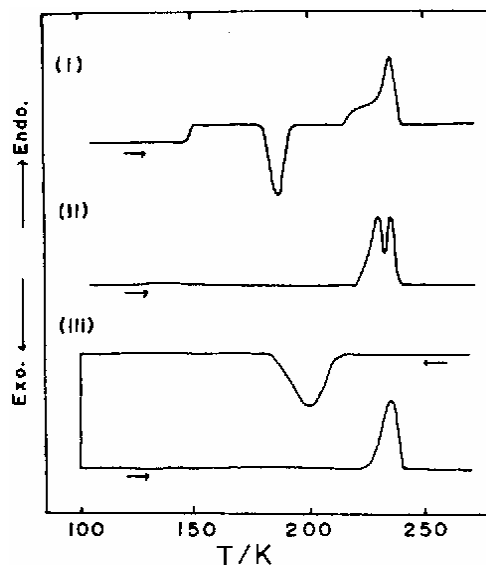


Figure I.6. DSC réalisée sur du PDMS : après un refroidissement à 50K/min (I) ; après avoir recuit le PDMS juste au dessus de la température de cristallisation (II) ; après un refroidissement à 20K/min (III) <sup>[Adachi79]</sup>

Enfin, Clarson a montré qu'un poids moléculaire plus important pour les PDMS cycliques est nécessaire pour obtenir un degré de cristallisation identique à celui d'un PDMS linéaire <sup>[Clarson85]</sup>.

### I.3. Silices de pyrohydrolyse (silices fumées)

Ce sont des silices amorphes. L'adsorption de chaînes PDMS avec la surface de la silice permet d'accroître les propriétés mécaniques de ces polymères. Ce type de silice est presque systématiquement présent dans la formulation de l'élastomère silicone. D'autres charges de renfort supplémentaires comme des oxydes métalliques (ZnO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...) ou des silices de combustion et de précipitation sont parfois rajoutées. Le but de ce renfort est de réduire le coût du produit et d'améliorer ses propriétés (par exemple on utilise l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour augmenter la conductivité thermique des élastomères silicones dans les applications relatives à l'isolation extérieure haute tension).

Dans la suite de ce paragraphe, nous nous limitons à décrire l'interaction des silices avec les chaînes PDMS et nous présentons également les différents types de silice utilisés dans l'élastomère silicone.

#### I.3.1. Surface de la silice

Quelles que soient les méthodes d'élaboration, les silices, à leur surface, présentent toujours des groupements hydroxyles qui leur confèrent des propriétés chimiques spécifiques. La présence des hydrogènes entraîne la formation de groupements silanols Si-OH que l'on peut classer en trois types : isolés, vicinaux et géminés (figure I. 7).

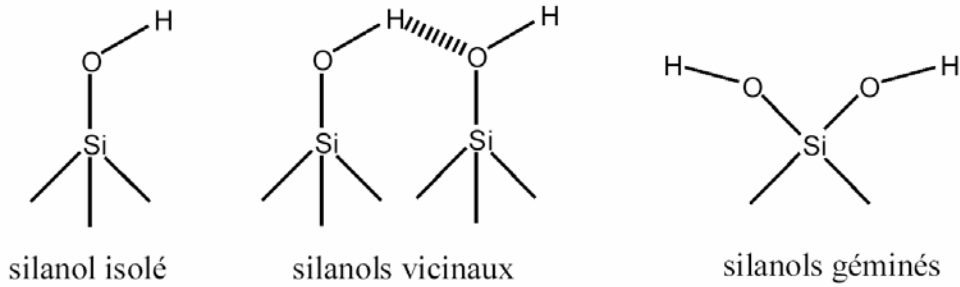


Figure I.7 Les trois types différents de silanols présents à la surface de la silice [Vansant96]

Ces groupements silanols vont être à l’origine d’interactions spécifiques entre le PDMS et la silice et plus particulièrement d’adsorption du PDMS sur la silice. Ces propriétés d’adsorption ont fait l’objet (et continuent à faire l’objet) de nombreuses études que nous résumons dans le paragraphe suivant.

### I.3.2. L’interaction PDMS – Silice

Lorsque des charges de silice sont incorporées au PDMS, on obtient des mélanges qui sont des suspensions de silice au sein d’une matrice PDMS. Les propriétés rhéologiques du PDMS changent complètement lors de l’ajout des nano – charges de silice, de part les fortes interactions entre les chaînes PDMS et la silice qui modifient fortement la dynamique de celles-ci. Il est admis que ces deux constituants interagissent par liaison hydrogène entre les silanols de surface de la silice et les atomes d’oxygène de la chaîne PDMS [Paquien03].

La liaison Si-O dans la chaîne PDMS est légèrement polaire et, compte tenu du caractère électro-négatif de l’oxygène, on peut ainsi considérer que la chaîne PDMS possède un caractère induit « amphipathique » (càd hydrophile ou hydrophobe) mais ce caractère ne se développe qu’en présence d’une surface à caractère polaire. Ce qui crée des interactions dipôle - dipôle entre les chaînes PDMS flexibles avec un squelette polarisable et la surface (figure I. 8) [Cohen00].

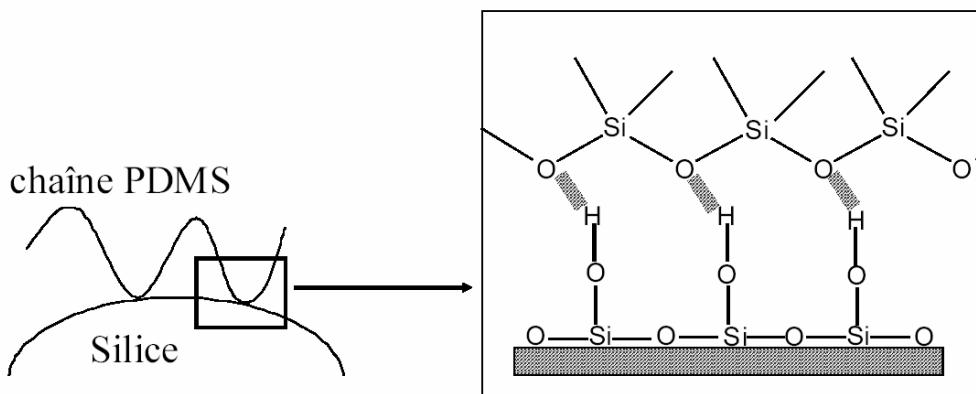


Figure I.8 : Interactions PDMS – silice [Cohen00]

Lorsque des charges de silice sont incorporées au PDMS, des liaisons hydrogènes vont s’établir, entre ces groupes et les atomes d’oxygène du squelette des chaînes PDMS. La force de cette liaison dépend non seulement de l’énergie de surface des particules mais aussi de la densité des groupes silanols. Ainsi, une chaîne peut interagir avec la silice en plusieurs points comme présenté sur la figure I. 9 [Chahal69, Aranguren92].

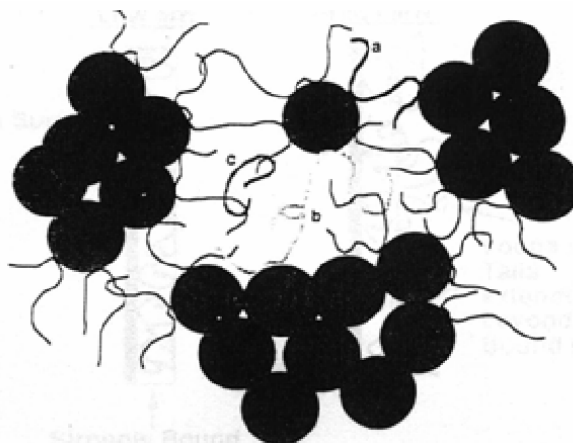


Figure I.9 : Interactions PDMS – silice [Aranguren92]

La figure I.9 montre l'existence de trois types d'interactions PDMS - silice qui conduisent à l'agglomération des agrégats : (a) pontage par une seule chaîne : la même chaîne est adsorbée sur deux agrégats de silice ; (b) pontage avec deux chaînes PDMS : deux chaînes adsorbées sur deux agrégats sont enchevêtrées; (c) pontage avec trois chaînes polymères : une chaîne libre enchevêtrée avec les deux chaînes adsorbées respectivement sur les deux agrégats.

### I.3.3. Propriétés physiques des silices de pyrohydrolyse (silice fumée)

La production de silice fumée est bien décrite par Paquien [Paquien03]. Comparées aux autres silices, les silices fumées sont très pures et présentent de meilleures propriétés physiques. Le tableau I.2 résume quelques propriétés relatives aux silices fumées.

Surface spécifique (BET)	50 à 600	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Densité	2,2	$\text{g}/\text{cm}^3$
Volume	1000 à 2000	$\text{ml}/100\text{g}$
Taille des particules primaires	5 à 50	nm
Taille des agglomérations/agrégations	Non valable	$\mu\text{m}$
Structure des agglomérations/agrégations	comme des chaînes	
Résistivité volumique	$>10^{18}$	$\Omega.\text{m}$
Permittivité	3,8	$\epsilon'$

Tableau.I.2. Propriétés physiques des silices de pyrohydrolyse [Paquien03]

Les particules primaires, dont la taille varie de 5 à 50 nm de diamètre, n'existent pas en pratique à l'échelle individuelle car aussitôt formées pendant le procédé de fabrication, elles s'agrègent sous l'effet de forces colloïdales, pour donner naissance à une seconde structure de particules secondaires, les agrégats. Ce phénomène est irréversible, et même sous l'action de forces de cisaillement, il est impossible de casser cette structure secondaire. Dans certaines conditions, ces agrégats peuvent à leur tour se lier pour former une structure tertiaire constituée d'agglomérats, dont la taille peut atteindre plusieurs dizaines de microns. Ces agglomérats peuvent être séparés dans certaines conditions sous l'effet de forces de cisaillement et retourner à l'état d'agrégats. Ces trois niveaux d'échelle sont schématisés sur la figure I. 10.

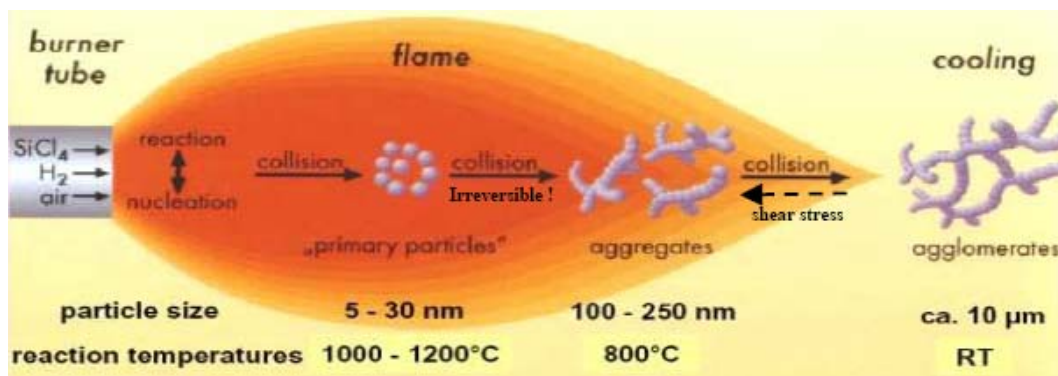


Figure I.10. Structure multi – échelle des silices de pyrohydrolyse <sup>[Wacker05]</sup>

La taille des particules primaires, ainsi que la densité et le degré d'agrégation et d'agglomération, déterminent la porosité et la surface spécifique des silices. L'agglomération des silices de pyrohydrolyse sous forme de chaînes conduit à une structure non poreuse. L'observation au microscope électronique à transmission (TEM) de silices fumées dispersées dans l'air montre que les particules primaires sont pratiquement sphériques et qu'elles forment un réseau lâche qui s'apparente à une structure fractale (figure I. 11). Plus les particules primaires sont petites, plus la formation d'agrégats est marquée et plus la surface spécifique sera grande.

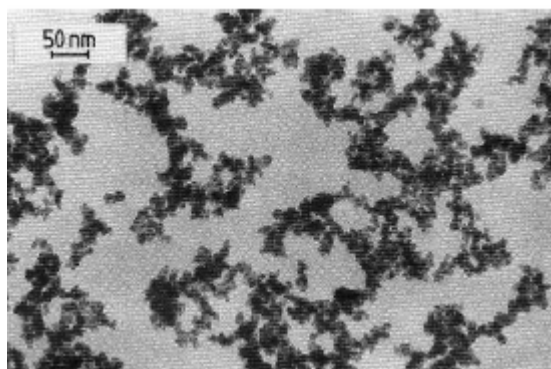


Figure I.11. Observation de la structure d'une silice de pyrohydrolyse ( $S = 380 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) <sup>[Vansant96]</sup>

### I.3.4. Modification chimique de la surface des silices fumées

Comme on l'a dit dans le paragraphe précédent, les interactions entre les chaînes PDMS et les groupements hydroxyle à la surface de la silice sont dues à la formation de liaisons hydrogène <sup>[Cohen00]</sup>. Elles conduisent au renforcement mécanique des élastomères mais aussi à un certain nombre de difficultés, en particulier des problèmes de mise en œuvre liés à une viscosité trop importante et des problèmes de vieillissement des élastomères <sup>[Paquien03]</sup>.

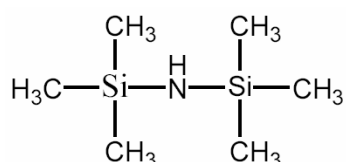
En effet, Cohen-Addad a montré que la vitesse d'adsorption dépendait de la racine carrée de la masse moléculaire du PDMS et de la concentration en silice. Lorsque la fraction de silice augmente, l'agglomération des nano – particules conduit à de très fortes viscosités. Les premiers modèles qui faisaient l'hypothèse d'un contact direct entre les agrégats <sup>[Chahal69]</sup> ont été complétés par la suite en envisageant également des enchevêtrements entre des chaînes adsorbées et/ou des chaînes non adsorbées (figure I. 9).

Une solution consiste alors à modifier la surface de la silice pour diminuer le nombre de groupements hydroxyle de surface et donc l'intensité des interactions. Cette modification est

généralement réalisée par réaction (greffage) d'un organosilane avec les groupements silanol de surface de la silice pour conduire à 'écranter' ces interactions par liaisons H. Cependant, il s'agit de combiner les propriétés de renforcement mécanique des élastomères silicones avec des interactions PDMS – silices modulées garantissant une viscosité modérée des suspensions.

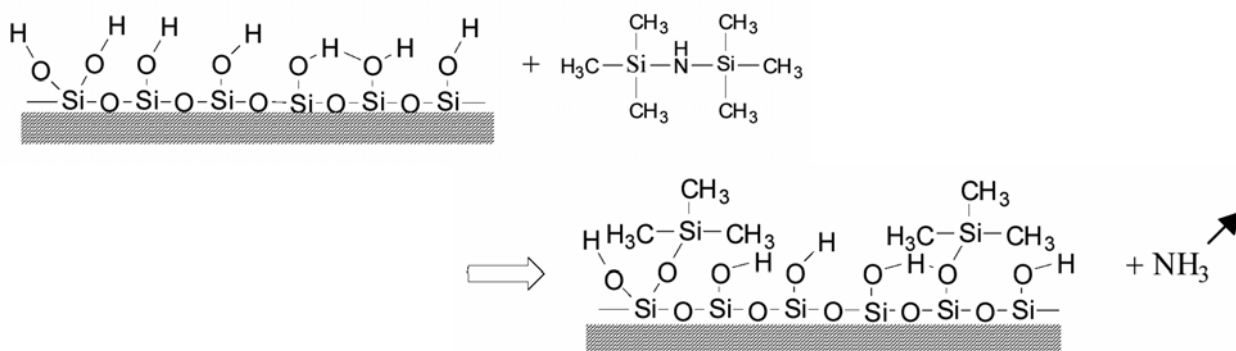
Parmi les molécules qui peuvent être utilisées pour modifier la surface de la silice, les organosilanes sont les plus utilisés. Leur formule générale est  $R_nSiX_{4-n}$ , où  $n$  est compris entre 1 et 3.  $R$  est un composé organique, comme une chaîne alkyle ou une chaîne courte portant un groupement organofonctionnel, et  $X$  représente une fonction hydrolysable (chlore, amine, ethoxy...). Ces composés ont l'avantage par rapport aux composés organiques de pouvoir se lier par plusieurs mécanismes. Les forces électrocinétiques peuvent permettre une attraction ou une répulsion à grande distance, tandis qu'à une échelle de distance inférieure, les silanols permettent d'établir des forces de Van Der Waal, des liaisons hydrogène et covalentes.

Parmi les organosilanes, l'hexaméthylidisilazane (figure I. 12), noté HMDS, est le plus intéressant car la fonction amine catalyse le greffage covalent du silane avec la surface. L'HMDS ne suit pas la structure générale des organosilanes puisque le groupe  $X$  (la fonction NH), porte deux groupements  $Si-R_3$ , en l'occurrence deux  $Si-(CH_3)_3$ .



**Figure I.12. Formule chimique de l'hexaméthylidisilazane (HMDS)** [Paquier03]

En raison de sa grande réactivité, l'HMDS a été utilisé pour sonder la surface de la silice, notamment pour déterminer les caractéristiques des silanols de surface [Sindorf82], les propriétés d'adsorption de la silice [Takei97] ou les énergies de surface [Zumbrum93]. L'HMDS, qui réagit avec les silanols de surface de la silice, conduit au remplacement d'une partie de ces silanols par des groupements triméthylsilane, notés TMS avec formation d'ammoniac. Le bilan de la réaction est présenté à la figure I. 13 [Vansant96].



**Figure I.13. Réaction de l'HMDS avec les silanols de surface de la silice** [Vansant96]

La valeur du taux de greffage maximum obtenue dans la modification est de l'ordre de 1,8 TMS/nm<sup>2</sup>. Lorsque la silice est modifiée chimiquement, son caractère hydrophile/hydrophobe change et après la modification, ces silices deviennent hydrophobes par l'apparition des groupes  $CH_3$  à la surface à côté des silanols [Paquier03].



### I.3.5. Les silices utilisées dans la formulation de l'élastomère silicone

A partir des deux paragraphes précédents, on peut maintenant distinguer deux types de silice de pyrohydrolyse :

- la silice non modifiée à la surface ou silice hydrophile,
- la silice modifiée par HDMS à la surface ou silice hydrophobe.

Le tableau I.3 montre quelques familles de silice pyrohydrolyse de la société Degussa qui sont utilisées dans la formulation de l'élastomère silicone par la société Rhodia :

Silice hydrophile		Silice hydrophobe	
Produit	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	Produit	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)
Aerosil A90	90+15	Aerosil R812S	220+25
Aerosil A130	130+25	Aerosil R8200	260+25
Aerosil A150	150+15		
Aerosil A200	200+25		
Aerosil A300	300+25		
Aerosil A380	380+25		

Tableau.I.3. Propriétés physiques des silices de pyrohydrolyse <sup>[Degussa]</sup>

Les élastomères silicones RTV-2 (Room Temperature Vulcanization) utilisent généralement les silices hydrophiles et les LSR (Liquid Silicone Rubbers) utilisent les silices hydrophobes. La raison de cette utilisation est expliquée en détail dans le paragraphe suivant.

### I.4. Les élastomères silicones

Les élastomères silicones sont principalement constitués de chaînes PDMS linéaires avec des bloqueurs réactifs aux extrémités des chaînes. Les chaînes s'associent entre elles ou à des réticulants ajoutés pour former des réseaux élastométriques. Des charges minérales, telles que la silice, sont aussi incorporées dans le but de conférer au matériau de bonnes propriétés mécaniques telles que l'élasticité, l'amortissement, la résistance au déchirement.

Les propriétés générales des élastomères silicones, comme celles des PDMS, présentent des avantages par rapport aux élastomères organiques traditionnels <sup>[Carette01]</sup> :

- une décroissance plus faible de leurs propriétés mécaniques avec la température.
- un domaine de température d'utilisation plus large (– 50 à + 220 °C) et une faible température de transition vitreuse (150K ou -123°C). Dans ce domaine de température d'utilisation, compte tenu de l'absence de changement d'état, les silicones manifestent

une évolution très faible de leurs principales propriétés physiques (propriétés rhéologiques, propriétés diélectriques, capacité thermique...).

- o une bonne stabilité au vieillissement thermique qui résulte de leur inertie chimique, de leur stabilité thermo- et photo – oxydative, mais également de l'absence de doubles liaisons résiduelles après réticulation.

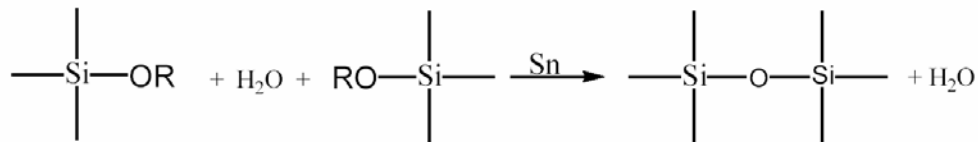
### I.4.1. Réticulation des élastomères silicones.

#### I.4.1.1. Les élastomères vulcanisables à froid (EVF)

Les EVF sont des élastomères formulés à partir de PDMS réactifs de degré de polymérisation variable. La réticulation s'effectue à température ambiante grâce à un agent réticulant réagissant avec les groupements réactifs des chaînes polysiloxaniques et à un catalyseur qui permet de contrôler la réticulation. L'élastomère est soit monocomposant soit bi – composant, avec une des deux parties contenant le catalyseur.

##### a) Elastomère vulcanisable à froid monocomposant (EVF)

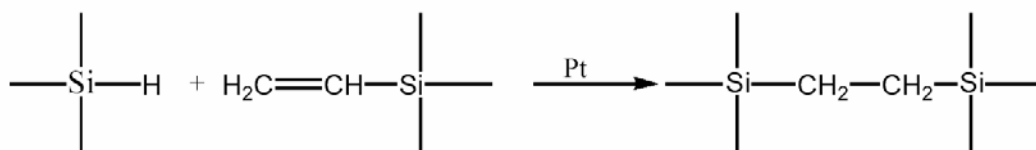
On dit qu'un produit est monocomposant lorsqu'il est directement prêt à l'emploi. Le mélange contient le système réticulant. La réaction de polymérisation sera activée par le contact de ce mélange avec l'humidité dans l'air. La réticulation se produit en transformant progressivement la masse pâteuse en une matière élastique tenace et homogène, présentant toutes les caractéristiques des élastomères silicones classiques. La formulation de cette réaction est présentée ci-dessous :



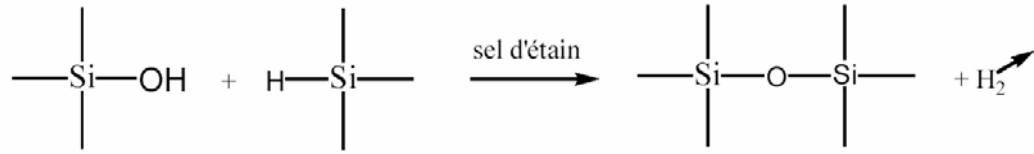
##### b) Elastomère vulcanisable à froid bi – composant (EVF2- RTV)

Les EVF 2 également appelés RTV (Room Temperature Vulcanization) constituent un système bi – composant dont la réticulation n'est pas activée par l'humidité dans l'air. La réaction débute lorsque les deux composants sont mis en présence. Plusieurs modes de réticulation sont possibles :

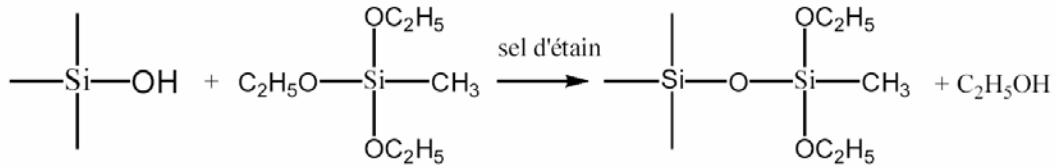
- o Réticulation par hydrosylation : cette réaction d'addition repose sur la capacité du groupe hydrogénosilane à réagir avec une double liaison carbone - carbone en présence d'un catalyseur. La réaction a lieu à température ambiante, généralement en présence d'un dérivé de platine. Elle ne conduit pas à la formation de sous-produits. La formulation de cette réaction est présentée ci-dessous :



- Réticulation par réaction d'un hydrogénosilane avec un silanol, en présence de sel d'étain utilisé comme catalyseur. L'hydrogène libéré peut servir à fabriquer des mousses [Hardman89]. La formulation de cette réaction est présentée ci-dessous :



- Réticulation par condensation des silanols sur des fonctions alcoyls, en présence de sel d'étain. Cette réaction est suffisamment lente pour être utilisée dans les systèmes bi – composants. La formulation de cette réaction est présentée ci-dessous :



Après réticulation, les produits se présentent sous 3 formes physiques : élastomères compacts obtenus par la méthode hydrosilylation, mousses souples obtenues par la méthode hydrogénosilane et gels de consistance variable obtenus par la dernière méthode.

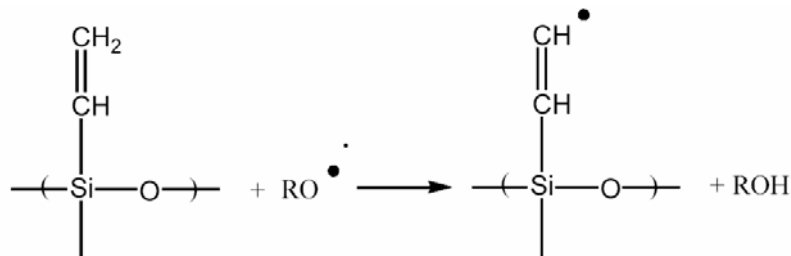
#### I.4.1.2. Les élastomères vulcanisables à chaud (EVC-HTV)

Les élastomères vulcanisables à chaud (EVC) également appelés HTV (High Temperature Vulcanization) s'obtiennent par réticulation à chaud de gommes silicones réactives en présence de peroxydes organiques. Les gommes PDMS sont des gommes vinylées contenant éventuellement un taux de masse d'environ 0.5-1% de groupes phényles ou perfluorés. La formulation de ces réactions successives est présentée ci-dessous :

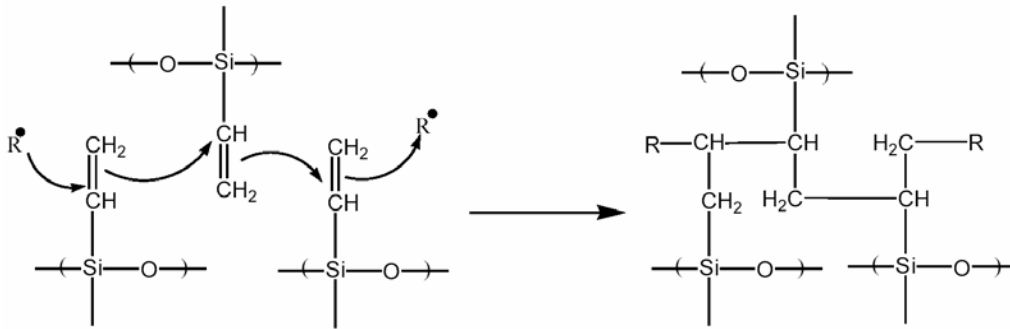
Décomposition du peroxyde :



Formation de radicaux libres :



Réticulation :



### I.4.1.3. Elastomères silicones liquides (LSR)

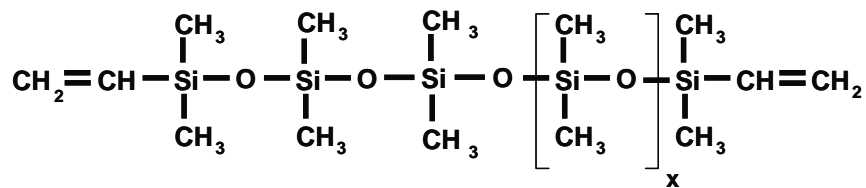
Les LSR (Liquid Silicone Rubber) vulcanisent selon le principe de la réticulation par addition. Le composant A contient un catalyseur au platine et le composant B un polysiloxane à fonction hydrogène servant d'agent réticulant. Contrairement à la réticulation au peroxyde, ils vulcanisent sans que l'agent réticulant libère de produits de décomposition. La réticulation de ces élastomères est identique à celle des RTV à la différence près que les LSR présentent une viscosité remarquablement faible et un temps de vulcanisation très rapide pour des températures de moulage comprises entre 180 et 200°C <sup>[Carette01]</sup>. L'utilisation des silices hydrophobes est à l'origine de cette diminution de la viscosité.

### I.4.2. Formulation et composition des élastomères silicones RTV et LSR

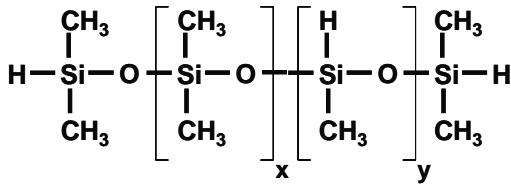
Les élastomères silicones utilisés dans ce travail sont des RTV et LSR. Nous limitons donc les descriptions qui suivent à ces deux familles d'élastomère.

La réticulation de ces deux types d'élastomères est la réaction d'addition qui se produit à la température ambiante en présence d'un catalyseur (dérivé de platine) et ne donne pas de produits secondaires volatiles à la différence des réactions par condensation. Ce dernier point est intéressant car ces produits secondaires sont souvent très dangereux pour les matériaux isolants électriques <sup>[Phan98]</sup>.

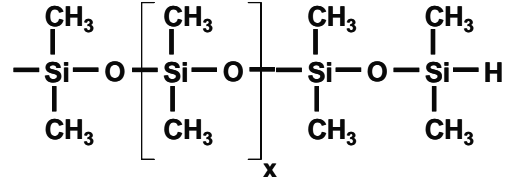
Les RTV et LSR utilisés sont des PDMS bi – composants de la forme Si-Vi (Vinylpolydiméthylsiloxane) et Si-H (Hydrogène-polydiméthylsiloxane). La vulcanisation est le pontage aléatoire entre les chaînes Si-Vi et les chaînes Si-H pour former un réseau tridimensionnel. Dans cette réaction chimique, la proportion stoechiométrique est un facteur important influençant l'efficacité de la réticulation du réseau. Il y a trois sortes de chaînes PDMS différentes utilisées dans cette formulation :



A :  $\alpha, \omega$  Divinylpolydiméthylsiloxane

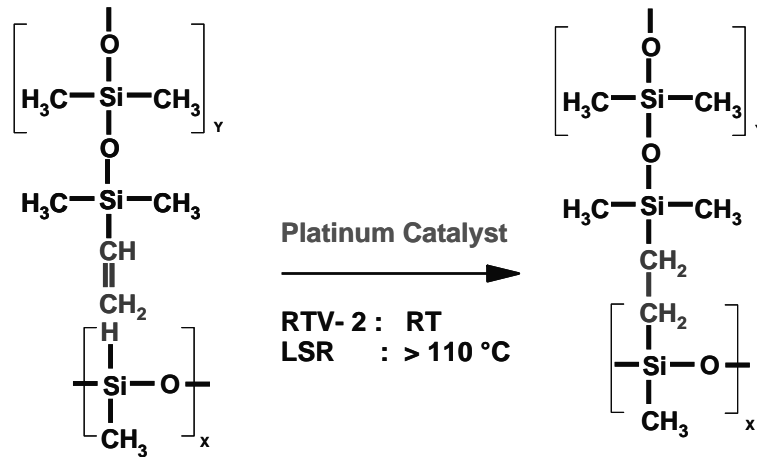


B :  $\alpha, \omega$  Dihydrogenopolydiméthylsiloxane



C : Hydrogenopolydiméthylsiloxane

La masse moléculaire moyenne des chaînes PDMS est de l'ordre de 30000-150000g mol<sup>-1</sup> [Clément01] à l'exception des chaînes Si-H du type B. Le phénomène d'enchevêtrement n'est donc pas prépondérant (cf. tableau I.1). Le réseau de réticulation se forme comme suit :



### I.4.3. Réseaux structuraux des élastomères silicones

Pendant le processus de vulcanisation, les chaînes PDMS sont réticulées de manière aléatoire et les charges de silice suspendues au sein des chaînes PDMS renforcent l'élastomère. Les interactions PDMS - silice qui conduisent à l'agglomération des suspensions définissent la morphologie finale des matériaux et ainsi leurs propriétés rhéologiques. Au delà du seuil de percolation (environ 10% du volume de silice pour l'élastomère silicone), le réseau de silice peut être formé d'agrégats connectés les uns aux autres pour former un réseau de nano - particules de silice [Dorget95, Phan98, Paquien03]

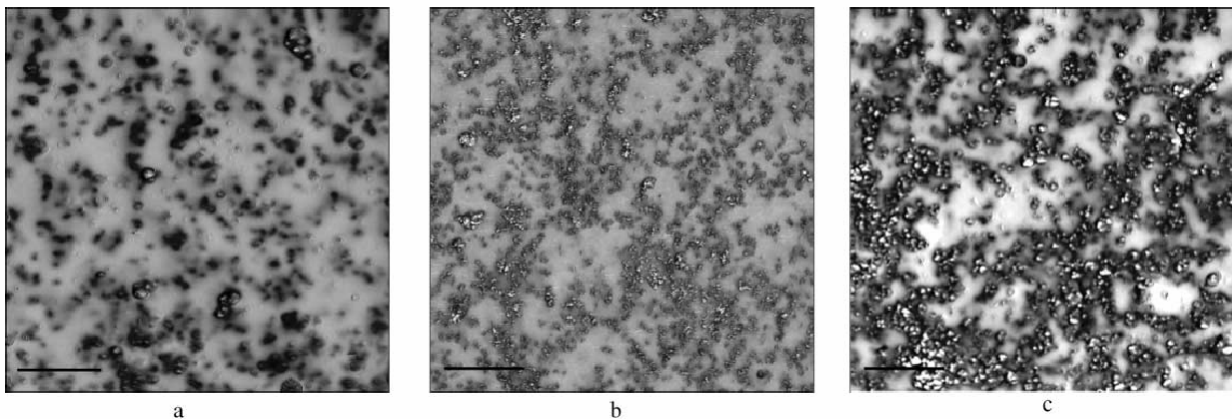


Figure I.14. Dispersion des suspensions PDMS (135000 g.mol<sup>-1</sup>)/silice (Aerosil A300) observée par TEM, (le trait dans chaque image correspond à une longueur de 1µm) [Clément01]: a) avec 20% de silice traitée à la surface; b) avec 40% de silice traitée à la surface ; c) avec 20% de silice non traitée

La figure I.14 présente trois exemples de la morphologie de l'élastomère silicone RTV avec les différents taux et types de charge de silice observés par microscopie électronique à transmission (TEM). Dans les trois cas, il est intéressant d'observer que ce réseau de silice se présente toujours comme un ensemble de clusters interconnectés formant un réseau fractal. La nature fractale du réseau de silice au sein des suspensions a pu être également observée par Dorget en microscopie et confirmée par des mesures de diffusion <sup>[Dorget95]</sup>.

Clément <sup>[Clément01]</sup> a montré par des mesures au TEM et des mesures par AFM (microscopie à force atomique) que la taille des agrégats est toujours à l'échelle nanométrique. Dans le cas où le taux de silice atteint 40%, sa valeur est de l'ordre de **80nm** et la distance moyenne entre deux agrégats est environ **220nm**.

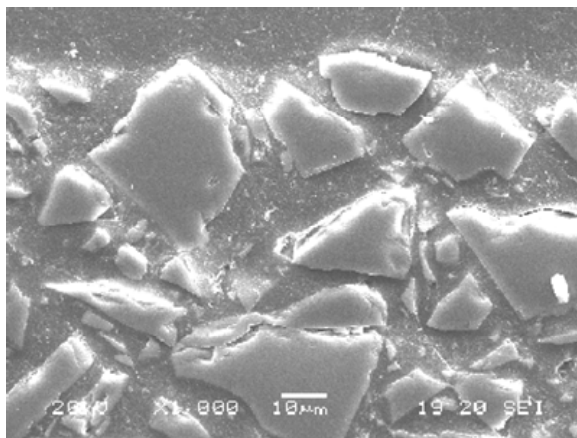


Figure I.15. Charges de silice réparties dans une résine époxy

La structure fractale observée dans l'élastomère silicone est un phénomène particulier car les charges de renfort généralement utilisées dans les autres polymères ne sont pas des agrégats et leur échelle est micrométrique. La figure I.15 montre un exemple de résine époxy avec des charges de silice comme renfort ; on peut bien observer que la taille des charges est considérablement plus grande que celle des agrégats dans les élastomères silicones. Par ailleurs, ces charges ne sont pas liées pour former un réseau fractal.

#### I.4.4. Dynamique des oligomères dans l'élastomère silicone

Comme dans tout polymère, en raison du fait que la réticulation s'opère de manière aléatoire dans les élastomères silicones, on va rencontrer des régions à fort niveau de réticulation (forte densité) et des régions à faible densité de réticulation. Dans ce dernier cas, il y aura donc la présence de volumes libres. Les réactions de dégradation à l'échelle moléculaire, comme la reconfiguration moléculaire, la rupture des liaisons et le déplacement d'atomes, vont favoriser l'apparition de nanocavités dans ces régions de faible densité <sup>[Dissado92]</sup>.



**Figure.I.16. Schéma de piégeage des oligomères cycliques pendant la formation du réseau** <sup>[Mark89]</sup>.

Dans l'élastomère silicone, il existe plus particulièrement des oligomères au sein de réseau de réticulation. Les oligomères sont des petites chaînes PDMS comportant des dizaines, voire des centaines de liaisons  $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$  qui ont réticulé sur elles-mêmes pour former des PDMS cycliques au lieu de réticuler avec d'autres chaînes dans le réseau. Les oligomères sont également dues aux petites chaînes PDMS linéaires ou cycliques non réactives. Les oligomères cycliques peuvent être piégés dans le processus de réticulation. La figure I. 16 montre les trois types topologiques de piégeage des oligomères cycliques (notés B, C et D sur la figure I.16). Quant aux oligomères cycliques de type A, ils sont libres dans le réseau.

La présence des oligomères a été démontrée par plusieurs auteurs dans des études relatives aux décharges couronnes <sup>[Hackam99, Gubanski97]</sup>, l'étincelle <sup>[Kim00]</sup> ou le traitement plasma sur la surface <sup>[Hillborg01, Nguyen04]</sup> de l'élastomère silicone. Ces oligomères, qui ont une grande mobilité, circulent facilement à travers les chaînes de grand poids moléculaire <sup>[Mark89]</sup>. Cette dynamique des oligomères a fait l'objet de nombreuses attentions pour expliquer le retour d'hydrophobicité des élastomères silicones après une perte temporaire de cette hydrophobicité dans le cas où la surface de l'élastomère est dégradée <sup>[Hillborg01]</sup>.

## **I.5. Applications des élastomères silicones dans l'isolation électrique**

Les silicones sont des polymères utilisés dans de nombreuses applications de l'industrie du fait de leurs propriétés d'étanchéité, d'anti-adhérence, de lubrification, de moulage.... Les différents polymères silicones et leurs filiations sont résumés dans le tableau I.4 d'après les notices techniques de la société Rhodia <sup>[Carette01]</sup>.

On peut trouver dans ce tableau l'utilisation de l'élastomère silicone RTV-2 et LSR dans le domaine électrotechnique et plus particulièrement l'isolation électrique. Dans ce secteur d'activité, l'utilisation d'élastomères de type silicone est actuellement envisagée en remplacement de la céramique dans certains matériels électrotechniques subissant de fortes contraintes de champ électrique (isolateurs en particulier).

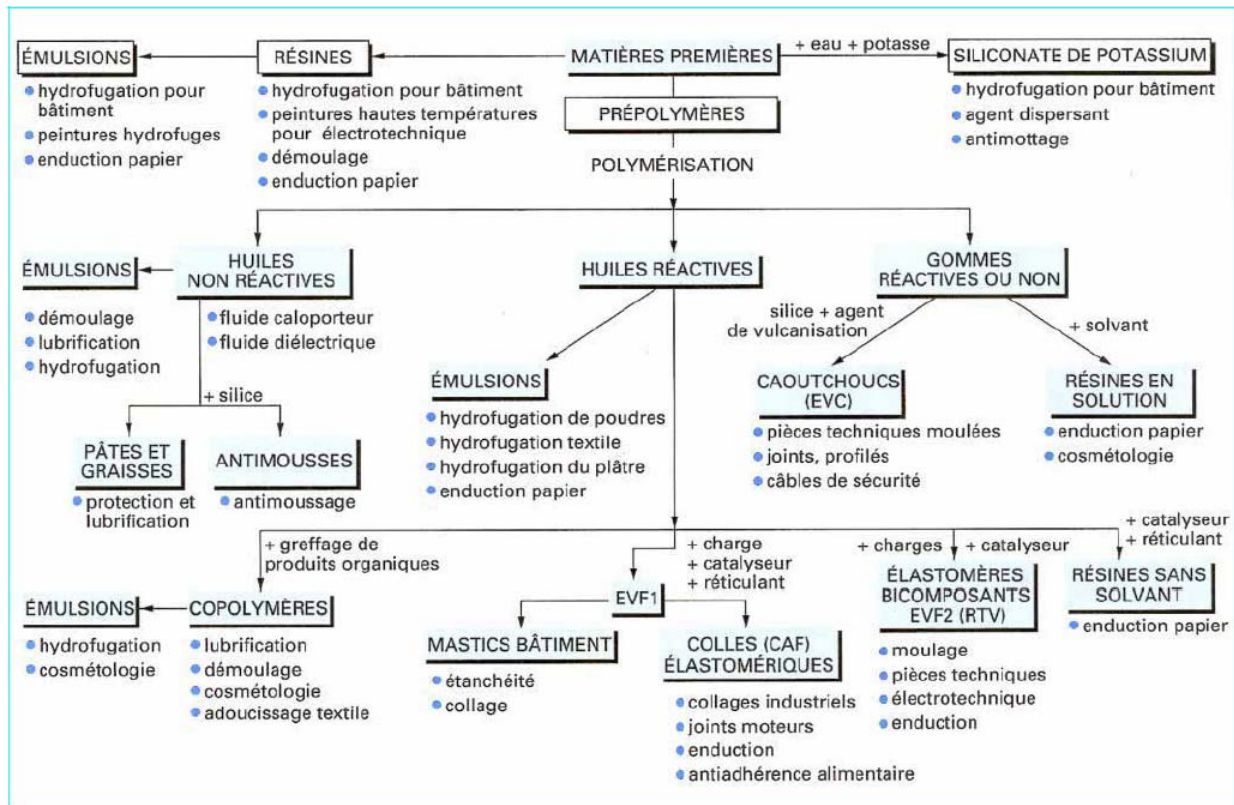


Tableau I.4. Les différents polymères silicone et leurs applications [Carette01]

### I.5.1. Isolation surfacique

Grâce à une excellente hydrophobicité à la surface, grâce à un retour d'hydrophobicité à la suite de décharges couronnes qui occasionnent un comportement hydrophile, du fait de leur faible poids et de leur flexibilité, les élastomères silicones sont largement utilisés dans l'isolation extérieure depuis une dizaine d'années.

Les figures I. 17 et I. 18 présentent quelques exemples d'utilisation de l'élastomère silicone pour l'isolation électrique haute tension. On les trouve dans des isolateurs et des traversées (Figure I. 17) mais également dans des disjoncteurs et des transformateurs de mesure (Figure I. 18).



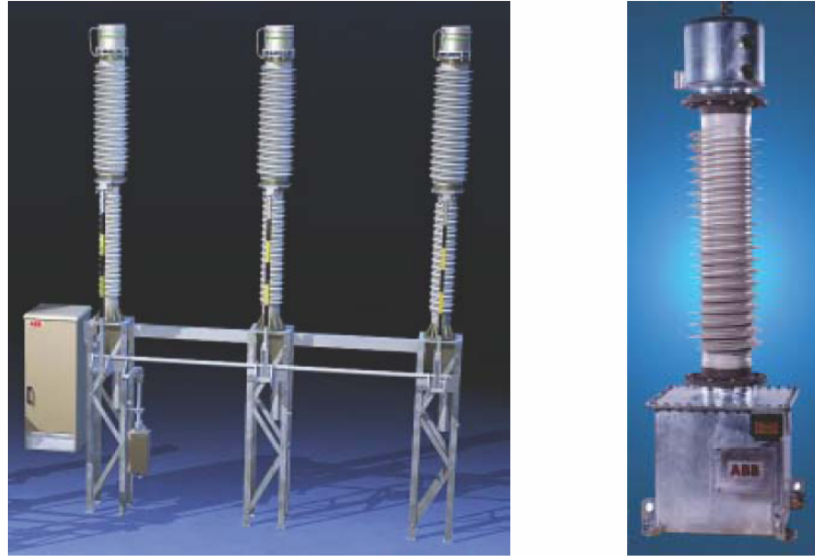
a)



b)

Figure.I.17. a) Isolateur silicone b) Traversée avec un revêtement silicone





**Figure.I.18. a) Disjoncteur avec un revêtement silicone b) Transformateur avec revêtement en silicone**

Comme on l'a déjà évoqué, le point faible de ces matériaux est leur faible dureté, ce qui fait que certaines applications où les contraintes mécaniques doivent être fortes leur sont interdites. Dans ce cas, il est souvent utilisé comme revêtement (coating) de céramiques qui, elles, peuvent supporter les contraintes mécaniques. Quand les contraintes mécaniques ne sont pas trop importantes (ce qui correspond généralement aux dispositifs à moyenne et basse tension), on peut utiliser entièrement l'élastomère silicone comme le montre la figure I. 17a.

### **I.5.2. Isolation volumique**

Ces dernières années, on a pu constater que les élastomères silicones étaient de plus en plus utilisés dans l'isolation volumique moyenne et haute tension comme par exemple dans les câbles ou les terminaisons des câbles et les barres d'alternateurs qui doivent résister aux températures élevées. Cependant, les contraintes mécaniques limitent souvent la tension à 6 kilovolts pour les générateurs et les câbles moyenne tension.

Les figures I. 19 et I. 20 présentent quelques prototypes et produits d'élastomères silicones conçus par Schneider Electric utilisés dans l'isolation volumique moyenne tension. Ils sont utilisés comme isolants dans des jeux de barres à moyenne tension (Figure I. 19) ou des connexions souples.



**Figure.I.19. a) Prototype d'isolation moyenne tension d'un jeu de barres ; b) Isolation moyenne tension d'un jeu de barres**



Figure.I.20. a) Prototype de l'isolation d'une connexion moyenne tension souple en bout de câble ; b) Prototype de l'isolation d'une connexion moyenne tension souple

## I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les principales caractéristiques du PDMS, de la silice fumée et de leur mélange. Les propriétés du PDMS énoncées ici nous serviront principalement dans l'interprétation des résultats du chapitre IV. La dispersion particulière sous forme d'une répartition fractale de la silice dans le PDMS nous sera également utile dans le chapitre IV mais aussi dans les deux derniers chapitres relatifs aux résultats expérimentaux.

Dans le chapitre suivant, nous faisons une synthèse des principaux mécanismes diélectriques et électriques qui interviennent dans les isolants en nous centrant sur les phénomènes qui nous seront nécessaires pour interpréter nos résultats.

## CHAPITRE II.

### Mécanismes de relaxation et conduction électrique dans les isolants

Les objectifs de ce chapitre sont de rassembler les informations relatives aux phénomènes physiques qui seront nécessaires à l'interprétation des résultats expérimentaux que nous développerons dans les chapitres IV, V et VI. Ces phénomènes physiques sont relatifs aux *mécanismes de relaxation diélectrique* et à la *conduction électrique* dans les polymères sans distinction entre les différentes familles d'isolants sauf lorsque cela s'avère nécessaire.

- Concernant les mécanismes de relaxation, nous développons les explications relatives aux phénomènes qui apparaissent dans les fréquences inférieures à quelques MHz qui correspondent à la limite supérieure de travail pour notre étude. Après avoir rappelé des généralités sur la polarisation diélectrique (§II.1.1) et les différents mécanismes de relaxation dipolaire en relation avec leurs modèles empiriques dans les matériaux (§II.1.2), nous décrivons les relaxations principales  $\alpha$  et  $\beta$  observées dans les polymères (§II.1.3). Une partie importante de ce chapitre concerne la *dispersion basse fréquence* dans la réponse diélectrique (§II.1.4) et la *relaxation interfaciale* (§II.1.5). En effet, comme le verra, ces phénomènes sont clairement identifiés dans la partie de la thèse consacrée à la présentation des résultats et méritent donc que l'on s'y attarde. Cependant, l'approche théorique de la dispersion dans les basses fréquences et de la relaxation interfaciale s'appuyant sur des modèles fractals est complexe et l'explication détaillée de tels modèles sortirait du cadre de ce travail ; nous nous appuyons donc sur quelques exemples relativement concrets pour introduire ces approches.
- Concernant les mécanismes de conduction, par opposition au point précédent, ils sont présentés pour des sollicitations de champ en régime continu. Ces mécanismes étant largement décrits et bien expliqués dans la littérature et de nombreuses thèses, nous les passons en revue de manière très condensée en donnant la définition de chaque mécanisme et la relation entre courant et champ appliqué. On verra ainsi les relations possibles entre courant transitoire et mécanismes physiques (§II.2.1), les différents mécanismes permettant d'injecter des charges depuis une électrode dans un isolant (§II.2.2), les mécanismes contrôlés par le volume de l'isolant (§II.2.3), et pour finir l'origine des charges d'espace et leur incidence sur le champ appliqué (§II.2.4).

## II.1. Mécanismes de relaxation

La spectroscopie diélectrique est une technique très efficace pour analyser les structures et les comportements électriques dans des matériaux diélectriques comme les céramiques, les polymères non-conducteurs, les liquides... Elle permet d'observer la relaxation des dipôles, des molécules, des macromolécules dans le matériau. Ces processus de relaxation sont complexes et la compréhension de l'origine physique des mécanismes de relaxation est indispensable. Nous présentons ci-après les notions qui nous paraissent être les plus importantes.

### II.1.1. Bases de physique pour la polarisation diélectrique

#### II.1.1.1. Polarisation sous champ statique

Si on soumet une charge à l'action d'un champ électrique, la force qui apparaît sur cette charge est :

$$F = qE \quad (\text{II.1})$$

La force (F) tend à déplacer la charge électrique dans la direction du champ. Si la charge est libre, elle se déplace dans la direction du champ. Si la charge est contrainte, la force déplace la charge produisant un moment dipolaire qu'on appelle la polarisation diélectrique  $P$  :

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} = (\varepsilon - 1) \varepsilon_0 \vec{E} = N_0 \alpha \vec{E} \quad (\text{II.2})$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide qui vaut  $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ,  $\varepsilon$  est la permittivité relative (ou constante diélectrique) du matériau,  $N_0$  est le nombre de dipôles par unité volumique,  $\alpha$  est la polarisabilité de la charge électrique.

Le terme  $\varepsilon_0 \varepsilon E$  dans l'équation (II.2) est appelé déplacement électrique  $D$  dans le matériau. L'équation (II.2) devient alors :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{II.3})$$

Cette équation montre que le déplacement électrique naît de la contribution géométrique ( $\varepsilon_0 E$ ) et de la contribution de la polarisation du matériau ( $P$ ).

#### II.1.1.2. Type de polarisation

Dans les isolants, la polarisation diélectrique est observée dans les éléments contenant des charges électriques comme les électrons, les atomes, les molécules, macromolécules et les charges aux interfaces et créées par les défauts dans le matériau hétérogène. Plusieurs types de polarisation peuvent être identifiés suivant la polarisabilité  $\alpha$  de chaque élément :

*Polarisation électronique* : Le champ électrique provoque un léger déplacement des nuages électroniques vis-à-vis du noyau des atomes. Le temps d'établissement de cette polarisation est très court ( $\sim 10^{-15} \text{ s}$ ) et s'accompagne d'une émission de lumière.

*Polarisation atomique* : Elle correspond au déplacement d'atomes ou de groupes d'atome dans la molécule sous l'influence d'un champ électrique externe. Ce phénomène atteint également rapidement l'équilibre ( $\sim 10^{-12} - 10^{-13}$  s).

*Polarisation d'orientation* : Cette polarisation décrit l'orientation des éléments possède un moment dipolaire permanent. Les dipôles ont tendance à s'orienter suivant le sens du champ appliqué. Le temps d'établissement, beaucoup plus important que dans le cas des deux polarisations précédentes, varie dans une large gamme de temps ( $10^{-9} - 10^3$  s) selon le type de dipôles.

*Polarisation interfaciale* : elle apparaît dans les matériaux hétérogènes avec des temps de relaxation plus longs que la polarisation d'orientation [Fröhlich58, Jonscher83]. Elle provient de l'accumulation des charges aux interfaces entre les différentes phases constituant les matériaux lorsque ces différentes phases ont des permittivités et des conductivités différentes.

Quand on applique un champ électrique au matériau, ces polarisations vont apparaître successivement selon le temps d'établissement. Les polarisations électronique et atomique ne sont pratiquement pas affectées par la température tandis que la polarisation d'orientation et la polarisation interfaciale dépendent de la température mais également de paramètres comme l'humidité (en particulier pour les composites) [Pham04].

Dans ce travail, on étudie les propriétés diélectriques des élastomères silicones dans la gamme de fréquence  $10^{-4} - 10^6$  Hz. Par conséquent, les polarisations électronique et atomique sont des phénomènes instantanés qui auront déjà eu lieu et dont l'influence n'apparaîtra pas dans la gamme de fréquence utilisée pour notre étude. Par contre, les polarisations d'orientation et interfaciale peuvent jouer un rôle très important pour l'analyse du comportement électrique préalable de notre matériau. Dans les parties suivantes, nous allons donc analyser plus en détail ces polarisations.

### II.1.1.3. Polarisation dipolaire en fonction du temps

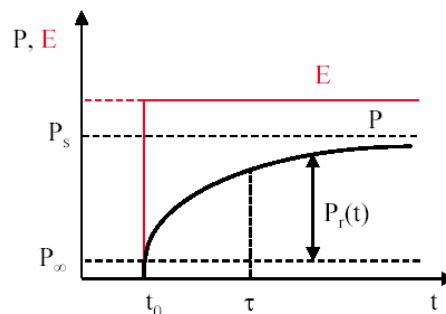


Figure II.1. Polarisation en fonction du temps sous champ statique

Le passage de l'état non polarisé en absence de champ électrique à un état polarisé à l'équilibre lors de l'application d'un champ électrique n'est pas un phénomène instantané. En effet, un certain retard à l'établissement de la polarisation se manifeste à cause de l'inertie du mouvement des dipôles. Dans le domaine temporel, le diélectrique est normalement excité par un champ statique, et la réponse est mesurée pendant et/ou après l'excitation de tension (figure II.1).

Dans ce mécanisme de relaxation,  $P_\infty$  correspond à la polarisation électrique aux temps infiniment courts (*i.e.* aux fréquences infinies) et  $P_s$  correspond à la polarisation aux temps infiniment longs (*i.e.* aux fréquences nulles). On obtient donc :

$$P_r(t) = (P_s - P_\infty) [1 - \varphi(t-t_0)] \quad (\text{II.4})$$

avec  $\varphi(t)$  qui est définie comme suit :

$$\varphi(t) = \begin{cases} \varphi(0) = 1 \\ \varphi(\infty) = 0 \end{cases} \quad (\text{II.5})$$

En prenant l'équation (II.2), on obtient donc :

$$P_s = \varepsilon_0(\varepsilon_s - 1)E \text{ et } P_\infty = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E \quad (\text{II.6})$$

où  $\varepsilon_s$  et  $\varepsilon_\infty$  sont respectivement la permittivité statique et la permittivité à haute fréquence. La polarisation peut donc s'écrire comme suit :

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)E + \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) [1 - \varphi(t-t_0)] E \quad (\text{II.7})$$

Quand un champ électrique plus complexe est considéré, et en considérant le système comme linéaire, le principe de superposition de Boltzmann s'applique <sup>[Jonscher83, Macdonald87]</sup>. En supposant qu'au temps  $t_0$  le champ est augmenté de  $dE$  et que cet incrément de champ cause un incrément de polarisation après le temps  $t_0$ , l'équation (II.7) devient :

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1) \int_0^{E(t)} dE + \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^{E(t)} [1 - \varphi(t-t_0)] dE \quad (\text{II.8})$$

Après avoir effectué une intégration par parties, on obtient :

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1) E(t) + \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_{-\infty}^t \frac{d\varphi(t-t_0)}{dt} E(t_0) dt_0 \quad (\text{II.9})$$

On peut alors introduire la fonction de réponse diélectrique,  $f(t)$ , que l'on définit comme inversement proportionnelle à la fonction  $d\varphi(t-t_0)/dt$  :

$$f(t-t_0) = -(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{d\varphi(t-t_0)}{dt} \quad (\text{II.10})$$

où le facteur  $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$  est appelé la force de relaxation  $\Delta\varepsilon$ . L'expression finale pour la polarisation s'écrit donc :

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1) E(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t-t_0) E(t_0) dt_0 \quad (\text{II.11})$$

Le déplacement diélectrique donné dans l'équation (II.3) devient alors :

$$D(t) = \varepsilon_0\varepsilon_\infty E(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t-t_0) E(t_0) dt_0 \quad (\text{II.12})$$

#### II.1.1.4. Réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel

Dans le domaine fréquentiel, l'expression (II.12) du déplacement diélectrique  $D(t)$  soumis à un champ sinusoïdal (ou à une distribution de champs sinusoïdaux)  $E = E_0 e^{i\omega t}$  s'écrit :

$$D(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E_0 e^{i\omega t} + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t-t_0) E_0 e^{i\omega t_0} dt_0 \quad (\text{II.13})$$

Par substitution  $t - t_0 = \nu$ , on a  $t_0 = t - \nu$  et  $dt_0 = d\nu$ , donc :

$$\begin{aligned} D(t) &= \varepsilon_0 \varepsilon_\infty E_0 e^{i\omega t} + \varepsilon_0 E_0 \int_0^\infty f(\nu) e^{i\omega(t-\nu)} d\nu \\ &= \varepsilon_0 \left[ \varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(\nu) e^{-i\omega\nu} d\nu \right] E_0 e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

La permittivité du matériau devient une fonction complexe de la fréquence :

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(\nu) e^{-i\omega\nu} d\nu = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(\nu) [\cos(\omega\nu) - i\sin(\omega\nu)] d\nu \\ \varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) &= \varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(\nu) \cos(\omega\nu) d\nu - i \int_0^\infty f(\nu) \sin(\omega\nu) d\nu \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

La permittivité réelle,  $\varepsilon'(\omega)$ , correspond à la polarisabilité des dipôles qui est proportionnelle à l'énergie stockée dans le matériau, et la permittivité imaginaire,  $\varepsilon''(\omega)$ , montre les pertes électriques par polarisation dans le matériau. Si l'une ou l'autre des fonctions  $f(t)$  ou  $\varepsilon(\omega)$  est connue, l'autre peut être calculée en utilisant la transformation de Fourier.

#### II.1.1.5. Conduction électrique dans le domaine fréquentiel

Quand le champ électrique est appliqué sur le diélectrique, un courant apparaît dans le matériau. Ce courant représente les pertes au cours de la polarisation. Ce courant se traduit par non seulement la polarisation mais également la conduction à travers les défauts du diélectrique. L'équation de Maxwell définit le courant total qui traverse le diélectrique [Jonscher83] :

$$I(t) = \delta_0 E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} = \sigma_0 E(t) + \varepsilon_0 [\varepsilon_\infty \delta(t) + f(t)] E(t) \quad (\text{II.16})$$

On trouve que le courant total  $I(t)$  est la somme du courant instantané dû à la composante capacitive,  $\varepsilon_0 \varepsilon_\infty \delta(t)$ , du courant dû à la polarisation dipolaire  $f(t)$ , et du courant dû à la conductivité  $\sigma_0$  du matériau. Par transformée de Fourier, on obtient la réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel :

$$I(\omega) = \sigma_0 E(\omega) + i\omega D(\omega) \quad (\text{II.17})$$

En tenant compte des équations (II.14) et (II.15), on obtient :

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \left\{ \sigma_0 + i\omega\varepsilon_0 [\varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)] \right\} E(\omega) \\ &= \left\{ \sigma_0 + \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) + i\omega\varepsilon_0\varepsilon'(\omega) \right\} E(\omega) \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

On peut observer que la partie réelle, correspondant à la permittivité réelle, ne contribue pas aux pertes. Ces dernières sont la contribution de la conduction DC et de la permittivité imaginaire.

Dans les semi-conducteurs et les isolants, la conduction est réalisée quand il existe des défauts et des impuretés dans le matériau. Différents mécanismes de conduction sont possibles : Conduction intrinsèque due aux charges présentes dans la bande de conduction, conduction extrinsèque due aux impuretés ionisées et la conduction par saut. Ces phénomènes de conduction seront analysés dans la partie II.5.

## II.1.2. Relaxation dipolaire dans les polymères

Dans cette partie, nous allons analyser en détail la relaxation diélectrique des dipôles dans les polymères dans le domaine fréquentiel. Les processus de relaxation dus au mouvement des groupes de dipôles comme les molécules ou les segments des chaînes, apparaissent dans le spectre de  $\varepsilon''(\omega)$ . En outre, aux plus basses fréquences, une augmentation des pertes est observée quand la fréquence diminue en raison de l'apparition du phénomène de conduction.

### II.1.2.1. Modèles de relaxation

#### II.1.2.1.1. Relaxation de Debye et conduction

La relaxation dipolaire simple, découverte par Debye, est un processus qui existe pour des structures en état purement visqueux sans force d'interaction entre les dipôles. Dans cette relaxation, la fonction de passage  $\varphi(t)$  diminue suivant une loi exponentielle avec un temps de relaxation simple  $\tau_D$  [Debye29] :

$$\varphi(t - t_0) = e^{-\frac{t-t_0}{\tau_D}} \quad (\text{II.19})$$

Et la fonction de réponse diélectrique est exprimée comme suit :

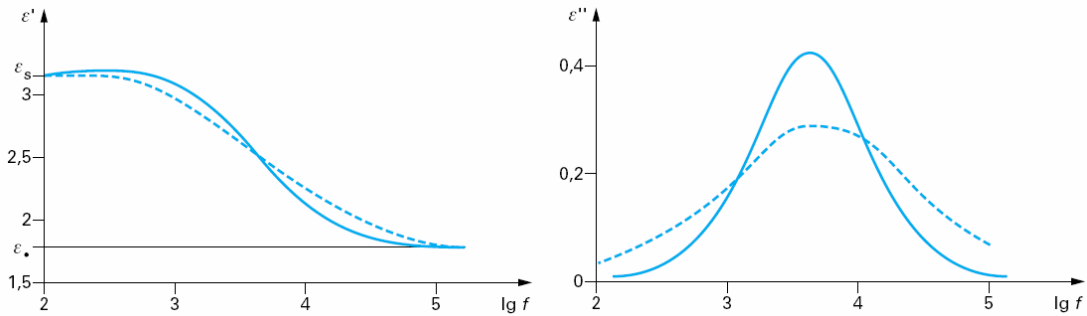
$$f(t) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\tau_D} e^{-\frac{t}{\tau_D}} \quad (\text{II.20})$$

On pose  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ . La constante de temps  $\tau_D$  représente le temps de relaxation de Debye ou temps de relaxation simple. Après application de la transformée de Fourier de la fonction de réponse présentée sur l'équation (II.20), on obtient la permittivité diélectrique complexe  $\varepsilon$ , en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$  :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau_D} \quad (\text{II.21})$$



$$\text{avec : } \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 t^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega t}{1 + \omega^2 t^2} \quad (\text{II.22})$$



**Figure II.2. Exemple de réponse diélectrique en fonction de la fréquence : a) la permittivité relative  $\varepsilon'$ , b) l'indice de perte  $\varepsilon''$ . Mécanisme de relaxation Debye (ligne solide) et distribution des temps de relaxation (ligne pointillée).**

Cette équation peut être étendue en prenant en compte le terme de conductivité qui intervient sur les pertes dans les basses fréquences :

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega t}{1 + \omega^2 t^2} + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (\text{II.23})$$

#### II.1.2.1.2. Distribution des temps de relaxation et sa description empirique

En général, la relaxation de Debye est observée seulement dans quelques solutions diluées ou matériaux ferroélectriques dont l'interaction entre dipôles dans le système condensé joue un rôle important. La relaxation  $\varepsilon''$  mesurée étant plus large et asymétrique par rapport à celle de Debye (puisqu'elle contient plusieurs relaxations simples) est déterminée par l'intégration de la fonction de distribution  $G(t)$  [Fröhlich58, Jonscher83] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{hf} + \int_0^\infty \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{hf}}{1 + (i\omega\tau)} G(\tau) d(\tau) \quad (\text{II.24})$$

Il existe plusieurs méthodes proposées pour obtenir la fonction de distribution  $G(t)$  [Williams98, Runt97] mais le problème n'est pas bien résolu. Pour cette raison, les formules empiriques obtenues dans le domaine fréquentiel se basent sur une relaxation de type 'non-Debye' qui ont été développées par Cole, Davidson, Havriliak et Negami [Cole41, Davidson51, Havriliak66] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{hf} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{hf}}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (\text{II.25})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont les paramètres dépendant de la forme de la réponse :

- Si  $\alpha = \beta = 1$ , on a la réponse de Debye.
- $\alpha = 1$  et  $0 < \beta < 1$  sont représentatifs de la réponse diélectrique dans les liquides et les solutions de polymère [Davidson51]. Ce modèle a été proposé par Davidson et Cole
- Pour  $0 < \alpha < 1$  et  $\beta = 1$ , on a la réponse de Cole – Cole pour les solides amorphes et certains polymères [Cole41].

- $0 < \alpha < 1$  et  $0 < \beta < 1$  correspond à la réponse de Havriliak – Negami <sup>[Havriliak66]</sup> et en général constitue la meilleure description pour représenter le comportement des polymères <sup>[Blythe79]</sup>.

Par ailleurs, aux fréquences les plus basses, la conductivité  $\sigma_{dc}$ , entraîne une forte augmentation des pertes bien visible dans la partie imaginaire de  $\varepsilon^*(\omega)$ . On rajoute donc le terme de conductivité à (II.25) ce qui donne :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{hf} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{hf}}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} + \frac{\sigma_{dc}}{i\varepsilon_0\omega} = \varepsilon'(\omega) - i[\varepsilon''(\omega) + \sigma_{dc} / \omega\varepsilon_0] \quad (\text{II.26})$$

Le rapport de la partie imaginaire sur la partie réelle de l'expression (II.25) correspond au facteur de dissipation  $\tan \delta$ . Il s'exprime donc par :

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega) + \sigma_{dc} / \omega\varepsilon_0}{\varepsilon'(\omega)} \quad (\text{II.27})$$

Cette quantité est utilisée dans la qualification des propriétés diélectriques des isolants.

### II.1.2.2. Dépendance en température de la relaxation dipolaire

Le temps de relaxation,  $\tau$ , correspondant aux moments dipolaires est fonction de la température. On observe généralement que  $\tau$  varie dans une échelle semi-logarithmique en fonction de l'inverse de la température suivant deux types de comportement : un comportement d'Arrhenius pour tous les diélectriques <sup>[McCrum67]</sup> et un comportement de type Vogel – Fulcher – Tammann (VFT) pour la relaxation  $\alpha$  dans les polymères amorphes <sup>[Runt97]</sup>. Nous décrivons succinctement ces 2 comportements ci-après.

#### II.1.2.2.1. Comportement d'Arrhenius

Ce comportement a été interprété à partir de la théorie des bandes ou celle d'Eyring <sup>[Zouzou02]</sup>. Pour la théorie de bandes, les forces d'interaction entre une molécule et ses voisines peuvent être représentées par une courbe d'énergie potentielle. L'apport au système d'une fluctuation thermique suffisante permet à la molécule de franchir la barrière de potentiel pour occuper une autre position d'équilibre <sup>[Debye29, Fröhlich58]</sup>. La théorie d'Eyring envisage la rotation des dipôles comme une réaction chimique et l'état d'équilibre de la réaction est considéré comme l'état dans lequel le dipôle a une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel. Le temps de relaxation est finalement déterminé par :

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_B T}} \quad (\text{II.28})$$

où :  $E_a$  est l'énergie d'activation,  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $k_B = 8.61 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$ ) et  $\tau_0$  est une constante ou une fonction qui varie lentement avec la température <sup>[Hill82]</sup> et correspond un temps de caractéristique. Comportement de type Vogel – Fulcher – Tammann (VFT)

Ce type de comportement a été observé sur un grand nombre de grandeurs physiques essentiellement dans une gamme de températures supérieure à la température de transition vitreuse  $T_v$ , à cause du changement de volume libre dans le matériau. Le volume libre  $V_f$  est une

théorie <sup>[Ward71]</sup> qui considère  $V_f$  comme étant la différence entre le volume spécifique  $V$  et le volume  $V_o$  occupé par la molécule compte tenu de son agitation thermique. On a donc :

$V_f = V - V_o$ . La fraction du volume libre  $f = V_f/V$  est donnée par :

$$f = \alpha_f(T - T_\infty) \text{ pour } T \geq T_{VFT} \quad \text{et} \quad f = 0 \text{ pour } T \leq T_{VFT} \quad (\text{II.29})$$

où  $\alpha_f$  est le coefficient de dilatation thermique et  $T_{VFT}$  est la température au-dessous de laquelle aucun réarrangement moléculaire ne peut s'effectuer. Le temps de relaxation correspondant est inversement proportionnel à une exponentielle, ce qui donne la relation de VFT <sup>[Runt97]</sup>.

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_B(T - T_v)}} \quad (\text{II.30})$$

Ce comportement a été aussi étudié par une autre théorie proposée par Adam et Gibbs <sup>[Adam65]</sup>. Cette théorie est fondée sur la définition de régions de réarrangements coopératifs (*Cooperative Rearranging Region, CRR*) dans lesquelles les entités mobiles peuvent relaxer seulement si toutes ces entités relaxent simultanément. D'autres théories plus ou moins récentes ont contribué à l'extension de la théorie d'Adam et Gibbs par la prise en compte de l'influence de la pression <sup>[Casalini01]</sup>.

### II.1.3. Relaxations multiples dans les polymères

Dans un polymère, on trouve des petites molécules ( $\text{CH}_3$ , F, OH, etc...), des molécules plus grosses, des chaînes plus ou moins longues, des terminaisons de chaînes, des squelettes macromoléculaire <sup>[Wübbenhorst01]</sup> .... Chaque entité a un moment dipolaire et des interactions sont également possibles entre ces entités. Comme les mouvements moléculaires dans un polymère dense sont contrôlés par une variété de temps de relaxation, différentes parties du moment dipolaire net peuvent être orientées par différents processus de relaxation. En outre, les relaxations multiples observées peuvent être corrélées avec les structures moléculaires par lesquelles on classe les différents types de polymère d'un point de vue morphologique : amorphe, semi-cristallin et cristallin. Nous présentons dans la suite de ce paragraphe les différents types de relaxation que l'on rencontre dans les polymères amorphes et ceux comportant des phases semi – cristallines.

#### II.1.3.1. Dynamique de relaxation dans un polymère amorphe

Dans un polymère amorphe, la polarisation  $P$  observable d'un point de vue macroscopique est relative à la densité de  $N$  dipôles permanents répartis dans un volume  $V$  <sup>[Schönhals98]</sup>. Pour les molécules de faible poids moléculaire, le moment d'un dipôle moléculaire peut être représenté par un vecteur rigide simple <sup>[Debye29]</sup>. La situation est différente pour les longues chaînes. Dans ce cas ; selon Stockmayer <sup>[Schönhals98]</sup> il y a trois façons différentes de représenter ces vecteurs dipolaires en relation avec la chaîne principale. Trois exemples de ces trois représentations sont présentés sur la figure II.3. Les polymères comportant des vecteurs dipolaires parallèles à la chaîne principale sont référencés sous le 'type A'. Le cas opposé correspond aux polymères de 'type B' où le moment dipolaire est rigidement attaché perpendiculairement au squelette de la

chaîne principale. Ce type de polymère est relativement rare. Concernant les polymères de ‘type C’, le vecteur dipolaire principal est orienté de façon plus ou moins flexible latéralement à la chaîne principale. Une discussion plus complète et plus détaillée pour chaque type de chaîne de polymère peut être trouvée dans la référence [Adachi93].

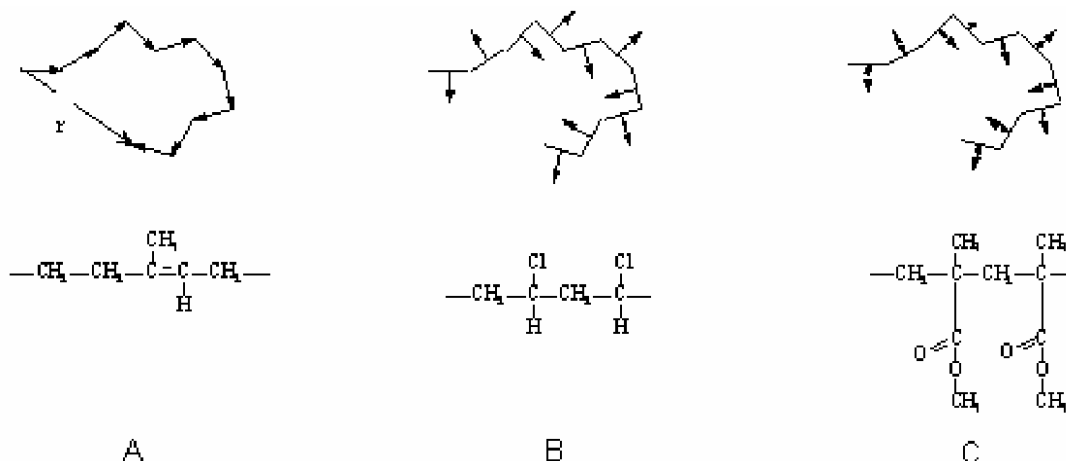


Figure II.3 : Représentation des chaînes avec une composante dipolaire orientée parallèlement à la chaîne principale (Type A, exemple: cis-1,4- polyisoprene), orientée perpendiculairement à la chaîne principale (Type B, exemple: poly(vinyl chloride)), orientée de façon plus ou moins flexibles par rapport à la chaîne principale (Type C, exemple : poly(methyl methacrylate) [Schönhals98, Runt97]

La fluctuation du moment dipolaire (imagé par le vecteur que nous avons décrit précédemment) est la résultante de plusieurs processus de relaxation. Ces mécanismes de relaxation pourront se produire suivant des mouvements de chaîne localisés dans des monomères ou des fluctuations de chaînes courtes [Schönhals98]. Dans ce cas, ces processus de relaxation fluctuent sur des distances largement inférieures au nanomètre. Sur des distances de l'ordre du nanomètre, on rencontre le mouvement des chaînes principales qui va être responsable de l'identification de la transition vitreuse. Sur des distances encore plus importantes de l'ordre de la dizaine de nanomètres, le mouvement de la molécule dans son intégralité est identifié. Les mécanismes se produisant sur les échelles les plus courtes correspondront logiquement à des temps de relaxation plus courts (et donc à des fréquences plus grandes). La figure II.4 résume ces différentes relaxations en lien avec les longueurs d'échelle.

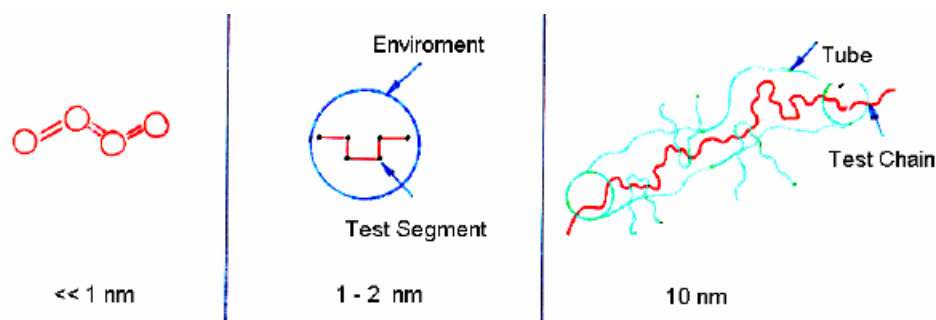


Figure II.4 : Processus de relaxation en lien avec la longueur d'échelle dans les polymères [Schönhals98].

Ainsi, le spectre diélectrique d'un polymère amorphe montre généralement un comportement fait de relaxations multiples où chaque processus pourra éventuellement être identifié dans la réponse de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ . La plupart des polymères amorphes montrent une relaxation principale  $\alpha$  et une seconde relaxation  $\beta$  située dans des gammes de fréquence plus hautes (à température

donnée) ou à des températures plus basses (à fréquence donnée) que la relaxation  $\alpha$ . Nous décrivons ci-après ces relaxations.

#### II.1.3.1.1. Relaxation $\alpha$ du polymère amorphe

La relaxation  $\alpha$ , due aux mouvements micro browniens des longs segments de chaînes, est liée à la transition vitreuse du système et pour cette raison, ce processus de relaxation est également appelé ‘*la transition vitreuse dynamique*’ [Runt97].

Le pic de relaxation  $\alpha$  observé sur  $\epsilon''$  est plus large que celui prévu par Debye mais reste en général d’une assez faible largeur et asymétrique. Les différentes fonctions comme Cole-Cole, Cole – Davidson et Fuoss – Kirwood peuvent décrire ce pic de relaxation mais la meilleure représentation est celle de Havriliak – Negami (cf § II.1.2.1.2). On peut observer que la force de relaxation  $\Delta\epsilon$  augmente avec la diminution de la température surtout autour de  $T_v$ . Par ailleurs, la dépendance en température des temps de relaxation montre généralement une courbure dans le diagramme d’Arrhenius qui est le signe d’un comportement de type VFT [Schönhals98, Runt97] (cf. § II.1.2.2.2).

#### II.1.3.1.2. Relaxation $\beta$ du polymère amorphe

Il est communément accepté que la relaxation diélectrique  $\beta$  des polymères amorphes résulte de fluctuations rotationnelles du vecteur représentatif du moment dipolaire [Schönhals98, Runt97]. Les mécanismes physiques associés à ce type de relaxation restent encore aujourd’hui non clairement établis. Heijboer est le premier à avoir proposé un recensement des différents processus responsables de cette relaxation [Heijboer78]. Selon lui, les fluctuations de parties localisées de la chaîne principale ou des fluctuations rotationnelles d’une partie ou de l’ensemble des chaînes latérales seraient la cause de cette relaxation. De leur côté, Goldstein et Johari ont suggéré que la relaxation  $\beta$  était une caractéristique spécifique de l’état amorphe des matériaux et qu’à ce titre on pouvait rencontrer cette relaxation dans des matériaux autres que des polymères [Johari70]. Des discussions sur de possibles corrélations entre la relaxation  $\beta$  et la transition vitreuse dynamique ont également été proposées [Runt97].

La dépendance en température des temps de relaxation associés à la relaxation  $\beta$  suit un comportement de type Arrhenius [Johari70]. L’amplitude de ce pic sur le facteur de perte ( $\epsilon''$ ) est faible, souvent symétrique et très large (largeur à mi-hauteur étalée sur 3 à 6 décades) [Runt97].

#### II.1.3.1.3. Processus de ‘relaxation’ ( $\alpha\beta$ )

La figure II.5 illustre le comportement typique d’une relaxation  $\alpha$  ainsi qu’une relaxation secondaire  $\beta$ . Nous pouvons identifier facilement le comportement linéaire dans le diagramme d’Arrhenius de la relaxation  $\beta$ , et le comportement non-linéaire associé à la relaxation  $\alpha$ . Par ailleurs, lorsque la température augmente au dessus de  $T_v$ , les deux processus convergent pour constituer ce qu’on appelle le processus ( $\alpha\beta$ ). Bien que le phénomène de convergence des modes  $\beta$  et  $\alpha$  soit un phénomène largement observé, l’analyse physique des relaxations dans cette zone

de convergence reste assez obscure. Généralement, au moins trois types de scénario sont envisagés <sup>[Garwe94]</sup> (figure II.5) :

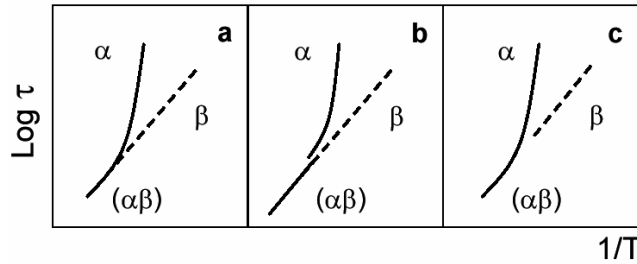


Figure II.5. Trois scénarios envisagés pour la combinaison des processus  $\alpha\beta$

- Dans la figure II.5.a, une réunification des modes  $\beta$  et  $\alpha$  ne forme alors qu'un seul mode ( $\alpha\beta$ ). Goldstein et Johari ont suggéré que la relaxation  $\alpha$  et  $\beta$  ont la même énergie d'activation aux températures proches de  $T_v$  <sup>[Johari70]</sup>.

- La figure II.5.b montre qu'il y a disparition du mode  $\alpha$  avant qu'il n'atteigne la trace continue formée par les modes  $\beta$  et ( $\alpha\beta$ ). Ce phénomène a été observé dans les polymères comportant des chaînes latérales en 'volume' <sup>[Runt97]</sup>.

- La figure II.5.c montre qu'il y a disparition du mode  $\beta$  avant qu'il n'atteigne la trace continue formée par les modes  $\alpha$  et ( $\alpha\beta$ ). Ce phénomène a été observé dans les phases amorphes pour quelques polymères semi cristallins <sup>[Runt97]</sup>.

### II.1.3.2. Relaxation dans un polymère amorphe comportant des zones cristallines

#### II.1.3.2.1. Structure semi – cristalline

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

Selon la nature des polymères et les conditions de cristallisation, les matériaux obtenus présentent tous les états intermédiaires entre l'état amorphe et l'état cristallin. La cristallisation peut conduire aux superstructures de type sphérolitique ou lamellaire <sup>[Jenkins72]</sup>. Par exemple, la figure II.7 présente une structure semi cristalline de type sphérolitique.

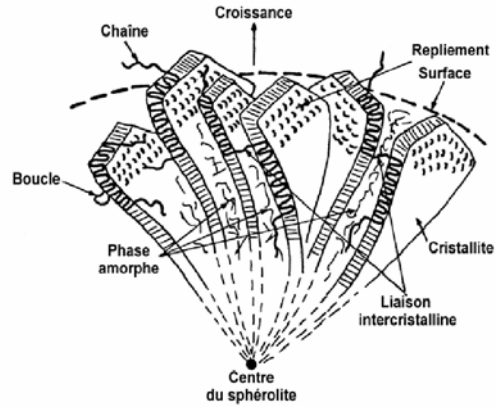


Figure II.7. Représentation schématique d'une unité morphologique sphérolitique [Zouzou02]

Les sphérolites occupent la quasi-totalité du volume du polymère solide et celui-ci n'étant que partiellement cristallin, il en découle que c'est à l'intérieur des fibrilles, au sein de la structure interne des sphérolites, que se trouvent mêlées les unes aux autres zones cristallines et zones amorphes. Le développement des zones cristallines conduit à une structure lamellaire comparable à celle observée pour les empilements de monocristaux.

#### II.1.3.2.2. Relaxation

La nature de la morphologie d'un polymère a évidemment une influence considérable sur les propriétés physiques en général et électriques en particulier. Nous reviendrons plus en détail dans le chapitre 4 sur l'effet de la cristallinité dans la réponse diélectrique des polymères. Nous nous contentons de montrer ici que les pertes diminuent considérablement avec l'augmentation du taux de cristallinité. Un exemple illustrant cet effet est montré sur une chaîne PDMS amorphe et cristalline (figure II.8) [Adachi79].

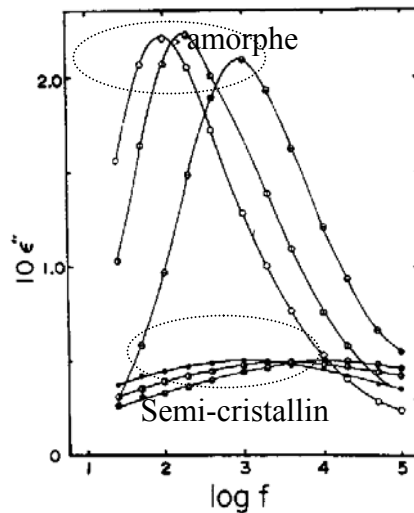


Figure II.8. PDMS en état amorphe ( $T \approx 154K$ ) et en état semi- cristallin ( $T \approx 164K$ ) [Adachi79]

#### II.1.3.3. **Dépendance d'autres paramètres sur les processus de relaxation dans les polymères**

La température n'est pas le seul paramètre qui influe sur les processus de relaxation. La taille et la morphologie des chaînes polymères [Runt97], la porosité [Schönhals03], la présence de charges de renfort (existence de relaxations interfaciales) [Tuncer00], les temps de cuisson ou de post-recuits

[Mijovic98], l'eau, l'humidité [Pham04], etc, sont autant de paramètres (liste non exhaustive) qui peuvent intervenir dans les mécanismes de relaxation.

Dans la suite de ce chapitre, nous recentrons l'analyse bibliographique aux mécanismes pouvant expliquer la dispersion de la réponse diélectrique dans les basses fréquences.

## II.1.4. Dispersion aux basses fréquences

La conduction ohmique n'est pas le seul phénomène qui peut influencer le comportement électrique du matériau dans les basses fréquences. D'autres phénomènes peuvent être présents comme la conduction par saut, la polarisation d'électrodes et l'effet d'électrodes bloquantes. Nous présentons ci-après ces mécanismes.

### II.1.4.1. Conduction par saut sous champ sinusoïdal

#### II.1.4.1.1. Bases théoriques

La conduction par saut est un mécanisme particulièrement bien observé à basse température dans les polymères conducteurs [Capaccioli98], électrolyte et les semiconducteurs [Mott79]. Aussi bien dans les semi-conducteurs que dans les isolants, la conduction est réalisée quand il y a des défauts et des impuretés dans le matériau. Ces défauts constituent des puits de potentiel (pièges ou états localisés) où vont être localisées les charges. Sous certaines conditions, ces charges pourront sauter de puits en puits (on parle de 'hopping'). La première approche de cette conduction par saut a été proposée par Mott et David [Mott79]. Une représentation de ce modèle est présentée sur la figure II.9. Dans ce modèle, on considère 2 puits de potentiel distants d'une valeur égale à  $2a$ . La hauteur que la charge doit franchir pour sauter d'un puits à l'autre est notée  $\Delta H$ . Sur cette figure, on a également représenté en rouge l'effet de l'abaissement de la hauteur de barrière dans le sens du champ lorsqu'un champ électrique  $E$  est appliqué (effet Poole – Frenkel).

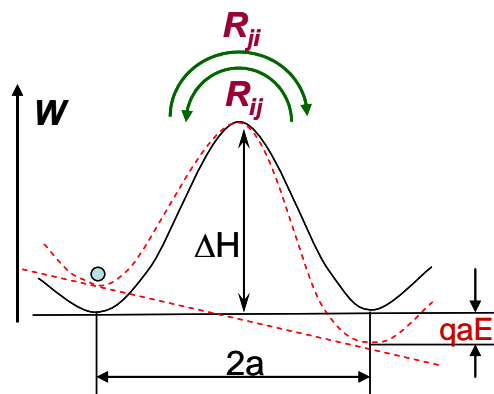


Figure II.9. Modèle de conduction par saut

Nous mentionnons ici que le concept des porteurs de charge apportant une contribution à la polarisation diélectrique est peu familier à certains qui considèrent que ces porteurs ne participent qu'à la conduction du courant continu. Nous résumons ci-après les équations que Jonscher a posées pour mettre en évidence que ces charges participaient bien au comportement diélectrique du matériau [Jonscher83].

Dans les conditions d'équilibre, le taux de transition entre les deux puits est donné par :



$$r = f_i^0 R_{ij}^0 = f_j^0 R_{ji}^0 \quad (\text{II.31})$$

où :  $f_i^0$  et  $f_j^0$  sont les probabilités moyennes des temps d'occupation des puits à l'équilibre.

$R_{ij}$  et  $R_{ji}$  sont les probabilités des transitions entre les puits.

Avec l'application du champ électrique  $E$ , la barrière pour sauter du puits  $i$  au puits  $j$  est réduite de  $qE \frac{a}{2}$  et celle pour aller du puits  $j$  au puits  $i$  est augmentée de  $qE \frac{a}{2}$ . On obtient ainsi :

$$R_{ij} = R_{ij}^0 \left(1 + \frac{qaE}{kT}\right); \quad R_{ji} = R_{ji}^0 \left(1 - \frac{qaE}{kT}\right) \quad (\text{II.32})$$

Le taux de changement net d'occupation est donc donné par :

$$\frac{df'}{dt} = R_{ji}^0 (f_j^0 + f') \left(1 - \frac{qaE}{kT}\right) - R_{ij}^0 (f_i^0 - f') \left(1 + \frac{qaE}{kT}\right) \quad (\text{II.33})$$

$$\text{avec } \begin{cases} f_i = f_i^0 - f' \\ f_j = f_j^0 + f' \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

Considérons l'équation II.32, on définit :

$$R_{ij}^0 + R_{ji}^0 = \frac{1}{f_i f_j} = \frac{1}{\tau} \quad (\text{II.35})$$

Et en négligeant les termes d'ordres élevés, on obtient l'équation suivante pour le taux de changement d'occupation :

$$\frac{df'}{dt} = -\frac{f'}{\tau} + r \frac{qaE}{kT} \quad (\text{II.36})$$

Quand le champ électrique est sinusoïdal avec une pulsation  $\omega$ , l'équation II.32 devient :

$$(i\omega + 1/\tau) f' = \frac{qr}{kT} E \quad (\text{II.37})$$

On obtient donc une susceptibilité pour N puits doubles:

$$\chi(\omega) = \frac{N\mu^2}{3kT\epsilon_0} r\tau \frac{1}{1+i\omega\tau} \quad (\text{II.38})$$

Cette équation montre donc bien une contribution du 'hopping' à la polarisation du matériau.

Pour conclure, ces charges peuvent d'une part se déplacer sur un niveau localisé dans la bande libre où elles contribuent à un processus de conduction D.C. D'autre part, ces charges localisées peuvent être aussi déplacées autour de leur position d'origine par le champ externe sans exciter les charges dans la bande libre.

#### II.1.4.1.2. Equation de conduction par saut dans la réponse diélectrique

Dans le prolongement de sa théorie de conduction par saut, Jonscher a bien expliqué l'origine de l'augmentation de la partie réelle ( $\epsilon'$  ou  $\chi'$ ) aux basses fréquences. Il a introduit un concept de réponse de type 'power-law frequency' (PLF) qui exprime la conduction par saut en fonction de la fréquence [Jonscher83] :

$$\chi(\omega) \propto C_n(\omega) = B(i\omega)^{n-1} = B\{\sin(n\pi/2) - i \cos(n\pi/2)\} \omega^{n-1} \quad (\text{II.39})$$

Une équation équivalente a été proposée par [Capaccioli98, Tuncer00] :

$$\sigma_{ho}(\omega) = \frac{\sigma_{ho}}{\varepsilon_0 (i\omega)^\gamma} \quad (\text{II.40})$$

Dans les deux équations ci-dessus, les termes  $B$  et  $\sigma_{ho}$  sont des constantes. Par ailleurs,  $0 < n$  et  $1 - \gamma < 1$ .

Cette équation montre bien que la conduction par saut est une valeur complexe qui va donc à la fois apparaître dans la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité ( $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$ ).

La prise en compte de la conduction par saut dans l'équation de Havriliak – Negami (II.25) devient donc:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{hf} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{hf}}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} + \frac{\sigma_{dc}}{i\varepsilon_0\omega} + \frac{\sigma_{ho}}{\varepsilon_0 (i\omega)^\gamma} \quad (\text{II.41})$$

#### II.1.4.2. Effet de l'interface électrode - isolant

On a évoqué au début de ce chapitre que l'interface entre deux matériaux différents présentait des mécanismes de relaxation interfaciale d'un point de vue microscopique. L'interface électrode – polymère est un cas particulier de matériaux où l'un des deux est un métal et l'autre l'isolant. Du fait de l'imperfection de l'interface métal – isolant, une partie des charges se bloque aux électrodes. Cet effet peut entraîner d'autres phénomènes observés dans la littérature que nous décrivons ci-après.

##### II.1.4.2.1. Phénomène de l'électrode bloquante

Ce phénomène d'électrode bloquante a initialement été montré par Garton dans les liquides sous champ alternatif [Garton41]. Il a trouvé que le facteur de dissipation  $\tan \delta$  diminuait avec l'augmentation du champ appliqué dans une couche mince métal/liquide/métal. Il a attribué ce constat au fait que lorsque la force de charges induites par le champ extérieur est plus grande que l'épaisseur de l'échantillon, toutes les charges présentes dans l'échantillon ne peuvent pas passer du liquide à l'électrode à cause de l'effet 'électrode – isolant'. Cet effet, appelé *électrode bloquante*, est aussi observé dans des couches solide - liquide [Barnikas97] et dans une couche de 20 $\mu\text{m}$  de PET [Miyairi80].

Quand le matériau montre une grande conductivité volumique, on peut aussi observer l'effet de *polarisation aux électrodes* à cause de l'électrode bloquante. L'anomalie provient d'une couche à grande impédance sur la surface de l'électrode. Ceci peut être provoqué par le contact imparfait entre l'électrode en métal et l'échantillon, aggravé par l'accumulation de produits d'électrolyse, etc. Aux basses fréquences, le temps est suffisant pour que les charges traversent l'échantillon et s'accumulent aux électrodes. Le résultat est une forte augmentation de la capacité mesurée et une valeur apparente de la permittivité exprimée comme suit [Blythe79] :

$$\varepsilon'_{app} = \varepsilon' + \frac{\sigma^2 C_0}{\omega^2 \varepsilon_0^2 C_e} \quad (\text{II.42})$$

avec  $C_0$ = capacité de l'air,  $C_e$ =capacité de l'échantillon,  $\sigma$ =conductivité du matériau.

II.1.4.2.2. Etude de l'interface métal – isolant par simulation

- o Concernant la *polarisation d'électrode*, un modèle fractal a été proposé par Liu [Liu85] pour simuler une interface rugueuse entre deux matériaux de conductivité très différente comme une électrode et un électrolyte. Le circuit équivalent de ce modèle qui prend en compte la résistance dans les deux matériaux et la capacité à l'interface, a une propriété appelée élément à angle à constante de phase (*constant-phase-angle* : CPA) [Bottelberghs76]. Il s'agit en fait d'un circuit composé d'éléments passifs dont l'impédance complexe suit une loi en puissance dans les basses fréquences [Jonscher83]. Le modèle à l'interface d'une telle structure, son circuit équivalent et la dépendance dans les basses fréquences de la partie réelle de l'impédance d'entrée du circuit équivalent pour un nombre fini et infini d'étages sont présentés dans la figure II.10.

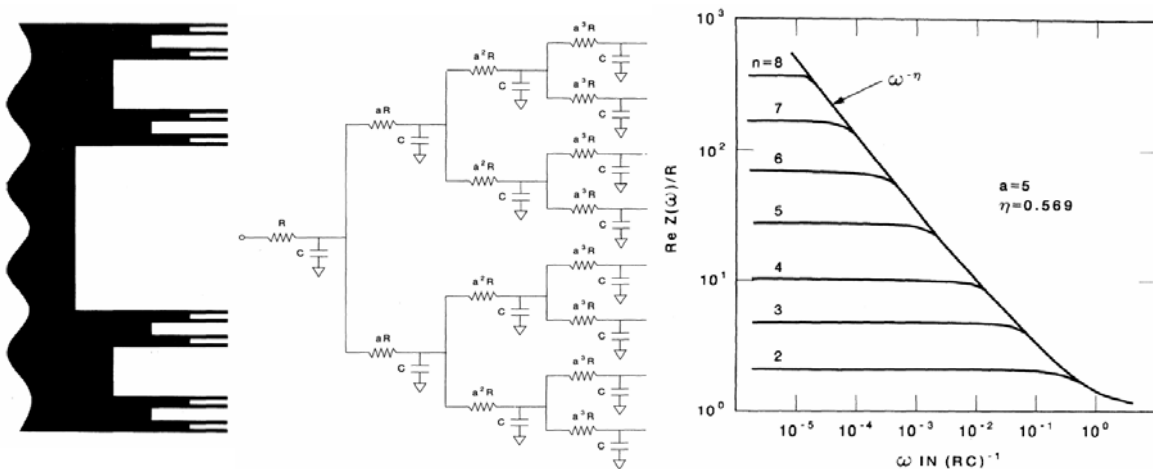


Figure II.10. Interface entre deux matériaux de conductivité très différente : a) modèle de l'interface : électrolyte (noir) et électrode (blanc). b) son circuit équivalent c) la réponse dans la partie réelle [Liu85].

On peut remarquer que la polarisation d'électrode sera remplacée par une augmentation linéaire de la partie réelle (ou dispersion aux basses fréquences) quand  $n$  tend vers l'infini. Le niveau de branche  $a$  ( $a=2$  dans la figure II.10b) détermine la pente de la réponse. Cette simulation a été complétée en tenant compte d'un effet de désordre par Kaplan [Kaplan85].

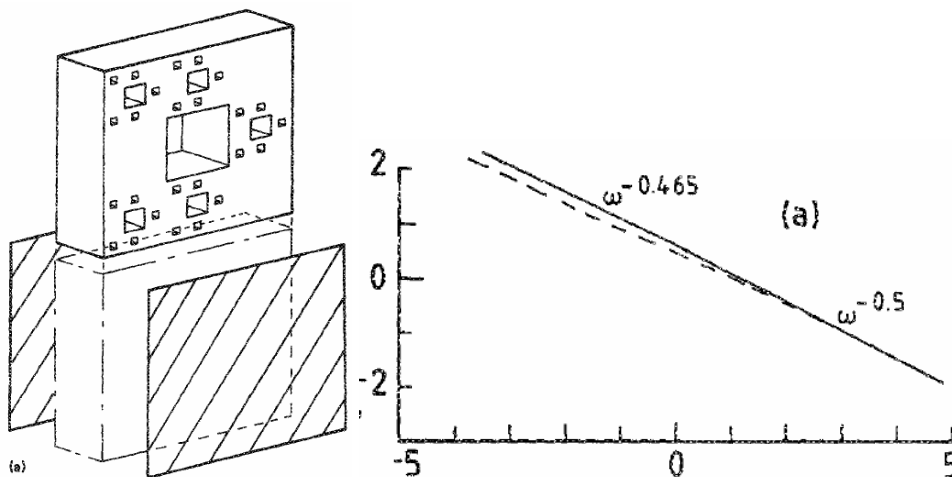


Figure II.11. L'interface électrode – isolant : a) tapis Sierpinski en 2D de 5 étages ( $N=5$ ) avec  $\alpha = 3$  et  $d_s = 1.465$ , b) réponse diélectrique (la ligne en pointillés correspond à la partie imaginaire) [Dissado89]

- Concernant le phénomène d'électrode bloquante dans une réponse à l'interface électrode - isolant, Sierpinski [Sapoval87] a considéré la surface de l'électrode comme 'un tapis' ayant une structure fractale (Figure II.11a).

Ce système est constitué de blocs conducteurs à travers lesquels l'électrolyte est contenu par des pores. Les blocs conducteurs peuvent être représentés par des résistances et les pores par des capacités. La représentation en terme de circuit équivalent est similaire à celle représentée sur la figure II.10b. Seuls les facteurs diffèrent. La nature fractale de ce modèle s'exprime par la section transversale des pores et est défini par le rapport du nombre  $N$  de branches dans chaque étage ( $N = 5$  dans la figure II.11a), le rapport de taille  $\alpha$  entre les pores de taille successive plus petite. Avec cette simulation, Dissado a aussi démontré que la réponse à basse fréquence dépendait de la forme d'auto-similarité ('self-similarity') des pores à l'électrode. La réponse divergente donne une dispersion aux basses fréquences (figure II.11) et la réponse qui converge présente un pic de pertes (relaxation) [Dissado89]. Nous discutons ci-dessous cette dispersion aux basses fréquences.

### II.1.4.3. Dispersion aux basses fréquences

#### II.1.4.3.1. Phénomène de la dispersion aux basses fréquences

Le phénomène de la dispersion aux basses fréquences (*low frequency dispersion* : LFD) peut être observé dans le cas où il n'y a pas de pic de relaxation dans la partie imaginaire. Si ce phénomène est présent, on voit alors que les parties réelle et imaginaire augmentent parallèlement aux basses fréquences (figure II.12) [Jonscher 83, 92].

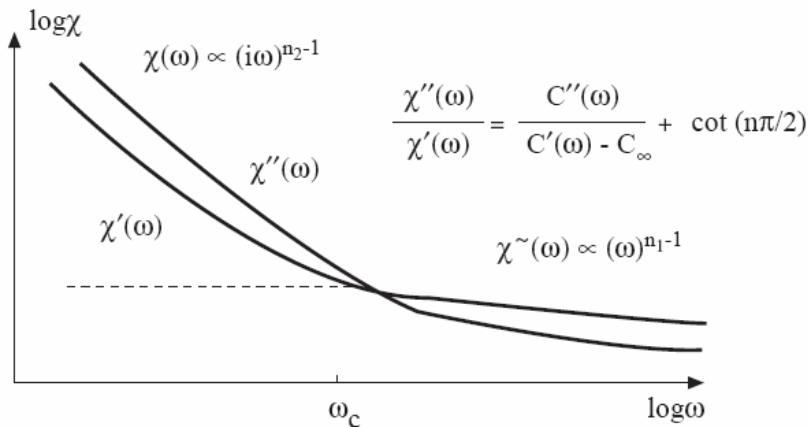


Figure II.12. Représentation d'une dispersion basse fréquence

Jonscher a développé une loi de puissance pour exprimer ce phénomène LFD à partir de son modèle de loi universelle [Joncher83] :

$$\begin{aligned} \chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{-(1-n_1)} ; \omega > \omega_p \\ \chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_2-1} ; \omega < \omega_p \end{aligned} \quad (\text{II.43})$$

Avec  $0 < n_1, n_2 < 1$ . Quand  $n_2$  est proche de 0, ce phénomène est aussi appelé 'la conduction quasi-continue' (*QDC – quasi direct current*) [Dissado83]. On peut également remarquer que les deux parties sont parallèles même lorsque le facteur  $n_2$  est proche à 1 ( $n_2 = 0.95$ ) c'est-à-dire proche de la conduction C.C [Dissado83].

#### II.1.4.3.2. L'origine de cette dispersion

Selon Jonscher, une importante caractéristique de cette situation de dispersion basse fréquence est celle des systèmes dipolaires qui vont montrer des pics de perte, tandis que les systèmes dominés par les porteurs vont présenter une réponse de type LFD.

La théorie relativement récente de Dissado et Hill <sup>[Dissado83]</sup> est certainement l'approche la plus sophistiquée de la théorie de la relaxation diélectrique. Cette théorie revêt un caractère intermédiaire entre des considérations macroscopiques et microscopiques. Dissado et Hill ont supposé que le mécanisme de cette dispersion (LFD) se base sur un modèle de cluster. Le cluster existant dans le matériau hétérogène peut être considéré comme un site contenant des porteurs de charge. Sous un champ appliqué, les charges dans les clusters peuvent se déplacer à l'intérieur (mouvement intracluster) ou sauter à l'extérieur (intercluster).

Si la distance parcourue par les charges,  $L$ , est inférieure à la taille du cluster,  $\xi_c$ , ces charges restent dans le cluster et on a le mouvement intracluster. Dans ce cas là, on peut considérer les clusters comme des 'dipôles liés' <sup>[Dissado89]</sup>.

Si la distance parcourue par les charges,  $L$ , est supérieure à la taille du cluster,  $\xi_c$ , le déplacement des charges a lieu entre les clusters et on a le mouvement intercluster. Il existe dans ce cas des charges potentiellement mobiles qui contribuent à la conduction C.C et aussi à la dispersion LFD. L'isolant contenant ces charges est capable de soutenir un courant C.C même en présence d'un effet de blocage d'électrode à l'interface.

Pour résumer, on peut noter que la réponse C.C est observée pour les systèmes possédant des électrodes où le courant passe librement. Quand à la dispersion LFD, elle est observée seulement quand l'électrode bloque ce passage, ou quand le système est constitué de domaines structuraux qui ne sont pas reliés aux électrodes.

Pour distinguer la conduction C.C et LFD dans la réponse quand le facteur  $-n_2$  est proche de 1, l'observation de la composante de perte (partie imaginaire) n'est pas suffisante. Il faut, dans ce cas là, observer la réponse de la partie réelle aux basses fréquences. On pourra alors conclure que l'on a une conduction C.C quand il n'y a pas de dispersion dans la partie réelle.

Niklasson <sup>[Niklasson87]</sup> a utilisé le modèle fractal pour exprimer la dispersion LFD. Il a démontré que cette dispersion consiste en deux lois de puissance fractionnelle dans le domaine fréquentiel: une loi de puissance à basse fréquence (appelée *fractal time process*) tandis qu'une loi de puissance à haute fréquence dépend à la fois de la conduction et du '*fractal time process*'.

### **II.1.5. Relaxation interfaciale dans un matériau hétérogène**

#### **II.1.5.1. Modèle de Maxwell – Wagner – Sillars**

À l'aide de deux propriétés considérées comme indépendantes, la permittivité et la conductivité, Maxwell a établi une théorie de l'adsorption qui concerne les milieux diélectriques hétérogènes. Dans un diélectrique homogène, il a montré qu'aucune charge résiduelle ne devrait

pouvoir apparaître. L'association de deux diélectriques homogènes, possédant des permittivités et des conductivités différentes, est à l'origine d'un phénomène d'adsorption.

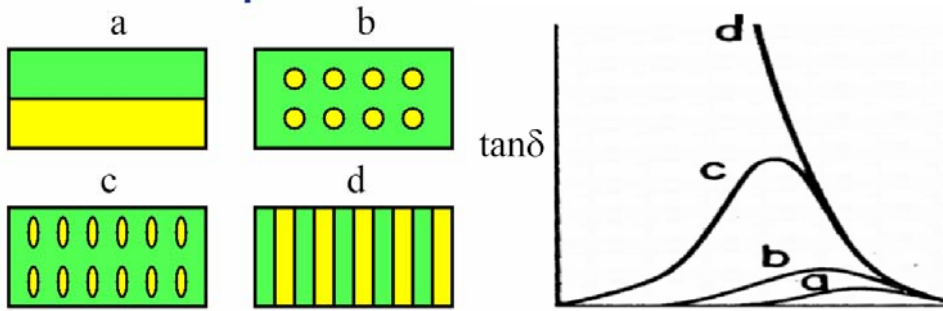


Figure II.13. Milieux diélectriques hétérogènes et leur incidence sur  $\tan\delta$ .

La première approche du problème repose sur le modèle de Maxwell – Wagner. Il s'agit de deux matériaux solides, mais cela peut également être un matériau complexe constitué par un solide et un liquide (le papier imprégné, par exemple). Maxwell a ramené la configuration usuelle de deux phases imbriquées (figure II.13a) l'une dans l'autre au modèle de deux couches planes superposées de permittivités respectives  $\epsilon_1, \epsilon_2$  et de conductivités respectives  $\sigma_1, \sigma_2$ . Après avoir utilisé un circuit équivalent, on peut obtenir l'équation de Debye (§ II.1.2.1.1) avec <sup>[Tuncer01c]</sup> :

$$\epsilon_\infty = \frac{d / \epsilon_0}{\left( \frac{d_1}{\epsilon_1} + \frac{d_2}{\epsilon_2} \right)} \quad \epsilon_s = \epsilon_\infty \left\{ 1 + d_1 d_2 \left( \frac{\frac{1}{\sigma_1} \sqrt{\epsilon_1} - \frac{1}{\sigma_2} \sqrt{\epsilon_2}}{\frac{d_1}{\sigma_1} + \frac{d_2}{\sigma_2}} \right)^2 \right\} \quad (\text{II.44})$$

Wagner a donné un traitement approximatif du cas pratique important où un diélectrique fortement isolant contient des inclusions sous forme d'impuretés conductrices. Il a considéré que l'impureté ( $\epsilon_2$  et  $\sigma_2$ ) existe comme distribution clairsemée de petites sphères (fraction volumique  $f$ ) (figure II.13b) dans la matrice diélectrique ( $\epsilon_1$  et pas de  $\sigma_1$ ) :

$$\epsilon_\infty = \epsilon_1 \left[ 1 + \frac{3f(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \right] \quad \epsilon_s = \epsilon_\infty \left( 1 + \frac{9f\epsilon_1}{2\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) \quad (\text{II.45})$$

Sillars a développé ce phénomène plus profondément en démontrant l'importance de la forme des inclusions conductrices <sup>[Sillars37]</sup>. Le pic de perte est agrandi et décalé vers des plus basses fréquences. Finalement, ce phénomène, provenant de l'accumulation de charges aux interfaces entre les différentes phases constituant les matériaux, correspond à ce qu'on appelle *la polarisation interfaciale* et qu'on retrouve également sous le nom *effet Maxwell-Wagner-Sillars* <sup>[Blythe79, Tuncer01]</sup>. Ce type de polarisation se manifeste dans des basses fréquences qui sont localisées à des fréquences inférieures à celles où se manifeste la polarisation dipolaire.

### II.1.5.2. Relaxation interfaciale dans un polymère hétérogène

Pour les matériaux hétérogènes contenant au moins deux types différents de composants comme les polymères renforcés par des charges minérales ou composites, il va se former un nombre important d'interfaces. L'application du champ électrique fait apparaître aux interfaces

polymère – charge de renfort des charges électriques. La réponse diélectrique qui va résulter de l'apparition de ces charges aux interfaces est discutée ci-après. La structure s'apparentant en quelque sorte à un problème métal/isolant évoqué plus haut, il ne sera donc pas surprenant de retrouver un comportement fractal de la structure hétérogène.

### II.1.5.2.1. Réponse diélectrique dans un système hétérogène ayant une structure de type 'cluster fractale'

Dissado <sup>[Dissado88]</sup> a utilisé un modèle de circuit fractal déterministe (*deterministic – fractal – circuit*) en impédance pour déterminer les réponses diélectriques sous champ sinusoïdal d'un système hétérogène. Ce modèle se base sur la simulation de l'interface électrode – isolant comme on l'a montré dans le § II.1.4.2 et s'appuie également sur un système de percolation proposé par Clerc <sup>[Clerc85]</sup>. La figure II.14 montre un exemple d'une construction de circuit fractal pour un nombre d'étages  $n = 0 - 3$ . Les différents paramètres sont  $h =$  rapport entre le nombre de capacités dans une rangée divisé par le nombre total d'éléments présents dans cette rangée et  $f =$  rapport entre le nombre de résistances dans une rangée divisé par le nombre total de composants.

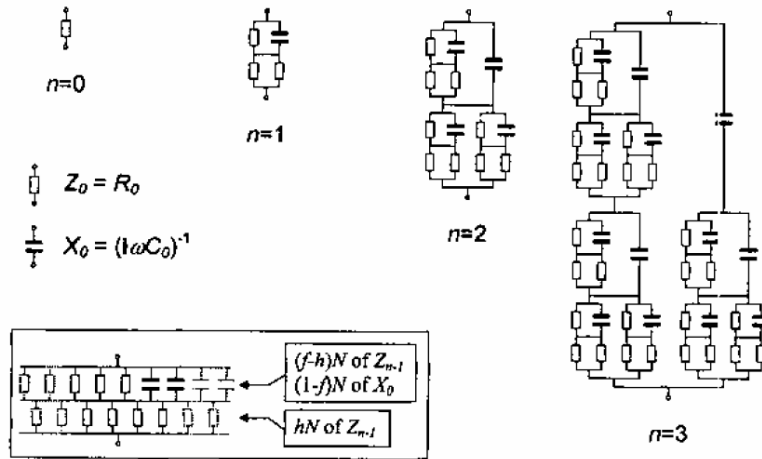


Figure II.14. Construction d'un circuit fractal pour un système de percolation <sup>[Haidar03, Dissado88]</sup>. L'insertion montre l'arrangement du circuit composé d'impédances généralisées et de capacités. Le diagramme principal est un schéma à différents niveaux d'échelle pour l'arrangement d'un circuit composé de  $N = 4$  composants au niveau de taille le plus petit ( $n = 1$ ). Les cellules successives,  $n = 2, n = 3$ , permettent la construction du circuit pour le système de percolation.

A partir de ce modèle de circuit fractal, Dissado a montré qu'on peut observer deux types de réponses anormales selon le niveau de percolation :

- Réponse des *angles de phase constants* (CPA) *i.e.* l'impédance  $Z(\omega)$  est une loi de puissance en fonction de la fréquence avec <sup>[Haidar03]</sup> :

$$Z(\omega) = [i\omega C(\omega)]^{-1} \propto (i\omega)^{-\eta} \Big|_{\omega \rightarrow 0} \quad (II.46)$$

- Réponse de *loi de puissance fractionnelle* (FPR) :

$$Z(\omega) = B \left[ 1 - b(i\omega)^{1-\eta} \right] \Big|_{\omega \rightarrow 0} \quad (II.47)$$

Avec B et b qui sont des constantes.

Un exemple de deux types de réponses obtenues pour un circuit fractal présentant les paramètres  $n = 20$ ,  $N = 8$  et  $h = 0,5$  est présenté sur la figure II.15. Dans cette figure, on peut observer que la réponse est de type FPR quand la fraction volumique  $f$  ( $f = 0,55$  et  $0,45$ ) n'est pas très différente de la valeur  $h$  ( $h = 0,5$ ). Cette réponse prend un comportement CPA quand la fraction  $f$  ( $f = 0,8$  et  $0,2$ ) est très différente de  $h$  ( $h = 0,5$ ).

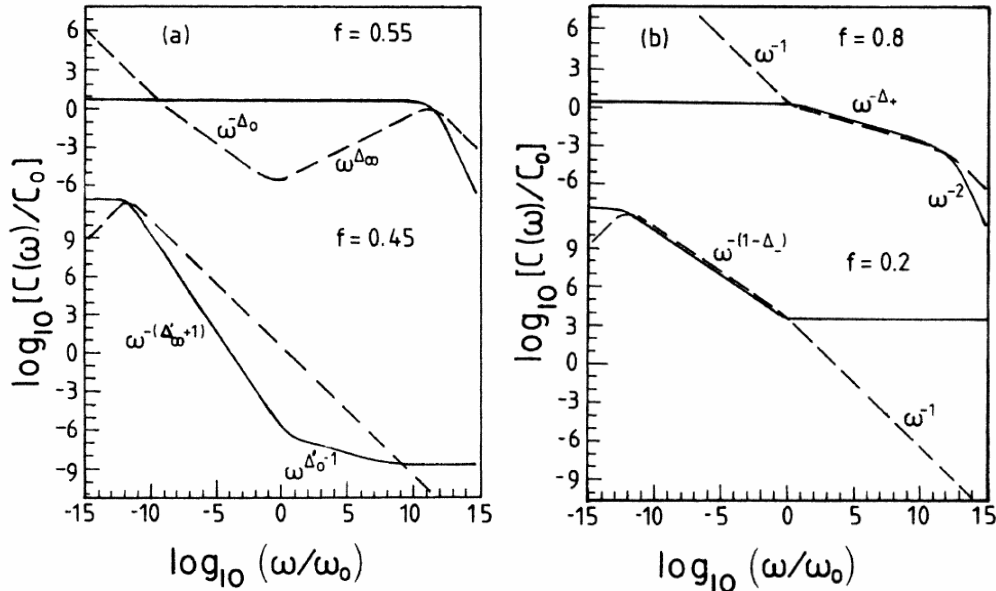


Figure II.15. Réponse  $ac$  de la capacité. La fréquence et la capacité ont été normalisées par  $\omega_0 = (R_0 C_0)^{-1}$  et  $C_0$  respectivement.  $N = 8$ ,  $h = 0,5$ ,  $n = 20$ . a) Réponse de loi de puissance fractionnelle pour  $f = 0,55$  et  $f = 0,45$  (FPR). b) Réponse de type angle de phase constant pour  $f = 0,8$  et  $f = 0,2$  (CPA) <sup>[Dissado88]</sup>

Note : Des réponses similaires à celles présentées sur la figure II.15, relatives à des élastomères silicones vieillis sous différentes contraintes (électrique, thermique ou hydro thermique) seront discutées dans le chapitre VI.

#### II.1.5.2.2. Simulation de Tuncer

Plusieurs approches analytiques différentes ont été menées pour étudier les propriétés diélectriques des mélanges (composites) <sup>[Tuncer01c]</sup>. Toutefois, ces méthodes analytiques deviennent inapplicables ou inadaptées lorsque des paramètres comme la taille, la forme, l'orientation, la distribution et la topologie de l'un ou l'autre des composés du mélange doivent être pris en compte. Dans ce cas, des simulations numériques s'avèrent nécessaire. S'appuyant sur ces outils de simulation, Tuncer a analysé le comportement d'un mélange hétérogène de deux matériaux à partir d'une simulation par éléments finis en utilisant la technique de Monte Carlo <sup>[Tuncer01a, b]</sup>. Il s'est plus particulièrement intéressé à la permittivité diélectrique et la dispersion aux basses fréquences du mélange de deux matériaux présentant des permittivités et des conductivités différentes <sup>[Tuncer04]</sup>.

Il a mené cette étude pour 2 géométries d'inclusions (carrée et hexagonale) <sup>[Tuncer02a, b, c]</sup> mélangées de façon aléatoire <sup>[Tuncer04]</sup>. Cette structure aléatoire pour les deux géométries d'inclusions est présentée sur la figure II.16. Dans cette simulation, l'interaction entre particules est prise en compte.



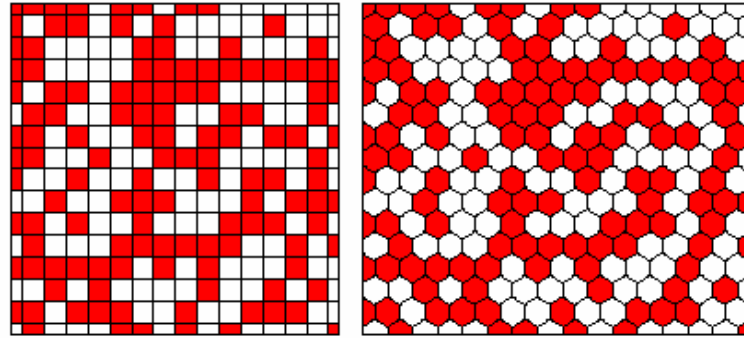


Figure II.16. Structure aléatoire pour deux géométries d'inclusions (carrés et hexagones) [Tuncer04]

Tuncer a ainsi mis en évidence que les formes géométriques et les arrangements des inclusions jouaient un rôle important dans la détermination des propriétés électriques [Tuncer00] [Tuncer04] comme le confirme la figure II.17 qui représente la susceptibilité réelle et imaginaire pour ces deux géométries. L'effet conjugué d'une permittivité beaucoup plus importante et d'une conductivité plus faible d'un matériau par rapport à l'autre est présenté sur la figure II.17b ; la figure II.17a montrant la réponse diélectrique pour des permittivités et des conductivités plus proches entre les deux matériaux.

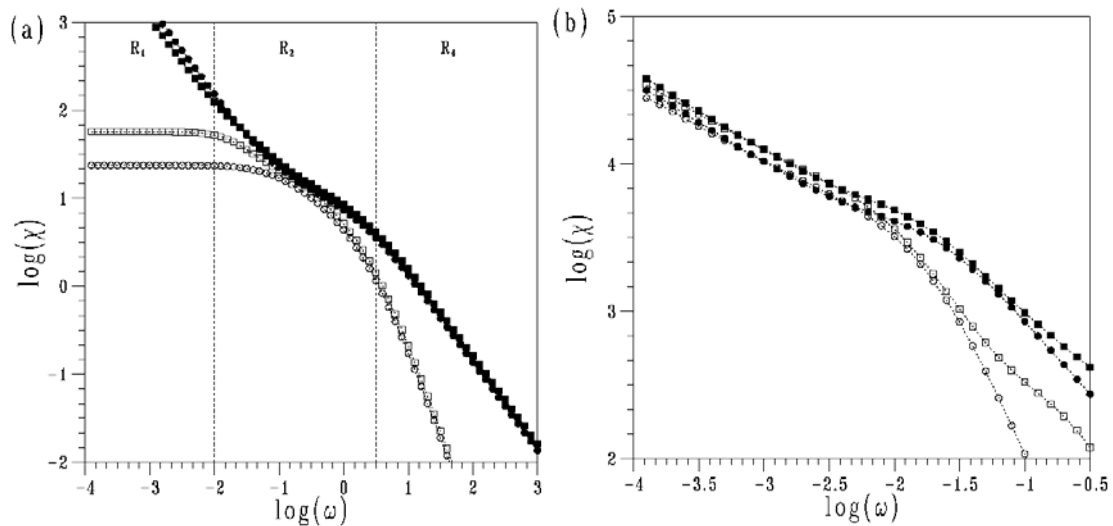


Figure II.17. Réponses diélectriques du mélange de 2 matériaux présentant des permittivités et des conductivités différentes. L'effet de la forme des inclusions est également montré sur chaque figure. Les symboles o et  $\square$  correspondent à des inclusion carrées et hexagonales respectivement. Les symboles noir et blanc sont la partie imaginaire et réelle respectivement [Tuncer04].

a)  $\epsilon_1 = 2, \sigma_1 = 10^{-10} \text{ Sm}^{-1}$  et  $\epsilon_2 = 10, \sigma_2 = 10^{-12} \text{ Sm}^{-1}$ , (b)  $\epsilon_1 = 2, \sigma_1 = 10^{-10} \text{ Sm}^{-1}$  et  $\epsilon_2 = 20000, \sigma_2 = 10^{-15} \text{ Sm}^{-1}$

Tuncer fait remarquer que ces résultats de simulation montrent que la topologie hexagonale est plus proche du comportement observé expérimentalement dans des matériaux comportant des charges de renfort. On peut également constater que la forme des inclusions a peu d'effet sur la dispersion basse fréquence à la différence des propriétés diélectriques qui elles vont fortement influencer la réponse diélectrique dans ces basses fréquences. Les résultats de cette simulation sont en adéquation avec les travaux de Dissado qui a utilisé une approche fractale décrite plus haut.

## II.2. Mécanisme de conduction sous champ continu

Lorsqu'un matériau diélectrique est soumis à une tension continue, le courant qui en résulte évolue dans le temps et peut être décomposé en deux phases principales en faisant abstraction d'une phase initiale de décroissance très rapide et exponentielle due à la charge du condensateur formé par le diélectrique et les électrodes). Ces deux phases sont :

- Premièrement, une décroissance, plus ou moins longue, correspondant à divers phénomènes de polarisation intervenant dans le matériau et/ou aux interfaces dans le matériau et aux électrodes. Cette décroissance peut être très longue avant d'atteindre un régime constant au cours du temps.
- deuxièmement, l'obtention d'un courant constant, correspondant au courant de conduction.

Ces mesures de courants sous champ continu permettent d'obtenir de nombreuses informations sur le mode de conduction dans les matériaux outre la valeur caractéristique de la résistivité. Nous décrivons ci-dessous les différents régimes de conduction dans les isolants. Nous nous limitons à rappeler les phénomènes de base et les équations qui leur sont associées. De très nombreux articles de synthèse plus ou moins complets de ces mécanismes sont disponibles dans des livres et des articles de revue généralistes [Lampert70, O'Dwyer73, Dissado92, Segui00]. Nous nous référons en partie à ces ouvrages pour décrire ces mécanismes ci-après.

### II.2.1. Courants transitoires

#### II.2.1.1. Définitions

Les courants transitoires, lors de l'application d'une tension et après coupure du champ électrique, sont représentés sur la figure II.18.

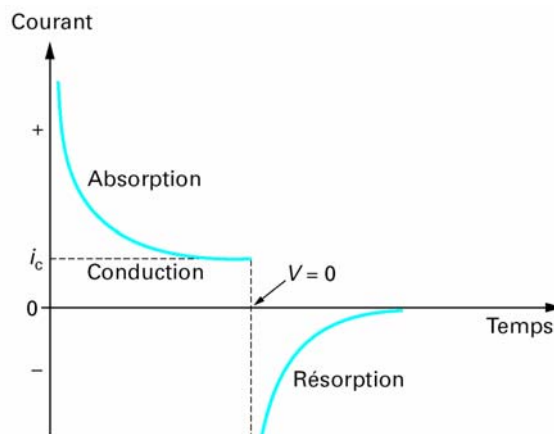


Figure II.18. Allures des courants d'absorption et de résorption [Segui00]

Ces courants sont appelés [Fournié86] :

- le courant d'absorption  $I_A$  : c'est le transitoire de courant enregistré entre la mise sous tension de l'isolant et l'instant à partir duquel le courant atteint son régime stationnaire et

que l'on appelle le courant de conduction  $I_C$ . Ce courant d'absorption correspond donc au courant de charge ( $I_P$ ) auquel on a retranché le courant de conduction ( $I_C$ ) :

$$I_A = I_P - I_C \quad (\text{II.48})$$

- o le courant de dépolarisation ou de résorption,  $I_D$  : c'est le transitoire de courant enregistré entre l'arrêt de la tension et l'annulation du courant.

### II.2.1.2. Caractéristiques des courants transitoires

Les courants transitoires sont beaucoup étudiés depuis les années 1960 dans différents matériaux. Parmi ceux-ci, citons le polyéthylène [Taylor71, Das-Gupta78] ou le PET (polyéthylène téréphthalate) [Lengyel66, Taylor71, DasGupta76a, Hanscomb78]. Ce type d'études s'est ensuite généralisé à d'autres isolants polymères. Par exemple, Das-Gupta a utilisé successivement le polypropylène [Da-Gupta76b] et le PVDF [Das-Gupta80] et d'autres auteurs ont travaillé sur le PMMA [Adamec78], le polystyrène [Adamec78] et la résine époxy [Love1174] sous des contraintes électrothermiques [Guillermin04]. Parmi ces travaux, une des plus intéressantes études concerne le travail mené par Das-Gupta [DasGupta76a,b] qui a recensé les mécanismes pouvant être imputés à des comportements spécifiques des courants de charge et de décharge suivant la nature des électrodes, la dépendance ou non de la température, l'influence de l'épaisseur... Ses résultats sont résumés dans le tableau II.1.

Mécanisme	Dépendance des courants isochrones avec le champ	Dépendance des courants isochrones à champ constant avec l'épaisseur	Influence du matériau de l'électrode	Dépendance avec la température	Dépendance avec le temps ( $t^{-n}$ )	Relation entre courants de charge et de décharge
Polarisation d'électrodes	Proportionnel à $E^p$ , $p=1$	Non spécifié	Fortement dépendant (électrodes bloquantes)	Activé thermiquement	$n=0,5$ puis $n>1$	Symétriques
Orientation dipolaire	Proportionnel à $E^p$ , $p=1$	Indépendant	Indépendant	Activé thermiquement	$0 \leq n \leq 2$	Symétriques
Injection de charges avec piégeage	Relié au mécanisme d'injection	Indépendant	Relié au mécanisme d'injection	Relié au mécanisme d'injection	$0 \leq n \leq 1$	Dissymétriques
Effet tunnel	Proportionnel à $E^p$ , $p=1$	$L^{-1}$	Fortement dépendant	Indépendant	$0 \leq n \leq 2$	Symétriques
Conduction par saut	Proportionnel à $E^p$ , $p=1$	Indépendant	Indépendant	Activé thermiquement	$0 \leq n \leq 2$	Symétriques

Tableau II.1: Mécanismes responsables des courants transitoires [Das-Gupta76a, 97]

Les principales caractéristiques à retenir sont :

- o la décroissance avec le temps des courants transitoires : elle s'exprime en  $t^{-n}$ ,  $n$  pouvant prendre des valeurs entre 0,5 et 2 en fonction du mécanisme mis en jeu.
- o la dépendance des courants isochrones avec le champ appliqué : lorsqu'il n'y a pas de piégeage de charges, les courants isochrones sont proportionnels au champ appliqué.

- o La symétrie des courants de charge et de décharge : seuls les transitoires obtenus lorsque des charges injectées sont piégées ne sont pas symétriques.

L'expression des courants transitoires en  $t^{-n}$  est observée dans tous les matériaux. Les valeurs de  $n$  obtenues dans différents polymères varient entre 0,6 [DasGupta78] et 1 [Hanscomb78, Lowell90],  $n$  étant constant avec le temps et le champ électrique. Des valeurs de 0,7-0,8 sont généralement données [Taylor71, Thielen94]. Cependant, Das-Gupta a obtenu des valeurs de  $n$  supérieures à 1 dans le PET, ces valeurs dépendant également du temps [DasGupta76a]. A partir de cette seule caractéristique, il est difficile de déterminer le mécanisme responsable du courant transitoire.

D'après le tableau II.1, seule une caractéristique décomposée avec  $n=0,5$  puis  $n>1$  permet d'identifier clairement le phénomène de polarisation d'électrode évoqué dans le § II.1.4.2.

Dans le cas d'une orientation dipolaire, il est établi qu'une caractéristique en  $t^{-1}$  correspond à une large distribution des temps de relaxation  $\tau$  des dipôles [Jonscher83].

De même,  $n=1$  dans le cas du piégeage de charges sous-entend une distribution des niveaux de pièges [Lindmayer65].

La variation des courants isochrones avec le champ appliqué est également exprimée dans le tableau II.1. D'après Das-Gupta, un seul mécanisme est responsable d'une non – linéarité de ces courants avec le champ électrique : le piégeage de charges injectées dans l'isolant. La caractéristique des courants isochrones dépend alors du mécanisme d'injection des charges [Walden72] dans le cas des courants d'absorption. Dans le cas des courants de dépolarisation, Lindmayer indique que la décroissance du courant dépend de la vitesse de dépiégeage des charges [Lindmayer65].

## II.2.2. Mécanismes d'injection de charges dans l'isolant

La conduction dans un matériau diélectrique nécessite l'injection de charges à partir des électrodes dans la bande de conduction de l'isolant ou dans des états localisés.

Un schéma idéalisé de l'interface électrode – isolant est représenté sur la figure II.19. Sans champ électrique appliqué, la hauteur de barrière est représentée par la grandeur  $\phi_0$ . Cette hauteur de barrière dépend de l'énergie du niveau de Fermi du métal constituant l'électrode.

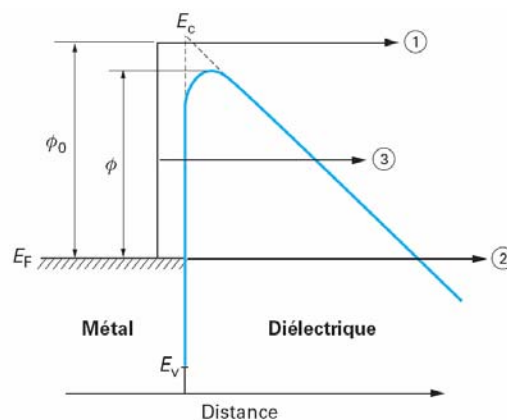


Figure II.19. Allures des courants d'absorption et de résorption [Segui00]

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à l'isolant, une énergie supplémentaire est fournie aux charges injectées par l'électrode en plus de leur énergie thermique. Cet apport d'énergie conduit à un abaissement de la hauteur de barrière. Les trois mécanismes d'injection de charges sont représentés sur la figure II.19. Si l'injection de charges est faible devant la mobilité de ces mêmes charges dans l'isolant, alors les courants de conduction seront limités par le phénomène d'injection.

### II.2.2.1. Effet Schottky

L'effet Schottky, également appelé effet thermo – électronique, est l'injection de charges dans le diélectrique par passage au dessus de la barrière de potentiel que représente l'interface. Il est représenté par le chemin n°1 sur la figure II.19. L'application d'un champ électrique va abaisser la barrière de potentiel et donc favoriser ce type d'injection. La hauteur de barrière s'exprime alors :

$$\phi = \phi_0 - \beta_S \sqrt{E} \quad (\text{II.49})$$

$\beta_S$  est la constante de Schottky, sa valeur dépend du matériau diélectrique considéré et est calculée selon l'équation :

$$\beta_S = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \quad (\text{II.50})$$

La densité de courant émise par un tel mécanisme est donnée ci-dessous :

$$J = AT^2 \exp\left[\frac{\phi_0 - \beta_S \sqrt{E}}{kT}\right] \quad (\text{II.51})$$

Dans cette équation, A est la constante de Richardson – Schottky et vaut  $120 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

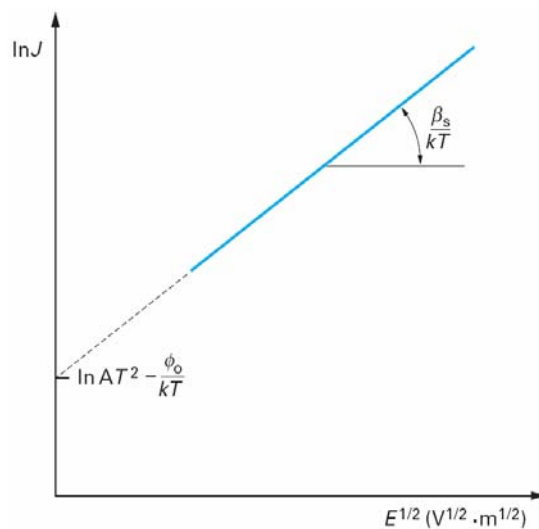


Figure II.20. Représentation  $\ln J - E^{1/2}$  pour un mécanisme de type Schottky [Segui00]

Un tel mécanisme est représenté par une droite sur un graphique  $\ln J = f(E^{1/2})$  (cf. figure II.20). La pente de cette droite vaut  $\beta_S/kT$ ,  $\beta_S$  ne dépendant que de la permittivité du diélectrique.

Sur ce même graphique, l'extrapolation à champ nul donne accès à la hauteur de barrière à l'interface électrode – isolant  $\phi_0$ .

### II.2.2.2. Effet Fowler – Nordheim

Ce mécanisme, également appelé effet tunnel, traduit le passage des charges directement à travers la barrière de potentiel. Il est représenté sur la figure II.19 par les chemins 2 et 3 (dans ce dernier cas, il y a successivement un effet Schottky suivi d'un effet tunnel). Un tel mécanisme est quasiment indépendant de la température ; la densité de courant peut donc s'exprimer seulement en fonction du champ appliqué et de la hauteur de barrière par l'équation :

$$J = AE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \quad (\text{II.52})$$

Dans cette équation, on a :

$$A = \frac{e^3}{8\pi h \phi_0} \quad \text{et} \quad B = 4 \left[ (2m)^{1/2} \phi_0^{3/2} \right] \quad (\text{II.53})$$

Si la conduction est contrôlée par ce mécanisme, alors une représentation de  $\ln(J/E^2)$  en fonction de  $1/E$  donne une droite. C'est le seul mécanisme qui varie en  $\exp(-1/E)$ . Il n'est que très rarement observé, en général aux très basses températures et/ou aux champs très élevés <sup>[O'Dwyer73]</sup>.

## II.2.3. Mécanismes contrôlés par le volume de l'isolant

### II.2.3.1. Comportement ohmique

Sous champ faible (quelques kV/mm), les matériaux isolants obéissent à la loi d'Ohm. La densité de courant circulant dans le matériau s'exprime en fonction du champ électrique par :

$$J = \sigma \times E \quad (\text{II.54})$$

$J$  étant la densité de courant ( $A/m^2$ ),  $E$  le champ électrique appliqué ( $V/m$ ) et  $\sigma$  la conductivité du matériau, ( $S/m$ ), indépendante du champ électrique dans ce cas.

### II.2.3.2. Mécanisme de Poole – Frenkel

Ce mécanisme décrit le déplacement des porteurs se trouvant dans la bande de conduction et pouvant être piégés. La figure II.21 représente la configuration énergétique d'un piège dans le matériau. On a déjà évoqué ce mécanisme dans le §II.1.4.1.1.

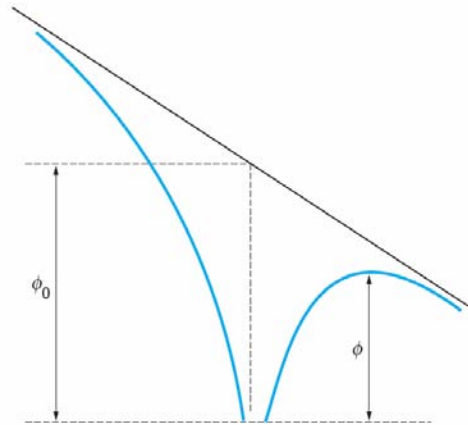


Figure II.21. Diagramme de bande dans le cas de l'effet Poole – Frenkel [Segui00]

Un porteur issu de la bande de conduction peut donc être piégé à la profondeur  $\Phi_0$ . Ce porteur peut se dépiéger en acquérant une énergie thermique  $kT$  permettant de passer au dessus de la barrière. L'effet du champ électrique facilite ce dépiégeage du fait de l'abaissement de la barrière d'une quantité :

$$\Delta\phi = \phi_0 - \phi = \beta_{PF} E^{1/2} \quad (\text{II.55})$$

où  $\beta_{PF}$  est la constante de Poole – Frenkel qui s'écrit :

$$\beta_{PF} = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \quad (\text{II.56})$$

La conductivité en fonction du champ appliqué s'exprime par :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{\phi_0 - \beta_{PF}\sqrt{E}}{kT}\right] \quad (\text{II.57})$$

Un mécanisme de Poole – Frenkel sera identifié en représentant  $\ln\sigma = f(E^{1/2})$ .

Remarque : Cette représentation est la même qu'un mécanisme Schottky et seule la perte de linéarité dans les champs les plus faibles pour le mécanisme Poole – Frenkel permettra de séparer les 2 phénomènes [Segui00].

### II.2.3.3. Expression de la densité de courant dans le cas d'une conduction par saut

Le mécanisme Poole – Frenkel décrit au paragraphe précédent est observé pour une faible quantité de pièges que l'on peut alors considérés comme isolés. Lorsque la densité de pièges augmente, les hauteurs énergétiques sont différentes et l'expression de la densité de courant à laquelle on arrive est la suivante :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \times 2 \sinh\left(\frac{e\lambda E}{2kT}\right) \quad (\text{II.58})$$

Dans cette expression,  $\lambda$  est la distance entre deux pièges. Une représentation de  $I$  ou  $J$  en fonction de  $\sinh(e\lambda E/2kT)$  doit donner une droite si un tel mécanisme est responsable de la

conduction. L'optimisation de la droite de régression se fait en ajustant  $\lambda$ . Dans les études proposant un mécanisme de conduction par saut ou de conduction ionique, les valeurs de  $\lambda$  obtenues varient de quelques dixièmes à plusieurs nanomètres.

#### II.2.3.4. Courant limité par charges d'espace

Ce régime de conduction est détaillé par Lampert et Mark <sup>[Lampert70]</sup> et décrit les courants lorsque les charges injectées sont plus importantes que les charges intrinsèques. La relation courant – tension va dépendre de la répartition énergétique et de la densité des pièges. Des modélisations comportant un seul site de piégeage donnent la relation :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \theta \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (\text{II.59})$$

où  $\theta$  est le rapport porteurs libres/ porteurs piégés,  $L$  l'épaisseur de l'échantillon et  $V$  la tension appliquée.

Si on considère une répartition exponentielle de pièges, l'expression de la densité de courant devient alors :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu \frac{V^{l+1}}{L^{2l+1}} \quad (\text{II.60})$$

avec  $1 < l < 3$  suivant la distribution en énergie des pièges.

Une fois tous les pièges remplis, la densité de courant  $J$  est proportionnelle à  $V^2$ .

### II.2.4. Charges d'espace créées sous champ continu

#### II.2.4.1. Origine des charges d'espace

Les charges d'espace peuvent être créées sous l'action de la température et/ou d'un champ électrique. Ces charges ont pour origine principalement :

- des charges intrinsèques qui proviennent de la dissociation d'espèces neutres ou de la migration d'espèces ioniques,
- des charges extrinsèques qui ont été introduites à partir des électrodes.

D'une manière générale, la présence de charges intrinsèques génère des hétérocharges lorsqu'un champ électrique est appliqué. Les espèces chargées dans le matériau migrent vers l'électrode de signe opposé lorsqu'une tension est appliquée.

Les charges injectées dans le matériau à partir des électrodes apparaissent généralement suite à des contraintes électriques plus élevées. Ces charges, contrairement aux hétérocharges qui sont des espèces ioniques, sont des électrons ou des trous positifs. Le phénomène d'injection génère, au moins dans un premier temps, des homocharges, donc localisées à proximité de l'électrode dont elles proviennent.

De nombreux travaux relatifs aux charges d'espace dans les polymères ont été réalisés. Ces études sont bien résumées par C. Guillermin dans sa thèse <sup>[Guillermin04]</sup>.



### II.2.4.2. Effet des charges d'espace sur le champ appliqué

La conséquence première de la présence de charges d'espace dans le volume d'un isolant électrique est la distorsion du champ électrique appliqué. Quelques exemples qualitatifs des modifications du profil de champ sont représentés sur la figure II.22 par Laurent [Laurent99].

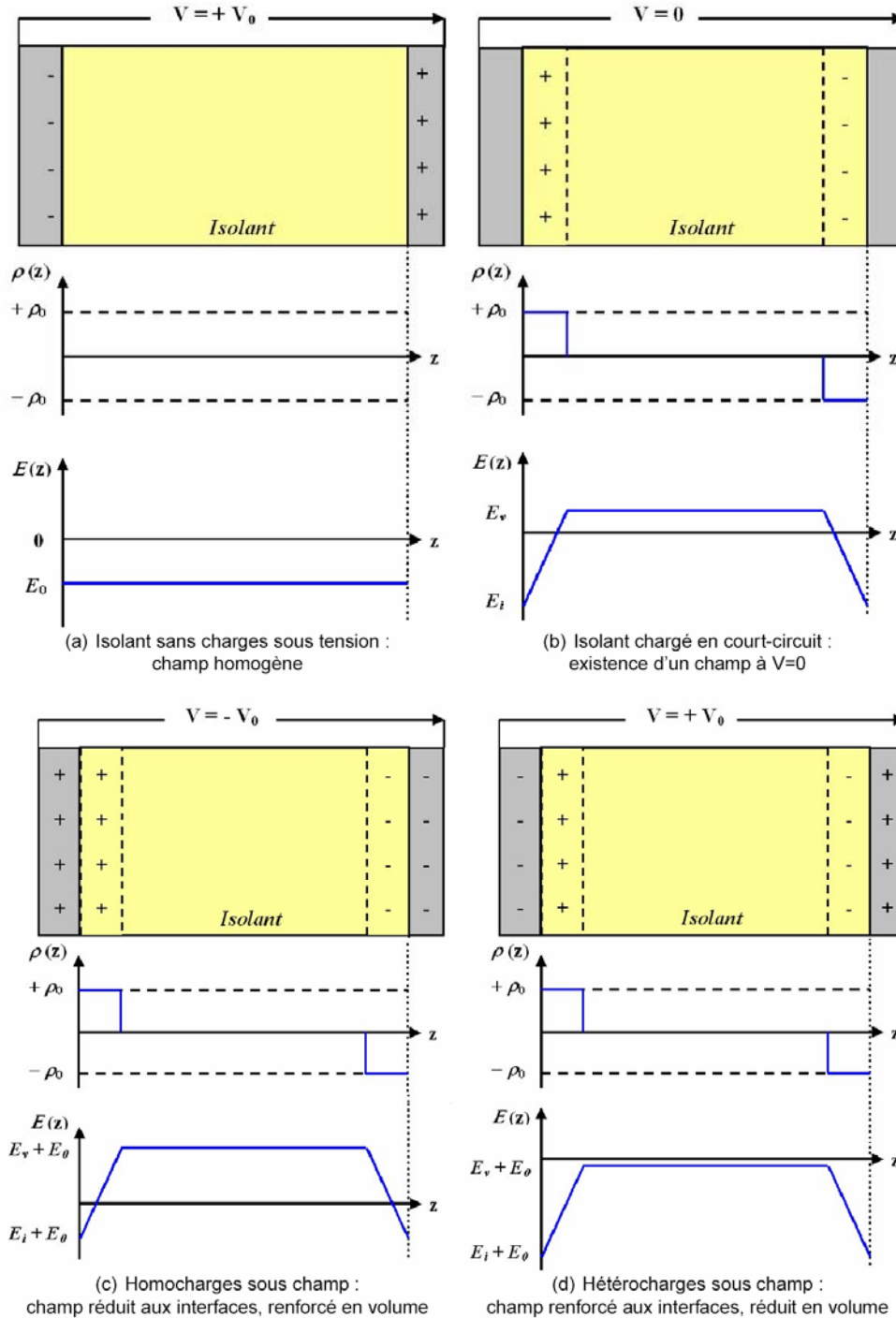


Figure II.22. Charges d'espace et distorsion du champ électrique [Laurent99]

Les renforcements locaux du champ électrique peuvent être à l'origine de mécanismes néfastes pour l'isolation. Ces renforcements locaux peuvent également être à l'origine des défauts responsables de la dégradation rapide de l'isolant telles que les décharges partielles et les arborescences. Zhang *et al* ont observé que le champ appliqué peut être multiplié par un facteur 5

à 8 au voisinage des électrodes après de longues polarisations sous contrainte continue [Zhang96]. Or un champ électrique renforcé signifie une plus grande énergie des porteurs mobiles qui peuvent donc endommager l'isolant.

### II.2.4.3. Mesure de la distribution spatiale des charges d'espace

Depuis environ 25 ans, différentes techniques non destructives de mesures de charges d'espace ont été développées. Ces techniques sont toutes basées sur la perturbation de l'équilibre existant entre les forces élastiques et électrostatiques dans le matériau. Suite à cette perturbation, la réponse du matériau ou du système électrodes – isolant pour rétablir cet équilibre est observée.

Les techniques de mesures sont classées selon deux [Laurent99] ou trois catégories [Holé03] :

- les méthodes utilisant la diffusion thermique (méthodes thermiques),
- celles utilisant une perturbation électrique (méthodes acoustiques),
- celles utilisant une perturbation mécanique (méthodes acoustiques).

Holé [Holé03] a récemment conclu que les informations électriques obtenues à partir des différentes techniques sont similaires, et que le choix d'une technique par rapport à une autre dépend des propriétés de réponse des matériaux à la contrainte appliquée.

La méthode qui sera utilisée dans notre étude est la méthode de l'onde de pression induite par impulsion laser (ou LIPP : Laser Induced Pressure Pulse). Elle est donc classée dans les techniques de perturbation mécanique.

Le principe de ces méthodes, et plus particulièrement la méthode de l'onde de pression, est discuté de façon détaillée par C. Guillermin dans sa thèse [Guillermin04].

## II.3. Conclusion

L'étude des mécanismes de conduction volumique dans les élastomères silicones est pratiquement inexistante. S'appuyant sur la description des phénomènes de conduction décrits dans la seconde grande partie de ce chapitre II, nous allons pouvoir analyser de manière approfondie les mécanismes de conduction électrique qui prennent place dans ces élastomères lorsqu'ils sont soumis à des champs continus relativement élevés (chapitre V). Nous verrons que les lois en courant sont parfois surprenantes dans ces matériaux et peu observées dans les polymères. Les mécanismes de polarisation interfaciale et de dispersion anormale dans les basses fréquences que nous avons synthétisés dans ce chapitre II fourniront des éléments de réponse intéressants pour interpréter ces observations peu classiques.

Les mécanismes de relaxation en lien avec les élastomères silicones que l'on trouve dans la littérature sont principalement centrés sur des études dans les basses températures au voisinage de la transition vitreuse des PDMS et dans les régions cristallines. Il nous a paru plus opportun de placer cette synthèse dans la première partie du chapitre IV où nous présentons des travaux sur les mécanismes de relaxation observés dans les basses températures sur les élastomères silicones. Les processus de relaxation  $\alpha$  et  $\beta$  et plus généralement les différents mécanismes de relaxation

(notamment la relaxation interfaciale) introduits dans ce chapitre II seront également largement exploités pour l'analyse des résultats de relaxation du chapitre IV à basse et haute température.

Enfin , tous ces phénomènes et, là encore, plus particulièrement les mécanismes de dispersion basse fréquence et de polarisation interfaciale dans des structures hétérogènes, seront également mis en avant dans l'analyse de ces élastomères silicones soumis à des vieillissements accélérés électro – thermiques que nous présentons dans le chapitre VI.

Avant de présenter les résultats expérimentaux, nous allons décrire les différents élastomères silicones utilisés dans ce travail et les différentes techniques expérimentales employées. Ces aspects constituent le chapitre III que nous présentons maintenant.

## CHAPITRE III.

### Elastomères silicones étudiés – Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons les différents élastomères silicones étudiés. Plus précisément, nous donnons leur provenance et leurs fiches techniques. Ensuite, nous présentons quelques analyses physico-chimiques complémentaires que nous avons menées sur ces matériaux pour essayer d'avoir plus d'informations sur ces produits. La mise en forme de ces élastomères pour réaliser nos études est ensuite décrite. Enfin, nous présentons les différents outils de caractérisation que nous avons utilisés pour mener ces travaux dont les résultats seront donnés dans les chapitres IV-VI.

#### III.1. Les élastomères silicones étudiés

##### III.1.1. Les 4 familles d'échantillons

###### III.1.1.1. Comparaison des élastomères silicones utilisés

Dans ce travail, nous avons analysé les propriétés électriques de deux familles d'élastomères silicones : les '*Room-temperature vulcanization*' (RTV) et les '*Liquid Silicone Rubber*' (LSR). Pour chacune de ces familles, deux produits venant de fabricants différents ont été caractérisés. Ainsi cela fait donc 4 types d'élastomères étudiés que nous résumons dans le tableau III.1 qui contient le fabricant et la référence du produit que nous garderons dans la suite du manuscrit.

Famille	Room-Temperature-Vulcanization (RTV)		Liquid-Silicone-Rubber (LSR)	
référence	RTV 4100	RTV P600	LSR 8228	LSR 1540
Fabricant	Rhodia	Wacker	Rhodia	Dow Corning

**Tableau III.1 : Récapitulatif des élastomères silicones étudiés. Référence du produit et fabricant.**

Propriétés	RTV 4100		RTV P600		LSR 8228		LSR 1540	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Viscosité (mPa.s)	12000	11000	25000	800	13000	11000	N/A	N/A
Densité à 23°C (g cm <sup>-3</sup> )	1,15	1,1	1,14	1,01	1,13	1,07	N/A	N/A

**Tableau III.2. Viscosité et densité des produits A et B**

Ces quatre élastomères sont des bi-composants : la réticulation est réalisée à partir du mélange du composant de base A et du catalyseur B avec une proportion 9:1. Généralement, le composant A contient les chaînes Si – Vi, les chaînes Si-H et les charge de silice, le composant B contient le catalyseur et le ralentisseur. Le tableau III.2 résume les propriétés physiques des composants A et B. Les propriétés mécaniques de l'élastomère silicone obtenu après mélange est

donné dans le tableau III.3. Ces données sont issues des fiches techniques fournies par les fabricants.

Propriétés	RTV 4100	RTV P600	LSR 8228	LSR 1540
Viscosité du mélange (mPa.s)	12000	18000	13000	14000
Densité (g cm <sup>-3</sup> )	1,145	1,127	1,124	1,13
Dureté shore A	30	25	28	32
Résistance à la traction (N/mm <sup>2</sup> )	>5,5	5,5	≥ 6	7,8
Elongation (%)	>500	450	≥ 500	500
Force à la déchirure (N/mm)	17	≥ 18	30	20

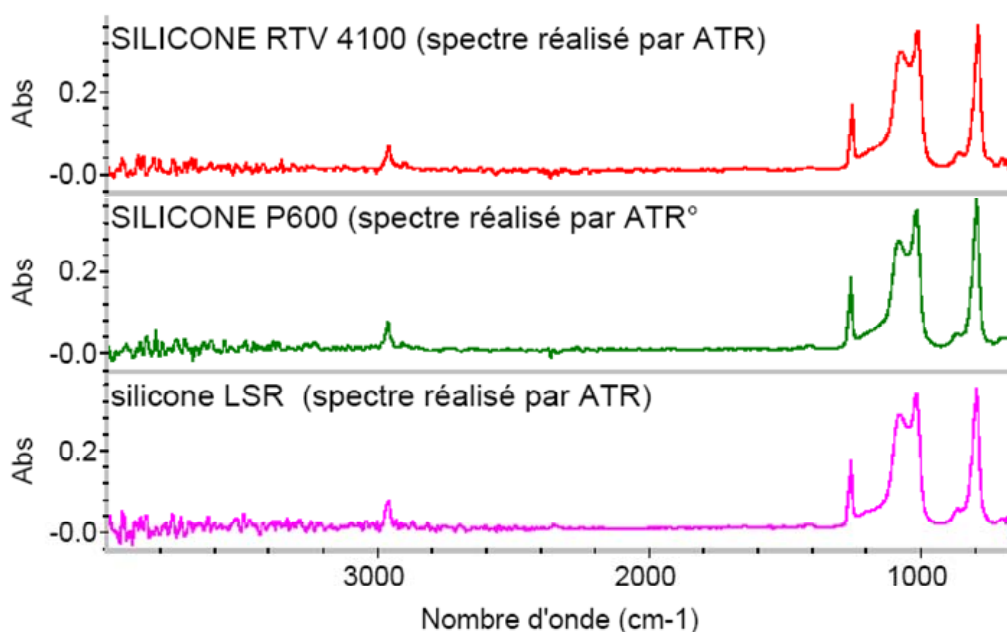
**Tableau III.3. Propriétés mécaniques des différents élastomères silicones étudiés**

Le tableau III.3 montre que la densité, la dureté et l'élongation sont approximativement les mêmes pour les quatre élastomères. La viscosité du mélange est un plus importante pour le RTV P600. Concernant la résistance à la traction et la force à la déchirure, elle est plus forte pour les LSR, ceci est certainement lié au fait que la charge de silice présente dans les LSR est plus importante que celle incorporée dans les RTV comme on le verra plus loin.

### III.1.1.2. Caractérisation physico chimique des élastomères silicones

#### III.1.1.2.1. Spectre infrarouge ATR

Pour mieux connaître la composition chimique de nos élastomères, des spectres infrarouges (IR) ont été réalisés sur les matériaux étudiés. Ces spectres sont reportés sur la figure III.1



**Figure III.1. Spectres IR réalisés par ATR sur les différents types d'élastomères silicones**

Les mesures montrent un spectre infrarouge identique pour tous les élastomères étudiés. Le pic à 3000cm<sup>-1</sup> correspond à la liaison CH<sub>3</sub>, le pic à 1200cm<sup>-1</sup> correspond à la liaison Si-CH<sub>3</sub>, les

pics à  $1100\text{cm}^{-1}$  et  $1000\text{cm}^{-1}$  correspondent à la liaison Si-O et le dernier pic à  $800\text{cm}^{-1}$  correspond à la liaison  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  [Takao04]. Ces élastomères ne présentent donc pas de différence au niveau de leur composition chimique.

### III.1.1.2.2. Analyse par thermogravimétrie (TGA) et microanalyse X (EDS)

Les mesures d'analyse par thermogravimétrie (TGA) consistent à mesurer la perte en poids du matériau au fur et à mesure qu'on le chauffe. Cette perte en poids est révélatrice de processus de décomposition du matériau. A la fin de la montée en température, un poids résiduel est mesuré. Les résultats de TGA obtenus sur un RTV (4100) et un LSR (8228) sont présentés sur la figure III.2

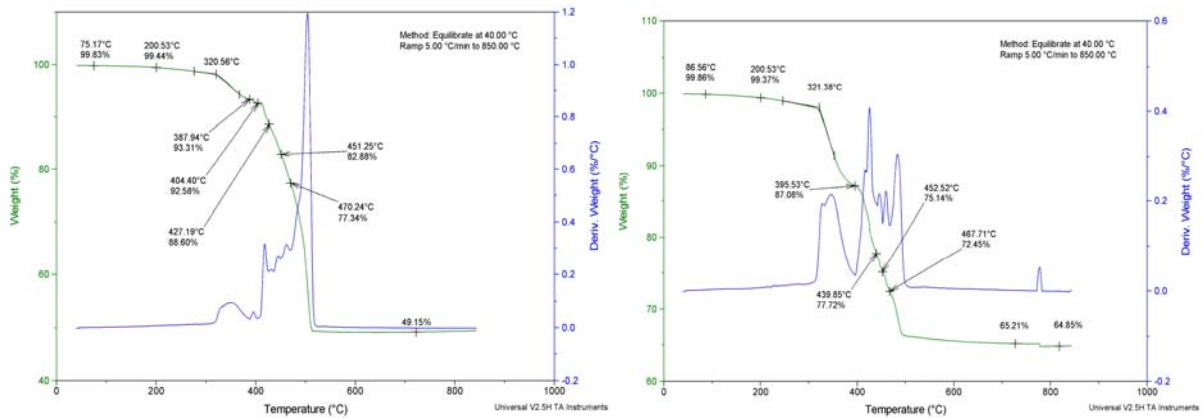


Figure III.2. Mesures de TGA sur le RTV 4100 (a) et le LSR 8228 (b)

On peut voir que le processus de décomposition commence à  $200^\circ\text{C}$  et est pratiquement terminé à  $500^\circ\text{C}$ . La perte en poids entre ces 2 températures n'est pas très différente pour les deux élastomères.

On peut remarquer que le résidu en poids du RTV est de l'ordre de 50%. Pour le LSR, cette valeur est plus importante et est de l'ordre de 65%. Une caractérisation par microanalyse X (EDS) sur ces résidus a permis de mettre en évidence seulement deux éléments : Si et O. Un exemple de mesure obtenu par EDS sur le résidu du RTV 4100 est présenté sur la figure III.3. Le carbone identifié dans le spectre correspond au substrat de mesure (pastille au noir de carbone).

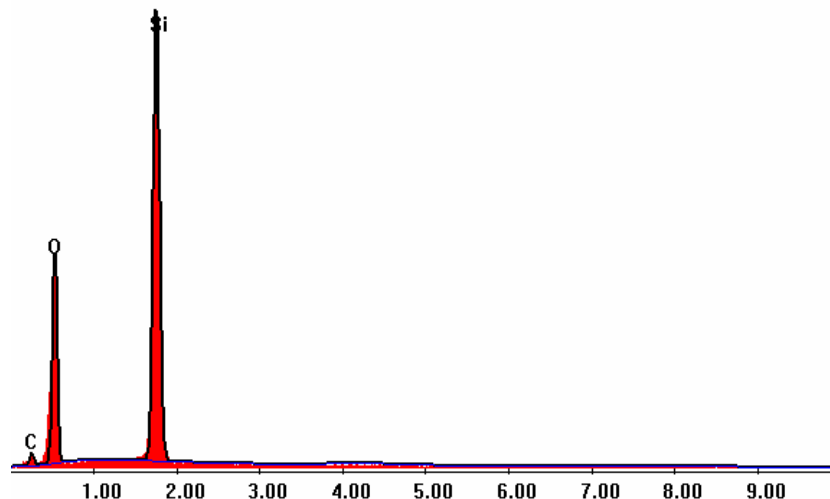
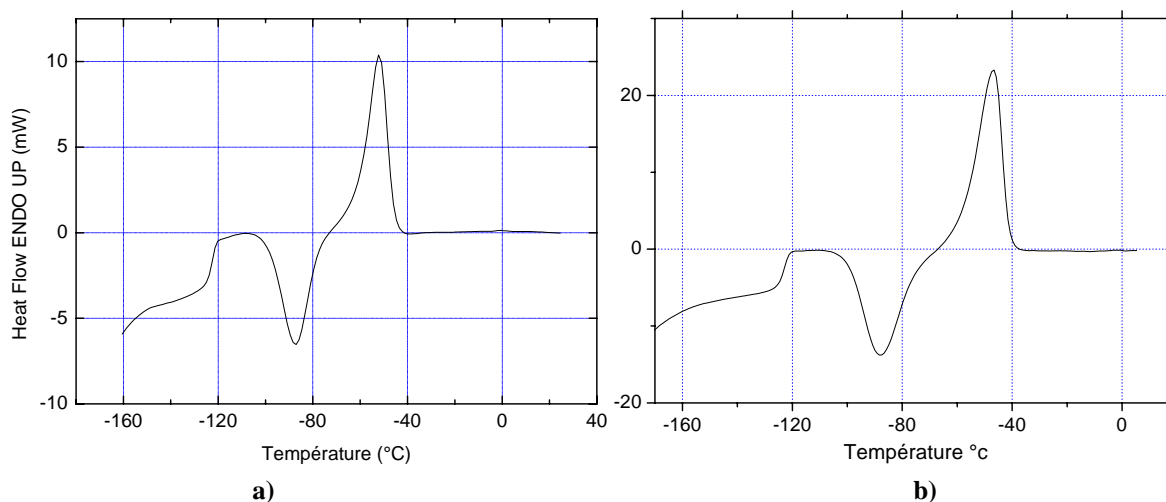


Figure III.3. Spectre EDS obtenu sur le résidu de l'élastomère silicone RTV 4100

Les pourcentages d'éléments obtenus par EDS nous ont permis d'estimer que la quantité de charges de silice est de l'ordre de 34% pour les RTV et de 50% pour les LSR. Ce résultat est bien en accord avec les données relatives à la résistance à la traction et la force à la déchirure fournies par les fabricants.

### III.1.1.2.3. Analyse par calorimétrie différentielle (DSC)

Comme on l'a vu dans le chapitre I, la transition vitreuse des PDMS est de l'ordre de 150 K (-123°C) et ils présentent des températures de cristallisation et de fusion négatives. Nous avons souhaité étudier les propriétés diélectriques de nos élastomères dans ces basses températures (résultats présentés dans le chapitre IV). Pour cela, il était donc important d'identifier la transition vitreuse et les températures de cristallisation et de fusion de nos élastomères silicones. Nous avons donc réalisé des mesures de calorimétrie différentielle (DSC) de l'azote jusqu'à l'ambiante pour identifier ces différents paramètres. Les résultats sont présentés sur la figure IV.4 pour un élastomère LSR et pour un élastomère RTV.



**Figure III. 4. DSC réalisée avec une rampe de +75°C/min après avoir effectué une trempe de l'ambiante jusqu'à l'azote pour conserver le caractère amorphe au démarrage de la mesure. Mesures réalisées sur 1 gramme de LSR 8228 (b) et de RTV 4100 (a)**

Le spectre en DSC permet d'identifier clairement la transition vitreuse  $T_v$  autour de 150 K (-123°C), un pic de cristallisation  $T_c$  autour de 183 K (-90°C) et un pic de fusion  $T_f$  vers 218 K (-55°C). Ces valeurs sont proches de celles observées dans du PDMS pur à la différence que dans nos élastomères, nous n'observons qu'un seul pic de fusion alors que dans du PDMS on identifie généralement deux pics correspondant à l'existence de deux phases cristallines (cf. chapitre I).

A noter qu'avec une rampe inférieure à +75°C/minute, nous avons eu des difficultés à identifier la transition au voisinage de  $T_v$  alors que dans les PDMS, des pentes de quelques °C/minute suffisent à observer clairement cette transition. Les raisons sont certainement liées au fait que nos matériaux sont assez fortement chargés en silice et par le fait qu'ils sont réticulés. En effet, comme le fait remarquer Dollase <sup>[Dollase02]</sup>, l'effet de la réticulation rend plus difficile l'arrangement des grandes chaînes PDMS enchevêtrées sous l'effet de la température ce qui ne facilite donc pas l'observation de  $T_v$ .

### III.1.2. Mise en œuvre des échantillons pour la caractérisation électrique

#### III.1.2.1. Moulage

Toute la phase de mélange est réalisée à température ambiante et sous un vide primaire de 5 mmHg. Le mélange des constituants sous vide permet de bien dégazer la matière et ainsi éviter la formation de bulles lors du moulage du polymère. Des moules différents sont utilisés selon la géométrie d'échantillons désirés :

– *dans le cas des plaques* : le moule est constitué de deux supports sous forme de plaques métalliques. On pose une goutte de mélange sur un support, l'autre support étant à plat. Les surfaces de ces plaques ont été préalablement recouvertes par des feuilles d'aluminium.

– *dans le cas des enrobages* : le moule est constitué d'une empreinte. Les inserts métalliques qui constitueront les électrodes sont fixés sur les parois. Ces inserts sont surchauffés à 105°C et puis sont couverts par une couche de matière primaire pour adhérer avec l'élastomère. En appliquant une surpression, la matière (le mélange des produits A et B) est poussée et vient remplir le moule.

Après le transfert de la matière dans le moule, la cuisson dure 180 minutes à 60°C. Après la réticulation et le démoulage, les échantillons sont placés dans une étuve à 120°C pour permettre une post-cuisson pendant 6h.

#### III.1.2.2. Types d'échantillon

##### III.1.2.2.1. Plaques

Les plaques sont moulées par la technique décrite précédemment. L'épaisseur des échantillons peut être modulée et atteindre des épaisseurs aussi fines que 0.16mm. Pour leur utilisation lors des mesures nécessitant l'application d'une tension sur l'échantillon (comme dans le cas par exemple de mesures en spectroscopie diélectrique), les deux faces de la plaque sont métallisées par évaporation d'or comme indiqué sur la figure III.5. La face n'étant pas en contact avec la masse comporte une électrode de garde qui sera mise à la masse lors de la mesure.

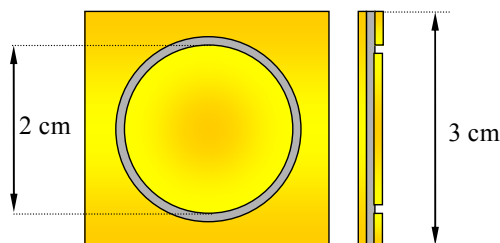


Figure III. 5. Plaque d'élastomère silicone comportant des électrodes obtenues par évaporation d'or

##### III.1.2.2.2. Enrobages

Pour son étude plus générale de l'isolation volumique, le Laboratoire Isolants de Schneider Electric a conçu une géométrie d'échantillons mieux adaptée aux tests électriques volumiques. Une coupe d'un tel échantillon est représentée sur la figure III.6. Les électrodes ont un profil générant un champ électrique uniforme dans l'espace inter-électrodes, sur un diamètre de 18 mm.



Ce même profil limite les renforcements de champ sur les bords. L'épaisseur de l'échantillon est de 0,5 mm. Cette épaisseur peut difficilement être réduite davantage à cause des difficultés de moulage dues à la viscosité du mélange avant cuisson.

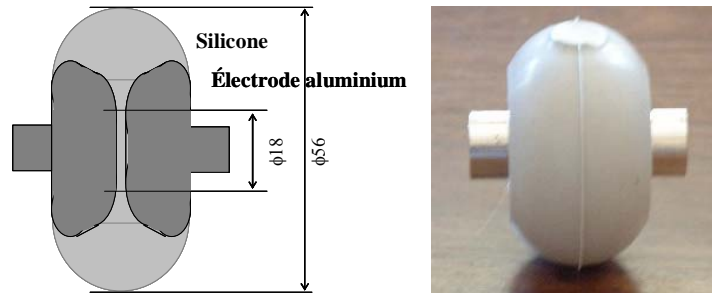


Figure III. 6. Coupe et photographie d'un enrobage silicone

Remarque : Le profil extérieur de l'échantillon, qui lui confère son nom usuel de "roue de roller", est pensé dans l'optique d'éviter le claquage par contournement lors des tests électriques, la distance de contournement étant environ 80 fois supérieure à la distance en volume.

## III.2. Techniques expérimentales

### III.2.1. Mesures de Spectroscopie Diélectrique

#### III.2.1.1. Principe de mesure

Le principe de la spectroscopie d'impédance [Williams98, Menguy97] repose sur l'application d'une tension sinusoïdale superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de la réponse en courant du matériau.

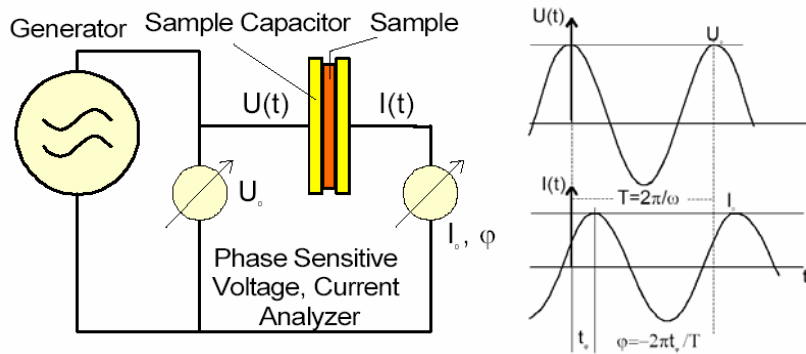


Figure III. 7. Principe de mesure en spectroscopie diélectrique

Le rapport des amplitudes tension/courant définit le module de l'impédance série  $|Z_S|$  ; le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe  $Z_S$ .

On a alors l'expression suivante :

$$Z_S^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} [\cos(\varphi(\omega)) + j \sin(\varphi(\omega))] \quad (\text{III.1})$$

L'échantillon peut également être considéré comme une admittance complexe parallèle  $Y_P$  ou capacité complexe  $C_p$  [Williams94] par relation suivante :

$$Z_S^*(\omega) = \frac{1}{Y_P^*(\omega)} = -\frac{j}{\omega C_p^*(\omega)} = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (\text{II.2})$$

$\varepsilon^*(\omega)$  et  $\tan\delta$  sont déterminées par :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = -\frac{j}{\omega Z_S^*(\omega)C_0} = -\frac{jY_P^*(\omega)}{\omega C_0} = \frac{C_p^*}{C_0} \quad (\text{III.3})$$

$$\tan(\delta(\omega)) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = -\frac{Z'(\omega)}{Z''(\omega)} \quad (\text{III.4})$$

Avec  $C_0 = A\varepsilon_0/d$  où  $A$  et  $d$  sont respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon.

### III.2.1.2. Circuit équivalent

Le comportement diélectrique d'un isolant peut se représenter à partir d'un schéma électrique équivalent plus ou moins détaillé constitué de composants passifs R, L et C (figure II.8). Par exemple, le schéma le plus simple correspondant à la relaxation simple de Debye est constitué d'une capacité et d'une résistance en série ou en parallèle (Figures III.8a et III.8b). L'expression de l'admittance complexe  $Y^*(\omega)$  représentant ce schéma équivalent s'écrit alors :

$$Y^*(\omega) = -\frac{i}{\omega C_p^*(\omega)} = \frac{1}{R_p(\omega)} + i\omega C_p(\omega) = \frac{1}{R_s(\omega) + 1/i\omega C_s(\omega)} \quad (\text{III.5})$$

avec :

$C_s$  et  $R_s$  : capacité et résistance série,

$C_p$  et  $R_p$  : capacité et résistance parallèle.

Le schéma peut être complété (Fig. III.8c) en rajoutant une capacité  $C_\infty$ , représentative de n'importe quel processus physique indépendant de la fréquence.

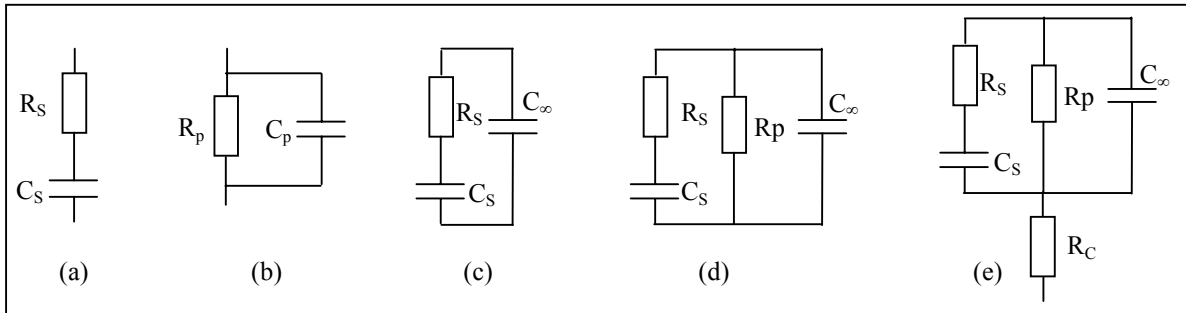


Figure III.8 : Schémas électriques équivalents du comportement diélectrique d'un isolant

On obtient alors l'expression suivante pour l'admittance :

$$Y^*(\omega) = j\omega C_\infty + \frac{1}{R_s(\omega) - i/\omega C_s} = i\omega C_0 \left( \varepsilon_{hf} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{hf}}{1 + i\omega\tau_{RC}} \right) \quad (\text{III.6})$$

où :  $\varepsilon_{hf} = C_\infty/C_0$ ,  $\varepsilon_s - \varepsilon_{hf} = C_s/C_0$  et  $\tau_{RC} = R_s C_s$ .

Ce schéma peut encore être complété (figure III.8d) afin de prendre en compte la contribution de la conductivité du matériau <sup>[Williams98]</sup>. On obtient :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{hf} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{hf}}{1 + i\omega\tau_{RC}} - \frac{i}{\omega C_o R_p} \quad (III.7)$$

L'interface métal – isolant fait souvent apparaître une résistance de contact  $R_C$  dont il faut tenir compte dans le schéma équivalent <sup>[Blum95]</sup> (figure III.8e). L'expression (III.7) devient alors :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{hf} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{hf}}{1 + i\omega\tau_{RC}} - \frac{i}{\omega C_o R_p} + i\omega C_o R_c \quad (III.8)$$

### III.2.1.3. Dispositifs

Le LEMD dispose de deux dispositifs de mesure en spectroscopie diélectrique : un dispositif basse tension (de la société Novocontrol) et un dispositif haute tension (IDA 200 – HVU de la société Programma).

#### III.2.1.3.1. Spectroscopie Diélectrique basse tension – Novocontrol BDS 20

Le dispositif utilisé dans la spectroscopie diélectrique basse tension est un impédancemètre Novocontrol BDS 20 dont sa description est résumée dans la figure III.9. La gamme de fréquences disponible s'étale de 3 $\mu$ Hz à 10MHz avec une tension appliquée maximale de 3V. La limite de mesure en  $\tan\delta$  est très faible :  $\pm 3 \times 10^{-5}$  pour les mesures dans la gamme entre 10Hz – 100kHz et sa capacité est comprise entre 50pF – 2nF.

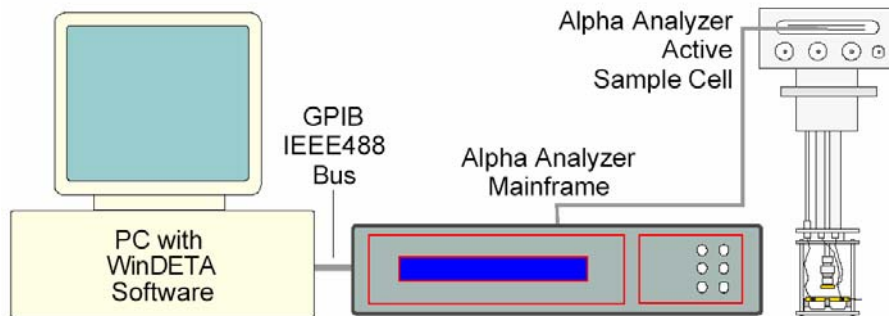


Figure III. 9 : Description du dispositif Novocontrol BDS 20

Cependant, l'erreur de mesure n'est pas constante puisqu'elle dépend de la capacité de l'échantillon et aussi de la fréquence. La figure III.10 montre une spécification du constructeur sur la précision de la mesure en fonction de la fréquence et de la capacité. Par exemple, l'erreur d'un échantillon de 1pF est de l'ordre de 0,1% dans la gamme de 10Hz à 10MHz, puis environ de 1% dans la gamme de 0,1Hz à 10Hz et devient 10% pour les fréquences inférieures à 10mHz.

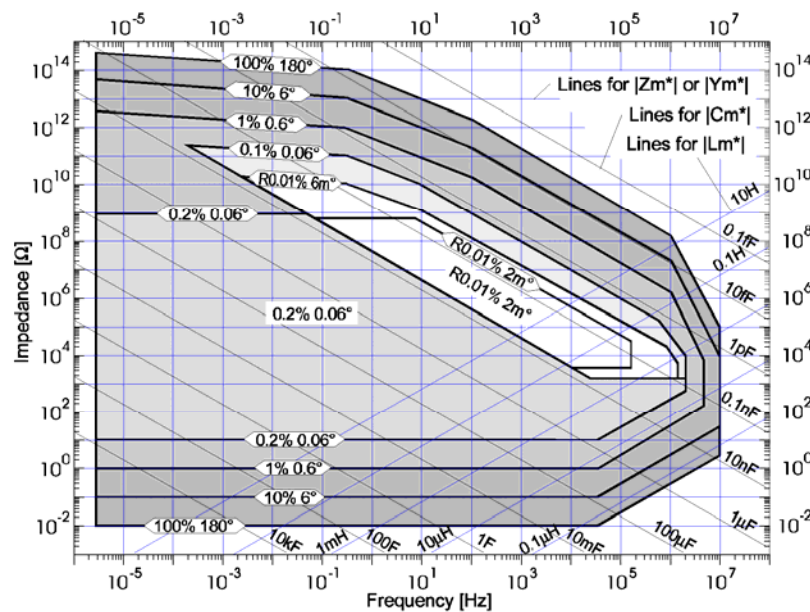


Figure III. 10. Précision sur la mesure en fonction de la valeur des capacités

Ce dispositif est largement utilisé pour les caractérisations physicochimiques dans les matériaux solides, liquides, poudres et couches minces. La plupart des résultats de mesure que nous avons obtenus en spectroscopie diélectrique dans ce travail de thèse ont été réalisés avec cet équipement.

### III.2.1.3.2. Spectroscopie Diélectrique à haute tension – Programma IDA 200

Le dispositif IDA 200 de la société Programma (figure III.11a), filiale de General Electric, est à la base un appareil semi-portatif conçu pour les mesures de diagnostic d'isolation électrique sur site. La gamme de fréquences est 0,1mHz – 1kHz. La tension appliquée est de 10V – 200V crête et la plage de mesure en capacité est de 10pF à 100mF.



a)

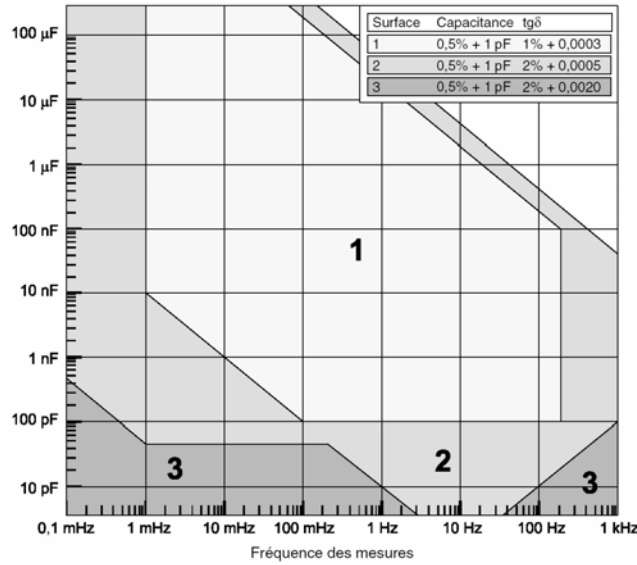


b)

Figure III. 11. Dispositif Programma IDA 200 : a) IDA 200 b) IDA 200 HVU (High Voltage Unit)

Une extension en tension est possible avec ce type d'équipement (figure III.11b). Dans ce cas, on utilise l'unité haute tension HVU (High Voltage Unit) en association avec le système IDA 200,

pour augmenter la tension de sortie jusqu'à 30 kV (tension effective 21 kV<sub>RMS</sub>). Cependant, la gamme de fréquence dans ce cas est limitée de 0,1mHz à 100Hz.



**Figure III. 12. Incertitude des mesures en fonction de la capacité de l'échantillon et de la fréquence des mesures. IDA 200**

La limite de mesure en  $\tan \delta$  est inférieure à  $10^{-4}$  mais, comme pour le Novocontrol, l'inexactitude des mesures dépend de la capacité et de la fréquence de mesure (figure III.12). En regardant la figure III.12, on peut estimer que l'inexactitude de ce dispositif est plus grande que le Novocontrol aux hautes fréquences (2% par rapport à 0,1% dans la gamme de fréquences  $> 10\text{Hz}$ ). Cependant, avec une tension appliquée nettement plus grande, les mesures aux basses fréquences de l'IDA 200 sont plus fiables et moins perturbées (2% par rapport à 10% aux fréquences  $< 0,01\text{Hz}$ ).

Dans le paragraphe suivant, nous présentons des résultats comparatifs de mesure de spectroscopie diélectrique réalisés sur ces deux appareils.

#### III.2.1.4. Mesure comparative des deux dispositifs de spectroscopie diélectrique

La figure III.13 montre à température ambiante la réponse diélectrique ( $\epsilon'$  normalisée et  $\tan\delta$ ) d'un élastomère silicone RTV 4100 effectuée sur les deux dispositifs de spectroscopie diélectrique à notre disposition : le Novocontrol BDS 20 et le Programma IDA 200.

On peut observer une très bonne reproductibilité des mesures entre les deux dispositifs dans la gamme de fréquence de  $10^{-2}$  à 1kHz.

Pour les fréquences inférieures à  $10^{-2}\text{Hz}$ , on voit que les points mesurés par le Novocontrol sont perturbés tandis que l'IDA200 montre une conductivité plus nette. Cette différence est due aux plages d'incertitude des mesures dans les basses fréquences comme explicité précédemment.

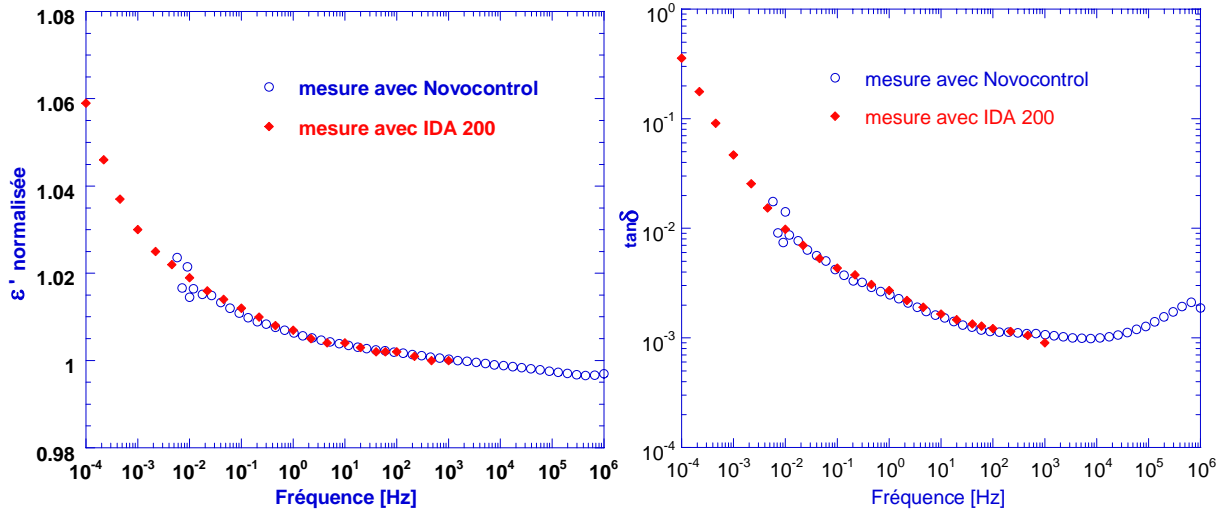


Figure III. 13. Comparaison de la réponse diélectrique d'un RTV4100 sur le Novocontrol et le IDA 200.

### III.2.1.5. Lois de comportement des courbes expérimentales

Un logiciel d'approximation des courbes expérimentales intégrant les différentes lois de comportement (Cole – Cole, Havriliak – Negami, Debye...) (§II.1.2.1.2) est disponible avec le Novocontrol. Comme on l'a évoqué dans le chapitre II, les pics de relaxation observés dans la réponse diélectrique peuvent être la combinaison de plusieurs mécanismes de relaxation pouvant intervenir dans des gammes de fréquence et de température proches. De plus, dans les fréquences les plus basses, la conductivité du matériau doit aussi être prise en compte. Des lois de comportement de la réponse diélectrique des matériaux ont été développées (Cole – Cole, Havriliak – Negami, Debye... : cf. chapitre II). L'application de ces lois de comportement sur les points expérimentaux facilite l'identification des processus de relaxation ou de conduction qui existent dans le matériau.

Le LEMD dispose d'un logiciel du commerce ('Winfit'), vendu avec le Novocontrol, qui intègre ces différentes lois. Plus précisément, ce logiciel, basé sur une méthode d'analyse numérique, correspond en fait à une procédure non linéaire pour corrélérer les parties réelles et imaginaires de (Eq. II.25) avec les points expérimentaux [Schönhals98, Hilfer02]. La fonction de minimisation utilisée est celle du 'Mean Square Deviation (MSD)' et se traduit par [Winfit00].

$$S(p) = \sum_{i=1}^m ((\varepsilon(\omega_i)) - (f(\omega_i, p)))^2 \quad (III.9)$$

où  $p$  est un vecteur paramètre qui représente alternativement chaque terme suivant :  $\Delta\varepsilon$ ,  $\tau$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma_{dc}$ . pour optimiser la fonction  $S(p)$ .

Le but est de trouver le vecteur paramètre  $p$  parmi les 5 ( $\Delta\varepsilon$ ,  $\tau$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma_{dc}$ ) qui minimise au mieux  $S(p)$  :

$$\frac{\partial S(p)}{\partial p_k} = 0 \quad k=1, \dots, n \quad (III.10)$$

Ce résultat appliqué à  $n$  équations non-linéaires donne :

$$\sum_{i=1}^m (\varepsilon(\omega_i)) \frac{\partial f(\omega_i, p)}{\partial p_k} = \sum_{i=1}^m (f(\omega_i, p)) \frac{\partial f(\omega_i, p)}{\partial p_k} \quad k=1, \dots, n \quad (\text{III.11})$$

Le modèle de Havriliak – Negami (H-N) est généralement celui qui s’applique le mieux aux polymères. C’est effectivement ce que nous avons constaté pour les élastomères silicones. Un exemple de mesure et d’approximation des points expérimentaux par utilisation du modèle d’H-N est présenté sur la figure III.14. Sur cette figure, nous présentons le facteur de pertes  $\varepsilon''$  de 0,1 Hz à 1 MHz mesuré sur un RTV 4100 à 133 K (-140°C).

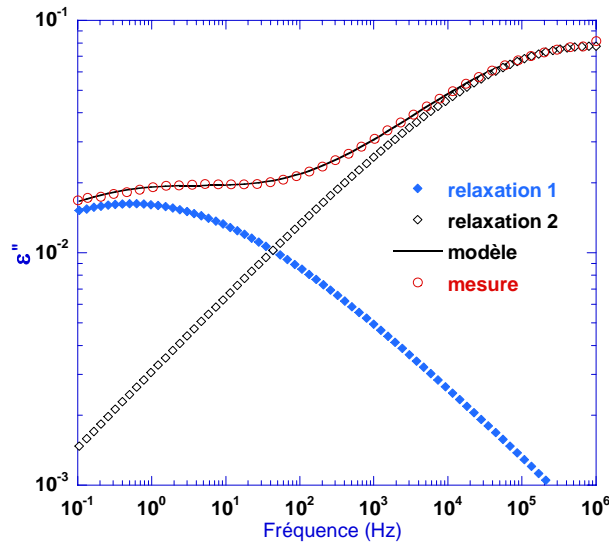


Figure III. 14. Facteur de pertes  $\varepsilon''$  à 133K (-140°C) du RTV4100. Superposition du modèle d’Havriliak-Negami et identification de plusieurs relaxations

On peut observer que le modèle de H-N (courbe en trait plein) reproduit parfaitement l’allure des pertes mesurées (points rouges) sur toute la gamme de fréquence. Plusieurs relaxations sont identifiées à partir de ce modèle.

L’obtention des 5 paramètres ( $\Delta\varepsilon$ ,  $\tau$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\sigma_{dc}$ ) à partir de la méthode MSD réalisée sur  $\varepsilon''$  permet donc de calculer et tracer la partie réelle  $\varepsilon'$  sur toute la gamme de fréquence indépendamment des points expérimentaux. C’est généralement ce que l’on fait et on vérifie que les points expérimentaux et simulés de la partie réelle concordent bien.

Dans certains cas cependant, on a superposition du (des) processus de relaxation(s) et de l’effet de la résistance de contact parasite au niveau de la métallisation. Cette résistance va donc fausser la simulation. Pour s’affranchir de ce problème, nous appliquons la méthode MSD à la partie réelle  $\varepsilon'$  (où il est plus facile de dissocier les deux phénomènes) et nous retraçons la réponse diélectrique simulée de la partie imaginaire indépendamment des points expérimentaux de  $\varepsilon''$ . Une illustration de ceci est présentée sur la figure III.15 où nous reportons la mesure (points rouges) de  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  en fonction de la fréquence à 213 K (-60°C) du RTV P600. Sur ces mesures, on identifie bien une relaxation et une impédance parasite dans la partie haute en fréquence. La méthode MSD effectuée sur  $\varepsilon'$  (figure III.15a) permet d’identifier nettement une relaxation (points bleus). Les paramètres obtenus par cette simulation, une fois réinjectés dans la partie imaginaire de la permittivité, ont permis d’isoler clairement ce processus de relaxation sur  $\varepsilon''$  (points bleus de la figure III.15b)

Remarque : la faible remontée de  $\varepsilon'$  dans les basses fréquences correspond à une conduction par saut  $\zeta / \varepsilon_0(i\omega)^\gamma$ , avec  $\zeta = 3.2 \times 10^{-16}$  S/cm et  $\gamma = 0.16$ . Une fois cette expression rajoutée au modèle de H-N, on constate que la réponse du modèle (trait vert sur  $\varepsilon'$ ) est en parfaite adéquation avec les points expérimentaux.

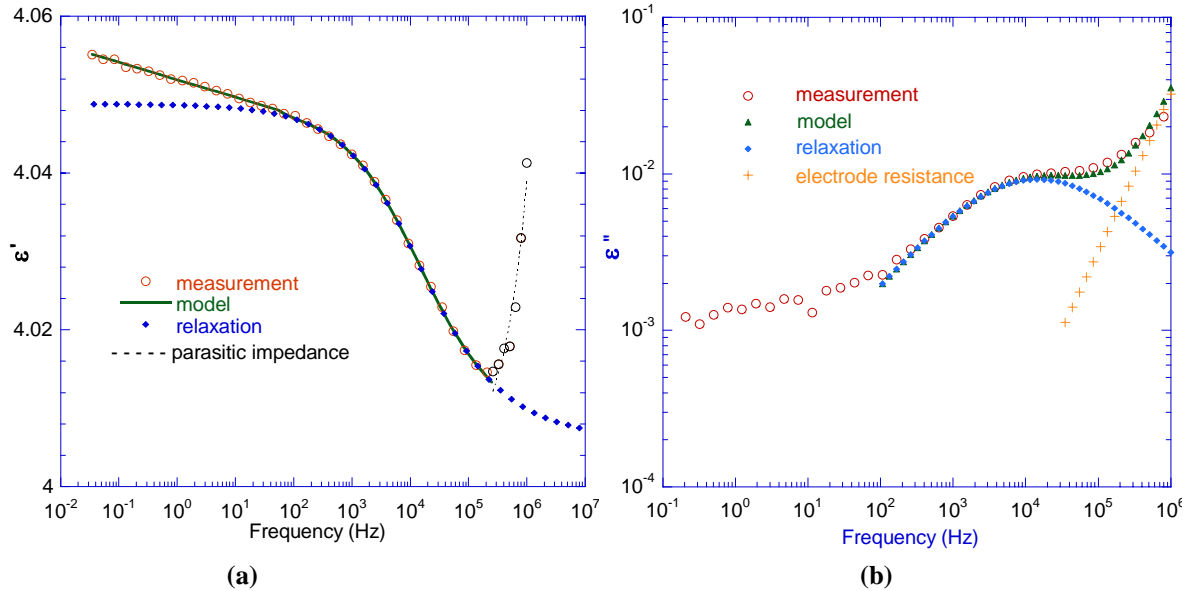


Figure III. 15. Mesure de spectroscopie diélectrique à 213K (-60°C) du RTV P600. a) Mesure de la permittivité avec mise en évidence de trois contributions : relaxation, impédance parasite, dispersion aux basses fréquences. b) Mesure ajustée du facteur de pertes après calcul des paramètres de Havriliak-Negami sur la partie réelle de la permittivité

Ce modèle a été validé et appliqué pour toutes les températures de 93K à 433K.

## III.2.2. Mesures de charges d'espace

### III.2.2.1. Dispositif

Le LEMD dispose d'un dispositif du commerce de mesure de charges d'espace basé sur un principe de propagation d'une onde acoustique de type LIPP (*Laser Induced Pressure Pulse*). Le schéma du dispositif expérimental est représenté sur la figure III.16. Le laser impulsionnel utilisé pour générer l'impulsion de pression est un Nd-YAG délivrant des impulsions lumineuses de longueur d'onde  $\lambda = 1064$  nm et d'énergie  $E = 450$  mJ. La durée d'une impulsion est de 6 ns et le diamètre du faisceau, lors de l'impact sur la cible métallique constituant l'électrode d'entrée de l'échantillon, est de 8 mm.

L'échantillon est placé dans une cellule blindée, elle-même située dans une étuve pour des mesures en température jusqu'à  $100^\circ\text{C}$ . L'alimentation continue peut fournir des tensions jusqu'à  $\pm 100$  kV. Pour nos études, on s'est limité à 20 kV de manière à réduire les risques de claquage par contournement. La polarité de la tension appliquée est toujours positive sur l'électrode arrière (anode), l'électrode avant (cathode) sur laquelle le tir laser est mis à la masse. La mesure est récupérée sur un oscilloscope numérique rapide après amplification du signal à mesurer. Un condensateur de découplage isole la haute tension provenant de l'alimentation HT de la chaîne d'acquisition. L'ensemble des mesures est piloté par PC.



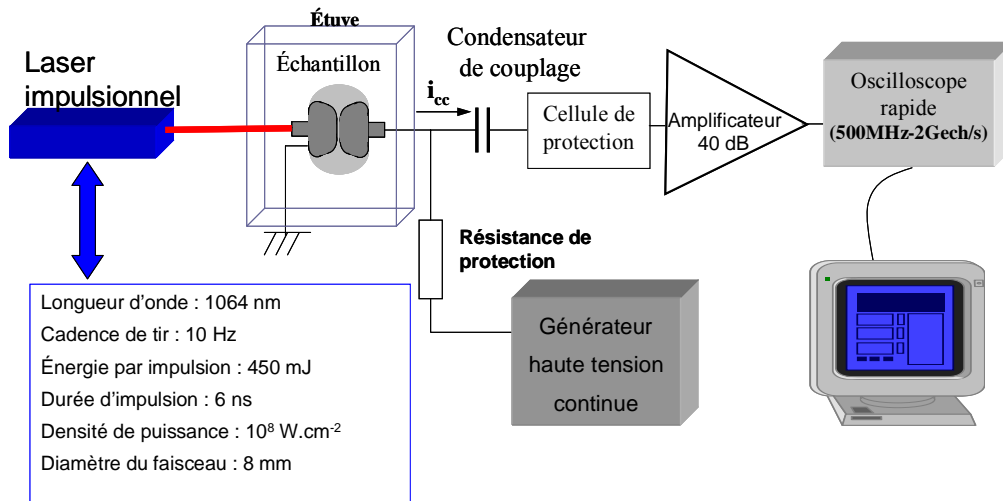


Figure III. 16. Dispositif de mesure de charges d'espace de type LIPP (Laser Induced Pressure Pulse)

### III.2.2.2. Procédures d'utilisation

L'échantillon est vissé sur l'amenée haute tension. Une pièce munie d'un ressort permet de maintenir le contact côté masse lors de la génération de l'onde de pression par l'impact du laser. Côté masse, un anneau permet de faire le contact électrique entre l'insert de l'enrobage et une tige de contact reliée au blindage de la cellule.

### III.2.2.3. Terminologie

Ces mesures de charges d'espace peuvent être effectuées soit hors champ électrique, soit sous champ électrique.

#### III.2.2.3.1. Mesures hors champ

Les mesures dites hors champ sont réalisées après coupure de la tension, ce qui revient à charger l'échantillon par la résistance de protection de  $100 \text{ M}\Omega$ . Les charges observées sont alors les éventuelles charges en volume et les charges sur les électrodes induites par les charges d'espace ou par la polarisation rémanente du matériau.

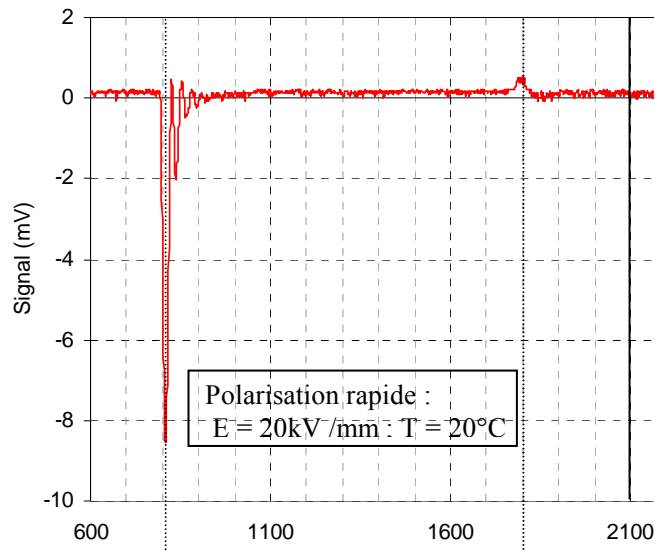
Une mesure hors champ effectuée après une mesure sous champ prend 5 secondes environ.

#### III.2.2.3.2. Mesures sous champ

Les mesures sont dites sous champ lorsque la tension continue reste appliquée à l'échantillon pendant la mesure. De ce fait, les charges capacitives situées sur les électrodes sont observées en plus des charges en volume et des charges éventuellement induites sur les électrodes. Ainsi, le signal obtenu lors d'une telle mesure sera la somme du signal obtenu hors champ dans les mêmes conditions et du signal obtenu sur un échantillon similaire sans charges dans les volumes.

### III.2.2.4. Considérations acoustiques

La figure III.17 montre le signal LIPP obtenu sur un enrobage silicone d'épaisseur 1 mm sur lequel une tension de 20kV est appliquée.



**Figure III.17 : Mesure d'onde de pression dans un enrobage silicone. Mesure réalisée à 20°C sous un champ de 20 kV/mm appliqué pendant un bref instant.**

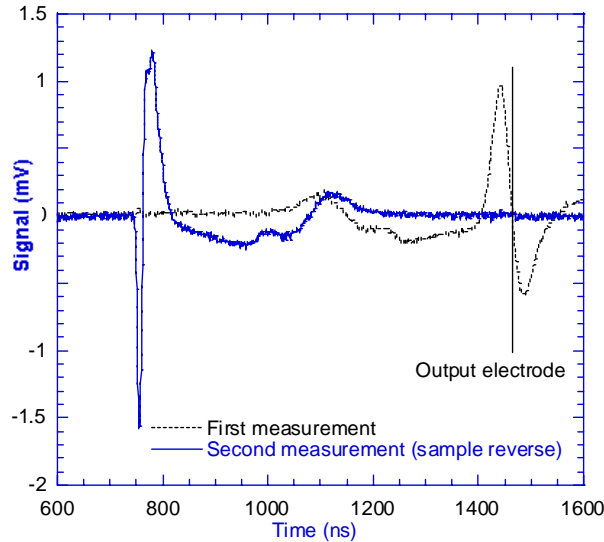
Les 800 premières nanosecondes correspondent au temps de propagation de l'onde dans l'électrode d'aluminium (cathode) qui est à la masse. En prenant une vitesse du son dans l'aluminium de 6400 m/s, l'épaisseur de cette électrode est de l'ordre de 5mm. La partie réfléchie de cette onde incidente à l'interface aluminium – silicone revient donc à cette même interface au bout de 1600 ns. L'onde incidente qui se propage dans le matériau aura atteint l'électrode de sortie (anode) bien avant cette durée et le signal ne sera donc pas 'pollué' par cette onde réfléchie.

Remarque : Des oscillations superposées au signal après l'impulsion d'entrée ne sont pas attribuées aux charges d'espace mais plutôt à une légère désadaptation d'impédance.

Le temps de propagation entre les deux électrodes distantes de 1 mm est de l'ordre de 1  $\mu$ s ce qui donne une vitesse de son de 1000 m/s. Cette valeur est en bon accord avec la valeur obtenue dans ces matériaux en utilisant d'autres méthodes expérimentales pour mesurer la vitesse de son [Suginouchi01].

L'amplitude très basse du pic à l'électrode de sortie nous amène à penser que l'onde acoustique s'atténue fortement lors de sa propagation dans le matériau. En fait, il n'en est rien. En effet, le pic en sortie est la résultante de l'onde incidente et de l'onde réfléchie à cette interface. Le pic mesuré est donc la différence entre l'amplitude de l'onde incidente et de l'onde réfléchie. Dans des matériaux comme des résines époxy, les pics en sortie sur des géométries semblables sont plus élevés [Guillermin04] ; ceci est lié au fait que la réflexion de l'onde sur l'électrode de sortie s'accompagne d'une dilatation du matériau qui était comprimé lors de la propagation de l'onde incidente. Cet effet entraîne donc une somme des ondes incidente et réfléchie. Dans nos matériaux, l'élastomère reste comprimé après cette réflexion et explique donc cette faible amplitude du signal à l'interface de sortie.

Afin de pouvoir quantifier l'atténuation de l'onde de pression dans nos élastomères silicones, une solution a consisté à piéger et figer des charges d'espace dans le matériau au voisinage d'une électrode et à mesurer cette charge d'espace après avoir retourné l'échantillon. Les résultats sont présentés sur un enrobage silicone sur la figure III.18.



**Figure III. 18. Mesure hors champ sur un enrobage silicone comportant des charges d'espace. Première mesure faite en générant l'onde de pression sur une électrode suivie d'une seconde mesure effectuée après retournement de l'échantillon.**

La mesure effectuée après retournement de l'échantillon montre une réponse similaire. Si on regarde le pic de charges positif localisé au voisinage de l'électrode, on peut remarquer que l'atténuation de ce pic a diminué d'environ 20% après que l'onde a traversé l'épaisseur de l'échantillon qui est de 0,65 mm. Ceci confirme bien que l'onde de pression ne s'évanouit pas lors de sa propagation et que l'identification des charges d'espace est possible avec une bonne sensibilité même loin du lieu où est générée cette onde.

### III.2.3. Mesure de courant

Le dispositif de mesure du courant de charge et de décharge est présenté sur la figure III.19. Celui-ci se compose d'une source haute tension continue, d'une cellule contenant l'échantillon, elle-même placée dans une étuve de manière à travailler en température, et d'un système d'acquisition du courant. L'alimentation haute tension est de marque Spellman, elle peut délivrer jusqu'à 20 kV<sub>DC</sub>. La tension délivrée sur l'échantillon a été contrôlée à l'aide d'une sonde sèche Keithley. Les champs appliqués aux échantillons peuvent donc varier entre 1 et 35 kV/mm. Au-delà de 35 kV/mm, des décharges dans l'air apparaissent dans la cellule.

La cellule utilisée pour les mesures a été conçue pour recevoir les enrobages. Celle-ci se compose de deux électrodes à visser dans les inserts des enrobages. Ces électrodes recouvrent complètement l'insert métallique de manière à réduire le champ au point triple. L'électrode reliée à la masse via l'électromètre pour la mesure du courant est munie d'un anneau de garde de manière à ne mesurer que le courant volumique.

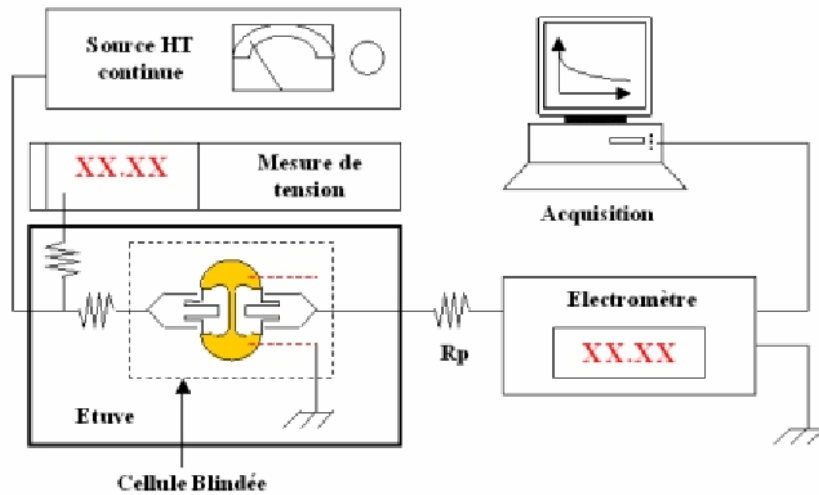


Figure III. 19. Schéma du dispositif de mesure de courant [Guillermin04]

La résistance  $R_p$  représentée sur le schéma (figure II.19) est ajustée en fonction de la gamme de courant mesuré. Cette résistance est utilisée pour diminuer le bruit de mesure provoqué par l'alimentation haute tension. Les valeurs de résistance utilisées sont  $3 \text{ G}\Omega$  dans la gamme  $0,01 \text{ pA}$ - $2 \text{ nA}$  et  $250 \text{ M}\Omega$  dans la gamme  $2 \text{ nA}$ - $2 \text{ }\mu\text{A}$ . Cette résistance est maintenue lors de la mesure des courants de dépolarisation. Elle n'affecte cependant pas la décroissance du courant et l'échantillon est considéré en condition de court-circuit. Les courants sont mesurés par un électromètre Keithley 614 relié à un système d'acquisition comportant un amplificateur et piloté par un micro-ordinateur. Les mesures sont possibles jusqu'à des valeurs de  $50 \text{ fA}$  même si pour de telles valeurs ces mesures sont généralement très bruitées.

## III.2.4. Dispositif de vieillissement

### III.2.4.1. Dispositif

Le dispositif de vieillissement a été conçu et réalisé au LEMD il y a trois ans dans le cadre d'une étude relative au vieillissement de résines époxy qui s'est achevée il y a 1,5 an [Guillermin04]. Nous avons alors pu bénéficier de ce dispositif vers la fin de ces travaux sur l'époxy. Le schéma du montage est présenté sur la figure III.20.

La tension appliquée est une tension alternative  $50 \text{ Hz}$  générée par un générateur basse fréquence. Cette tension est amplifiée par un amplificateur audio. Les deux voies de sortie de l'amplificateur sont utilisées pour alimenter chacune une moitié du dispositif.

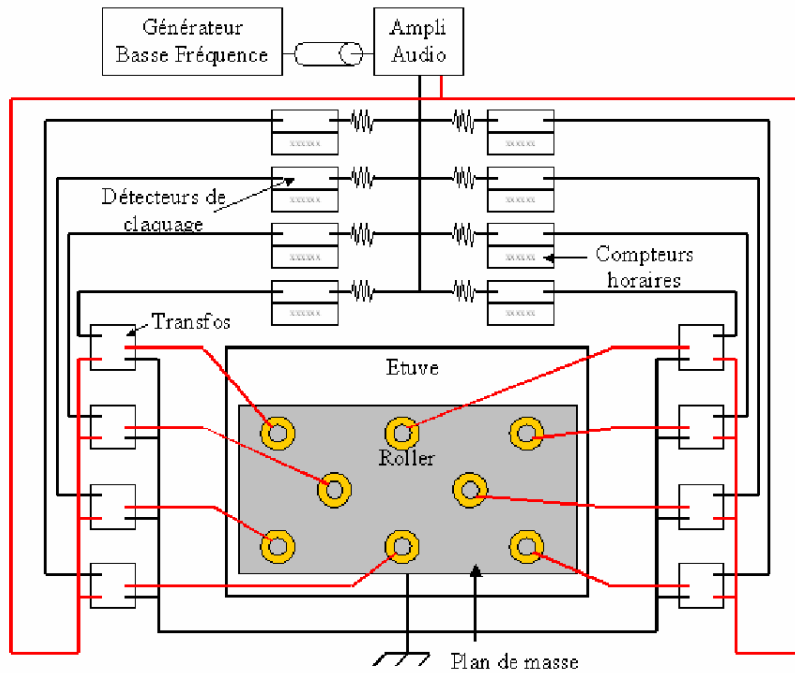


Figure III. 20. Schéma du dispositif de vieillissement des enrobages [Guillermin04]

Le point haut des sorties de l'amplificateur est relié directement aux transformateurs. Le point bas est relié à 8 résistances (4 par sortie). Les détecteurs de claquages, reliés eux-mêmes aux compteurs horaires, sont connectés en série entre les résistances et les points bas des circuits primaires des transformateurs.

Côté haute tension, l'alimentation des cellules est réalisée par des câbles silicones permettant de supporter des contraintes thermiques jusqu'à 200°C. Chaque câble est séparé des autres d'une distance d'environ 2 cm, ceci pour éviter les décharges dans l'air entre les câbles en cas de claquage. Les masses de chaque transformateur sont reliées au plan supportant les échantillons.

Le dispositif est installé dans une enceinte thermique pour permettre des vieillissements combinés thermique – électrique.

### III.2.4.2. Caractéristiques

Ce dispositif de vieillissement électrothermique permet d'appliquer des champs alternatifs de 20 kV<sub>eff</sub>/mm. En pratique, la saturation de l'amplificateur et la désadaptation de l'impédance du système en cas de claquage d'un échantillon limitent l'utilisation à 16 kV<sub>eff</sub>/mm.

La température de vieillissement choisie est de 80°C du fait des comportements particuliers du matériau à cette température, comme on le verra dans les chapitres IV-VI. La détection du claquage est obtenue par la mesure d'une surintensité dans le circuit primaire. L'alimentation du transformateur correspondant est coupée lorsque le courant est supérieur à 1,2 A. La résistance à l'entrée des détecteurs a deux rôles : l'adaptation de l'impédance du circuit et l'ajustement de la sensibilité des détecteurs. L'alimentation des détecteurs de claquage est fournie par une alimentation 12 V non représentée sur le schéma de principe.

Remarque : parallèlement au vieillissement électrothermique réalisé sur ce dispositif, des échantillons ont été placés en vieillissement thermique seul dans une étuve à 80°C.

### III.3. Conclusion - Synthèse

Dans ce chapitre, nous avons présenté :

- les élastomères silicones étudiés : deux élastomères de la famille RTV et deux élastomères de la famille LSR provenant de 3 fournisseurs (Rhodia, Wacker, Dow-Corning).
- Les analyses physico-chimiques que nous avons menées sur ces élastomères : infrarouge (IR), microanalyse X (EDS), calorimétrie différentielle (DSC), thermogravimétrie (TGA).
- La mise en forme des élastomères : deux géométries, plaques et enrobages, d'épaisseur variant entre 0,5 mm et 1 mm.
- Les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail de thèse :
  - spectroscopie diélectrique basse et haute tension dans des gammes de fréquence comprises entre  $10^{-4}$  Hz et 1 MHz. Une comparaison de la précision des deux appareils et l'utilisation d'un logiciel permettant de simuler des lois de comportement de la réponse diélectrique ont complété cette présentation.
  - dispositif de mesure de charges d'espace de type 'onde de pression' (LIPP). Nous nous sommes particulièrement intéressés aux considérations acoustiques à prendre en compte dans la propagation d'ondes de pression dans les élastomères silicones.
  - dispositif de mesure de courant –tension DC jusqu'à des valeurs de 50 fA.
- Le banc ayant servi à effectuer les vieillissements électro – thermiques.

## CHAPITRE IV.

### Réponse diélectrique dans les élastomères silicones de type RTV et LSR. Analyse de 93K à 433K (-173°C à 160°C)

Dans ce chapitre comprenant trois grandes parties correspondant à trois gammes de température de travail, nous analysons les propriétés diélectriques (permittivité  $\epsilon'$ , pertes  $\epsilon''$  et facteur de dissipation  $\tan \delta$ ) des deux RTV et des deux LSR disponibles pour cette étude. Les différences de comportement entre ces 4 familles de matériaux sont discutées principalement par rapport à la conductivité basse fréquence et à la relaxation interfaciale.

- Le chapitre IV.1 concerne l'étude de la réponse diélectrique des 4 élastomères silicones pour les températures comprises entre 93K et 243K (-173°C et -30°C). C'est certainement la plage de température où l'on trouve le plus de travaux publiés sur le PDMS car on y trouve la température de transition vitreuse ( $T_v \approx 153\text{K}$ ), une température de cristallisation ( $T_c \approx 183\text{K}$ ) et une ou plusieurs températures de fusion ( $T_{cf} \approx -40^\circ\text{C}$ ). Nous présentons nos résultats dans cette plage de température à la suite d'une synthèse bibliographique des mécanismes de relaxation à basse température sur des chaînes PDMS linéaires, cycliques, de différents poids moléculaires, comportant des charges de silice. Des comportements spécifiques non observés dans du PDMS sont mis en évidence. Les propriétés physiques identifiées dans cette gamme de température seront très utiles pour l'interprétation des résultats obtenus dans la suite de ce manuscrit.

Les études bibliographiques relatives aux propriétés diélectriques des élastomères silicones RTV et LSR pour des températures positives sont rares (pour ne pas dire inexistantes). Or ces températures correspondent aux plages d'utilisation courante des élastomères silicones. Les 2 derniers chapitres ont donc pour objectif premier de disposer d'informations détaillées sur ces données diélectriques dans ces gammes de température. Ces résultats constitueront également une étape initiale pour mener une étude sur la dérive des propriétés diélectriques lorsque ces matériaux seront soumis à des contraintes électro-thermiques que l'on présentera dans le chapitre VI. Plus précisément :

- le chapitre IV.2 concerne l'étude de la réponse diélectrique des 4 élastomères silicones à température ambiante (293K). Nous discutons en particulier le comportement des pertes suivant une loi de puissance fractionnelle. L'analyse de la conductivité et de la relaxation interfaciale obtenues pour chaque matériau est également discutée.
- le chapitre IV.3 concerne l'étude de la réponse diélectrique des 2 élastomères silicones RTV pour des températures allant de 39K à 433K (20°C à 160°C). Des énergies d'activation sont obtenues et discutées pour chaque matériau. Une étude mettant en évidence l'eau adsorbée et son incidence sur la relaxation interfaciale complète cette étude.

## IV.1. Dynamique de relaxation à basse température

### IV.1.1. Réponse diélectrique du PDMS : étude bibliographique

Dans ce paragraphe, nous donnons une synthèse bibliographique des quelques travaux menés sur la relaxation diélectrique du PDMS dans les basses températures. Comme on l'a montré dans le chapitre I, la dynamique moléculaire des chaînes PDMS, la température de transition vitreuse et la cristallinité vont dépendre du poids moléculaire mais aussi du type de chaînes PDMS. Cette dynamique aura inévitablement une incidence sur la réponse diélectrique du matériau. L'objectif de cette synthèse, non exhaustive, est de mieux comprendre les processus de relaxation mis en jeu dans les PDMS suivant la nature des chaînes (linéaires ou cycliques), leurs poids moléculaire, leur caractère amorphe ou cristallin et en présence de charge de renfort de silice. Plusieurs auteurs ont utilisé la spectroscopie diélectrique pour étudier la dynamique moléculaire du PDMS d'un point de vue physico-chimique. Nous en présentons un condensé ci-après.

#### IV.1.1.1. Réponse diélectrique du PDMS pur : comportement amorphe et semi – cristallin, influence du poids moléculaire

Une des premières analyses en spectroscopie diélectrique sur du PDMS a été effectuée par Adachi *et al* <sup>[Adachi79]</sup>. Le but de cette étude était d'analyser le comportement diélectrique du PDMS amorphe et semi – cristallin dans une gamme de température allant de 90K à 300K. La procédure permettant d'obtenir un PDMS amorphe ou semi – cristallin pour cette étude a été décrite dans le chapitre I. A partir de 90K, la relaxation diélectrique de ces deux échantillons (amorphe et cristallin) est mesurée en fonction de la température ou de la fréquence. Les pertes obtenues autour 154 K pour le PDMS amorphe et autour de 164 K pour le PDMS semi – cristallin sont présentées sur la figure IV.1.

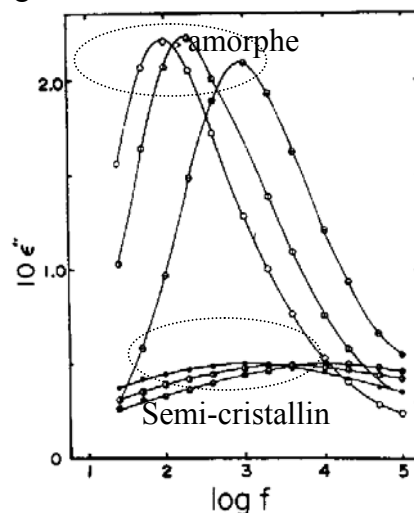


Figure IV.1. PDMS en état amorphe ( $T \approx 154\text{K}$ ) et en état semi- cristallin ( $T \approx 164\text{K}$ ) <sup>[Adachi79]</sup>

Les résultats ont montré que les pics de relaxation de l'échantillon semi-cristallin sont décalés vers des températures plus hautes par rapport aux mêmes pics de relaxation pour le PDMS amorphe. De plus, comparé au PDMS semi – cristallin, l'amplitude des pics pour le PDMS amorphe est supérieure d'environ un facteur 5 (0.22 pour le PDMS amorphe contre 0.05 pour le PDMS semi – cristallin) et l'allure du pic est moins large.



Une autre étude menée par Kirst *et al* [Kirst93] dans les mêmes gammes de température a permis d'identifier sur les pertes un processus de relaxation  $\alpha$  (Figure IV.2a) associé au PDMS amorphe autour de la transition vitreuse ( $T_v \approx 150$  K). Par ailleurs, les auteurs ont montré que l'équation empirique de Havriliak – Negami (H-N) permettait d'obtenir une bonne représentation des mécanismes de relaxation dans les PDMS (courbes en trait plein sur la figure.IV.2a).

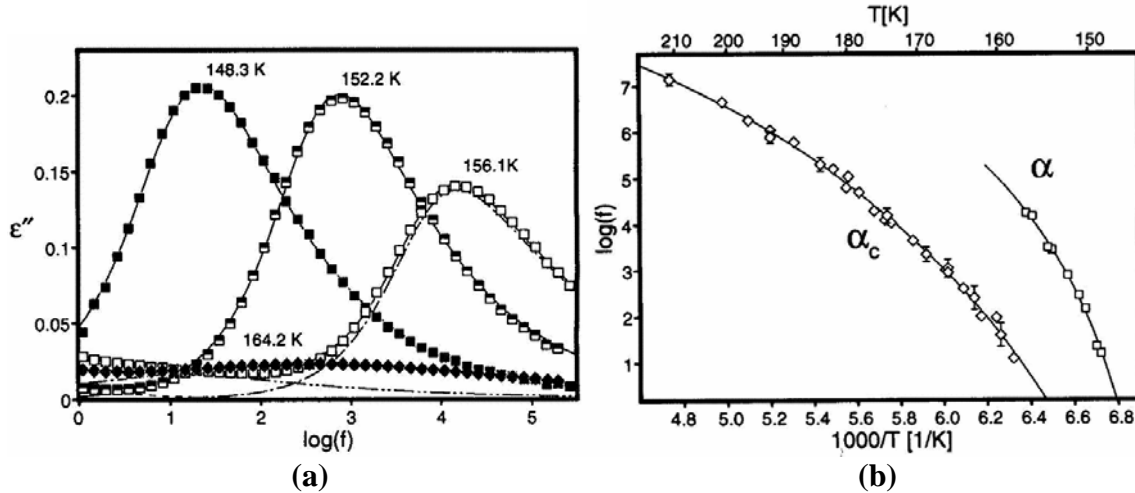


Figure IV. 2. Réponses diélectriques d'un PDMS de poids moléculaire  $M_w=5300$  g.mol<sup>-1</sup> dans sa phase amorphe autour de la température de transition vitreuse [Kirst94]. Pertes (a) ; pic de relaxation en fonction de l'inverse de la température (b).

Lorsque la température augmente, on observe clairement une diminution du pic entre 152,2K et 156,1K qui s'accompagne d'une diminution de la force de relaxation  $\Delta\epsilon$  déterminée à partir de l'expression de HN. Cette diminution s'accompagne de l'apparition d'une nouvelle relaxation qui finit par remplacer la 1<sup>ère</sup> à partir de 158 K. La température de cristallisation  $T_{\text{cristallisation}}$  étant légèrement au dessus de la température de transition vitreuse, ce fort changement des pertes avec l'augmentation de la température a été attribué à la cristallisation du matériau et le pic de relaxation  $\alpha$  a fait place à une relaxation  $\alpha_c$  comme le montre clairement la figure IV.2b qui représente le pic de relaxation en fonction de  $1000/T$ . On constate qu'à 164 K (figure IV.2a), le PDMS devenu fortement semi – cristallin (estimé à 72% de cristallinité), présente un pic de très faible amplitude comme l'avait déjà observé Adachi (cf. figure IV.1). Les valeurs de  $\Delta\epsilon$  obtenues pour le PDMS amorphe et semi – cristallin sont de 0,6 et 0,2 respectivement. Les valeurs de  $\alpha_{HN}$  sont 0,86 pour le PDMS en état amorphe et 0,35 pour le PDMS devenu semi – cristallin. La faible valeur de  $\Delta\epsilon$  pour le PDMS semi – cristallin a été attribuée au fait que la relaxation des dipôles à l'intérieur des zones cristallines est fortement réduite et donc seules les chaînes dans les zones amorphes comprises entre les phases cristallines interviennent dans cette relaxation. La valeur de  $\alpha_{HN}$  en revanche n'est pas reliée au taux de cristallinité et tient plutôt compte de l'élargissement du pic donc du nombre de processus de relaxation qu'intègre le pic.

Une bonne illustration de l'effet de la cristallinité sur  $\Delta\epsilon$  et l'absence d'effet sur  $\alpha_{HN}$  est présentée sur la figure IV.3 [Kirst94]. Cette figure montre l'évolution des pertes en fonction de la fréquence sur un PDMS de poids moléculaire moyen  $M_w = 900$  g.mol<sup>-1</sup> pour des températures allant de 142 K à 161 K (figure IV.3a). Les traits pleins sur cette figure représentent les simulations d'Havriliak – Negami (H-N). Les paramètres d'H-N obtenus sont reportés dans la figure IV.3b.

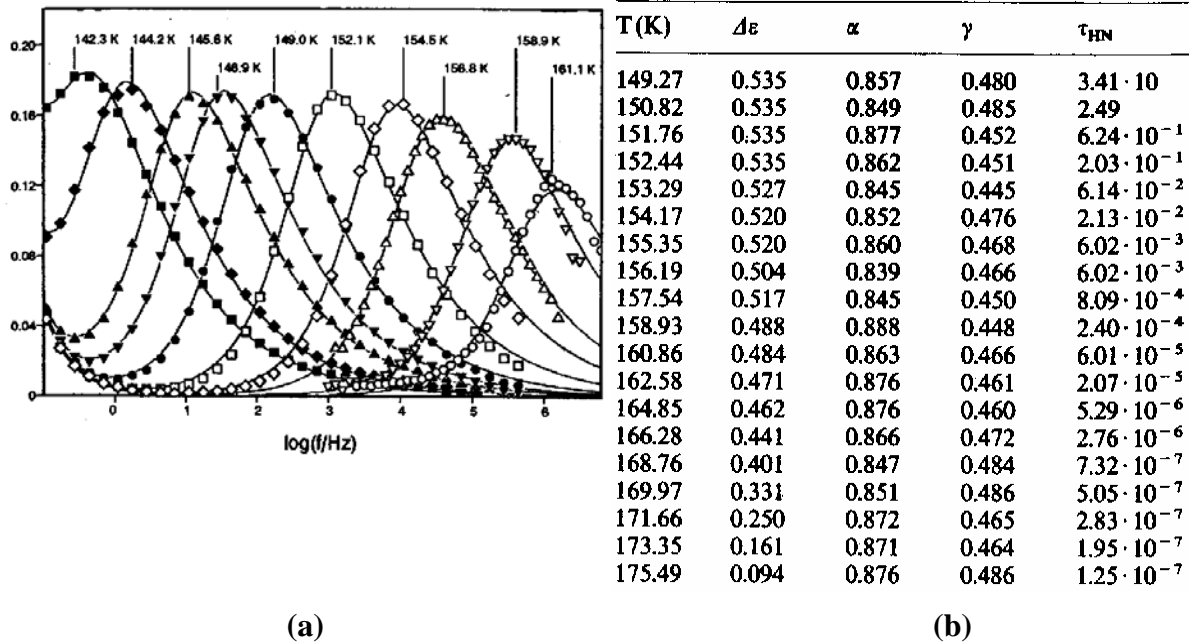


Figure IV. 3. Réponse diélectrique d'un PDMS linéaire de poids moléculaire  $900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  dans une gamme de température allant de 142 K à 161 K (a). Paramètres HN obtenus sur ce même matériau dans la plage de température 149K-175K (b) <sup>[Kirst94]</sup>

La diminution de  $\Delta\epsilon$  avec l'augmentation de la température traduit bien l'installation d'une cristallinité du matériau. En revanche, on voit bien que pour ce matériau  $\alpha_{HN}$  (et également  $\beta_{HN}$  noté  $\gamma$  par les auteurs) est invariable à la différence des résultats présentés sur la figure IV.2 ce qui confirme l'indépendance de  $\alpha_{HN}$  par rapport à la cristallinité du matériau.

On pourrait penser que la différence de poids moléculaire a un effet sur  $\alpha_{HN}$ . Il n'en ait rien comme l'ont montré Kirst *et al* dans cette même étude.

Par contre, comme on l'a vu dans le chapitre I, le poids moléculaire des chaînes PDMS linéaires et cycliques modifie la valeur de la transition vitreuse  $T_v$  du PDMS. Il ne sera donc pas surprenant d'observer un effet de la masse molaire des chaînes PDMS sur la réponse diélectrique du matériau.

Par exemple, Kirst *et al* <sup>[Kirst94]</sup> ont mené une étude détaillée de l'influence sur la réponse diélectrique de chaînes PDMS linéaires et cycliques ayant des poids moléculaires de  $300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  à  $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . En particulier, ces auteurs ont montré que  $\Delta\epsilon$  diminuait fortement avec la diminution du poids moléculaire (figure IV.4a). Pour les oligomères linéaires, les auteurs attribuent cette dépendance, entre autres, à l'augmentation de la fraction volumique avec la diminution de la longueur de chaîne.

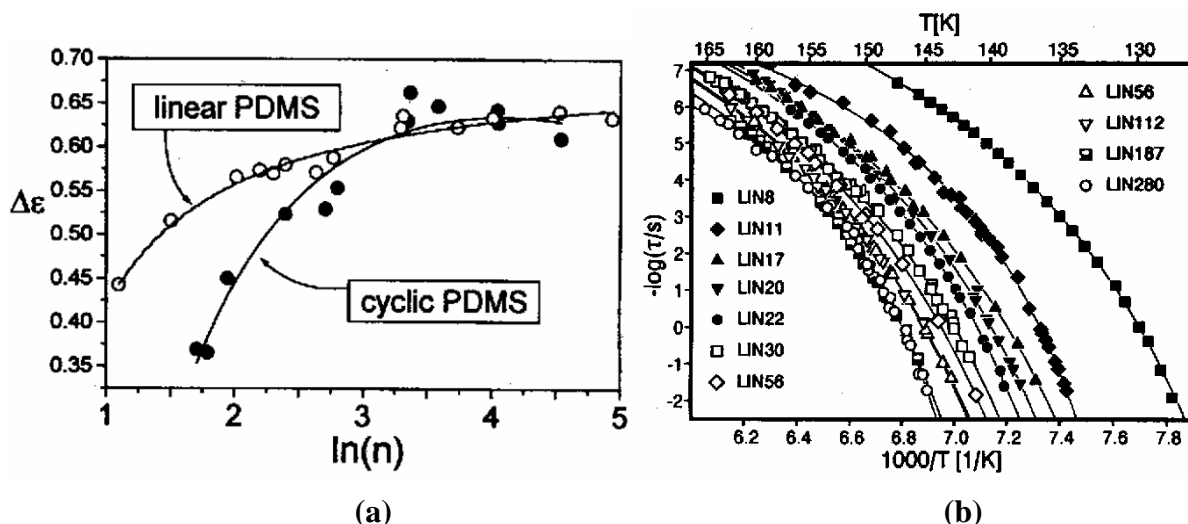


Figure IV. 4. Evolution de  $\Delta\epsilon$  en fonction du poids moléculaire de chaînes PDMS linéaires et cycliques (a). Temps de relaxation en fonction de  $1000/T$  pour des chaînes PDMS linéaires de différent poids moléculaire (LIN8=310g.mol<sup>-1</sup>, LIN11=420g.mol<sup>-1</sup>, LIN17 à LIN22= 640 à 830g.mol<sup>-1</sup>, LIN30 à LIN280=1120 à 10370 g.mol<sup>-1</sup>), les traits pleins correspondent à une simulation de type Williams-Landel-Ferry WLF (b) [Kirst94].

Le temps de relaxation en fonction de  $1000/T$  est représenté sur la figure IV.4b pour des chaînes PDMS linéaires comportant différents poids moléculaires. On observe que le taux de relaxation  $1/\tau$ HN à une température donnée augmente avec la diminution de la longueur de chaîne ou, dit autrement, les chaînes les plus courtes présentent une relaxation à un taux fixé pour des températures plus basses. On peut également remarquer que pour les chaînes les plus longues, le comportement est identique même aux fréquences les plus faibles.

#### IV.1.1.2. Réponse diélectrique d'un mélange de PDMS pur avec de la silice fumée

Après avoir présenté la réponse diélectrique du PDMS pur en fonction de sa nature (amorphe ou semi – cristalline) et du poids moléculaire des chaînes, nous nous intéressons maintenant au comportement diélectrique du matériau lorsque de la silice fumée est incorporée au PDMS. Cette étude a été menée par Kirst *et al*<sup>[Kirst94]</sup>. L'étude a porté sur un mélange PDMS/silice dans une proportion de 50% en volume (ce qui représente environ 70% de silice en poids). Les auteurs voulaient identifier d'éventuelles relaxations à l'interface PDMS – silice. Deux types de silice fumée de type 'Aerosil' ont été choisies du fait de leur état de surface différent : une silice Aerosil A380 contenant des groupements OH hydrophiles en surface qui sont des sites d'adsorption et une silice hydrophobe Aerosil R812 qui contient en surface des groupements hydrophobes trimethylsilyl. La surface spécifique de la particule (BET) est 380m<sup>2</sup>/g pour la silice hydrophile et 260m<sup>2</sup>/g pour la silice hydrophobe. Les chaînes PDMS utilisés sont linéaires de type (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (avec n=70 ou M<sub>w</sub> = 5300 g.mol<sup>-1</sup>).

Le PDMS et chacune des deux silices sont d'abord mesurés par spectroscopie diélectrique avant de les mélanger. La relaxation diélectrique des deux silices pures est présentée sur la figure IV. 5. Elles présentent un seul processus de relaxation aux basses températures (140K – 220K), On peut également remarquer que leur énergie d'activation est presque la même (0,45eV). Cependant, l'amplitude du pic de relaxation est environ 4 fois plus forte pour la silice hydrophile (0,045 contre 0,012 pour la silice hydrophobe). D'après Kirst, la relaxation des deux silices peut

s'expliquer par l'adsorption d'eau sur sa surface. En effet, une étude antérieure sur l'énergie d'activation de l'adsorption de l'eau à la surface de gels de silice a prédit une valeur de l'ordre de 0,33 – 0,43 eV [Lange65].

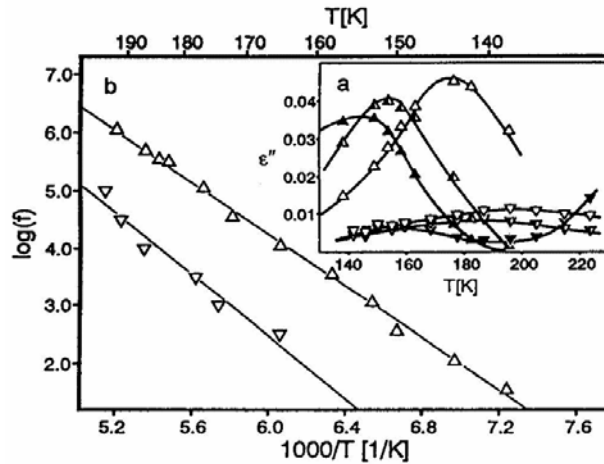


Figure IV. 5. a)insert : Facteur de perte des deux silices en fonction de la température. b) Energie d'activation pour les deux silices. Le symbole  $\Delta$  correspond à la silice hydrophile et le symbole  $\nabla$  à la silice hydrophobe [Kirst93]

Le mélange PDMS – silice hydrophile met en évidence plusieurs relaxations (figure IV.6) ayant une faible amplitude ( $\approx 0,03$ ) et une contribution de la conductivité même aux plus basses températures.

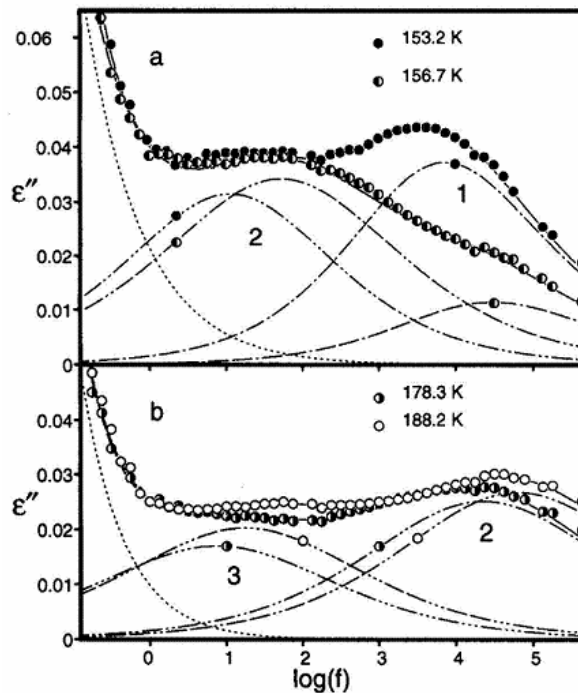


Figure IV. 6. Facteur de perte en fonction de la fréquence pour le mélange PDMS –silice hydrophile autour de 155 K (a) et autour de 183 K(b) [Kirst 1993]

La figure IV.7 reporte le pic de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour les deux types de mélange. Trois processus de relaxation sont identifiés pour le mélange PDMS – silice hydrophile et quatre processus pour le mélange PDMS – silice hydrophobe. Les deux premiers processus de relaxation sont de type WFT et les 2 derniers ont un comportement de type Arrhénius.

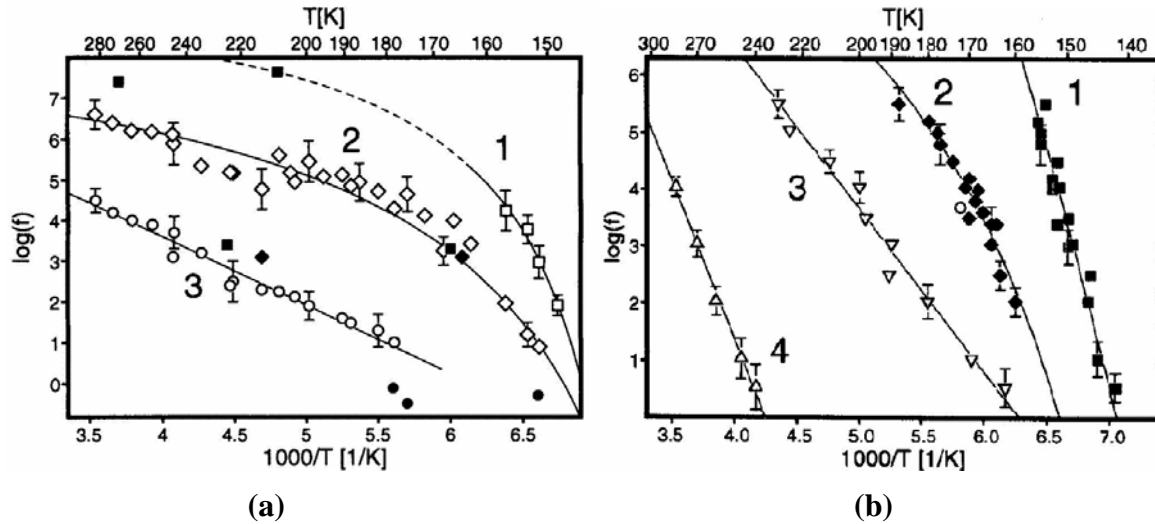


Figure IV.7. Courbes d'activation pour le mélange PDMS-silice hydrophile (a) et pour le mélange PDMS-silice hydrophobe <sup>[Kirst 1993]</sup>

Pour les deux mélanges, la première relaxation, voisine de la relaxation  $\alpha$  du PDMS pur, est attribuée aux fluctuations des chaînes pour lesquelles les effets d'adsorption entre le PDMS et la silice sont négligeables pour cette relaxation. Le fait que ce processus de relaxation diminue avec l'augmentation de la température écarte l'influence du mécanisme de relaxation des seules charges hydrophiles qui lui ne disparaît pas.

Les deuxième et troisième relaxations dans le mélange PDMS – silice hydrophile, qui n'ont pas d'équivalent dans le spectre de chaque silice ou du PDMS seul, ont par déduction été attribuées à des processus de relaxation dans la couche d'adsorption (i.e. dans le voisinage des charges de silice) dont l'épaisseur a été estimée entre 1 et 2,5 nm.

La deuxième relaxation dans le mélange PDMS – silice hydrophobe a été attribuée à des processus de relaxation dans la couche d'adsorption. L'origine des troisième et quatrième relaxations n'a pas été clairement identifiée. Outre des possibles processus de relaxation à l'interface PDMS – silice, les auteurs n'excluent pas que de l'eau fortement adsorbée à la surface des groupements OH et la réorientation des groupements trimethylsilyl en surface puissent tous deux contribuer à ces relaxations.

#### IV.1.1.3. Récapitulatif

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence un comportement singulier du PDMS en réponse diélectrique :

- Suivant son état amorphe ou cristallin,
- Suivant sa nature (linéaire ou cyclique) et son poids moléculaire,
- Suivant la nature des charges de silice rajoutées.

La suite de ce chapitre présente nos travaux sur deux élastomères silicones RTV et deux élastomères silicones LSR dans les basses températures (100 K – 250 K) pour une plage de fréquence comprise entre 0,1 Hz et 1 MHz.

### IV.1.2. Réponse diélectrique à basse température des 2 RTV et des 2 LSR

L'étude est menée sur les 4 familles d'élastomères silicones à notre disposition : les 2 RTV (4100 de Rhodia et P600 de Wacker) et les 2 LSR (1540 de Dow Corning et 8228 de Rhodia). Cependant, des similitudes importantes de comportement pour les 2 familles de RTV (cf. ci-après) nous ont incitées à ne choisir qu'une de ces 2 familles (en l'occurrence le RTV 4100) pour l'étude approfondie de ces propriétés.

#### IV.1.2.1. Similitude de comportement entre les 2 familles de RTV à basse température

La figure IV.8 montre la permittivité (normalisée à 1) et le facteur de dissipation  $\tan \delta$  à 213K (-60°C) pour les 2 silicones RTV (4100 et P600). On identifie clairement un processus de relaxation autour de 10kHz pour les deux élastomères. Le pic de relaxation est un peu plus large pour le RTV 4100 (distribution plus grande des processus de relaxation mis en jeu).

En ce qui concerne le comportement en fréquence de la permittivité, les deux matériaux ont la même réponse avec une sensibilité très légère d'augmentation pour le RTV 4100 avec l'abaissement de la fréquence.

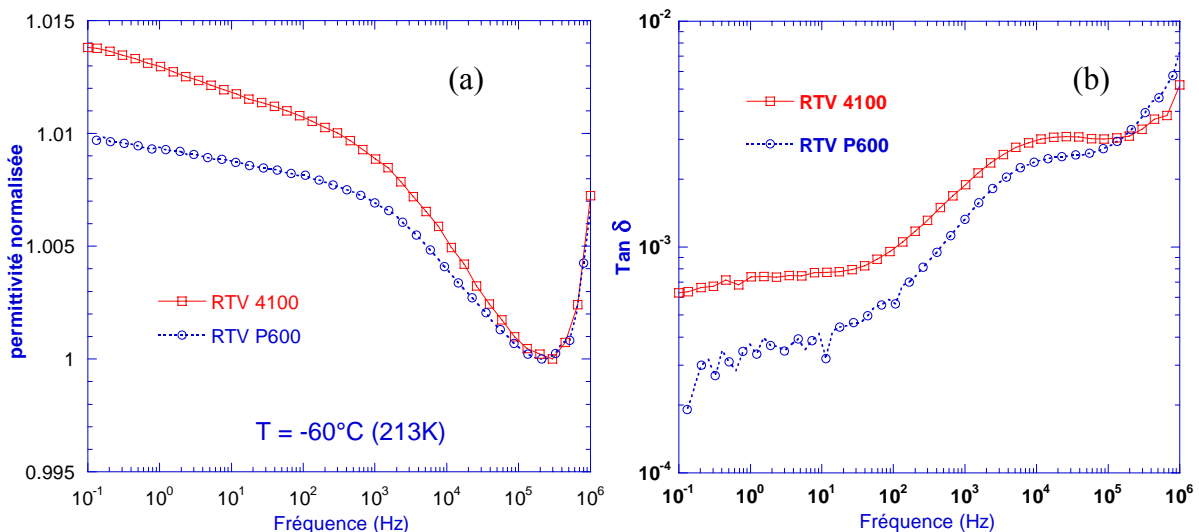


Figure IV. 8. Permittivité et facteur de dissipation pour les deux RTV. T= 213 K (-60°C)

Ces similitudes de comportement ont été vérifiées pour d'autres températures. Comme on l'a précisé plus haut, la différence de comportement entre ces deux RTV n'est pas suffisamment significative pour justifier une étude complète des propriétés diélectriques sur chacune de ces familles. On s'est donc limité à l'étude du RTV 4100. Ce choix a été conditionné par une disponibilité plus grande d'échantillons pour cette famille.

#### IV.1.2.2. Réponse diélectrique basse température du RTV

Sur la figure IV.9, nous avons reporté le facteur de pertes  $\varepsilon''$  mesuré sur le RTV 4100 pour des températures allant de 98K à 233K. Pour une meilleure lisibilité, la figure IV.9a montre les résultats sur la plage de température 98K – 143K et la figure IV.9b sur la plage 143 – 233K. Sur ces courbes, on a également reporté en trait plein les courbes simulées pour chaque température à partir d'un modèle d'Havriliak – Negami (H-N).

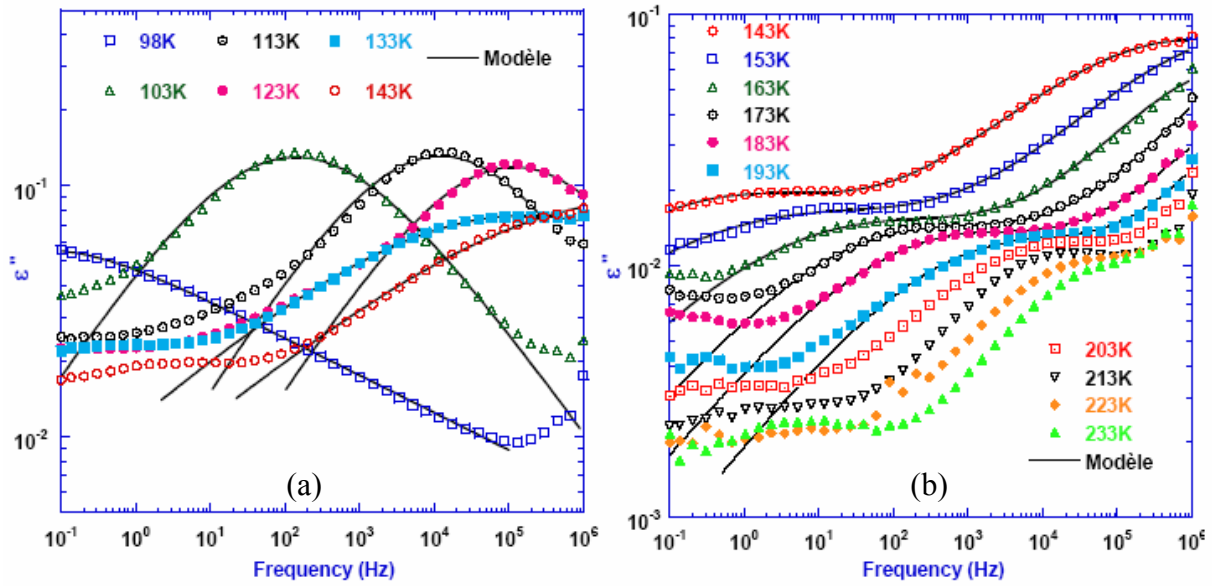


Figure IV. 9. Facteur de pertes aux différentes températures :  
 a) mesures de 98K à 143K. b) mesures de 143K à 233K.

Sur la plage de température 98K – 133K, un seul couple de paramètres ( $\alpha_{HN1}$ ,  $\beta_{HN1}$ ) du modèle d’H-N est nécessaire pour représenter parfaitement les points expérimentaux. A partir de 140K, un second couple ( $\alpha_{HN2}$ ,  $\beta_{HN2}$ ) est nécessaire et permet de conclure qu’un deuxième processus de relaxation, présent dans des fréquences plus basses, apparaît et s’ajoute au premier processus de relaxation.

Le tableau IV.1 récapitule les paramètres d’H-N obtenus pour ces 2 processus de relaxation :

T (°K)	$\Delta\epsilon_1$	$\tau_1$ (s)	$\alpha_{HN1}$	$\beta_{HN1}$	$\Delta\epsilon_2$	$\tau_2$ (s)	$\alpha_{HN2}$	$\beta_{HN2}$
98	0,435	19,47	0,569	0,261				
103	0,73	0,0014	0,447	0,918				
113	0,675	$1,2 \times 10^{-5}$	0,472	1,00				
123	0,630	$1,3 \times 10^{-6}$	0,459	1,00				
133	0,729	$9,6 \times 10^{-7}$	0,261	1,00				
143	0,61900	$1,79 \times 10^{-7}$	0,321	0,944	0,122	0,313	0,327	1,00
153	0,63950	$2,82 \times 10^{-8}$	0,346	0,808	0,126	0,0398	0,274	1,00
163	0,3243	$5,1 \times 10^{-8}$	0,338	1,00	0,083	0,082	0,253	1,00
173	0,2959	$2,0 \times 10^{-8}$	0,349	0,773	0,061	0,009	0,287	1,00
183	0,18480	$8,7 \times 10^{-9}$	0,430	1,00	0,061	0,00348	0,335	0,622

Tableau IV. 1. Paramètres d’Havriiliak-Negami pour la relaxation du RTV 4100 aux basses températures

Sur la figure IV.10, nous avons reporté le pic de relaxation en fonction de l’inverse de la température pour ces deux relaxations. Ces deux processus obéissent à une loi de type Vogel – Fulcher – Tamman (VFT) décrite dans le chapitre II :

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E_a}{k_B(T-T_{VFT})}}$$

La température  $T_{VFT}$  déterminée à partir de cette représentation est estimée à 78 K et 143K pour les relaxations 1 et 2 respectivement. Cependant, cette température n'est pas la température vitreuse  $T_v$  du

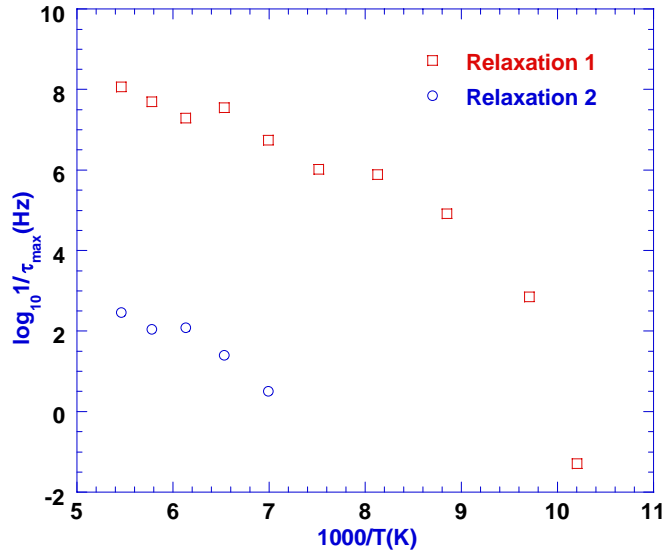


Figure IV. 10. Pic de relaxation en fonction de  $1000/T$  pour les deux processus de relaxation identifiés sur la figure IV.9

Nous discutons ci après l'origine de ces deux processus de relaxation. D'autres mécanismes de relaxation moins clairement identifiés mais cependant bien présents dans la réponse de  $\epsilon''$  seront également discutés.

#### IV.1.2.2.1. Origine de la première relaxation

Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'origine de cette relaxation.

##### o Première hypothèse :

L'amplitude de cette relaxation est du même ordre de grandeur que celle observée dans du PDMS en phase amorphe [Adachi79, Kirst94, Hartmann01, Goodwin94]. Ces auteurs ont attribué cette relaxation à un processus  $\alpha$  associé au mouvement des chaînes principales PDMS. Cependant, à la différence des travaux de ces auteurs, la température à laquelle apparaît cette relaxation dans notre cas est de l'ordre de  $T_v - 30K \approx 120K$ . On pourrait émettre l'hypothèse que  $T_v$  dans nos matériaux est décalée de 30K vers des températures plus faibles mais les mesures de DSC que nous avons menées ont confirmé une  $T_v$  de l'ordre de 150K (cf. figure III.5). En conclusion, le décalage entre la température où est identifiée cette relaxation 1 et la température de transition vitreuse nous amène à écarter, *a priori*, un processus de relaxation  $\alpha$ .

##### o Deuxième hypothèse :

Comme on l'a vu dans la partie bibliographique (§ IV.1.1), des mouvements de chaîne à l'interface PDMS – Silice (couche d'adsorption) sont à l'origine de changements des propriétés diélectriques. Statistiquement, on peut donc penser qu'une quantité de charges de silice plus



importante dans la matrice PDMS va entraîner un pic de relaxation d'amplitude plus grande du fait de liaisons à l'interface plus nombreuses. Si on se réfère aux travaux de Kirst <sup>[Kirst93]</sup>, l'amplitude des processus de relaxation attribués aux couches d'adsorption PDMS/silice varie de 0,02 à 0,04 suivant la nature (hydrophobe ou hydrophile) de la silice pour un mélange PDMS/silice de 50% en volume (ce qui représente environ 70% en poids).

Pour notre étude, l'élastomère silicone RTV 4100 comporte environ 30% de silice hydrophile en poids. Si des mouvements de chaîne à l'interface PDMS/silice étaient à l'origine de la relaxation 1, l'amplitude de cette relaxation devrait donc être inférieure à 0,02. Ce qui n'est pas le cas, bien au contraire (on a une valeur de l'ordre de 0,15). Cette hypothèse doit donc être écartée.

o *Notre interprétation*

Pour résumer, les 2 hypothèses ci-dessus qui paraissent les plus plausibles ne peuvent être considérées et une autre interprétation doit être trouvée.

Les travaux bibliographiques menés sur du PDMS pur ou incorporant des charges de silice ne montrent pas cette relaxation. Dans tous ces travaux, il n'y a pas de réticulation du PDMS. Nos élastomères silicones ne sont rien d'autre, au 1<sup>er</sup> ordre, que des PDMS réticulés (et comportant des charges de renfort de silice). La réticulation du matériau pourrait donc être à l'origine de l'existence de cette relaxation. Des études menées par de Shim *et al* <sup>[Shim03]</sup> ont montré des mobilités moléculaires atypiques pour des PDMS 'dévulcanisés' et ensuite re-vulcanisés' qui confirment une influence de la réticulation sur la mobilité moléculaire et donc une incidence sur la relaxation diélectrique.

Cette relaxation pourrait également avoir pour origine le mouvement de chaînes de très faible poids moléculaire. Il a été clairement démontré que des oligomères de très faible poids moléculaire étaient présents dans les élastomères silicones <sup>[Hillborg99]</sup>. Ces oligomères sont d'ailleurs relativement mobiles et sont à l'origine du retour d'hydrophobicité en surface après une modification de la surface suite à une agression extérieure <sup>[Fritz95, Hackam99, Hillborg99, 00, 01]</sup>. On a vu dans l'étude bibliographique que la relaxation des chaînes PDMS linéaires et cycliques suivait une loi de type VFT et se décalait vers des températures plus basses d'autant plus vite que l'on tendait vers des chaînes de très faibles poids moléculaires (cf. figure IV.4).

o Explication sur la diminution de l'amplitude du pic (relaxation 1) lorsque  $T > 130\text{K}$

Sur la figure IV.9a, on peut noter que l'amplitude du pic de relaxation 1 commence à diminuer légèrement lorsque la température passe de 113 K à 123 K. Cette diminution est beaucoup plus accentuée lorsque la température passe à 133 K. Ce pic devient également plus large. Kirst *et al* <sup>[Kirst94]</sup> ont montré que la diminution et l'élargissement du pic sont typiques d'une cristallisation du matériau (cf. figure IV.3). Des chaînes commencent à s'orienter (d'où la diminution du pic). Quand aux chaînes encore en mouvement, elles sont plus fortement contraintes entre les zones cristallines ce qui explique un élargissement du pic. Ce sont très certainement ces mécanismes de cristallisation qui commencent à se produire dans notre matériau à partir de 130 K. Dans le tableau IV.1, on constate que  $\Delta\epsilon_i$  diminue fortement à partir de 153 K. Cette valeur est proche de  $T=158\text{K}$  où Kirst voit cette même réponse sur  $\Delta\epsilon$  et qu'il attribue au passage d'une transition  $\alpha \rightarrow \alpha c$  et qui correspond aux fluctuations des chaînes dans les zones

amorphes qui restent dans le matériau qui a maintenant un comportement plus fortement semi – cristallin à partir de cette température.

#### IV.1.2.2.2. Deuxième relaxation

En reprenant là encore les travaux de Kirst *et al* <sup>[Kirst93]</sup>, les auteurs ont montré que de nombreux mécanismes de relaxation étaient présents dans des mélanges PDMS/silice et en particulier des processus de relaxation dans les couches d'adsorption (cf. figure IV.6 et IV.7). Pour ces processus de relaxation, ils obtiennent une valeur de  $\beta_{HN} = 1$  et une amplitude du pic comprise entre 0,02 et 0,03. Ces valeurs correspondent bien à celles que nous obtenons pour cette 2<sup>ème</sup> relaxation. Pour Kirst, la valeur de  $\alpha_{HN}$  est également stable (0,3 – 0,45). Nous obtenons également une valeur qui fluctue peu mais qui est un peu plus petite (0,25 – 0,33). Les valeurs de  $\Delta\varepsilon$  dans notre cas sont plus proches de la relaxation 3 observée par Kirst. Par ailleurs, cette deuxième relaxation obéit bien à une loi de type VFT comme l'observe également Kirst. La correspondance entre nos valeurs et celles de Kirst nous fait donc pencher pour un (des) processus de relaxation(s) dans les couches d'adsorption PDMS/silice. Cependant, cette relaxation se trouve également dans le voisinage de la transition vitreuse du PDMS pur et un mécanisme de relaxation de type  $\alpha$  est certainement présent dans cette gamme de température. Des oligomères peuvent également participer à cette relaxation. Une combinaison de tous ces processus de relaxation expliquerait donc la largeur importante des pics observés sur la figure IV.9b. Le fait que nous ne puissions pas identifier les pics aussi clairement que Kirst peut s'expliquer comme suit. Litvinov <sup>[Litvinov91]</sup> a montré que les processus de relaxation dans les mélanges PDMS - silice peuvent être clairement identifiés dans le cas où la cristallinité de l'échantillon est négligeable. Pour réaliser nos mesures, le dispositif expérimental ne permet pas de refroidir les échantillons à une vitesse supérieure à 30K/min. Adachi a montré que 50 K/min minimum est nécessaire pour maintenir un état amorphe d'un PDMS pur <sup>[Adachi79]</sup>. Nous avons effectivement constaté en DSC que notre matériau passait en état semi – cristallin avec le taux de refroidissement maximal que nous pouvions appliquer. La complexité de la structure de notre matériau rend donc difficile la différenciation de l'ensemble des processus de relaxation mis en jeu <sup>[Dollase02]</sup> et dont la résultante nous donne la réponse dans la relaxation 2.

#### IV.1.2.2.3. Remarque sur la diminution du seuil de perte observé à basse fréquence avec l'augmentation de la température (figure IV.9b)

On observe effectivement que les pertes minimales (*i.e.* mesurées dans les plus basses fréquences) diminuent considérablement avec l'augmentation de la température (à peu près d'un facteur 10 entre 143 K et 223K). Les explications physiques à l'origine du seuil de pertes ne sont pas clairement données dans la littérature. Ce seuil de pertes pourrait être considéré comme la réponse à un mouvement résiduel des chaînes polymères présentes dans le matériau. Avec l'augmentation de la température, on a vu qu'une cristallisation partielle du matériau se produisait à partir de 130 K. Les mesures de DSC ont par ailleurs montré un fort pic de cristallisation au voisinage de 180 K. Par conséquent, la diminution de ce seuil de pertes avec l'augmentation de la température pourrait être la conséquence d'une augmentation du taux de cristallisation qui limiterait alors le déplacement des chaînes dans les zones amorphes contraintes par les régions

crystallines. On peut d'ailleurs constater que les pertes sont beaucoup plus faibles pour un PDMS semi – cristallin que dans le cas d'un PDMS pur (cf. figure IV.1 et IV.2).

#### IV.1.2.2.4. Identification de 3 processus au moins de relaxation par une mesure de spectroscopie diélectrique iso – fréquence

L'ensemble des résultats discutés sur le RTV 4100 a permis de conclure à l'existence de plusieurs mécanismes de relaxation : mouvements d'oligomères et dans les couches d'adsorption PDMS – silice principalement, relaxation  $\alpha$ .

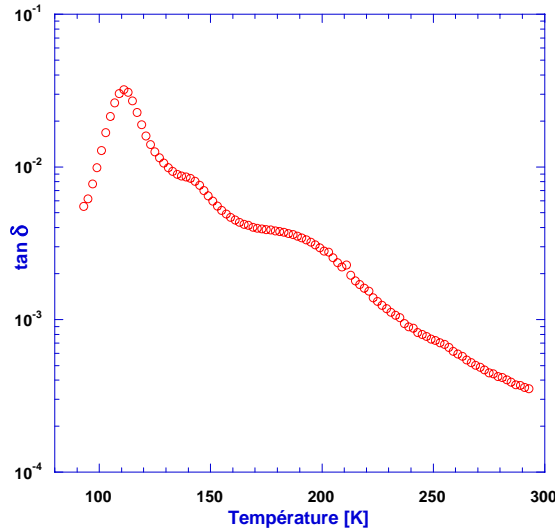


Figure IV.11. Mesure du facteur de dissipation en fonction de la température à fréquence fixe (1kHz).

A l'instar des mesures de courants thermo – stimulés, des mesures de spectroscopie diélectrique effectuées en fonction de la température pour différentes fréquences fixes devraient donc permettre d'identifier au moins l'influence des mouvements de 3 mécanismes dès lors qu'il existe une fréquence où ces différents mécanismes peuvent être suffisamment séparés dans le spectre en température. Nous avons réalisé ces mesures où une rampe de température positive (2 K/min) a été appliquée à l'échantillon après l'avoir refroidi de l'ambiante à l'azote à une vitesse de 30 K/min. Les mesures ont été reconduites pour différentes fréquences (10Hz, 100Hz, 1kHz, 10kHz).

Seule la mesure à 1kHz (que nous avons reportée sur la figure IV. 11) a permis de mettre en évidence 3 relaxations : la première à 110K que nous avons attribuée au mouvement de chaînes de faible poids moléculaire, une seconde à 150 K qui correspond à la relaxation  $\alpha$  et une troisième vers 200 K très certainement liée aux mouvements dans les couches d'adsorption PDMS – silice.

Ces résultats confirment donc bien l'existence d'au moins 3 processus de relaxation dans les élastomères RTV.

### IV.1.3. Elastomère silicone LSR 8228 de Rhodia

Sur la figure IV.12, nous avons reporté le facteur de pertes  $\epsilon''$  mesuré sur le LSR 8228 pour des températures allant de 103K à 243K. Pour une meilleure lisibilité, la figure IV.12a montre les résultats sur la plage de température 103K – 163K et la figure IV.12b sur la plage 163K – 243K.

Sur ces courbes, on a également reporté en trait plein les courbes simulées pour chaque température à partir d'un modèle d'Havriliak – Negami (H-N).

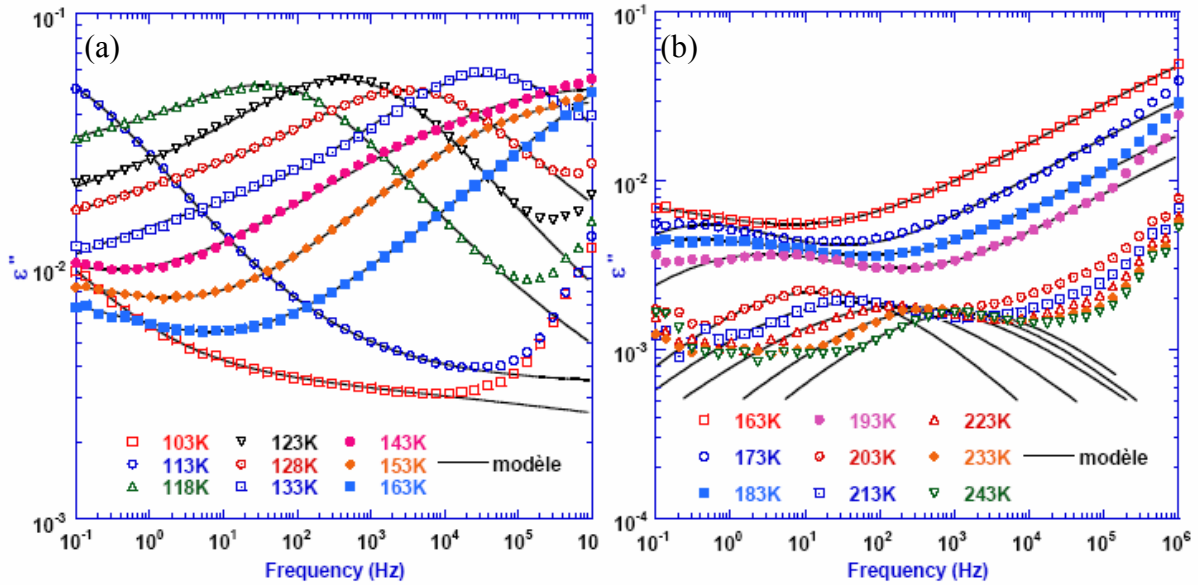


Figure IV. 12. Facteur de perte aux différentes températures pour le LSR 8228 :  
a) mesures de 103K à 163K. b) mesures de 163K à 243K.

Sur la plage de température 103K – 143K, deux couples de paramètres  $[(\alpha_{HN1}, \beta_{HN1}), (\alpha_{HN2}, \beta_{HN2})]$  du modèle d'H-N sont nécessaires pour représenter parfaitement les points expérimentaux. A partir de 153K, une autre relaxation  $(\alpha_{HN3}, \beta_{HN3})$  apparaît. La relaxation  $(\alpha_{HN2}, \beta_{HN2})$  est toujours présente dans cette gamme de température mais les paramètres de H-N ne sont pas déterminés car la résistance parasite fausse les valeurs ajustées. Les tableaux IV.2-3 récapitulent les paramètres d'H-N obtenus pour ces 3 processus de relaxation.

T (°K)	$\Delta\epsilon_1$	$\tau_1$ (s)	$\alpha_{HN1}$	$\beta_{HN1}$	$\Delta\epsilon_2$	$\tau_2$ (s)	$\alpha_{HN2}$	$\beta_{HN2}$
113	0,386	22,610	0,0241	0,93				
118	0,154	0,00307	0,519	1,00	0,220	8,0920	0,651	0,635
123	0,213	0,00032	0,479	1,00	0,292	7,7770	0,318	0,500
128	0,157	4,55e-05	0,493	1,00	0,227	1,8510	0,282	0,501
133	0,208	3,7e-06	0,481	1,00	0,325	0,22730	0,219	0,449
143	0,541	1,3e-07	0,237	0,947	0,324	0,017100	0,184	0,452
153					0,610	4e-06	0,354	0,233

Tableau IV.2. Paramètres de Havriliak – Negami obtenus pour deux premières relaxations de LSR 8228

Par conséquent, on peut dire que les réponses diélectriques observées de 103K à 143 K sont la combinaison de deux processus de relaxation, le troisième processus qui apparaît à partir de 153K s'accompagne de la disparition de la première relaxation, le 2<sup>ème</sup> processus étant encore visible dans les fréquences les plus hautes pour ces températures.

T (°K)	$\Delta\epsilon_3$	$\tau_3$ (s)	$\alpha_{HN3}$	$\beta_{HN3}$
163	0,0505	15,27	0,339	0,853
173	0,0240	0,723	0,498	0,800
183	0,0337	0,737	0,307	1,00
193	0,0199	0,135	0,421	0,826
203	0,0127	0,0113	0,424	1,00
213	0,0127	0,00312	0,374	1,00
223	0,0126	0,000761	0,354	1,00
233	0,011	0,000257	0,391	1,00
243	0,0098	0,000109	0,410	1,00

**Tableau IV.3. Paramètres de Havriliak – Negami obtenus pour la troisième relaxation du LSR 8228**

Pour discuter ces 3 processus de relaxation, nous allons faire un parallèle avec les résultats obtenus pour le RTV 4100. Dans ce dernier, on a également mis en évidence au moins 3 processus de relaxation que l'on a attribué :

- à des oligomères
- aux chaînes principales (relaxation  $\alpha$ )
- aux chaînes présentes dans les couches d'adsorption

Revenons au LSR8228.

#### IV.1.3.1. Pour la première relaxation

Par comparaison avec le RTV 4100, le LSR 8228 présente une amplitude du pic nettement plus faible (0,04 par rapport à 0,15) et une température d'apparition de cette relaxation décalée d'environ 10K vers une température plus haute. Nous suggérons que l'origine principale de cette relaxation est la même que celle proposée pour le RTV 4100.

Un décalage en température et une amplitude plus faible pour le LSR 8228 peuvent avoir 2 origines :

a/ un poids moléculaire plus important des chaînes participant à cette relaxation.

En effet, Clarson *et al* ont montré clairement le décalage de la transition vitreuse vers des températures plus élevées avec l'augmentation de la masse molaire de chaînes linéaires diméthylsiloxanes [Clarson85] (cf. figure I.5). Dans cette même étude, les auteurs ont également montré que tant que la masse molaire des chaînes linéaires diméthylsiloxanes restait inférieure à 1630g.mol<sup>-1</sup>, le PDMS conservait son caractère amorphe (pas d'identification de pic de cristallisation et de fusion du spectre DSC). Avec l'augmentation de la masse molaire, le pic exothermique associé à la cristallisation augmente et se décale légèrement vers des températures plus faibles. Pour des masses molaires comprises entre 2260 et 6330 g.mol<sup>-1</sup>, les cristallites qui se

forment présentent un pic de fusion plus faible que celles obtenues pour des masses molaires plus élevées. S'appuyant sur ces constats, l'augmentation du poids moléculaire évoqué plus haut pour expliquer le décalage en température du LSR 8228 par rapport au RTV4100 peut également s'appliquer pour expliquer la faible amplitude de cette relaxation : les chaînes pourraient plus facilement se cristalliser.

b/ Une cristallisation plus forte.

Ishida *et al* <sup>[Ishida62]</sup> et Adachi *et al* <sup>[Adachi79]</sup> ont montré qu'une cristallisation du matériau entraînait un décalage du pic de relaxation vers une fréquence plus basse et une diminution de  $\Delta\varepsilon$ . Par ailleurs, comme on l'a déjà indiqué, une cristallisation du matériau est à l'origine d'une forte diminution du pic de relaxation <sup>[Adachi79]</sup> (cf. figure IV.1). Ces 3 effets sont effectivement observés sur le LSR8228 par comparaison au RTV4100 et confirment une cristallisation plus forte.

**IV.1.3.2. Autres relaxations**

- o La deuxième relaxation, identifiée dans une gamme de température plus large (de 123K à 193K), présente une largeur de pic assez étendue qui laisse penser que ce pic est la résultante de plusieurs relaxations. Des oligomères et la relaxation  $\alpha$  participent à cette relaxation. Des relaxations à l'interface PDMS – silice sont également possibles.
- o La troisième relaxation, située dans la gamme de température la plus haute (163K à 243K), est clairement observée sur la réponse de  $\varepsilon''$  même si l'amplitude est de plus en plus faible avec l'augmentation de la température (de 0,006 à 0,002). Nous considérons que cette relaxation est la conséquence de mouvements de chaînes dans la couche d'adsorption PDMS – silice. Nous avançons les mêmes arguments que ceux énoncés pour le RTV4100 pour expliquer l'origine de cette relaxation.

**IV.1.3.3. Identification d'une cristallisation pour  $T > 186$  K**

Sur la figure IV.13, on a reporté l'évolution du facteur de dissipation  $\tan\delta$  du LSR8228 au cours du temps (pendant 20 minutes) à une fréquence de 1 KHz et pour  $T = 193$  K après avoir refroidi le matériau à 30K/min depuis l'ambiante jusqu'à 193 K. Cette température est légèrement supérieure à la température de cristallisation (que l'on a identifié en DSC :  $T_{\text{cristallisation}} = 186$  K, figure III.5). La même étude a été menée à 173 K qui correspond donc à une température inférieure à  $T_{\text{cristallisation}}$ .

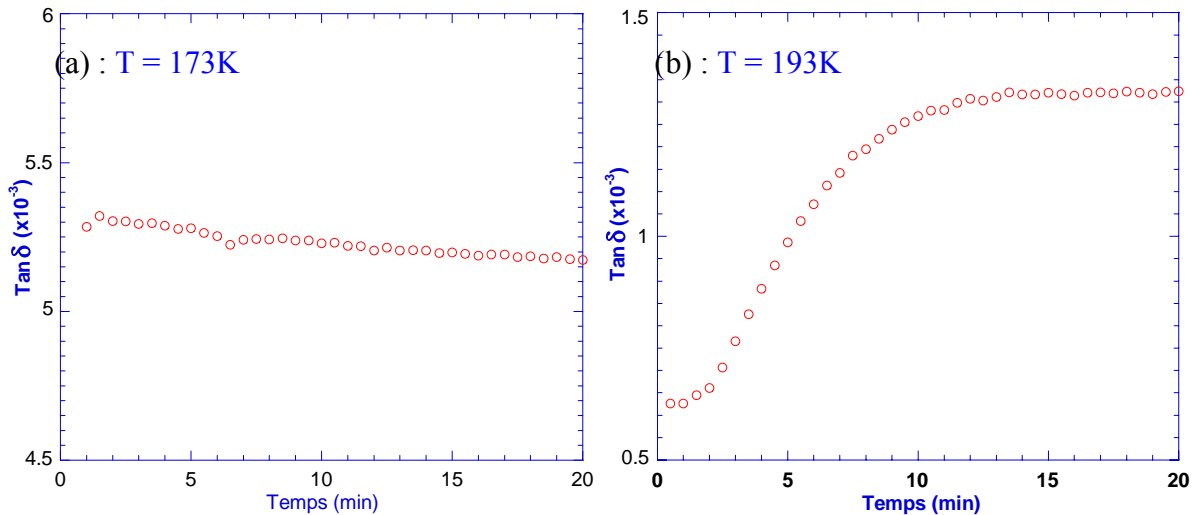


Figure IV. 13 : Evolution du facteur de dissipation à une fréquence fixe 1kHz : a) 173K b) 193K

Les résultats montrent clairement une variation de  $\tan\delta$  pendant les 12 premières minutes ( $5 \times 10^{-4}$  à  $1,2 \times 10^{-3}$ ) pour  $T > T_{\text{cristallisation}}$  alors que  $\tan\delta$  reste stable pour  $T < T_{\text{cristallisation}}$ . On peut donc conclure que la variation observée sur la figure IV.13 pour  $T > T_{\text{cristallisation}}$  est bien associée à une cristallisation du matériau. On peut également conclure que la spectroscopie diélectrique est un outil intéressant pour identifier de façon fiable la température de cristallisation d'un matériau.

#### IV.1.3.4. Comparaison du RTV 4100 et le LSR 8228 à partir d'une mesure de spectroscopie diélectrique iso – fréquence

Les résultats que l'on vient de discuter montrent des similitudes et des différences entre le RTV 4100 et le LSR 8228. Dans cette partie, nous essayons d'identifier ces comportements à partir d'une simple mesure iso – fréquence sur le RTV4100 et le LSR 8228. Les résultats sont reportés sur la figure IV.14, où on a superposé pour le RTV4100 et le LSR8228, le facteur de dissipation à 1kHz durant l'application d'une rampe de température positive (2 K/min) après avoir refroidi l'échantillon de l'ambiante jusqu'à l'azote à une vitesse de 30 K/min.

- Pour  $T < T_{\text{cristallisation}}$ , le LSR 8228 présente un pic important et large à 140 K. Ce pic, proche de la  $T_v = 150$  K du PDMS pur, est attribué aux oligomères et à la relaxation  $\alpha$ . Le fait que les oligomères soient de poids moléculaire plus faibles sur le RTV4100 permet d'identifier clairement le pic associé à ces chaînes à 110 K. La relaxation  $\alpha$  pour le RTV 4100 est également observée à 140K.
- Pour  $T_{\text{cristallisation}} < T < T_{\text{fusion}}$ , les pertes plus faibles pour le LSR8228 traduisent une cristallisation plus importante.
- Pour  $T > T_{\text{fusion}}$ , à partir de 230 K, les pertes pour les 2 matériaux se rejoignent et restent identiques à partir de cette valeur. Cette température correspond à la température de fusion  $T_{\text{fusion}}$ , les matériaux redeviennent donc amorphes pour les températures supérieures à cette valeur.

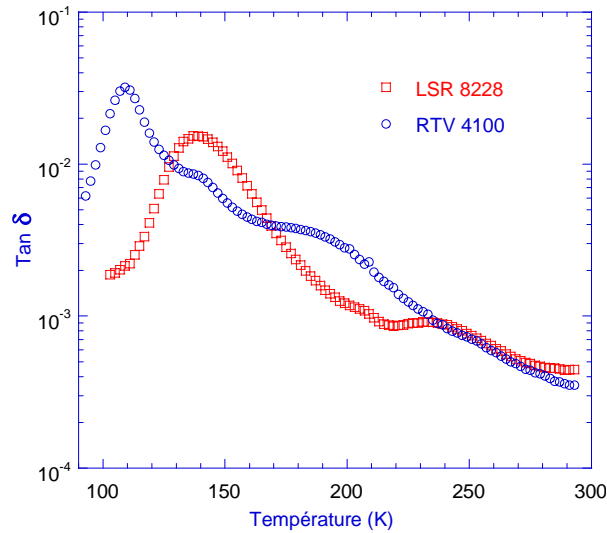


Figure IV. 14 : Mesure du facteur de dissipation en fonction de la température à fréquence fixe (1kHz) pour le RTV 4100 et le LSR 8228

#### IV.1.4. Elastomère silicone LSR 1540 de Dow Corning

Sur la figure IV.15, nous avons reporté le facteur de pertes  $\varepsilon''$  mesuré sur le LSR 1540 pour des températures allant de 113K à 243K. Pour une meilleure lisibilité, la figure IV.15a montre les résultats sur la plage de température 113K – 173K et la figure IV.15b sur la plage 173K – 243K. Sur ces courbes, on a également reporté en trait plein les courbes simulées pour chaque température à partir d'un modèle d'Havriliak – Negami (H-N).

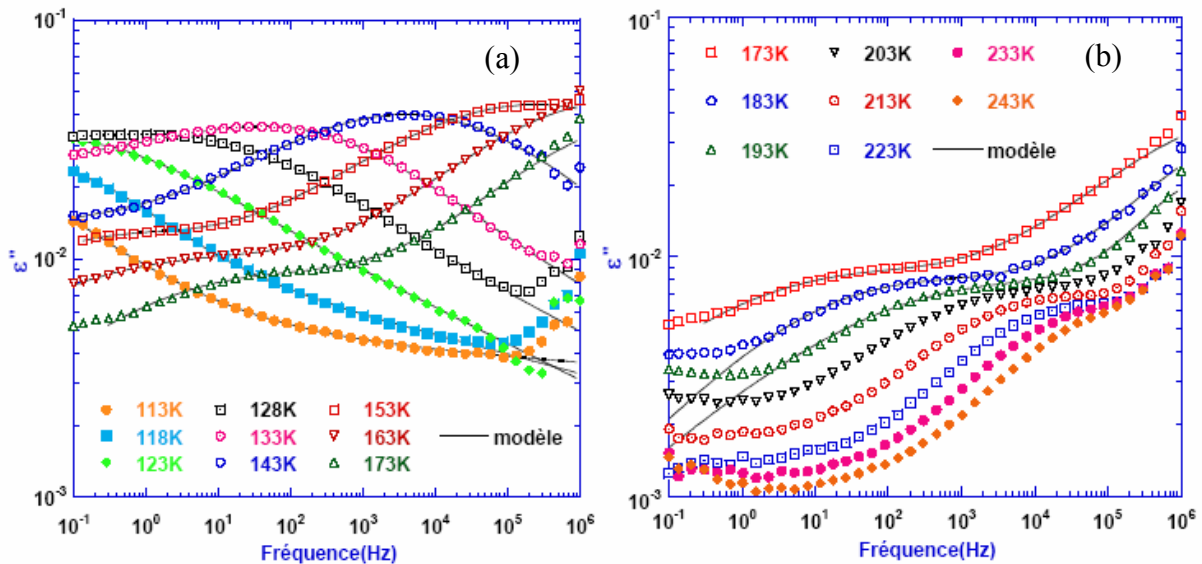


Figure IV. 15. Facteur de perte aux différentes températures pour le LSR 1540 :  
a) mesures de 113K à 173K. b) mesures de 173K à 243K.

On retrouve les trois relaxations identifiées dans le RTV4100 et le LSR8228.

Le comportement du LSR 1540 est très voisin du LSR 8228 comme le montre la figure IV.16. Sur cette figure on a superposé pour ces deux LSR, le facteur de dissipation à 1kHz durant l'application d'une rampe de température positive (2 K/min) après avoir refroidi l'échantillon de l'ambiante jusqu'à l'azote à une vitesse de 30 K/min.



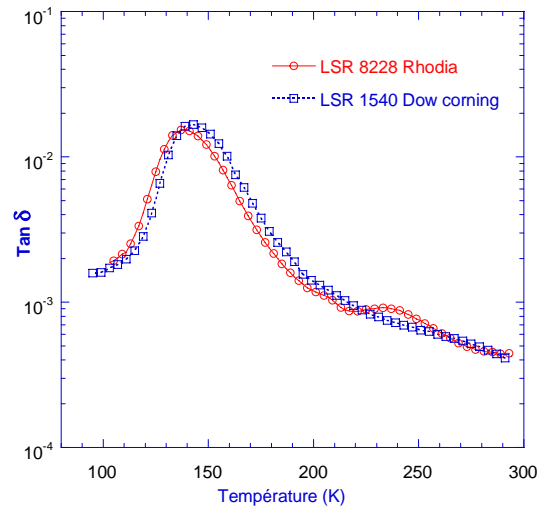


Figure IV. 16 : Mesure du facteur de dissipation en fonction de la température à fréquence fixe (1kHz) pour le LSR 8228 et le LSR 1540

### IV.1.5. Synthèse

L'étude de la réponse diélectrique de deux élastomères silicones RTV et deux élastomères silicones LSR dans les basses températures (100 K – 250 K) pour une plage de fréquence comprise entre 0,1 Hz et 1 MHz a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le comportement des 2 RTV est très similaire
- Le comportement des 2 LSR est très proche
- Le comportement entre les LSR et les RTV révèle des différences au niveau du poids moléculaire des chaînes qui interviennent dans la relaxation aux plus basses températures et au niveau de la cristallisation du matériau.

Nous présentons maintenant la réponse diélectrique à 20°C des 4 élastomères silicones qui, à cette température, sont amorphes.

## IV.2. Réponse diélectrique à température ambiante

### IV.2.1. Réponse de type 'loi de puissance fractionnelle' (FPR) - comportement fractal – polarisation interfaciale

#### IV.2.1.1. Analyse du point de vue de la réponse de loi de puissance fractionnelle (FPR)

Avant d'analyser en détail le comportement des 4 élastomères silicones, nous nous intéressons au comportement général observé à température ambiante en réponse diélectrique sur ces quatre matériaux en prenant l'exemple du RTV P600 (n'importe quelle autre famille aurait pu être choisie pour illustrer ce comportement).

Nous avons reporté sur la figure.IV.17 la réponse diélectrique du RTV P600 à température ambiante sur une plage de fréquence allant de 0,1 mHz à 1 MHz.

Concernant la permittivité réelle  $\epsilon'$ , on trouve une valeur pratiquement constante égale à 3,2 sur toute la gamme de fréquence.

Concernant l'évolution des pertes  $\epsilon''$ , elles peuvent être discutées suivant 4 zones :

- Dans la plage de fréquence de 100 Hz à 10kHz, la valeur de  $\epsilon''$  est constante et présente la valeur la plus faible mesurée ( $\approx 5 \times 10^{-4}$ ) sur l'ensemble de la gamme de fréquence d'étude,
- au-delà de 10kHz, les pertes augmentent d'un facteur 20 environ entre 10KHz et 1MHz,
- pour les fréquences inférieures à  $10^{-2}$  Hz, les pertes augmentent fortement avec la diminution de la fréquence. Dans ces basses fréquences, on peut distinguer 2 zones :
- De  $10^{-2}$  Hz à 100 Hz, l'évolution des pertes suit une loi en puissance,
- Pour les valeurs inférieures à  $10^{-2}$  Hz, l'évolution suit également une loi en puissance mais avec un facteur de puissance plus élevé et proche de 1.

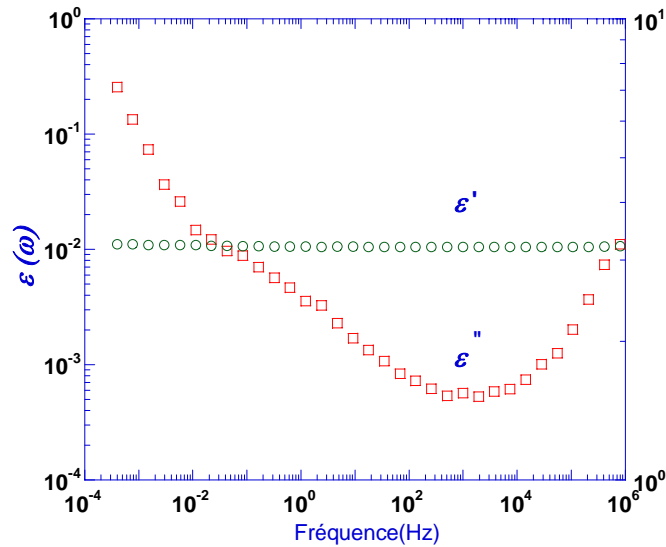


Figure IV. 17. Exemple sur le RTV P600 de la réponse diélectrique mesurée à température ambiante

Il est intéressant de constater que cette réponse diélectrique a un comportement similaire à une réponse de type puissance fractionnelle (FPR) décrite dans le chapitre II. On rappelle que la réponse de type FPR peut se représenter par un modèle de circuit fractal proposé par Dissado [Dissado88]. Nous donnons sur la figure IV.18 un nouvel exemple d'un comportement typique FPR [Haidar03, Fothergill05] s'appuyant sur ce modèle. Sur cette figure, les pertes ( $C''$  ou  $\epsilon''$ ) délimitées dans 3 zones de fréquence obéissent à une loi de puissance dans chacune de ces zones.

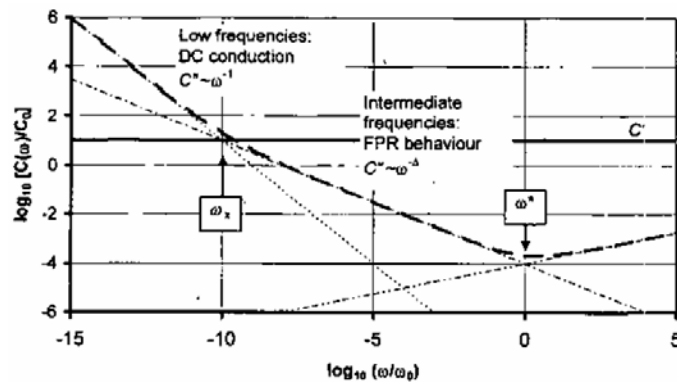


Figure IV.18. Diagramme schématique montrant un comportement typique de loi de puissance fractionnelle [Haidar03]

IV.2.1.1.1. Comparatif entre nos résultats et le comportement de type FRP

- Dans les fréquences les plus élevées ( $>10$  KHz sur la figure IV.17) : comme le montre la figure IV.18, dans les fréquences les plus hautes, le modèle fractal met clairement en évidence une remontée des pertes. Dans ces fréquences élevées, nous avons discuté dans le chapitre III cette remontée des valeurs de  $\varepsilon''$  qui, en fait, dans nos mesures, correspond à la résistance de contact parasite au niveau des électrodes. Nous avons montré que cette résistance de contact masquait la valeur réelle des pertes qui est bien inférieure. De la même façon, cette résistance parasite peut masquer l'effet du comportement fractal du matériau. Pour cette raison, nous ne discuterons pas, dans la suite des résultats, l'incidence du comportement fractal du matériau sur la réponse de  $\varepsilon''$  dans les fréquences les plus élevées.
- Dans les fréquences les plus basses ( $<10^{-2}$  Hz sur la figure IV.17) : comme le montre la figure IV.18, le comportement s'apparente à un processus de conduction basse fréquence quasi-proche d'un comportement continu. Il en est de même pour nos mesures.
- Dans la zone des fréquences intermédiaires ( $10^{-2}$  Hz à 100 Hz sur la figure IV.17) : le comportement que nous observons sur notre courbe suit également une loi en puissance. L'origine du comportement des pertes dans cette zone sera discutée ultérieurement.

Nous allons maintenant nous intéresser aux spécificités de chaque famille de matériau et regarder plus en détail la réponse diélectrique.

IV.2.1.1.2. Réponse diélectrique des deux élastomères RTV et des deux LSR

La figure IV.19 reporte, pour les deux RTV, la réponse diélectrique à température ambiante de 10-4 Hz à 1 MHz. Sur ces courbes, nous avons également reporté les lois de puissance en fréquence avec le facteur de puissance  $n$  associé.

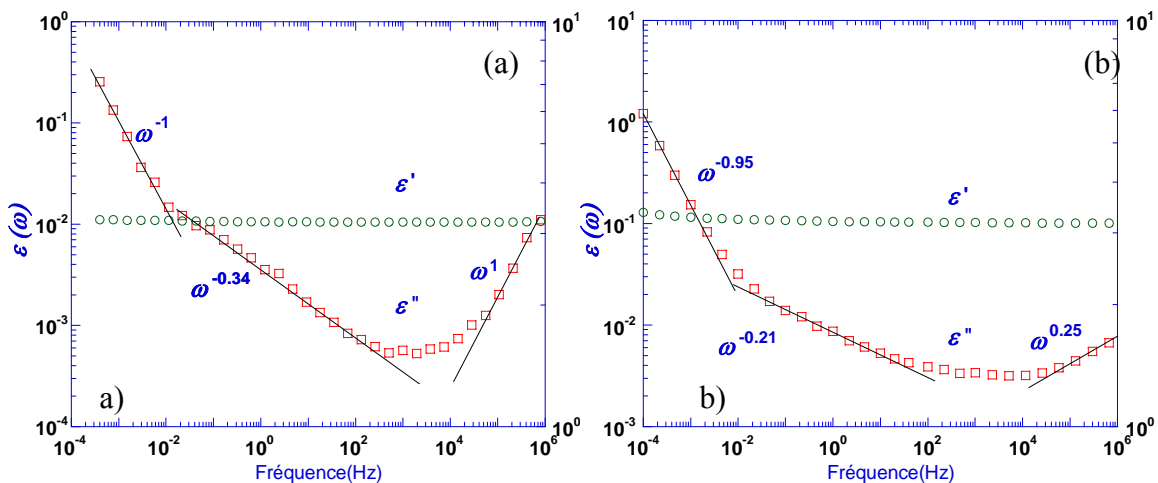


Figure IV. 19. Représentation de la réponse diélectrique des élastomères silicones RTV mesurée à température ambiante. Mise en évidence de comportements FRP. a) RTV P600, b) RTV 4100

Concernant la permittivité réelle  $\varepsilon'$  : on trouve une valeur pratiquement constante égale à 3,2 sur toute la gamme de fréquence pour les deux RTV.

Concernant les pertes  $\varepsilon''$ :

- Dans les fréquences les plus basses ( $<10^{-2}$ ) : une conduction DC (ou quasi-DC) est toujours mise en évidence ( $n=0,95 - 1$ ).
- Dans la zone des fréquences intermédiaires ( $10^2$  Hz à 100 Hz) : On retrouve bien une loi en puissance pour les deux RTV. On peut cependant remarquer que  $n$  est plus grand pour le RTV P600 (0,34 contre 0,21).
- De  $\approx 100$  Hz à 10 KHz : la valeur de  $\varepsilon''$  est constante et présente la valeur la plus faible mesurée sur l'ensemble de la gamme de fréquence d'étude pour les deux RTV. Les pertes sont environ 10 fois plus grandes pour le RTV 4100. L'explication de cette différence sera donnée ultérieurement (§ IV.3.3).

La figure IV.20 reporte, pour les deux LSR, la réponse diélectrique à température ambiante de 4 mHz à 1 MHz. Sur ces courbes, nous avons également reporté les lois de puissance en fréquence avec le facteur de puissance  $n$  associé.

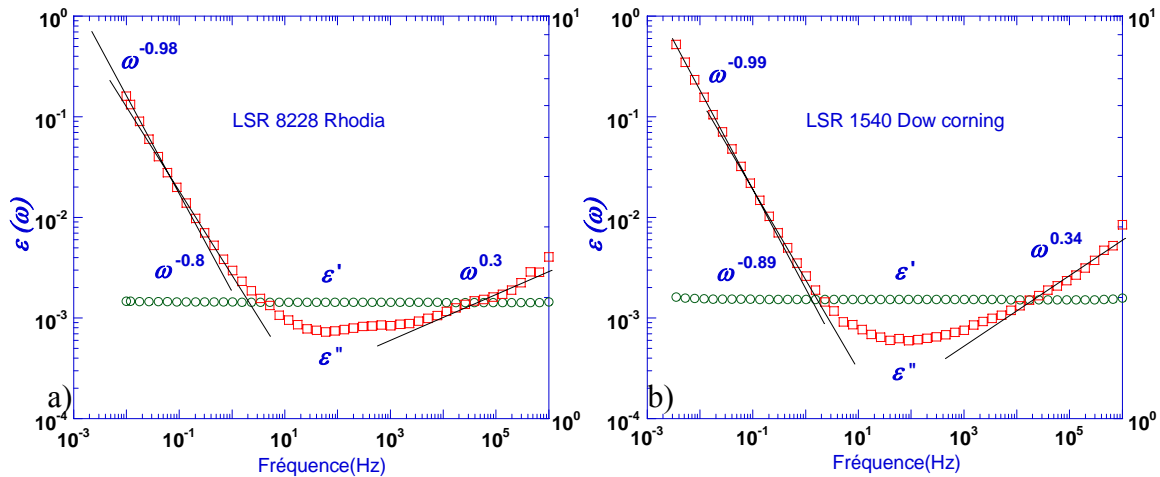


Figure IV. 20. Représentation de la réponse diélectrique de l'élastomère silicone LSR mesurée à température ambiante. Mise en évidence de comportements FPR. a) LSR 8228, b) LSR 1540

Concernant la permittivité réelle  $\varepsilon'$  : on trouve une valeur pratiquement constante sur toute la gamme de fréquence pour les deux LSR.

Concernant les pertes  $\varepsilon''$ :

La mise en évidence de 2 comportements en puissance dans les fréquences les plus basses pour les RTV est beaucoup moins marquée pour les deux LSR où on retrouve des facteurs de puissance  $n$  plus proches de 1. En dilatant l'échelle, nous pouvons cependant identifier les deux lois en puissance. Des valeurs de  $n$  égales à 0,8 et 0,89 autour de  $10^{-2}$  Hz sont relevées pour le LSR8228 et le LSR1540 respectivement. Pour les fréquences les plus basses ( $<10^{-2}$  Hz), on retrouve bien une conduction quasi-DC. Un comportement similaire a été observé par Haidar [Haidar03] dans une huile silicone : une loi en puissance avec  $n=0,84$  très proche d'une conduction DC.

En conclusion, on peut dire que des comportements en puissance fractionnelle sont observés sur toutes les familles de silicones étudiées. Les RTV d'une part et les LSR d'autre part présentent des comportements proches en ce qui concerne leur réponse en puissance. Un modèle fractal spécifique aux RTV et un autre modèle fractal spécifique aux LSR pourrait donc être

proposé. En reprenant le modèle complet de Dissado comportant des réseaux de résistances et capacités en parallèle <sup>[Dissado88]</sup> (cf. § II.1.4.2) et en regardant les facteurs de puissance obtenus pour les RTV ( $n$  moyen de l'ordre de 0,28) et les LSR ( $n$  moyen de l'ordre de 0,86), on peut considérer que la réponse des pertes obéit à un comportement plus capacitif pour les RTV (= comportement plus résistif pour les LSR). Une différence fondamentale entre les RTV et les LSR étudiés est leur taux de charge de silice estimé à 34% pour les RTV et 50% pour les LSR. On a vu dans le 1<sup>er</sup> chapitre que les charges percolent pour de telles valeurs pour former des réseaux s'apparentant à des structures fractales. L'influence de l'interface entre le PDMS et la silice ne fait donc aucun doute pour expliquer ces différences de comportement entre RTV et LSR. Dans ce cas, des processus de relaxation interfaciale existent nécessairement et devraient donc être identifiés dans la réponse diélectrique de ces élastomères. L'identification des mécanismes de relaxation mis en jeu dans les basses fréquences fait l'objet du prochain paragraphe. L'analyse sera faite sur les RTV qui, comme on l'a vu, présentent plus nettement deux lois en puissance bien distinctes dans les basses fréquences.

#### **IV.2.1.2. Mise en évidence d'une relaxation interfaciale basse fréquence**

Dans le chapitre II (§II.1.4), nous avons présenté plusieurs modèles représentant la réponse diélectrique des pertes dans des structures hétérogènes, et plus particulièrement les modèles de Maxwell – Wagner – Sillars (§ II.1.4.1) et de Tuncer (§ II.1.4.2). Ces modèles ont clairement démontré l'installation d'un processus de relaxation dans des fréquences bien inférieures à la polarisation dipolaire. En particulier, Tuncer a clairement identifié l'existence de cette relaxation lorsque les 2 constituants de la structure hétérogène étaient proches en valeur de permittivité et de conductivité (cf. figure II.17a). Dissado et Hill <sup>[Dissado88]</sup> ont montré que cette réponse basse fréquence pouvait également se modéliser par une structure fractale (cf. § II.1.4.2). Les élastomères que nous étudions sont des matériaux hétérogènes composés d'une matrice polymère et de silice fumée de permittivité proche. A ce titre, des processus de relaxation interfaciale vont exister dans le matériau. Nous avons également montré que dans les fréquences les plus basses, une conduction quasi-DC était présente. On peut donc penser que dans la gamme de fréquence où les pertes obéissent à une loi en puissance avec un  $n$  moyen de 0,28 pour les RTV et 0,86 pour les LSR (cf. paragraphe précédent), on a une combinaison d'un processus de relaxation interfaciale et d'une conduction DC.

Dans ce cas, le modèle d'Havriliak – Negami (H-N) auquel on rajoute le terme de conduction (cf chapitre II pour le détail de cette équation) doit permettre de séparer la contribution de ces deux comportements.

Revenons sur la réponse de  $\varepsilon''$  du RTV P600 que nous avons présentée sur la figure IV.17. Cette réponse, reportée sur la figure IV.21, montre également les résultats de simulation obtenus à partir de l'équation de HN étendue à l'ajout du terme de conductivité.

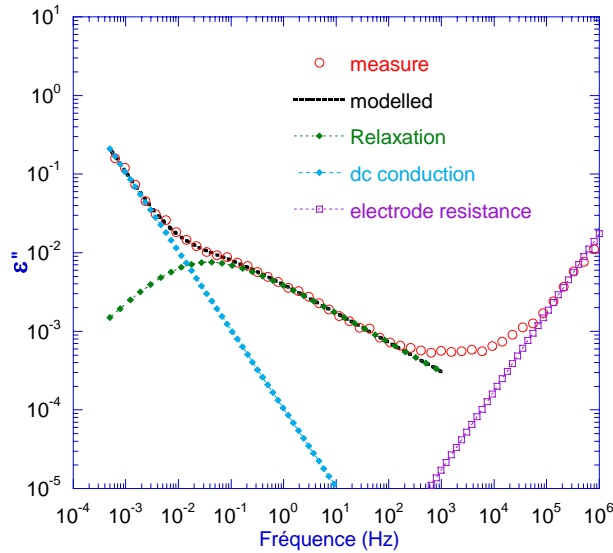


Figure IV. 21. Mesure du facteur de pertes à température ambiante (20°C) du RTV P600. Mise en évidence des trois contributions par simulation: conductivité (en bleu), relaxation (en vert), et résistance de contact (en violet).

On peut remarquer que la courbe simulée est parfaitement ajustée aux points expérimentaux sur la plage de fréquence s'étendant de la fréquence la plus basse jusqu'à 100 Hz. La contribution liée aux processus de relaxation et celle liée à la conductivité apparaissent très distinctement. La courbe verte met clairement en évidence un processus de relaxation qui ne peut être attribué qu'à une réponse interfaciale. La courbe en trait bleue permet d'obtenir la valeur de la conductivité quasi-DC du matériau.

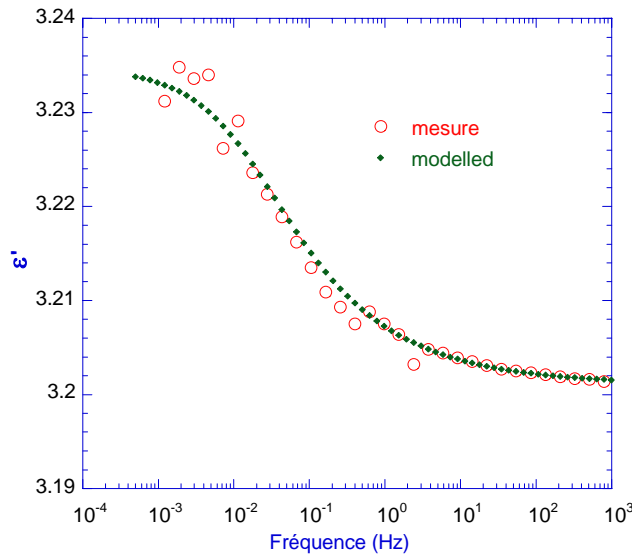


Figure IV. 22. Permittivité du RTV P600 (points rouges). Calcul de l'évolution de la permittivité à partir des paramètres de H-N obtenus sur la mesure des pertes (points verts). On obtient une très bonne concordance.

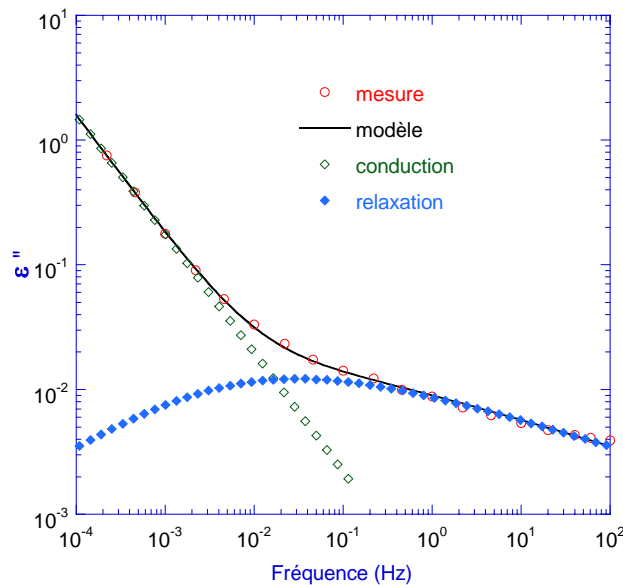
Nous pouvons encore nous interroger sur l'existence réelle de cette relaxation interfaciale dans le sens où nous avons dit plus haut que la permittivité réelle  $\epsilon'$  était constante sur toute la gamme de fréquence. L'existence de ce processus de relaxation doit donc nécessairement s'accompagner d'une remontée de  $\epsilon'$  en se déplaçant dans le sens décroissant des fréquences. C'est effectivement ce que nous observons sur les points expérimentaux si nous dilaton l'échelle comme le montre la figure IV.22. Par ailleurs, pour vérifier définitivement la validité du modèle

d'H-N appliqué à nos résultats, nous avons recalculé la partie réelle de l'équation d'H-N (autrement dit  $\epsilon'$ ) en prenant les paramètres d'H-N obtenus à partir des résultats de simulation effectués sur la partie imaginaire (autrement dit  $\epsilon''$ ). La courbe simulée (points en vert) a été reportée sur la figure IV.22 et confirme une très bonne concordance avec les points expérimentaux.

Remarque 1: Ce même calcul, appliqué pour l'ensemble des mesures réalisées à toutes les températures, a montré que les courbes simulées concordent à chaque fois avec les mesures avec une erreur inférieure à 0,5% sur toute la gamme de fréquence.

Remarque 2: Le processus de relaxation est de très faible amplitude ici. Cependant, les mesures de spectroscopie diélectrique basse fréquence permettent de le détecter. Cette étude montre une fois de plus l'intérêt et la sensibilité de cet outil d'analyse pour identifier, à travers une mesure 'externe' des mécanismes de relaxation très peu prononcés dans le volume de polymères.

Ce modèle d'H-N étendu constitue une bonne représentation du comportement de l'élastomère silicone RTV P600 mais également de l'élastomère silicones RTV 4100 Rhodia comme l'illustre la figure IV.23.

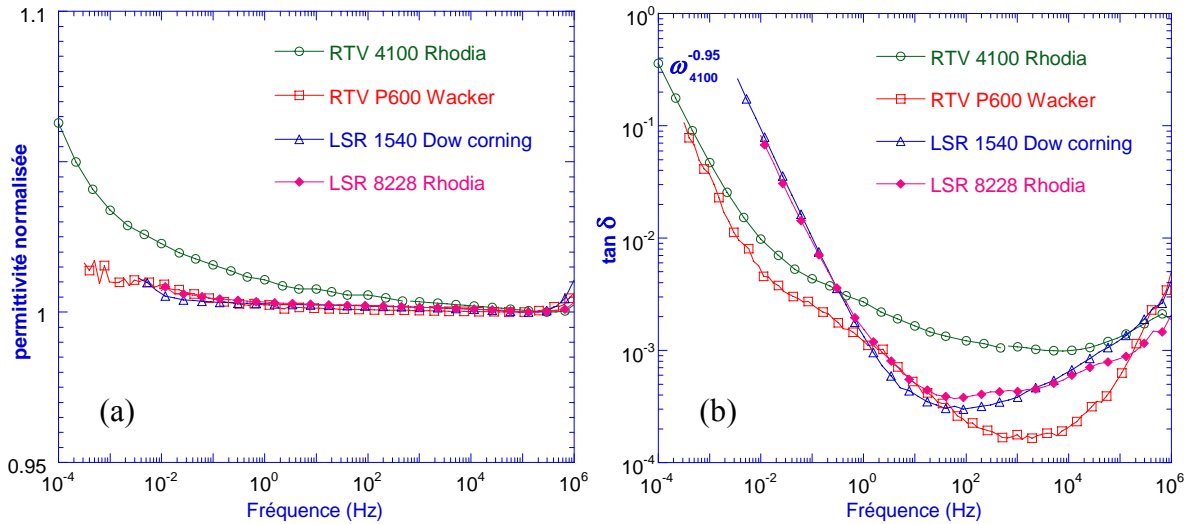


**Figure IV. 23. Mesure du facteur de pertes  $\epsilon''$  à température ambiante du RTV 4100 (Rhodia). Courbes simulées en trait bleu (relaxation) et vert (conductivité). L'adéquation avec les mesures est très bonne.**

En revanche, ce modèle ne peut pas s'appliquer aisément dans le cas des élastomères silicones LSR du fait d'une forte conduction DC et éventuellement d'une très faible relaxation interfaciale.

#### IV.2.2. Comparaison de $\epsilon'$ et $\epsilon''$ pour les quatre élastomères

La permittivité  $\epsilon'$  et le facteur de dissipation  $\tan\delta$  sont reportés sur la figure IV.24 pour les 4 élastomères. La permittivité représentée sur la figure IV.24a est normalisée à 1 pour permettre une meilleure comparaison entre les différents matériaux.



**Figure IV.24. Comparaison de la réponse diélectrique des quatre élastomères silicone (2 RTV et 2 LSR) à la température ambiante. a) permittivité normalisée, b) le facteur de dissipation  $\tan\delta$**

Les remarques que l'on peut faire sont les suivantes :

○ Concernant la conductivité :

Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau suivant :

	RTV 4100	RTV P600	LSR 8228	LSR 1540
$\sigma$ (S $\text{cm}^{-1}$ )	$8,6 \cdot 10^{-17}$	$5,8 \cdot 10^{-17}$	$1,7 \cdot 10^{-15}$	$1,7 \cdot 10^{-15}$

- la très faible différence de conductivité entre les deux RTV s'explique à partir de l'augmentation de  $\epsilon'$  dans les basses fréquences pour le RTV 4100 qui traduit une conduction par saut et éventuellement un effet d'interface électrode – isolant aux basses fréquences pour ce matériau.

- la différence de comportement entre les RTV et les LSR (conductivité 20 fois plus élevée pour les LSR) peut avoir plusieurs causes. En effet, l'origine de la conductivité volumique dans les matériaux isolants peut être due aux impuretés (ions ou électrons) qui existent dans le matériau. Dans les polymères, cette conductivité est affectée par leur poids moléculaire et leur distribution ainsi que la densité, la morphologie et la cristallinité [DasGupta97]. En général, la conductivité électrique diminue avec l'augmentation de poids moléculaire. Elle s'explique par une diminution de volume libre et une augmentation de la viscosité et des forces intermoléculaires. La conductivité électrique augmente également avec l'addition de plastifiants [DasGupta97] et avec l'augmentation de charges de renfort [Yamanaka95, Tuncer00]. Ce dernier facteur pourrait expliquer ces différences dans les valeurs de conductivité.

○ Concernant la relaxation interfaciale :

- la relaxation interfaciale pour le RTV 4100 est plus forte que celle observée dans le RTV P600. Cette différence est observée à la fois dans la partie réelle et imaginaire dans la gamme de fréquence de  $10^{-2}$  à  $10^3$  Hz. L'origine de cette différence ne peut être la quantité de silice qui est la même pour les deux matériaux. La seule supposition plausible de cette différence est



probablement un comportement spécifique pour chaque matériau de la couche d'adsorption à l'interface PDMS – silice. Ce point sera confirmé dans le paragraphe IV.3.3.

- des pertes plus élevées pour les LSR sur la gamme de fréquence  $10^1 - 10^5$  Hz sont certainement dues à l'existence d'une relaxation dans ces matériaux. Dans cette gamme de fréquence, on observe une petite augmentation de la permittivité en allant vers les basses fréquences (cf. figure IV.24a), ce qui confirme cette suggestion.

L'analyse de la réponse diélectrique pour des températures situées au dessus de 293K (20°C) est présentée ci-après. Pour des raisons de disponibilité d'échantillons et des bancs expérimentaux, cette étude s'est limitée aux deux élastomères présentant les meilleures performances en terme de facteur de dissipation et de conductivité à savoir les deux RTV.

### IV.3. Réponse diélectrique du RTV en fonction de la température

Sur la figure IV.25, nous avons reporté l'évolution des pertes en fonction de la fréquence pour des températures allant de 293K à 433K (20°C à 160°C). Des valeurs de pertes très faibles de l'ordre de  $10^{-3}$  sont observées dans la plage de fréquence 10Hz – 1KHz à toutes les températures pour les deux RTV. On peut observer que le modèle de H-N, également reporté sur cette figure, est bien confondu avec les mesures pour chaque température. Les paramètres de H-N obtenus pour ces deux matériaux sont donnés dans les tableaux IV.4 et IV.5.

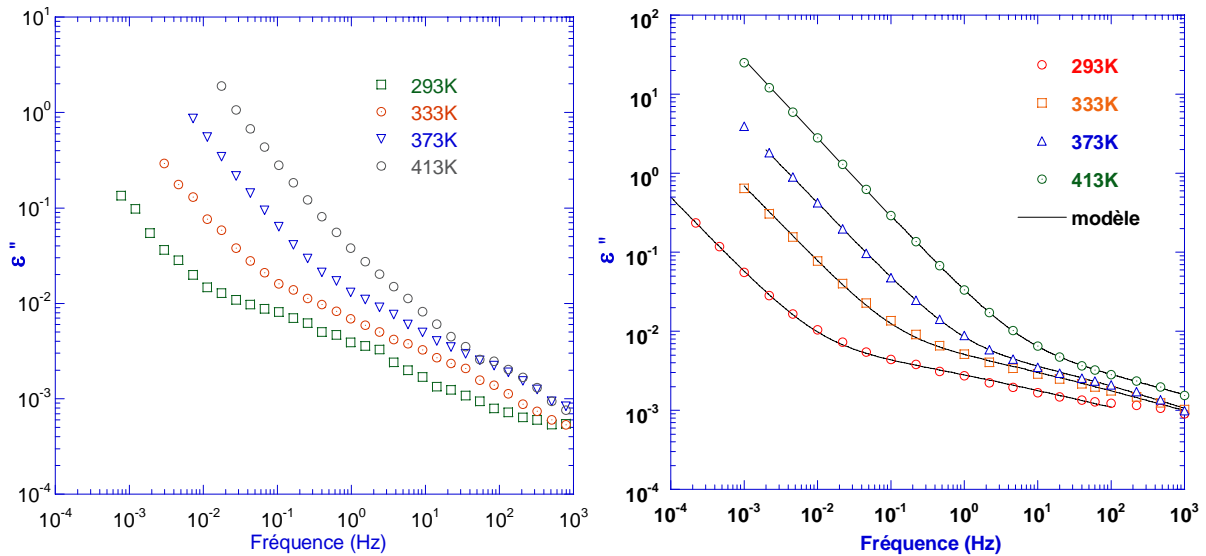


Figure IV.25. Facteur de pertes  $\epsilon''$  en fonction de la température : a) RTV P600 b) RTV4100

Pour les fréquences inférieures à 10Hz, on observe une augmentation très importante des pertes lorsqu'on se déplace vers les fréquences les plus basses. Des mécanismes de relaxation présents dans ces fréquences auxquels il faut rajouter la contribution de la conductivité dont l'influence apparaît de plus en plus importante à mesure que l'on se rapproche du régime continu, expliquent cette évolution.

T (°K)	$\Delta\varepsilon$	$\alpha_{HN}$	$\beta_{HN}$	$\tau$ (s)	$\log(\sigma_{dc})$ (S.cm <sup>-1</sup> )
293	0,03374	0,6514	0,5781	9,0010	-16,236
313	0,03573	0,5921	0,6764	2,8460	-15,596
333	0,03957	0,5162	0,8112	1,7640	-15,319
353	0,04189	0,5565	0,8031	0,6685	-14,860
373	0,04089	0,4724	0,9269	0,4810	-14,485
393	0,02665	0,5197	1,000	0,4509	-14,537
413	0,03043	0,6131	0,7553	0,2294	-13,793
433	0,02669	0,8069	0,7238	0,2015	-13,729

Tableau IV. 5. Paramètres de Havriliak – Negami étendu pour la relaxation et la conductivité du RTV P600

T (°K)	$\Delta\varepsilon$	$\alpha_{HN}$	$\beta_{HN}$	$\tau$ (s)	$\log(\sigma_{dc})$ (S.cm <sup>-1</sup> )
293	0,02750	0,4091	0,4800	24,36	-16,068
313	0,03048	0,4727	0,4600	12,83	-15,493
333	0,02775	0,4663	0,5243	1,6210	-14,935
353	0,02909	0,4572	0,5685	0,8046	-14,519
373	0,02192	0,4188	0,7812	0,1506	-14,174
393	0,01849	0,4141	0,8500	0,03189	-13,794
413	0,02083	0,4251	0,6970	0,04647	-13,348
433	0,02156	0,3660	0,7708	0,04311	-13,156

Tableau IV. 6. Paramètres de Havriliak – Negami étendu pour la relaxation et la conductivité du RTV 4100

### IV.3.1. Conductivité en fonction de la température

La conductivité du RTV P600, de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-17}$  S cm<sup>-1</sup> à température ambiante, augmente pratiquement d'un facteur  $5 \cdot 10^2$  lorsque la température est de 433K (160°C). Celle du RTV 4100 de l'ordre de  $8,5 \cdot 10^{-17}$  S cm<sup>-1</sup> à température ambiante augmente d'un facteur  $8 \cdot 10^2$  pour cette même augmentation de température.

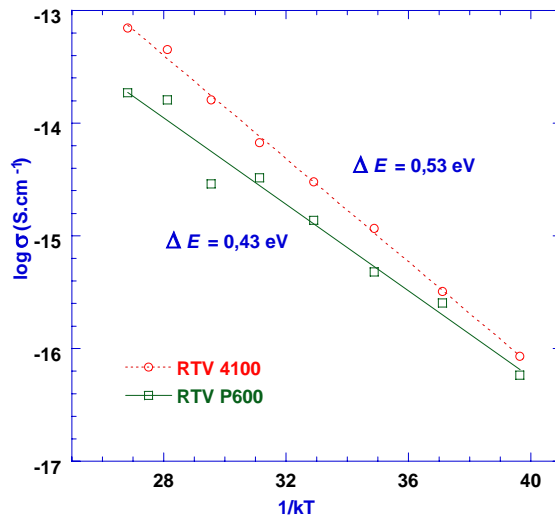


Figure IV. 26. Conductivité en fonction de 1/kT pour les deux RTV

La figure IV.26 présente la représentation de la conductivité de ces deux RTV en fonction de l'inverse de température ( $1/kT$ ). La courbe d'Arrhenius obtenue permet d'obtenir une énergie d'activation plus importante pour le RTV 4100 (0,53eV contre 0,43eV pour le P600).

### IV.3.2. Relaxation interfaciale

Les paramètres  $\alpha_{HN}$  et  $\beta_{HN}$  (tableaux IV.5 et IV.6) plus petits pour le RTV 4100 jusqu'à 353K (80°C) traduisent un pic de relaxation plus large pour ce matériau. Cet effet est montré sur la figure IV.27 qui reporte les pics de relaxation obtenus à chaque température pour les deux matériaux. La forte diminution de ce pic sur le RTV 4100 est, *a priori*, surprenante, nous en donnons une interprétation dans le paragraphe suivant.

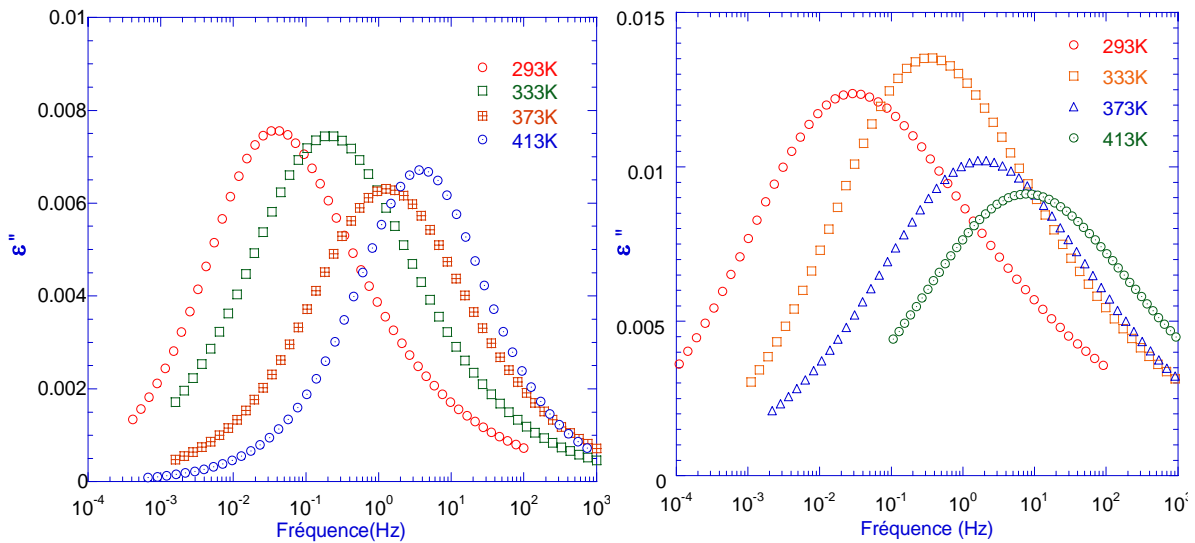


Figure IV. 27. Pics de relaxation interfaciale à différentes températures : a) RTV P600 b) RTV 4100

L'énergie d'activation de ces processus de relaxation est présentée sur la figure IV.28. Des valeurs de 0,57eV pour le RTV 4100 et 0,3eV pour RTV P600 sont obtenues. Là encore, comme pour la conductivité, la valeur est plus forte pour le RTV 4100. Les mécanismes associés à ces énergies d'activation sont difficiles à identifier. On peut les attribuer à l'interface PDMS – silice.

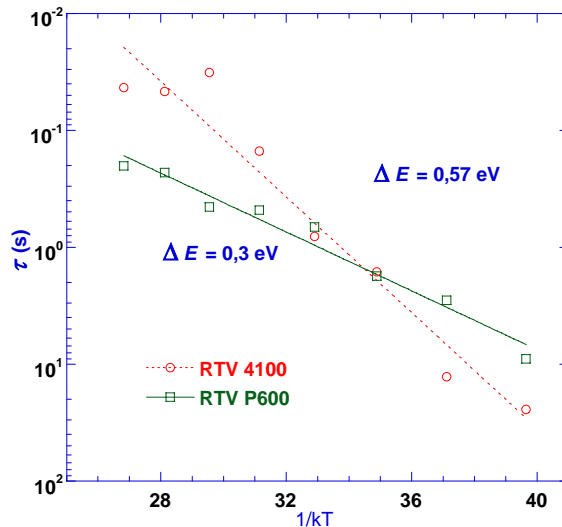


Figure IV.28 : énergies d'activation associées à la relaxation interfaciale dans le RTV P600 et le RTV 4100

La différence d'énergie d'activation entre les deux RTV pourrait être une possible influence

d'eau adsorbée à la surface de la silice comme l'ont montré Kirst<sup>[Kirst93]</sup> et Lange<sup>[Lange65]</sup> qui obtiennent des énergies d'activation du même ordre de grandeur (0,33 – 0,45 eV) pour de la silice ayant de l'eau adsorbée à leur surface.

### IV.3.3. Interprétation sur l'observation d'une relaxation interfaciale plus importante sur le RTV 4100

Comparé au RTV P600, les pertes sur le RTV 4100 sont plus élevées de la température ambiante jusqu'à 353 K (80°C) où le pic de perte diminue fortement pour revenir à une valeur comparable à celle du RTV P600. Nous en donnons ci-après l'explication.

Nous avons évoqué la présence d'eau adsorbée à la surface des charges de silice pour expliquer ce résultat. Nous avons déjà évoqué cette hypothèse comme possible à basse température.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons appliqué différents types de contraintes aux RTV 4100 qui sont :

- a/ mesure à 293K (20°C) (mesure de 'référence')
- b/ mesure à 293K (20°C) après avoir monté la température à 433K (160°C)
- c/ mesure à 293K (20°C) après 1000 heures de vieillissement thermique à 353K (80°C)
- d/ mesure à 293K (20°C) après un conditionnement à 353K (80°C) et 100% d'humidité pendant une semaine

Le facteur de dissipation obtenu après chaque contrainte est reporté sur la figure IV.29a. Une mesure comparative des pertes  $\epsilon''$  menée à 353K (80°C) pour les contraintes a/ et c/ est également montrée sur la figure IV.29b.

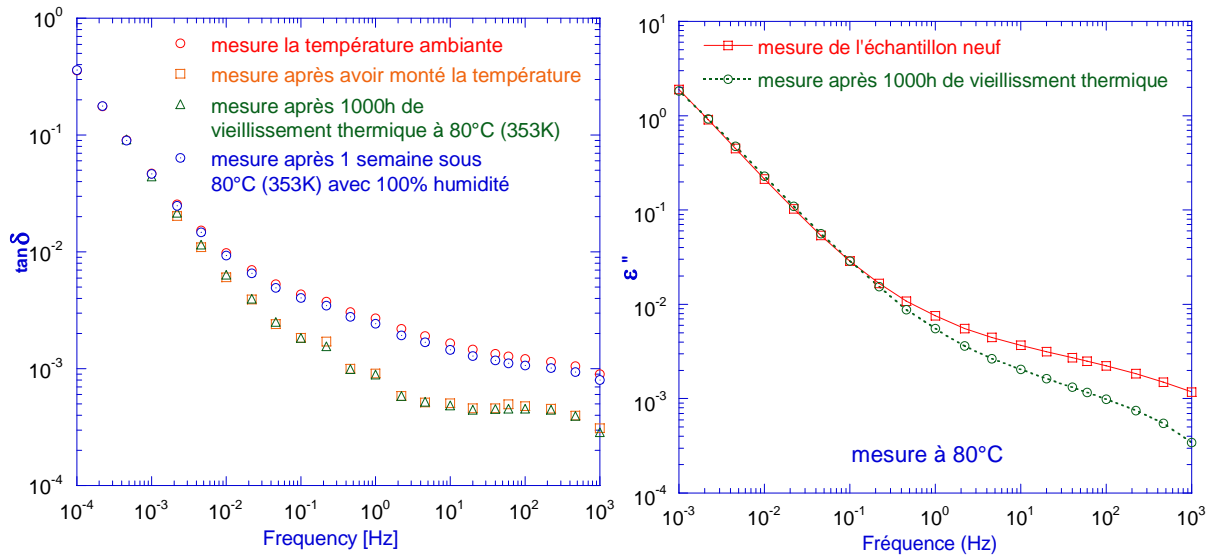


Figure IV.29 : Comparaison de l'évolution du facteur de dissipation  $\tan \delta$  et des pertes  $\epsilon''$  pour différentes conditions de mesure : a) Mesures à température ambiante de  $\tan \delta$  b) Mesure de  $\epsilon''$  à 80°C

Les observations que l'on peut faire sont :

- les mesures effectuées avec les contraintes *b* et *c* entraînent une diminution du facteur de dissipation dans la gamme de fréquence  $10^{-2}$  – 1kHz où se situe la relaxation interfaciale,
- la mesure effectuée avec la contrainte *d* donne le même résultat que l'échantillon de référence,
- la conductivité n'est pas affectée par les diverses contraintes appliquées

L'explication avancée pour expliquer ces observations est une évaporation de l'eau qui existe à l'interface entre la silice fumée et les chaînes PDMS. En effet, dans le premier chapitre, nous avons montré qu'une particularité de l'élastomère silicone par rapport aux autres élastomères est l'interaction forte entre la silice et les chaînes PDMS due à la présence de groupes hydroxyles (-OH) sur la surface de la silice. Pour la silice, les groupements siloxanes ne jouent aucun rôle dans les phénomènes d'adsorption ni dans la réactivité de la surface. Par contre, en présence d'eau, les liaisons siloxanes sont susceptibles de s'hydrolyser pour former des groupements silanols. L'eau, qui est toujours présente à la surface de la silice, même après séchage, peut donc non seulement être physisorbée à la surface de la silice, mais également réagir avec les groupements siloxanes de la surface, lors du processus de réhydroxylation de la silice.

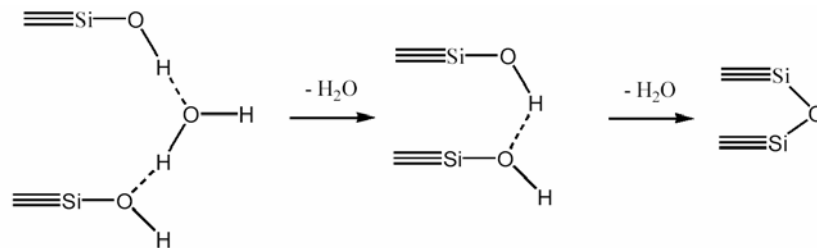


Figure IV. 30 : Réactions de déshydratation et déshydroxylation [Vansan96]

Lors d'une élévation de température, la déshydratation correspond à l'élimination de l'eau physisorbée tandis que la déshydroxylation représente la condensation de groupements hydroxyle pour former une liaison siloxane (figure IV.30). La température à laquelle la déshydratation est complète est difficile à déterminer sans ambiguïté mais est de l'ordre de 120°C à 150°C pour éliminer toute l'eau physisorbée ; au delà de ces températures commence la déshydroxylation [Paquien03].

Par conséquent, la présence d'eau à l'interface PDMS – silice est une explication fort probable pour expliquer des pertes plus élevées au dessus de  $10^{-2}$  Hz et sont en bon accord avec les réponses observées sur les pertes suivant les différentes contraintes.

## IV.4. Synthèse des résultats principaux

Dans ce chapitre, nous avons analysé les propriétés diélectriques (permittivité et pertes) dans les 4 élastomères silicones : 2 RTV et 2 LSR.

Ces études ont été réalisées dans différentes gammes de températures et de fréquences :

- de 93K à 433K (-173°C à -20°C) sur une plage de fréquence [0,1 Hz ; 1MHz]
- à 293K (20°C) sur une plage de fréquence [100  $\mu$ Hz ; 1MHz]
- de 293K à 433K (20°C à 160°C) une plage de fréquence [100  $\mu$ Hz ; 1MHz].

### ❖ Les études à basse température ont permis de mettre en évidence :

- que la réponse diélectrique des 2 RTV est très proche,
- que la réponse diélectrique des 2 LSR est très proche,
- que les RTV et les LSR ont des réponses diélectriques différentes,
- que les 4 matériaux présentent tous au moins 3 mécanismes de relaxation,
- qu'un modèle de Havriliak – Negami a permis d'obtenir une très bonne représentation des valeurs expérimentales,
- qu'un mécanisme de relaxation observé sur toute la plage de température a été attribué à des chaînes PDMS de très faible poids moléculaire (oligomères). Ce mécanisme obéit à une loi de type Vogel – Fulcher – Tamman (VFT),
- qu'un pic de relaxation incorporant au moins 2 mécanismes de relaxation apparaît à partir de 143K (-130°C). Ces relaxations ont été attribuées principalement à des mouvements de chaîne dans les couches d'adsorption de l'interface PDMS –silice et à la relaxation  $\alpha$ .
- que la cristallisation du matériau influence fortement la réponse diélectrique en particulier pour des températures situées au dessus de  $T_\gamma$ ,
- que la cristallisation est plus forte pour les LSR,
- que des oligomères de poids moléculaire plus important interviennent dans la relaxation observée à basse température sur les LSR.

### ❖ Les études à température ambiante (293K) ont permis de mettre en évidence :

- que les pertes dans les 4 élastomères obéissent à des lois de puissance fractionnelle
- que les facteurs de puissance sont proches pour les 2 RTV,
- que les facteurs de puissance sont proches pour les 2 LSR,

- que la conductivité est environ 20 fois plus forte pour les LSR. L'hypothèse la plus probable avancée pourrait être le taux de charge de silice plus important pour ces matériaux. Les structures fractales que forment les silices fumées pourraient constituer des chemins 'conducteurs' pour les charges électriques. Une quantité plus importante de silice donnerait ainsi plus de possibilité pour la conduction des charges électriques,
  - que les pertes sont plus élevées pour les LSR sur la gamme de fréquence 100 Hz – 100KHz du fait d'une relaxation dont l'origine ne peut être clairement établie,
  - qu'un modèle de Havriliak – Negami étendu à la prise en compte de la conductivité a permis d'obtenir une très bonne représentation des valeurs expérimentales pour les RTV,
  - qu'un processus de relaxation interfaciale est bien identifié dans les RTV, ce qui n'est pas le cas pour les LSR.
- ❖ Les études au dessus de la température ambiante (menées uniquement pour les 2 RTV) ont permis de mettre en évidence :
- que les conductivités suivaient logiquement une loi d'Arrhenius en représentation  $1/kT$ . Une énergie d'activation plus importante pour le RTV 4100 pourrait être liée à l'existence d'une conduction par saut et/ou à un effet d'électrode bloquante,
  - une énergie d'activation associée à la relaxation interfaciale plus importante dans le RTV4100. De l'eau adsorbée sur à l'interface PDMS – silice pourrait expliquer cette différence
  - la confirmation d'eau adsorbée dans le RTV 4100 qu'il est possible d'évacuer de façon irréversible par un recuit adapté supérieur à 353K (80°C).

## **CHAPITRE V.**

### **Dynamique des charges d'espace sur la conduction électrique dans les élastomères silicones**

Dans ce chapitre, nous analysons les propriétés électriques de l'élastomère silicone RTV 4100. L'objectif premier de cette étude est d'avoir des informations sur les courants traversant ces matériaux lorsqu'ils sont soumis à des champs de 5 à 30 kV/mm pour des températures de (293K à 373K) 20°C à 100°C. Une telle étude n'a jamais été réalisée sur ce type de matériau. Or, on les retrouve de plus en plus dans l'isolation électrique haute tension en volume (cf. chapitre I) et la connaissance de ces données s'avère donc importante.

Plus précisément, les propriétés électriques de ces matériaux seront regardées suivant l'allure temporelle du courant de charge et du courant de décharge pour les conditions de température et champs énoncées plus haut. L'analyse des résultats s'appuiera également sur des mesures d'onde de pression que nous avons réalisées en parallèle de ces mesures de courant. Ces mesures de charges d'espace nous permettront de mieux confirmer les hypothèses que nous avançons pour expliquer les mécanismes de conduction déduits des mesures de courant. Enfin, des mesures conjuguées d'onde de pression et de spectroscopie diélectrique permettront d'éclaircir la corrélation qui peut exister entre charges d'espace et pertes diélectriques dans les matériaux. Cette étude sera complétée par une analyse du courant de charge et de décharge sur le LSR 8228 à 353K (80°C) qui permettra de conforter nos hypothèses sur la conduction électrique dans les élastomères silicones.

Les résultats seront discutés suivant le champ et la température.

Plus généralement, les aspects de polarisation interfaciale, injection Schottky, piégeage de charges, électrode bloquante, conduction dans des clusters seront abordés dans ce chapitre.



## V.1. Identification d'un processus de relaxation

Les résultats sont analysés après mesure du courant de charge, du courant d'absorption (égal au courant de charge auquel on soustrait le courant stationnaire atteint) et du courant de résorption (*i.e.* décharge).

Les courants transitoires mesurés à température ambiante pour des champs appliqués de 5kV/mm à 30kV/mm sont présentés dans la figure V.1

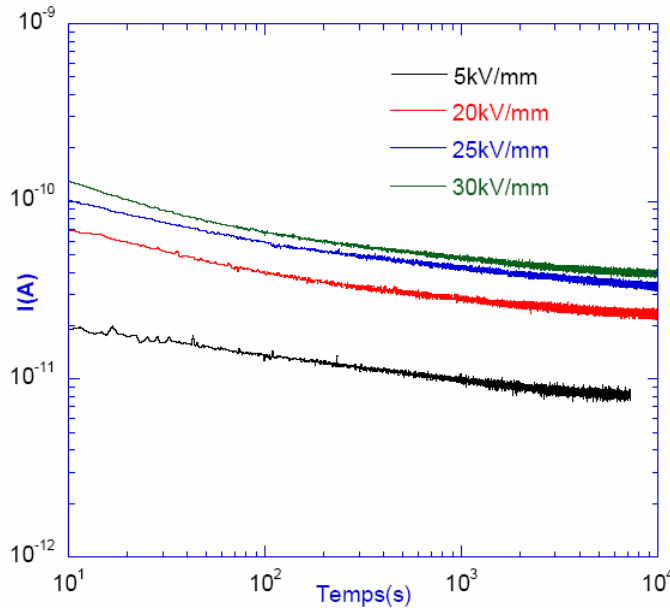


Figure V.1. Mesure du courant de charge pour différents champs appliqués ( $T=20^{\circ}\text{C}$ )

On observe que le courant décroît lentement jusqu'à une valeur quasi-stable au bout de 3h de polarisation. L'effet du champ appliqué sur le transitoire du courant reste modéré.

Pour comprendre l'origine de ce transitoire de courant, nous allons comparer le courant d'absorption et de résorption.

Remarque : Généralement, le courant de conduction est plusieurs ordre de grandeur inférieur au courant  $I(t)$  mesuré dans le régime transitoire <sup>[DasGupta76]</sup>. Dans ce cas, il suffit de comparer directement les courants de charge et de décharge. Dans notre cas, comme on peut le voir sur la figure V.1, le courant de conduction  $I_c$  est important et il donc nécessaire de soustraire  $I_c$  au courant  $I(t)$  pour mener cette comparaison.

Les courants d'absorption et de résorption sont présentés sur la figure V.2 pour la valeur de champ la plus élevée (30kV/mm) qui est susceptible de présenter de possible effets d'injections de charges.

Pendant les premières secondes (0 ~20s), on peut observer que le courant d'absorption est très légèrement supérieur au courant de résorption, ce qui laisse penser à l'installation d'une injection de charges suffisamment faible pour qu'elle n'influe pas sur le courant.

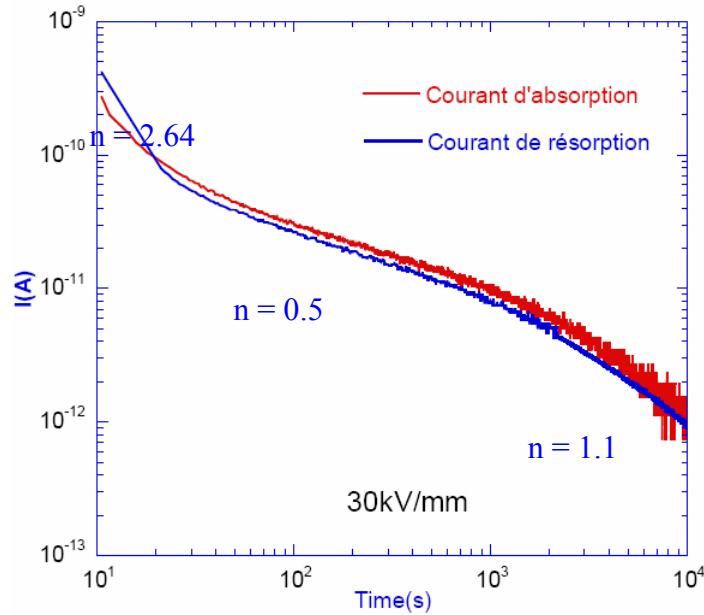


Figure V.2. Courants d'absorption et de résorption à 30kV/mm (T=20°C)

Des mesures d'onde de pression, réalisées pratiquement dans les mêmes conditions de charge (20kV/mm au lieu de 30 kV/mm) ont confirmé l'apparition d'une faible densité de charges d'espace juste après l'application de la tension (figure V.3). Cette densité de charge évolue de façon négligeable après 4 heures de mise sous tension) confirmant à cette température que l'injection de charges n'est pas un mécanisme prépondérant.

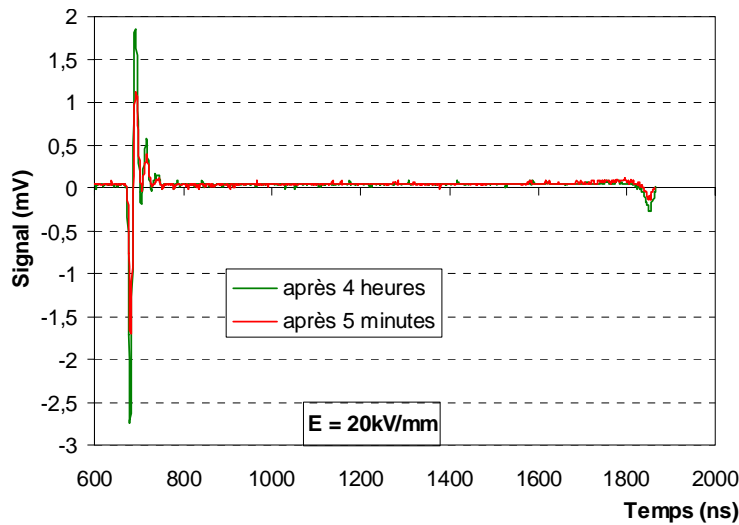


Figure V.3 Mesure d'onde de pression à 20°C réalisée 5 min et 4 heures après la mise sous tension. Mise en évidence d'une faible hétérocharge près de la cathode

Revenons au courant. La dépendance temporelle de ces courants est en  $t^{-n}$  suivant 3 zones. Le tableau suivant reporte ces 3 zones et les valeurs de  $n$  obtenues :

Zone	Temps (s)	Facteur de puissance $n$
1	$t > 20s$	2,64
2	$20s < t < 1000s$	0,5
3	$t > 1000s$	1,1

Aux temps les plus courts, la valeur de  $n > 2$  confirme que le processus observé dans cette zone est principalement de la polarisation d'électrode <sup>[Das-Gupta 76, 97]</sup>. Pour les zones 2 et 3, la valeur de  $n$  comprise entre 0 et 2 ne nous permet pas de différencier :

- une possible polarisation interfaciale,
- une possible conduction par saut,
- une possible orientation dipolaire,
- un possible effet tunnel,

Les deux derniers phénomènes peuvent cependant être écartés. En effet, l'effet tunnel, généralement observé aux très basses températures ou pour des valeurs de champ très élevées est peu probable dans ces conditions d'études. Quand au mécanisme de relaxation dipolaire, les mesures en spectroscopie diélectrique présentées dans le chapitre précédent ont montré qu'à température ambiante, le mécanisme principal de relaxation était interfacial.

En conclusion, le courant d'absorption a pour origine un mécanisme de relaxation interfaciale avec, éventuellement, un possible processus de conduction par saut.

Plus généralement, le courant d'absorption/résorption dans les zones 2 et 3 suit une loi de réponse universelle de type  $\left( \left( \frac{t}{t_0} \right)^n + \left( \frac{t}{t_0} \right)^m \right)^{-1}$  énoncée par Jonscher <sup>[Jonscher83]</sup> dont la représentation est rappelée sur la figure V.4.

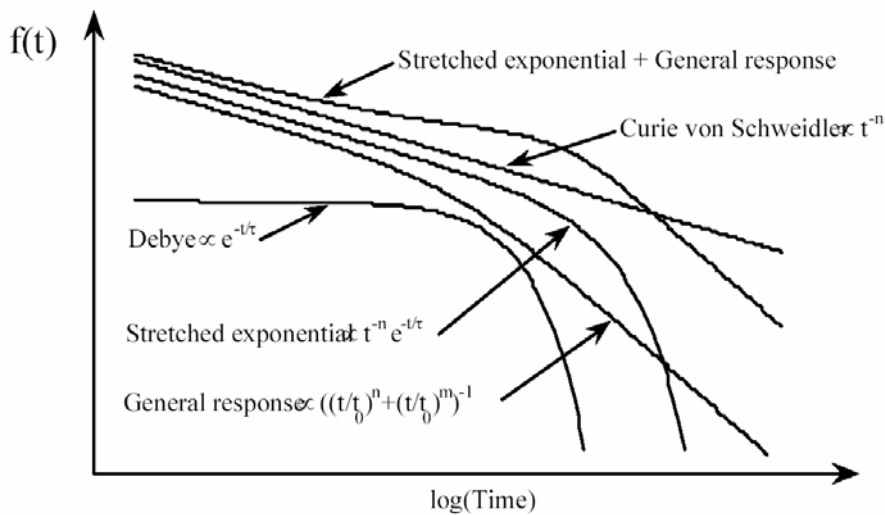


Figure V.4. Récapitulatif des différentes réponses diélectriques dans le domaine temporel <sup>[Jonscher 83]</sup>

## V.2. Identification d'un processus d'injection de charges

### V.2.1. Mise en évidence à partir de courants transitoires et stationnaires

Lorsque la température augmente, les courants d'absorption deviennent plus importants et, comme le montre la figure V.5a un grand écart entre courants d'absorption et courants de résorption est observé à partir des mesures à 5 kV/mm dès les premières secondes à 313K (40°C).

La dissymétrie entre le courant de charge et de décharge correspond à une injection de charges avec piégeage [Das-Gupta76] et on observe que cette injection est conditionnée par la température mais également le champ appliqué.

L'étude plus détaillée du courant de résorption sera discutée dans le § V.3.

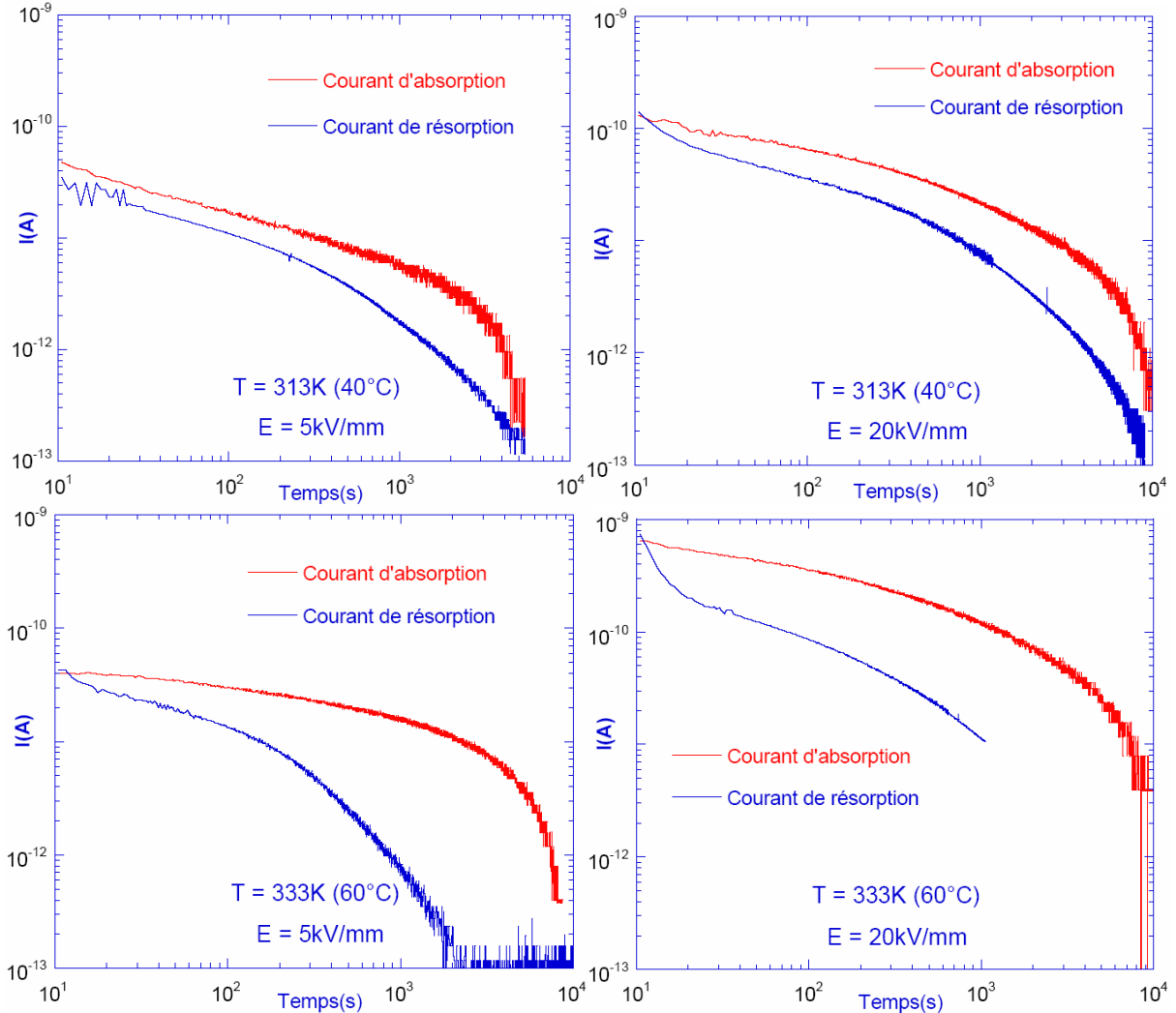


Figure V.5. Courants d'absorption et de résorption pour des champs de 5 et 20 kV/mm à T=313K et 333 K

Cette injection a pour conséquence l'absence de stabilisation du courant de charge même au temps les plus longs. Ceci est illustré sur la figure V.6 qui montre les courants de charge de 313K (40°C) à 373K (100°C) pour des champs appliqués de 5kV/mm à 30kV/mm. On peut voir que :

- ces courants ne se stabilisent pas même après  $\sim 10^4$  s de polarisation,
- plus la température augmente, plus la pente du courant augmente pour le même niveau de champ,
- plus le champ appliqué augmente, plus la pente du courant augmente pour la même température.

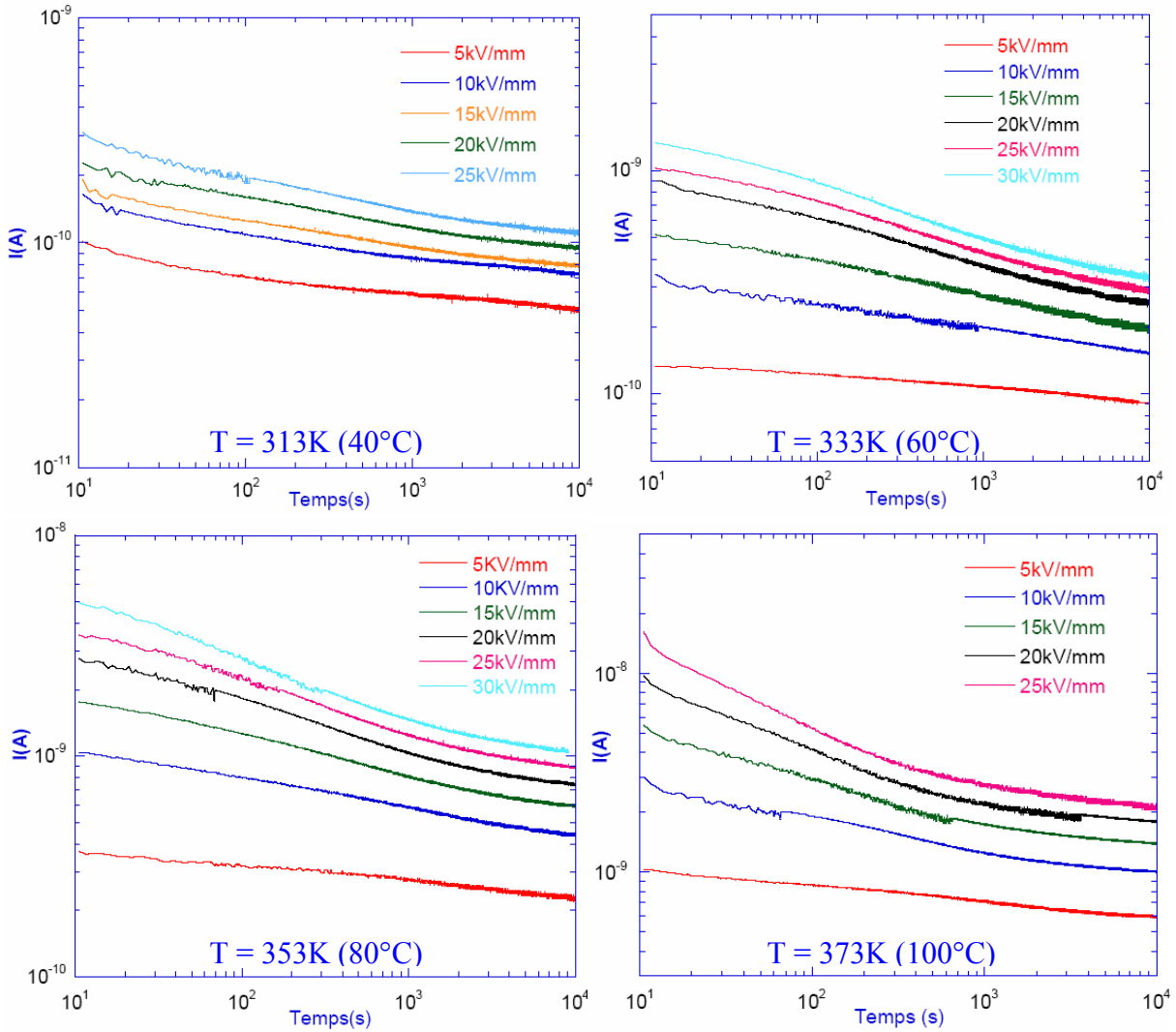


Figure V.6. Courant de charge à 4 températures pour plusieurs niveaux de champ appliqués

Ces charges injectées vont donc contribuer au courant de charge. Il est cependant fort probable qu'une partie de ces charges se piège au niveau de l'interface métal - isolant.

Pour confirmer sans doute possible que l'on a bien un processus d'injection de charges suivi d'un piégeage d'une partie de ces charges, nous avons réalisé des mesures d'onde de pression dans les mêmes conditions de température et de champ que celles présentées sur la figure V.6. Un exemple de résultat est présenté sur la figure V.7 qui montre le comportement des charges d'espace durant 4 jours de polarisation sous 20kV/mm à 333K ( $60^\circ\text{C}$ ).

Après quelques minutes sous champ, on commence à voir apparaître des homocharges aux deux interfaces. Au cours du temps, ces homocharges augmentent et s'étalent dans le volume du matériau. Le courant associé à ces homocharges va donc contribuer au courant de conduction. Dans le même temps, ces homocharges entraînent une diminution du champ interfacial. Ceci explique l'absence de stabilisation du courant de charge même aux temps les plus longs ainsi que l'augmentation de la pente avec la température et le champ.

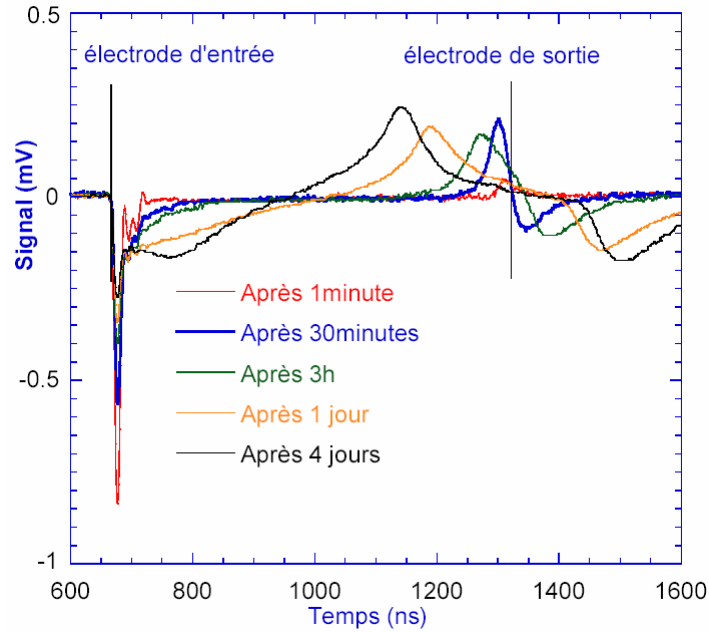


Figure V.7. Evolution des charges d'espace durant 4 jours de polarisation à 333 K (60°C) sous 20 kV/mm. Mesures réalisées sous champ.

Cette absence de stabilisation du courant a été clairement observée et expliquée par Neagu *et al* [Neagu03] dans du polyéthylène basse densité pour des valeurs de champ de 4kV/mm à 18kV/mm à 323K (50°C). Ces mesures, reportées sur la figure V.8, montrent clairement l'absence de stabilisation du courant que les auteurs ont attribué à l'effet d'une injection /éjection de charges d'espace qui ne traversent pas l'échantillon.

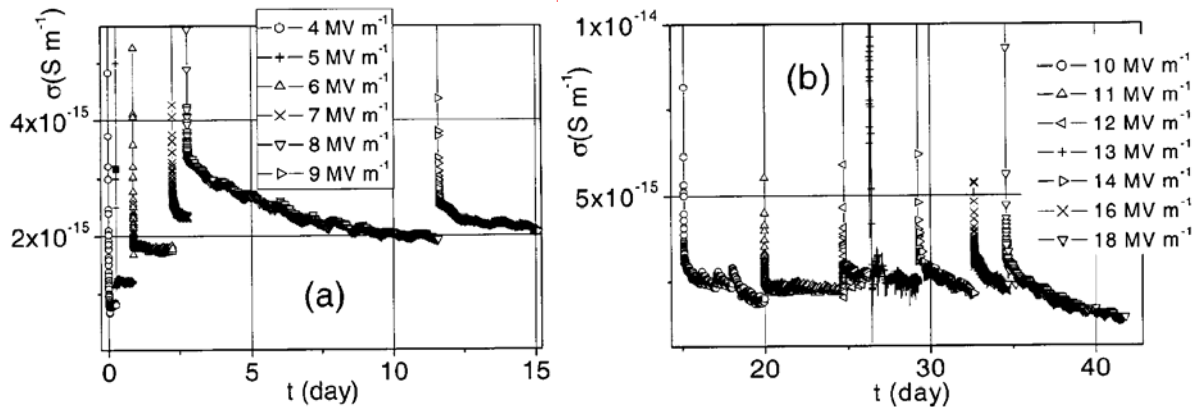


Figure V.8. Absence de stabilisation du courant de charge dans du polyéthylène [Neagu03]

Une interprétation possible de la dynamique des charges d'espace observée sur la figure V.7 est la suivante. A la mise sous tension, des charges négatives (probablement des électrons) seraient libérées au voisinage de l'électrode de sortie et s'évacueraient. Cette libération de charges laisserait donc la place à des ions positifs dont la présence serait détectée à travers le pic positif au voisinage de l'anode. Ces ions, peu mobiles, peuvent éventuellement être déplacés par le champ vers la cathode. Au bout de 30 min, une libération (et évacuation) plus importante des charges négatives laisse la place à plus d'ions positifs. Dans le même temps, le champ interfacial à l'anode diminue mais le champ en volume augmente au niveau des charges positives. Cette augmentation du champ va donc faciliter la libération de charges négatives dans cette zone. Le processus se poursuit et, finalement, on assiste au cours du temps à une libération de charges

négligables localisées spatialement de plus en plus loin de l'anode. D'où l'observation d'un pic positif qui se décale en direction de la cathode. On peut également penser qu'une partie des charges positives migre vers la cathode et/ou que des électrons dépiégés se repiègent car la « queue » du pic en direction de l'anode ne se maintient pas à l'amplitude détectée lors de la mesure effectuée à un temps plus court après la mise sous tension.

Au niveau de la cathode, l'injection d'électrons dans le matériau, suivie d'un piégeage (pour une partie des électrons), est clairement observée. Au cours du temps, les électrons vont remplir des pièges localisés de plus en plus profondément dans le matériau.

Au bout d'un certain temps (supérieur à 1 jour d'après nos courbes), le mécanisme venant de l'anode et celui venant de la cathode vont se rencontrer spatialement dans le matériau. On peut penser que le mécanisme prépondérant soit celui du dépiégeage car l'injection sera moins efficace au cours du temps du fait de la diminution du champ interfacial à la cathode (comme observé clairement par la diminution du pic interfacial à la cathode). C'est effectivement ce qu'il semble se passer. En effet, entre le 1<sup>er</sup> et le 4<sup>ème</sup> jour de mise sous tension, les charges positives se décalent encore vers la cathode alors que dans le même temps les charges négatives se reconcentrent un peu plus vers la cathode. Le résultat est très net après 4 jours de polarisation : près de la cathode, on observe tout d'abord une augmentation de charges négatives (par rapport à 1 jour de polarisation). Cette augmentation se ralentit très vite et la densité de charges négatives diminue rapidement : il est raisonnable de penser que cette diminution est liée à la présence de charges positives ; la charge nette mesurée est encore à l'avantage des charges négatives dans cette zone à cet instant, ce qui n'est déjà plus le cas un peu plus profondément dans le matériau.

Cette hypothèse concernant la dynamique de ces charges nous paraît être la plus probable même si d'autres scénarii pourraient être envisagés. Cette interprétation montre bien cependant la complexité des mécanismes pouvant intervenir dans le courant de charges. Notre interprétation est en bonne concordance avec les comportements observés lorsque la température et le champ sont augmentés.

### **V.2.1.1. Nature de l'injection**

Dans le paragraphe précédent, nous avons clairement identifié un processus d'injection de charges qui augmente avec la température et le champ appliqué. Dans ce paragraphe, nous allons identifier le type d'injection (Fowler – Nordheim, Schottky) en nous appuyant sur des valeurs de mesures de courant au temps longs (~ 20000s). La théorie associée à ces trois mécanismes d'injection est décrite dans le chapitre II.

Note : Lorsque la densité de courant est utilisée dans les expressions qui suivent, celle-ci est calculée en ne considérant que la partie plane des électrodes de diamètre 18 mm, soit une surface de 2,54 cm<sup>2</sup>.

#### **V.2.1.1.1. Mécanisme d'injection Fowler – Nordheim**

Comme le précise O'Dwyer, à des températures très supérieures au zéro absolu l'émission thermoïonique (Schottky) est généralement plus importante que l'émission par effet tunnel

(Fowler – Nordheim) <sup>[O'Dwyer73]</sup>. Dans ces conditions, l'observation d'un mécanisme Fowler – Nordheim à 300K pour une hauteur de barrière de l'ordre de 1eV est 300kV/mm. Ces valeurs de champ sont très supérieures aux nôtres et ce phénomène ne devrait donc pas être présent pour notre étude. Nous allons cependant le vérifier ci-après.

On rappelle que si ce mécanisme est prépondérant alors la densité de courant s'exprime en fonction du champ électrique par la relation :

$$J = AE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right)$$

La représentation de  $\ln(J/E^2)$  en fonction de  $1/E$  doit donc donner une droite. Cette représentation sur une échelle semi-logarithmique est donnée sur la figure V.9 à 4 températures.

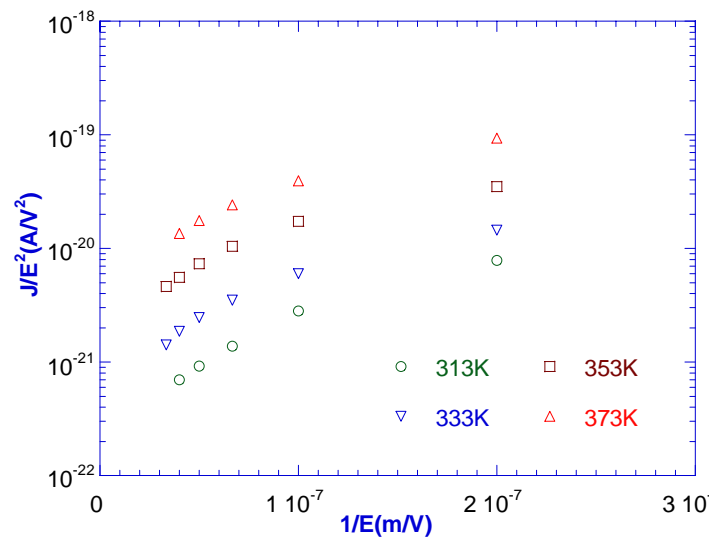


Figure V.9. Représentation semi – log de  $J/E^2$  en fonction de  $1/E$  pour plusieurs températures

Cette représentation ne donne pas une droite pour ces quatre niveaux de températures et confirme donc une absence de ce type de mécanisme d'injection.

#### V.2.1.1.2. Mécanisme d'injection Schottky

Ce mécanisme traduit l'injection de charges par-dessus la barrière métal – isolant. L'application d'un champ électrique entraîne la diminution de cette hauteur de barrière. On rappelle la loi décrivant le mécanisme d'émission Schottky :

$$J = AT^2 \exp\left[\frac{\phi_0 - \beta_S \sqrt{E}}{kT}\right]$$

En traçant les valeurs des densités de courant en fonction du champ électrique sur un graphe  $\ln J - E^{1/2}$ , une droite doit être obtenue si le mécanisme d'émission Schottky est l'étape limitante dans la conduction. Pour vérifier l'existence de ce mécanisme, les densités de courants mesurées pour quatre niveaux de température sont reportées en fonction du champ  $E^{1/2}$  sur un graphique semi-logarithmique (figure IV.10).



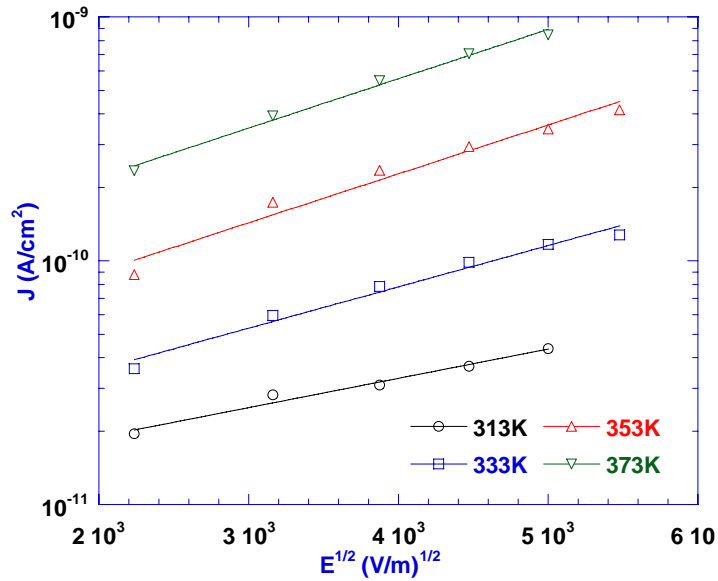


Figure V.10. Représentation pour un mécanisme d'injection Schottky.

On peut noter que les résultats expérimentaux obéissent bien à une loi de type Schottky pour toutes les températures. Les droites ajustées pour chaque température permettent d'obtenir les valeurs de  $J$  et  $\beta_S$  qui sont résumées dans le tableau suivant :

313K (40°C)	$J = 1,09 \times 10^{-11} \times \exp(2,77 \times 10^{-4} E^{1/2}) \text{ A/cm}^2$	$\beta_S = 1,2 \times 10^{-24} \text{ Jm}^{1/2} \text{V}^{-1/2}$
333K (60°C)	$J = 1,64 \times 10^{-11} \times \exp(3,9 \times 10^{-4} E^{1/2}) \text{ A/cm}^2$	$\beta_S = 1,8 \times 10^{-24} \text{ Jm}^{1/2} \text{V}^{-1/2}$
353K (80°C)	$J = 3,58 \times 10^{-11} \times \exp(4,62 \times 10^{-4} E^{1/2}) \text{ A/cm}^2$	$\beta_S = 2,25 \times 10^{-24} \text{ Jm}^{1/2} \text{V}^{-1/2}$
373K (100°C)	$J = 8,64 \times 10^{-11} \times \exp(4,66 \times 10^{-4} E^{1/2}) \text{ A/cm}^2$	$\beta_S = 2,4 \times 10^{-24} \text{ Jm}^{1/2} \text{V}^{-1/2}$

Remarque importante : Les résultats obtenus sur la figure V.10 pourraient laisser penser qu'un mécanisme de type Schottky est prépondérant à toutes les températures. Cependant, ces résultats constituent une condition nécessaire mais non suffisante et d'autres investigations s'appuyant sur le calcul de la permittivité  $\epsilon_{\text{cal}}$  à partir de  $\beta_S$  sont nécessaires.

Les valeurs de  $\beta_S$  permettent de calculer les valeurs de permittivité suivant l'expression :

$$\beta_S = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}}$$

avec  $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$  et  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ . Les valeurs de permittivité calculées à partir de cette expression sont données dans le tableau suivant :

313K	333K	353K	373K
$\epsilon_{\text{cal}} = 25,6$	$\epsilon_{\text{cal}} = 11,4$	$\epsilon_{\text{cal}} = 7,3$	$\epsilon_{\text{cal}} = 6,4$
$k = 0,125$	$k = 0,28$	$k = 0,44$	$k = 0,5$

Dans ce tableau, on a également reporté le rapport  $k = \epsilon_r / \epsilon_{cal}$  avec  $\epsilon_r = 3,2$  qui correspond à la permittivité mesurée en spectroscopie diélectrique. Ce rapport peut être assimilé à la probabilité d'importance de l'injection Schottky dans le processus de conduction. Par exemple, une valeur de  $k$  très inférieure à 1 permettra de conclure que la conduction n'est pas contrôlée par l'injection Schottky. Ce qui est le cas à  $T = 313K$  ( $40^\circ C$ ) et  $333K$  ( $60^\circ C$ ).

Un autre paramètre à prendre en considération est l'abaissement du champ à l'interface qui va entraîner une diminution de  $k$  par rapport à 1. Cet effet du champ interfacial est supposé être à l'origine des valeurs de  $k$  obtenues à  $353K$  ( $80^\circ C$ ) et  $373K$  ( $100^\circ C$ ). Pour s'en convaincre, on a reporté les mesures de courant 100s et 20000s (6 heures) à  $353K$  ( $80^\circ C$ ) après application du champ sur un graphe en 'représentation Schottky' (figure V.11).

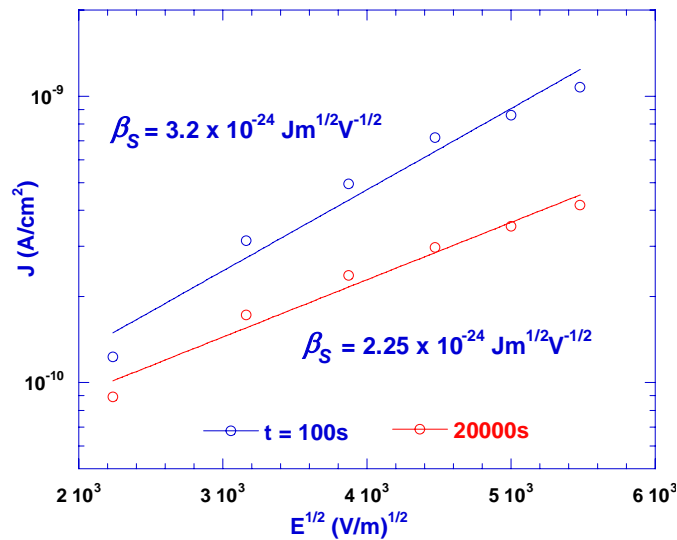
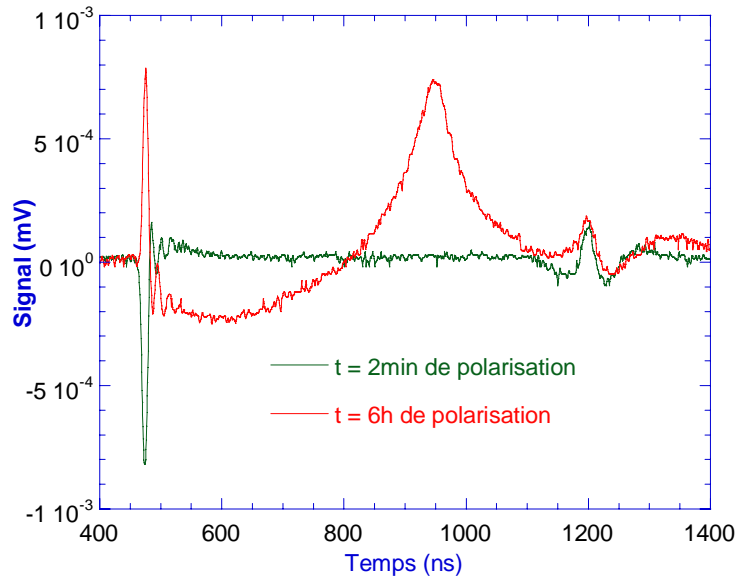


Figure V.11. Représentation pour un mécanisme d'injection Schottky pour des courants de charge isochrones à 100 s et 6 heures.  $T=353K$  ( $80^\circ C$ )

Dans ce cas, les valeurs de  $\epsilon_{cal}$  et  $k$  pour 100s valent 3,6 et 0,9 respectivement. On rappelle que des valeurs de  $\epsilon_{cal} = 7,3$  et  $k = 0,44$  ont été obtenues après 6h de polarisation. Cet écart des valeurs au cours du temps de polarisation ne peut s'expliquer que par une injection de charges qui va modifier le champ à l'interface comme le confirme les mesures d'onde de pression présentées sur la figure V.12.

En effet, sur cette figure, on a reporté deux mesures d'onde de pression réalisées dans un élastomère silicone 2 minutes et 6 heures après l'application d'un champ de 20kV/mm à  $353K$  ( $80^\circ C$ ). On peut constater clairement que l'installation d'une charge d'espace importante dans le matériau n'est pas effective immédiatement. On voit qu'une grande quantité d'homocharges injectées se piège dans le matériau et entraîne une diminution du champ à l'interface pour la mesure effectuée 6 heures après l'application du champ électrique.



**Figure V.12. Evolution des charges en volume lors de la polarisation à 353K (80°C). Mesure hors champ**

Cette injection de type Schottky étant considérée comme valable à 353K et 373K, on peut estimer les valeurs des hauteurs de barrière, ( $\phi_0$ ), à l'interface métal – isolant. D'après l'expression des droites, on a :

- pour 353K (80°C) :  $AT^2 \exp\left(\frac{-\phi_0}{kT}\right) = 3.61 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$
- pour 373K (100°C) :  $AT^2 \exp\left(\frac{-\phi_0}{kT}\right) = 8.63 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$

avec  $A = 120 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^2$ . On obtient une valeur de  $\phi_0$  expérimentale d'environ 1,23 eV.

Cette valeur de  $\phi_0$  est en accord avec les valeurs données dans la littérature qui s'étendent de 0.88 à 1.72eV [Lengyel66, Taylor71, Dasgupta80, Guillermin04].

### V.3. Incidence du piégeage des charges sur les courants de conduction

#### V.3.1. Influence du courant d'injection sur le comportement ohmique

Le courant de conduction en fonction du champ appliqué sur un graphique log – log permet d'observer le comportement ohmique et éventuellement un courant limité par charges d'espace si la conduction des charges injectées est plus importante que les charges intrinsèques. Ce comportement est décrit par l'expression suivante :

$$I(E) = E^p$$

$p = 1$  pour le comportement ohmique et  $p > 1$  pour le courant limité par charges d'espace.

La figure V.13 montre ce type de représentation pour des tensions appliquées de 2,5kV à 15kV (champs de 5kV/mm à 30kV/mm) pour des températures allant de 293K (20°C) à 373K (100°C). Le courant est relevé à la fin de l'expérience (environ 6 heures)

Etonnamment, on observe un comportement sous ohmique,  $p < 1$ , pour toutes les températures et le courant limité par charges d'espace ne peut donc pas être détecté à la différence de ce qui est couramment observé dans la plupart des polymères.

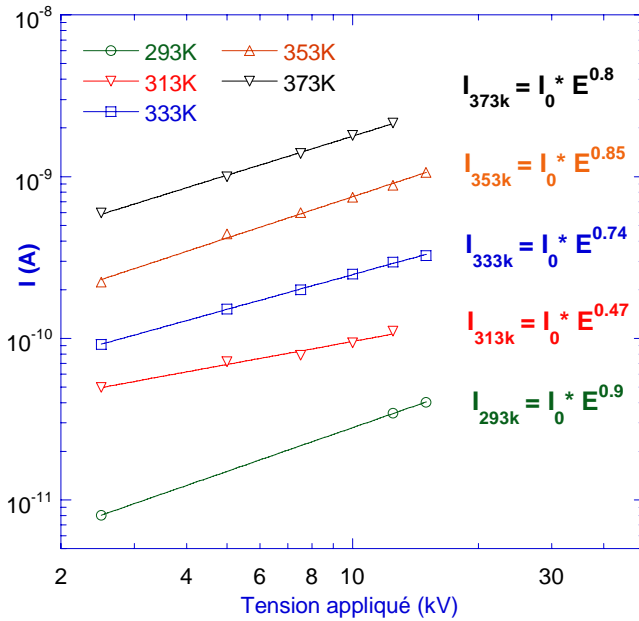


Figure V.13. Représentation courant – tension pour différentes températures. Courant obtenu après 6 heures de mise sous tension

La première explication naturelle pour expliquer ce comportement sous ohmique serait la réduction du champ électrique à l'interface du fait de l'injection de charge. Cependant, si cette hypothèse peut être discutée lorsque la température augmente, elle ne peut être retenue à température ambiante où on a montré clairement qu'il n'y avait pas de processus d'injection de charge (figure V.2).

Nous discutons donc ci-dessous ce comportement sous-ohmique en considérant dans un premier temps qu'il n'y a pas d'injection de charges et ensuite en considérant une injection de charges.

a. En absence d'injection de charges

Dans cette configuration, ce comportement sous ohmique a rarement été observé dans la littérature. Dans un film de 75µm de polyéther – éther kétone (PEEK), Das-Gupta [DasGupta87] a trouvé une valeur de  $p$  comprise entre 0,75 et 1 dans une gamme de température allant de 383K à 413K (110°C – 140°C) et pour des champs allant jusqu'à 10kV/mm. Un comportement similaire a été observé par Gavert [Gavert04] dans des liquides isolants.

Das-Gupta explique difficilement ce comportement et avance une hypothèse où le champ appliqué 'nettoierait' l'échantillon en évacuant les électrons ou les impuretés ionisées. De son côté, pour expliquer le comportement sous linéaire apparaissant dans la conduction ionique à travers des hydrocarbures soumis à un champ continu, Denat [Denat79] a montré que lorsque la distance inter – électrodes était importante, les ions pouvaient se recombiner avant d'atteindre l'électrode opposée.

Une autre hypothèse pouvant être à l'origine de ce comportement est le phénomène d'électrode bloquante. Du fait de l'imperfection de l'interface métal–isolant, une partie de charges se bloque aux électrodes. Ce phénomène d'électrode bloquante a initialement été montré par Garton dans les liquides sous champ alternatif [Garton41]. Il a également été souvent évoqué par différents auteurs pour expliquer le comportement anormal du courant de résorption dans les polymères. Nous reviendrons sur ce point dans l'analyse des courants de résorption (plus loin dans ce chapitre) et dans le comportement en fréquence des élastomères silicones vieillis sous contraintes électrothermiques.

Les deux hypothèses ci-dessus discutées à température ambiante dans notre cas restent vraies à température plus élevée et doivent être prises en compte dans l'analyse du comportement sous ohmique intégrant l'injection de charges que nous discutons ci-après.

b. En présence d'injection de charges

Comme nous l'avons montré dans le paragraphe V.1.2.1, le phénomène d'injection de charges devient de plus en plus important à partir de 313K (40°C) et dépend aussi bien du champ appliqué que de la température. Par ailleurs, la quantité et la profondeur des charges injectées évoluent avec la durée de polarisation. Ces phénomènes conduisent donc aux trois conséquences suivantes relatives à la modification du champ :

- elle est conditionnée par la durée de polarisation,
- elle est proportionnelle à la grandeur du champ,
- elle est influencée par la température.

Le courant de conduction sera donc influencé par cette modification du champ. En d'autres termes, le courant de conduction et le champ appliqué ne seront pas reliés par une loi d'Ohm.

Le tracé des courants isochrones à des temps de polarisation courts devrait donc permettre de montrer une influence plus faible de cette modification du champ sur le courant de conduction. Nous avons relevé sur la figure V.14 les courants isochrones au bout de 10s, 100s, 1000s et 10000s après l'application du champ. Ces courants sont tracés en fonction du champ appliqué (dans la plage 5 – 30kV/mm) et pour 4 températures (313K, 333K, 353K et 373K).

Comme attendu, nous observons bien une loi de type  $I = I_0.E^p$  à tous les temps et toutes les températures. Sur la figure V.15, nous avons reporté le facteur de puissance  $p$  en fonction de la température pour les différents temps après l'application du champ.

- Pour les trois températures les plus élevées, la valeur de  $p$  aux temps courts (10s et 100s) est supérieure à 1.
- A 313K, pour tous les temps,  $p$  est inférieur à 1.
- Pour des temps supérieurs à 1000s,  $p$  est toujours inférieur à 1 quelque soit la température.

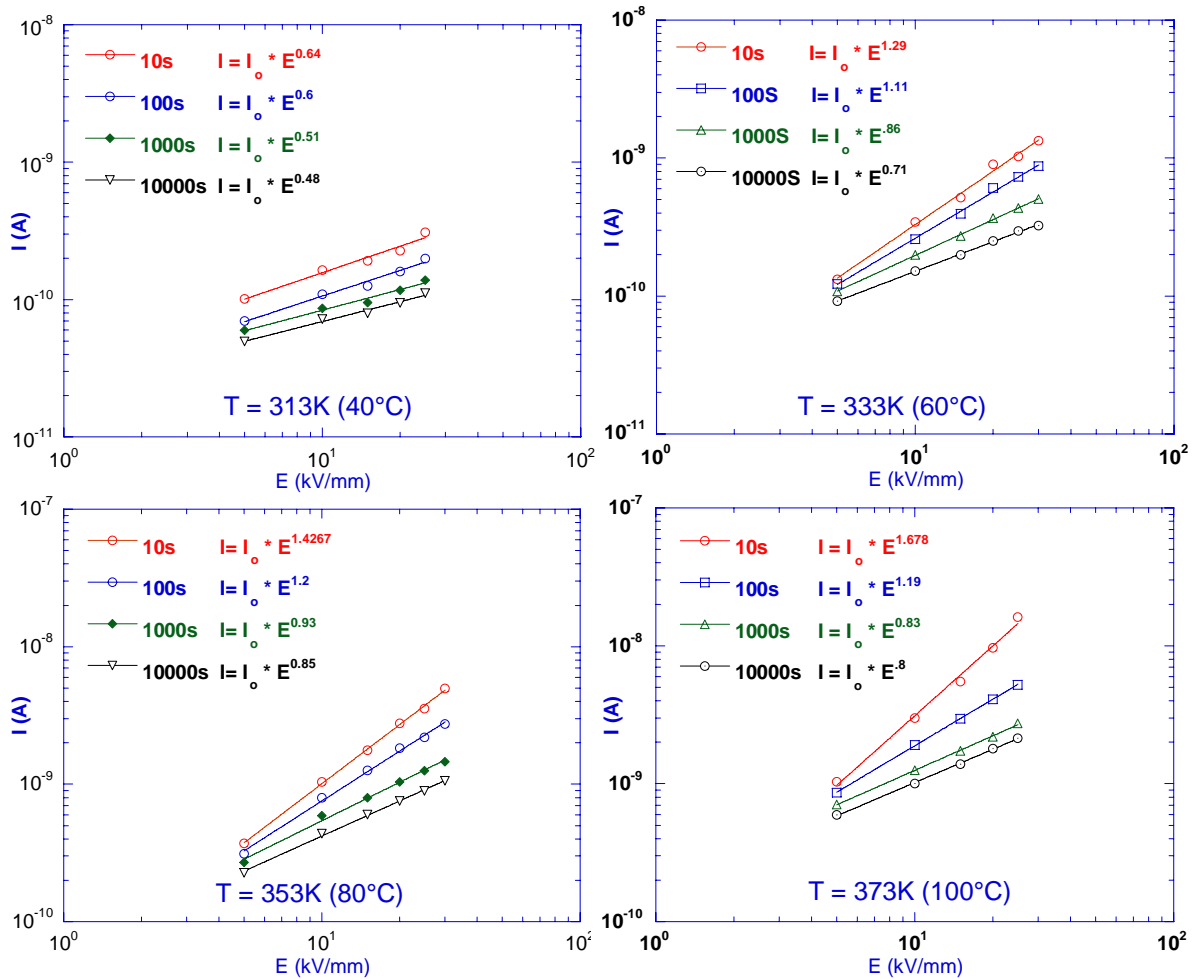


Figure V.14. Courant isochrones obtenus lors de la polarisation pour 4 niveaux de température

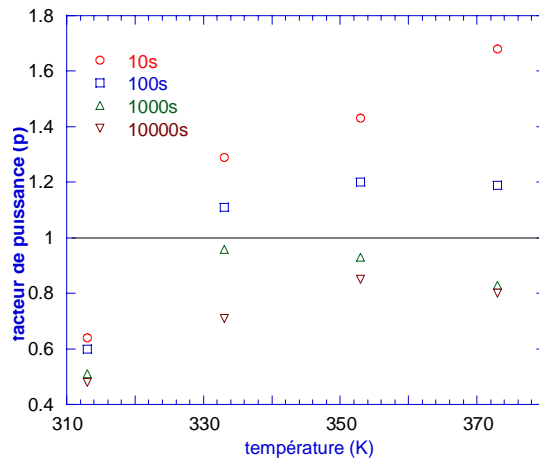


Figure V.15. Facteur de puissance  $p$  de l'expression  $I = I_0 * E^p$  en fonction de la température

Concernant le premier point, ce résultat confirme qu'une injection de charges apparaît rapidement dans le matériau après l'application de la tension. La valeur de  $p$  faiblement supérieure à 1 à 333K (60°C) montre que le courant est principalement gouverné par le comportement ohmique du matériau et que les charges d'espace n'influent pas de façon significative sur la modification du champ. Aux températures plus élevées, la même conclusion peut être faite même si la valeur plus grande de  $p$  montre que l'injection des charges devient plus importante.

Concernant les points deux et trois, la valeur de  $p$  atypique ne peut s'expliquer que par le fait que l'écoulement à travers le matériau des charges injectées reste minoritaire par rapport à leur piégeage. Plus précisément, l'injection des charges n'a un effet que dans la phase transitoire du courant et de ce fait le courant limité par charges d'espace ne peut contribuer au courant de conduction.

### V.3.2. Estimation des densités de pièges par mécanisme de conduction par saut

Le mécanisme de conduction par saut suppose la présence de charges piégées et décrit le déplacement de ces charges de pièges en pièges. La représentation d'un tel mécanisme se fait en reportant la densité de courant ( $J$ ) en fonction  $\sinh(e\lambda E/2kT)$ , où  $\lambda$  est la distance moyenne entre les pièges (figure.V.16). La valeur de  $\lambda$  est ajustée de manière à obtenir la meilleure régression sur cette représentation. Les tracés représentés dans cette figure sont une représentation linéaire de  $\sinh(e\lambda E/2kT)$ .

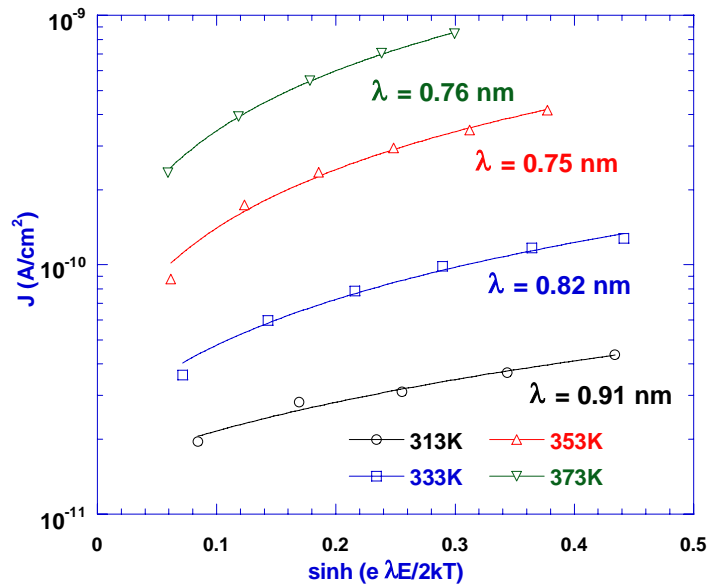


Figure V.16. Représentation pour un mécanisme de conduction par saut pour 4 niveaux de température

La meilleure régression obtenue avec les valeurs de  $\lambda$  pour les 4 températures 313K est :

$$\lambda_{313K} = 0,91 \text{ nm} \quad \lambda_{333K} = 0,82 \text{ nm} \quad \lambda_{353K} = 0,75 \text{ nm} \quad \lambda_{373K} = 0,76 \text{ nm}$$

L'expression de  $J \propto \sinh(e\lambda E/2kT)$  dit que la valeur de  $\lambda$  est indépendante de la température. Les variations de  $\lambda$  en fonction de la température que nous obtenons ne sont pas significatives et sont simplement liées à la dispersion dans le calcul de la régression linéaire. On peut donc considérer que l'on a une valeur moyenne  $\lambda = 0,8 \text{ nm}$ .

Dans le tableau V.1, nous avons reporté les valeurs de  $\lambda$  ainsi que la densité de pièges estimées dans différents polymères.

Référence	Valeur $\lambda$	Matériau
[Lawson78]	2,2 nm	Polyéthylène (PE)
[Mizutani79a]	0,9 nm	Polyéthylène haute densité (HDPE)
[Das-gupta87]	5 nm	Polyéther-éther kétone (PEEK)
[Griséri 00]	1 nm	Résine époxy non chargée
[Guillermin 04]	4 nm	Résine époxy non chargée
[Guillermin 04]	6nm	Résine époxy chargée

**Tableau V.1. Valeurs de  $\lambda$  obtenues dans différents matériaux.**

Comme on peut le constater, nos valeurs sont proches de celles obtenues dans le HDPE. La densité de pièges peut être calculée à partir de la valeur de  $\lambda$  suivant l'expression :  $d = \frac{1}{\lambda^3}$ . On obtient :  $d = 2 \times 10^{21}$  pièges/cm<sup>3</sup>.

Cette densité de pièges dans l'élastomère silicone RTV est plus grande que celle obtenue dans la plupart des autres polymères.

Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Technique d'analyse	Nombre de silanols (OH.nm <sup>-2</sup> )
moyenne	Echange avec le deutérium	4,6
325	ATG	3,1
230	ATG + dosage TMCS	4,1
380	ATG	2,6
200	ATG et <sup>1</sup> H NMR	4,4
200	Dosage avec le TEA	4,1
200	Titrage acide base	1,9
200	Dosage méthanol	2,9

**Tableau V.2. Concentration surfacique en silanols à la surface de la silice fumée** [Paquien03]

L'origine de ces pièges est difficile à identifier. A partir de la valeur de  $\lambda$  calculée plus haut, on peut estimer que la densité de pièges est de  $1.2 \div 1.8$  pièges/nm<sup>2</sup>. On peut noter que cette valeur est du même ordre de grandeur que la densité de groupes OH présents à la surface de la silice fumée comme le montre le tableau V.2 (d'après [Paquien03]). On peut donc émettre l'hypothèse que ces pièges se situent dans la couche d'adsorption PDMS –silice au niveau des liaisons OH qui vont, en quelque sorte, 'porter' les charges électriques. Cette hypothèse avait déjà été évoquée dans le chapitre précédent.



## V.4. Incidence du dépiégeage des charges d'espace sur le courant de décharge

### V.4.1. Observation de courants de résorption anormaux

Après avoir été polarisés sous champ continu (5 à 30 kV/mm) pendant 6 heures, les échantillons sont mis en court-circuit et le courant de résorption est relevé. Ces courants de décharge sont représentés sur la figure V.17 pour 313K (40°C), 333K (60°C), 353K (80°C) et 373K (100°C).

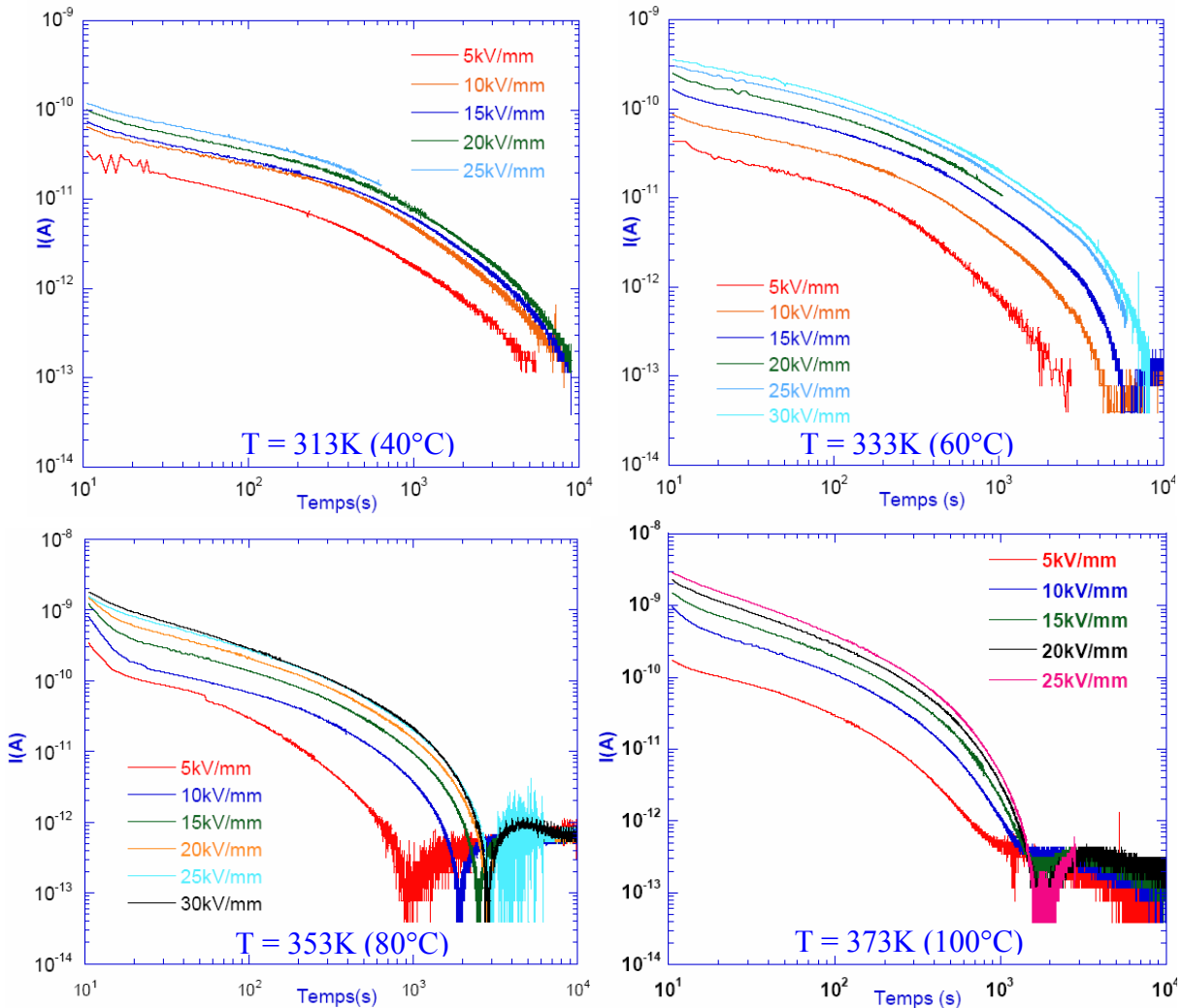


Figure V.17. Mesure du courant de dépolarisation pour 4 températures après 6 heures de polarisation à des champs de 5 – 30 kV/mm

La symétrie/dissymétrie entre courant de charge et décharge a été discutée dans les parties §V.1.1 (à  $T=293K$ ) et §.V.1.2.1 ( $T \geq 313K$ ) et a clairement montré la mise en place d'un processus d'injection de charges avec l'augmentation de la température. Dans le paragraphe actuel, nous ne revenons donc pas sur l'identification de cette injection de charges qui sera considérée ici comme installée. Notre étude porte plutôt sur l'incidence du dépiégeage de ces charges d'espace sur le courant de dépolarisation.

Sur la Figure V.17; on remarque que les courants de résorption décroissent de plus en plus vite avec l'augmentation de la température et que des courants anormaux (inversion du sens du

courant de décharge) apparaissent à partir de 353K (80°C). On peut également observer que le temps d'inversion du courant à 353K (80°C) est proportionnel au champ appliqué ; ce qui n'est pas le cas à 373K (100°C) où cette inversion du courant se produit toujours au bout de 2000s pour toutes les valeurs de champ supérieures à 15 kV/mm. L'analyse des courants anormaux observés à 353K (80°C) et 373K (100°C) révèle également un courant anormal nettement plus important à 353K (80°C).

Nous allons discuter ci-après l'origine de ce courant anormal.

## V.4.2. Discussion sur le courant de résorption anormal

### V.4.2.1. Origine de ce courant anormal : étude bibliographique

L'observation d'un pic dans le courant de décharge avec, éventuellement, une inversion du courant, a été faite dans de nombreux polymères comme le polyéthylène haute densité (HDPE) [Mizutani79b, 82], le polyéthylène basse densité (LDPE) [Gloan80, Pélissou88] le polyéthylène réticulé (XLPE) [Malec96] le polyvinylidène fluoride (PVDF) [Yamada84], le Polytetrafluoroéthylène (PTFE) [Neagu02].

D'après Mizutani<sup>[Mizutani79b]</sup>, parmi les cinq mécanismes responsables des courants transitoires répertoriés par Das Gupta<sup>[DasGupta97]</sup> (cf. tableau II.1), seule la polarisation d'électrode et le mécanisme d'injection de charges peuvent être à l'origine d'un courant de décharge anormal. Pour mieux préciser ce constat, reprenons le schéma proposé par Mizutani (Figure V.18).

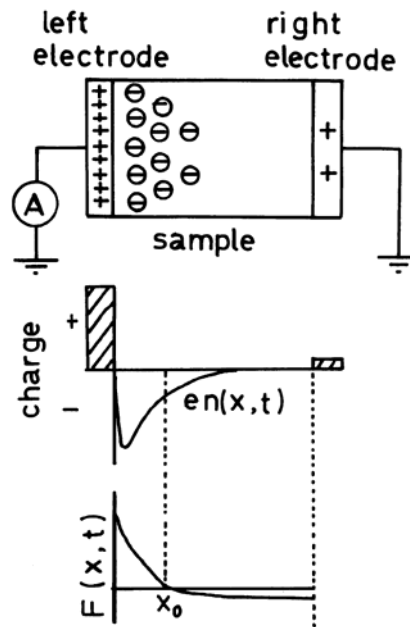


Figure V.18. Modèle de distribution d'homocharges injectées, charges et champ interne juste après la coupure du champ<sup>[Mizutani 79]</sup>. Mise en évidence d'un plan à champ nul.

Sur ce schéma, on considère une injection d'homocharges négatives réparties dans un volume du matériau lors de la phase de polarisation (courant de charge). Dans cette configuration, la répartition de la charge et du champ est celle représentée sur la figure V.18 juste après la coupure du champ. On peut noter qu'en  $x_0$  la valeur du champ est nulle. Les charges présentes à gauche de  $x_0$  seront donc déplacées vers l'électrode de gauche et celles à droite de  $x_0$  vers l'électrode de

droite. Au début, le courant de décharge va donc dans la direction opposée au courant de charge et correspond au courant de dépolarisation normalement observé. L'apparition d'un courant de décharge anormal se traduit par le fait que le courant qui s'évacue à travers l'électrode à droite devient prépondérant devant celui qui s'évacue par l'électrode de gauche. Pour satisfaire cette condition, les électrodes doivent être partiellement bloquées. Ce blocage d'électrodes supprime l'écoulement des charges à travers l'électrode de gauche et aboutit donc au courant anormal. Cet effet a été confirmé par la simulation d'un isolant prenant en compte des charges d'espace injectées et un effet d'électrodes bloquantes <sup>[Mizutani81]</sup>.

De son côté, Neagu a observé dans du PTFE une inversion de courant aussi bien dans le courant de charge que de décharge <sup>[Neagu02]</sup>. Cette inversion est constatée au bout d'une dizaine de secondes.

#### V.4.2.2. Analyse de nos résultats

L'étude bibliographique faite précédemment confirme donc l'existence de deux conditions pour qu'apparaisse un courant de décharge anormal :

- Une injection de charges avec piégeage.
- Un effet d'électrode bloquante.

Le premier point a été clairement démontré dans les paragraphes précédents.

Concernant le deuxième point, on avait déjà évoqué cet effet d'électrode bloquante dans l'analyse du comportement sous ohmique du courant de charge, qui se confirme donc ici par l'observation de ce courant anormal.

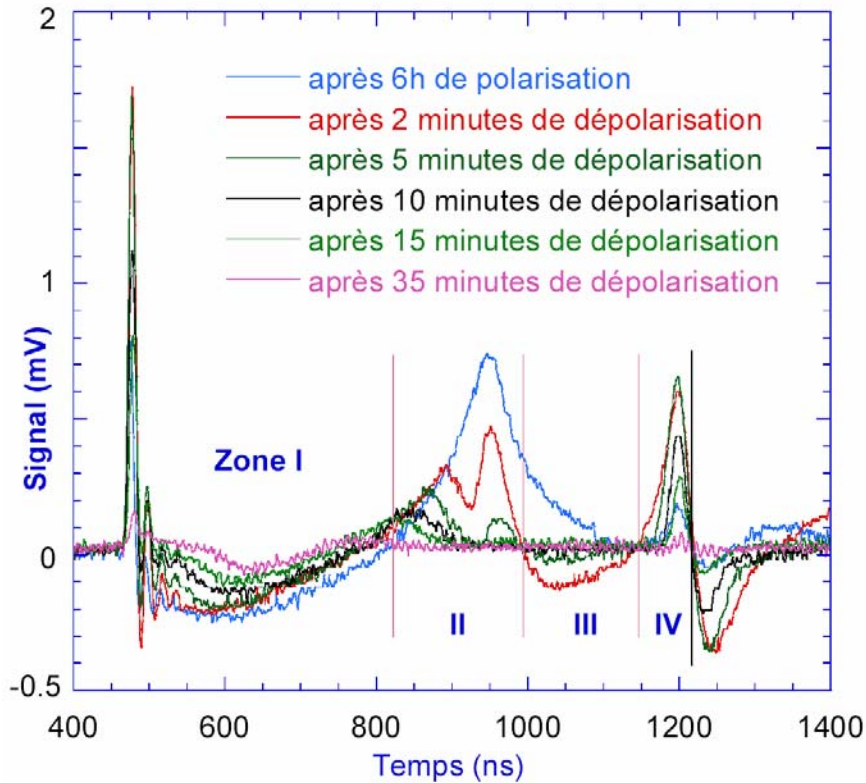
Dans tous les travaux publiés concernant l'inversion du courant de décharge, la séparation en deux courants de signe opposée d'homocharges préalablement piégées (pendant la phase de polarisation) n'a jamais été clairement détectée dans le volume du matériau.

Ce courant anormal que l'on observe dans cet élastomère nous a incité à faire des mesures de charges d'espace dans des conditions expérimentales similaires. Ces résultats sont présentés sur la figure V.19 où nous suivons le mouvement des homocharges piégées sur un échantillon court-circuité après 6h de polarisation à 353 K (80°C).

N.B. : Pour des raisons de disponibilité (ou plutôt d'indisponibilité) du RTV4100 lorsque ces essais ont été démarrés, ces mesures ont été réalisées sur un échantillon qui avait déjà subi un cycle de polarisation et dépolarisation pour plusieurs champs et températures, ce qui explique que les charges d'espace se développent plus vite que dans un échantillon neuf. Une comparaison des comportements entre la figure V.19 avec la figure V.6 n'est donc pas forcément pertinente. On peut cependant noter que l'on retrouve bien une répartition de charges négatives depuis la cathode et un pic positif relativement étalé en profondeur.

Après 6h de polarisation, la mise en court-circuit de l'échantillon montre instantanément (courbe bleue) :

- une grande quantité de charges positives répartie dans un volume de l'échantillon localisé vers le milieu,
- une petite quantité très étroite d'homocharges positives localisée juste à côté de l'électrode de sortie,
- une large distribution d'homocharges négatives du côté de l'électrode d'entrée.



**Figure V.19. Evolution des charges en volume après mise en court-circuit de l'échantillon à 353K (80°C). L'échantillon avait été préalablement polarisé 6 h sous 20 kV/mm.**

Au cours du temps de dépolarisation, 4 zones spatiales peuvent être clairement définies dans le volume du matériau :

- zone 1 : cette zone s'étale depuis l'électrode d'entrée sur à peu près 40% de la distance totale entre les 2 électrodes. Une densité de charges d'espace négative est piégée sur l'ensemble de cette zone. Cette charge est relativement bien étalée avec cependant un maximum qui se décale très légèrement vers la droite au cours du temps de dépolarisation. La diminution des charges négatives au cours du temps est relativement régulière. Dans le même temps, des charges positives apparaissent dans la partie droite de cette zone et s'étalent. Cet étalement des charges positives est observé durant 15 mn de mise en court-circuit. En revanche, au bout de 35 mn, seules des charges négatives sont encore nettement visibles dans cette zone.
- zone 2 : très rapidement (au bout de 2 mn), la forte densité de charges positives détectée dans le volume du matériau diminue et est moins étalée spatialement dans la direction de l'électrode de sortie. Durant ce temps, le pic de charges se sépare en 2 pics. Le premier est toujours détecté spatialement au même endroit que le pic unique présent antérieurement. Quand au second pic, il apparaît à gauche du 1<sup>er</sup>. Les charges positives associées à ce second

pic disparaissent moins vite que celles associées au pic principal et se décalent vers la gauche du matériau. Elles correspondent aux charges positives qui « pénètrent » dans la zone 1.

- o Zone 3 : la présence de charges positives dans cette zone juste après la coupure du champ a rapidement fait place à une densité de charges négatives nettement observées après 2 mn de dépolarisation. Cette charge négative décroît très vite et disparaît au bout de 10 mn. Au bout de ce temps, plus aucune charge nette n'est détectée.
- o Zone 4 : cette zone est la plus étroite de toutes et est « accolée » à l'électrode de sortie. Le pic associé à une densité de charges positives triple en valeur durant les 5 mn qui suivent la coupure de la tension. Ensuite, ce pic diminue régulièrement pour pratiquement disparaître au bout de 35 mn.

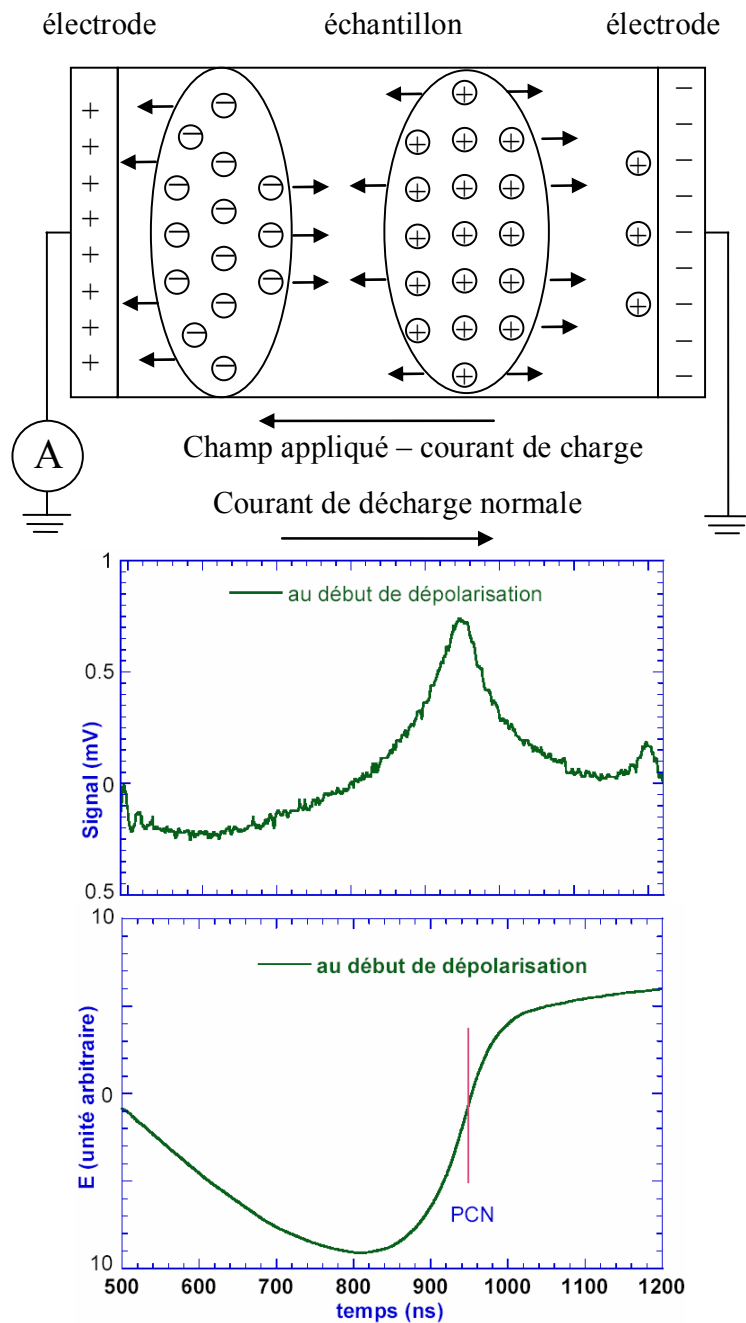


Figure V.20. Modèle de distribution d'homocharges injectées et champ interne au début de la dépolarisation de la figure V.19

Pour comprendre simplement le mouvement de l'ensemble de ces charges au cours de la phase de dépolarisation, nous présentons sur la figure V.20 de façon schématisée la localisation et le déplacement de ces charges ainsi que la répartition du champ en volume juste après la coupure du champ. On rappelle que pendant la phase de polarisation, l'électrode de sortie était mise sous tension positive et l'électrode d'entrée à la masse. Le champ appliqué et le sens du courant de charge sont donc positifs de droite à gauche (pour une bonne compréhension de l'explication, on a reporté cette direction du champ/courant de charge sous le dessin de la figure V.20). A la coupure du champ, le courant de décharge normal sera donc dans le sens « gauche vers droite ». Un courant de décharge anormal, s'il existe, sera donc orienté dans le sens « droite vers gauche » pour des charges positives et « gauche vers droite » pour des charges négatives.

La répartition du champ en volume fait apparaître une zone de plan à champ nul (PCN) [Morin95] au voisinage du pic positif correspondant à la plus forte densité de charges positives. Les 2 champs de direction opposée ainsi créés vont chacun entraîner les charges positives avec eux d'où l'apparition d'un creusement du pic au niveau du PCN (et donc la naissance des 2 pics). Les charges positives allant de « gauche à droite » vont participer au courant de dépolarisation normal. Dans le même temps, une partie des charges négatives de la zone 1 va se recombinaison avec les charges positives entraînées par le champ « droite vers gauche ». Une partie de ces charges négatives devrait également sortir par l'électrode d'entrée et participer au courant de décharge normal. Comme observé sur la figure V.19 dans la zone 1, le bilan au bout de 35 mn est de constater qu'un « surplus » de charges négatives reste présent après la recombinaison entre ces charges et les charges positives venant de la zone 2.

La représentation spatiale du champ dans le volume est alors favorable à l'entraînement d'une partie de ces charges négatives vers la cathode (qui va donc contribuer au courant de dépolarisation normal) et une partie vers l'anode (qui va contribuer au courant de dépolarisation anormal). La distance plus grande que doivent parcourir les charges pour atteindre l'anode va donc aboutir à la persistance d'un courant « anormal » au cours du temps comme observé sur les mesures de courant. Ce comportement peut donc être comparé à un processus d'électrode bloquante.

Il faut noter également que la réorganisation des charges images positives à la cathode va également contribuer au courant anormal tant que des charges négatives sont piégées près de cette électrode. Cependant au bout d'1 heure de dépolarisation, plus aucune charge n'est détectée dans le volume du matériau et l'influence de ces charges sur le courant de dépolarisation anormal ne peut donc plus être considérée.

Dans les mesures de courant, l'existence du courant de dépolarisation anormal peut être mesuré plusieurs heures après la mise en court-circuit de l'échantillon (cf. Figure.V.17 par exemple). L'absence de charges d'espace après 1 heure de dépolarisation nous fait donc penser que ce courant est la conséquence de charges libres négatives qui circuleraient « lentement » dans le matériau en direction de l'anode. On ne peut cependant exclure la présence de charges piégées en densité trop faible pour que notre dispositif de mesure de charges d'espace puisse les détecter.

Dans tous les cas, ce courant de décharge anormal est la conséquence du mouvement lent des charges, très certainement à des échelles nanométriques comme les clusters.

Cette dernière hypothèse de conduction à travers des clusters présents à l'interface PDMS/silice est tout à fait envisageable. On rappelle que la présence de clusters dans les élastomères silicones a été décrite dans le chapitre I et que l'effet des clusters sur la réponse anormale basse fréquence diélectrique a fait l'objet d'un paragraphe détaillé dans le chapitre II. On verra également dans le chapitre VI qu'un phénomène de dispersion diélectrique dans les basses fréquences prend place et est attribué à la présence des clusters. Le courant anormal, identifié dans ce chapitre, devrait donc, dans certaines conditions, nous permettre d'observer l'influence des clusters. C'est ce que nous allons regarder dans le paragraphe suivant en nous intéressant uniquement au courant de décharge dans son comportement anormal (c'est-à-dire après le pic observé dans le courant de décharge ou dit encore autrement lorsque le courant de décharge devient positif).

### V.4.3. Etude du courant de décharge dans sa partie « anormale »

La figure V.21 montre clairement l'installation du courant anormal de dépolarisation avec l'augmentation de la température après un même niveau de champ appliqué (ici 20 kV/mm pendant 6 heures).

Le courant d'inversion apparaît à des temps d'autant plus longs que la température est faible. Il semble même que le courant à 40°C tende vers un courant anormal après 10000 s. On peut également noter que l'amplitude de ce courant d'inversion remonte à une valeur plus haute à 80°C qu'à 100°C. On peut donc déjà conclure que la température, directement ou indirectement, a une incidence sur le temps d'apparition de ce courant anormal.

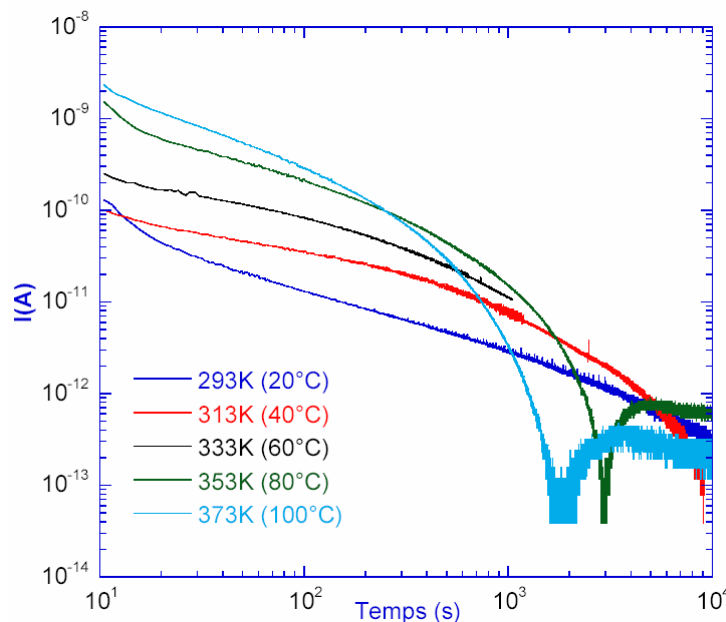
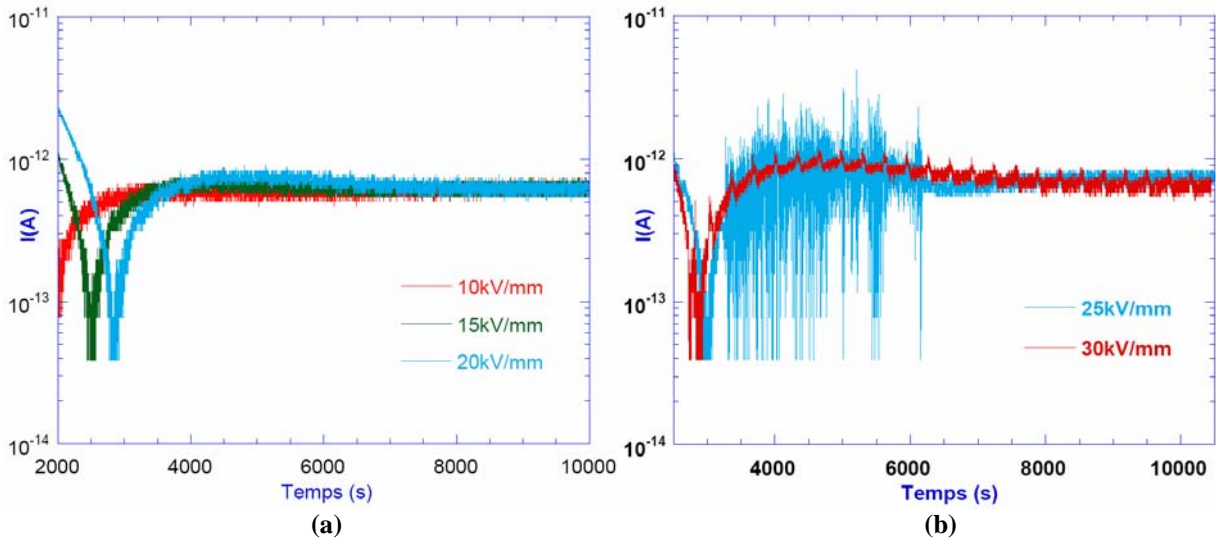


Figure V.21. Comparaison pour différentes températures du courant de décharge après une polarisation de 20kV/mm pendant 6 heures.

Pour mieux identifier l'influence du champ, nous avons reporté, sur les figures V.22a-b, le courant de dépolarisation anormal à 353 K (80°C) en échelle linéaire pour les principaux niveaux

de champ appliqués (10, 15, 20, 25, 30 kV/mm ) pendant 6 heures lors de la phase de polarisation.



**Figure V.22. Représentation (en échelle linéaire pour le temps) du courant de dépolarisation anormal à 353K (80°C) pour les principaux champs appliqués. 10 à 20 kV/mm (a) et 25 - 30 kV/mm (b).**

Pour les quatre premiers niveaux du champ (5 non représenté, 10, 15, 20 kV/mm), on observe tout d'abord que le temps d'inversion du courant augmente quand le champ appliqué est plus grand (Figure. V.22a). On observe aussi que l'amplitude du courant positif dépend du champ appliqué. On peut donc conclure, comme pour la température, que le champ appliqué lors de la phase de polarisation, va, directement ou indirectement, avoir une incidence sur le temps d'apparition de ce courant anormal.

Le constat pour des champs appliqués plus élevés (25 et 30 kV/mm) est un peu différent (Figure V.22b). Le temps d'inversion du courant est pratiquement le même. En ce qui concerne l'amplitude du courant anormal, le signal à 25 kV/mm est extrêmement bruité de 3000 à 6000s puis redevient stable. A 30 kV/mm, des « impulsions » sous forme de petits pics (triggers), remplacent ce bruit et se prolongent jusqu'à l'arrêt de l'expérience. Ces impulsions apparaissent périodiquement toutes les 300s.

#### V.4.3.1. Discussion sur le décalage dans le temps du pic d'inversion du courant.

Les résultats présentés sur la figure V.17 ont montré que les courants de polarisation et de dépolarisation étaient fortement influencés durant le début du transitoire du courant. Les décalages observés sur le pic du courant de dépolarisation seraient donc principalement liés à la quantité de charges injectées sous les différents champs et températures lors de la polarisation.

Un autre élément peut être considéré. On a vu dans la partie V.2.1 (cf. Figure.V.7), qu'une « compétition » était en jeu entre, d'un côté, l'injection d'électrons depuis la cathode et d'un autre côté, l'évolution de l'anode vers la cathode d'une densité de charges positives que nous avons attribuée à un dépiégeage de charges négatives. Comme on l'a montré dans les paragraphes précédents, le champ électrique et la température jouent un rôle de 'catalyseur' plus ou moins important pour accélérer ces phénomènes. Lors de la phase de dépolarisation, les commentaires que nous avons faits concernant l'existence du courant anormal peuvent se résumer en disant que



son origine est due au « résidu » des électrons piégés au voisinage de la cathode qui avaient été injectés par effet Schottky et qui ne se sont pas recombinaés avec des charges. Par conséquent, la « compétition » entre les 2 processus en jeu pour aboutir à la seule présence des électrons piégés près de l'anode peut prendre plus ou moins du temps suivant que le champ et/ou la température favoriseront plus aisément l'injection ou le dépiégeage. Cela expliquerait qu'aux champs les plus forts et les températures les plus élevées, le pic d'inversion apparaisse toujours pour le même temps : les électrons injectés et les charges positives se neutraliseraient aux temps les plus courts possibles dans ces conditions (2000 s). La mesure à 373 K (100°C) représentée sur la figure.V.17 pourrait permettre de conclure que la température a un rôle prépondérant par rapport au champ sur le temps d'apparition du pic d'inversion. Par ailleurs, la valeur de  $p < 1$  aux temps longs, discutée dans le paragraphe V.3.1, avait permis de conclure qu'à toutes les températures l'écoulement des électrons injectés dans le matériau restait minoritaire par rapport à leur piégeage ce qui va dans le sens de nos propos.

Pour résumer, le scénario serait, qu'en régime de dépolarisation, avec l'augmentation de la température, le dépiégeage des charges négatives depuis l'anode serait plus rapide et par conséquent le pic de charges d'espace positif se déplacerait plus rapidement de l'anode vers la cathode. Le 'résidu' des charges négatives, seules présentes dans le matériau, se produirait donc plus rapidement.

#### **V.4.3.2. Discussion sur l'amplitude plus importante du courant anormal à 353 K (80°C) qu'à 373 K (100°C).**

L'absence de l'effet du champ à 373 K (100°C) sur un décalage significatif du pic et une amplitude du courant anormal plus grande à 353 K (80°C) s'expliqueraient par le fait qu'avec l'augmentation de la température, il n'y a pas seulement une accélération du dépiégeage des charges négatives depuis l'anode mais également une densité de charges dépiégées plus importante. Ainsi, à 353 K (80°C), le 'résidu' des charges négatives serait plus important qu'à 373 K (100°C) et expliquerait une remontée du courant anormal vers des valeurs plus importantes.

#### **V.4.3.3. Discussion sur le courant anormal observé à 25- 30 kV/mm et 353 K (80°C)**

Le comportement observé sur ce courant est parfaitement représentatif d'un transport chaotique souvent rencontré dans le domaine des sciences du vivant mais également dans des structures semi-conductrices <sup>[Aoki92]</sup>, des sources de lumière cohérente accordables (Oscillateurs paramétriques optiques : OPO) <sup>[Amon03]</sup>, ou parfois des polymères dans des conditions particulières <sup>[Swan67, Fleming73]</sup>. Le bruit observé à 25kV/mm serait la manifestation d'une conduction des charges dans des structures fractales comme des clusters. Comme l'a montré Dissado dans son modèle <sup>[Dissado84]</sup>, un mouvement vibratoire des charges électriques intracluster ou intercluster existe dans des matériaux hétérogènes (cf. chapitre II). Comme on l'a vu, ces clusters étant localisés au niveau de l'interface PDMS - silice, les porteurs de charge se déplaceraient dans cette couche. Les conditions d'apparition de cet effet restent difficiles à interpréter. On peut simplement constater que le courant anormal est plus élevé à 25kV/mm et

pour 353 K (80°C) qu'aux autres températures ou valeurs de champ. Une densité de charges suffisamment importante localisée dans ces clusters permettrait donc de détecter leur effet sur le courant. Cependant, d'autres études plus exhaustives en fonction de la température, du champ...et couplées avec un traitement des signaux et de la modélisation seraient nécessaires pour analyser plus profondément ce phénomène. Des études plus poussées, certes très intéressantes, sortaient du cadre de ce travail et nous nous sommes donc limités à confirmer l'hypothèse d'une conduction anormale du courant de décharge à travers des clusters.

Le comportement à 30kV/mm faisant apparaître des triggers est également bien en accord avec le comportement chaotique discuté précédemment. Ce phénomène de trigger est rarement observé dans les polymères. On peut citer les travaux de Fleming <sup>[Fleming73]</sup> qui a observé une réponse semblable dans des couches minces de polystyrène (0,05 et 0,1mm) sous des champs électriques de 4,5 et 12,5 kV/mm autour de la température ambiante (Figure. V.23).

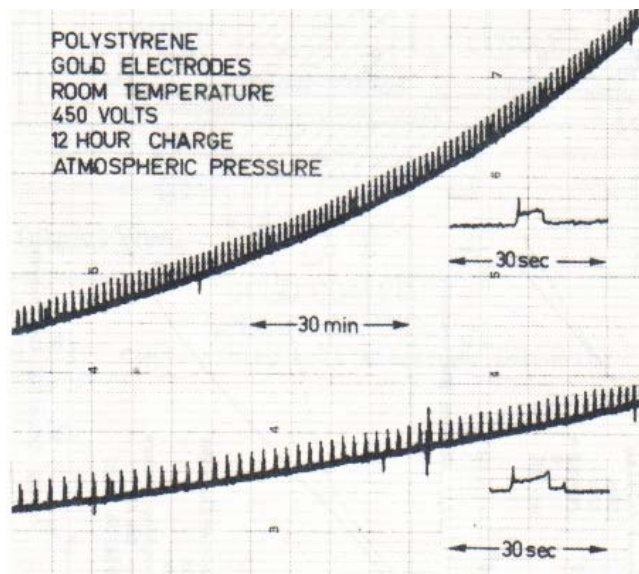


Figure V.23. Courant de décharge dans le polystyrène. Apparition des triggers <sup>[Fleming73]</sup>

Les résultats que Fleming a obtenus ont montré que la fréquence et l'amplitude des fluctuations du courant étaient indépendantes de la nature de l'électrode (or, aluminium et magnésium). Des similitudes dans les conditions d'apparition de ces *triggers* entre ces travaux et les nôtres apparaissent. Par exemple, Fleming a constaté :

- que les *triggers* n'apparaissent généralement pas avant un temps minimum de décharge (10 minutes dans son cas),
- la hauteur des *triggers* reste relativement constante pendant la décharge,
- un champ seuil est nécessaire à l'apparition des triggers (12 kV/mm après 6 heures de charge et 8 kV/mm après 12 heures de charge dans son cas).

Fleming n'a pas trouvé d'explication satisfaisante pour expliquer ce phénomène.

Reddish <sup>[Reddish50]</sup> avait conclu à partir de mesures spectroscopiques dans du polyéthylène-téréphtalate (PET) que les pertes à 373 K (100°C) étaient dues à des mouvements micro Brownien des chaînes dans les régions amorphes du polymère. Lowell a montré dans son modèle

unifié pour les polymères que les charges sont piégées dans les zones amorphes sur les chaînes, les segments ou sur les groupes latéraux [Lowell<sup>90</sup>]. Comme on l'a précisé plus haut, la structure fractale du composite PDMS – silice peut laisser imaginer que les charges électriques sont piégées comme Lowell le suggère ; dans notre cas, ces charges électriques seraient dans les clusters des couches d'adsorption PDMS – silice. Suivant les travaux de Reddish relatifs aux mouvements micro – Brownien des chaînes avec l'augmentation de la température, les charges électriques localisées au niveau de ces chaînes dans les clusters entreraient donc également en mouvement d'où l'apparition des triggers sur le courant de dépolarisation.

Cette éventualité reste difficile à confirmer mais permet de proposer une nouvelle interprétation pour l'existence de ces triggers. Nous allons cependant essayer de renforcer cette hypothèse en analysant le courant dans un LSR. Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, les mécanismes aux interfaces PDMS - silice dans le cas des élastomères LSR montrent des différences par rapport aux RTV, certainement du fait de la modification de la surface de la silice. Par conséquent, les hypothèses menées ci-dessus sur une conduction des charges dans les couches d'adsorption devraient faire apparaître des courants de décharge (et éventuellement de charge) différents. C'est l'objet du paragraphe suivant.

## V.5. Comportement de l'élastomère silicone LSR 8228 à 353K

La figure V.24 présente le courant de charge et de décharge de l'élastomère silicone LSR 8228 à 353K (80°C) pour différents champs appliqués.

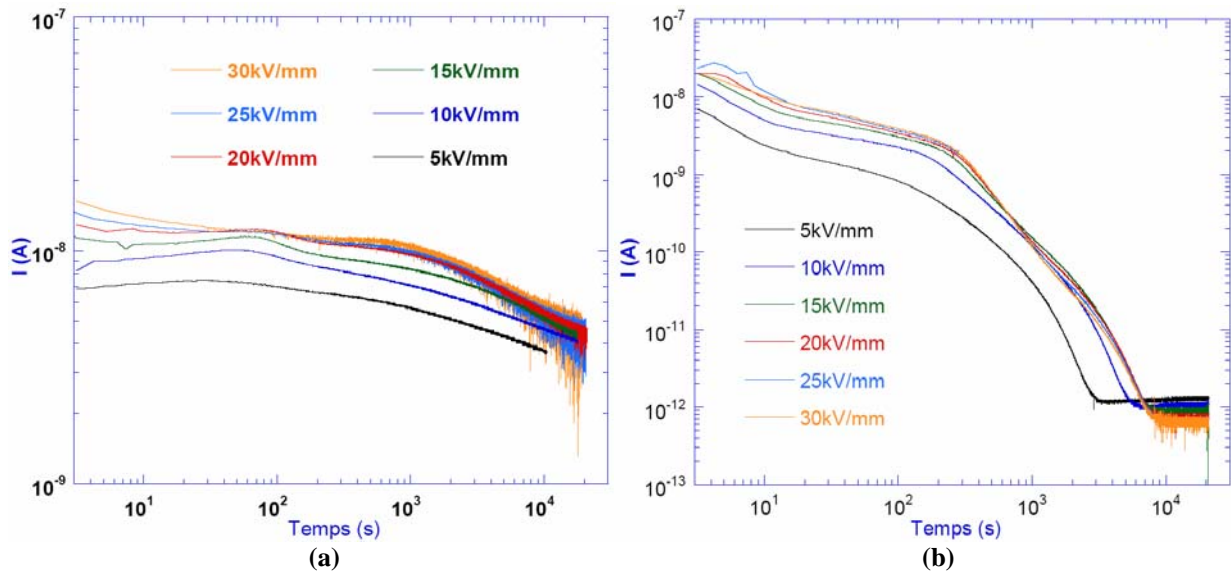


Figure V.24. Mesure du courant à 353K (80°C) : a) courant de charge b) courant de décharge. LSR8228

On observe que le courant de charge est très particulier et complexe :

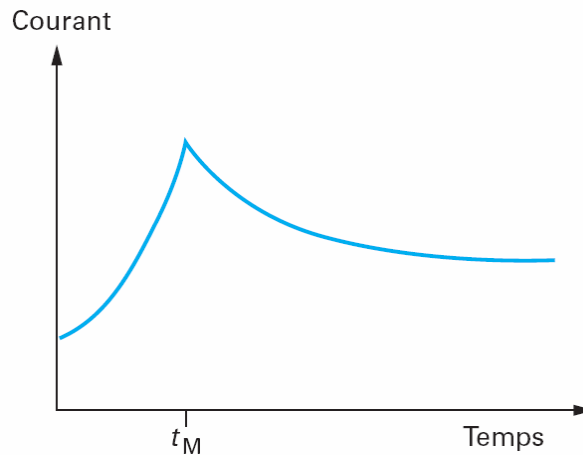
- Un petit pic est observé après environ 100s de polarisation,
- Le courant de charge ne se stabilise pas avec pour conséquence la difficulté à estimer le courant de conduction ainsi que le courant d'absorption.
- Plus le champ appliqué augmente, plus le courant de charge aux temps longs ( $>1000$ s) est perturbé.

- A partir de 20kV/mm, la valeur moyenne du courant de charge est constante même si le champ appliqué augmente.
- La valeur du courant à la fin de la mesure (t = 6h) est très grande, de l'ordre de 4nA.
- Le courant de résorption se stabilise à des temps plus longs avec l'augmentation du champ. Une valeur stable (mais plus bruitée) est observée à des temps de dépolarisation plus lointains. Cette valeur stable est grande (1pA) et est atteinte d'autant plus rapidement que la valeur du champ qui avait servi à la polarisation était élevée.

### V.5.1. Le pic du courant de charge

Le petit pic observé dans le courant de charge quelques minutes après l'application de la tension a déjà été observé dans la littérature dans des liquides isolants [Denat79] et des polymères comme le PVDF à 323K (50°C) [DasGupta80], le polyéthylène haute densité (HDPE) à 343K (70°C) [Mizutani79b] ou basse densité (LDPE) à partir de 308K (35°C) [Pélissou88].

D'après Mizutani et Das-Gupta, ce pic de courant de charge peut être causé par des charges d'espace puisqu'il est similaire à un courant limité par charges d'espace en régime transitoire (figure V.25) simulé mathématiquement par Many et Rakavy [Many62]. La caractéristique courant – temps en régime transitoire en présence d'un courant limité par charges d'espace est représenté sur la figure V.25 [Ségui00].



**Figure V.25. Caractéristique courant – temps pour un mécanisme de conduction limité par charge d'espace en régime transitoire** [Ségui00]

La valeur de  $t_M$  est repérée par la présence d'une anomalie dans la décroissance du courant. Ce phénomène est rarement observé car, aux temps courts, d'autres mécanismes, tels que la relaxation dipolaire ou les courants de déplacement, qui donnent des courants fortement décroissants dans le temps peuvent masquer ce phénomène. La valeur de  $t_M$  est caractéristique du temps mis par les premiers porteurs de charge pour atteindre la contre – électrode [Das-Gupta 80] donc  $t_M$  diminue avec l'augmentation de champ. La valeur de  $t_M$  permet donc d'avoir accès à la mobilité suivant l'équation de Mizutani [Mizutani 79b].

$$t_M = 0,786d / \mu F$$

avec  $d$ =épaisseur de l'échantillon,  $\mu$ =mobilité des charges et  $F$ =champ appliqué.

A partir de cette équation, on peut calculer la mobilité des charges de notre élastomère silicone. Le résultat est montré sur la figure V.26 et comparé avec la mobilité obtenue dans le HDPE [Mizutani79b].

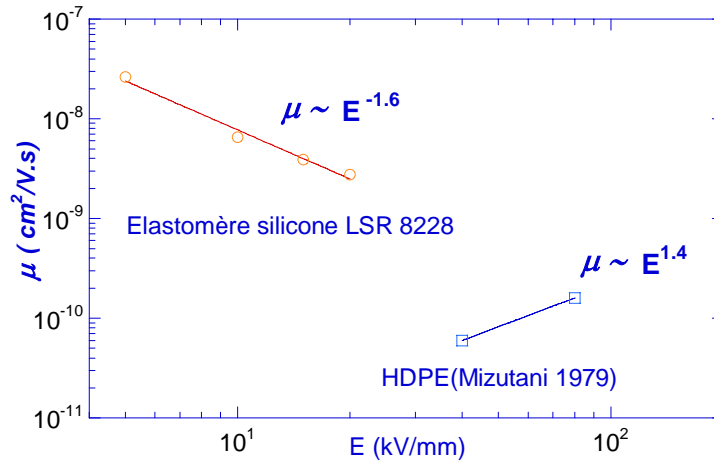


Figure V.26 Caractéristique mobilité – champ des charges d'espace.

L'évolution que nous observons montre un résultat non conforme à la théorie. En effet, le temps d'apparition de ce pic doit diminuer (ou la mobilité augmenter) avec l'augmentation du champ appliqué. Ce calcul n'est donc pas applicable pour notre élastomère.

### V.5.2. La perturbation aux temps longs pour le courant de charge

La figure V.27 montre le courant de charge en régime 'stationnaire' à partir de 5000s de polarisation sur une échelle linéaire pour mieux observer ce courant.

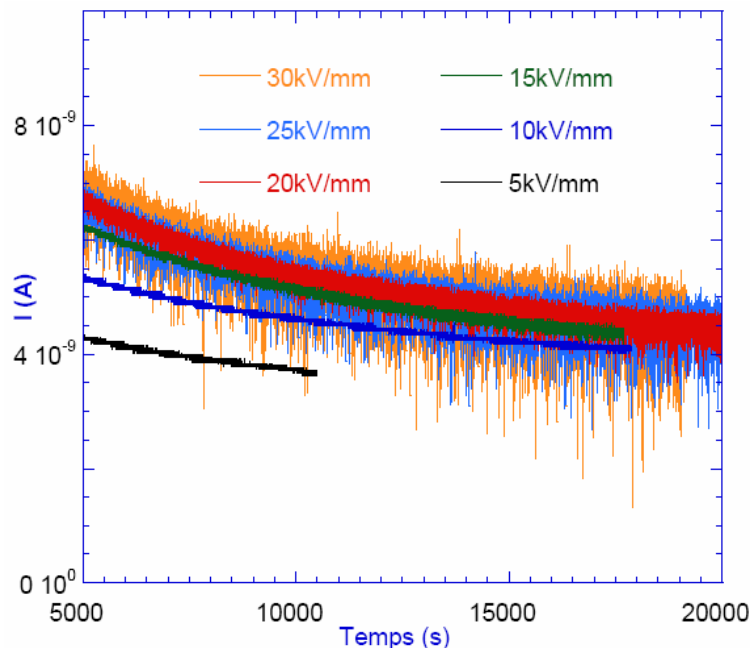
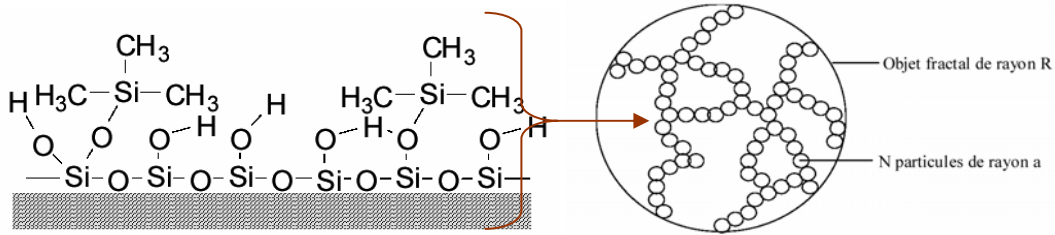


Figure V.27. Représentation en échelle linéaire de courant de charge à 353K (80°C). LSR 8228

On voit clairement qu'avec l'augmentation du champ électrique, le courant devient de plus en plus bruité. Cette perturbation rappelle celle observée sur le courant de dépolarisation du RTV 4100 (cf. figure V.22).

On a vu en spectroscopie diélectrique dans le chapitre précédent que la conductivité était 20 fois plus forte dans les LSR que dans les RTV. Il n'est donc pas surprenant d'observer un courant plus important pour les LSR. Dans les mesures de courant, on trouve cependant un facteur d'environ 100 entre le LSR et le RTV.

L'absence de comportement de type 'courant limité par charge d'espace' dans le LSR et les forts courants observés par rapport au RTV, nous amènent donc à confirmer notre hypothèse d'une possible conduction électrique à travers les couches interfaciales PDMS - silice. On rappelle sur la figure V.28 la structure fractale qui naît d'un mélange PDMS - silice.



**Figure V.28. Surface de silices HDMS et structure fractale de l'élastomère silicone. Chaque noeud est considéré comme une particule de HDMS et le cluster est considéré comme un espace entre les noeuds.**

On a vu que l'augmentation du courant observée sur la figure V.24 n'obéit pas à un comportement de type 'courant limité par charge d'espace' dans le LSR. Une autre explication pourrait être l'injection de charges dans le matériau qui circuleraient librement dans les clusters au niveau des interfaces. Avec l'augmentation du champ électrique, pour de telles températures, des sauts des charges intra et inter clusters peuvent se produire et vont entraîner une augmentation du courant. Comme on l'a déjà évoqué dans le chapitre précédent, la présence d'une plus grande quantité de silice dans le LSR permet de faciliter la conduction du fait de l'existence d'une plus grande quantité de clusters permettant la conduction.

La présence d'une densité de charges localisées dans les clusters sous champ pour les LSR pourrait expliquer le comportement très surprenant du courant de dépolarisation sur ce matériau (cf. Figure V.24b). L'amorce de la décroissance du courant est ralentie au bout d'une dizaine de secondes jusqu'à 300 secondes après la coupure de la tension. La décroissance redevient plus importante à partir de cet instant. Une valeur stable du courant de dépolarisation de l'ordre de 1 pA est obtenue au bout d'une heure environ pour l'échantillon qui avait été polarisé sous 5 kV/mm. Ce temps passe à 6000 s pour l'échantillon préalablement polarisé sous 10 kV/mm et un temps de 8000 s est obtenu pour les valeurs de champs appliquées de 15 à 30 kV/mm. Cette valeur stable du courant de dépolarisation diminue légèrement et s'accompagne d'un bruit qui s'amplifie pour les échantillons qui avaient été polarisés sous le champ le plus fort. Les mesures d'onde de pression réalisées en phase de dépolarisation sur ces matériaux à ces températures après mise sous champ pendant plusieurs heures n'ont plus montré de charges piégées dans le matériau pour de telles durées. L'existence d'un courant de dépolarisation qui devient stable au bout de plusieurs heures est un phénomène surprenant qui, à notre connaissance, n'a pas été observé dans les polymères conventionnels utilisés en génie électrique. En lien avec les différentes suggestions faites dans le chapitre IV et ce chapitre, nous suggérons que ce courant de dépolarisation stable pourrait correspondre à une conduction des charges inter ou intra cluster, le bruit observé pouvant peut-être représenter la manifestation d'un changement de mode de

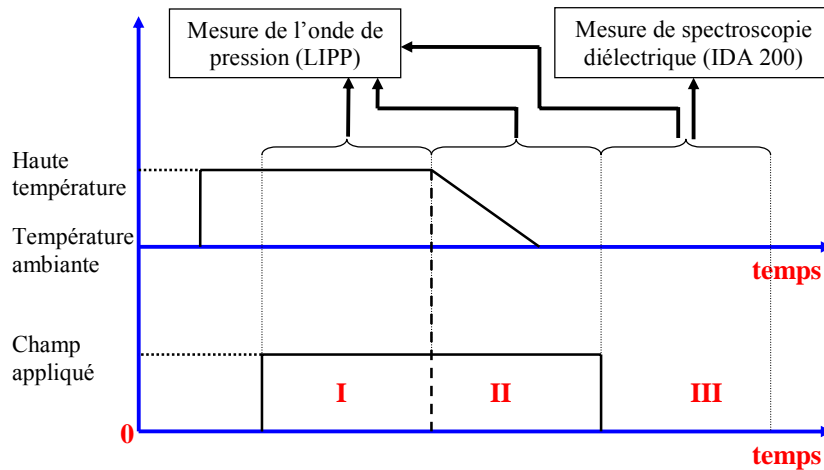
conduction (ou de vibration) dans le matériau. Des mouvements micro – Brownien des chaînes ne sont pas à exclure également.

N.B. : Là encore, ces phénomènes très intéressants à étudier, nécessiteraient que l'on programme plus d'études expérimentales avec des échantillons PDMS incorporant des charges de silice parfaitement identifiées pour pousser plus loin les investigations. Nous pensons que ces études doivent être menées car, comme on le verra dans le chapitre suivant relatif au comportement de ces matériaux soumis à des contraintes électrothermiques, les effets curieux observés ici sont modifiés par ce vieillissement. Dans le cadre de notre étude, le temps ne nous a pas permis de mener ces études ; nous nous sommes contentés d'identifier ces effets et de donner les pistes d'investigation qui nous semblent être les plus plausibles.

Le suivi des charges d'espace sous champ à partir de dispositifs de mesure de ces charges fait aujourd'hui l'objet d'études courantes. L'incidente des charges d'espace sur les mesures de courant (courant limité par charges d'espace...) est également chose courante. Ce qui l'est moins, c'est de regarder l'influence des charges d'espace sur la réponse diélectrique des matériaux. Nous nous proposons de regarder cet aspect dans le paragraphe qui vient.

## V.6. Influence des charges d'espace sur la réponse diélectrique

Après avoir étudié les mécanismes d'injection et de transport des charges d'espace dans les élastomères silicone, nous allons maintenant essayer de chercher une corrélation entre ces charges d'espace dans le volume et les réponses diélectriques en fréquence. Cette étude a été réalisée avec le RTV 4100.



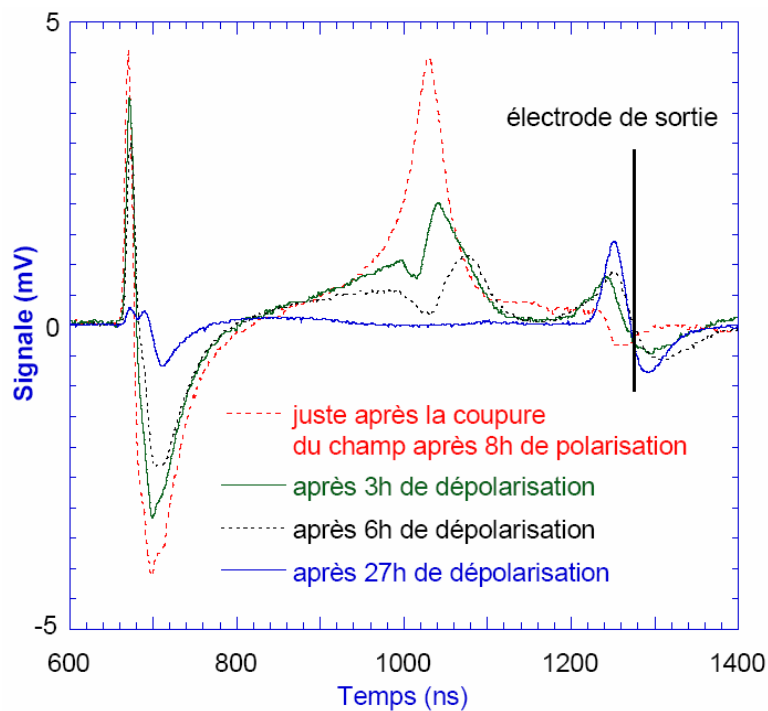
**Figure V.29. Protocole de mesure appliqué pour corréler la réponse diélectrique du matériau comportant des charges piégées. I : Injection de charge d'espace. II : Piéger des charges. III : Dépolarisation.**

Pour mener cette étude, nous avons utilisé le protocole expérimental présenté sur la figure V.29 qui se déroule chronologiquement comme suit :

- o Etape I : l'échantillon est soumis à un champ électrique de 20 kV/mm pendant plusieurs heures à haute température (333K ou 253K ou 373K) dans le but d'injecter des charges d'espace dans le volume du matériau. L'évolution de ces charges est observée par des mesures d'onde de pression effectuées de façon régulière tout au long de cette étape.

- Etape II : la température est abaissée jusqu'à la température ambiante tout en maintenant le champ appliqué pendant quelques heures dans le but de piéger ces charges injectées. Des mesures d'onde de pression sont toujours réalisées régulièrement durant cette étape
- Etape III : enfin, le champ appliqué est coupé. Les charges ainsi piégées s'évacueront très lentement et des mesures successives de charge d'espace et de spectroscopie diélectrique pourront être aisément menées jusqu'à la disparition des charges piégées.

La figure V.30 présente l'évacuation des charges d'espace piégées dans le volume de l'échantillon après 4h de polarisation sous 20kV/mm à 373K (100°C) auquel il faut rajouter 4h environ pour revenir à la température ambiante en laissant le champ appliqué. La figure V.31 présente la réponse diélectrique obtenue sur le même matériau aux mêmes temps de dépolarisation.



**Figure V.30. Mesure de dépolarisation à température ambiante après un piégeage à 373K (100°C) sous champ appliqué de 20kV/mm (cf. figure V.29 pour le protocole expérimental)**

Le plus grand spectre sur la figure V.30 est la mesure juste après la coupure du champ. Juste après cette mesure, l'échantillon est tout de suite caractérisé en spectroscopie diélectrique (figure V.31) et ainsi de suite pendant 3 jours qui correspond au temps où il n'y a plus de charges d'espace dans le volume du matériau. Les mesures obtenues après 3 heures, 27 heures et 3 jours de dépolarisation sont reportées sur les figures V.30 et V.31.

L'influence des charges d'espace sur le comportement de  $\epsilon''$  est clairement observée. On peut noter que pour la densité de charges piégées la plus importante, le facteur de pertes à basse fréquence est le plus faible. Avec la diminution de la densité de charges, les pertes augmentent.



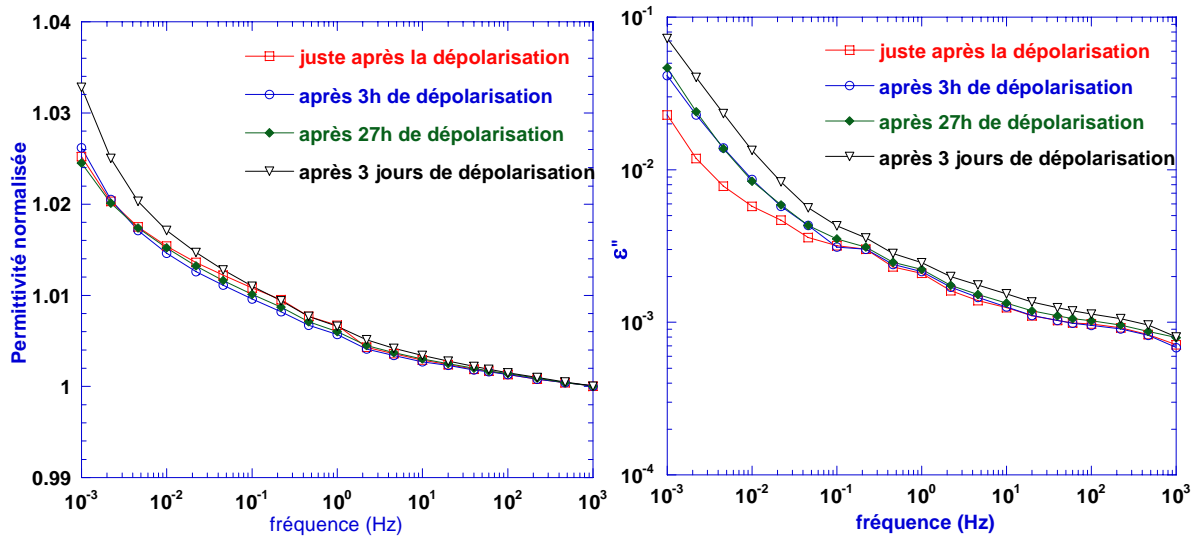


Figure V.31. Mesure de spectroscopie diélectrique sur l'échantillon comportant les charges d'espace montrées sur la figure V.30. a) permittivité réelle. b) Facteur de pertes

Comme on l'a montré dans le chapitre IV, la réponse diélectrique de l'élastomère silicone RTV 4100 dans la gamme de fréquence de  $10^{-3}$  à  $10^4$  Hz est une combinaison de la relaxation interfaciale à 'haute fréquence' et de la conductivité à basse fréquence. La figure V.31b montre clairement que la diminution des pertes est en lien avec la conductivité du matériau : plus il y a de charges injectées, plus la conductivité est faible. Ce phénomène est donc représentatif d'un mécanisme d'électrode bloquante déjà discuté pour interpréter le courant de dépolarisation sous certaines conditions. On peut remarquer que la permittivité n'est presque pas influencée par la présence des charges d'espace. La dernière remarque que l'on peut également faire est que la présence de charges d'espace dans le matériau n'entraîne pas nécessairement une dégradation de la valeur des pertes comme le confirment nos résultats.

## V.7. Synthèse – Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué :

❖ une étude du courant de charge et de décharge dans des élastomères silicones de type RTV (4100) et LSR (8228). Les mesures ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- Température : 293K – 373K (20°C – 100°C)
- Champs appliqués : 5 – 30 kV/mm

Ces résultats ont permis:

- d'identifier à 293K (20°C) un processus de relaxation interfaciale,
- d'identifier une injection d'électrons de la cathode dans le matériau à partir de 313K (40°C) et qui s'amplifie avec l'augmentation de la température et/ou du champ électrique
- d'observer que le courant de charge n'arrivait pas à stabilisation même après 4 heures de mise sous tension. Cet effet a été attribué à l'injection des charges.
- de montrer que le processus d'injection des charges était principalement de type Schottky. Les charges d'espace injectées entraînent une modification du champ interfacial dont la

conséquence sera de fausser les calculs de paramètres comme la permittivité ou la hauteur de barrière déduites à partir des équations régissant un effet Schottky.

- d'estimer la hauteur de barrière métal – isolant  $\Phi$  à 1,23 eV.
- de mettre en évidence des comportements sous – linéaires courants –tension à température ambiante quel que soit le temps isochrone choisi. Nous avons suggéré un mécanisme d'électrodes bloquantes pour expliquer ce résultat rarement observé.
- de mettre en évidence des comportements sous – linéaires courants – tension quelles que soient les températures pour des temps isochrones supérieurs à 1000 s. Nous avons conclu que l'injection des charges n'intervenait pratiquement que dans la phase transitoire du courant
- de ne pas identifier de courants limités par charge d'espace. Le point précédent en est la raison.
- d'estimer une distance moyenne entre pièges  $\lambda=0,8$  nm et une densité de pièges de l'ordre de  $2 \cdot 10^{21}$  pièges/cm<sup>3</sup>.
- d'observer des courants de dépolarisation anormaux à partir de 60-80°C et avec l'augmentation du champ pour le RTV et le LSR :

- Sur le RTV : ces courants anormaux se traduisent par une inversion du sens du courant pour des temps dépassant généralement 30 minutes. Des petits pics de courant (triggers) apparaissent dans la partie positive de ce courant anormal pour les échantillons ayant subi le champ électrique le plus élevé (30 kV/mm). Pour un champ légèrement inférieur (25kV/mm), des mesures bruitées s'apparentant à une réponse de type chaos déterministe sont détectées.

- Sur le LSR à 353K (80°C): ces courants anormaux se traduisent par une décroissance ralentie fortement après 10 secondes de mise en court-circuit. Au bout de 1 à 2 minutes, la décroissance redevient plus importante pour atteindre, étonnamment, un courant stable de l'ordre de 1pA qui se maintient pendant plusieurs heures jusqu'à l'arrêt de l'expérience (on s'est limité à 6 heures de dépolarisation). Le courant de charge a également une allure surprenante avec une augmentation dans les premières minutes suivi d'un faible transitoire qui laisse un courant élevé après plusieurs heures de mise sous champ

Ces comportements, surprenants, n'ont été que rarement ou jamais observés, du moins dans les polymères standards utilisés dans l'isolation électrique haute tension. Nous avons attribué ces comportements à de possibles mécanismes de mouvement des charges électriques dans les clusters que forment les interfaces PDMS - silice.

❖ des mesures d'onde de pression pour appuyer les observations des mesures de courant et fournir des informations complémentaires pour l'interprétation de ces mesures de courant. Ces mesures ont permis de mettre en évidence :

- que l'injection des charges était négligeable à température ambiante

- qu'avec l'augmentation de la température, des charges négatives étaient injectées depuis la cathode dans le matériau et qu'une grande partie d'entre elles se piégeaient. Dans le même temps, un pic de charge positif prenait naissance au niveau de l'anode et se déplaçait vers la cathode
- que lors de la mise en court-circuit de l'échantillon, une zone de plan à champ nul dans le volume du matériau scinde en deux le pic de charges positif et donc deux champs électriques de signe opposé apparaissent dans le matériau. Pendant 30 minutes, des processus de conduction, de piégeage et de recombinaison sont présents dans le matériau. Cette mesure a confirmé l'existence de 2 courants de signe opposé dans le matériau et l'identification d'un processus d'électrode bloquante.

❖ des mesures conjuguées d'onde de pression et de spectroscopie diélectrique.

L'application d'un protocole de mesure proche de celui utilisé pour la mesure de courants thermo – stimulés a permis de montrer :

- qu'une densité importante de charges d'espace dans le matériau avait une incidence sur la conductivité du matériau principalement et non sur la polarisation interfaciale
- qu'une densité de charges d'espace importante dans le matériau n'entraînait pas nécessairement une augmentation des pertes (au contraire dans notre cas)
- que la conductivité était plus faible pour une forte densité de charges d'espace (effet d'électrode bloquante).

## CHAPITRE VI.

# Evolution des propriétés électriques d'élastomères silicones RTV et LSR soumis à une contrainte électrothermique

Dans ce chapitre, nous analysons le comportement diélectrique et électrique d'un élastomère silicone RTV et d'un élastomère silicone LSR soumis tous deux à une contrainte électrothermique. Ces élastomères présentent des propriétés proches en ce qui concerne les fiches techniques fournies par les fabricants (RTV4100 et LSR8228). Cependant, dans les chapitres antérieurs, on a mis en évidence des comportements propres aux RTV et propres aux LSR. Il apparaît donc intéressant de suivre le comportement de ces deux familles de matériaux lorsqu'un champ électrique alternatif élevé ( $16\text{kV}_{\text{eff}}/\text{mm}$ ) combiné à une température importante (353K) sont appliqués pendant plusieurs mois. Dans le suite de ce chapitre, nous présentons d'abord le protocole de mesure utilisé (§VI.1). Nous nous intéressons ensuite au comportement diélectrique et au courant de charge et décharge dans le RTV4100 (§VI.2) et dans le LSR8228 (§VI.3).

### VI.1. Protocole de mesure

Le dispositif de vieillissement disponible ne nous permettait de faire des vieillissements que sous un seul champ électrique et une seule température. Le choix de cette température et du champ électrique appliqué est discuté ci-après.

Concernant le choix de la température de vieillissement, comme nous l'avons vu dans le chapitre V, le comportement des élastomères silicones à 353K (80°C) devient particulier par rapport aux températures inférieures. Nous rappelons que ces effets se sont surtout manifestés sur le changement de polarité du courant pendant la phase de dépolarisation (§V.4.1) et sur l'évaporation de l'eau physisorbée dans la couche d'interface (§IV.3.3). Cette température de 80°C est donc choisie pour les essais de vieillissement.

Concernant la contrainte électrique, ces élastomères peuvent résister jusqu'à  $30\text{kV}/\text{mm}$  sans claquage sous champ continu mais, comme on l'a montré dans le chapitre III, les transformateurs à notre disposition sont limités à 10kV. Le dispositif décrit au paragraphe III.2.4 permet donc d'appliquer des champs alternatifs de  $20\text{kV}_{\text{eff}}/\text{mm}$ . En pratique, la saturation de l'amplificateur et la désadaptation de l'impédance du système en cas de claquage d'un échantillon limitent l'utilisation à  $16\text{kV}/\text{mm}$ . La fréquence est de 50 Hz.

Des élastomères silicones de type RTV (4100) et LSR (8228) ont donc été soumis à des contraintes électrothermiques de  $16\text{kV}_{\text{eff}}/\text{mm}$  à 353K (80°C). Les durées de vieillissement étaient d'environ 7000h et 3300h pour les RTV et les LSR respectivement.

Deux échantillons de chaque famille étaient prélevés temporairement toutes les 1000h de vieillissement pour être caractérisés d'abord en charge d'espace à 353K (80°C) et ensuite en spectroscopie diélectrique toujours à 353 K. Les mesures en charge d'espace sont menées hors

champ pour ne pas modifier l'état du matériau en favorisant par exemple une injection de charges.

A la fin de la phase de vieillissement, les échantillons ont été caractérisés en courant – tension pour différents champs appliqués. Ces caractérisations ont été menées à la même température que celle du vieillissement, c'est-à-dire à 353K (80°C).

Des vieillissements thermiques menés en parallèle des vieillissements électrothermiques ont été également réalisés.

Les mesures obtenues par la technique d'onde de pression ne sont pas présentées puisqu'on n'observe pas de présence de charges dans le volume pendant la phase de vieillissement à la différence de travaux menés dans du PE [DasGupta96, Leguenza02], résines. [Rieux94], etc. Ce résultat est intéressant car il montre que le champ sinusoïdal à la fréquence industrielle n'engendre pas de charges d'espace à la différence d'un champ appliqué continu.

Dans la suite de ces résultats, nous présentons d'abord le comportement du RTV 4100 et ensuite le LSR 8228.

## VI.2. Elastomère silicone RTV 4100 'vieilli'

### VI.2.1. Evolution des propriétés diélectriques

#### VI.2.1.1. Echantillon neuf –Echantillon vieilli

La figure VI.1 présente une comparaison des réponses diélectriques en spectroscopie diélectrique (permittivité normalisée  $\epsilon'$  et pertes  $\epsilon''$ ) pour deux échantillons après 1000h de vieillissement. Un échantillon de référence n'ayant pas été soumis aux contraintes électrothermiques est également reporté sur les figures.

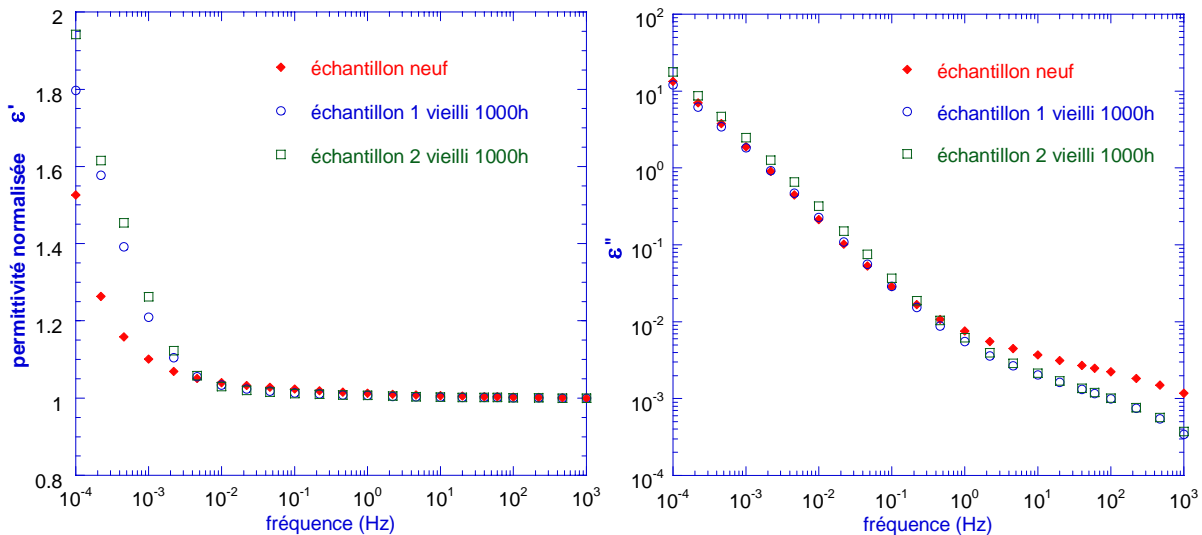


Figure VI.1. Comparaison des réponses diélectriques  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  entre 1 échantillon neufs et deux échantillons vieillis pendant 1000h. Mesures réalisées à 353 K (80°C)

Les résultats présentés sur la figure VI.1 montrent clairement deux points :

- une réponse diélectrique différente du matériau avant et après vieillissement. Ceci confirme que la spectroscopie diélectrique peut être utilisée comme outil de diagnostic d'un vieillissement du matériau,
- une très bonne concordance entre les deux échantillons vieillis dans la réponse diélectrique aussi bien dans sa partie réelle qu'imaginaire. Ceci confirme la sensibilité et la fiabilité que l'on peut avoir dans la réponse diélectrique comme outil de diagnostic d'un vieillissement du matériau.

Remarque : Concernant la permittivité normalisée  $\varepsilon'$  (figure VI.1a), on voit une augmentation plus forte dans les basses fréquences ( $<10^{-2}$  Hz) pour les échantillons vieillis. Ce phénomène n'est pas imputable à un changement de permittivité intrinsèque du matériau comme on le verra plus loin.

En ce qui concerne le facteur de perte  $\varepsilon''$  (figure VI.1b), on peut faire les deux remarques suivantes :

- aux fréquences inférieures à 0,3Hz, la contrainte électrothermique est sans effet sur les pertes. Plus précisément, dans ces fréquences, on mesure la conductivité qui n'apparaît donc nullement affectée après 1000 heures de contrainte.
- Aux fréquences supérieures à 0,3Hz, on observe une nette diminution des pertes pour les deux échantillons vieillis mais ce changement ne peut être imputé à la contrainte électrothermique. En fait, comme on l'a vu dans le chapitre IV, nous avons montré que la présence d'eau physisorbée dans la couche d'adsorption à l'interface PDMD – silice était à l'origine de ce phénomène. L'effet d'un conditionnement en température pendant 1000 heures permet d'évacuer cette eau et explique des pertes plus faibles.

Pour conclure, on peut donc considérer qu'une contrainte électrothermique appliquée pendant 1000h a juste une très faible influence sur  $\varepsilon'$  et pas d'effet sur  $\varepsilon''$ .

Dans la suite des résultats, nous ne montrerons les mesures que sur un seul des deux échantillons contraints du fait de la bonne reproductibilité des réponses.

#### **VI.2.1.2. Influence de la durée de vieillissement (1000-7000 heures)**

Sur la figure VI.2, nous avons reporté la capacité et le facteur de pertes  $\varepsilon''$  pour différentes durées de contrainte électrothermique.

En ce qui concerne la capacité, on peut remarquer qu'elle varie très peu (l'échelle est linéaire). On observe cependant une légère augmentation de la capacité pour les fréquences inférieures à 0,01 Hz. Cette augmentation n'est pas régulière avec la durée de vieillissement : l'augmentation maximale de la capacité est observée après 4000 heures de contrainte et l'augmentation minimale est observée après 7000 heures de contrainte.

En ce qui concerne le facteur de pertes  $\varepsilon''$ , une très légère diminution des pertes avec l'augmentation de la durée de la contrainte électrothermique est observée dans les hautes fréquences. Dans les basses fréquences, la pente dans la zone de conductivité augmente très légèrement avec la durée de la contrainte électrothermique.

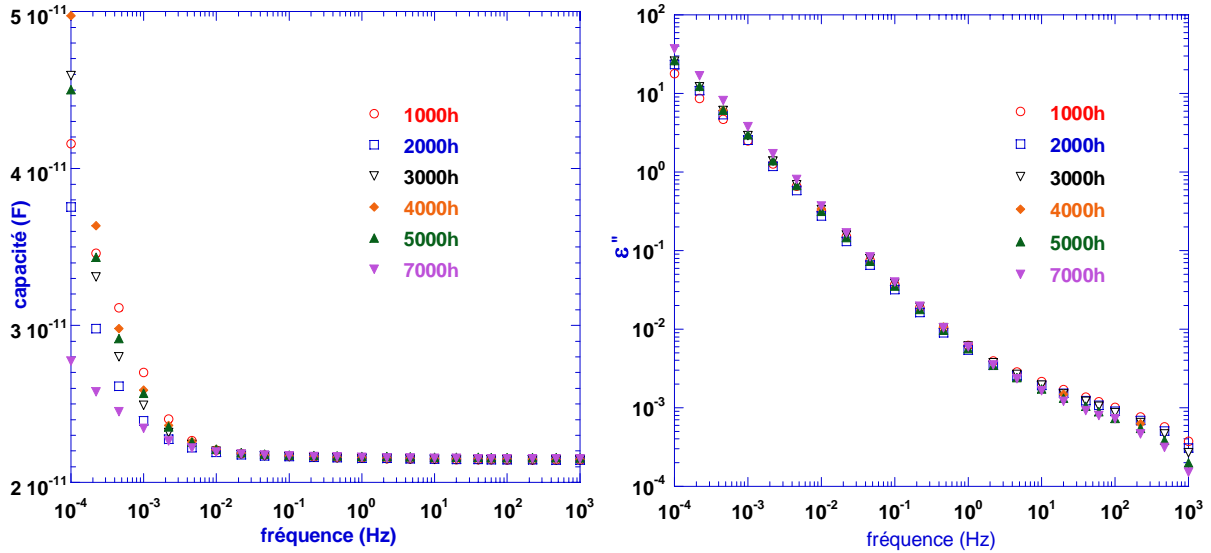


Figure VI.2. Réponses diélectriques pour différentes durées de la contrainte électrothermique. RTV4100. Mesures réalisées à 353 K (80°C)

Dissado a montré que la représentation de la réponse diélectrique à partir de la superposition sur un même graphe de la susceptibilité réelle  $\chi'$  et imaginaire  $\chi''$  permettait de mieux analyser leur comportement [Dissado84] en particulier dans les basses fréquences. Dans notre cas, cette représentation sera également intéressante pour mieux identifier l'effet de la durée de la contrainte électrothermique. C'est ce que nous présentons ci-après.

### VI.2.1.3. Analyse du vieillissement à partir de la susceptibilité $\chi$

Nous rappelons que la relation entre la permittivité et la susceptibilité est :

$$\chi(\omega) = \varepsilon(\omega) - \varepsilon_{hf} \text{ et } \chi_s = \Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_{hf} \quad (\text{VI.1})$$

Le modèle de Havriliak – Negami devient alors :

$$\chi(\omega) = \frac{\chi_s}{[1 + (i\omega)^\alpha]^\beta} \quad (\text{VI.2})$$

La figure VI.3 présente un exemple de réponse diélectrique en susceptibilité ( $\chi'$  et  $\chi''$ ) obtenu sur un RTV4100 après 1000h de contrainte électrothermique.

Comme on l'a vu dans le chapitre IV (§IV.2.1), le comportement de ces élastomères suit toujours une loi en puissance fractionnelle (*Fractional Power Response* : FPR). Plus particulièrement, on peut voir qu'après un vieillissement de 1000 heures, le comportement est de type '*Low Frequency Dispersion*' (LFD) que nous avons présenté dans le chapitre II (§II.1.4) [Jonscher83, Dissado84]. Les expressions de  $\chi'$  et  $\chi''$  deviennent alors :

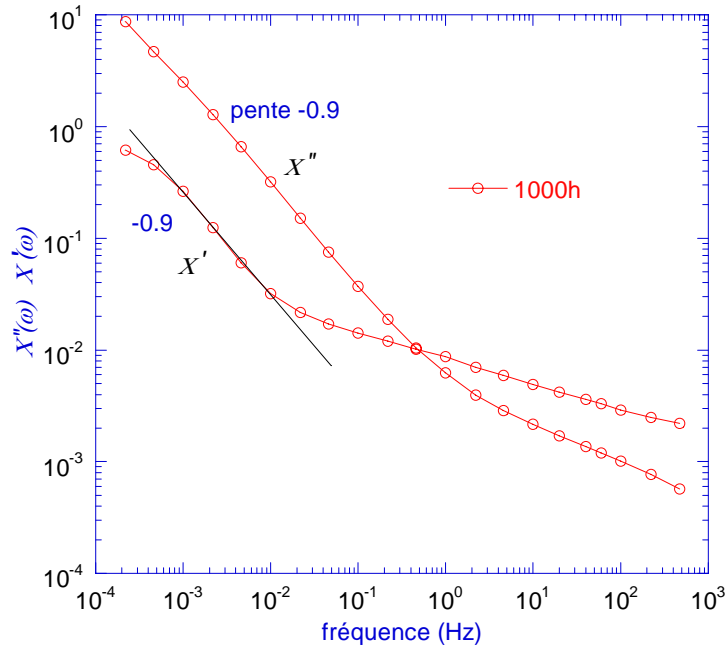
$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{-(1-n_1)} ; \omega > \omega_p \quad (\text{VI.3a})$$

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_2-1} ; \omega < \omega_p \quad (\text{VI.3b})$$

où  $\omega_c$  est la fréquence caractéristique et les facteurs de puissance  $n_1$  et  $n_2$  prennent une valeur comprise dans l'intervalle de 0 à 1.

Pour les fréquences inférieures à 0,1Hz, les parties réelle,  $\chi'$ , et imaginaire,  $\chi''$ , augmentent linéairement avec un facteur de puissance  $n_2-1=0,9$ .

Remarque : Quand  $p = 1$ , on a une conduction pure DC :  $\chi'' = \sigma_{dc}/\omega$ .



**Figure VI.3. Représentation de la susceptibilité pour la mesure après 1000h de vieillissement. Mesures réalisées à 353 K (80°C)**

La représentation de  $\chi'$  et  $\chi''$  obtenue après toutes les durées de conditionnement (1000-7000 heures) est reportée sur la figure VI.4a. Pour ne pas surcharger la figure, nous ne reportons que les valeurs qu'après 1000 h, 3000 h et 7000 heures de vieillissement. La figure VI.4b est un zoom de la partie imaginaire pour mieux visualiser le changement de la pente.

Dans cette représentation, on observe plus clairement que l'augmentation de durée de la contrainte a une incidence sur la réponse diélectrique. A fréquence donnée :

- o la partie réelle  $\chi'$  diminue quelle que soit la fréquence. L'effet est plus important aux fréquences les plus basses.
- o La pente de  $\chi''$  augmente de 0,9 à 1 aux basses fréquences tandis qu'elle diminue aux fréquences plus hautes.

Comme nous l'avons montré au deuxième chapitre, d'après Dissado <sup>[Dissado84]</sup>, le mécanisme physique associé à la dispersion basse fréquence (LFD) correspond à des mouvements (vibrations) des charges électriques dans des clusters (mouvements intra – clusters) ou à des sauts entre clusters (mouvements inter – cluster) des charges libres dans le matériau. Les déplacements inter-cluster se manifestent aux basses fréquences et les déplacements intra – cluster apparaissent à des fréquences plus hautes <sup>[DasGupta96]</sup>.



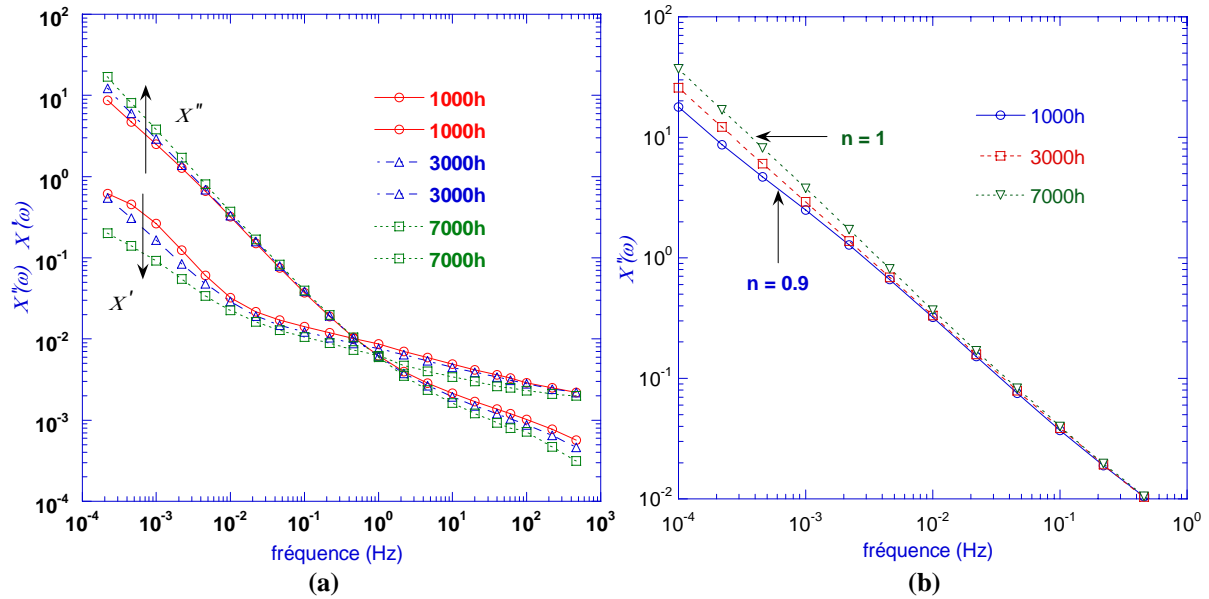


Figure VI.4. Evolution des réponses diélectriques en fonction de la durée de vieillissement) Susceptibilité b) Zoom de la susceptibilité imaginaire  $\chi''$ . Mesures réalisées à 353 K (80°C).

De ce constat, on peut considérer que le processus de relaxation interfaciale observé sur la susceptibilité imaginaire  $\chi''$  dans la plage de fréquences 1Hz-1 KHz (cf. figure VI.4b) peut être attribué à des charges libres en mouvement dans des clusters (mouvements intra – clusters) et la conduction aux basses fréquences peut être attribuée aux sauts de charges entre les clusters (mouvements inter – clusters).

Sur la figure VI.4, on peut voir qu'au cours du vieillissement, la relaxation interfaciale devient moins importante (diminution des pertes sur la plage 1Hz-1 KHz). En revanche, la conductivité augmente (cf. pente des pertes dans les basses fréquences). On peut donc envisager qu'au cours du vieillissement les mouvements inter – clusters soient favorisés à la différence des mouvements intra – clusters. Des transferts possibles de déplacements intra – clusters vers des déplacements inter – clusters peuvent éventuellement être envisagés. Dans le même temps, on observe que la pente de  $\chi'$  dans les basses fréquences devient moins importante. Ce qui va dans le sens contraire d'un processus LFD. Nous avançons l'hypothèse qu'au cours du vieillissement le mécanisme d'électrode bloquante (déjà mis en évidence dans le §V.4.2) soit moins fort. Ainsi les charges peuvent circuler plus librement au niveau de l'interface métal – isolant.

En reprenant le modèle fractal proposé par Dissado <sup>[Dissado88]</sup>, l'augmentation de la pente de  $\chi''$  peut se traduire par l'augmentation du paramètre  $f$  (qui correspond au nombre de résistances dans une rangée divisé par le nombre total de composants, cf. §II.1.5.2.1) ; en d'autres termes, il y a une augmentation d'éléments résistifs dans le circuit avec l'augmentation de la durée de vieillissement.

#### VI.2.1.4. Vieillessement thermique

On peut se demander si l'effet de la température appliquée pendant d'aussi longues périodes ne pourrait pas être la cause des variations observées sur  $\chi'$  et  $\chi''$  (dislocations locales, post-réticulation...). Pour répondre à cette question, nous avons appliqué, parallèlement aux

vieillessements électrothermiques, des vieillissements thermiques pendant 6000 heures. Les résultats sont présentés sur la figure VI.5.

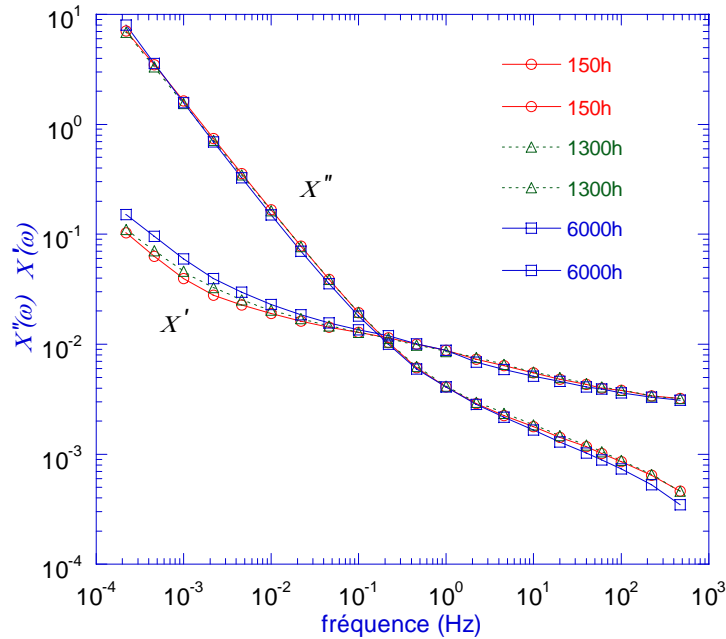


Figure VI.5. Evolution des réponses diélectrique en fonction du temps de vieillissement thermique. Mesures réalisées à 353 K (80°C).

En comparant les figures VI4a et VI.5, il est très clair qu'une contrainte thermique seule a un faible effet sur l'évolution de la réponse diélectrique. Dans ce cas, on observe juste une petite augmentation de la partie réelle  $\chi'$  aux basses fréquences ainsi qu'une faible diminution de la partie imaginaire  $\chi''$  aux hautes fréquences.

C'est donc bien l'effet du champ (combiné ou non avec la température) qui est responsable au cours du temps de vieillissement aux évolutions principales des propriétés diélectriques du matériau.

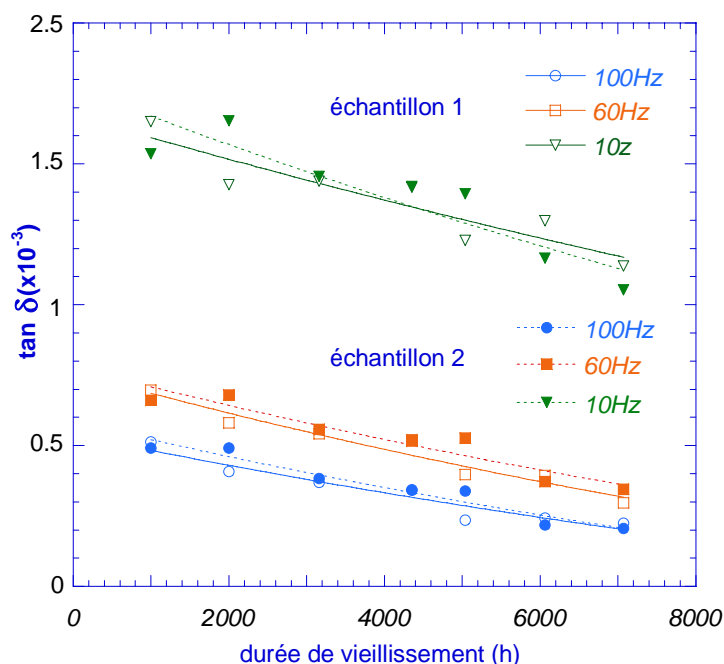
Le temps a manqué pour faire des essais de vieillissement sous des contraintes électrothermiques avec comme paramètre la température. Ce sont des études à envisager pour compléter ce travail.

### VI.2.1.5. Bilan : Les RTV : resteront-ils de bons isolants au cours du temps ?

La réponse à cette question qui constitue la réponse que les industriels souhaitent avoir est difficile à donner. Pour fournir un élément de réponse, regardons l'évolution du facteur de dissipation  $\tan\delta$  autour des fréquences industrielles en fonction de la durée de vieillissement (figure VI.6). Les mesures sont reportées pour deux échantillons identiques ayant subi le même vieillissement.

Premièrement, on peut noter que  $\tan\delta$  reste toujours inférieur à  $10^{-3}$  pour les fréquences supérieures à 50 Hz. Il est également intéressant de remarquer que  $\tan\delta$  diminue avec l'augmentation de la durée de vieillissement. Dans ce cas, on peut se demander si l'appellation 'durée de vieillissement' est appropriée ? On peut également conclure, qu'à la différence des travaux menés sur des câbles XLPE neufs et vieillis <sup>[Kwaaitaal87]</sup> où les auteurs avaient montré une

augmentation de  $\tan\delta$  avec la fréquence (dans une plage 500 Hz-3 KHz), que ce diagnostic n'est pas valable dans l'étude des élastomères silicones RTV.



**Figure VI.6. Evolution de  $\tan\delta$  autour de la fréquence industrielle en fonction du temps de vieillissement. Symboles ouverts= échantillon 1. Symboles pleins : échantillon 2. Mesures réalisées à 353 K (80°C)**

De l'ensemble de ces résultats, on peut conclure que les variations de la réponse diélectrique des élastomères silicones RTV restent faibles au cours du temps de vieillissement. Nous ne pensons pas que la spectroscopie diélectrique soit un outil inadapté pour diagnostiquer le vieillissement des polymères, bien au contraire et de nombreux travaux en témoignent [Kwaaitaal87, Haidar03, DasGupta96, Leguenza02]. Nous concluons plutôt que la spectroscopie diélectrique est un outil sensible pour mener ces études, en particulier dans les basses fréquences, où on a pu mettre en évidence des changements de comportements électriques au voisinage de systèmes de la taille de 'clusters' au cours du vieillissement.

## VI.2.2. Analyse du courant après 7000h de vieillissement électrothermique

Comme nous l'avons précisé au début de ce chapitre, une fois le vieillissement électrothermique définitivement stoppé au bout de 7000 heures, les échantillons ont été caractérisés en mesure de courant de charge et de décharge de 5kV/mm à 30 kV/mm suivant les mêmes conditions que celles décrites dans le chapitre V. Nous comparons ici les résultats sur les échantillons neufs et vieillis.

Remarque : la mesure de la capacité entre un échantillon neuf et le même échantillon au bout de 7000 heures de vieillissement a montré une diminution de 12,6% de l'épaisseur ; Par conséquent, pour la représentation du modèle de conduction par saut faisant intervenir le champ appliqué, celui-ci est calculé par  $V/d$ .

## VI.2.3. Courant de charge

La figure VI.7 montre le courant de charge sur un échantillon neuf (a) et vieilli (b).

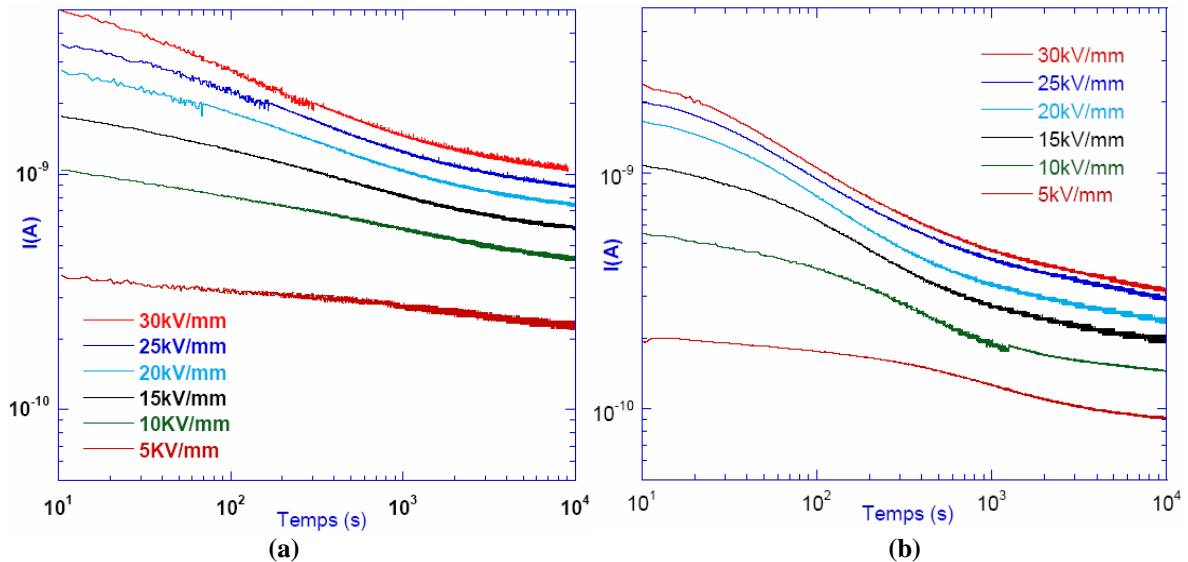


Figure VI.7. Mesure du courant de charge à 353K (80°C) pour différents champs appliqués. a) échantillon neuf. b) échantillon vieilli pendant 7000h

Premièrement, on peut remarquer que le courant mesuré sur cet échantillon vieilli est plus petit en ordre de grandeur que le courant mesuré dans l'échantillon neuf. Ceci est vrai à tous les champs électriques appliqués. La diminution du courant est également plus rapide durant les premières minutes après l'application de la tension sur l'échantillon vieilli.

On a vu dans le chapitre V qu'à ces températures, une injection de charges négatives de la cathode dans l'isolant se produisait. Cette injection de charges avait été mise en évidence par la dissymétrie observée entre courant d'absorption et de désorption au cours du temps et bien confirmée par mesure d'onde de pression. Ce même processus est mis en avant pour expliquer le courant de charge dans les échantillons vieillis. On vient de suggérer d'après les mesures en spectroscopie diélectrique que l'effet d'électrode bloquante est moins fort pour les échantillons vieillis. L'interface électrode – isolant semble donc avoir changé au cours du vieillissement. Cette interface semble donc plus 'perméable' au passage des charges. Ceci pourrait donc expliquer que le courant mesuré sous champ pour les échantillons vieillis soit plus faible que dans le cas d'échantillons neufs. En effet, l'injection de charges pourrait se faire plus facilement et le champ interfacial dû aux homocharges injectées diminuerait plus vite pour les échantillons vieillis. On peut d'ailleurs observer que le courant est plus loin du régime stationnaire dans le cas des échantillons vieillis. Nous avons montré dans le chapitre V que l'effet des charges injectées était en partie responsable de cet effet.

Remarque : les valeurs du champ électrique précisées dans la figure VI.7b n'ont pas été corrigées de l'épaisseur. En réalité, le champ appliqué est de l'ordre de 10% plus élevé que la valeur précisée. Comme on peut le voir, cette différence de champ appliqué ne peut en aucun cas expliquer que l'on favorise l'injection de charges et c'est bien du fait de la modification de l'interface métal–isolant au cours du vieillissement que l'on trouve des différences de comportement sur le courant.

### VI.2.4. Représentation des courants de conduction par un modèle de conduction par saut

En considérant un mécanisme de conduction par saut à 353K (80°C), tel que déterminé au paragraphe V.2.3, nous pouvons tracer la densité de courant en fonction de  $\sinh(e\lambda E/2kT)$  pour l'échantillon vieilli. Ces résultats sont présentés sur la figure VI.8 où nous avons également reporté les résultats que nous avons obtenus sur l'échantillon neuf.

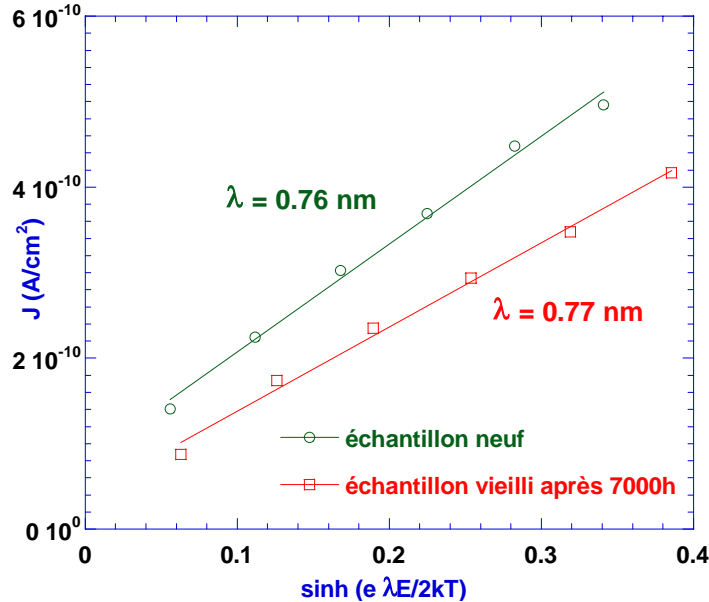


Figure VI.8. Représentation du modèle de conduction par saut. Echantillon neuf et échantillon vieilli après 7000 heures de contrainte électrothermique.

On peut conclure que la distance entre pièges  $\lambda$  n'a pas changé au cours du vieillissement. Intrinsèquement, on ne peut donc pas considérer que la conduction par saut de charges piégées est modifiée lors du vieillissement. Par conséquent la conduction par saut de charges piégées ne peut pas être considérée pour expliquer les faibles changements de pente observés sur la conductivité dans la mesure des pertes réalisée sur les échantillons vieillis. L'hypothèse que nous avons avancée pour expliquer la réponse diélectrique basse fréquence s'appuyant sur des charges libres dans des clusters apparaît donc la plus probable.

### VI.2.5. Courant de décharge

Sur la figure VI.9 nous avons reporté le courant de décharge sur l'échantillon neuf (a) et sur l'échantillon vieilli (b).

On peut faire les remarques suivantes sur l'échantillon vieilli comparé à l'échantillon neuf :

- Durant les premières minutes (de 10 à 500s) qui suivent la coupure du champ électrique, les courants de décharge sont plus élevés,
- Le courant de décharge diminue beaucoup plus vite et à partir d'environ 500 secondes, le courant est plus faible pour l'échantillon vieilli.
- On retrouve toujours un courant de dépolarisation anormal. A la différence de l'échantillon neuf, le courant anormal ne reste positif que pendant une durée limitée

(environ 2500s) et revient ensuite négatif. La représentation du courant de dépolarisation en échelle linéaire sur la figure VI.10 permet de mieux observer ce phénomène sur l'échantillon vieilli (à comparer avec l'échantillon neuf sur la figure V.17)

- On retrouve des mesures très bruitées pour l'échantillon qui avait été polarisé à 20 kV/mm. Cet effet est également observé à 30 kV/mm. A 25 kV/mm, le bruit n'est pas observé. Ces réponses font également penser à une réponse de type chaos déterministe.

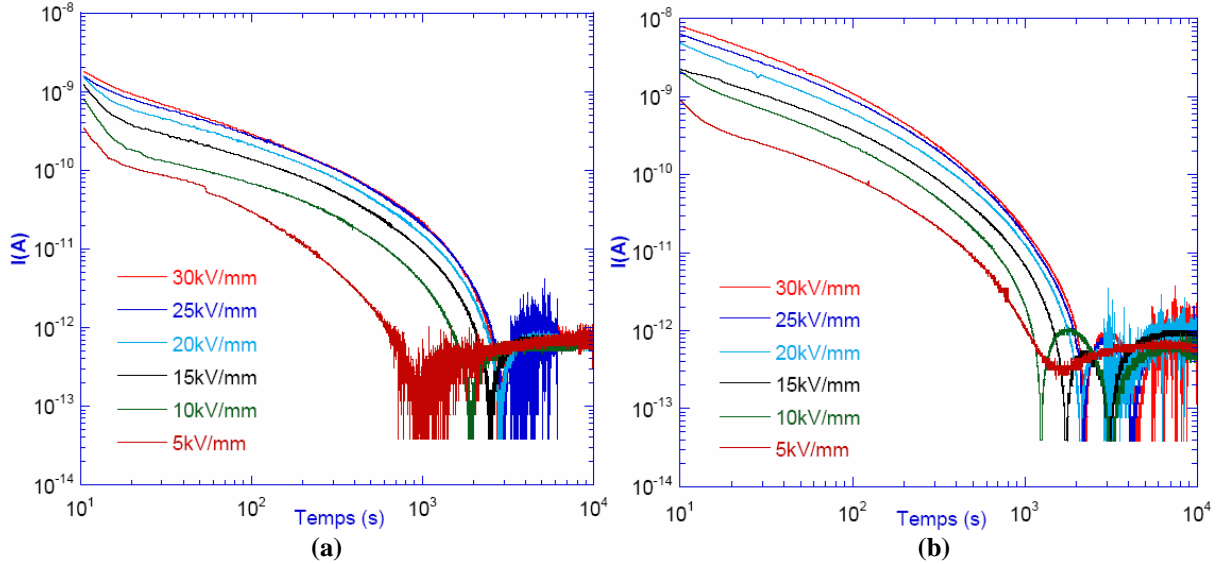


Figure VI.9. Mesure du courant de résorption à 353K (80°C) après avoir appliqué différents champs électriques. a) échantillon neuf. b) échantillon vieilli pendant 7000h

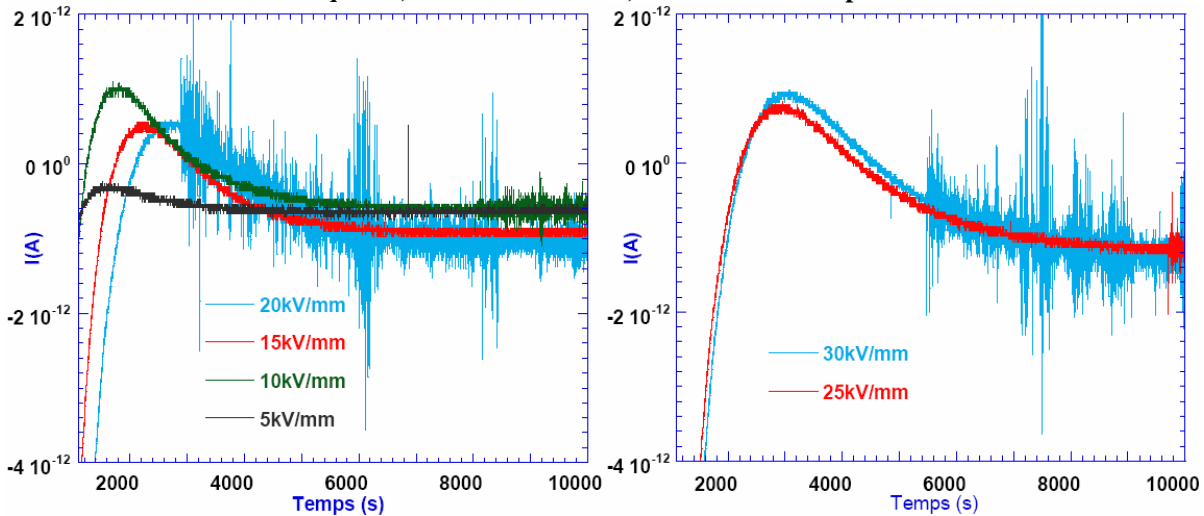


Figure VI.10. Représentation en échelle linéaire du courant de résorption de la figure VI.9b.

### Commentaires.

Le premier point évoqué ci-dessus confirme que plus de charges ont été piégées dans le matériau qui a été vieilli. Le second point indique que les charges peuvent s'écouler plus vite et semble donc confirmer que l'interface électrode – isolant est plus 'perméable' pour permettre l'évacuation des charges. Le troisième point confirme que le processus d'électrode bloquante est moins fort pour l'échantillon vieilli. En effet, le courant anormal (positif) ne reste présent que sur une durée limitée et le courant de décharge normal redevient ensuite prépondérant ce que l'on ne voyait pas sur les échantillons neufs. Le dernier point confirme des comportements chaotiques qui excluent définitivement tout artefact dans les expériences. L'origine de ce comportement

reste cependant toujours difficile à analyser d'après ces seules caractérisations. L'information nouvelle apportée par les mesures sur les échantillons vieillis est l'observation de ce bruit à la fois sur des courants de dépolarisation anormaux (positifs) que sur des courants de dépolarisation normaux (négatifs) mais cependant consécutifs à l'observation des courants anormaux. Le fait d'avoir une compétition entre courant de dépolarisation normal et anormal avec de fortes instabilités pourrait peut-être expliquer ces mesures bruitées.

Pour conclure, les mesures de courant de charge et décharge ont permis de renforcer les hypothèses énoncées en spectroscopie diélectrique concernant la conduction électrique dans les élastomères silicones RTV.

Dans les chapitres précédents, on a mis en évidence des comportements électriques différents entre les élastomères silicones RTV et LSR. Il est donc envisageable que le comportement d'élastomères silicones vieillis de type LSR soit différent de celui que l'on vient d'observer sur les RTV. C'est ce que nous regardons dans la suite de ce chapitre.

### VI.3. Elastomère silicone LSR 8228 'vieilli'

#### VI.3.1. Evolution des propriétés diélectriques

Les résultats sont présentés sur deux échantillons identiques ayant subi la même contrainte que les RTV. La durée de vieillissement n'a pas dépassé 3300 heures du fait de la disponibilité plus tardive de ces échantillons et de l'enceinte de vieillissement pour y installer ces échantillons. Sur la figure VI.11, on a reporté la capacité du LSR 8228 neuf et après trois durées de vieillissement (1000 h, 2000 h et 3300 h) pour les deux échantillons identiques (échantillon 1 sur la figure VI.11a et échantillon 2 sur la figure VI.11b). Sur la figure VI.12, on a reporté le facteur de pertes  $\epsilon''$  pour ces deux mêmes échantillons.

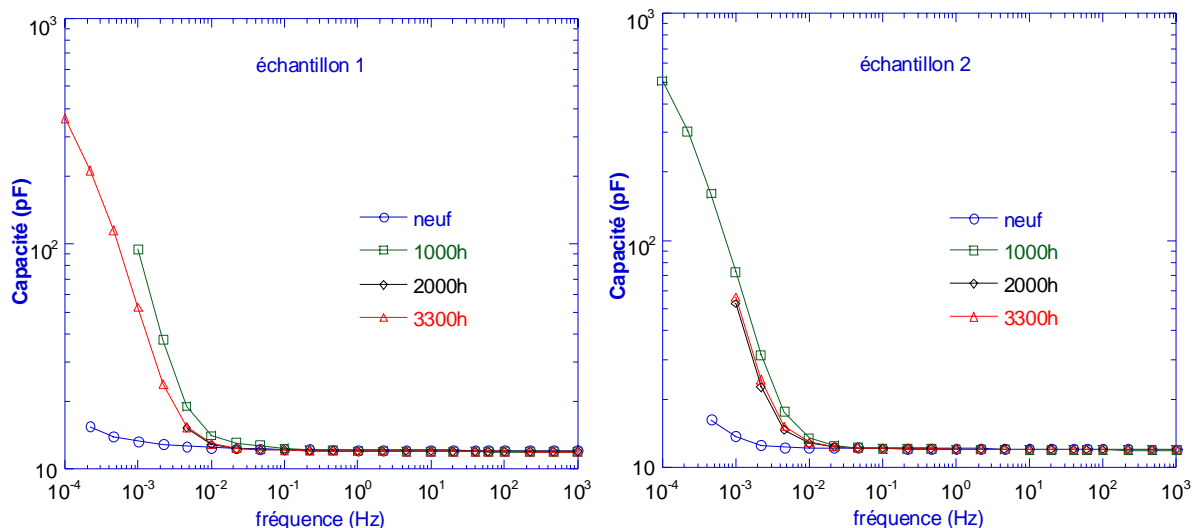


Figure VI.11. Capacité pour différentes durées de la contrainte électrothermique. LSR8228. Mesures réalisées à 353 K (80°C)

On constate immédiatement que les résultats diffèrent fortement de ceux obtenus sur le RTV4100. En particulier, par rapport aux RTV4100 :

- La capacité augmente beaucoup plus fortement lorsque la fréquence devient inférieure à  $10^{-2}$  Hz
- Les pertes au delà de 1 Hz continuent à diminuer fortement

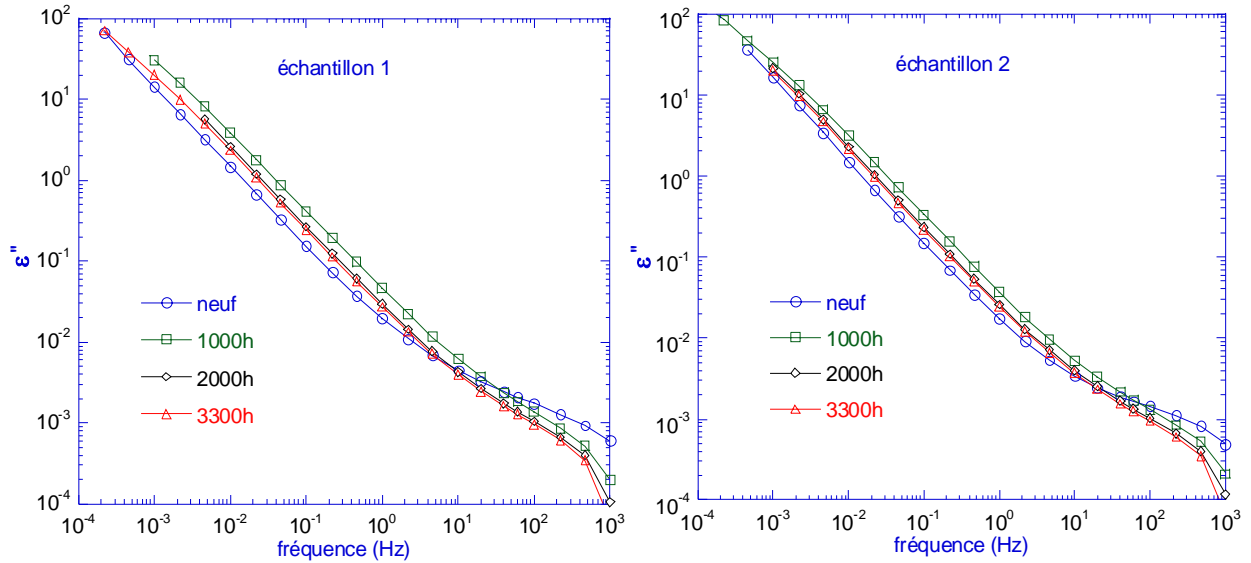


Figure VI.12. Facteur de pertes  $\epsilon''$  pour différentes durées de la contrainte électrothermique. LSR8228. Mesures réalisées à 353 K (80°C)

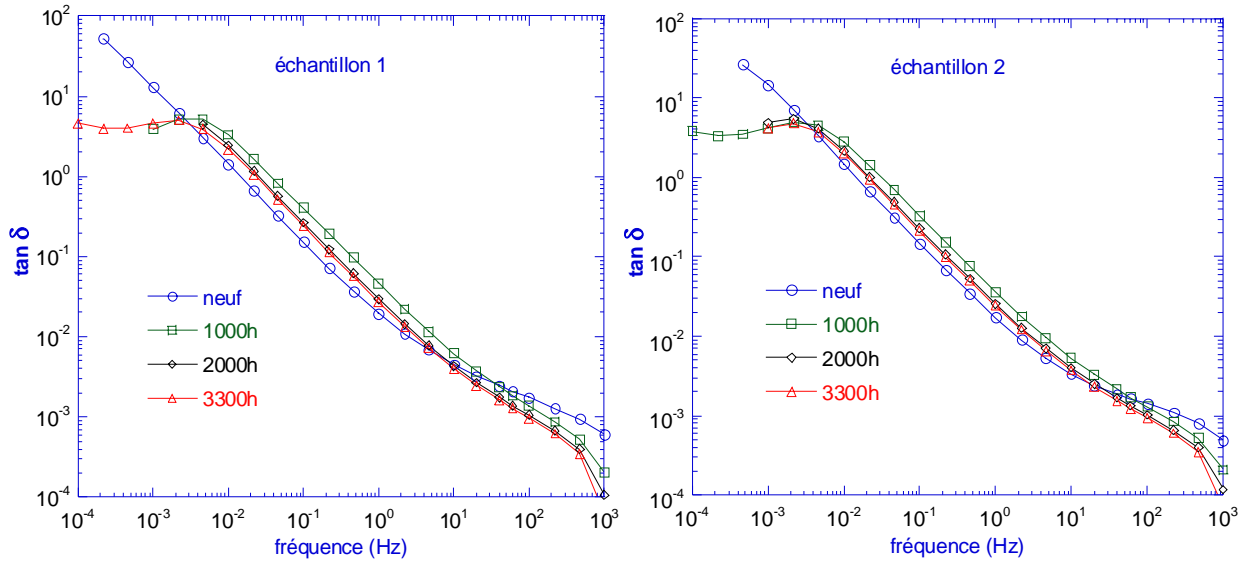


Figure VI.13. Facteur de dissipation  $\tan \delta$  pour différentes durées de la contrainte électrothermique. LSR8228. Mesures réalisées à 353 K (80°C)

Si on regarde maintenant le comportement des LSR indépendamment du comportement des RTV, on observe :

- Une très bonne correspondance des réponses diélectriques entre les deux échantillons.
- Une capacité qui augmente fortement en dessous de  $10^{-2}$  Hz dès que les échantillons sont soumis au vieillissement. pour toutes les durées de vieillissement. Cette augmentation démarre environ une décade en fréquence plus haut (0,1 Hz) pour l'échantillon ayant subi un vieillissement pendant 1000 heures. A partir de 2000 heures de vieillissement, l'évolution de la capacité semble s'être stabilisée.



- Au de là de 10 Hz, les pertes diminuent considérablement et approchent à la limite de mesure pour les échantillons vieillis.
- Aux fréquences inférieures à 1Hz, les pertes sont les plus élevées après 1000h de vieillissement. Ensuite elles diminuent et semblent se stabiliser à partir de 2000 heures de vieillissement à une valeur qui se rapproche des pertes mesurées sur l'échantillon neuf sans toutefois atteindre sa valeur.

Sur la figure VI.13, on a reporté  $\tan\delta$  qui va permettre de mieux observer les changements de la réponse diélectrique dans les basses fréquences au cours du vieillissement.

La stabilisation de  $\tan\delta$  à une valeur de l'ordre de 3,5 est clairement observée sur les échantillons vieillis lorsque la fréquence est inférieure à  $10^{-2}$  Hz.

**Commentaires.**

Aux hautes fréquences (>10 Hz), la réponse diélectrique sur les pertes a été attribuée à de la relaxation interfaciale. Cette relaxation dans l'élastomère silicone LSR semble disparaître au cours du vieillissement électrothermique et l'évolution des pertes suit donc l'évolution en puissance de la conductivité. Comme on l'avait montré dans le RTV 4100, de l'eau physisorbée, présente en plus faible quantité que dans les RTV (du fait de la nature différente de la surface des charges de silice comme on l'a vu dans le chapitre I), pourrait cependant exister à l'interface silice – PDMS dans le LSR et le vieillissement entraînerait une disparition de cette eau d'où la diminution des pertes dans cette gamme de fréquence.

Afin de mieux analyser le comportement diélectrique des LSR vieillis, nous avons reporté sur la figure VI.14 la susceptibilité  $\chi$  en fonction de la fréquence pour une durée de vieillissement de 1000 heures et de 3300 heures.

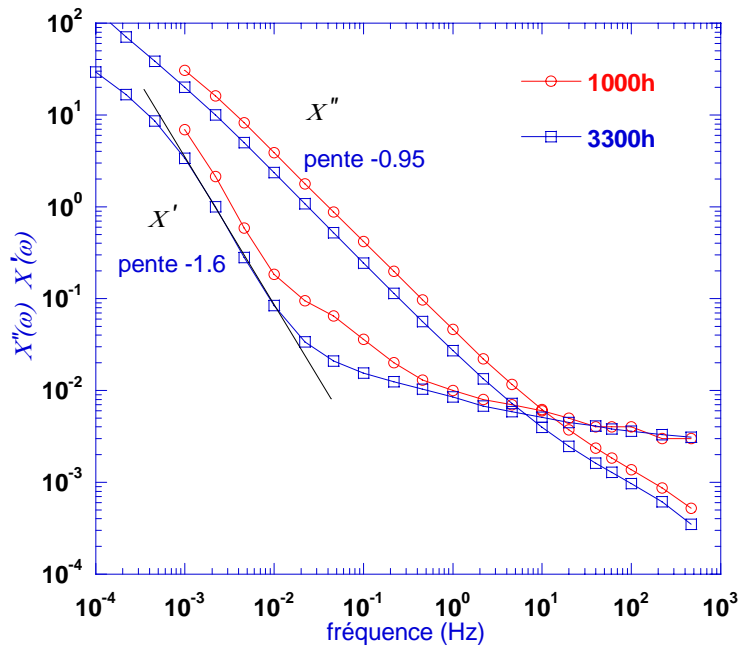


Figure VI.14. Evolution de la susceptibilité  $\chi$  après 1000h et 3300h de vieillissement. LSR 8228. Mesures réalisées à 353 K (80°C)

A la différence du RTV4100, on observe que la partie réelle  $\chi'$  et la partie imaginaire  $\chi''$  ne sont pas parallèles dans les basses fréquences. Le facteur de puissance  $p=1,6$  pour  $\chi'$  et  $p=0,95$  pour  $\chi''$ . Ce comportement n'est donc pas celui d'une dispersion basse fréquence LFD. Avec un facteur de puissance  $p$  supérieur à 1 pour  $\chi'$  et proche de 1 pour  $\chi''$ , ce comportement est à rapprocher d'une loi de puissance fractionnelle (FPR) proposée par Dissado [Dissado88] avec  $f < h$  (figure VI.15). On rappelle que  $f$  et  $h$  sont respectivement 'le rapport entre le nombre de résistances dans une rangée divisé par le nombre total de composants' et 'le rapport entre le nombre de capacités dans une rangée divisé par le nombre total d'éléments présents dans cette rangée' (§ II.1.5.2.1).

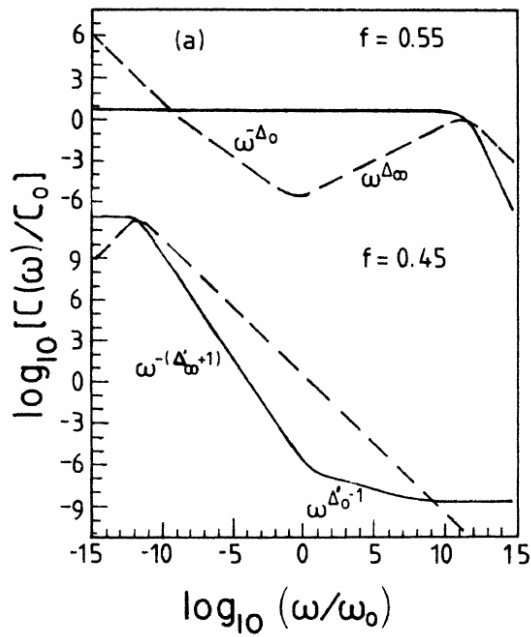


Figure VI.15. Réponse de loi de puissance fractionnelle (FPR) représentée par un circuit fractal au dessus et au dessous du seuil de percolation avec  $N = 8$ ,  $h = 0,5$ ,  $n = 20$  (cf. § II.1.5.2.1)

En regardant la figure VI.15, on peut voir le changement de comportement de la réponse diélectrique lorsque  $f$  passe de 0,55 à 0,45 pour une même valeur de  $h=0,5$ . Finalement, on est relativement proche de ce comportement lorsqu'on passe d'un LSR non vieilli à un LSR vieilli. Comme l'a précisé Fothergill [Fothergill05], une infinité de solutions ( $f, h, N$ ) peut être proposée pour représenter la réponse diélectrique ci-dessus. Un exemple de modèle avant et après vieillissement pourrait être celui proposé sur la figure VI.16.

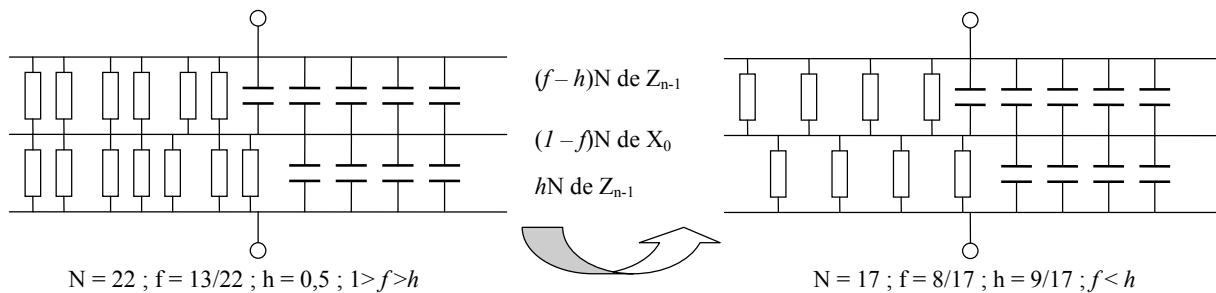


Figure VI.16. Hypothèses sur l'évolution des éléments constituant le circuit fractal lors du passage du LSR non vieilli au LSR vieilli.

Remarque : Cette représentation est indicative d'une diminution d'éléments résistifs au profit d'éléments capacitifs. Ce modèle n'est en rien valide pour représenter l'allure exacte de la

réponse de nos matériaux. Ces modélisations sortaient du cadre de notre étude mais seraient cependant intéressantes à développer pour une analyse plus approfondie des mécanismes mis en jeu dans le vieillissement de ces élastomères.

Pour vérifier ces points, nous avons réalisé des mesures de courant de charge et de décharge sur le LSR8228 à la fin des 3300 heures de vieillissement. Nous présentons ces résultats ci-après.

### VI.3.2. Evolution des propriétés de conduction après 3300 heures de vieillissement

La figure VI.17 montre le courant de charge sur un échantillon LSR8228 neuf (a) et vieilli (b).

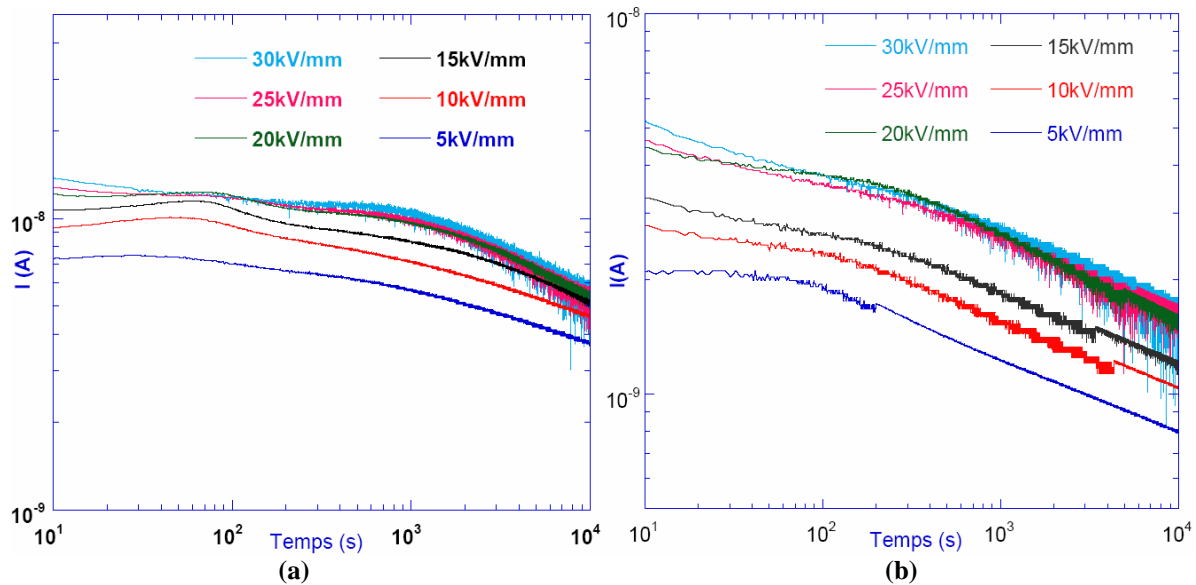


Figure VI.17. Mesure du courant de charge à 353K (80°C) pour différents champs appliqués. a) échantillon neuf. b) échantillon vieilli pendant 3300h. LSR 8228

On retrouve, comme dans le RTV 4100, un courant plus faible lorsque l'échantillon a subi une contrainte électrothermique. L'interprétation que nous en faisons est cependant différente. Sur l'échantillon non vieilli, on avait vu que le courant limité par charges d'espace participait au courant de charge ; c'est ce qui explique le pic de courant qu'on observe au bout d'environ 100 secondes. Les mesures obtenues après vieillissement ne montrent pas ce pic de courant. On peut donc penser que soit le courant limité par charge d'espace est devenu plus faible (voire a disparu) soit le courant des porteurs libres devient plus fort. Cette deuxième hypothèse est écarté car le courant global obtenu après vieillissement reste plus faible que celui obtenu sur l'échantillon neuf.

Cette hypothèse est confirmée si on regarde maintenant le courant de dépolarisation après vieillissement (figure VI.18b). Nous reportons également sur la figure VI.18a les mesures de dépolarisation obtenues avant vieillissement.

Juste après la coupure du champ électrique, le courant est plus faible pour le matériau qui a été vieilli. Ceci s'explique bien par le fait que la contribution des charges d'espace présentes dans les échantillons non vieillis participe à ce courant de dépolarisation.

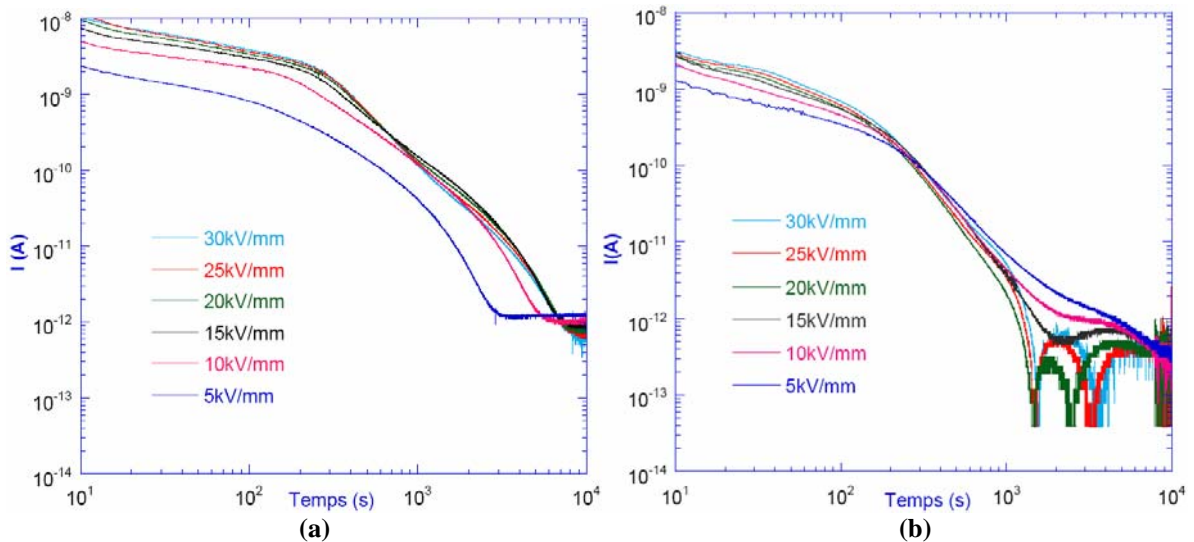


Figure VI.18. Mesure du courant de décharge à 353K (80°C) après application de différents champs. a) échantillon neuf. b) échantillon vieilli pendant 3300h. LSR 8228

Plus généralement, on observe que :

- La valeur du courant dans l'échantillon neuf est toujours supérieure à celle de l'échantillon vieilli sur toute la durée de la mesure du courant de dépolarisation.
- La décroissance temporelle du courant dans l'échantillon neuf est beaucoup moins rapide que dans l'échantillon vieilli.
- Le courant de dépolarisation dans l'échantillon neuf conserve la même polarité et sa valeur minimale reste élevée même aux temps longs (de l'ordre 1 pA). Au contraire, les courants de dépolarisation dans l'échantillon vieilli présentent des courants anormaux après avoir été polarisés sous des champs élevés, comme le montrent les figures VI.19a et b. Ces figures reportent en échelle linéaire les mesures de courant de la figure VI.18b.

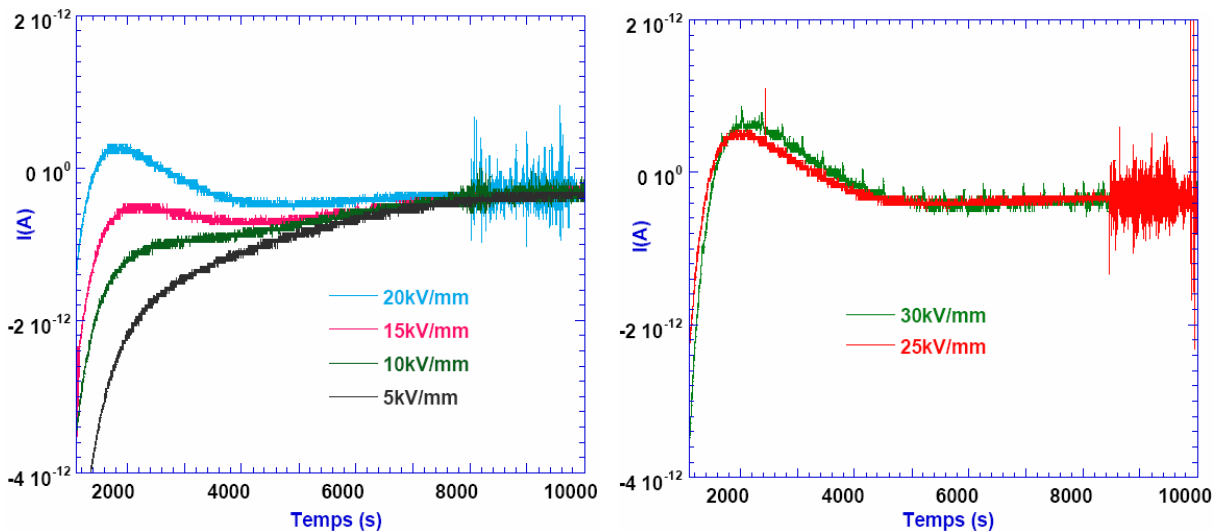


Figure VI.19. Représentation en échelle linéaire du courant de résorption de la figure VI.18b

On retrouve des mesures bruitées lorsque l'échantillon a été polarisé à des champs supérieurs à 20 kV/mm. On peut également observer un 'trigger' sur la mesure où l'échantillon avait été polarisé à 30 kV/mm.

Pour conclure sur le courant de dépolarisation, le comportement observé sur le LSR après vieillissement se rapproche de celui du RTV et on peut penser que les mêmes phénomènes physiques se produisent dans le matériau. Les études de spectroscopie diélectriques discutées plus haut sur ces échantillons vieillis ont montré que les éléments du modèle fractal étaient fondamentalement changés après vieillissement. Il n'apparaît donc pas étonnant que l'on retrouve des différences importantes sur le courant de dépolarisation entre le LSR non vieilli et le LSR vieilli si on considère que des mécanismes de conduction se produisent aux interfaces dans les clusters.

#### VI.4. Synthèse – Conclusion.

Pour résumer, on a montré des différences réelles de comportement tant au niveau des réponses diélectriques qu'au niveau des mesures de courant de charge et de décharge lorsque le matériau a subi une contrainte électrothermique pendant plusieurs mois.

On a ainsi pu observer :

- des courants de charge plus faibles après vieillissement pour le RTV et le LSR,
- des courants de dépolarisation anormaux et bruités pour le RTV et le LSR
- une augmentation de la capacité dans les basses fréquences. Cet effet était nettement plus important pour le LSR,
- un comportement de type '*Low Frequency Dispersion*' (LFD) pour le RTV,
- un effet d'électrode bloquante moins important après vieillissement pour le RTV
- un comportement un peu plus résistif sur le RTV après vieillissement, en référence au modèle de circuit fractal,
- un comportement plus capacitif sur le LSR après vieillissement, en référence au modèle de circuit fractal,
- un facteur de dissipation  $\tan\delta$  qui diminue très légèrement au cours de la durée du vieillissement pour toutes les fréquences situées au voisinage des fréquences industrielles (mis en évidence sur le RTV).

Pour conclure, on avait mis en évidence dans les chapitres précédents que la conductivité des élastomères silicones RTV était plus faible que celle des élastomères silicones LSR. Dans ce chapitre, on a montré que les propriétés diélectriques étaient plus stables avant et après vieillissement sur les élastomères silicones RTV. Ces derniers apparaissent donc comme des meilleurs candidats pour l'isolation électrique. Il faut noter cependant que la nature et la quantité de charges de silice incorporée dans la matrice vont avoir une grande influence sur ces propriétés. Comme on l'a vu, les interfaces PDMS – silice sont des facteurs importants qui conditionnent les propriétés électriques. Par conséquent, le choix du matériau devrait être fait non pas uniquement en fonction du type (RTV ou LSR) de silicone mais en fonction de la combinaison RTV/LSR avec le type de charge de silice incorporé et sa quantité ; la difficulté principale réside dans le fait qu'il est très difficile de connaître la nature et les propriétés de la charge de renfort incorporée à l'élastomère silicone.

## Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire avaient pour but d'atteindre une meilleure compréhension des propriétés diélectriques et électriques d'élastomères silicones composites dédiés à des applications d'isolation volumique moyenne et haute tension.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à deux familles d'élastomères silicones couramment utilisés pour de telles applications : les RTV (*'Room Temperature Vulcanization'*) et les LSR (*'Liquid Silicone Rubber'*). Quatre élastomères silicones du commerce ont été étudiés (2 RTV et 2 LSR) provenant de trois fournisseurs (Rhodia, Wacker, Dow Corning). La mise en forme des échantillons a été réalisée à Schneider Electric qui dispose des équipements nécessaires à l'obtention d'enrobages électrodes-élastomère parfaitement maîtrisés, reproductibles et en quantité suffisante pour mener l'ensemble des travaux réalisés dans le cadre de cette étude.

Les caractérisations physico-chimiques menées sur ces matériaux n'ont pas montré de différences fondamentales entre les différentes familles en ce qui concerne les spectres infrarouges (IR), les mesures de thermogravimétrie (TGA), de microanalyse X (EDS) et de calorimétrie différentielle (DSC). Les données obtenues sont en bon accord avec celles fournies dans la littérature sur les PDMS. Plus précisément, l'analyse IR a permis d'identifier un pic à  $3000\text{cm}^{-1}$  correspondant à la liaison  $\text{CH}_3$ , un pic à  $1200\text{cm}^{-1}$  correspond à la liaison  $\text{Si-CH}_3$ , des pics à  $1100\text{cm}^{-1}$  et  $1000\text{cm}^{-1}$  correspondant à la liaison  $\text{Si-O}$  et un dernier pic à  $800\text{cm}^{-1}$  correspondant à la liaison  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ . La TGA a montré que le processus de décomposition commence à  $200^\circ\text{C}$  et est pratiquement terminé à  $500^\circ\text{C}$ . La DSC a permis de détecter la transition vitreuse  $T_v$  au voisinage de 150 K, un pic de cristallisation  $T_c$  autour de 183 K et un pic de fusion  $T_f$  vers 218 K. La seule réelle différence a concerné la quantité de charges de renfort de silice plus élevée dans les LSR (50% contre 34% dans les RTV).

L'analyse des propriétés diélectriques et électriques de ces élastomères a constitué l'objectif principal de ce travail de thèse. Pour mener ces travaux, nous nous sommes appuyés sur plusieurs outils de caractérisation dont certains sont peu répandus. En particulier, une originalité de l'étude a été de pouvoir analyser les réponses diélectriques (capacité, permittivité  $\varepsilon'$ , facteur de pertes  $\varepsilon''$ , susceptibilité réelle  $\chi'$  et imaginaire  $\chi''$ , facteur de dissipation  $\tan \delta$ ) dans des très basses fréquences (de  $10^{-4}$  Hz à 1 MHz) sur des plages de température étendue (100 K – 430 K). Une autre originalité a été de pouvoir mener des mesures de charges d'espace à partir d'un dispositif du commerce de type 'onde de pression (LIPP)' et ensuite de suivre la réponse diélectrique ou en courant du matériau contenant des charges piégées. Les mesures de courant, fiables jusqu'à des valeurs aussi faibles que 50 fA nous ont permis d'identifier des comportements particuliers sur le courant de résorption. La plupart de ces caractérisations étaient réalisées pour la première fois sur des élastomères silicones, en particulier, au dessus de la température ambiante. Au-delà de l'analyse physique dont nous allons rappeler les principaux résultats ci-après, ces mesures constituent donc une base de données quasi-inexistante jusqu'alors dans la littérature concernant les propriétés (di)électriques sur ces matériaux.

Nous rappelons que les chaînes PDMS réactives Si-Vi et Si-H, qui réticulent par addition d'un catalyseur, incorporent initialement des charges de silice fumée (de nature hydrophile ou hydrophobe). Des travaux de recherche ont montré que ces charges, en s'agglomérant, forment un réseau s'apparentant à des structures fractales avec l'existence de clusters de taille nanométrique représentant des espaces libres au niveau de ces structures fractales. Une couche d'adsorption à l'interface PDMS – silice se forme grâce à une forte interaction entre les Si-O des PDMS et les OH présents à la surface de la silice.

Dans ce travail de thèse, nous avons montré que l'ensemble 'structure fractale- clusters-couches d'adsorptions', jouait un rôle prépondérant sur les propriétés diélectriques et de conduction dans les élastomères silicone. La quantité et la nature surfacique des charges de silice différente entre les RTV et les LSR ont donc parfois amené à des comportements spécifiques des propriétés diélectriques et électriques pour ces deux familles. Plus précisément :

❖ s'appuyant sur les caractérisations diélectriques :

- le rôle de la structure 'cluster-fractale' des élastomères silicones est confirmée par l'obtention d'une réponse de type '*loi de puissance fractionnelle*' (Fractional Power-law Response : FPR) dans la mesure des propriétés diélectriques (permittivité  $\varepsilon'$ , facteur de pertes  $\varepsilon''$ ). Cette réponse diélectrique dépend aussi de la quantité et de la nature de la silice : contenant une quantité de charges de silice plus grande, la conductivité des LSR est environ 20 fois plus élevée que celle des RTV.
- les mesures de spectroscopie diélectrique réalisées dans les basses températures et à température ambiante ont montré l'importance de la couche d'adsorption dans ces élastomères. Au moins deux relaxations identifiées à basse température et une relaxation identifiée à température ambiante ont été attribuées à des mécanismes à l'interface PDMS–silice. Les études de spectroscopie diélectrique disponibles dans la littérature sont généralement menées sur du PDMS pur et ne présentent donc pas ces relaxations.

❖ s'appuyant sur les caractérisations électriques :

A partir de 313 K sous 5 kV/mm, une injection de charges, de type Schottky, est mise en évidence et une hauteur de barrière métal–isolant de l'ordre de 1,27 eV est estimée. Cette injection est favorisée avec l'augmentation du champ électrique et de la température. Ces résultats sont généralement observés dans les polymères amorphes sous de telles contraintes et ne sont donc pas spécifiques à nos matériaux. Le rôle joué par les interfaces PDMS–silice va cependant faire apparaître des originalités dans l'écoulement des charges électriques dans ces matériaux comme :

- des charges injectées lors de la mise sous champ sont plus rapidement piégées dans le volume du matériau lors du transitoire de courant et participent peu au courant. Ces charges injectées se piègent dans l'élastomère au voisinage de l'électrode et s'étalent plus profondément au cours du temps de mise sous tension. Cela entraîne une absence de stabilisation du courant après plusieurs heures de mise sous tension. La conséquence sur la caractéristique courant/tension est l'absence de loi de type 'courant limité par charges d'espace' et

l'observation plutôt d'un comportement sous-ohmique observé aux températures situées au-delà de la température ambiante.

- un courant de charge plus important, plus bruité et avec un fort comportement sous-ohmique pour les LSR, ce qui confirme l'influence de l'interface PDMS-silice sur le comportement électrique.
- un courant de dépolarisation qui s'écoule beaucoup plus lentement et semble se stabiliser à une valeur élevée de l'ordre de 1 pA après 6 heures de mise en court-circuit sur les LSR. Ceci suggère la présence de charges dans les clusters.
- un courant de dépolarisation anormal correspondant à une inversion du courant lors de la mise en court-circuit des électrodes a été clairement identifié sur les élastomères silicones RTV. Ce courant anormal, bien que déjà observé dans des polymères, reste relativement rare. Le fait que les élastomères silicones soient des matériaux faiblement polaires a certainement permis d'identifier ce courant anormal. Il est fortement conditionné par l'histoire antérieure (champ électrique et température) subie par le matériau. Cette inversion du courant ne se produit généralement pas avant 30 minutes de mise en court-circuit de l'échantillon et n'a donc pu être imputée aux charges d'espace piégées qui disparaissent avant ce temps. L'apparition de pics de courant ('triggers') dans ce courant anormal a également été attribué à de la conduction dans les clusters à l'interface PDMS –silice. Ces triggers sont également rarement observés dans les polymères.

Un autre processus a son importance dans le comportement diélectrique et électrique des élastomères silicones : l'effet 'd'électrodes bloquantes'. Cet effet est nécessairement présent pour expliquer :

- l'inversion du courant de dépolarisation discuté précédemment
- le comportement sous-linéaire de la caractéristique courant/tension observé à température ambiante.
- la dispersion dans les basses fréquences de la réponse diélectrique des RTV.

L'évolution des propriétés diélectriques et électriques, après que ces élastomères ont été soumis à une contrainte électrothermique (16kV/mm à 353K) pendant plusieurs mois, a permis de montrer que les courants de charge étaient moins importants, que l'effet d'électrode bloquante était réduit dans les RTV, que la capacité augmentait lorsque la fréquence était inférieure à 0,01 Hz (effet plus marqué pour les LSR), que la représentation par un modèle fractal devenait plus résistif pour les RTV et plus capacitif pour les LSR.

En se plaçant du point de vue de l'application électrique, les élastomères silicones sont de bons candidats. En effet, ils présentent un facteur de dissipation  $\tan\delta$  faible, l'absence d'une forte remontée du courant continu avec l'augmentation de la température, une évolution faible des propriétés électriques après vieillissement, voire une amélioration de ces propriétés :  $\tan\delta$  diminue légèrement aux fréquences industrielles avec l'augmentation de la durée de vieillissement et le courant de conduction est plus faible.



Plus généralement, pour conclure cette étude, on a mis en évidence que la conductivité des élastomères silicones RTV est plus faible que celle des élastomères silicones LSR et que les RTV sont plus stables que les LSR avant et après vieillissement. On serait donc tenté de conclure que les RTV constituent des meilleurs candidats pour l'isolation électrique. En fait, il n'en est rien. L'analyse physico-chimique sur les RTV et les LSR n'a pas montré de particularité d'un polymère par rapport à l'autre. On a vu que le fait d'avoir une nature de silice et des taux de charges de silice différents (et donc des interfaces PDMS–silice différentes) entre ces deux familles d'élastomères était en grande partie responsable des comportements électriques spécifiques de ces matériaux.

Les perspectives intéressantes qui découlent de ce travail seraient maintenant d'analyser plus précisément l'influence du taux de charge de silice et la nature (hydrophile ou hydrophobe) de ces charges sur les propriétés électriques des élastomères silicones. Pour cela, il est indispensable de disposer des informations précises relatives à ces charges, ce qui n'est malheureusement pas le cas pour les élastomères silicones commercialisés. Cette étude serait d'autant plus justifiée car aujourd'hui, les traitements en surface des silices et l'incorporation de particules de taille nanométrique (nano-composites) permettent d'augmenter la surface spécifique entre les PDMS et la silice, ce qui aura pour conséquence d'accroître les propriétés mécaniques mais pourra occasionner des comportements électriques particuliers non attendus comme on l'a vu dans ce travail.

## Références bibliographiques

- [Adachi79] Adachi H., Adachi K., Ishida Y. and Kotaka T., *Dielectric relaxation of Polydimethylsiloxane*, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1978, Vol. 17, pp. 851-857.
- [Adachi93] Adachi K., Kotaka T., *Dielectric normal mode relaxation*, Progress in Polymer Science, 1993, Vol. 18, pp. 585-622
- [Adam65] Adam G., Gibbs J. H., *On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids*, The Journal of Chemical Physics, 1965, Vol. 43, No. 1, p.139.
- [Adamec78] Adamec V. and Calderwood J. H., *Electrical conduction and polarisation phenomena in polymeric dielectrics at low fields*, Journal of Physics D : Applied Physics, 1978, Vol. 11, pp.781-800.
- [Amon03] Amon A., *Dynamique temporelle des oscillateurs paramétriques optiques continus: Oscillations multimodes, oscillations en rafales et chaos*, Thèse de Doctorat, Université des sciences et technologies de Liile, 2003
- [Aoki92] Aoki K., *Chaotic carrier transport induced by impact ionization in semiconductors*, Semiconductor Science and Technology, 1992, Vol. 7, pp. B474-479.
- [Aranguren92] Aranguren M.I., Mora E., DeGroot Jr. J.V., Macosko C.W., *Effect of reinforcing fillers on the rheology of polymer melts*, J. Rheol., 1992, Vol. 36 (6), pp.1165-1182.
- [Bartnikas97] Bartnikas R., *Performance characteristics of dielectric in the presence of space charge*, IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol 4, pp 544-556, (1997).
- [Blum95] Blum G., Kremer F., Jaworek T., and Wegner G., *Molecular dynamics of poly( $\gamma$ -octadecyl-co-methyl-L-glutamate) in ultrathin films and in the bulk*, Advanced Materials, 1995, Vol. 7, No.12, pp. 1017-1020
- [Blythe79] Blythe A. R., *Electrical properties of polymers*, (Cambridge University Press, 1979).
- [Bottelberghs76] Bottelberghs P. H. and Broers G. H. J., *Interfacial impedance behaviour of polished and paint platinum electrodes at  $Na_2WO_4$ --- $Na_2MoO_4$  solid electrolytes*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 1976, Vol. 67, No. 2, pp. 155-167
- [Capaccioli98] Capaccioli S., Lucchesi L., Rolla. P. A. and Ruggeri G., *Dielectric response analysis of a conducting polymer dominated by the hopping charge transport*, 1998, Journal of Physics : Condensed Matter, Vol. 10, pp. 5595-5617.
- [Carette01] Carette L., Pouchol J.M., *Silicones*, dans : Traité plastiques et composites: Techniques de l'ingénieur, 2001, A3475, pp.1-18.
- [Casalini01] Casalini S., Capaccioli S., Lucchessi M., Rolla P. A., Corezzi S., *Pressure dependence of structural relaxation time in terms of the Adam-Gibbs model*, 2001, Physical Review E, Vol. 63, pp. 031207.1-031207.6.

- [Chahal69] Chahal R.S., St Pierre L.E., *Interfacial phenomena in macromolecular systems. II. Relaxation modulus of uncross-linked silica-polydimethylsiloxane composites*, *Macromolecules*, 1969, Vol. 2 (2),
- [Clarson85] Clarson S. J., Dodgson K. and Semlyen J. A., *Studies of cyclic and linear polydiméthylsiloxane: 19. Glass transition temperatures and crystallization behaviour*, *Polymer*1985, Vol. 26, pp. 930-934.
- [Clément01] Clément F., Lapra A., Bokobza L., Monnerie L., Menez P., *Atomic force microscopy investigation of filled elastomers and comparison with transmission electron microscopy - application to silica-filled silicone elastomers*, *Polymer*, 2001, Vol. 42, pp.6259-6270.
- [Clerc85] Clerc J. P., Giraud G., Laugier J. M. and Luck J. M., *Electrical properties of percolation clusters: exact results on a deterministic fractal*, *Journal of Physics A: Mathematiccal and General*, 1985, Vol. 18, pp. 2565-2582.
- [Cohen00] Cohen-Addad J.P., *Adsorption of PDMS on bare fumed silica surfaces*, in: Papirer E., *Adsorption on Silica Surfaces*, New-York: Marcel Dekker, 2000, pp.621-643.
- [Cole41] Cole K. S. and Cole R. H., *Dispersion and adsorption in dielectrics*, *Journal of Chemical Physics*, 1941, Vol. 9, pp. 341–351.
- [DasGupta76a] Das Gupta D. K. and Joyner K., *On the nature of absorption currents in polyehylene terephtalate (PET)* *Journal of Physics D : Applied Physics*, 1976, Vol. 9, pp.829–840.
- [DasGupta76b] Das Gupta D. K. and Joyner K., *A study of absorption currents in polypropylene* *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1976, vol. 9 pp.2041–2048.
- [DasGupta80] Das Gupta D. K., Doughty K. and Brockley R. S., *Charging and discharging currents in polyvinylidene fluoride* *Journal of Physics D : Applied Physics*, 1980, Vol. 13 pp.2101–2114.
- [DasGupta87] Das Gupta D. K., Doughty K., *Dielectric and conduction process in polyetherether ketone (PEEK)*, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 1987, Vol. EI-22, No. 1, pp. 1–7, 1987.
- [DasGupta96] Das Gupta D. K. and Scarpa P. C. N., *Polarisation and dielectric behaviour of aged polyethylene*, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 1996, Vol. 3. No. 3, pp. 366-374.
- [DasGupta97] Das Gupta D. K., *Conduction mechanisms and high-field effects in synthetic insulating polymers*, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 1997, Vol. 4. No. 2, pp. 149-156.
- [Davidson51] Davidson D. W. and Cole R. H., *Dielectric relaxation in Glycole, Propylene Glycol and n-Propanol*, *Journal of Chemical Physics*, 1951, Vol. 19, pp. 1484–1490.
- [Debye45] Debye P, *Polar Molecules* (New York: Dover, 1929)
- [Degussa] Degussa, *Product groupes: hydrophilic et hydrophobic products*, <https://www1.sivento.com/wps/portal/p3>
- [Denat79] Denat A., Gosse B. and Gosse J. P., *Ion injections in hydrocarbons*, *Journal of Electrostatics*, 1979, Vol. 7, pp. 205-225.

- [Dissado84] Dissado L. A. and Hill R. M., *Anomalous low-frequency dispersion: near direct current conductivity in disordered low-dimensional materials*, Journal of the Chemical Society Faraday Transactions II, 1984, Vol.80, No. 3, pp. 291-319.
- [Dissado88] Dissado L. A. and Hill R. M., *Constant-phase-angle and power-law regimes in the frequency response of a general determinate fractal circuit*, Phys. Rev. B, 1988, Vol. 37, pp. 3434-3348.
- [Dissado89] Dissado L. A. and Hill R. M., *The fractal nature of the cluster model dielectric response functions*, Journal of Applied Physics, 1989, Vol. 66, pp. 2511-2524.
- [Dissado92] Dissado L. A. and Fothergill J. C., *Electrical degradation and breakdown in polymers*, Peregrinus, 1992.
- [Dollase02] Dollase T., Spiess H. W., Gottlieb M. and Yerushalmi-Rozen R., *Crystallization of PDMS: The effect of physical and chemical crosslinks*, Europhysics letters, 2002, Vol. 60, No. 3, pp. 390-396.
- [Dorget95] Dorget M., *Propriétés rhéologiques des composés silice/silicone*, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1995, 256p.
- [Dvornic90] Dvornic P.R., Lenz R.W., *Polysiloxanes*, in: High temperature siloxane elastomers, Basel: Huthig & Wepf, 1990, pp.25-83.
- [Fleming73] Fleming R. J. and Pender L. F., *Anomalous low frequency fluctuation in discharge currents in polystyrene subjected to strong direct current charging fields*, Charge storage and transport in dielectrics, Electrets, 1973, pp. 474-485.
- [Fothergill05] Fothergill J. C., See K. B. A., Ajour M. N. and Dissado L. A. , *“Sub-Hertz” Dielectric Spectroscopy*, International Symposium on Electrical Insulating Materials (ISEIM), 2005, pp. 290-293
- [Fournié86] Fournié R., *Les isolants en électrotechnique, concepts et théories*, Eyrolles, 1986.
- [Fröhlich58] Fröhlich H., *Theory of dielectrics; dielectric constant and dielectric loss, second edition*, Oxford Science Publications, 1958.
- [Garton41] Garton C. G., *Dielectric loss in thin films of insulating liquids*, Journal of IEE, 1941, Vol 88, pp 103-121.
- [Gävert04] Gävert U., *Dielectric response analysis of real insulation systems*, IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD), 2004, pp. 1-10.
- [Gloan80] Cros-Le-Gloan A. and St-Onge H., *Conduction électrique de films de polyéthylène*, 1980, Revue Générale d'Electricité, Vol. 89, pp. 121–125.
- [Goodwin96] Goodwin A. A., Beeverst M. S., Clarson S. J. and Semlyen J. A., *Studies of cyclic and linear polydiméthylsiloxane: 32. Dielectric relaxation investigations*, Polymer 1996, Vol. 37, No. 13, pp. 2603-2607.
- [Griseri00] Griseri V., Fukunaga K., Laurent C., Mary D., Dissado L.A. et Fothergill J.C., *Charge injection, electroluminescence, and ageing of an epoxy resin in high divergent fields*, 8th IEE International Conference on Dielectric Materials, Measurement and Applications, 2000, pp. 88–93.

- [Gubanski99] Gubanski S.M., *Modern Outdoor Electrical Insulation*, Guest Editor, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1999, Vol. 6, No. 5, pp. 517-518.
- [Guillermin04] Guillermin C., *Vieillessement électrique et thermique d'un composite résine époxyde-silice : étude des charges d'espace et de la conduction*, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2004.
- [Gustavsson01] Gustavsson T.G., Gubanski S.M., Hillborg H., Karlsson S., Gedde U.W., *Ageing of Silicone Rubber Materials under AC and DC Voltages in a Coastal Environment*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 8. No. 6, 2001, pp. 1029-1039.
- [Hackam99] Hackam. R., *Outdoor HV composite polymeric insulators*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1999, Vol.6, N°5, pp. 557-585.
- [Haidar03] Haidar A., Fothergill J.C., Dissado L.A., Hopewell P., *Anomalous dielectric response of very small quantities of virgin, aged and failed silicone oil*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2003, Vol. 10. No. 2, pp. 336-342.
- [Handbook99] Alex C. Kou M., *Poly(dimethylsiloxane)*, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, 1999.
- [Hanscomb78] Hanscomb J. R. et Kaahwa Y., *High-field transient conduction in PET in the microsecond-millisecond time range*, Journal of Physics D : Applied Physics, 1978, Vol. 11, pp.725–734.
- [Hardman89] Hardman B., Torkelson A., *Silicones*, in: Encyclopedia of polymer science and engineering, New-York: John Wiley & Sons, 1989, pp.204-308.
- [Hartmann03] Hartman L., Kremer F., Pouret P. and Léger L., *Molecular Dynamics in grafted layers of poly(dimethylsiloxane) (PDMS)*, Journal of Chemical Physics, 2003, Vol. 118, pp. 234-242
- [Havriliak] Havriliak S. and Negami S., *A complex plane analysis of  $\alpha$ -dispersion in some polymer systems*, Journal of Polymer Science: Part C, 1966, Vol.14, pp. 99–117.
- [Hilfer02] Hilfer R., *Fitting the excess wing in the dielectric  $\alpha$ -relaxation of propylene carbonate*, Journal of Physics : Condensed Matter, 2002, Vol. 14, pp. 2297–2301.
- [Hill82] Hill R. M. and Dissado L. A., *The temperature dependence of relaxation processes*, 1982, J. Phys. C: Solid State Phys, Vol. 15, pp. 5171–5193.
- [Hillborg98] Hillborg H. and Gedde U. W., *Hydrophobicity Recovery of Polydimethylsiloxane after Exposure to Corona Discharges*, Polymer, 1998, Vol. 39, No. 10, pp. 1991-1998.
- [Hillborg99] Hillborg H. and Gedde U. W., *Hydrophobicity changes in silicone rubbers*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1999, Vol. 6, pp 703-717.
- [Hillborg00] Hillborg H., Ankner J. F., Gedde U. W., Smith G. D., Yasuda H. K. and Wikström K., *Crosslinked Polydimethylsiloxane Exposed to Oxygen Plasma Studied by Neutron Reflectometry and Other Surface Specific Techniques*, Polymer, 2000, Vol. 41, pp. 6851-6863.

- [Hillborg01] Hillborg H., Karlsson S., Gedde U. W., *Characterisation of low molar mass siloxanes extracted from crosslinked polydimethylsiloxanes exposed to corona discharges*, Polymer, 42, p. 8883, (2001).
- [Holé03] Holé S., Ditchi T. and Lewiner J., *Non-destructive methods for space charge distribution measurements : what are the differences ?*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2003, Vol. 10, No. 4, pp.670–677.
- [Jenkins72] Jenkins A. D. (editor), *Polymer science (library)*, Elsevier, Amsterdam, 1972.
- [Jonscher83] Jonscher A. K., *Dielectric Relaxation in Solids*, London: Chelsea Dielectric, 1983
- [Jonscher92] Jonscher A. K., *The universal dielectric response and its physical significance*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1992, Vol. 27, No. 3, pp. 407-423.
- [Kaplan85] Kaplan T. and Gray L. J., *Effect of disorder on a fractal model for the ac response of a rough interface*, Physical Review B, 1985, Vol. 32, No. 11, pp. 7630-7635.
- [Kirst93] Kirst K. U., Kremer F. and Litvinov V. M., *Broad-band dielectric spectroscopy on the molecular dynamics of bulk and adsorbed poly(dimethylsiloxane)*, *Macromolecules*, 1993, Vol. 26, pp. 975-980.
- [Kirst94] Kirst K. U., Kremer F., Pakula T. and Hollingshurst J., *Molecular dynamics of cyclic and linear poly(dimethylsiloxanes)*, Colloid Polymer Science, 1994, Vol. 272, No. 11, pp. 1420-1429.
- [Kwaaitaal87] Kwaaitaal Th. and Van den Eijnden W. M. M. M., *Dielectric loss measurement as a tool to determine electrical aging of extruded polymeric insulated power cables*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1987, Vol. 22, No. 1, pp.101-105.
- [Lai96] Lai J. Y., Lin Y. Y., Denq Y. L., Shyu S. S and Chen J. K., *Surface modification of silicone rubber by plasma treatment*, J. Adhesion Sci. Technol, 1996, Vol. 10, pp 231-242.
- [Lampert70] Lampert M. A. and Mark P., *Current injection in solids*, Academic Press, 1970
- [Lange65] Lange K. R., *The characterization of molecular water on silica surfaces*, Journal of Colloid Science, 1965, Vol. 20, No. 3, pp. 231-240
- [Laurent99] Laurent C., *Diélectriques solides et charge d'espace*, Techniques de l'Ingénieur, 1999, Vol. D-2305.
- [Lawson78] Lawson W.G., *High-field conduction and breakdown in polyethylene*, British Journal of Applied Physics, 1978, Vol. 11 pp.781–800.
- [Leguenza02] Leguenza E. L., Scarpa P. C. N. and Das Gupta D. K., *Dielectric behaviour of aged polyethylene under UV radiation*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2002, Vol. 9. No. 4, pp. 507-513.
- [Lengyel66] Lengyel G., *Schottky emission and conduction in some organic insulating materials*, Journal of Applied Physics, 1966, Vol. 37, No. 2, pp. 807–810.
- [Lindmayer65] Lindmayer J. *Current transients in insulators* Journal of Applied Physics, 1965, Vol. 36, No. 1, pp.196–201.

- [Litvinov91] Litvinov, V. M. and H. W. Spiess, *<sup>2</sup>H NMR Study of Molecular Motions in Polydimethylsiloxane and its Mixtures with Aerosils*, Macromolecular Chemistry and Physics, 1991, Vol. 192, pp. 3005-3019.
- [Liu85] Liu S. H., *Fractal model for the ac response of a rough interface*, Physical Review Letters, 1985, Vol. 55, No. 5, pp. 529-531.
- [Lovell74] Lovell R., *Decaying and steady currents in an epoxy polymer at high electric fields*, Journal of Physics D : Applied Physics, 1974, Vol. 7, pp.1518–1530.
- [Lowell90] Lowell J., *Absorption and conduction currents in polymers: a unified model*, Journal of Physics D : Applied Physics, 1990, vol. 23 pp.205–210.
- [Macdonald87] Macdonald J. R. (ed.), *Impedance Spectroscopy* (New York: Wiley1987).
- [Malec96] Malec D., Essolbi R., Hoang The-Giam, Bui-Ai, Garros B., *Space charge and anomalous discharge currents in crosslinked polyethylene*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1996, Vol. 3, No. 1, pp. 64–69.
- [Many62] Many A. and Rakavy G., *Theory of transient space charge limited currents in solids in presence of trapping*, Physical Review, 1962, Vol. 126, No. 6, pp. 1980-1988.
- [Mark89] Mark J.E., *Sorption, extraction, and trapping of linear and cyclic molecules in model elastomeric networks*, Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 1989, Vol. 44, pp.209-216.
- [McCrum67] McCrum N. G., Read B. E., Williams G., *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, J.Wiley, London, 1967.
- [Menguy97] Menguy C, *Mesure des caractéristiques des matériaux solides*, Technique de l'Ingénieur, Traité Génie Électrique, 1997, D 2 310.
- [Mijovic98] Mijovic J. and Fitz B. D., *Dielectric Spectroscopy of Reactive Polymers*, Novolcontrol, 1998
- [Mizutani79a] Mizutani T. and Ieda M., *Carrier transport in high-density polyethylene*, Journal of Physics D : Applied Physics, 1979, vol. 12 pp.291–296.
- [Mizutani79b] Mizutani T. Ieda M. and Jordan I. B., *anomalous transient currents in High density polyethylene around 50-70°C*, Japanese Journal of Applied Physics, 1979, Vol. 18, No. 1, pp. 65-70.
- [Mizutani81] Mizutani T., Kaneko K. and Ieda M., *anomalous discharging current due to space charge*, Japanese Journal of Applied Physics, 1982, Vol. 20, No. 8, pp. 1443-1448.
- [Mizutani82] Mizutani T., Oomura T. and Ieda M., *anomalous TSC and space charge in High density polyethylene*, Japanese Journal of Applied Physics, 1982, Vol. 21, No. 8, pp. 1195-1198.
- [Miyairi80] Miyairi K., *Low-frequency dielectric response of polyethylene terephthalate (PET) film*, Journal of Physics D: Applied Physics, 1980, Vol. 19, pp. 1973-1980.
- [Morin95] Morin P., *Etude des phénomènes de conduction dans un diélectrique par la mesure simultanée des charges d'espace et du courant externe*, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, 1995.

- [Mott79] Mott N. F. and Davis E. A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Oxford: Oxford University), 1979.
- [Neagu02] Neagu E. R. and Marat-Mendes J. N., *Anomalous isothermal charging and discharging currents in polytetrafluoroethylene*, Applied Physics Letters, 2002, Vol. 80, No. 22, pp. 4208-4210.
- [Neagu03] Neagu E. R. and Marat-Mendes J. N., *Charge injection/ejection and trapping in low-density polyethylene at low and medium fields*, Applied Physics Letters, 2003, Vol. 83, No. 1, pp. 75-77.
- [Nguyen04] Nguyen D. H., Sylvestre A., Béchu S. and Rowe S., *Estimation of surface degradation under immersion plasma by surface potential decay method*, Annual Report on Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), October 17-20, 2004, Colorado, USA
- [Niklasson87] Niklasson G. A., Fractal aspects of the dielectric response of charge carriers in disordered materials, Journal of Applied Physics, 1987, Vol. 62, No. 7, pp. R1-R14.
- [O'Dwyer73] O'Dwyer J. J., *The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics* Clarendon Press, 1973.
- [Paquien03] Paquien J. N. *Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice*, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003
- [Pélissou88] Pélissou S., St-Onge H. and Wertheimer M R., *Electrical conduction of polyethylene below and above its melting point*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1987, Vol. EI-23, No. 3, pp. 325–333.
- [Pham04] Pham H T., Lesaint O. and Gonon P., *Anisotropy of the dielectric properties of laminated epoxy insulation subjected to water absorption*, 2004 Annual Report on Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), October 17-20, 2004, Colorado, USA
- [Phan98] Phan T.B., *Polydiméthylsiloxane: réseaux aléatoires (RMN) et propriétés électriques*, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1998.
- [Reddish50] Reddish W., *The dielectric properties of polyethylene terephthalate (Terylene)*, Journal of the Chemical Society Faraday Transactions II, 1950, Vol. 46, pp. 459-474.
- [Reynders99] Reynders. J. P, Jandrell. I. R, and Reynders S.M., *Review of aging and recovery of silicone rubber insulation for outdoor use*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1999, Vol.6, N°5, pp.620-631.
- [Rieux94] Rieux N., Pouilles V. and Lebey L., *Dielectric spectroscopy of epoxy based insulation systems aged under functional electrical and thermal conditions*, 1994 Annual Report on Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena.
- [Rochow57] Rochow E., *Introduction à la chimie des silicones*, Paris: Dunod, 1957, 181p.
- [Runt97] Runt P. and John J., *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*, Washington: American Chemical Society, 1997.



- [Sapoval87] Sapoval B., *Fractal electrodes and constant phase angle response: Exact examples and counter examples*, Solid State Ionics, 1987, Vol. 23, No. 4, pp. 253-259.
- [Schönhals98] Schönhals A., *Dielectric Spectroscopy on the Dynamics of Amorphous Polymeric Systems*, Novocontrol, 1998.
- [Schönhals03] Schönhals A., Goering H., Schick Ch., Frick B. and Zorn R., *Glassy dynamics of polymers confined to nanoporous glasses revealed by relaxational and scattering experiments*, The European Physical Journal E, 2003, Vol. 12, pp.173-178.
- [Segui00] Segui Y., *Diélectriques, Courants de conduction* Techniques de l'Ingénieur, 2000, Vol. D-2301 pp.1-12.
- [Shim03] Shim S. E., Isayev I. and Von Meerwall E., Molecular mobility of Ultrasonically devulcanized silica-filled poly(dimethyl siloxane), 2003, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer physics, Vol. 41, pp. 454-465.
- [Sillars37] Sillars R. W., *The properties of a dielectric containing semi-conducting particules of various shapes*, Journal of Institution of electrical Engineers, 1937, Vol.80, pp. 378.
- [Sindorf82] Sindorf, D.W., Maciel E., *CP/MAS 29Si NMR Study of silica gel using trimethylsilane bonding as a probe of surface geometry and reactivity*, J. Phys. Chem., 1982, Vol. 86, pp.5208-5219.
- [Suginouchi01] Suginouchi T., Kato M., Hashimoto M., Tan-naka Y. and Kanai H., *Quantitative assessment of the phase tracking method for measurement of the elastic characteristics of arterial wall*, IEEE Ultrasonics Symposium, 2001, pp 1605-1608.
- [Swan67] Swan D. W., *Current Oscillations in Iodine-Doped Polyethylene at High-Field Strengths*, Journal of Applied Physics, 1967, Vol. 38, No. 13, pp. 5058-5062.
- [Takai97] Takei T., Yamazaki A., Watanabe T., Chikazawa M., *Water adsorption properties on porous silica glass surface modified by trimethylsilyl groups*, J. Colloid Interface Sci., 1997, Vol. 188, pp.409-414.
- [Takao04] Takao H., Okoshi M., Inoue N., Swelling and modification of silicone surface by F<sub>2</sub> laser irradiation, 2004, Applied Physics A, Vol. 79, pp. 1571-1574.
- [Taylor71] Taylor D. M. and Lewis T. J. *Electrical conduction in polyethylene terephthalate and polyethylene films* Journal of Physics D: Applied Physics, 1971, Vol. 4, pp. 1346-1357.
- [Thienlen94] Thienlen, Niezette J., Feyder G. and Vanderschueren J., *Characterization of polyester films used in capacitors. I. Transient and steady-state conductivity*, Journal of Applied Physics, 1994, Vol. 76, No. 8, pp.4689-4695.
- [Tuncer00] Tuncer E., Gubanski S.M., *Electrical Properties of Filled Silicone Rubber*, Journal of Physics : Condensed Matter, 2000, Vol 12, No. 8, pp. 1873-1897.
- [Tuncer01a] Tuncer E., Gubanski S.M., *On Dielectric Data Analysis: Introduction of the Monte Carlo Method to Obtain Distribution of Relaxation Times and a Comparison with a Functional Approach*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2001, Vol. 8. No. 3, pp.310-320.

- [Tuncer01b] Tuncer E., Gubanski S.M., Nettelblad B., *Dielectric Relaxation in Dielectric Mixtures: Application of the Finite Element Method and its comparison with dielectric mixture formulae*, Journal of Applied Physics, 2001, Vol. 89, No. 12, pp. 8092-8100.
- [Tuncer01c] Tuncer E., *Dielectric relaxation in dielectric mixtures*, Ph. D. thesis, Chalmers University of Technology, Sweden, 2001.
- [Tuncer02a] Tuncer E., Nettelblad B., Gubanski S.M., *Non-Debye dielectric relaxation in binary dielectric mixtures (50-50): Randomness and regularity in mixture topology*, Journal of Applied Physics, Vol. 92, No. 8, 2002, pp. 4612-4624.
- [Tuncer02b] Tuncer E., Gubanski S.M., Nettelblad B., *Electrical Properties of 4x4 binary dielectric mixtures*, Journal of Electrostatics, 2002, Vol. 56 (4), pp. 449-463.
- [Tuncer02c] Tuncer E., Serdyuk Y.V., Gubanski S.M., *Dielectric Mixtures: Electrical Properties and Modelling*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2002, Vol. 9. No. 5, pp. 809-828.
- [Tuncer04] Tuncer. E, *Signs of low frequency dispersion in disordered binary dielectric mixtures (fifty-fifty)*, Journal of Physics D: Applied Physics, 2004, Vol. 37, pp. 334–342.
- [Vansant96] Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C., *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, Amsterdam: Elsevier, 1996, 556p.
- [Wacker05] Wacker, *Production of Wacker HDK*, [en ligne]. Disponible sur : [http://www.wacker.com/internet/webcache/en\\_US/PTM/TM/HDK/HERSTELLUNG.pdf](http://www.wacker.com/internet/webcache/en_US/PTM/TM/HDK/HERSTELLUNG.pdf)
- [Walden72] Walden R.H., *A method for the determination of high-field conduction laws in insulating films in the presence of charge trapping* Journal of Applied Physics, 1972, Vol. 43, No. 3, pp.1178–1186.
- [Ward71] Ward I. M., *Mechanical properties of solid polymers*, J. Wiley, London, 1971.
- [Williams94] Williams. G, *Dielectric Newsletter*, Novocontrol, March 1994
- [Williams98] Williams G. and Thomas D. K, *Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical Relaxation of Materials*, Novocontrol, 1998.
- [Winfit00] WinFit 2.8-owner's Manual. *Novocontrol* 2000.
- [Wübbenhorst01] Wübbenhorst M., Folmer B. J. B., Turnhout J. van, Sijbesma R. P., and E. W. Meijer, *Complex Dynamics of Hydrogen Bonded Self-assembling Polymers*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2001, Vol. 8, pp. 365-372.
- [Yamada84] Yamada T., Mizutani T. and Ieda M., *Anomalous discharging current peak in unstretched  $\alpha$ -form polyvinylidene fluoride*, Japanese Journal of Applied Physics, 1984, Vol. 23, No. 6, pp. 738-740.
- [Yamanaka95] Yamanaka S., Fukuda T., Sawa G., Ieda M., Ito M., Seguchi, T., *Effect of filler concentration on electrical conductivity and ultralow-frequency dielectric properties*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1995, Vol. 2. No. 1, pp. 54-61.

- [Yoshi99] Yoshimura.N, Kumagai.S, Nishimura.S, *Electrical and environmental aging of silicone rubber used in outdoor insulation*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1999, Vol.6, N°5, pp. 632-650.
- [Zhang96] Zhang Y., Lewiner J., Alquié C. and Hampton N., *Evidence of strong correlation between space-charge build up and breakdown in cable insulation*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1996, Vol. 3, pp.778–783.
- [Zouzou02] Zouzou N., *Etude de la mobilité moléculaire du PEN destine à la fabrication des condensateurs : influence de la microstructure*, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, 2002.
- [Zumbrum93] Zumbrum M.A., *Acid/Base properties of fumed silica fillers used in silicone elastomers*, XVIth Annual Meeting of the Adhesion Society, Inc, 1993, Williamsburgh, Virginia, U.S.A.

**Résumé :** Les élastomères silicones sont déjà largement utilisés dans l'isolation électrique extérieure grâce à la bonne tenue aux contraintes climatiques et à la hydrophobicité. Ils commencent aujourd'hui à être utilisés dans l'isolation volumique pour des applications haute tension. L'objectif de cette thèse était d'analyser plus profondément les propriétés diélectriques et électriques, peu connues, dans ces polymères.

L'originalité de ces études porte sur la gamme importante de température étudiée (100-430K), la mesure des propriétés diélectriques dans des très basses fréquences ( $10^{-4}$ Hz–1MHz), la mesure de charges d'espace par un dispositif de type 'onde de pression' et la mesure de courants faibles (jusqu'à 50fA). Deux familles d'élastomères silicones ont été étudiées : des RTV et des LSR comportant des charges de renfort de silice. L'évolution de ces propriétés lorsque ces matériaux sont soumis à des contraintes électrothermiques (16 kV/mm à 353K) pendant un an est également menée.

Des comportements classiquement observés dans les polymères ont été identifiés comme l'injection de charges d'espace, de type Schottky. Cependant, des comportements plus spécifiques ont été identifiés : (i) des courants de conduction sub-linéaires, (ii) des courants de dépolarisation qui s'inversent et qui présentent une réponse chaotique, (iii) des réponses diélectriques de type loi de puissance fractionnelle, (iv) de la dispersion dans les basses fréquences après vieillissement. Ces comportements particuliers sont principalement attribués à des effets d'électrode bloquante et des mécanismes de conduction dans les clusters présents aux interfaces PDMS–silice.

L'étude en spectroscopie diélectrique dans les très basses fréquences s'est avérée être un outil précieux de caractérisation de l'ensemble de ces phénomènes.

**Mots-clés :** *élastomère silicone, RTV, LSR, interaction PDMS-silice, structure 'cluster-fractale', relaxation diélectrique, spectroscopie diélectrique basse fréquence, courants de conduction, charges d'espace, électrode bloquante, vieillissement électrique.*

---

**Abstract:** The silicone rubbers are already largely used in the external electric insulation thanks to the good behaviour on the climatic constraints and the hydrophobicity. Silicone rubbers begin today to be used for high-voltage bulk insulation. The aim of this thesis was to more deeply analyze the dielectric and electric properties, little known, in these polymers.

The originality of these studies relates to the significant range of studied temperature (100-430K), the measurement of the dielectric responses in very low frequencies ( $10^{-4}$  Hz-1MHz), the measurement of space charges by *laser induced pressure pulse* and measures it low currents (until 50fA). Two families of silicone rubbers were studied: RTV and LSR with silica fillers. These properties when materials are subjected to thermoelectric constraints (16 kV/mm with 353K) during one year are also carried out.

Behaviours classically observed in polymers were identified like the injection of space charges (Schottky effect). However, more specific behaviours were identified as : (i) sub-linear conduction currents, (ii) anomalous depolarization currents and chaotic response, (iii) fractional power law (FPR) on the dielectric response, (iv) low frequency dispersion (LFD) in the dielectric response after aging. These particular behaviours are mainly allotted of blocking electrode and conduction in the clusters located at the PDMS-silica interfaces.

The study in dielectric spectroscopy in the very low frequencies proved to be an invaluable tool for characterization of the whole of these phenomena.

**Keywords:** *silicone rubber, RTV, LSR, PDMS-silica interaction, 'cluster-fractal' structure, dielectric relaxation, fractional power-law response, conduction currents, space charges, blocking electrode, low frequency dispersion, electrical ageing.*