

CHAPITRE III
PROPRIETES DIELECTRIQUES DES POLYMERES

I. PERMITTIVITE ET INDICE DE PERTES

1. Diélectrique parfait

Le degré de réponse d'un matériau à un champ électrique appliqué peut être facilement apprécié dans le cas d'un condensateur plan (figure 1). Supposant au début qu'une tension continue, V_0 , est connectée aux bornes d'un condensateur plan rempli de vide avec des électrodes séparées d'une distance d). Le champ électrique E produit dans la région entre les armatures est uniforme et a pour intensité :

$$E = V_0/d$$

Les charges $+Q_0$ et $-Q_0$ emmagasinées sur les électrodes parallèles sont directement proportionnelles à l'intensité du champ électrique par :

$$Q_0 = S \cdot \epsilon_0 \cdot E$$

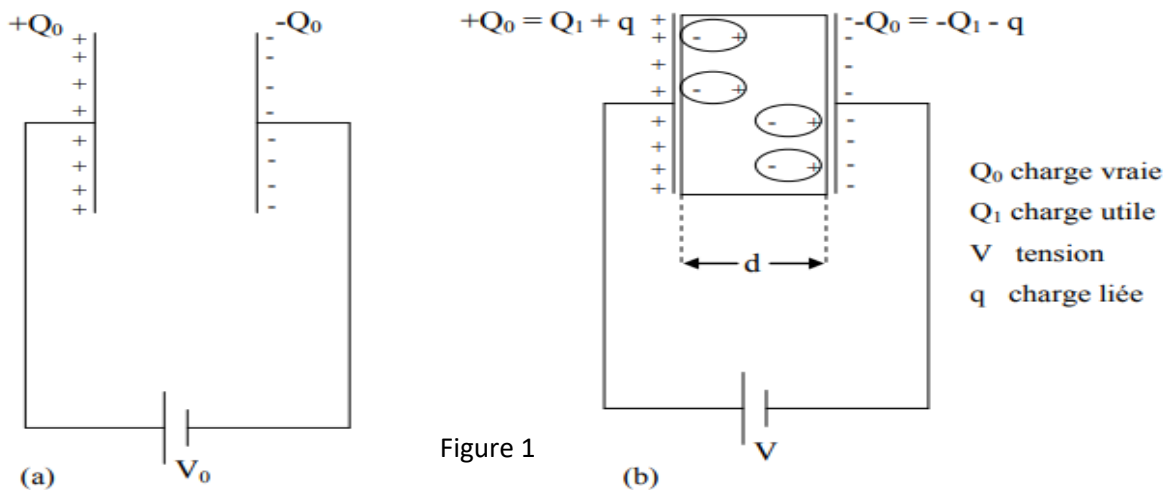
S est la surface des armatures, ϵ_0 est une constante de proportionnalité appelé permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m). La charge Q_0 est aussi liée à la tension appliquée V_0 par :

$$Q_0 = C_0 V_0$$

avec C_0 est la capacité du condensateur rempli de vide.

Si l'on isole les armatures de la source et si on remplit le condensateur d'un matériau isolant, la nouvelle différence de potentiel V qui apparaît est encore proportionnelle à Q_0 :

$$Q_0 = CV \quad (\quad \text{avec } C > C_0.$$



(a): condensateur en absence de diélectrique

(b): condensateur rempli de diélectrique

La permittivité relative ϵ du matériau est définie par la relation :

$$C = \epsilon C_0$$

$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ est la permittivité absolue du matériau diélectrique. ϵ_r est la permittivité diélectrique relative

On explique l'augmentation de la capacité C par introduction d'un diélectrique par le mécanisme de polarisation du matériau. Sous l'influence du champ électrique appliqué, il se forme des dipôles perpendiculaires aux armatures. Ces dipôles neutralisent une partie des charges vraies existant sur les surfaces métalliques (figure 2). La tension aux bornes du condensateur est de la forme :

$$U = \frac{Q_0}{\epsilon C_0} = \frac{Q_1}{C_0}$$

avec Q_0 la charge vraie.

On peut donc dire que seule la charge $Q_1 = Q_0/\epsilon$, fraction de la charge vraie Q_0 , contribue à créer la différence de potentiel U entre les armatures. La charge restante q , ou charge liée :

$$q = Q_0 - Q_1 = Q_0 \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

est neutralisée par la polarisation du diélectrique.

Le vecteur de polarisation P a pour intensité :

$$P = \frac{q}{S} = \frac{Q_0}{S} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$$

Le champ électrique E a pour intensité :

$$E = \frac{Q_0}{S \epsilon \epsilon_0}$$

et le vecteur de déplacement électrique D :

$$D = \frac{Q_0}{S}$$

Dans le cas du condensateur plan, ces trois vecteurs sont perpendiculaires aux armatures et sont liés par les relations suivantes :

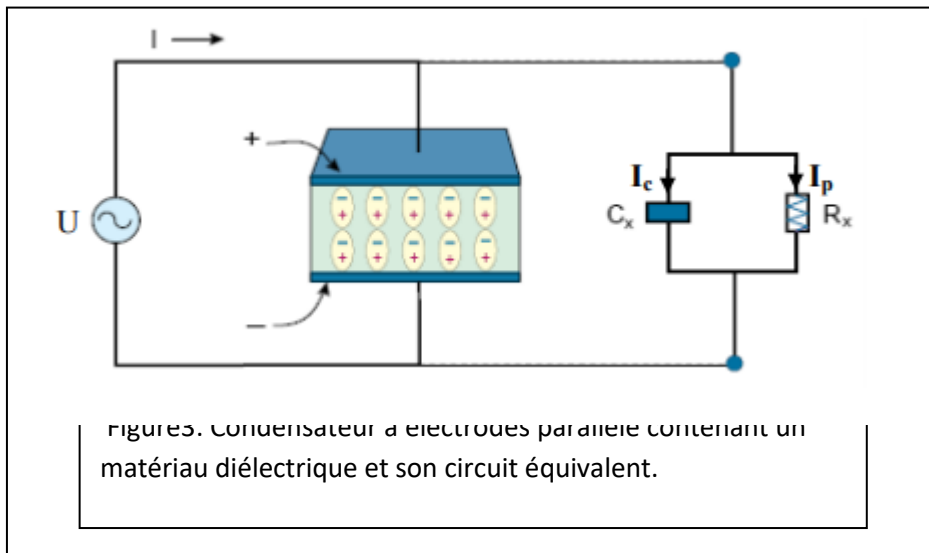
$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) \vec{E} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

avec $\chi = \epsilon_r - 1$ susceptibilité diélectrique relative du matériau.

2. Permittivité complexe

Dans un diélectrique imparfait, la polarisation est due à des mécanismes de déformation de la répartition des charges électriques sous l'influence du champ électrique. Dans un champ électrique alternatif, cette polarisation ne suit pas le champ d'une façon instantanée. Cette relaxation diélectrique induit une perte d'énergie. Un tel condensateur est équivalent à un circuit comportant une résistance en parallèle avec la capacité (figure 3).



Dans le diagramme de Fresnel (figure 4), le courant alternatif complexe (I) résultant de l'application de la tension alternative complexe (U) aux bornes d'un condensateur plan rempli de diélectrique contient deux composantes (en valeurs absolues) :

$$I = I_c + I_R$$

I_c est le courant de charge

$I_R = I_p$ est le courant de pertes d'énergie dans le diélectrique (dus à la polarisation).

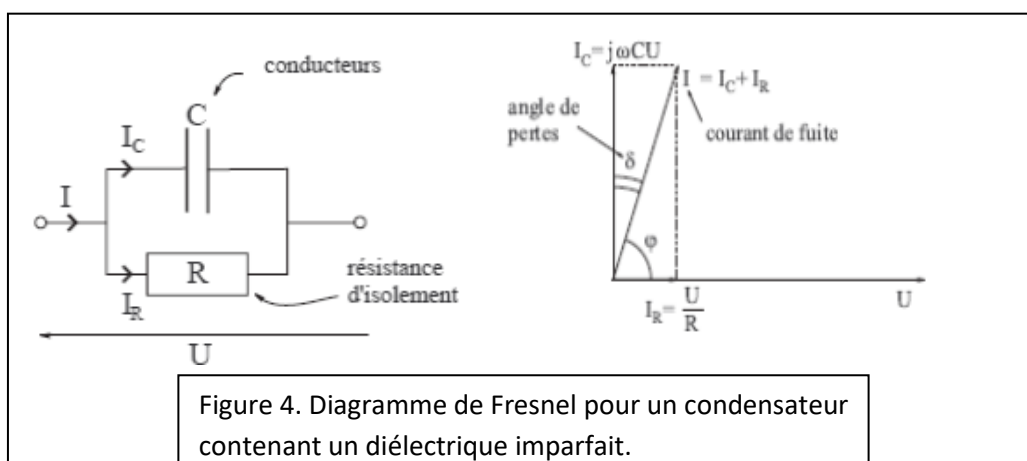
Le courant I_c est donné par :

$$\vec{I}_c = j\omega C \vec{U}$$

et le courant I_p est donné par:

$$\vec{I}_p = \frac{\vec{U}}{R}$$

ω (rad/s) est la pulsation du courant alternatif ($\omega = 2\pi f$, f (Hz) étant la fréquence), C (F) est la capacité d'un condensateur parfait (c'est-à-dire pour lequel l'angle de pertes est nul), R (Ω) est la résistance du diélectrique réel à la fréquence f ; elle est, en général, différente de la résistance du diélectrique en courant continu. L'angle δ est appelé angle de pertes diélectriques.



En pratique, I est égal à $j \omega U$ et s'écrit ($C = \epsilon_r C_0$):

$$\vec{I} = j \omega (\epsilon' - j\epsilon'') C_0 \vec{U}$$

où C_0 (F) est la capacité du condensateur sous vide et U (V) est la tension aux bornes de ce condensateur.

ϵ^* définie par:

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

est la permittivité complexe relative et est souvent appelée constante diélectrique complexe.

- La partie réelle ϵ' est la permittivité relative en courant alternatif à une fréquence et une température données .
- La partie imaginaire ϵ'' est appelée indice de pertes (sa valeur est également fixée pour une fréquence et une température déterminées).

La tangente de l'angle de pertes ($\tan \delta$), donnée par la relation :

$$\tan \delta = \frac{|I_p|}{|I_c|} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

est également appelée facteur de dissipation diélectrique (sans dimension). En pratique, on confond ϵ'' et $\tan \delta$.

3. Pertes d'énergie et signification pratique

La puissance absorbée par unité de volume de diélectrique P_v (W/m³) dans un champ électrique de valeur E (V/m) de fréquence f (Hz) est donnée par: $P_v = K E^2 f \epsilon''$.

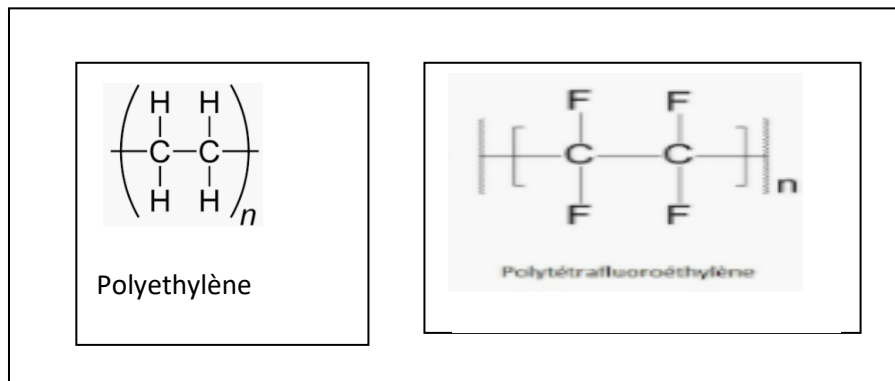
avec $K = 2 \cdot \pi \cdot \epsilon_0$

Pour des valeurs données de E et de f , l'indice de pertes ϵ'' doit être maintenu aussi faible que possible pour éviter les pertes d'énergie. Cette perte d'énergie se traduit par un échauffement du polymère qui facilite le claquage. Il faudra en tenir compte lors du choix d'un polymère. Dans certains cas cet échauffement est recherché lorsque l'on veut transformer le polymère par exemple. Dans le cas des condensateurs, on recherchera des polymères de forte permittivité et de faible indice de pertes, avec des variations aussi faibles que possible en fonction de la température.

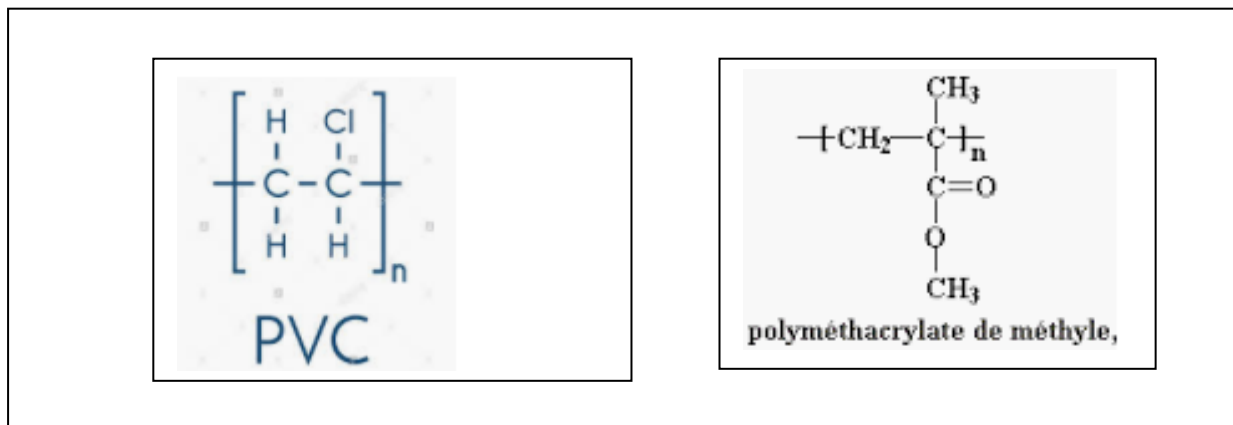
On peut classer les polymères d'après leur structure chimique et d'après l'évolution de leur permittivité en fonction de la température et de la fréquence en polymères apolaires et en polymères polaires.

Les polymères apolaires sont généralement de très bons isolants avec un indice de pertes faible, de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} et une permittivité quasi constante (2,5 à 3) dans un large domaine de température et de fréquence. Leur formule chimique ne contient, en général, que du carbone et de l'hydrogène ou bien elle contient des atomes électronégatifs, tels que le fluor ou le chlore, placés symétriquement le long de la

chaîne carbonée. A ce groupe appartiennent par exemple le polyéthylène, le polypropylène le polystyrène et le poly(tétra-fluoroéthylène)



Les polymères polaires possèdent au contraire dans leurs molécules des atomes (généralement électronégatifs tels que F, Cl, O, N), qui fournissent des dipôles. Ils ont au contraire, à un degré plus ou moins grand, une permittivité élevée (3,5 à 10) et un indice de pertes élevé (10^{-2} à 10). C'est par exemple le cas du poly(chlorure de vinyle), PVC, et du poly(fluorure de vinyldène).



les propriétés diélectriques d'un matériau diélectrique sont étroitement liées au phénomène de polarisation. Comme résultats on peut dire que, comprendre le phénomène de polarisation qui se produit dans ces matériaux est nécessaire pour comprendre les propriétés diélectriques de ces matériaux.

4. Mécanismes de polarisation

Les pertes diélectriques sont dues aux mouvements des porteurs de charges. L'effet de ces mouvements est appelé polarisation induite. L'effet de la polarisation diélectrique avait été découvert par Michael Faraday en 1837. On distingue quatre types de polarisation : électronique, atomique, d'orientation (dite de Debye) et interfaciale. Chacune de ces polarisations contribue à la valeur de la permittivité relative et donne une relaxation qui se traduit par un pic pour l'indice de pertes.

a. Polarisation électronique :

Quand un champ électrique constant E est appliqué, le nuage électronique dans chaque atome est déplacé légèrement par rapport au noyau (figure 5.a), donnant un dipôle induit. Tous les atomes présentent, à des degrés divers, ce type de polarisation qui s'établit en un temps très court, et reste donc sensible jusqu'à des fréquences dépassant celles de la lumière visible (10^{15} Hz) (figure 6). C'est pourquoi la polarisation électronique est appelée souvent polarisation optique.

b. Polarisation électronique :

Lorsque différents atomes sont présents dans une molécule ne possédant pas de moment dipolaire permanent, les électrons participant aux liaisons de covalence se déplacent préférentiellement vers l'atome le plus électronégatif, créant ainsi, sans contrainte extérieure, un moment de liaison (moment dipolaire induit). Si l'on superpose un champ électrique, les atomes se déplacent les uns par rapport aux autres, donnant naissance à une polarisation atomique (figure 5.b) qui met en jeu le déplacement d'atomes au sein de la molécule. La fréquence de coupure se situe dans le domaine des fréquences infrarouges vers 10^{12} Hz (figure 6). la polarisation atomique se superpose à la polarisation électronique et intervient pour augmenter la permittivité relative ϵ' .

c. d'orientation ou polarisation de Debye

Le plus souvent, une molécule formée d'atomes différents possède un moment dipolaire spontané (figure 5. c), c'est-à-dire indépendant de l'existence d'un champ extérieur. Ceci exige que la molécule possède une structure dissymétrique. Le polyéthylène n'est pas polaire et si on remplace un atome d'hydrogène par un atome de fluor ou de chlore, le polymère devient polaire car la symétrie est cassée. En l'absence d'un tel champ, ces moments sont orientés de façon aléatoire, de sorte qu'il n'y a pas de polarisation macroscopique observable. Sous l'effet d'un champ, par contre, les moments ont tendance à s'aligner. Il en résulte une polarisation appelée polarisation par orientation dite de Debye, se manifestant jusqu'à des fréquences comprises entre 1 kHz et 1 MHz (figure 6). Il faut de plus que la molécule ou le groupement d'atomes puisse s'orienter dans le champ. Notons aussi que la viscosité du milieu décroît quand la température augmente et les fréquences limites d'observation se trouvent alors augmentées.

La polarisation d'orientation joue un rôle important dans les matériaux macromoléculaires auxquelles elle confère les propriétés suivantes:

- Valeur relativement élevée de $\epsilon' \approx 4$ ou 5
- Forte dépendance de la constante diélectrique avec la température et la fréquence dans le domaine des radiofréquences et des audiofréquences.
- Tangentes de l'angle des pertes élevées (10^{-3} à 10^{-2}) variant rapidement avec la fréquence et la température.

Quand on applique un champ constant, la polarisation d'orientation n'atteint pas immédiatement sa valeur maximale et de même, à la coupure du champ, la polarisation décroît au bout d'un temps t déterminé. Cette polarisation s'exprime généralement par une équation de la forme:

$$P = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

τ est le temps de relaxation

Quand un champ électrique alternatif est appliqué les molécules ne peuvent pas basculer instantanément; elles sont soumises à des forces que Debye assimile à des forces de viscosité. Ainsi les deux caractéristiques permittivité et constante diélectrique relaxent dans le temps et on distingue par conséquent deux états d'équilibre pour chacune de ses caractéristiques. Dans un champ statique ($\omega \rightarrow 0$), la permittivité diélectrique vaut ϵ_s , et dans les fréquences optiques ($\omega \rightarrow \omega_{opt}$), elle vaut ϵ_∞ .

Compte tenu de ces hypothèses, cette théorie conduit aux expressions suivantes:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Cette équation de dispersion de Debye est l'équation typique décrivant ce modèle simple de relaxation diélectrique

La valeur maximale de ε'' à une fréquence f_m est liée au temps de relaxation caractéristique par la relation:

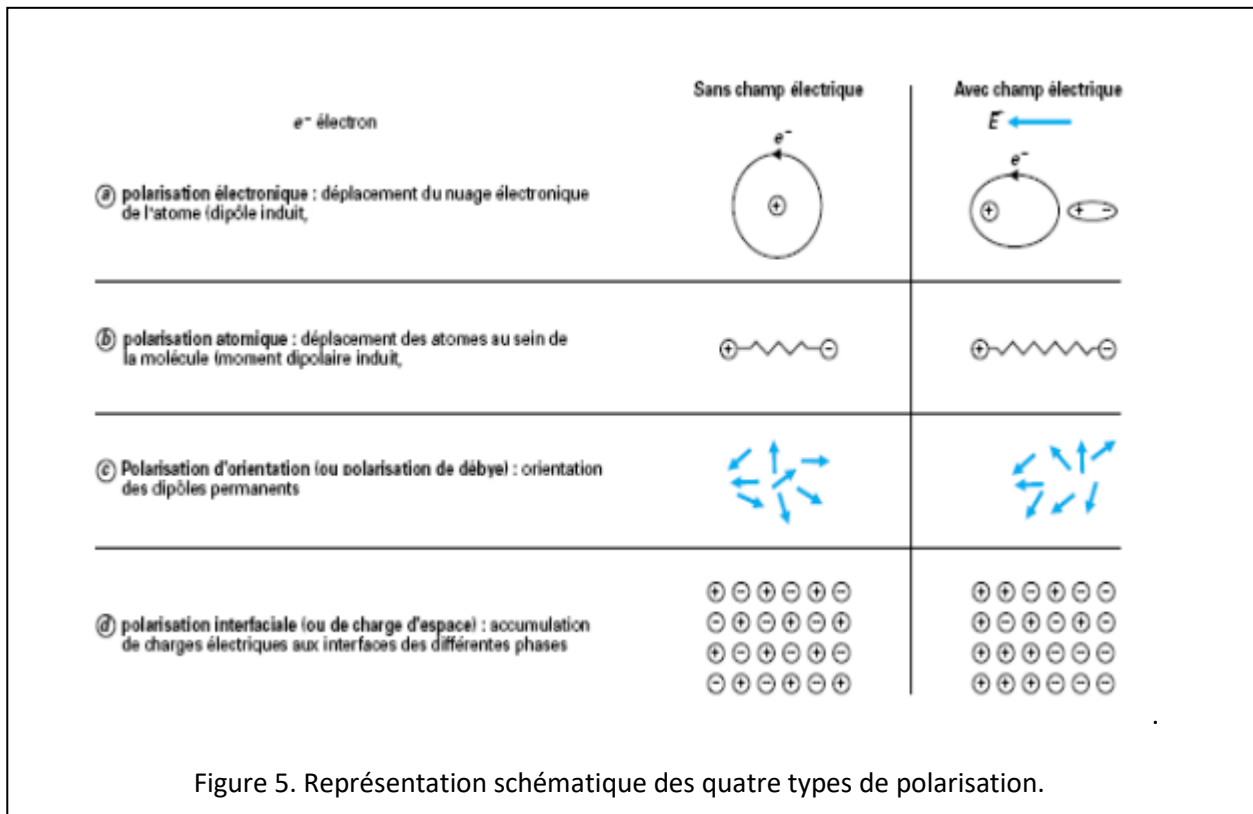
$$\tau = \frac{1}{2\pi f_m} = \frac{1}{\omega_m}$$

Plusieurs types de polarisation peuvent être décrits qualitativement de la même manière et c'est pourquoi, dans la plupart des cas, on peut appliquer l'équation de Debye. Il faut cependant rappeler que cette équation a été établie spécifiquement pour le cas de la relaxation dipolaire.

L'inconvénient de ce modèle est qu'il ne considère qu'un seul temps de relaxation et omet les interactions moléculaires alors que les diélectriques dipolaires réels correspondent rarement à ce modèle. De ce fait, on ne peut pas toujours décrire le phénomène de relaxation à l'aide de cette équation simple de Debye, car bien souvent les diélectriques se caractérisent par plusieurs temps de relaxation, comme c'est le cas par exemple des composites. Cole-Cole, Davidson-Cole ainsi que d'autres chercheurs ont proposé des modifications de l'équation de Debye en y introduisant des exposants empiriques menant à une augmentation du nombre de temps de relaxation pris en considération. Néanmoins, toutes ces tentatives de description des phénomènes de dispersion et de relaxation diélectrique n'expliquent pas la complexité des phénomènes et relations observés pour un grand nombre de corps solides, surtout dans le spectre des basses fréquences. Par conséquent, la description des mécanismes physiques (à l'échelle microscopique) impliqués dans les propriétés diélectriques des matériaux demeure toujours ouverte.

d. Polarisation interfaciale ou de charge d'espace : effet Maxwell-Wagner-Sillars

Ce type de polarisation apparaît dans les matériaux hétérogènes. Il provient de l'accumulation de charges aux interfaces des différentes phases constituant les matériaux (figure 5.d) lorsque ces différentes phases ont des permittivités et des conductivités différentes. L'application du champ électrique fait apparaître aux interfaces polymère-charge des charges électriques. Ce type de polarisation est encore appelé effet Maxwell-Wagner-Sillars et se manifeste aux basses fréquences (10^{-1} à 10^2 Hz, figure 6) suivant la conductivité de la charge.



5. Facteurs influençant la polarisation

a. Influence de la fréquence

Tous les mécanismes de polarisation dépendent différemment de la fréquence. Ainsi, avec la variation de la fréquence, les propriétés diélectriques d'un matériau seront contrôlées par différents mécanismes. Ceci est reflété par la variation de la permittivité ϵ' et l'indice de pertes ϵ'' avec la fréquence (figure 6).

L'apparition des pertes diélectriques peut être expliquée, en général, comme suit: aux très basses fréquences, la polarisation suit le champ alternatif, ce qui fait que sa contribution à la constante diélectrique est maximale et les pertes n'apparaissent pas. Aux fréquences très élevées, le champ alterne trop vite pour que la polarisation puisse suivre et augmenter et il n'y a aucune contribution à la constante diélectrique – aucune énergie n'est perdue dans le milieu. Mais quelque part entre ces deux extrêmes, la polarisation commence à prendre du retard par rapport au champ électrique d'où dissipation de l'énergie. Donc on peut dire qu'aux plus basses fréquences, les quatre polarisations contribuent à une valeur élevée de la permittivité relative ϵ' et lorsque la fréquence croît, les contributions apportées par chaque type de polarisation disparaissent les unes après les autres ; la permittivité décroît donc avec la fréquence. Le facteur de pertes présente des pics dans les régions du domaine spectral où un type de polarisation cesse de répondre au signal appliqué.

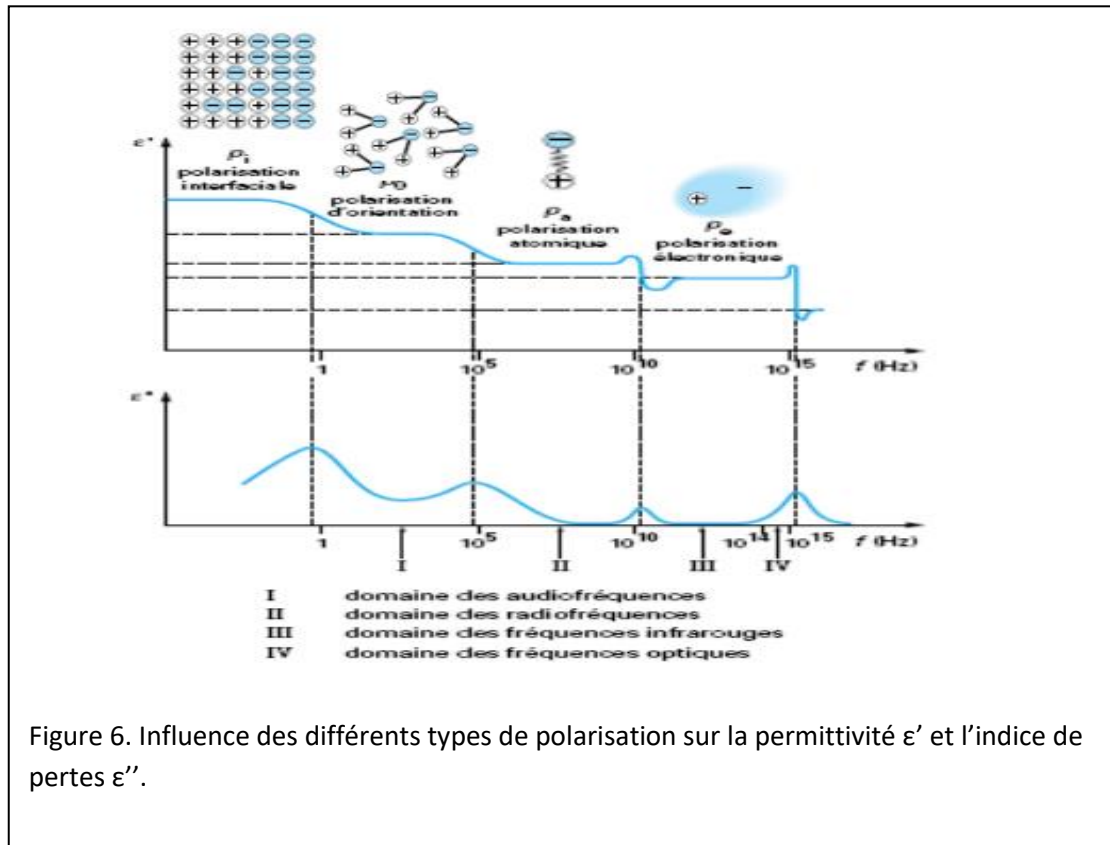


Figure 6. Influence des différents types de polarisation sur la permittivité ϵ' et l'indice de pertes ϵ'' .

b. Influence de la température

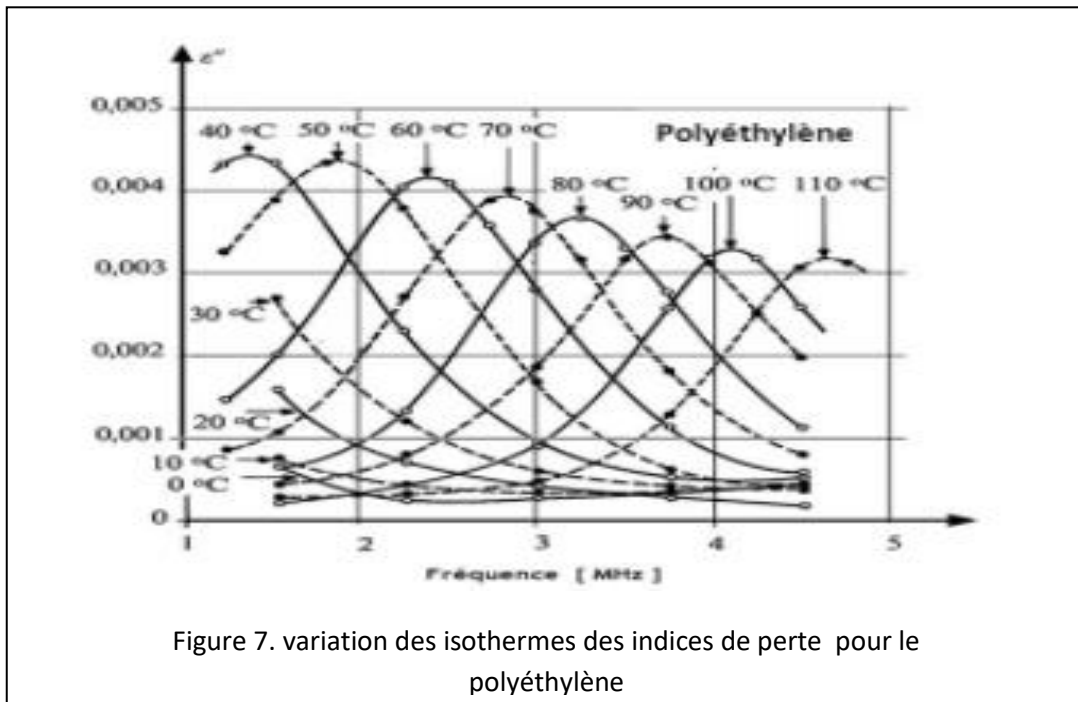
La température est un autre facteur important qui a des effets significatifs sur le comportement diélectrique des matériaux.

La polarisation électronique est faiblement affectée par la température. Cependant, la polarisation atomique est affectée puisque les forces de liaison entre les ions et les électrons changent avec la température. L'habilité d'un dipôle de tourner sous un champ appliqué dépend également de la température et ainsi, la polarisation d'orientation sera affectée. Enfin, puisque la mobilité des charges dépend de la température, la polarisation interfaciale sera également affectée par la température.

On peut représenter les variations de ϵ' (constante diélectrique) et de $tg\delta$ (indice des pertes) en fonction de la température et/ou la fréquence (figure 7) (ce sont des isothermes ou des équifréquences).

Il est à noter que les courbes d'absorption (ϵ'' ou $tg\delta$) et de dispersion (ϵ') ont déplacées:

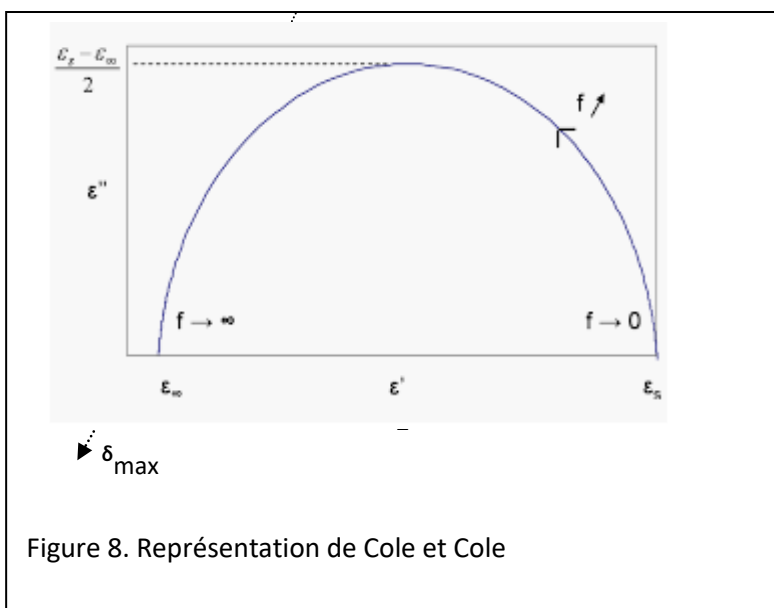
- vers les températures les plus élevées lorsque la fréquence augmente (famille des courbes équifréquences)
- vers les fréquences les plus élevées lorsque la température augmente (famille des isothermes)



Ceci s'explique comme suit: Quand la température augmente le milieu devient moins visqueux et donc le temps de relaxation de la polarisation de Debye devient plus court. Par conséquent le pic des indices de pertes sera détecté à des fréquences plus élevées. De même lorsqu'on augmente la fréquence ce pic sera détecté à des températures plus élevée.

c- Représentation de Cole et Cole

Si on porte ϵ'' en fonction de ϵ' , on obtient la représentation de Cole et Cole (figure 8). Dans le cas d'une relation unique de type Debye, la courbe obtenue est un demi cercle centré sur l'axe des ϵ' ; l'abscisse du centre est $(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2})$ et le rayon est $(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2})$.



d. Pics de transition

Dans le cas le plus général d'un polymère semi-cristallin, il y a présence de plusieurs maximums sur les courbes d'absorption (variation de ϵ'' ou de $\text{tg}\delta$ en fonction de la température). On les désigne le plus fréquemment respectivement par les lettres α , β , γ sur les courbes équifréquences, dans le sens des températures décroissantes (figure 9). Ces pics sont dus à des mouvements de segments polaires plus ou moins longs sur les chaînes principales et latérales ; ils sont caractérisés par une distribution de temps de relaxation.

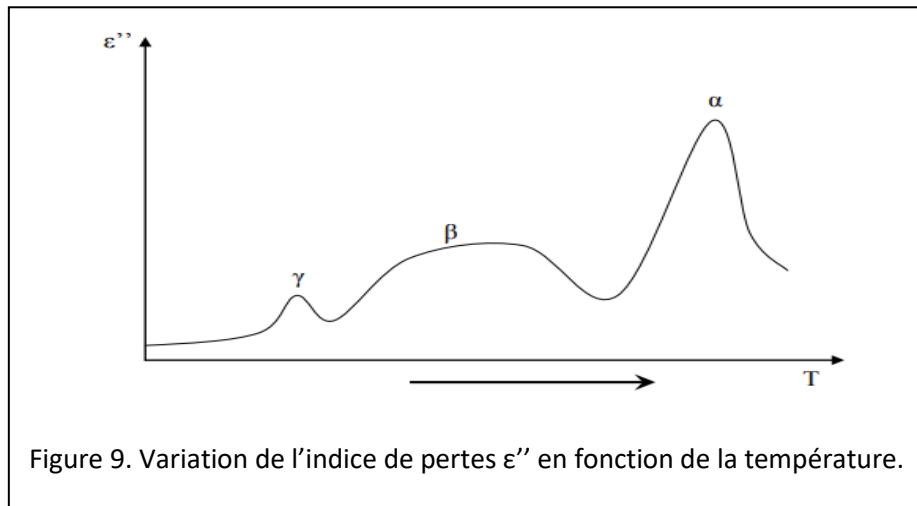


Figure 9. Variation de l'indice de pertes ϵ'' en fonction de la température.

- Transitions dans les polymères amorphes

Dans le cas des polymères amorphes (type PVC, PMMA) les spectres de relaxation diélectrique sont relativement simples: le pic de relaxation α est associé aux phénomènes de la transition vitreuse. Toutefois ce pic est très souvent décalé en température car la mesure est variable avec la fréquence (le balayage en température est effectué à une fréquence donnée). Ce pic α est relié aux mouvements microbrowniens de segments de chaînes macromoléculaires. L'addition de plastifiant provoque donc une variation des indices de pertes et déplace ce pic vers les basses températures.

Le pic de relaxation β peut également exister dans ce type de polymère (par exemple dans le PMMA). Ce pic est attribué à des mouvements locaux de segments de chaînes, en particulier les chaînes pendantes, des réarrangements conformationnels, de rotation de groupements phenyls. Le pic β est par conséquent lié aux mouvements d'orientation des dipôles élémentaires et peut donc se produire à basse température. D'autres pics à basse température (pic γ) peuvent exister dans différents polymères avec des amplitudes différentes. Les spectres de relaxation diélectrique permettent de déterminer des mouvements de chaîne en les comparant à différentes températures, à différentes fréquences. Ils permettent aussi de déterminer certaines positions telles que la transition vitreuse.

- Transitions dans les polymères cristallins

Ces cas sont en général plus compliqués car les régions cristallines et amorphes participent ensemble aux phénomènes de relaxation. Là aussi la $\text{tg}\delta$ donne un pic majeur, par contre, pour des raisons historiques l'appellation peut être différente. L'un des phénomènes les plus étudiés est le polyéthylène, en particulier pour son isolation électrique. Ce polymère peut exister sous différentes formes: le polyéthylène basse densité de cristallinité atteignant 50 à 60 % et le polyéthylène haute densité atteignant 75%. Le pic α à une température plus élevée est important dans le polyéthylène haute densité, il est attribué à la phase

crystalline. Le second pic β est associé ici à la transition vitreuse, elle est plus élevée. Le troisième pic γ est attribué aux mouvements de rotation des groupements chimiques de faible dimensions dans la phase amorphe.

Influence d'a

e. Influence d'autres facteurs sur les propriétés diélectriques

e1- Pression hydrostatique

Elle déplace en général les pics de pertes vers les basses fréquences, en particulier le pic α responsable de la transition vitreuse (le temps de relaxation de la polarisation augmente avec la présence de la pression hydrostatique dans le polymère).

e2 - Facteurs structuraux

- Masse moléculaire

Avec les polymères amorphes, les pertes dues aux relaxations α augmentent rapidement jusqu'à une masse moléculaire de 10^4 environ puis demeure constante.

- Cristallinité et orientation

Ces effets sont importants car ils varient en fonction du fabricant. L'augmentation de la cristallinité réduit la largeur du pic de pertes associées aux régions désordonnées et augmentent les pics provenant des parties cristallines. Dans le polyéthylène la taille du pic varie beaucoup suivant l'orientation.

- Réticulation

L'effet des liaisons de réticulation est de diminuer les mouvements des chaînes de polymère et donc d'abaisser les fréquences maximum des pertes (les temps de relaxation de polarisation deviennent plus lents).

- Radiations ionisantes

Transitoirement les radiations font augmenter les pertes car elles créent des changements structuraux et introduisent des groupements oxydés (groupes carbonyles dans le polyéthylène par exemple). Elles provoquent également des réticulations produisant l'effet précédemment cité.

e3 - Influence des additifs

- Plastifiants

L'adjonction de plastifiants va se traduire par un déplacement de la relaxation α des polymères amorphes vers les basses températures (ceci est dû à une diminution des pertes puisque les chaînes de polymère bougent plus facilement). De plus cette adjonction va entraîner une diminution des énergies d'activation associées aux relaxations α et β . Par ailleurs le plastifiant lui même peut donner des phénomènes de relaxation qui peuvent gêner l'examen du comportement diélectrique du polymère.

Dans le cas des polymères non polaires (polyéthylène par exemple) le plastifiant va entraîner une augmentation des pertes.

On peut dire que le plastifiant provoque un effet contraire à la réticulation c'est à dire qu'il libère le mouvement des chaînes et abaisse par conséquent la fréquence des pics de chaîne.

- **Impuretés**

Les impuretés peuvent notablement augmenter les pertes diélectriques dans les très bons isolants. C'est l'effet du groupement carbonyle dans le polyéthylène ou des plastifiants polaires. Les impuretés électrolytiques et l'eau accroissent les pertes à basse fréquence par augmentation de la conductivité et par effet Maxwell- Wagner- Sillars (polarisation interfaciale). L'absorption d'eau dans les plastiques est à prendre en compte car il peut mener au claquage thermique du à des pertes importantes provoquant un échauffement.

- **Charges**

L'effet des charges est très complexe et conduit généralement à une augmentation des pertes à basse température par introduction de la polarisation interfaciale sauf si les rapports de la permittivité à la conductivité en courant continu par la charge et le polymère sont identiques.