

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des sciences

Département de physique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité: Matériaux et Composants

ETUDE DU VIEILLISSEMENT D'UN POLYMERE CONDUCTEUR.

CAS DU POLYETHYLENE HAUTE DENSITE (PEHD) CHARGE AU NOIR DE
CARBONE (NC).

Par

Fatma Zohra GHOMRANI

Devant le jury constitué de :

M. Bentaiba	Maître de conférences. USD. Blida	Président
A. Ali Benamara	Maître de conférences. UHB. Chlef	Rapporteur
S.Moulay	Professeur USD. Blida	Examineur
N/E. Gabouze	Directeur de recherche. UDTS. Alger	Examineur
B. Belmadani	Professeur. UHB. Chlef	Examineur
A. Ameziane	Directeur de CNTC. Boumerdes	Invité d'honneur

Blida, 24 octobre 2004

RESUME

Ce travail porte sur l'étude expérimentale du vieillissement d'un polymère conducteur en suivant son comportement électrique sous les effets d'une pression mécanique et l'exposition à la lumière ultraviolette (UV).

Dans la première partie, le comportement des conductivités transversale et longitudinale du polyéthylène haute densité chargé au noir de carbone sous une pression a été étudié respectivement par la méthode des deux contacts et la méthode des quatre contacts. Initialement, la conductivité longitudinale augmente rapidement et la conductivité transversale reste constante. Cette partie correspondre à la zone d'élasticité de matériau où la matrice seulement se déformerait sans effet observable sur les grains de noir de carbone. Par contre, dans la seconde étape, la conductivité longitudinale reste constante et la conductivité transversale augmente linéairement avec la pression. Cette augmentation de la conductivité peut s'expliquer par le fait que l'écrasement de l'échantillon mène vers l'apparition de chemins de percolation plus courts par la mise en contact de plusieurs particules de noir de carbone entre-elles. Au delà de 44 bars, le matériau commence à s'effriter.

La seconde partie fait l'objet d'une étude expérimentale du vieillissement du polyéthylène haute densité chargé au noir de carbone par son exposition à la lumière ultraviolette (UV). Les conductivités transversale et longitudinale caractérisées respectivement par la méthode des deux contacts et la méthode des quatre contacts ont montré que la conductivité électrique disparaît quasiment après une exposition de 20 heures à la lumière ultraviolette. Ce comportement pourrait s'expliquer par le fait que l'irradiation UV donne naissance à un phénomène de réticulation qui devient de plus en plus important avec le temps d'exposition. Cette réticulation détruit les chemins conducteurs et modifie le taux de cristallinité des échantillons. Ces deux effets agissent simultanément sur des paramètres intervenant dans la conductivité du matériau.

ABSTRACT

This work is about ageing of a conducting polymer by determination of electric behavior under effects of mechanical pressure and ultraviolet irradiation (UV).

The behaviors of the transverse and longitudinal conductivities of the polyethylene high density filled with carbon black under pressure were studied by classical methods. Initially, the longitudinal conductivity increased quickly and the transverse conductivity remained constant. This part represents the zone of elasticity of material when only the matrix distorted itself without observable effect on grains of carbon black. On the other hand, the longitudinal conductivity remained constant and the transverse conductivity increased linearly with pressure. This increase of the conductivity can be explained by the appearance of shorter constricting percolation paths by contact of several particles of carbon black between it. For values of pressure higher than 44 bars, the material begins to be destroyed.

The second step is ageing of the polyethylene high density filled to the carbon black by its exposition to the ultraviolet light (UV). Conductivities transverse and longitudinal characterized by the method of the two contacts and the method of four contacts showed that the electric conductivity nearly disappears after an exhibition of 20 hours to the ultraviolet irradiation. This behavior could explain by the fact that the UV irradiation gives birth to a phenomenon of crosslinking that becomes with time more and more important. This crosslinking destroys paths drivers and modify the rate of sample crystallinity. These two effects act simultaneously on parameters intervening in the conductivity of the material.

ملخص

يتناول هذا العمل الدراسة التجريبية لشيخوخة متناثر ناقل بالتطرق الى دراسة تصرف الناقلية الكهربائية تحت تأثير ضغط ميكانيكي و عرضه للأشعة ما فوق البنفسجية.

في الجزء الأول, تصرف الناقليتان العرضية و الطولية لمتعدد الايثيلان عالي الكثافة المشحون بأسود الكربون درس باستعمال الطرق الكلاسيكية. في البداية الناقلية العرضية تتزايد بسرعة في حين الناقلية الطولية تبقى ثابتة. هذا الجزء يفسر بمرونة المادة أين المصفوفة فقط تنتشوه دون التأثير على حبيبات اسود الكربون. على خلاف المرحلة الثانية الناقلية الطولية تبقى ثابتة أما الناقلية العرضية تتزايد خطيا مع الضغط. هذا التزايد يفسر بظهور مسار قصير بين حبيبات اسود الكربون. عند الضغط 44 بار يظهر علي المركب تشقق.

الجزء الثاني, هو دراسة شيخوخة متعدد الايثيلان مشحون بأسود الكربون بعرضه للأشعة ما فوق البنفسجية. الناقليتان العرضية و الطولية المدروستان على التوالي باستعمال الطرق الكلاسيكية بعد عرض العينة للأشعة ما فوق البنفسجية برهنتا على ان ناقلية العينة تؤول إلى الصفر بعد تعرض للأشعة ما فوق البنفسجية مدة 20 ساعة. هذا التصرف يفسر بحدوث ظاهرة التشعب المتفاوتة الأهمية مع تزايد زمن التعريض. هذه التشعبات تخرب المسارات الناقلية و تغير نسبة التبلور في العينة.

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé sous la direction scientifique du Dr Abdelkader. ALI BENAMARA, aux laboratoires du CNTC de Boumerdés, SOUTUPLAST (ENPC) de Chlef et au laboratoire de silicium poreux sous la direction de monsieur AMEZIANE, madame BOUCHENAFI, monsieur CHAOUI et de monsieur GABOUZE .

Qu'il me soit permis de remercier très sincèrement Mr AEK.ALIBENAMARA et de lui présenter ma profonde reconnaissance pour l'aide scientifique, les précieux conseils qu'il m'a prodigué tout au long de ce travail ainsi que la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à monsieur A. AMEZIANE du laboratoire de CNTC, monsieur AEK. MOULAY, Madame BOUCHENAFI et monsieur CHAOUI du ENPC pour son encadrement et pour son aide précieuse lors de la partie expérimentale de ce travail.

Je remercie également M. BENTAIBA d'avoir accepté de présider le jury ainsi que S. MOULAY, N. GABOUZE et B. BELMADANI d'avoir accepté la charge de rapporteur de ce travail.

Je remercie vivement messieurs les doyens de la faculté des sciences de l'université SAAD DAHLEB -Blida et de la faculté des sciences et des sciences d'ingénieurs à l'université de HASSIBA BEN BOUALI – Chlef, monsieur T.BOUKHTACH, madame H. ALIBENAMARA et à tous mes enseignants et collègues, ainsi qu'à tous les employés de l'ENPC-Chlef, le CNTC-Boumerdés et le UDTS-Alger qui nous ont aidés à compléter ce travail, et pour avoir suivi avec attention le déroulement de mes travaux.

Enfin, mes derniers remerciements iront à tous mes amis (es) en particulier Nadjat, Houria, Mohamed Zahra, Naima, Hadjira, Hanan, Samira, Salma, Amina, Chrifa, Malika, Fouzia, Saliha, Farida, pour m'avoir épaulé à chaque instant de ce travail et pour les échanges d'idées et leur soutien à fin de mener à bien ce travail.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Exemples de polymères conducteurs intrinsèques Echelle des conductivités.	15
Figure 1.2	Oxydation chimique ou électrochimique d'un monomère (a) et oxydation réversible du polymère formé (b).	16
Figure 1.3	Exemple de percolation et apparition de chemins conducteurs traversant l'échantillon transversalement	18
Figure 1.4	Exemple : norme ASTM de classement des noirs de carbone.	22
Figure 1.5	Schéma d'un agrégat de noir de carbone.	23
Figure 1.6	Courbe obtenue lors du malaxage des mélanges.	24
Figure 1.7	Moulage des échantillons.	26
Figure 1.8	Exemple de montage de limiteur de courant.	27
Figure 1.9	Variation de la résistivité d'un élastomère chargé en fonction de la pression	28
Figure 2.1	Evolution de la conductivité en fonction de la fraction volumique (f) en particules de charge dans les mélanges charges conductrices / Matrice isolante	29
Figure 2.2	Représentation graphique de l'équation 2.2 a) en fonction de f ; b) en fonction de $(f-f_c)/(1-f_c)$.	31
Figure 2.3	Conductivité de différents polymères conducteurs.	33
Figure 2.4	Evolution de la résistivité des composites SBR/noir de carbone en fonction du taux de charge pour différents noirs de carbone.	34
Figure 2.5	Evolution de la conductivité électrique avec la concentration de charge f pour différents polymères chargés au même noir de carbone.	35
Figure 2.6	Comportement de la conductivité avec la concentration de charge pour deux polymères chargés au même noir de carbone. ■ polyéthylène basse densité ; ● polyéthylène haute densité.	36
Figure 2.7	Evolution de la conductivité électrique en fonction de	

	f pour les composites PE/N330 préparés en solution et par la méthode Brabender.	37
Figure 2.8	Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température du composite polyéthylène/noir de carbone.	38
Figure 2.9	Evolution de la conductivité électrique en fonction de E pour les composites PE/N330 à température ambiante.	38
Figure 2.10	Comportement de la conductivité électrique du composite PE/noir de carbone pour différentes concentrations de charge.	39
Figure 3.1	Evolution de la largeur de raie du signal RPE sous admission d'oxygène (ou d'air) dans l'échantillon de polyaniline..	41
Figure 3.2	Effet de l'interaction magnétique entre l'oxygène de l'air paramagnétique et les polarons.	42
Figure 3.3	Evolution du coefficient de diffusion de spin intrachaîne \square ; de la largeur RPE \triangle et de la conductivité avec la température sous l'air \bullet .	43
Figure 3.4	Comportement de la conductivité σ à l'instant t sur la conductivité initiale σ_1 à l'instant initial avec le temps d'exposition Δt à l'air.	44
Figure 3.5	Variation de la conductivité réduite avec le temps de vieillissement à l'air pour une couche mince conductrice de PEDOT déposée sur un substrat de PC	45
Figure 3.6	Augmentation de la résistance par une dégradation Par oxydation d'une poudre de PPy à 50°C :- dans un environnement sec (7% humidité) (1) PPy/0 ; (2) PPy/SSAet (3) PPy/AQ ; - dans un environnement De 95% humidité (1')PPy/0, (2') PPy/SSA et (3') PPy/AQ.	47
Figure 3.7	Variation de la conductivité en fonction de la température du PPy après différents temps de vieillissement.	48
Figure 3.8	Variations thermiques expérimentales de la conductivité de PPy en variables réduites.	48
Figure 3.9	Variation de la conductivité relative du PPy(HBS) vieilli à 110 et 140°C en fonction du temps de vieillissement.	49
Figure 3.10	Comportement de la résistivité d'une poudre de PPy/SSA vieilli à 100°C en fonction du temps de vieillissement.	50
Figure 3.11	Variation de la résistivité d'un échantillon de poudre de PPy/0 vieilli alternativement à 100°C (1) et à la température	

	ambiante (2).	51
Figure 3.12	Comportement du rapport de la conductivité σ à l'instant t sur la conductivité initiale σ_1 avec la différence de temps d'exposition $t-t_1$ du composite PANI/CSA de viscosité $0,69 \text{ dl.g}^{-1}$ à différentes températures de vieillissement.	52
Figure 3.13	Comportement du rapport de la conductivité σ à l'instant t sur la conductivité initiale σ_1 avec la différence de temps d'exposition $t-t_1$ du composite PANI/CSA de viscosité $2,55 \text{ dl.g}^{-1}$ à différentes températures de vieillissement.	52
Figure 3.14	Spectre de diffraction par rayons X d'un échantillon de PANI/CSA vieilli à 135°C .	53
Figure 3.15	La conductivité du composite PANI/CSA vieilli à 135°C .	49
Figure 3.16	Variation de la résistance R d'une poudre de PPy au contact de l'eau avec le temps de vieillissement.	54
Figure 3.17	Comportement du rapport de la conductivité σ à l'instant t sur la conductivité initiale σ_1 à l'instant t_1 avec la différence de temps d'exposition $t-t_1$: a) en présence d'eau H_2O et d'azote N_2 ; b) en présence d'azote N_2 sec.	56
Figure 3.18	Images de la surface du composite PET/PANI (de haut en bas): non-dopé, dopé par HCl et dopé par HClO_4 .	57
Figure 4.1	Schéma du montage expérimental utilisé pour la mesure de la caractéristique $I(V)$.	65
Figure 4.2	Réalisation des contacts électriques sur l'échantillon pour la mesure de la conductivité transversale.	65
Figure 4.3	Caractéristique $I(V)$ du PEHD/NC conducteur.	67
Figure 4.4	Réalisation des contacts électriques sur l'échantillon pour la mesure de la conductivité longitudinale.	68
Figure 4.5	Dispositif expérimental de mesures de la conductivité transversale sous compression.	69
Figure 4.6	La courbe $I(V)$ pour les mesures de la conductivité transversale sous compression.	69
Figure 4.7	Comportement de la conductivité transversale sous compression.	71
Figure 4.8	Dispositif expérimental de mesure de la conductivité longitudinale sous compression.	71

Figure 4.9	La courbe I (V) pour les mesures de la conductivité longitudinale sous compression..	72
Figure 4.10	La conductivité longitudinale sous compression.	73
Figure.5.1	Partie supérieure du XENOTEST.	76
Figure.5.2	Principe de fonctionnement du XENOMETER.	76
Figure 5.3	Dispositif expérimental pour les mesures de la conductivité transversale des échantillons une fois exposés à la lumière UV.	77
Figure 5.4	Dispositif expérimental pour les mesures de la conductivité longitudinale des échantillons une fois exposés à la lumière UV.	78
Figure 5.5	Courbe I (V) lors des mesures de la conductivité transversale.	79
Figure 5.6	Comportement de la conductivité transversale avec le temps d'exposition à la lumière UV.	80
Figure 5.7	Courbe I (V) lors des mesures de la conductivité longitudinale.	81
Figure 5.8	Comportement de la conductivité longitudinale avec le temps d'exposition à la lumière UV.	82
Figure 5.9	Schéma synoptique illustrant la mesure de la capacité de PEHD/NC en fonction de la tension.	84
Figure 5.10	Schéma de la sonde à mercure.	85
Figure 5.11	L'allure de la courbe C (V) obtenue d'un échantillon de PEHD/NC Conducteur avant l'exposition à la lumière UV.	85
Figure 5.12	Observations au MEB en vue plane de deux échantillons PEHD/NC avant et après l'exposition à la lumière UV.	87
Figure 5.13	Spectres EDS du PEHD/NC (a) à t=0 (b) après un temps d'exposition de 20heures.	89
Figure 5.14	Schéma optique du spectrophotomètre.	90
Figure 5.15	Réflexion totale d'un échantillon PEHD/NC après différents temps d'exposition.	90
Tableau 1.1	Conductivité de différentes charges conductrices utilisées.	20
Tableau 1.2	Caractéristiques physico-chimiques des noirs de carbone utilisés.	23
Tableau 2.1	Valeurs de t pour différentes dimensions de l'espace.	31

Tableau 2.2	Valeurs du seuil de percolation dans le cas de différentes structures.	32
Tableau 2.3	La conductivité de composite polyéthylène/nickel.	35
Tableau 3.1	Valeurs respectives des résistances du PANI/CSA.	53
Tableau 3.2	Prédiction à long terme de la durée de demi-vie de la conductivité des composites PANI/CSA de différentes masses moléculaires.	55
Tableau 4.1	Propriétés électrique du PH – HD	61
Tableau 4.2	La résistance et les conductivités transversales sous compression	70
Tableau 4.3	La résistance et de la conductivité longitudinale sous compression.	73
Tableau 5.1	Valeurs de la résistance et de la conductivité transversales des échantillons irradiés sous lumière UV	80
Tableau 5.2	Valeurs de la résistance et de la conductivité longitudinales des échantillons irradiés sous lumière UV.	81

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	4
TABLE DES MATIERES	5
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	7
INTRODUCTION	12
1. GENERALITES SUR LES POLYMERES CONDUCTEURS	
1.1- Introduction.	14
1.2- Polymères conducteurs intrinsèques	14
1.3 - Polymères conducteurs extrinsèques (chargés)	17
2. LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES POLYMERES CONDUCTEURS	
2.1- Introduction	29
2.2- La conductivité dans les polymères	29
2.3- La percolation dans les polymères	30
2.4- Evolution de la conductivité des polymères conjugués sous dopage	32
2.5- L'influence de différents facteurs sur la conductivité électrique	33
3. RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES DE VIEILLISSEMENT	
3.1- Introduction	40
3.2- Effet de l'oxygène de l'air sur un polymère conducteur	41
3.3- Vieillissement thermique	44
3.4- L'effet de l'eau sur les polymères conducteurs	55
3.5- Effet de HCl et HClO ₄ sur le PET/PANI	56
4. ETUDE EXPERIMENTALE DE CARACTERISATION DU POLYETHYLENE HAUTE DENSITE (PEHD) CHARGE AU NOIR DE CARBONE (NC).	
4.1- Introduction	59
4.2- Type de matériau utilisé	59
4.3. Le polyéthylène haute densité (PEHD)	59
4.4- Détermination de la masse volumique du matériau par la méthode pycnométrique	62

4.5- Détermination de la teneur en noir de carbone	63
4.6- Caractéristique courant-tension	64
4.7- Mécanismes de conductivité	66
4.8. Le comportement du matériau sous compression	68
5. ETUDE DU VIEILLISSEMENT ELECTRIQUE DU PEHD/NC CONDUCTEUR SOUS LUMIERE ULTRAVIOLETTE	
5.1- Introduction.	75
5.2- L'exposition à la lumière UV.	75
5.3- Mesures des conductivités transversale et longitudinale.	77
5.4- Résultats expérimentaux.	78
5.5- Interprétation des résultats expérimentaux.	91
4.6- Vieillissement d'échantillons irradiés après une longue durée	91
CONCLUSION	93
APPENDICES	95
REFERENCES	96

INTRODUCTION

Durant ces 30 dernières années, les matériaux organiques conducteurs ont présenté un potentiel d'applications extrêmement vaste dans les domaines de la recherche fondamentale et de la recherche appliquée. En effet, les polymères conducteurs combinent les avantages des polymères (légèreté, facilité de mise en œuvre, propriétés mécaniques, durabilité) et une conductivité modulable [1] en fonction des besoins. Ces polymères conducteurs ont une conductivité élevée pouvant atteindre celle des métaux lorsqu'ils sont dopés. Le dopage ne doit pas être pris au sens de celui utilisé pour les semi-conducteurs classiques [2]. Aujourd'hui, ils ont commencé à trouver leurs premières applications industrielles [3, 4]. L'impression qui se dégage est qu'il s'agit de l'émergence d'une nouvelle technologie qui aura certainement son intérêt dans l'industrie électronique et électrotechnique [2]. Néanmoins, pour plusieurs applications et spécialement dans les appareils électriques, leur stabilité à long terme demeure un problème.

Parmi les matériaux organiques conducteurs, on distingue deux grandes classes. Les polymères conducteurs intrinsèques (désignés par **PCI**) ou polymères conjugués où la conductivité est de type électronique constituent la première classe. Cependant, ces matériaux très réactifs ont longtemps été instables, leur fusibilité et leur solubilité étaient limitées. Des progrès ont été réalisés dans ce domaine depuis une dizaine d'années. Il existe aujourd'hui des PCI solubles et des PCI stables et plusieurs sociétés ont de tels matériaux inscrits à leur catalogue. Les polymères conducteurs extrinsèques (désignés par **PCE**) appelés également composites conducteurs, matériaux à matrice organique et charges conductrices (poudres ou fibres métalliques, noir de carbone, PCI) où la conductivité globale est assurée par un phénomène de percolation. Ils représentent à l'heure actuelle la majorité de la demande.

A ce jour, la dégradation dans le temps des propriétés électriques des polymères conducteurs est la raison principale de leur utilisation limitée dans le développement industriel. Pour cela, la compréhension des mécanismes de vieillissement dans ces matériaux est très importante. La stabilité des polymères est liée à leur mode de préparation, la nature des ions dopants [3,4] et aux conditions de vieillissement [5]. Dans ce but, plusieurs études ont été conduites pour mettre en évidence les mécanismes de leur

dégradation et/ou de leur perte de conductivité électrique. Des modèles montrant les effets de la réactivité de ces matériaux vis-à-vis de l'oxygène, de la température, du taux d'humidité et du temps [6,7] ont été établis.

Notre travail s'inscrit dans cette perspective qui consiste en l'étude du vieillissement d'un polymère conducteur chargé qui est le polyéthylène chargé au noir de carbone. Cette étude se fera en suivant le comportement électrique, via essentiellement la conductivité électrique en courant continu, de ce matériau sous l'effet

a) d'une pression mécanique : pour tenter de mettre en évidence le phénomène de percolation, modèle proposé dans un travail précédent [8] comme gérant la conductivité électrique ;

b) de l'exposition à la lumière ultraviolette reproduisant les conditions naturelles de vieillissement

Dans un premier chapitre, sont introduites quelques notions de conductivité dans les polymères conducteurs intrinsèques et extrinsèques.

Les effets de différents facteurs tels que le mode préparation du composite, les natures de la matrice et de la charge, du taux de charge, de la température, du champ électrique et de la fréquence sur la conductivité des polymères conducteurs chargés font l'objet du chapitre 2.

On trouve dans le chapitre 3, les rares résultats bibliographiques relatifs au vieillissement de quelques polymères composites tels que ceux obtenus à base de polyaniline, de polypyrrole et de polyéthylène.

Dans le chapitre 4, sont présentées les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation ainsi que les résultats expérimentaux et leur interprétation.

Le chapitre 5 est consacré aux études de vieillissement du PEHD/NC sous lumière ultraviolette, l'influence de temps d'exposition, les résultats expérimentaux et leur interprétation.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus constitue la conclusion générale.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LES POLYMERES CONDUCTEURS.

1 1. Introduction

En général, les polymères sont d'excellents isolants. Cependant, depuis les années 1970, une nouvelle classe de matériaux est apparue appelés polymères conducteurs [8]. Ces matériaux associent, les propriétés mécaniques des polymères avec les propriétés conductrices des métaux. Cela a conduit à diverses préparations de polymères chargés ou polymères conducteurs extrinsèques, par inclusion de charges conductrices dans une matrice polymère. Depuis une vingtaine d'années, une autre classe de polymères conducteurs, dits intrinsèques est apparue. Dans ces matériaux, la conductivité résulte de l'introduction de dopants et de la délocalisation des électrons sur l'ensemble de la chaîne organique [9].

1 2. Les polymères conducteurs intrinsèques

En 1971, MAC DIARMID, HEEGER et SHIRAKAWA découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique du polyacétylène [9]. Ces polymères ont une structure chimique particulière (alternance au sein de la molécule de liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone pour former des liaisons π délocalisées.) [10-12]. Moyennant l'introduction contrôlée au voisinage des chaînes de polymères d'impuretés donneuses ou accepteurs d'électrons (c'est le phénomène de dopage), on fait alors passer le polymère de l'état isolant à un état conducteur.

On peut classer les polymères conducteurs intrinsèques en deux groupes, selon leur mode de préparation.

- Dans le premier groupe, le dopage est réalisé dans une étape distincte de la synthèse de la macromolécule, c'est le cas du polyacétylène $(CH)_x$.
- Pour le second groupe, la synthèse et le dopage sont réalisés simultanément. Ce groupe comprend le polypyrrole (ppy), le polythiophène, etc.

Le dopage des matériaux du premier groupe peut être effectué par des accepteurs (halogènes, acides, etc...) ou des donneurs d'électrons (alcalins). Des procédés chimiques

ou électrochimiques permettent d'incorporer le dopant dans le matériau. Le polymère neutre est alors oxydé ou réduit selon le type de dopant. Du fait de la structure électronique conjuguée, les espèces chargées ainsi créées peuvent se déplacer le long de chaînes carbonées et donner naissance à la conductivité du matériau.

Des conductivités σ de l'ordre de 10 à $10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ sont ainsi typiquement atteintes (pour le $(\text{CH})_x$ neutre $\sigma = 10^{-9}$ à $10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) (figure 1.1) [12]. Notons que le fait d'effectuer le dopage après synthèse empêche une bonne diffusion du dopant dans le matériau et entraîne un dédopage spontané assez rapide (quelques heures à quelques jours) [12].

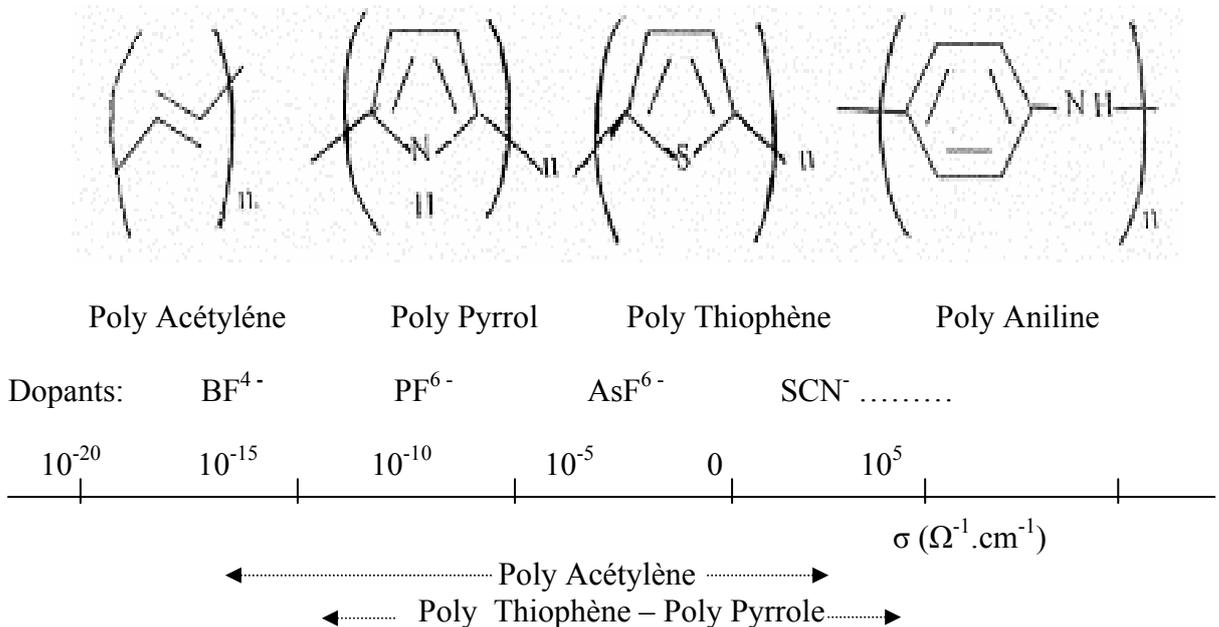
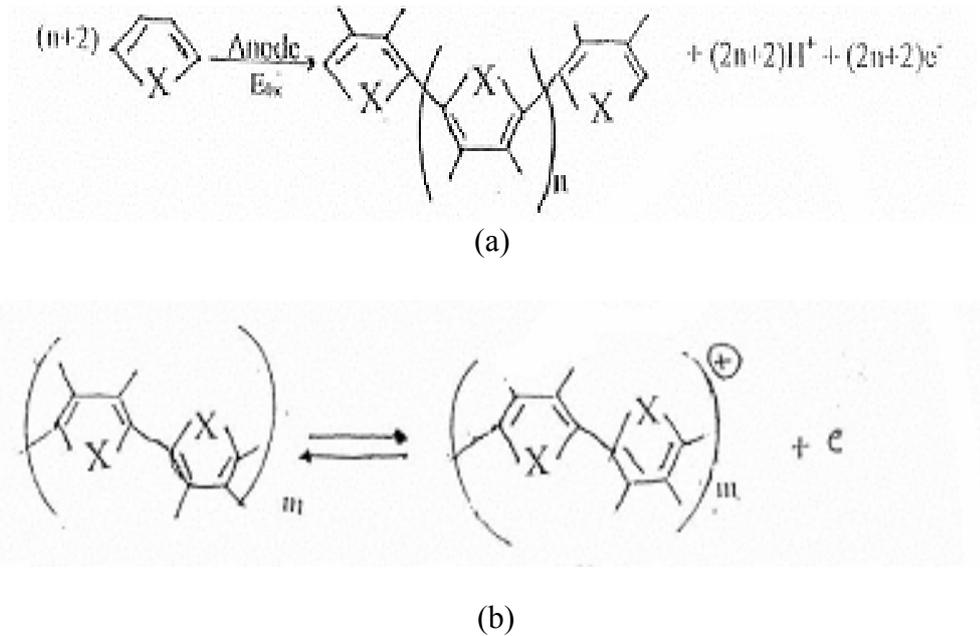


Figure 1.1: Exemples de polymères conducteurs intrinsèques.

Echelle des conductivités.

Les matériaux du second groupe peuvent être synthétisés par voie chimique ou par voie électrochimique. Dans les deux cas, l'oxydation du monomère amorce la polymérisation (Figure 1.2) [12].

Aujourd'hui, la plupart des polymères conducteurs intrinsèques bien que de faible coût, présentent une conductivité qui diminue dans le temps et une efficacité dépendant de l'humidité ambiante. De plus, ils sont instables à l'air d'où une mise en œuvre difficile.



E_{ox} : Potentiel d'oxydation du monomère.

X = MH, S, Se...

Figure 1.2 : Oxydation chimique ou électrochimique d'un monomère (a) et oxydation réversible du polymère formé (b).

1 2 1. Exemple : Synthèse des poly (hétérocycles)

Doper un polymère conjugué consiste généralement à donner (réduire) ou à extraire (oxyder) de celui-ci des électrons. Ce mécanisme entraîne la modification de la structure de la molécule (la géométrie) et par là même la modification des propriétés électroniques (la conductivité) et optiques (la couleur) des polymères.

Le noir de pyrrole sous forme de poudre est connu depuis 1916 [12], mais ce n'est que récemment que des films de polypyrrole ont été préparés par voie électrochimique. Par ailleurs, de nombreuses synthèses de polypyrrole ou de polythiophène sous forme de poudre ont été mises au point par voie chimique [12]. Les principales synthèses sont décrites ci-après.

1 2 1 1. Polymérisation chimique en solution

La réaction de polymérisation peut être effectuée dans un milieu organique (nitriles, alcools, esters...) ou même dans l'eau dans le cas du pyrrole. Une atmosphère inerte est nécessaire pour le thiophène. Un agent oxydant, généralement un sel de métal de transition,

déclenche la réaction. L'anion correspondant (dopant) est inclus dans le matériau pour assurer la neutralité électrique [12].

Les meilleures conductivités sont obtenues pour des temps de réaction courts, dans le méthanol à basse température (0 °C) avec un rapport $[FeCl_3] / [pyrrole]$ de 2,33. Le diamètre des particules est de 200 à 500 nm pour le polypyrrole.

1 2 1 2. Polymérisation électrochimique

Le monomère est dissout dans un solvant adéquat avec le sel de tétraalkyl-ammonium de l'anion dopant désiré (PF_6 , AsF_6 , ClO_4 ...).

Dans des conditions de courant ou de tension constante, un film de quelques micromètres de polymère conducteur est formé à l'anode. Celle-ci peut être en verre/ITO, platine, graphite, silicium... (ITO : Oxyde d'étain et d'indium).

De façon générale, les meilleurs matériaux sont obtenus lorsque la synthèse est effectuée dans un solvant aprotique en présence d'anions non nucléophiles.

Les avantages de cette technique sont les suivants :

- Contrôle de l'épaisseur du film selon le potentiel ou le courant appliqué.
- Production directe de films homogènes.

Les films sont amorphes et constitués de fibrilles aléatoirement orientées, dont le diamètre est de quelques dizaines de nanomètres (25 à 80 nm).

La stabilité thermique des poudres de polymères conducteurs est faible. Ainsi, le polypyrrole dopé avec l'ion chlorure se dégrade dès 60°C en perdant ses dopants et en subissant une dégradation du squelette carboné [12]. Ce comportement dépend de l'anion et peut être sensiblement amélioré.

La stabilité des films de polymères conducteurs dépend également de la nature de l'ion. Les meilleurs résultats tant en conductivité qu'en stabilité thermique sont obtenus avec des ions paratoluènesulfonate ou perfluoro-alkylsulfonate, sans que l'origine de ces effets soit bien comprise [12].

1 3. Les polymères conducteurs extrinsèques ou chargés

Dans ces produits, la conduction électrique est assurée par des additifs conducteurs incorporés dans le polymère isolant. Les additifs sont des charges conductrices de

différentes formes (sphères, paillettes, fibres...) et de différentes natures (noir de carbone, métaux, semi conducteurs...) qui sont dispersées dans le polymère isolant. Il fait intervenir le phénomène de percolation entre les grains de charges conductrices, c'est à dire l'apparition de chemins conducteurs dans la matrice (Figure 1.3) [13].

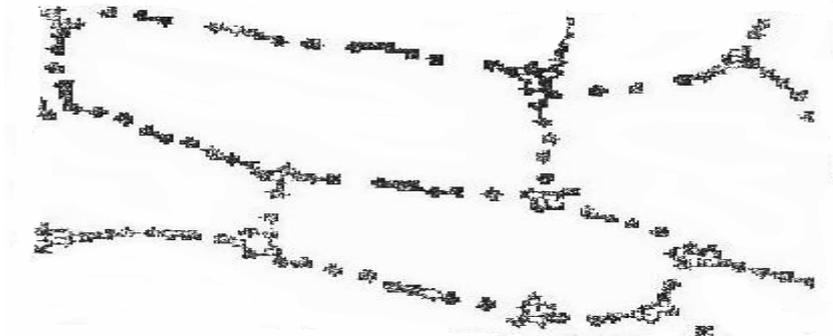


Figure 1.3: Exemple de percolation et apparition de chemins conducteurs traversant l'échantillon transversalement.

1 3 1. Notions sur les matrices organiques

1 3 1 1. Définition

Les polymères sont généralement constitués par le préfixe poly suivi du nom chimique du groupement fonctionnel caractérisant :

- Soit tous les polymères appartenant à la famille considérée (polyamides, polyester,...).
- Soit tous les monomères de départ conduisant à la famille considérée (polyvinyl).

L'opération qui permet de passer du monomère au polymère est la polymérisation. Elle peut être considérée comme l'assemblage de particules de monomères pour former une chaîne qui constituera le polymère et n'est possible que grâce à la structure particulière des monomères et sous certaines conditions: pression - température - catalyseurs [14].

Les matériaux polymères sont caractérisés par une masse molaire élevée (plus de 10^6 g.mol^{-1}) et de longues chaînes formées d'un nombre important de motifs par répétition (de 500 à 200000 selon les composés).

1 3 1 2. Classification

Dans les matériaux pour applications industrielles, les polymères occupent une place importante. Ils ont des avantages évidents comme la légèreté ou la relative facilité de mise

en forme, et leur diversité dans le comportement mécanique permet leur utilisation dans des domaines très variés. Cette diversité vient d'une part de l'état du polymère (réticulé, vitreux, ...) et de sa chimie spécifique (choix du monomère, polymères blocs, ...), et d'autre part de l'association du polymère avec des charges comme le noir de carbone, la silice, ou d'autres polymères [15].

Il existe plusieurs manières de classer les polymères : selon leur origine (naturelle ou synthétique), leur architecture (linéaire, bidimensionnelle ou tridimensionnelle) ou leurs propriétés. Cette dernière classification est la plus courante et permet de distinguer en général trois classes de polymères.

1 3 1 2. 1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont constitués par des enchaînements unidimensionnels résultant de l'association de molécules simples (monomère) en chaînes macromoléculaires linéaires ou légèrement ramifiées. Sous l'action de la chaleur, le matériau thermoplastique se ramollit et les chaînes moléculaires s'écoulent les unes sur les autres; le matériau se solidifie par refroidissement en prenant une nouvelle forme. Le processus de ramollissement par chauffage et de durcissement par refroidissement peut être répété un nombre indéfini de fois, car les matières thermoplastiques ne subissent aucune modification chimique. Par conséquent, les déchets thermoplastiques peuvent être récupérés et recyclés. Les pièces fabriquées à partir de thermoplastiques peuvent couvrir toute une gamme de produits, allant des épingles et capteurs à des grands réservoirs d'eau et peuvent inclure des formes complexes telles que des revêtements, des adhésifs, des mousses, des plastiques renforcés (armés), ainsi que des matériaux résistants aux températures élevées [14].

On trouve dans cette classe de polymères le polyéthylène (PE) [10], le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC), etc...

1 3 1 2 2. Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont constitués de réseaux macromoléculaires tridimensionnels, où des pontages entre chaînes empêchent tout glissement. Ils sont obtenus soit par [16]:

- polycondensation ou polymérisation de petites molécules ;
- réticulation de macromolécules linéaires.

Cette structure est très rigide et résiste à la température. En effet, les thermodurcissables gardent leur rigidité et leurs autres propriétés mécaniques jusqu'à la température de décomposition [16].

1 3 1 2 3. Les élastomères

Par définition, ce sont des polymères qui sont dans un état caoutchoutique à température ambiante. Ces polymères linéaires ou ramifiés sont généralement amorphes et réticulés pour leur usage courant [17, 18]. Ils se présentent comme des solides de très haute élasticité à température ordinaire, et à des températures très supérieures à leur température de transition vitreuse, présentent des déformations d'écoulement à caractère fortement viscoélastique.

1 3 2. Les charges conductrices

1 3 2 1. Définition

On désigne sous le nom général de charge conductrice toute qui, ajoutée à un polymère élément de base, permet de modifier ses propriétés électriques.

Tableau 1.1 : Conductivité de différentes charges conductrices utilisées [13].

Charges conductrices	Conductivité ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$)
Noir d'acétylène (poudre)	$2 \cdot 10^3$
Graphite	$2,6 \cdot 10^6$
Cuivre (massique)	$6 \cdot 10^7$
Platine (massique)	10^7
Polypyrrole, polyaniline	$1 \cdot 10^3$

Les charges conductrices électriques couramment utilisées dans les composites conducteurs sont, en général, des solides divisés comme les poudres ou particules de métaux, les noirs de carbone, les fibres de carbone et les polymères intrinsèquement conducteurs tels que le polypyrrole et la polyaniline [19, 20, 21].

1 3 2 2. Les charges métalliques

Selon le processus industriel, les charges métalliques de différentes natures (aluminium, cuivre, nickel, fer, etc.) sont disponibles sous forme de fibres, de flocons, ou de grains [22, 23]. On peut citer, par exemple :

- L'aluminium : améliore l'usinabilité, la résistance au choc, les conductivités thermique et électrique.
- Le cuivre : améliore l'usinabilité, les conductivités thermique et électrique.
- Le fer : améliore la résistance à l'abrasion.
- Le plomb : de densité élevée, assure la protection contre les radiations et l'absorption du son dans les matériaux de densité élevée.
- Le magnésium : est utilisé dans les applications pyrotechniques.
- Le zinc : améliore la résistance à la corrosion et est utilisé dans les revêtements protecteurs.

1 3 2 3. Noirs de carbone

Ce type de charge est le plus utilisé dans les composites polymères conducteurs, en général sous forme de solides divisés obtenus par différents procédés qui leur confèrent diverses propriétés à savoir :

- Un taux de charge moins important.
- Une bonne dispersion.
- Pas d'influence sur les propriétés mécaniques de la matrice.
- Colorant ; pigment ; barrière anti-UV et antioxydant.
- Ne change pas beaucoup la densité du mélange.
- Faible coût.
- Le noir de carbone améliore la résistance à la chaleur du polyéthylène réticulé par irradiation. La conductivité thermique augmente avec le taux de charge, indépendamment de la taille des particules. Par contre, la conductivité électrique du matériau chargé augmente avec le taux de carbone et avec la finesse des particules [24].

a. Préparation des noirs de carbone

Aujourd'hui, la production des noirs de carbone se fait essentiellement par combustion incomplète d'hydrocarbures [25- 27]. Ils sont fabriqués selon différents procédés au four et par voie thermique.

Le procédé au four implique la combustion partielle d'un hydrocarbure gazeux ou liquide dans une flamme turbulente à une température comprise entre 1200 et 1400°C. La

réaction est ensuite stoppée par injection d'eau qui provoque un abaissement brutal de la température à 650°C.

Le changement d'un seul paramètre tel que la température des réactifs (1200-1400 °C), le temps de séjour, le rapport gaz/air ou la nature des hydrocarbures permet d'obtenir différentes quantités de noir de carbone ayant des tailles de particules primaires de 5 à 30 nm.

Les mécanismes chimiques de formation du noir de carbone ne sont pas connus avec précision. On sait qu'il se forme des micro-cristallites constituées de plans graphitiques. Ceux-ci se combinent avec du carbone amorphe pour former des particules primaires qui fusionnent ensuite en agrégats primaires. Ces derniers constituent la plus petite entité dispersante dans une matrice. Ils ont ensuite tendance à s'associer en agrégats secondaires ou agglomérats par le biais de forces de Van der Waals.

b. Nomenclature

Suivant les associations formées entre particules primaires de taille variable, il existe de nombreuses qualités de noir aux morphologies différentes.

Les caractéristiques des noirs de carbone sont établies de manière statique au sein d'un lot ; les méthodes de mesure sont normalisées selon l'ASTM (American Society for Testing and Materials). Le classement des noirs de carbone suivant ces normes fournit des règles de comportement dans leurs diverses applications (Figure 1.4) [28].

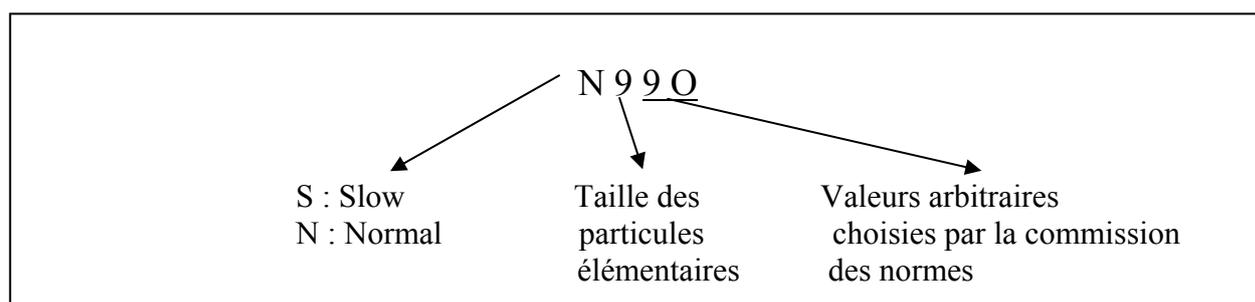


Figure 1.4 : Exemple : norme ASTM de classement des noirs de carbone.

Cette nomenclature n'a été créée par les caoutchoutiers que pour les noirs de carbone utilisés à l'origine pour des applications dans les élastomères. Il existe ainsi d'autres noirs de carbone n'entrant pas dans cette classification, avec des applications plus spécifiques (XC-72, Printex XE-2, noirs conducteurs) ou des morphologies très particulières (Ketjenblack, billes creuses).

Les noirs de carbone allant de N110 à N770 sont des noirs au four. Les noirs N880 et N990 sont des noirs thermiques.

c. Morphologie

Les noirs de carbone sont du carbone élémentaire sous forme de poudres noires très fortement dispersées. Divers procédés industriels produisent différents types de noirs de carbone. Le diamètre moyen des particules de plusieurs noirs de carbone commerciaux se situe dans l'intervalle 5 à 30 nm (figure 1.5) [29, 23].

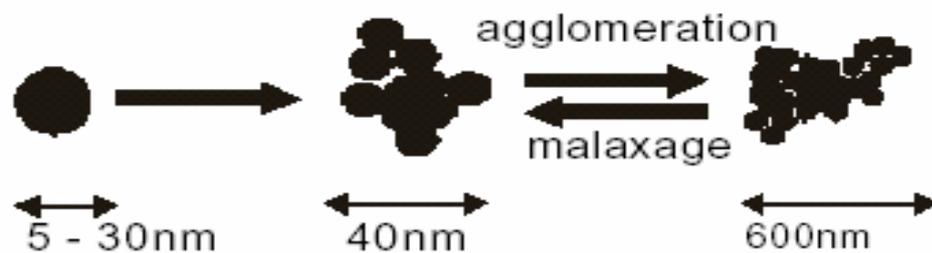


Figure 1.5 : Schéma d'un agrégat de noir de carbone.

d. Les noirs utilisés dans l'industrie

Ce sont deux noirs classiques de structures différentes :

- Le N330 : noir au four donc les particules ont un diamètre pouvant atteindre 80nm ; sa dureté est inférieure à 1.
- Le N990 : noir thermique fabriqué à partir de charbons hautement volatils.

Les caractéristiques de ces noirs sont réunies dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Caractéristiques physico-chimiques des noirs de carbone utilisés d'après [30].

Noir de carbone	N330	N990
Fournisseur	Degussa	Huber
Type de noir	Four	Thermique
Taille moyenne des particules primaires (nm)	28.5	320
Surface spécifique S_{BET} (m^2/g) (Brummer, Emmet et Teller)	78	11
Taille moyenne des particules primaires I_{BET} (nm)	42	294
Taille moyenne des agrégats (nm)	105	483
Masse volumique des particules p_s (g/cm^3)	1.86	1.86

1 3 3. Synthèse des polymères conducteurs chargés

1 3 3 1. Mélange par malaxage à chaud

Généralement, l'incorporation de noir de carbone dans un polymère est industriellement réalisée par malaxage extrusion. Le principal problème posé se situe au niveau de la dispersion de la charge dans la matrice. Si la charge est mal dispersée, il en résulte non seulement l'obtention de propriétés médiocres mais aussi la nécessité d'ajouter une plus grande quantité de charge [16].

Le malaxage en lui même comprend trois phases [31] :

- L'incorporation durant laquelle le polymère mouille la surface du solide.
- La distribution au cours de laquelle les agglomérats voient leur taille diminuer sous l'effet de cisaillement. A ce stade, les agglomérats sont dispersés dans la matrice, le mélange obtenu est alors homogène.
- La dispersion proprement dite : dans cette étape, les agglomérats subissent une désagglomération assez lente conduisant à l'obtention d'une dispersion d'agrégats « primaires ».

Ces trois processus sont difficiles à contrôler (il n'existe pas de capteur permettant de dire à quel moment telle phase est terminée) et semblent de plus en plus se superposer. Il est donc indispensable de tenter d'atteindre le maximum de dispersion en suivant l'évolution du couple du malaxeur en fonction du temps et en attendant sa stabilisation (Figure 1.6).

Pour réduire au maximum la durée des deux premières phases de malaxage, les noirs de carbone sont dégazés dans un broyeur puis placés en étuve à 393K pendant 24 heures afin de limiter la quantité d'eau absorbée à la surface de la charge.

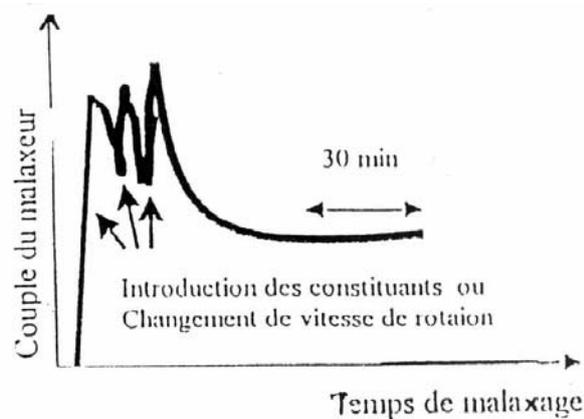


Figure 1.6 : Courbe obtenue lors du malaxage des mélanges.
Expérimentalement, pour réaliser le malaxage on procède comme suit :

Le polymère est incorporé dans la chambre préchauffée et amené à la température de malaxage puis le noir de carbone est ajouté petit à petit avec un temps d'attente entre chaque incorporation pour permettre au noir de carbone de se mélanger. Une fois, la totalité de noir incorporée, le mélange est malaxé pendant un temps t qui dépend de la stabilisation du couple.

Une étude sur les mélanges N330 / caoutchouc naturel ont montré que la dispersion maximale était atteinte au bout de 20 minutes. Il faut également tenir compte de la température de malaxage qui dépend de la nature de la matrice.

1 3 3 2. Le mélange en solution

Ce type de mélange assure un enrobage total des agrégats par le polymère comme pour le malaxage à chaud, le noir de carbone est dépellétisé et séché à l'étuve à 120°C pendant 24 heures.

A titre d'exemple, nous décrivons un mélange effectué avec du polyéthylène.

Dans un premier temps, 1g de polyéthylène est dissout dans 200 ml de xylène, bon solvant du polyéthylène proche de sa température d'ébullition (138°C-145°C).

Le noir de carbone est ajouté en quantité nécessaire pour obtenir la fraction volumique désirée, le mélange est ensuite agité et cisailé à très haute vitesse (24000 tr.min⁻¹) pendant 10 minutes pour permettre une bonne dispersion de la charge puis sous agitation magnétique pendant 1 heure pour permettre l'adsorption des chaînes polymères à la surface du solide.

Dans un troisième temps, la suspension obtenue est précipitée dans un excès d'éthanol, non solvant du polymère afin de provoquer l'enrobage de la charge par le polymère. Après séparation (centrifugation), le précipité obtenu est séché sous vide à 50 °C pendant 48 heures.

1 3 3 3. Le moulage

Les mélanges sont ensuite moulés dans des conditions de température (dépendant de la nature de la matrice) et de pression contrôlées pour obtenir des plaques d'échantillons d'épaisseur voulue.

La température de malaxage à chaud et de moulage du polyéthylène est de 180°C.

La pression appliquée sur l'échantillon est théoriquement nulle, elle ne s'applique que sur le moule (Figure 1.7).

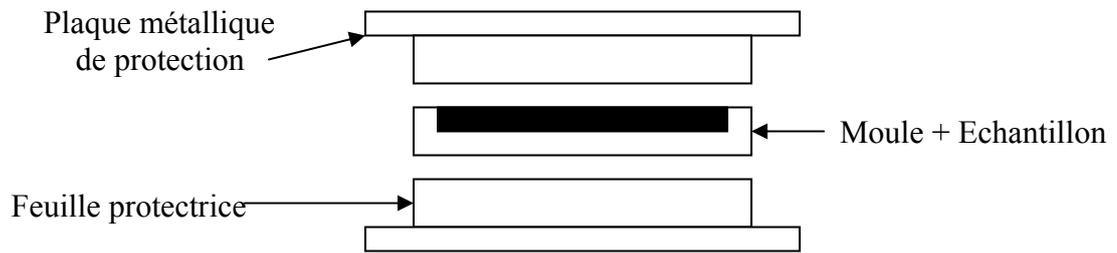


Figure 1.7 : Moulage des échantillons.

Il serait quelquefois nécessaire de métalliser les échantillons pour leur protection ou pour les mesures spécifiques telles que les mesures électriques, dynamiques par exemple. Cette opération sera effectuée lors du moulage en intercalant une feuille de métal (Ni par exemple) entre la feuille protectrice et l'échantillon.

Ce procédé d'obtention présente des avantages tels que la réalisation du montage et de la protection en une seule étape et la possibilité de recyclage des rebuts. Par contre, des inconvénients subsistent à savoir le prix élevé des matières premières et parfois des performances non homogènes.

1 3 4. Exemples d'application

Les polymères conducteurs chargés sont utilisés largement dans la protection contre l'électricité statique. Dans de nombreux domaines, des emballages antistatiques sont nécessaires (transport de matières inflammables ou explosives), ou encore dans le domaine de l'électronique où certains composants sont sensibles aux décharges électrostatiques [11, 32].

1 3 4 1. Protection électrique

La protection des composants électroniques tels que les moteurs, batteries, transformateurs ainsi que celle des circuits électriques de distribution peut s'effectuer grâce à des matériaux à résistance électrique non linéaire du type oxyde de zinc (ZnO) et des matériaux à coefficient de température positif (CTP).

La figure 1.8 donne un exemple d'utilisation.

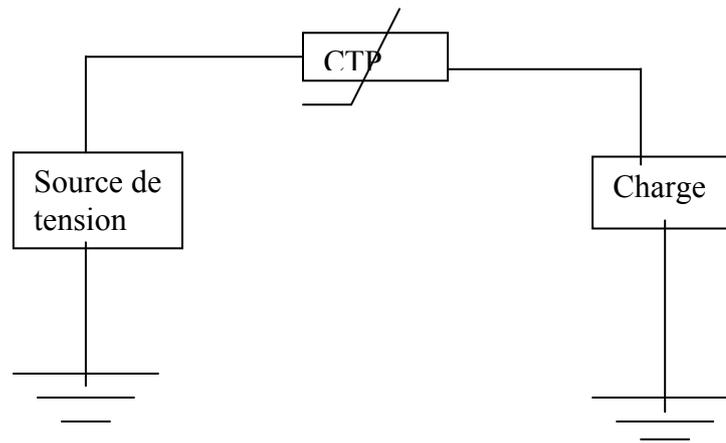


Figure 1.8 : Exemple de montage de limiteur de courant.

L'effet CTP se traduit par une augmentation brutale de la résistance en fonction de la température provoquée par une transition réversible semi-conducteur - isolant. Il est caractérisé essentiellement par la température critique T_c à laquelle a lieu la transition, le rapport des résistivités maximale ρ_m et minimale ρ_0 avant commutation (ρ_m/ρ_0), le temps de commutation t_c et / ou une intensité donnée [33, 34].

1 3 4 2. Connectique

Le contact électrique est une fonction essentielle en électrotechnique (contacteurs, disjoncteurs). Les matériaux de contact sont généralement à base de matériaux nobles ou de leurs alliages, et en carbone pour certaines applications de puissance. Cependant, on voit apparaître en électronique de nouveaux besoins pour la connectique basse tension. Les polymères conducteurs se présentent comme de bons candidats pour les faibles puissances en raison de leur souplesse, de leur prix, de leur facilité de fabrication et de leur résistance à la corrosion [30].

1 3 4 3. Commutateur de pression

Dans un polymère chargé juste au-dessous d'une valeur critique de charge appelée le seuil, une pression peut faire varier brutalement la conductivité, cela est utilisé pour réaliser des commutateurs de pression.

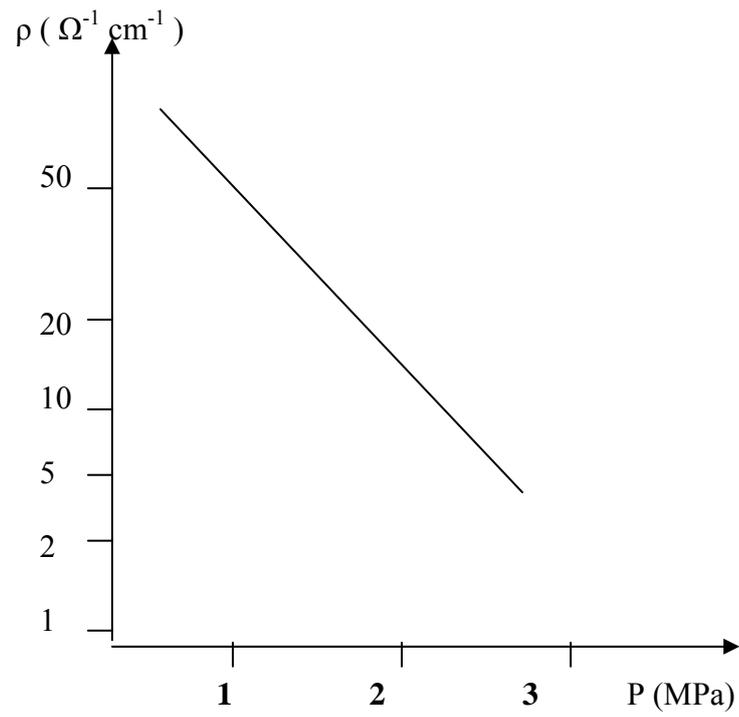


Figure 1.9 : Variation de la résistivité d'un élastomère chargé en fonction de la pression, d'après [30].

CHAPITRE 2

LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES POLYMERES CONDUCTEURS CHARGES.

2 1. Introduction

Pour être utilisés comme polymères conducteurs, les composites doivent avoir une bonne conductivité. Il est donc important de comprendre les mécanismes de conductivité pour prédire les effets de différents facteurs tels que la concentration et la nature des charges, la nature des matrices, la température, le champ électrique, etc....

2 2. La conductivité dans les polymères

Lorsque l'on mélange un isolant et un conducteur (ou semi conducteur), de conductivités très différentes, on observe une évolution particulière de la conductivité σ avec la fraction volumique en élément conducteur (figure 2.1).

La relation de la conductivité σ avec la concentration de charge f est fortement non linéaire et présente trois zones. Dans la première (I), les mélanges sont isolants jusqu'à un certain seuil critique (f_c), la conductivité évolue mais demeure proche de celle de la matrice pure (σ_{isolant}). Dans la deuxième zone (II), on observe une très forte augmentation de conductivité sur une très faible gamme de f . Dans la zone (III), la conductivité se stabilise pour s'approcher de la valeur de la conductivité de la charge seule, σ_0 .

Ce comportement particulier a été expliqué, aux faibles fractions volumiques ($f < f_c$ - zone I), par la présence d'amas fins et isolés constitués d'une ou plusieurs particules de charges conductrices. Ces amas se connectent pour former un amas infini lorsque f augmente. Le seuil critique f_c est la fraction volumique à laquelle se forme le premier amas infini traversant tout l'échantillon (II). Enfin, en (III), les amas isolés se connectent à l'amas infini.

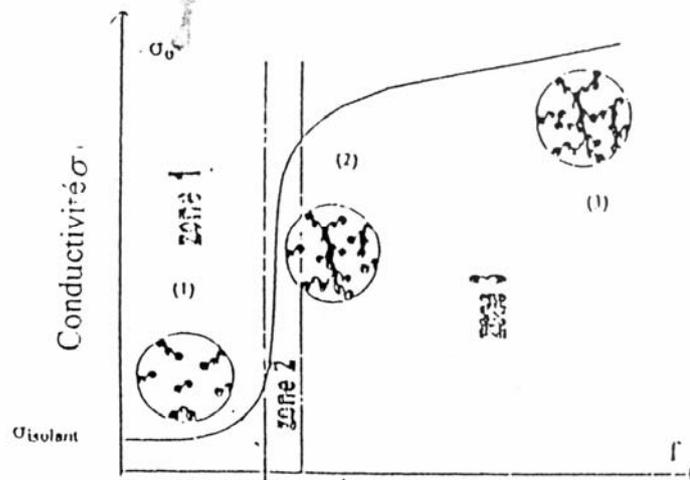


Figure 2.1 : Evolution de la conductivité en fonction de la fraction volumique f en particules de charge dans les mélanges charges conductrices / Matrice isolante.

L'amas infini présente un caractère auto similaire ou fractal avec une dimension fractale de masse égale à 2.5 [35, 36].

2.3. La percolation dans les polymères

La théorie de la percolation, initialement introduite par BROADBENT et HAMMERSLEY en 1957 [37] pour étudier des conditions d'écoulement d'un fluide dans un solide poreux, permet également l'analyse théorique de la conductivité électrique lorsque les éléments percolant sont répartis aléatoirement dans l'espace et que la conductivité électrique des deux phases est très différente.

Dans ces systèmes, le transport à grande distance est soit possible soit impossible, selon le nombre d'objets en contact. Lorsque le nombre d'objets augmente il y a apparition d'une transition entre les deux états qui peut être assimilée à une transition de phase du second ordre. Elle apparaît au seuil critique f_c , nommé seuil de percolation.

La conduction dans un mélange isolant / conducteur n'est possible qu'au dessus du seuil de percolation. Pour $f < f_c$, à l'approche du seuil de percolation, la conductivité tend vers σ_{isolant} ou reste très faible (de l'ordre de σ_{isolant}) voir (figure 2.2), KIRKPATRICK [38] a décrit ce comportement par une loi de puissance:

$$\sigma = A (f - f_c)^t \quad 2.1$$

Où A est une constante, f la fraction volumique en particules d'éléments conducteurs, f_c la fraction volumique au seuil de percolation et t l'exposant critique au seuil de percolation.

Une correction [39,40] a ensuite été apportée afin de relier la constante A à σ_0 et la conductivité de la phase conductrice s'écrit alors :

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{f-f_c}{1-f_c} \right)^t \quad 2.2$$

Les figures 2-2 a) et b) donnent une représentation graphique de σ en fonction de f et de $(f-f_c)/(1-f_c)$ pour des valeurs de f_c et t égales respectivement à 0.16 et 2, la valeur de σ_0 étant arbitrairement choisie.

L'exposant critique t peut être déterminé expérimentalement à partir des courbes liant la conductivité à $(f-f_c)/(1-f_c)$ ou numériquement par application de différentes méthodes (Monte Carlo, etc...). La valeur de t ne dépend ni de la géométrie des charges ni du type de percolation considéré mais uniquement de la dimensionnalité de l'espace, cet exposant est dit universel.

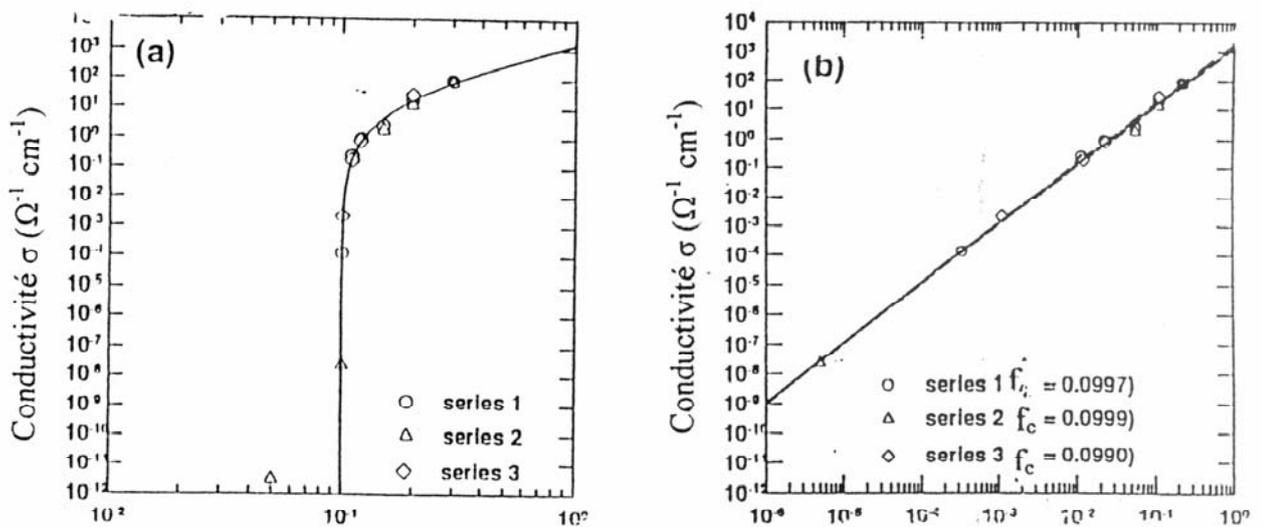


Figure 2.2 : Représentation graphique de l'équation 2.2

a) en fonction de f ;

b) en fonction de $(f-f_c)/(1-f_c)$.

Le tableau 2.1 donne les valeurs expérimentales de t pour des espaces à deux et trois dimensions.

Tableau 2.1 : Valeurs de t pour différentes dimensions de l'espace d'après [41].

Dimension de l'espace	t
2D	1.3 ± 0.1
3D	1.85 ± 0.15

Dans le cas de la conductivité électrique, cette théorie n'est vérifiée que lorsque la résistance de contact entre les éléments conducteurs est faible voire inexistante [26].

SCHER et ZALLEM [42] ont montré que pour des sphères dispersées dans un milieu continu, la fraction volumique critique (f_c) avoisine 0.16. Cette valeur a été confirmée par des simulations numériques.

Dans le cas d'un réseau, les éléments dispersés aléatoirement se placent aux nœuds du réseau. La fraction volumique critique en sites occupés (Φ_c) et le taux de remplissage maximal possible (f) dépendent du type de réseau mais la fraction volumique en éléments conducteurs [$f_c = f(\Phi_c)$] sera du même ordre de grandeur ($\approx 0.14 - 0.16$), quel que soit le réseau comme le montre le tableau 2.2 suivant :

Tableau 2.2 : Valeurs du seuil de percolation dans le cas de différents réseaux d'après [42].

Type de structure	Φ_c	Taux de remplissage maximal	f_c
Diamant	0.430	0.34	≈ 0.15
Cubique	0.310	0.52	≈ 0.16
Cubique faces centrées	0.195	0.74	≈ 0.14

Dans le cas limite, la valeur de la conductivité de la phase conductrice, σ_0 correspond à la conductivité du système lorsque $f=1$, c'est à dire quand la charge conductrice seule est présente. Il est clair que physiquement ceci est irréalisable, mais un ordre de grandeur de σ_0 peut être obtenu par des mesures de conductivité sur une poudre de charge compactée.

2.4. Evolution de la conductivité des polymères conjugués sous dopage

Le domaine de conductivité des polymères conducteurs intrinsèques s'étend donc de $10^{-1} \Omega^{-1}.cm^{-1}$ (polyaniline) à environ $10^5 \Omega^{-1}.cm^{-1}$ pour certains polymères conducteurs (Figure 2.3) tels que le Polyacétylène dopé à l'iode ou avec l'AsF₅ [43].

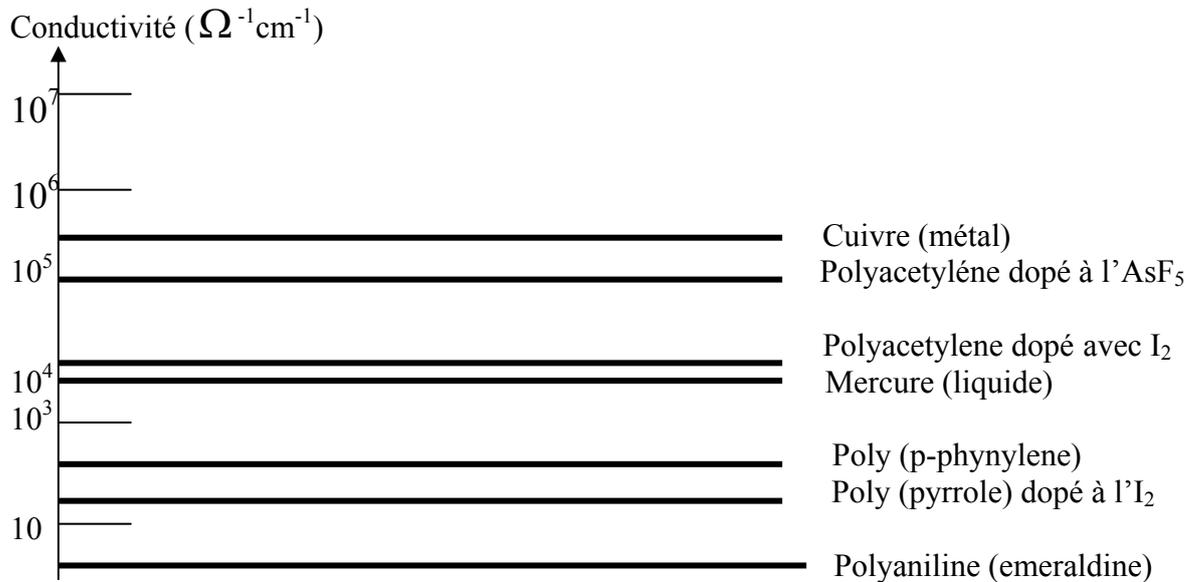


Figure 2.3 : Conductivité de différents polymères conducteurs.

2.5. Influence de différents facteurs sur la conductivité électrique

Sachant, d'après [44, 45] que la conductivité de ces composites est fonction de plusieurs facteurs, nous allons exposer les résultats bibliographiques relatifs à l'influence des facteurs les plus importants.

2.5.1. La nature des charges

Dans le cas des noirs de carbone, de grandes différences de résistivité ρ sont observées pour un même taux de charge, exprimé ici en parts de noir pour 100 parts de caoutchouc. Il apparaît que la morphologie du noir de carbone joue un rôle primordial dans la conductivité et la valeur du seuil critique des composites, comme le montre la figure 2.4 [46] représentant la conductivité σ en fonction du taux de charge pour cinq noirs de carbone différents dispersés dans du SBR (Styrène- butadiène Rubber).

Le seuil de percolation varie aussi en fonction de la forme de la charge. Pour un même matériau, le seuil de percolation obtenu est plus faible pour des fibres que pour des sphères [47].

Les différentes études réalisées [20, 48, 49] ont montré que des valeurs de seuil bien inférieures à 0.16 pouvaient être obtenues notamment dans le cas de solides interpénétrables ou à grand facteur de forme (fibres).

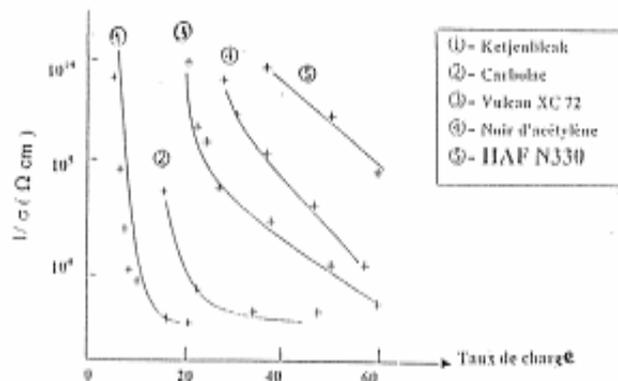


Figure 2.4 : Evolution de la résistivité des composites SBR/noir de carbone en fonction du taux de charge pour différents noirs de carbone [47].

2 5 2. La concentration de charges

L'évolution de la conductivité de composite isolant / conducteur en fonction de la concentration de charge en élément conducteur peut être modélisée par la théorie de la percolation, dite universelle. Pour une concentration de charge donnée, l'augmentation de la conductivité est généralement liée à l'apparition d'un amas infini traversant tout l'échantillon. Des observations par microscopie électronique, dans le cas d'une dispersion de noir de carbone dans du polyéthylène, à des taux de charge différents, ont permis d'observer l'apparition de cet amas infini. Sa définition dans la littérature n'est toutefois pas très claire, il s'agit d'un réseau de particules en contact électrique mais ceci peut aussi bien être un véritable contact particules/particules, qu'un passage par saut à travers une couche très fine de polymère isolant [50- 52, 48,].

A forte concentration, au dessus d'un certain seuil f_c , le matériau devient conducteur (c'est le seuil de percolation).

A plus forte concentration, le matériau perd ses propriétés mécaniques et devient cassant.

Le tableau suivant indique, les différentes valeurs de la conductivité d'un polyéthylène chargé de billes de nickel de 10 μ m de diamètre.

Tableau 2.3 : La conductivité de composite polyéthylène/nickel d'après [53,54].

Teneur en nickel (% en masse)	Teneur en nickel (% en volume)	Conductivité en ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
70	19	10-4
80	29	0,12
90	48	58

2 5 3. La nature des matrices

La figure 2.5 [55] montre l'influence de la nature de la matrice sur la conductivité électrique des composites formés avec le même noir de carbone.

De même, le seuil varie de façon significative en fonction de divers paramètres tels que :

- la viscosité à chaud de la matrice : une évolution de la valeur du seuil de conductivité avec la viscosité est observée [55].
- la tension superficielle : dans tous les cas, le seuil de conductivité augmente avec la tension de surface croissante [55].

la capacité de la matrice à se lier à la charge : le seuil de conductivité critique charges.

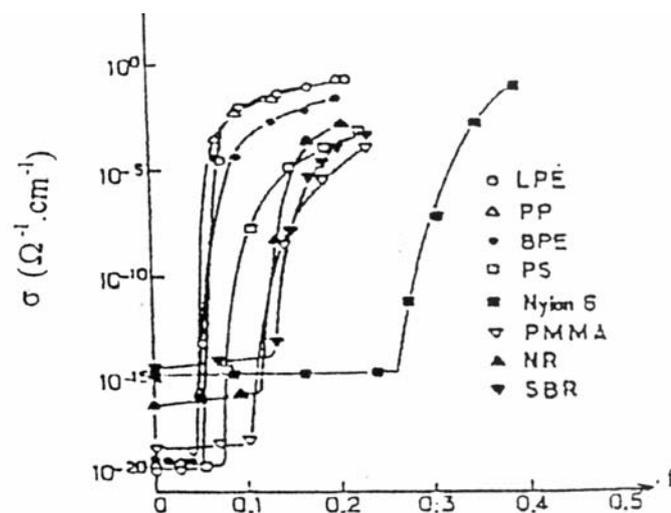


Figure 2.5 : Evolution de la conductivité électrique avec la concentration de charge f pour différents polymères chargés au même noir de carbone.

2 5 4. La cristallinité de la matrice

Des études [54, 56, 57] utilisant du polyéthylène présentant différents taux de cristallinité dans lequel on a été incorporées des teneurs identiques de noir de carbone (figure 2.6).

L'explication classique donnée est que le noir de carbone se localise dans les zones amorphes des matrices semi-cristallines et l'augmentation de cristallinité entraîne une dispersion plus hétérogène des charges donc une diminution de la valeur du seuil de conductivité. Ainsi, pour une fraction volumique de charge donnée, la conductivité est plus élevée dans le cas de matrices plus cristallines.

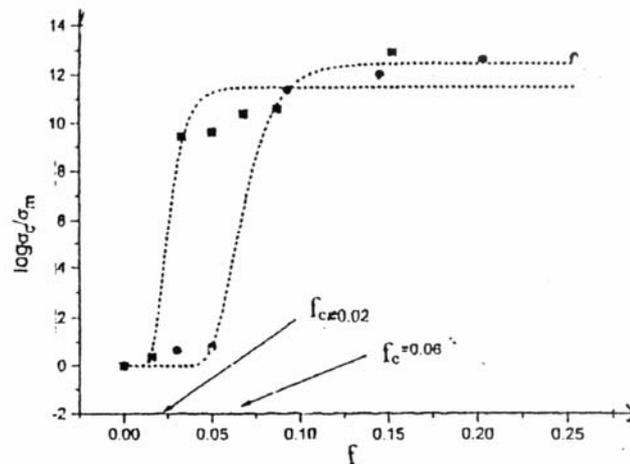


Figure 2.6 : Comportement de la conductivité avec la concentration de charge pour deux polymères chargés au même noir de carbone. ■ polyéthylène basse densité (91,5% de cristallinité); ● polyéthylène haute densité (96% de cristallinité).

2 5 5. Le mode de préparation

KLASON et KKUBAT [58] ont comparé différentes méthodes de préparation des polymères conducteurs et ont conclu que le seuil de conductivité varie nettement selon le type de mélange effectué. La plus faible valeur du seuil a été obtenue pour le moulage à chaud d'un mélange noir de carbone / poudre de polymère (dispersion du noir de carbone dans le polymère dissout dans un solvant) et la plus élevée pour un calandrage à chaud du mélange.

Par ailleurs, l'influence de la durée du taux de cisaillement et de la température de malaxage sur la résistivité à été mise en évidence.

Ces différents paramètres conditionnent en fait le degré de dispersion de la charge dans la matrice et influent en conséquence sur la conductivité.

Il apparaît qu'à fraction volumique identique, les composites préparés en solution sont conducteurs et que leur conductivité est légèrement inférieure à celle des composites préparés par la méthode de BRABENDER [18].

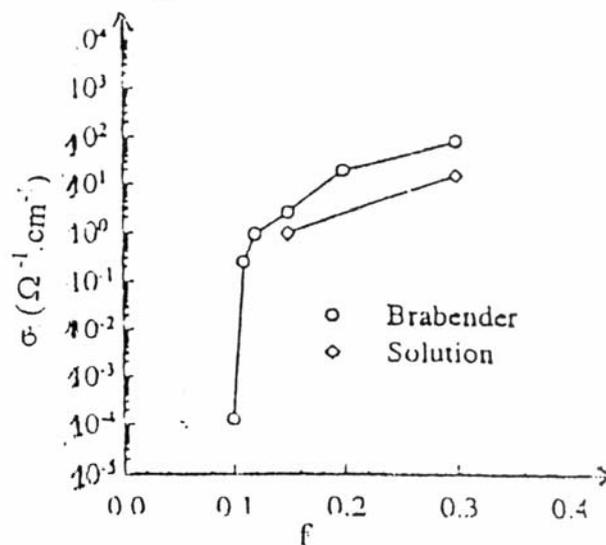


Figure 2.7 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de f pour les composites PE/N330 préparés en solution et par la méthode BRABENDER.

La figure 2.7 montre l'influence du mode de préparation par malaxage à chaud ou mélange en solution sur la conductivité électrique à température ambiante [59]. Le but de cette opération est de comparer un mode de préparation (solution) au cours duquel les particules conductrices devraient être enrobées par une couche de polymère, avec un mode de préparation plus classique [18] et de voir l'effet de l'isolation des particules sur la conductivité du matériau.

2 5 6. Effet de la température

Les composites matrice isolante/charges conductrices présentent un comportement électrique à priori surprenant en fonction de la température. Leur résistivité électrique ρ augmente brusquement au passage d'une température critique T_c (Figure 2.8). Ce

comportement particulier est appelé effet CTP pour « Coefficient de Température Positif » [20, 60- 62, 51, 27].

La figure 2.8 représente le comportement de la conductivité avec la température de composite polyéthylène / noir de carbone.

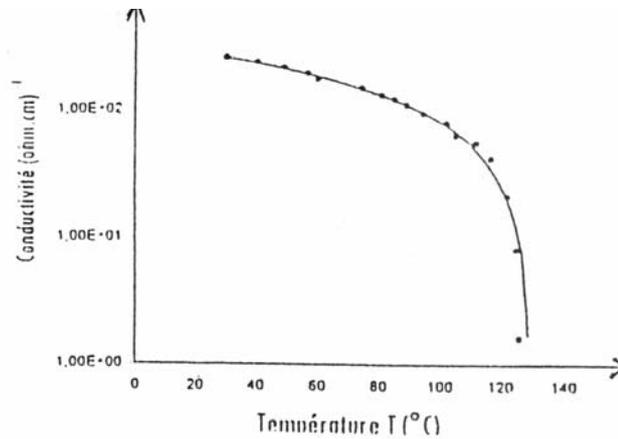


Figure 2.8 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température du composite polyéthylène/noir de carbone.

2 5 7. Effet de la fréquence

Des études [65, 33, 66] ont également montré que la conductivité varie en fonction de la fréquence pour des concentrations de charges conductrices inférieures à 0.10 dans le matériau alors qu'elle est constante pour des taux supérieurs (Figure 2.9).

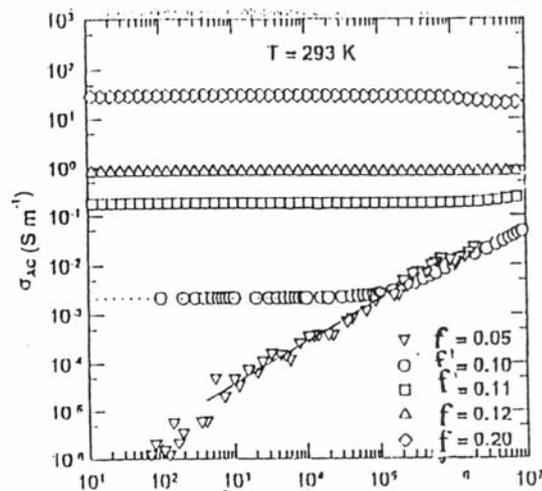


Figure 2.9 : Comportement de la conductivité électrique du composite PE/noir de carbone pour différentes concentrations de charge.

2.5.8. Effet du champ électrique

Différentes mesures réalisées sur des composites polymère/noir de carbone ont montré une évolution de la conductivité en E^a avec $a = 0.55$ [63], ce qui diffère des résultats de MOTT[52]. Cette différence est toutefois expliquée en prenant en compte le concept de percolation.

Pour les champs faibles, l'évolution de la densité de courant en fonction du champ électrique peut également être linéaire.

La figure 2.10 donne la variation de la conductivité en fonction du champ électrique appliqué et montre le comportement ohmique des échantillons de PE/N330 à différentes fractions volumiques de noir de carbone.

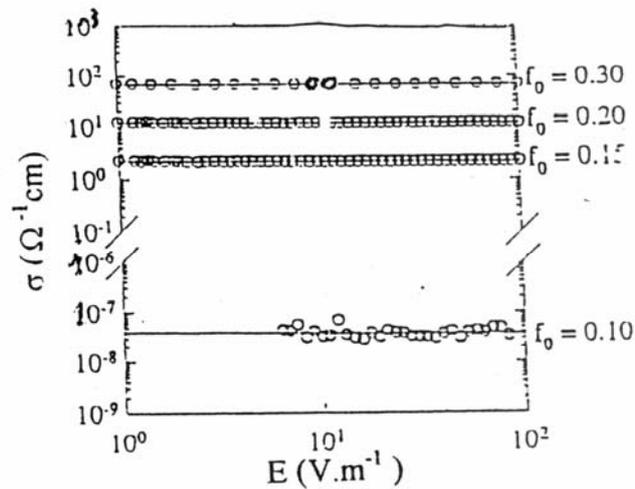


Figure 2.10: Evolution de la conductivité électrique en fonction de E pour les composites PE/N330 à température ambiante.

CHAPITRE 3

RESULTATS BIBLIOGRAPHIQUES

DE VIEILLISSEMENT

3 1. Introduction

La durée de vie d'un matériau est l'intervalle de temps qui s'écoule entre la mise en service de ce matériau et le moment où une de ses propriétés s'est dégradée au point que le matériau ne remplit plus correctement la fonction pour laquelle il a été choisi.

Cette notion de durée de vie n'est donc pas absolue pour un matériau, elle dépend de la fonctionnalité de l'objet constitué de ce matériau. Pour caractériser le vieillissement du matériau, une ou plusieurs propriétés sont choisies comme témoins de son évolution au cours du temps [67]. Cela peut être l'aspect extérieur (état de surface, couleur, brillance), les propriétés mécaniques (résistance à la traction, à la compression, à la torsion, etc...), les propriétés optiques ou électriques, etc...

L'étude des phénomènes de vieillissement des polymères conducteurs n'est pas beaucoup traitée et a commencé pour le polypyrrole [68, 69]. Mais les études les plus systématiques des effets de vieillissement ont été conduites pour la polyaniline dans la structure d'une étude coopérative, en impliquant approximativement dix laboratoires [68].

Des progrès récents obtenus dans les procédés de synthèse et de mise en œuvre de certains polymères conducteurs mettent désormais à portée de main ce qui n'était à l'origine qu'un rêve : allier une conduction électronique élevée aux multiples propriétés que possèdent par ailleurs les polymères. Cependant, un certain nombre d'obstacles subsistent à un développement important des applications, tels que le vieillissement qui se traduit notamment par une décroissance de la conductivité au cours du temps. Peut-on prévoir cette évolution de la conductivité ? Quels sont les mécanismes qui gouvernent le vieillissement ? Quel est leur lien avec les mécanismes de conduction qui demeurent, par ailleurs, mal connus ? [68]. Ce sont là des questions auxquelles on tentera d'apporter quelques éléments de réponse au cours de ce travail.

3 2. Effet de l'oxygène de l'air sur un polymère conducteur

A l'état dopé, les charges introduisent des déformations dans les chaînes et par suite des états localisés dont les niveaux d'énergie sont situés dans la bande interdite. Ces défauts chargés sont des « polarons » qui possèdent une charge et un spin $s = \frac{1}{2}$; ils sont donc détectables par la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

3 2 1. La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) permet d'étudier les ions et les molécules qui contiennent des électrons non appariés, elle permet aussi de mettre en évidence l'apparition ou la disparition d'électrons non appariés lors de réactions telles que l'irradiation, réactions chimiques, électrochimiques, etc....

En RPE, l'étude de la largeur de raie constitue une véritable sonde microscopique permettant de détecter la présence d'oxygène dans un échantillon et de rendre compte des interactions magnétiques entre l'oxygène paramagnétique de l'air et les spins électroniques (polarons) situés sur les chaînes de polymères. Son évolution en fonction du temps lors de la mise de l'échantillon en présence d'oxygène (ou au contraire son extraction) permet de caractériser la cinétique d'adsorption de l'oxygène dans l'échantillon et par là d'avoir des indications sur la structure de l'échantillon (zone cristalline ou amorphe).

La figure 3.1 donne un exemple de l'utilisation de cette technique d'analyse pour suivre le comportement de la polyaniline une fois exposée à l'air.

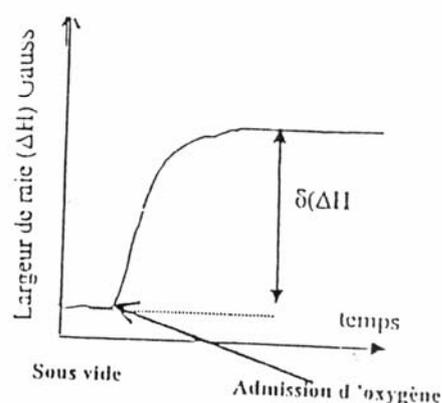


Figure 3.1 : Evolution de la largeur de raie du signal RPE sous admission d'oxygène (ou d'air) dans l'échantillon depolyaniline.

où $\delta(\Delta H) \propto C_{ax} \sigma_{loc}$

avec H le champ magnétique ;

σ_{loc} la conductivité microscopique ;

et C_{ax} la concentration en oxygène.

3 2 2. Interactions entre l'oxygène de l'air et les polarons :

Les raies RPE des composés possédant des spins mobiles sont élargies en présence d'oxygène. Cet élargissement est réversible (il ne se forme pas de véritables liaisons au sens chimique du terme) et est dû aux interactions magnétiques entre l'état triplet de l'oxygène et les polarons (spins mobiles le long de la chaîne) [2].

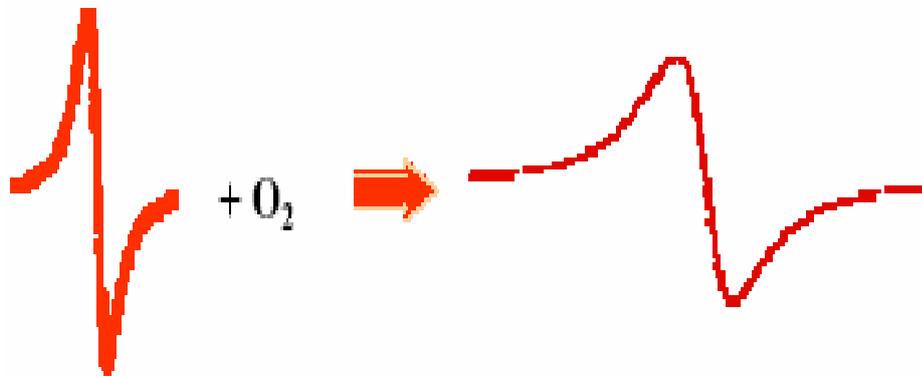


Figure 3. 2 : Effet de l'interaction magnétique entre l'oxygène de l'air paramagnétique et les polarons.

3 2 3. Cas de la polyaniline

La figure 3.3 donne l'évolution de trois paramètres mesurés sur la polyaniline [54] en fonction de la température.

Aux temps longs, pour les échantillons vieillis sous air, on observe une très forte perte de masse (de l'ordre de 30 %). L'oxygène est à l'origine d'un mécanisme d'oxydation provoquant la coupure des chaînes et entraînant à terme le départ des fragments les plus légers. Une signature de cette oxydation des chaînes est également observée sur les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge (IR) [70].

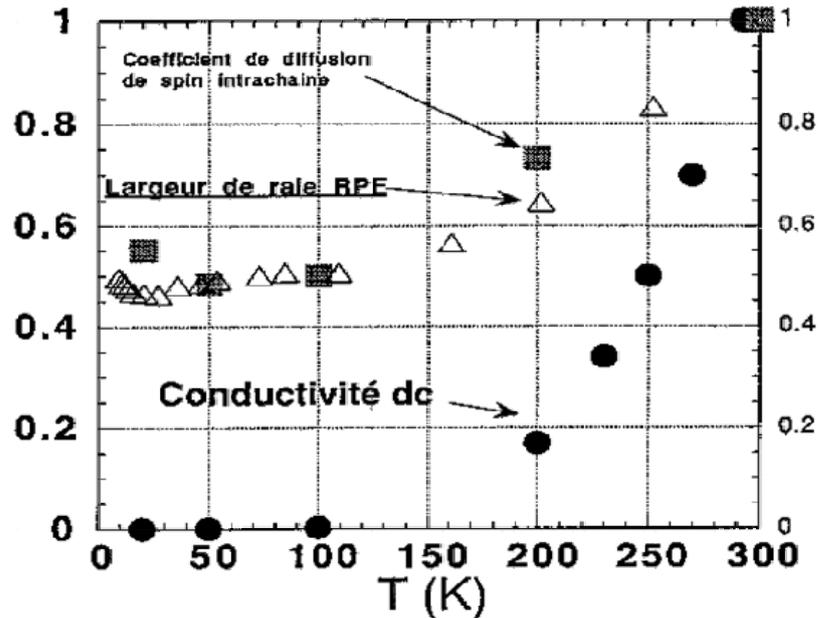


Figure 3.3 : Evolution du coefficient de diffusion de spin intrachaine ■ ; de la largeur RPE △ et de la conductivité avec la température sous l'air ● .

3 2 4. Cas de films de PANI / CSA

Dans la famille des polymères conducteurs électroniques, la polyaniline tient une place importante. C'est tout d'abord le polymère qui s'est avéré un des plus stables chimiquement une fois préparé dans son état conducteur [71, 72].

Dans cette étude [72], la polyaniline (PANI) dopée par des acides organiques sulfonés (CSA : acide camphré sulfonique) pour la plupart présente des caractéristiques de conduction métallique dans un domaine de température allant de l'ambiante jusqu'à 250 - 200 °C suivant les cas, où s'opère une transition large vers un état semi-conducteur activé en température.

Les molécules autres que l'acide camphré sulfonique, jouent non seulement un rôle de dopant du polymère pour le rendre conducteur mais aussi un rôle de plastifiant afin que les films obtenus présentent des caractéristiques plastiques très améliorées comparées à celles d'un film de PANI/CSA [72].

La susceptibilité de PANI/CSA De viscosité intrinsèque $2,55 \text{ dl.g}^{-1}$ (type II) aux agents extrinsèques de vieillissement par oxydation (effet de O_2) et hydrolyse (effet de l'eau H_2O) ont mis en évidence de manière expérimentale la présence d'autres

mécanismes de modifications chimiques tels que le dédopage et la réticulation chimique [73].

Par ailleurs, la présence de l'azote N_2 lors de ces expériences (oxydation et hydrolyse) modifient les résultats comme le montre la figure 3.4.

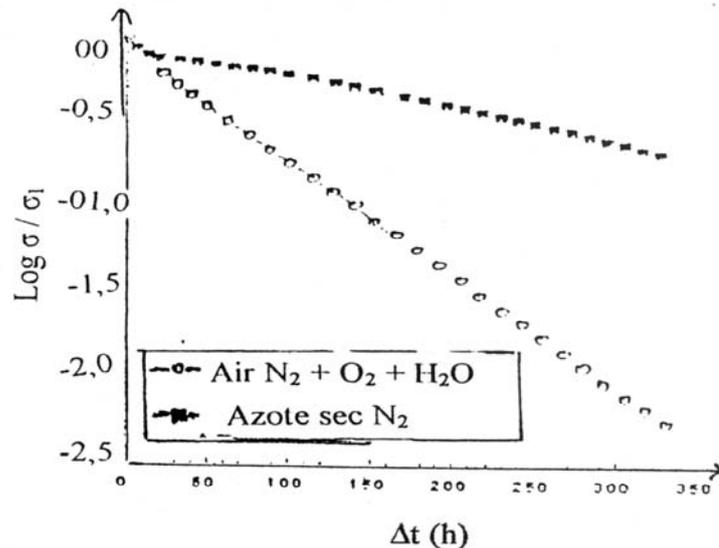


Figure 3.4 : Comportement de la conductivité σ à l'instant t sur la conductivité initiale σ_1 à l'instant initial avec le temps d'exposition Δt à l'air.

3 3. Vieillissement thermique

3 3 1. Introduction

Les effets du vieillissement thermique sur les polymères conducteurs ont été surtout étudiés en se basant sur le comportement de la conductivité électrique dans le temps et l'évolution de la structure cristalline.

3 3 2. Cas du poly (3,4-éthylènedioxythiophène)

Le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) a été dopé avec le fer (III) tris-p-toluènesulfynate ($Fe^{III} (Tos)_3$). L'épaisseur de l'échantillon est égale à 500 nm, et la conductivité initiale σ_1 est $10 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ [74].

Le vieillissement a été exécuté sur des échantillons différents dans un four sous l'air pour quatre températures s'étalant de $100^\circ C$ à $150^\circ C$.

Dans l'air, la conductivité du PEDOT – $Fe^{III} (Tos)_3$ diminue et peut être décrite par deux processus consécutifs (Figure 3.5):

- 1- Une décroissance exponentielle où la constante de temps τ suit la loi d'Arrhénius.

$$\sigma / \sigma_1 = \exp(-t / \tau) \text{ avec } \tau = \tau_1 \cdot \exp(E_a / k_B \cdot T). \quad 3.1$$

où τ est la constante de temps,

σ_1 est la conductivité initiale,

σ : la conductivité à l'instant t

E_a : l'énergie d'activation

k_B : la constante de Boltzmann et T : la température absolue.

- 2- Un deuxième régime caractérisé par un taux inférieur de dégradation.

La validité de l'équation 3.1 pour $100^\circ\text{C} < T < 150^\circ\text{C}$ a été utilisée pour déterminer l'énergie d'activation E_a de 0,26 eV pour le processus de vieillissement global dans l'air. Une déviation à la loi d'Arrhenius est observée à 143°C empêchant l'usage de la constante de temps τ pour la détermination de E_a par suite de la détérioration des propriétés mécaniques du substrat de PC (polycarbonate) qui subit une transition au voisinage de sa température de transition vitreuse $T_g \approx (150 \pm 10)^\circ\text{C}$. Le comportement à long terme de la conductivité a été étudié à travers des calculs du paramètre, durée de demi vie $t_{1/2}$ (heures), à différentes températures. Une durée de demi vie $t_{1/2}$ égale à presque 150 heures est obtenue pour une couche mince conductrice de PEDOT $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Tos})_3$ déposée sur un substrat de PC qui serait utilisé comme composant travaillant dans l'air à 100°C [74].

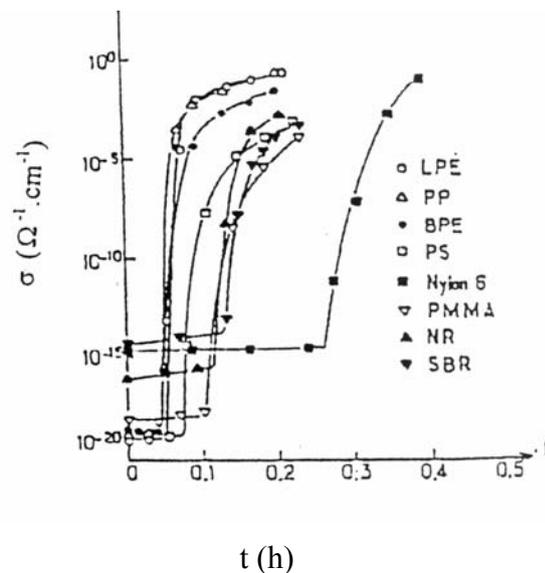


Figure 3.5 : Variation de la conductivité réduite avec le temps de vieillissement à l'air pour une couche mince conductrice de PEDOT déposée sur un substrat de PC.

3 3 3. Cas du polypyrrole (PPy)

3 3 3 1. Préparation des échantillons de PPy

Le polypyrrole (PPy) préparé sous forme de poudre avec et sans dopant par une méthode chimique qui utilise le pyrrole fraîchement distillé et du chlorure ferrique (FeCl_3) comme oxydant [75]. Les dopants utilisés dans cette étude sont l'acide 5-sulfosalicyclique déshydraté (SSA) (pur à 99 %) et l'acide anthraquinone-2-sulfonique de sel de sodium monohydraté (AQ) (pur à 97%) [76]. Les échantillons utilisés pour les mesures de conductivité sont des pastilles de poudre compressée (diamètre de 25 mm et épaisseur de 1 mm). La conductivité est de $12 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ alors que pour le PPy non dopé (PPy/0), elle est de $2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3 3 3 2. A température 50°C, environnements sec et humide

La dégradation par oxydation du PPy à 50°C dans des environnements respectivement sec (7% d'humidité) et humide (95% d'humidité) est montrée dans la figure 3.6. Il en résulte une augmentation rapide de la résistance. Dans la figure 3.6, l'augmentation de la résistance est exprimée par $(R-R_0)/R_0$ où R_0 est la résistance initiale et R est la résistance à l'instant t.

L'ordre d'augmentation de la résistance dans les divers environnements est comme suit: PPy/0 > PPy/SSA > PPy/AQ.

Evidemment, la nature spécifique du dopant affecte de manière importante la dégradation du squelette de PPy. L'humidité exacerbe l'augmentation de résistance pour tous les échantillons. L'effet de l'humidité peut être clairement observé dans le cas d'une poudre de PPy/AQ. La résistance de cet échantillon reste inchangée à 50°C dans le four, alors qu'une augmentation de 50% de la résistance initiale a été observée après 280 heures de vieillissement à 50°C et 95% d'humidité.

Il devrait être noté que la résistance diminue initialement avant d'augmenter. La baisse dramatique est causée par le recuit thermique du PPy dans les environnements secs. Une diminution semblable de la résistance a également été observée dans le PPy enduit de poly(éthylènetéréphthalate) quand l'échantillon passe d'un environnement sec à un environnement à 14% humidité [76].

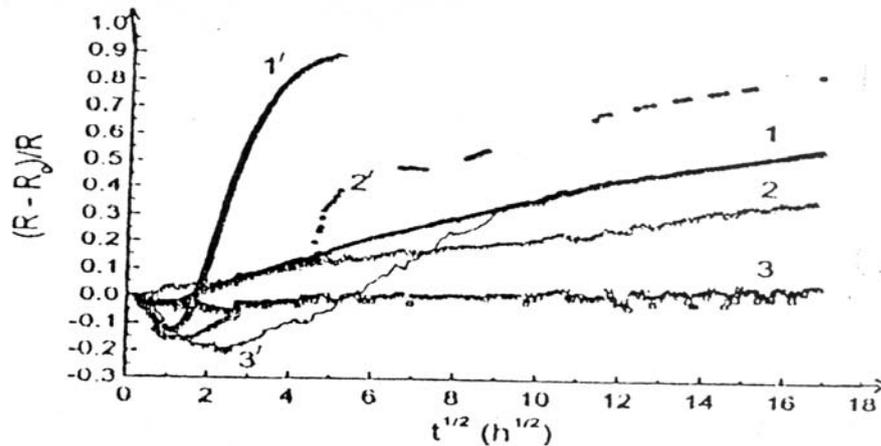


Figure 3.6 : Augmentation de la résistance par une dégradation par oxydation d'une poudre de PPy à 50°C :- dans un environnement sec (7% humidité) (1) PPy/0 ; (2) PPy/SSAet (3) PPy/AQ ; - dans un environnement de 95% humidité :(1')PPy/0, (2') PPy/SSA et (3') PPy/AQ.

3 3 3 3. Aux températures élevées > 100 °C

Une étude approfondie des effets du vieillissement sur le polypyrrole a été menée par le CEA en collaboration avec N. Mermilliod du DEM/DTA [68] et a abouti aux résultats suivants.

Aux temps de vieillissement, t_a , longs, la conductivité suit une loi en exponentielle étirée :

$$\sigma(t_a) = \sigma_0 \cdot \exp[-(t_a/t)^{1/2}] \quad .3.2$$

Par ailleurs, pour un t_a donné (> 1 jour), la conductivité varie avec la température comme suit :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp[-(T_0/T)^{1/2}]. \quad 3.3$$

Ils ont montré qu'il existe dans ce problème, une variable de température réduite, ct_a/T où c est une constante, qui permet de rassembler toutes les variations thermiques expérimentales (Fig.3.7) sur une seule courbe maîtresse (Fig.3.8). Ce résultat a permis pour la première fois de discriminer entre les modèles de conduction proposés et d'interpréter l'ensemble des données dans un modèle "unifié". L'image que l'on peut en donner est la suivante. Après synthèse, le polypyrrole est constitué de grains conducteurs (dont le diamètre est de 200 Å) séparés par des barrières isolantes (10 Å). La conduction est assurée par sauts des porteurs (polarons) entre ces îlots.

Quant au processus du vieillissement, il apparaît comme une sorte de corrosion ou de "grignotage" des grains conducteurs qui s'effectue à partir des zones isolantes. Au cours du temps, la taille des grains diminue au profit des zones isolantes : après 15 jours à 120°C les grains sont réduits à 175Å et les barrières mesurent 30 Å.

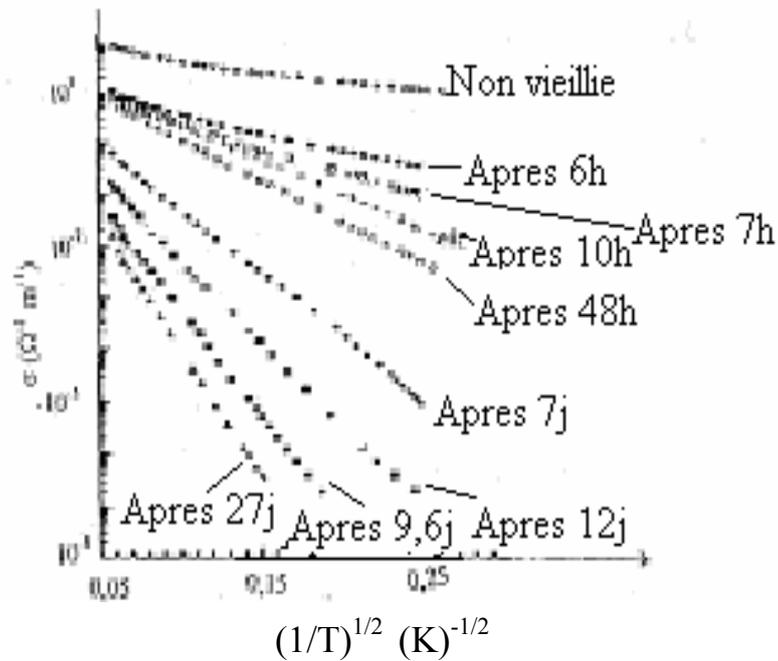


Figure 3.7 : Variation de la conductivité en fonction de la température du PPy après différents temps de vieillissement.

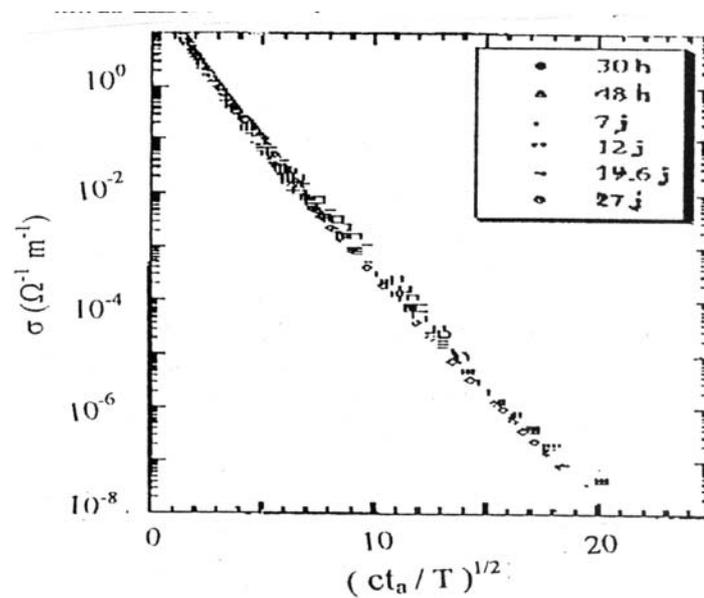


Figure 3.8 : Variations thermiques expérimentales de la conductivité de PPy en variables réduites.

Mentionnons que les mesures de la variation thermique du pouvoir thermoélectrique, effectuées sur les mêmes échantillons vieillis, s'interprètent de façon cohérente dans ce modèle. Enfin, il permet également de réinterpréter sans hypothèse supplémentaire les résultats obtenus observés aux temps de vieillissement courts et attribués jusqu'alors à d'autres mécanismes.

Dans une autre étude, le polypyrrole [PPy(HBS)] est synthétisé dans l'eau avec oxydation chimique du pyrrole par le para-hydroxybenzènesulfonate ferrique [77].

Le vieillissement thermique des échantillons a été exécuté dans un four thermostaté à 110°C et 140°C pendant 250 jours. Ensuite, la poudre obtenue a été compressée sous forme de pastilles de 1.2 mm d'épaisseur. La conductivité électrique initiale de la poudre de PPy(HBS) ainsi obtenue est de $70 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ environ, ce qui suggère que le polymère est de bonne qualité structurale et bien dopé [77].

Le comportement de la conductivité en fonction du temps de vieillissement est illustré sur la Figure 3.8 pour deux échantillons de PPy(HBS) vieillis respectivement à 110 et 140°C [77].

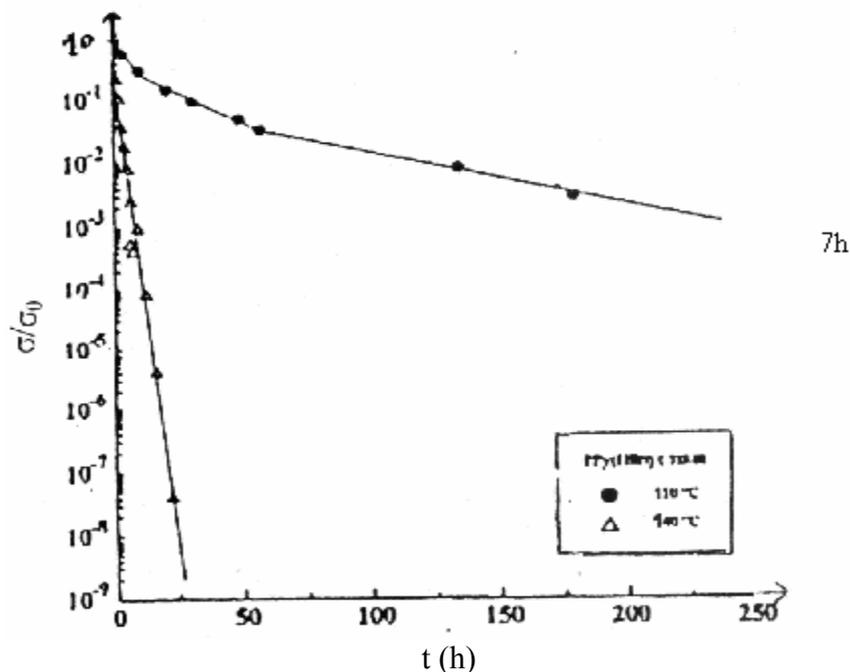


Figure 3.9 : Variation de la conductivité relative du PPy(HBS) vieilli à 110 et 140°C en fonction du temps de vieillissement.

La perte de conductivité est très sensible à la température du vieillissement. Pour la température élevée, la conductivité est réduite de sept ordres après seulement un mois alors

qu'elle ne l'est que de trois ordres de grandeur après 250 jours pour la température la plus basse. Pour chaque température, la conductivité décroît plus vite dans les étapes du début du processus du vieillissement [77].

3 3 3 4. A environnement sans air (A température 70 - 150°C)

Dans l'environnement sans air, les poudres du PPy sont stables thermiquement. Par exemple, la résistance R de pastilles de poudre de PPy/SSA est restée inchangée pendant presque 2000h à 100°C (fig. 3.10). Durant l'expérience, la cellule contenant l'échantillon est périodiquement sortie du four pendant une nuit pour la remettre à la température ambiante. Ainsi, la valeur de la résistance augmente jusqu'à 300 - 400 Ω à la température ambiante et redescend à la même valeur à 100°C. Il est à noter que la valeur de R à la température ambiante est considérée comme une valeur de référence pour confirmer la stabilité thermique de la poudre.

Ainsi, V.T.TRUONG et al [76] ont confirmé que l'oxygène peut attaquer autant le squelette du PPy que le dopant en étudiant l'effet du vieillissement thermique à l'air (70-150°C) causé par l'oxydation sur un échantillon de PPy dopé avec différents dopants. La cinétique de dégradation du PPy étant ainsi affectée par le dopant, ils ont montré que l'incorporation de l'AQ dans le PPy offre une excellente résistance à la dégradation thermo-oxydative et une stabilité thermique à la poudre de Ppy/AQ obtenue.

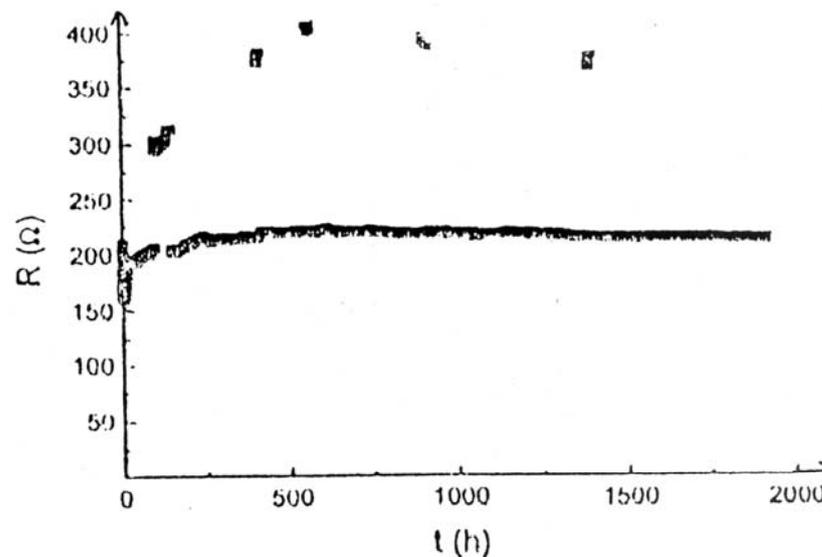


Figure 3.10 : Comportement de la résistivité d'une poudre de PPy/SSA vieillie à 100°C en fonction du temps de vieillissement.

Simulant les conditions climatiques dans une situation réelle par des changements de température entre l'ambiante et 100°C, ils ont montré que la valeur de R d'un échantillon de PPy reste presque inchangée à chaque température constante, comme le montre la figure 3.11. En particulier, la valeur de R du PPy/0 stable à 100°C présente une dégradation rapide en présence d'oxygène (figure 3.6), ce qui met en évidence l'extrême sensibilité du PPy/0 à l'oxydation thermique [59].

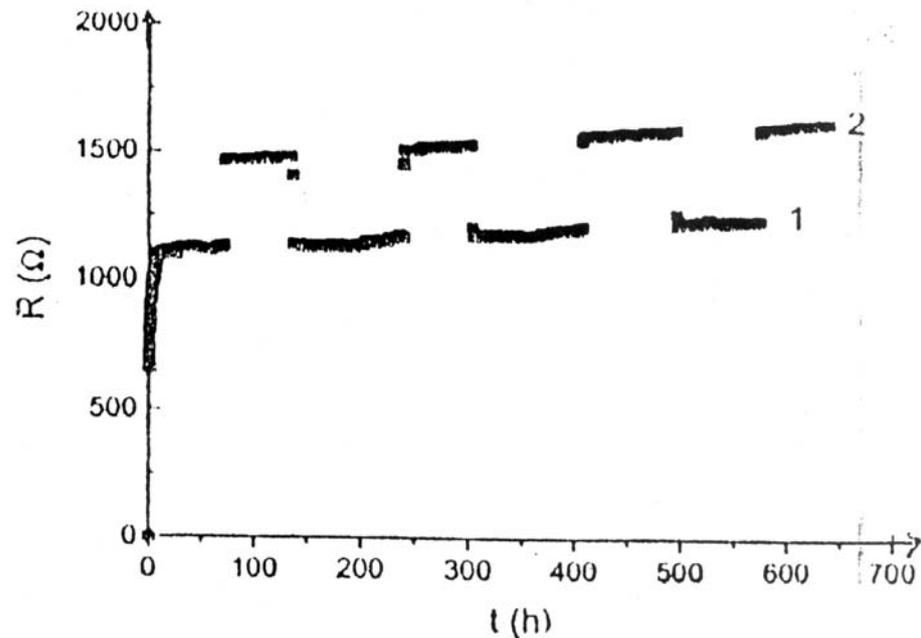


Figure 3.11 : Variation de la résistivité d'un échantillon de poudre de PPy/0 vieilli alternativement à 100°C (1) et à la température ambiante (2).

3 3 4. Cas de la polyaniline PANI/CSA

Pour comprendre les mécanismes de vieillissement, une étude de comportement de la conductivité électrique en fonction du temps de vieillissement et à différentes températures sur deux échantillons de polyaniline de viscosité intrinsèque différentes (type I : 0,69 dl.g⁻¹ et type II : 2,55dl.g⁻¹) dopée aux acides sulfoniques organiques PANI/CSA a été faite (figures 3.12 et 3.13).

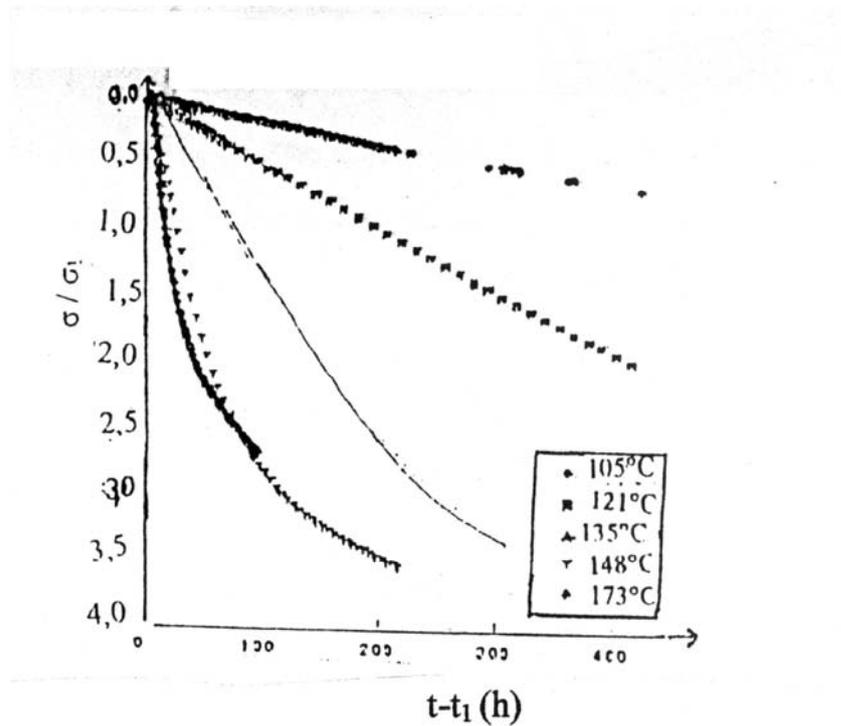


Figure 3.12 : Comportement du rapport de la conductivité σ à l'instant t sur la conductivité initiale σ_1 avec la différence de temps d'exposition $t-t_1$ du composite PANI/CSA de viscosité intrinsèque $0,69 \text{ dl.g}^{-1}$ à différentes températures de vieillissement [55].

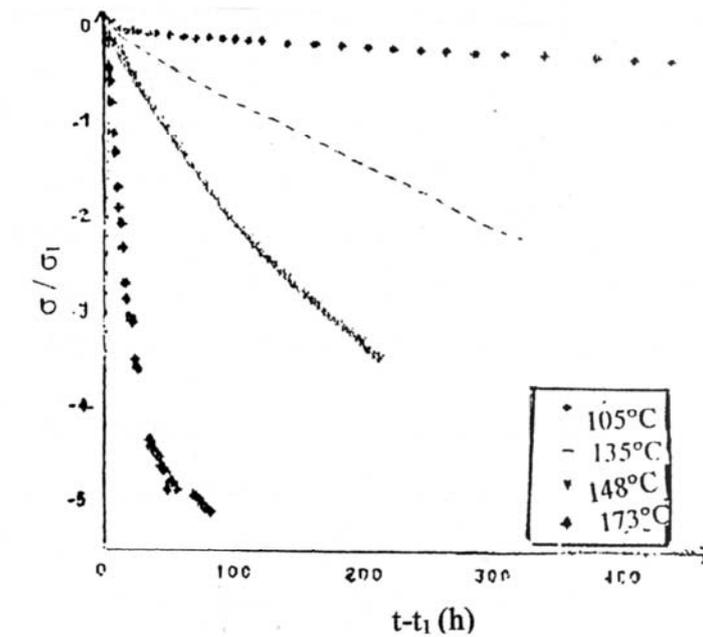


Figure 3.13 : Comportement du rapport de la conductivité σ à l'instant t sur la conductivité initiale σ_1 avec la différence de temps d'exposition $t-t_1$ du composite PANI/CSA de viscosité intrinsèque $2,55 \text{ dl.g}^{-1}$ à différentes températures de vieillissement [55].

Les résultats montrent que la décroissance de la conductivité se fait selon deux régimes. Un premier régime où l'on observe une décroissance exponentielle de σ sur 2/2.5 ordres de grandeur quelques soient la masse moléculaire et la température, suivi d'un deuxième régime où on a un ralentissement de la perte de σ par rapport au premier. Les figures 3.12 et 3.13 donnent la représentation graphique de ces résultats.

Par ailleurs et du point de vue évolutions structurales, l'étude par diffraction de rayons X du composite PANI/CSA à viscosité intrinsèque $2,55 \text{ dl.g}^{-1}$ vieilli à 135°C [73, 78] montre qu'il y'a une compétition entre deux processus. Un premier processus influant de R_0 jusqu'à R_3 est un vieillissement physique consistant en une réorganisation de la phase amorphe. Un second processus est ensuite prédominant à partir de R_4 jusqu'à R_7 et consiste en une détérioration de la structure du squelette macromoléculaire se traduisant dans une première phase par une attaque préférentielle des zones désorganisées – voir figure 3.14. Le tableau 3-1 donne les significations des valeurs respectives de R_0 , R_3 , R_4 et R_7 .

La valeur de référence R_0 correspondant à une conductivité $\sigma_0 = 330 \text{ } \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ est obtenue sur un échantillon PANI/CSA de $20 \text{ } \mu\text{m}$ d'épaisseur à $43 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Tableau 3.1 : Valeurs respectives des résistances du PANI/CSA.

Valeur de la résistance ($\Omega.\text{cm}$)	Temps de vieillissement	Température ($^\circ\text{C}$)
$R_1 (3.5 \times 10^2)$	20 mn	100
$R_2 (2 \times 10^2)$	2h 35 mn	135
$R_3 (90)$	26.25 h	135
$R_4 (30)$	74.25 h	135
$R_5 (3,5)$	194.25 h	135
$R_6 (1)$	338.25 h	135
$R_7 (9 \times 10^{-2})$	482.25 h	135

Avec le vieillissement, le maximum de conductivité se déplace vers les hautes températures et le comportement quasi-métallique disparaît. Cependant, une fraction cristalline de 16 % subsiste dans les échantillons vieillis pendant très longtemps [24, 79, 80].

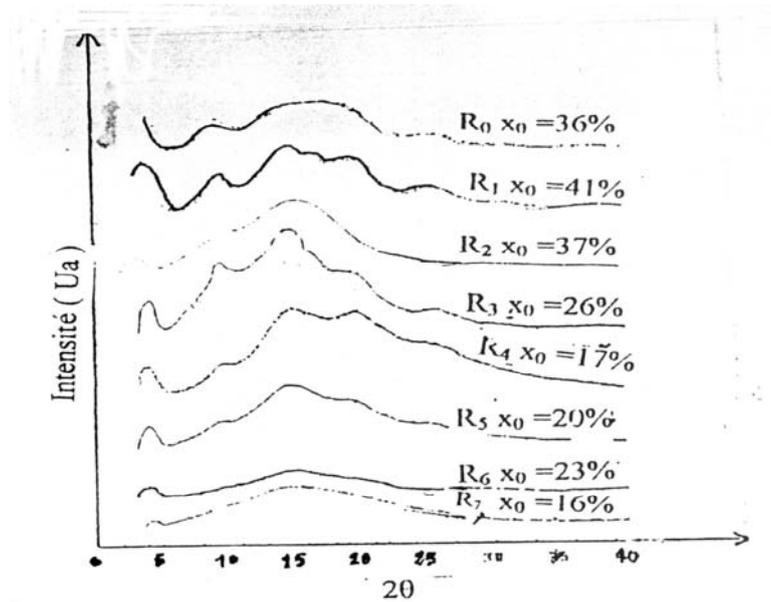


Figure 3.14 : Spectre de diffraction par rayons X d'un échantillon de PANI/CS vieilli à 135 °C.

De même et pour le même échantillon de PANI/CSA à 135°C, un impact sur les propriétés de transport a été mis en évidence par l'étude de la conductivité. On a une contribution à σ par hopping et une contribution métallique de R_0 à R_4 et une conduction par hopping seul de R_5 à R_7 [55, 59], comme le montre la figure 3.15.

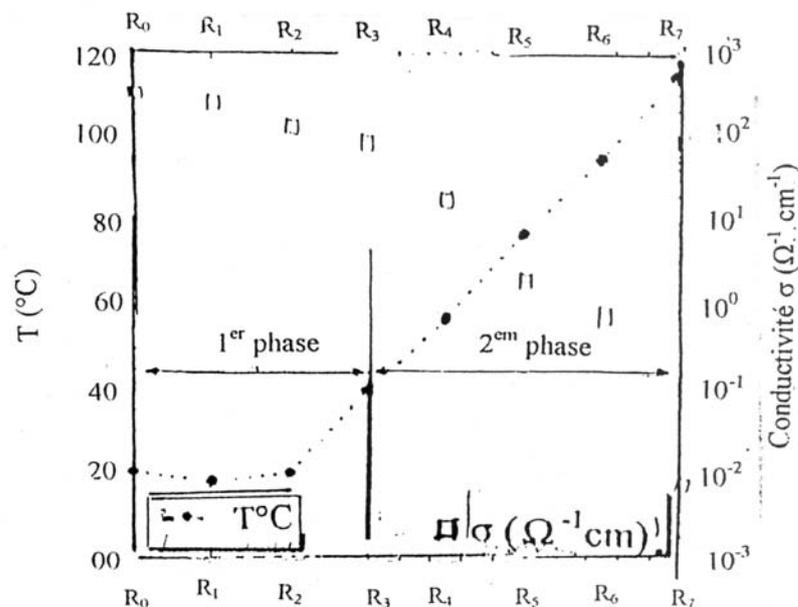


Figure 3.15 : La conductivité du composite PANI/CSA vieilli à 135°C.

Le tableau suivant donne la prédiction à long terme de la durée de demi-vie de la conductivité pour deux échantillons de PANI/CSA (Type I et Type II) sous différentes températures de vieillissement [55].

Tableau 3.2: Prédiction à long terme de la durée de demi-vie de la conductivité des composites PANI/CSA de différentes viscosité intrinsèque.

PANI/CSA Type I / viscosité intrinsèque 0,69 dl.g ⁻¹ . (Ea = 97,8 kJ.mole ⁻¹)	PANI/CSA Type II : viscosité intrinsèque 2,55 dl.g ⁻¹ . (Ea = 111,4 kJ.mole ⁻¹)	
t_{1/2} VIE	T (°C)	t_{1/2} VIE
> 185annés	20	> 1350 années
> 14annés	40	> 73 années
> 18 mois	60	> 55 années
> 73 jours	80	> 208 jours
> 12 jours	100	> 27 jours
> 59 heures	120	> 105 heures
> 13 heures	140	> 20 heures
> 224 minutes	160	> 270 minutes
> 67 minutes	180	> 67 minutes

3 4. L'effet de l'eau sur les polymères conducteurs

3 4 1. Cas du polypyrrole (PPy)

La figure 3.16 [57] montre l'augmentation de la résistance R, quand le PPy est en contact avec l'eau diffusée à travers la couche de l'époxy. La nature poreuse de la poudre du PPy facilite une importante absorption d'eau.

L'augmentation de R résulte du gonflement du réseau de PPy par l'eau qui bloque le chemin de conduction électronique. Contrairement à ce qui se passe en présence d'humidité, la baisse initiale de la résistance R (figure 3.6) n'a pas été observée après absorption de l'eau par l'échantillon. Cela indique que le gonflement a lieu immédiatement. On observe alors une augmentation linéaire avec le temps dès l'instant initial suivie d'une augmentation plus rapide au dernier stade. Des tentatives de réaliser un capteur de présence d'eau ont été faites pour exploiter ce comportement du PPy [57].

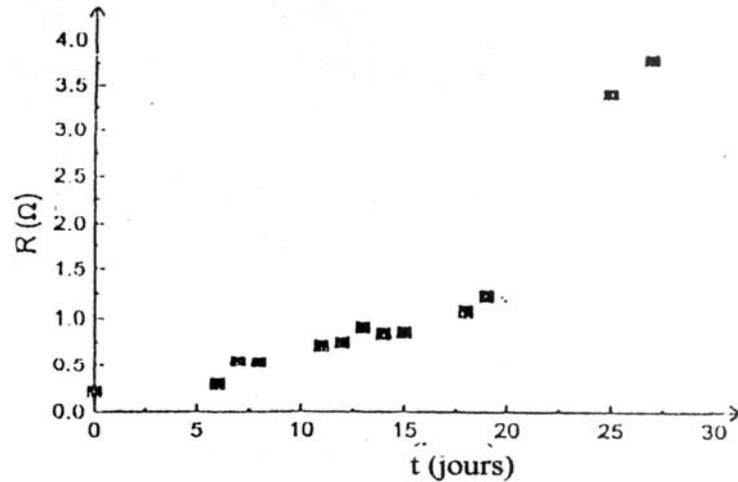


Figure 3.16 : Variation de la résistance R d'une poudre de PPy au contact de l'eau avec le temps de vieillissement.

3 4 2. Cas de la polyaniline PANI/CSA

Une étude [73] faite sur le composite PANI/CSA à viscosité intrinsèque $2,55\text{dl.g}^{-1}$ (type II), montre le comportement de la conductivité de ce composite en présence d'eau H_2O (figure 3.17). Ce résultat permet de mettre en évidence de manière expérimentale la présence d'autres mécanismes de modifications chimiques à savoir le dédopage et la réticulation chimique.

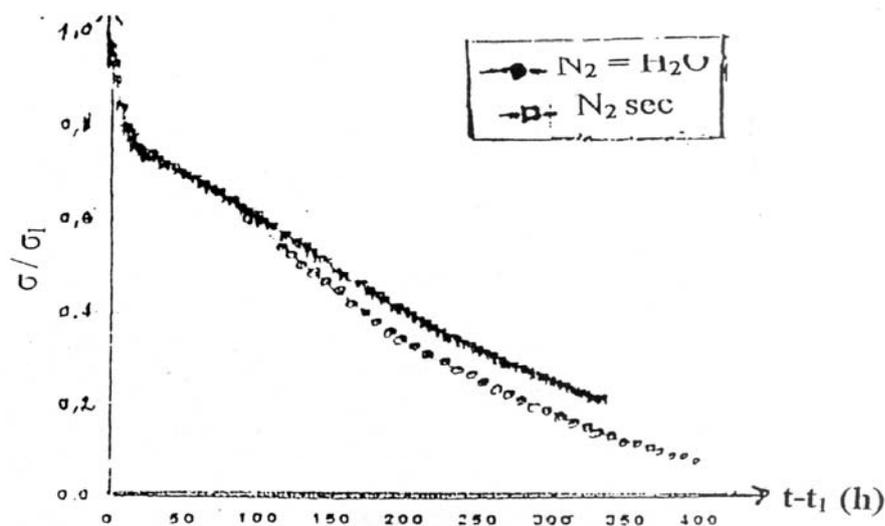


Figure 3.17 : Comportement du rapport de la conductivité σ à l'instant t sur la conductivité initiale σ_1 à l'instant t_1 avec la différence de temps d'exposition $t-t_1$: a) en présence d'eau H_2O et d'azote N_2 ; b) en présence d'azote N_2 sec.

3.5. Effet de HCl et HClO₄ sur le PET/PANI

Les composites polymères conducteurs PET/PANI sont des films transparents de polyéthylènetéréphthalate (PET) contenant de la polyaniline (PANI) distribuée sur une fine couche au niveau d'une des faces. Cette couche de PANI est obtenue par polymérisation chimique de l'aniline préalablement introduite par gonflement à hauteur de 10% en poids du film après un contact prolongé. La polymérisation se fait en présence d'un oxydant en l'occurrence une solution aqueuse de Cl₂. La spectroscopie Raman [81] a montré que l'épaisseur de cette couche varie de 1 à 2 μm.

Afin d'augmenter la conductivité, un dopage par un acide est effectué. Le dopage par HCl est réalisé par exposition de la surface à une atmosphère à 37 % de vapeur d'acide pendant 30 minutes. Le dopage par HClO₄ est obtenu avec une solution aqueuse à 20 % d'acide pendant 20 heures. Quelque soit le type de dopant utilisé, la couleur bleue de la surface du film transparent non dopé vire au vert après dopage.

Le film de PET utilisé dans cette étude est semi-cristallin avec un taux de cristallinité de 70% et une épaisseur de 20 μm.

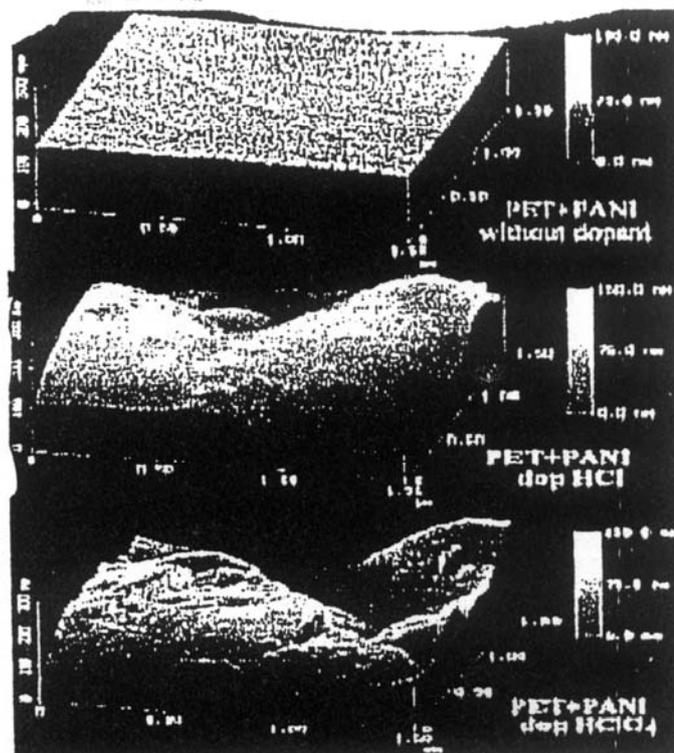


Figure 3.18: Images de la surface du composite PET/PANI (de haut en bas): non-dopé, dopé par HCl et dopé par HClO₄.

Le dopage de la PANI par un acide modifie considérablement les propriétés électriques, diélectriques et la morphologie de la surface du composite. Alors que le PET présente une conductivité de surface de l'ordre de $10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et le PET/PANI non dopé $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; les composites dopés avec du HClO_4 et du HCl ont, respectivement, des conductivités de $9 \cdot 10^{-6}$ et $1.8 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Le dopage induit des déformations importantes qui se manifestent par l'apparition de reliefs (Figure 3.18). Elles sont dues à une réorganisation des chaînes flexibles du PET et de la PANI suite à l'introduction des ions Cl^- et ClO_4^- . Ces déformations sont, par ailleurs, plus importantes dans le cas du dopant HClO_4 .

CHAPITRE 4

ETUDE EXPERIMENTALE DE CARACTERISATION DU POLYETHYLENE HAUTE DENSITE (PEHD) CHARGE AU NOIR DE CARBONE (NC).

4 1 Introduction

Caractériser une surface à l'échelle microscopique est d'une importance fondamentale pour beaucoup de phénomènes. Il est essentiel d'acquérir une parfaite connaissance d'un échantillon pour comprendre les changements observés selon les conditions de réalisation et de donner quelques explications sur les mécanismes de vieillissement. Pour cela, nous avons utilisé différentes techniques d'analyse physiques et physicochimiques.

4 2. Type de matériau utilisé

Le polymère conducteur utilisé est le polyéthylène haute densité (PEHD) chargé au noir de carbone. Les échantillons nous ont été fournis par le laboratoire du LEM de l'université de Montpellier II. Aucune donnée sur la synthèse du matériau ne nous a été communiquée mise à part que la réticulation a été réalisée par irradiation. Les données nécessaires pour l'accomplissement du présent travail telles que la densité et la teneur en carbone ont été estimées au niveau local. Les échantillons ont ainsi été caractérisés aux laboratoires de Laboratoire de mesures électriques et électroniques de l'université Hassiba Benbouali de Chlef . SOTUPLAST-ENPC-Chlef, au Centre National de Textiles et Cuirs de Boumerdès , et au Laboratoire d'Elaboration du Silicium (L.E.S) à l'UDTS.

4.3. Le polyéthylène haute densité (PEHD)

Le polyéthylène haute densité est un matériau isolant thermoplastique de grande diffusion. Il fait partie de la famille des polyoléfines, au même titre que les polyéthylènes base ou moyenne densité, et le propylène.

4.3.1. Procédés de polymérisation

On distingue les procédés suivants,

- Le procédé standard Oil: basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de molybdène est maintenant, à notre connaissance, totalement abandonné[82].
- Le procédé Phillips : est basé sur l'emploi d'un catalyseur à l'oxyde de chrome hexavalent (Cr O_3) sur un support de silice et/ ou d'alumine[82].
- Le procédé Ziegler : est fondé sur l'emploi d'un catalyseur à base de tétrachlorure de titane associé à un composé organométallique : un chlorure d'alkylaluminium[82].

4.3.2. Contrôle

Le taux de cristallinité peut être mesuré par analyse thermique différentielle, diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge. Les contrôles de routine porteront essentiellement sur la mesure de la masse volumique standard (MVS). L'échantillon est une pastille de polyéthylène moulée dans des conditions rigoureuses de pression (510 N/cm^2), de température et de programme de refroidissement (14 °C/min).

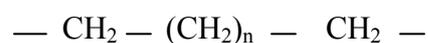
La masse moléculaire peut être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (ancienne GPC) ou par détermination de la viscosité intrinsèque en solution

4.3.3. Propriétés

Les propriétés d'une pièce en polyéthylène haute densité dépendent :

- de ses paramètres structuraux : cristallinité, masse volumique et distribution des masses molaires ;
- de la concentration de la pièce ;
- des conditions de mises en œuvre ;
- de paramètres d'utilisation comme le type et la durée des contraintes, la température.

La polymérisation de l'éthylène seul, selon un procédé à basse pression, conduit au polyéthylène homopolymère :



Le PE-HD est d'autant plus cristallin que :

- Le nombre de branchements courts est plus faible.
- La masse molaire est plus basse.
- La vitesse de refroidissement est plus lente.

La rigidité d'une pièce en polyéthylène haute densité est d'autant plus élevée que la cristallinité du polymère est importante. Dans une moindre mesure, elle baisse quand la masse molaire augmente.

Le polyéthylène haute densité présente d'excellentes propriétés électriques telles que soient sa masse molaire et sa cristallinité. Ces propriétés, rassemblées dans le tableau 4.1, en font un matériau de choix en isolation électrique.

Tableau 4.1 : Propriétés électriques du PE – HD[82].

Propriété	Valeur
Résistance transversale	$> 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$
Résistance superficielle	$10^{14} \Omega$
Rigidité diélectrique	$\sim 150 \text{ Kv/mm}$
Permittivité relative	2.3 – 2.5
Tangent de l'angle de perte à 10^6 Hz	$\sim 10^{-4}$

4.4. Détermination de la densité du matériau par la méthode pycnométrique

On utilise pour cette opération la méthode pycnométrique [83] qui consiste à mesurer à l'aide d'une balance de précision trois masses respectivement celle de l'échantillon seul (notée M_1), celle du pycnomètre rempli d'eau distillée (M_2) et celle du pycnomètre contenant l'échantillon et rempli d'eau distillée (M_3).

Ensuite, on utilise la relation suivante qui nous donne directement la densité de l'échantillon :

$$d = M_1 / [(M_2 + M_1) - M_3] \quad 4.1$$

4 4 1. Appareillage

- Balance de précision $e = 0,001\text{g}$ permettant de déterminer les masses ;
- Pycnomètre et eau distillée.

4 4 2. Eprouvettes

Les éprouvettes sont découpées dans des feuilles minces et doivent être d'une taille convenable (échantillon de 4 mm^2 environ et de 1 mm d'épaisseur).

4 4 3. Mode opératoire

Détermination de trois masses :

- $M_1 = 0,076\text{ g}$: masse de l'échantillon.
- $M_2 = 52,772\text{ g}$: masse du pycnomètre rempli d'eau distillée.
- $M_3 = 52,778\text{ g}$: masse du pycnomètre contenant l'échantillon et rempli d'eau distillée.

En utilisant la relation précédente, on obtient alors une densité :

$$d = M_1 / [(M_2 + M_1) - M_3] = 1.085.$$

Cette valeur de la densité permet, aux erreurs près, de qualifier le polyéthylène étudié de haute densité.

4 5. Détermination de la teneur de noir de carbone

Pour cette opération, on utilise une méthode décrite par la norme NFT 51 140 [84] qui consiste à prélever environ 1 gramme (à 0.001 g près) de matière sur la paroi du matériau. Cette masse constituera la prise d'essai à laquelle on fait subir le mode opératoire qui est décrit dans le paragraphe suivant.

4 5 1. Mode opératoire

- Placer la prise d'essai dans la nacelle et introduire celle-ci à l'entrée du tube de combustion du four électrique, porté au préalable à une température de $(550 \pm 50)^\circ\text{C}$.
- Faire circuler l'azote dans l'appareil, avec un débit de 200 cm^3 par minute et l'air à 12 gradients , et l'abandonner à la pyrolyse pendant 05 minutes .

- Déplacer la nacelle vers le centre du four, régler le débit de l'azote à 100cm³ par minute et l'air à 06 gradients par minute, et l'abandonner à la pyrolyse pendant 45 minutes.
- Au terme de cette période, ramener la nacelle dans la partie froide du four et laisser pendant 10 minutes tout en maintenant le débit d'azote.
- Ensuite l'enlever du four, achever le refroidissement dans le dessiccateur et peser la nacelle dans les mêmes conditions qu'avant la pyrolyse.
- Introduire la nacelle dans le four à moufle à une température de (900 ±50)°C et calciner jusqu'à disparition de toute trace de noir de carbone. Refroidir dans le dessiccateur et peser.

La teneur en noir de carbone est alors donnée par la formule suivante :

$$T = [(m_1 - m_2) / m] \times 100 \quad 4.2$$

Où :

- m: représente la masse, en grammes, de la nacelle avec la prise d'essai avant pyrolyse.
- m₁ : représente la masse, en grammes, de la nacelle avec la prise d'essai après pyrolyse.
- m₂ : représente la masse, en grammes, de la nacelle après calcination, éventuellement avec les cendres.

4 5 2. Appareillage

- Nacelles de combustion en silice.
- Four électrique à tube.
- Four à moufle.
- Dessiccateur.
- Système de circulation d'azote avec débit réglable.
- Thermomètres ou capteurs de température.

4 5 3. Calcul et expression des résultats

Après avoir effectué les différentes opérations sur l'échantillon, les pesées donnent les valeurs suivantes :

- m : masse de la nacelle avec la prise d'essai avant pyrolyse = 13,733 g.

- m_1 : masse de la nacelle avec la prise d'essai après pyrolyse = 13,171 g
- m_2 : masse de la nacelle après calcination, = 12,556 g.

On trouve alors : $T (\%) = [(m_1 - m_2) / m] \times 100 = 4,5 \%$.

Cette valeur, aux erreurs de mesure près, se situe bien dans la zone du seuil de percolation de la figure 2-6, c'est à dire où la conductivité commence à augmenter de façon significative.

4 6. Caractéristique courant-tension

Les mesures sont effectuées sur un échantillon avec protection métallique (Ni) de forme parallélépipédique d'épaisseur $e = 1\text{mm}$, de longueur $b = 10\text{mm}$ et de largeur $a = 10\text{mm}$.

Pour obtenir la caractéristique courant-tension, on impose une tension V au moyen d'un potentiostat, placé aux bornes de l'échantillon et on mesure le courant I circulant dans l'échantillon. Les caractéristiques $I (V)$ sont relevées sur une table traçante (X, Y), ou avec un logiciel installé sur ordinateur (appelé Lab-View) qui trace les mêmes courbes.

4 6 1. Dispositif de mesure

Le système de mesure est constitué d'un potentiostat, qui comprend deux amplificateurs.

Le potentiostat nous permet :

- D'impulser ou de faire varier la tension aux bornes de l'échantillon.
- De mesurer le courant circulant dans l'échantillon.
- De mesurer la tension aux bornes de l'échantillon, d'enregistrer toute variation courant-tension.

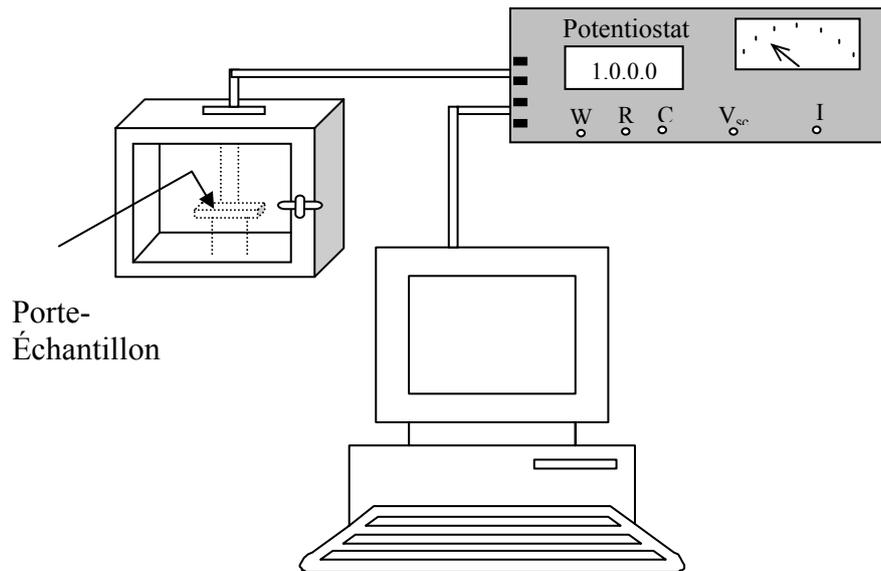


Figure 4.1 : Schéma du montage expérimental utilisé pour la mesure de la caractéristique I(V).

La figure 4.2 : représente une caractéristique I (V) de PEHD/NC à l'état initial (avant l'exposition à la lumière (UV)).

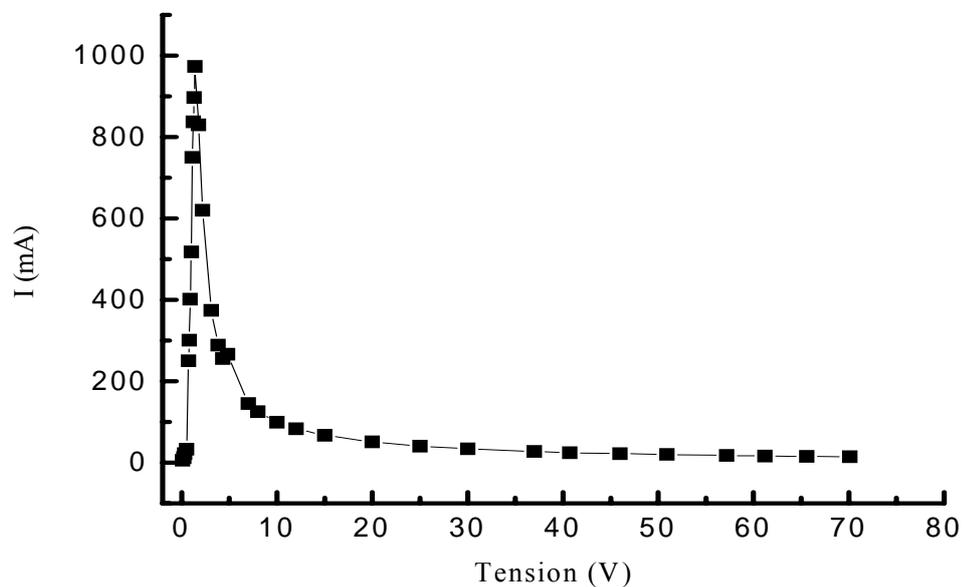


Figure 4.2: Caractéristique I (V) du PEHD/NC conducteur.

Deux zones apparaissent sur la caractéristique I (V). On observe une première zone où le courant augmente avec la tension linéairement, suivie d'une deuxième zone montrant une décroissance du courant jusqu'à une valeur minimum où il se stabilise.

Lorsque le potentiel varie de 0 à 1,42V, le matériau se comporte comme une résistance. La valeur de cette résistance peut être calculée par la loi d'Ohm:

$$R = \Delta V / \Delta I = (0-1,42) / (0-972,85) \times 10^{-3} = 1.46 \Omega .$$

Dans la deuxième zone (de 1,42 à 70 V) le courant diminue avec la tension jusqu'à une valeur minimum de 21,24 mA à cause de l'échauffement de l'échantillon. Cette zone peut être expliquée par une apparition de l'effet CTP (coefficient de température positif, chapitre 2 § 2.5.6).

4 7. Mécanismes de conductivité

Il a été déjà annoncé que la compréhension des mécanismes de conductivité est importante pour prédire les effets des différents facteurs tel que la température, les taux des charges, etc.... Dans cette partie, on s'intéresse à l'effet de la pression exercée sur l'échantillon sur la conductivité de ce dernier. Il sera évidemment d'étudier le comportement des deux conductivités : transversale et longitudinale. Priori, la première contrairement à la seconde devrait être très influencée par la pression si l'on suppose que la conduction est assurée par un mécanisme de percolation.

4 7 1. La conductivité transversale

On définit la conductivité transversale :

$$\sigma = I.e/V.a.b \quad 4.3$$

σ étant la conductivité d'un échantillon prismatique de polymère conducteur (figure 4.3) de longueur b , de largeur a et d'épaisseur e (en cm).

σ exprime en unité correspondante $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ou en Siemens par cm^{-1} .

La résistivité est définie alors par la relation :

$$\rho = 1/\sigma \quad 4.4$$

Bien que l'unité du Système International soit l'ohm par mètre, l'ohm par centimètre est plus couramment employé eu égard aux faibles valeurs des dimensions des échantillons utilisés pour de telles mesures.

Pour mesurer la conductivité transversale, il faut utiliser la méthode de deux contacts électriques à l'aide de deux fils placés respectivement l'un au dessus et l'autre au dessous

de l'échantillon de façon à ce que le courant traverse l'épaisseur du matériau (Figure 4.3). Ces contacts sont facilement réalisables grâce au revêtement métallique de l'échantillon.

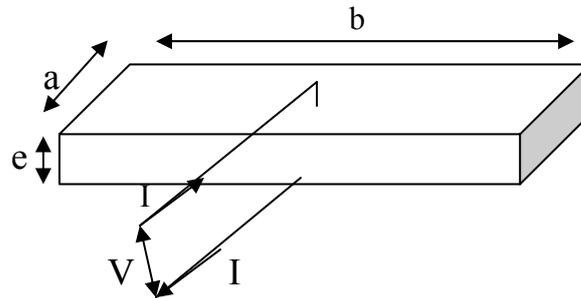


Figure 4.3 : Réalisation des contacts électriques sur l'échantillon pour la mesure de la conductivité transversale.

4 7 2. La conductivité longitudinale

On définit également la conductivité longitudinale comme le quotient du courant en surface par l'unité de potentiel par unité de largeur.

Pour mesurer cette conductivité, on utilise la méthode des quatre contacts colinéaires qui consiste à placer quatre fils de connexion alignés sur une face du matériau d'épaisseur e , de longueur b et de largeur a et séparés les uns des autres par une distance l . Deux fils serviront d'arrivée de courant I et les deux autres pour la mesure de la tension V comme l'indique la figure 4.4.

Le calcul de la conductivité longitudinale se fonde sur la loi d'Ohm :

$$\sigma = I.l/V.e.a \quad 4.5$$

Cette méthode a l'avantage de s'affranchir des résistances de contact dont l'influence n'apparaît pas dans la mesure de la tension V .

Par ailleurs, les contacts doivent être réalisés loin des limites géométriques de l'échantillon qui pourrait être ainsi considéré comme une surface infinie de résistivité uniforme. Le diamètre des fils de connexion doit être judicieusement choisi pour satisfaire deux conditions. La première est que la valeur du diamètre doit être faible par rapport à la distance séparant deux contacts successifs. Mais, il faut éviter que les fils puissent, sous l'effet de la pression, réaliser des entailles profondes dans l'échantillon et / ou être écrasés de façon importante ce qui les étalerait plus sur la surface de l'échantillon, rendant ainsi les mesures complètement fausses ou entachées d'erreurs très importantes.

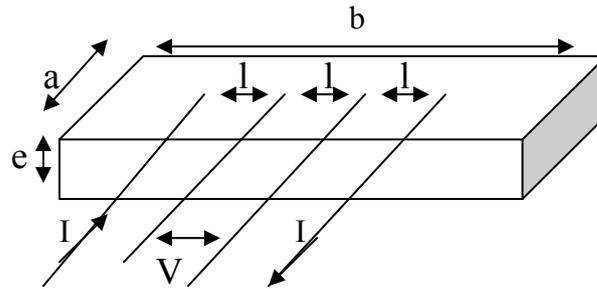


Figure 4.4 : Réalisation des contacts électriques sur l'échantillon pour la mesure de la conductivité longitudinale.

4 8. Comportement électrique du matériau sous compression

4 8 1. Appareillage

- Une presse hydraulique d'écrasement (pression variant de 0 à 100 bars).
- Fils de connexion très minces en cuivre de 0,3mm de diamètre.
- Générateur de courant.
- Deux multimètres digitaux.

4 8 2. La conductivité transversale

4 8 2 1. Mode opératoire

Les mesures sont effectuées sur un échantillon nu (sans protection métallique) de forme parallélépipédique d'épaisseur $e = 1\text{mm}$, de longueur $b = 20\text{mm}$ et de largeur $a = 20\text{mm}$.

Le matériau est placé entre deux plaques de la presse après la fixation de deux fils de connexion, l'un au dessous et l'autre au dessus du matériau.

Ensuite, il faut actionner le bouton de commande de la presse jusqu'à la valeur de pression choisie.

Pour les mesures, le dispositif expérimental de la figure 4.5 est réalisé.

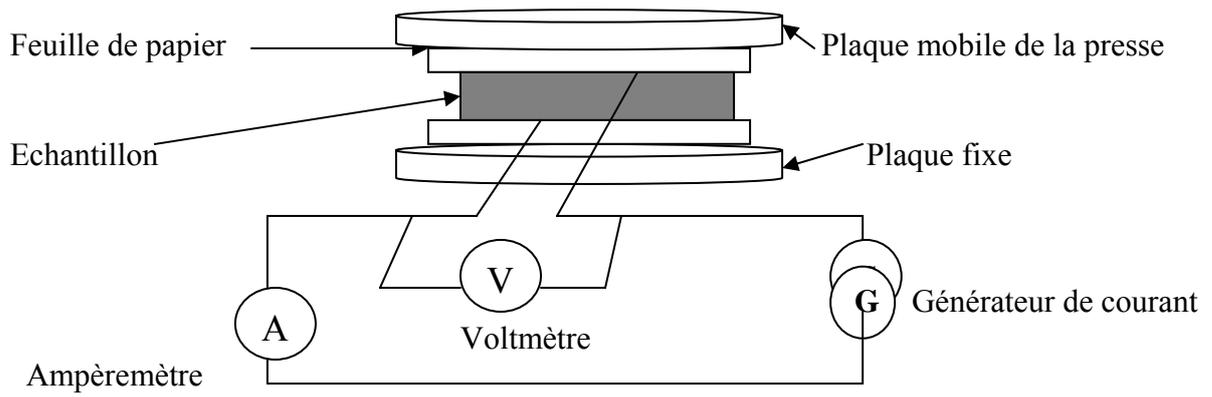


Figure 4.5 : Dispositif expérimental de mesures de la conductivité transversale sous compression.

4 8 2 2. Résultats expérimentaux

Pour établir les courbes courant-tension, on relève pour chaque valeur de pression choisie les indications des différents appareils (valeurs de courant et de tension) l'on reporte sur le graphe ci-dessous.

On observe sur la figure 4.6 que l'ensemble des courbes obtenues passe par l'origine et présentent une allure linéaire. Ceci nous permet de conclure que les contacts sont de nature ohmique. Par conséquent, l'utilisation de la loi d'Ohm est possible.

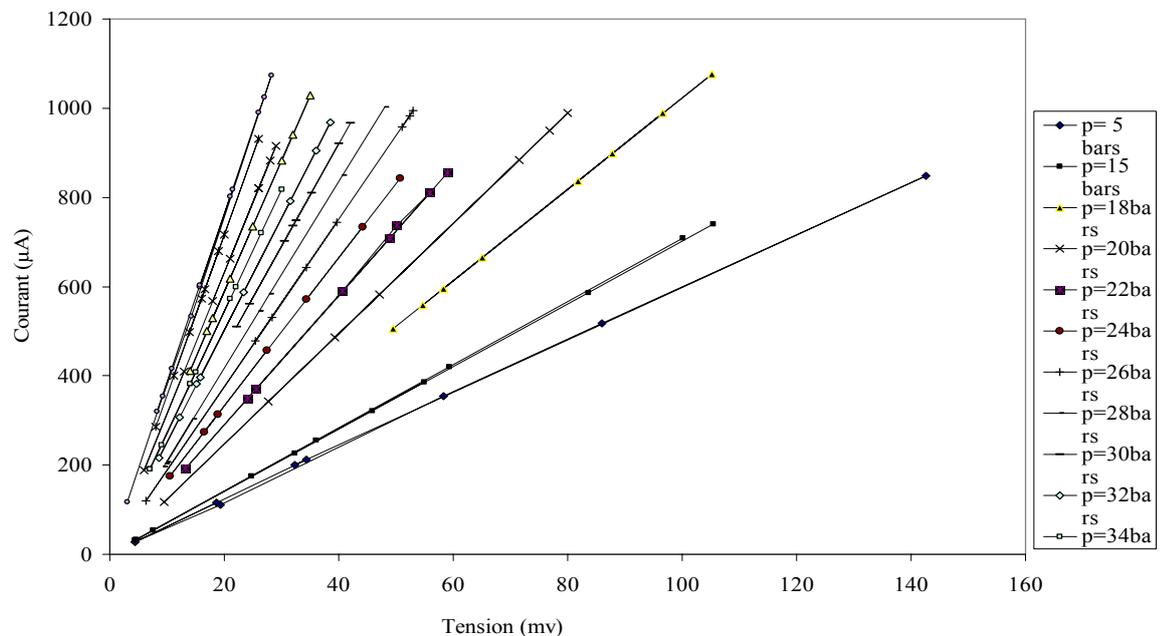


Figure 4.6 : La courbe I (V) pour les mesures de la conductivité transversale sous compression.

A partir de ces courbes, on peut trouver la résistance R et la conductivité σ de l'échantillon pour différentes valeurs de pression (tableau 4.2).

Tableau 4.2 : La résistance et la conductivité transversales sous compression.

Pression (bars)	5	15	18	20	22	24	26	28
Résistance Transversale $10 (\Omega)$	16,8	14,2	09,8	08,1	06,9	06,0	05,0	04,8
Conductivité transversale $10^{-4}(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	148,7	175,9	255,8	309,1	363,6	415,6	468,7	521,8

Pression (bars)	30	32	34	36	38	42	44
Résistance Transversale $10 (\Omega)$	04,4	04,0	03,7	03,4	03,2	02,8	02,7
Conductivité transversale $10^{-4}(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	575,3	628,5	681,7	735,1	788,8	895,4	948,2

La résistance est calculée selon la loi d'Ohm :

$$R_t = U / I. \quad 4.6$$

$$\sigma_t = 1 / R_t. (e / S). \quad 4.7$$

Avec V et I respectivement la différence de potentiel et le courant traversant l'échantillon, e et S respectivement l'épaisseur et la surface d'échantillon.

La figure 4.7 donne la représentation graphique de ces résultats.

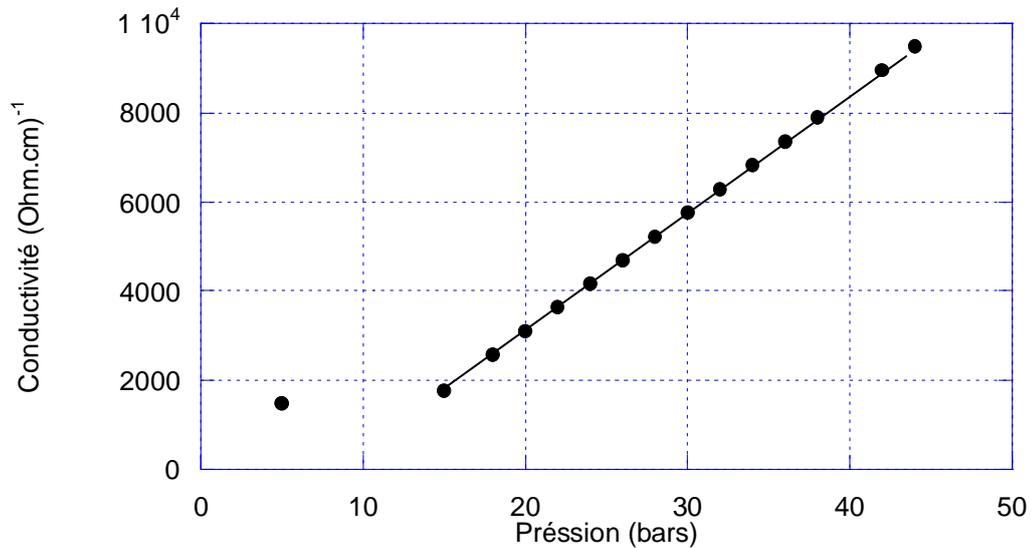


Figure 4.7: Comportement de la conductivité transversale sous compression.

4 8 3. La conductivité longitudinale

4 8 3 1. Mode opératoire

On procède comme précédemment pour la mise en place de l'échantillon dans la presse comme dans le cas de la mesure de la conductivité transversale mais les mesures de la conductivité longitudinale sont réalisées par la méthode des quatre contacts colinéaires séparés les uns des autres par une distance $e = 4\text{mm}$ (figure 4.8). Un courant continu traverse deux électrodes extérieures de cuivre de diamètre $d = 0,3\text{ mm}$ et la différence de potentiel V mesurée à l'aide des électrodes intérieures.

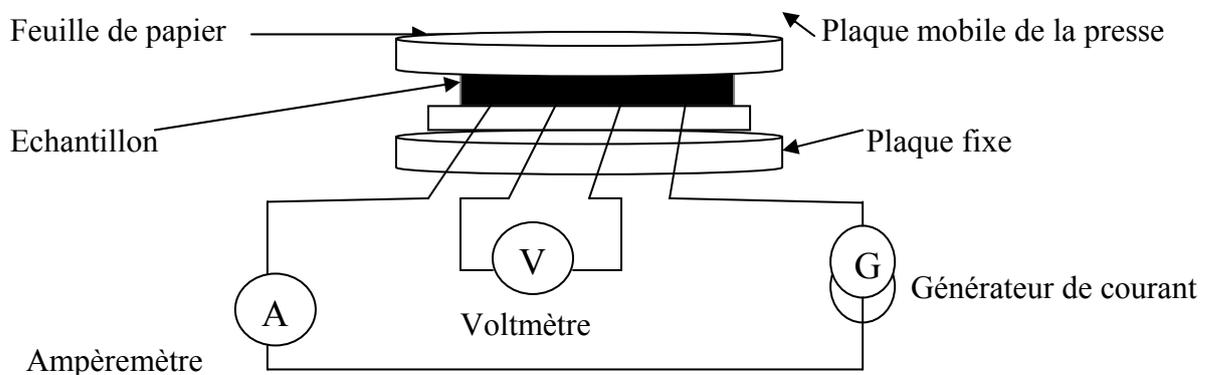


Figure 4.8 : Dispositif expérimental de mesure de la conductivité longitudinale sous compression.

4 8 3 2. Résultats expérimentaux

L'établissement de la courbe $V(I)$ est fait pour différentes tensions d'alimentation du circuit (donc du courant I) pour chaque valeur de pression choisie.

La figure 4.9 donne la représentation graphique de ces résultats.

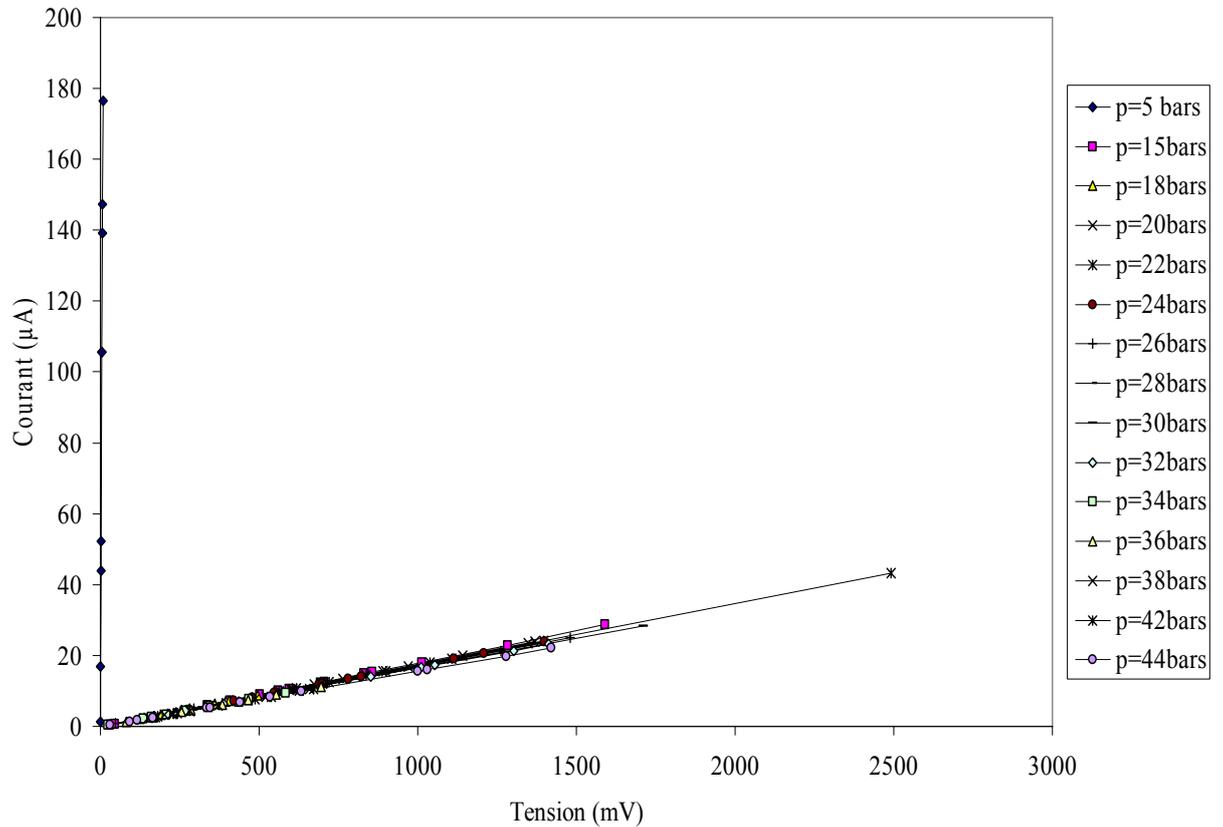


Figure 4.9 : La courbe $I(V)$ pour les mesures de la conductivité longitudinale sous compression.

D'après les courbes obtenues sur la figure 4.9, les valeurs de la résistance et de la conductivité longitudinales de l'échantillon seront déterminées, en utilisant la loi d'Ohm pour un conducteur linéaire – voir tableau 4.2 et la figure 4.10.

Tableau 4.3 : La résistance et la conductivité longitudinales sous compression.

Pression (bars)	5	15	18	20	22	24	26	28
Résistance longitudinale (Ω)	332	18	17,7	17,5	17,3	17,1	17,1	16,8
Conductivité longitudinale ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	0.01	22.2	22.6	22.8	23	23.3	23.6	23.8

Pression (bars)	30	32	34	36	38	42	44
Résistance longitudinale (Ω)	16.6	16,4	16,3	16,1	15,9	15,6	15,6
Conductivité longitudinale ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	24	24.3	24.6	24.4	25	25.6	25.7

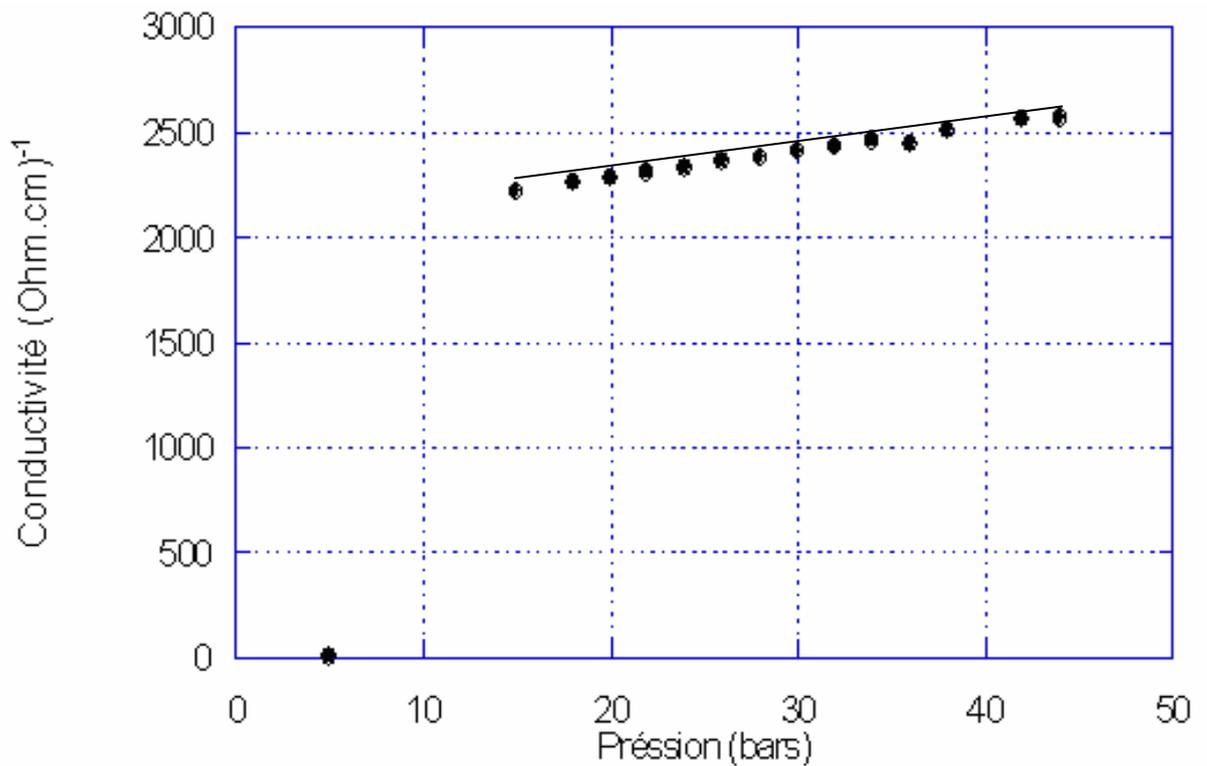


Figure 4.10 : La conductivité longitudinale sous compression.

4 8 4. Interprétation des résultats

Dans la figure 4.7, la conductivité transversale reste constante pour des pressions inférieures à 15 bars. Cette partie de la courbe pourrait correspondre à la zone d'élasticité du matériau où la matrice seulement se déformerait sans effet observable sur les grains de noir de carbone. Ensuite, elle augmente linéairement avec la pression jusqu'à 44 bars. Cette augmentation de la conductivité peut s'expliquer par le fait que l'écrasement de l'échantillon mène vers l'apparition de chemins de percolation plus courts par la mise en contact de plusieurs particules de noir de carbone entre-elles. Au delà de 44 bars, le matériau commence à s'effriter.

Dans la figure 4.10, nous remarquons également que la valeur de pression de 15 bars est un point particulier de la courbe obtenue. L'augmentation importante de la conductivité peut être due en partie à la pénétration par pression des fils de contact dans l'échantillon qui se trouve alors dans la zone d'élasticité. Ceci étant, les distances entre contacts se trouvent réduites et le calcul de la conductivité par conséquent faussé. Cette explication est validée par un simple examen visuel des échantillons utilisés une fois, l'expérience achevée.

De plus, aux erreurs près, la seconde partie de la courbe peut être considérée comme constante, quasiment pas d'effet sur la conductivité longitudinale.

On peut conclure que le phénomène de percolation est seulement observable dans les mesures de conductivité transversale.

CHAPITRE 5

ETUDE DU VIEILLISSEMENT ELECTRIQUE DU PEHD/NC CONDUCTEUR SOUS LUMIERE ULTRAVIOLETTE

5 1. Introduction

Le polyéthylène haute densité est sensible au rayonnement solaire, plus particulièrement dans le domaine ultraviolet (UV). Ce comportement rend difficile l'utilisation de composants à base de polyéthylène à l'atmosphère ambiante. Après une exposition prolongée, le vieillissement se traduit par une variation des propriétés électriques ou mécaniques. Notons que les effets du vieillissement sur les propriétés mécaniques sont moins sensibles dans le cas d'objets à parois épaisses.

Les essais de résistance à la lumière et aux influences climatiques de matériaux durent très longtemps dans les conditions naturelles. Pour réduire la durée de ces essais, nous avons besoin d'un appareil réalisant un vieillissement accéléré des matériaux.

Mais, outre la réduction de la durée des essais, nous attendons d'un appareil de ce type qu'il fournisse des résultats reproductibles qui concordent avec ceux que l'on obtiendrait dans les conditions naturelles.

Le XENOTEST 150 répond à cette exigence et permet de réaliser de tels essais.

Le rayonnement, semblable au rayonnement solaire est émis par une lampe au xénon qui reproduit les caractéristiques du rayonnement naturel, ce qui permet d'obtenir une bonne corrélation des résultats des essais accélérés avec ceux des essais effectués dans les conditions naturelles.

5 2. L'exposition à la lumière UV

Le XENOTEST 150 est équipé de 10 porte échantillons qui se déplacent suivant un cercle autour d'une lampe au Xénon (1500 Watts de puissance absorbée), de manière à exposer au rayonnement, soit une face en permanence, soit alternativement les deux faces de l'échantillon (figure 5.1). Des caches en tôle d'acier inoxydable permettent de réaliser une irradiation partielle des échantillons.

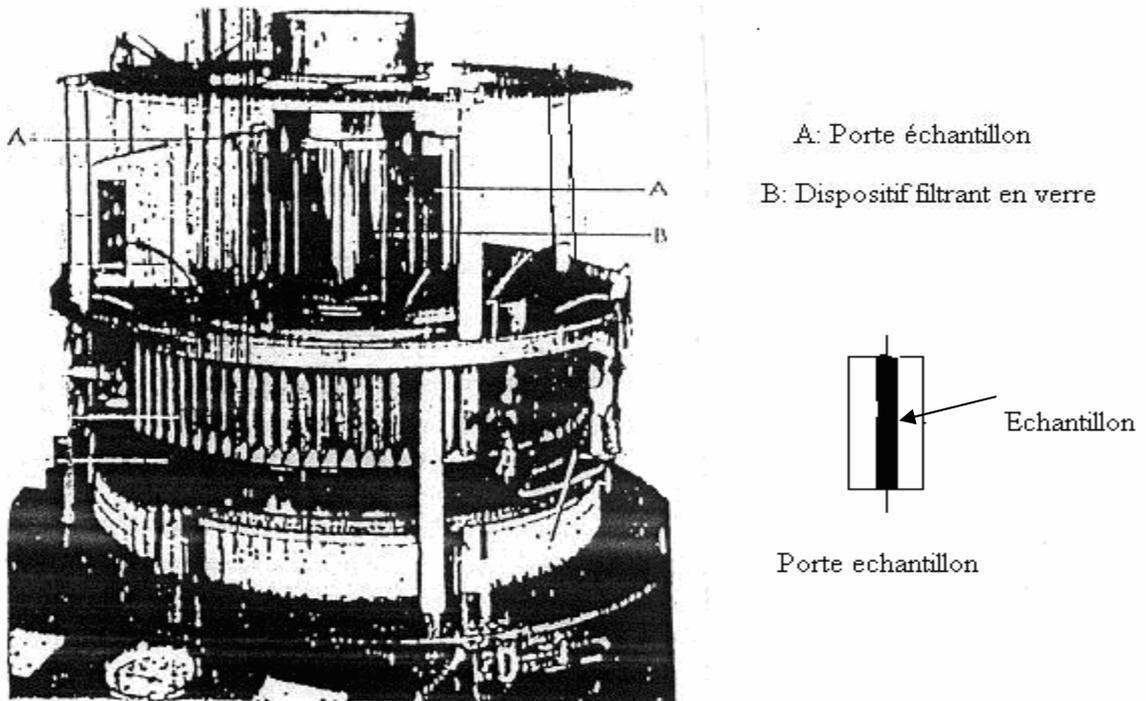


Figure 5.1 : Partie supérieure du XENOTEST.

Pour mesurer l'intensité lumineuse à la surface des échantillons dans le XENOTEST 150 pendant toute la durée d'un essai, il suffit de placer le XENOMETER à la place d'un porte - échantillons. La figure 5.2 montre le principe de fonctionnement du XENOMETER. Ce dernier est étalonné en fonction du rayonnement de l'émetteur au xénon. Sur la fiche d'étalonnage, l'énergie correspondant à la hauteur de la colonne de mercure est indiquée en calories par centimètre carré (cal / cm^2).

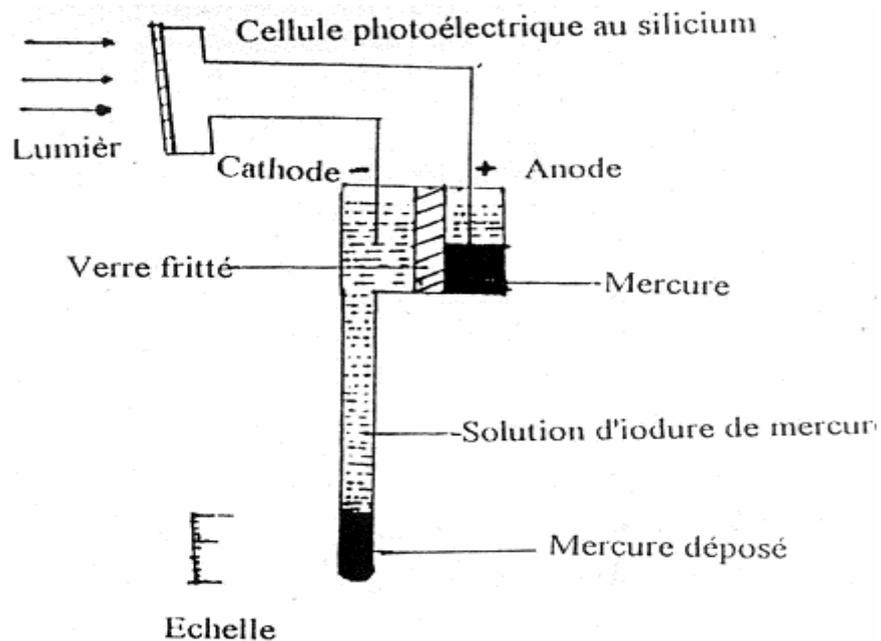


Figure 5.2 : Principe de fonctionnement du XENOMETER.

Des essais en température, humidité et sous pluie (à l'aide d'un système de pulvérisation d'eau et d'arrosage en pluie) peuvent être également effectués par cet appareil.

5 3. Mesures de la conductivité transversale et longitudinale

5 3 1. Appareillage nécessaire

- XENOTEST 150 + XENOMETER.
- Voltmètre permettant de mesurer la tension aux bornes de l'échantillon.
- Ampèremètre permettant de mesurer le courant qui traverse l'échantillon.
- Générateur de courant pour l'alimentation.
- Porte échantillons.
- Echantillons : ils se présentent sans couche métallique protectrice (Ni) sous forme de parallélépipèdes dont les dimensions sont : $12 \cdot 5 \cdot 1 \text{ mm}^3$.

5 3 2. Mesure de la conductivité transversale

Pour nos expériences, l'irradiation de l'échantillon est réalisée sur les deux faces. Pour mesurer sa conductivité transversale, l'échantillon, une fois irradié pendant une certaine durée, est placé entre deux plaquettes de céramique serrées légèrement entre elles par deux vis et des ressorts. Les fils de connexion sont respectivement placés l'un au dessous et l'autre au dessus de l'échantillon (Figure 5.3). Les ressorts permettent, tout en gardant un bon contact électrique, de limiter la pression exercée sur l'échantillon afin de ne pas le déformer ou le tailler, ce qui fausserait les mesures (voir figure 5.3).

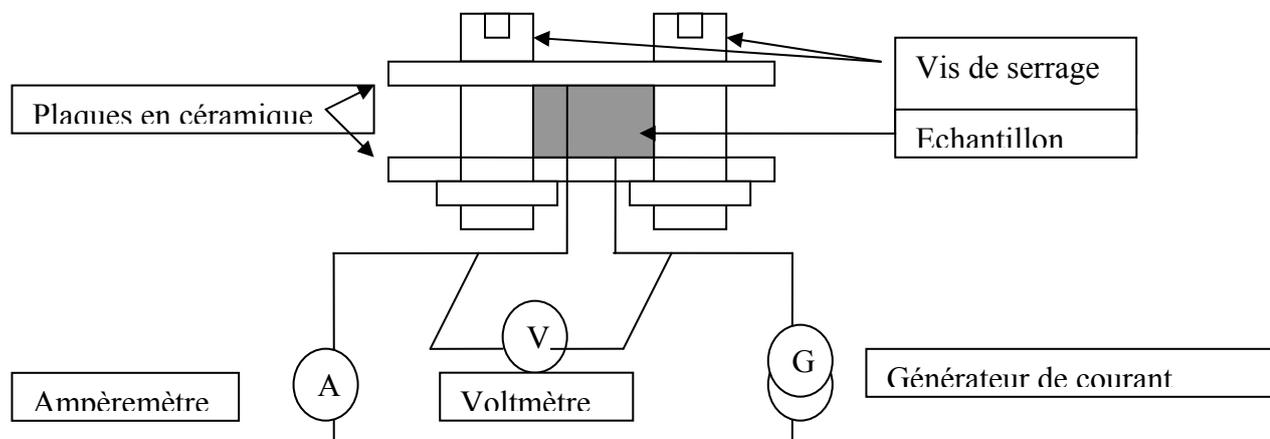


Figure 5.3 : Dispositif expérimental pour les mesures de la conductivité transversale des échantillons une fois exposés à la lumière UV.

5 3 3. Mesure de la conductivité longitudinale

Les mesures de conductivité longitudinale se font par la méthode des quatre contacts décrite précédemment (§ 4.6.2) sur des échantillons irradiés après différents temps d'exposition. La distance entre les fils de connexion est égale à 3 mm.

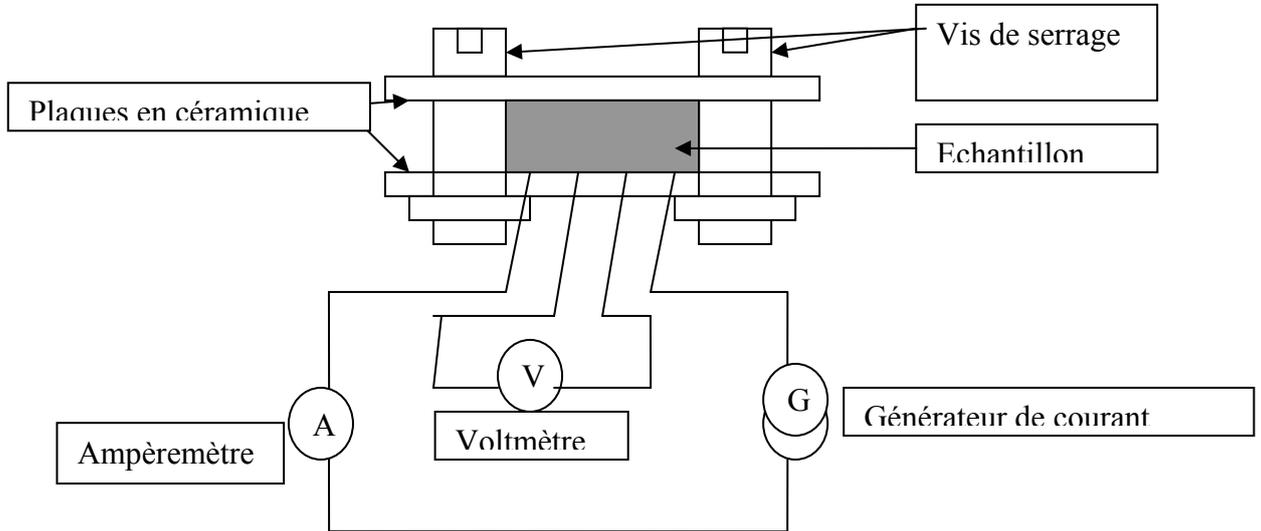


Figure 5.4 : Dispositif expérimental pour les mesures de la conductivité longitudinale des échantillons une fois exposés à la lumière UV.

5 4. Résultats expérimentaux

5 4 1. Conductivité transversale

Les courbes $V(I)$ obtenues lors des mesures de la conductivité transversale des échantillons après différents temps d'exposition à la lumière UV sont représentées sur la figure 5.5. L'allure des courbes montre le caractère ohmique des contacts, ce qui nous permet d'utiliser la relation d'Ohm pour le calcul de la conductivité.

La résistance transversale s'exprime alors selon la loi d'Ohm :

$$R_t = V / I. \quad 5.1$$

et la conductivité transversale est :

$$\sigma_t = 1 / R_t (e / S). \quad 5.2$$

où e et S sont les dimensions de l'échantillon.

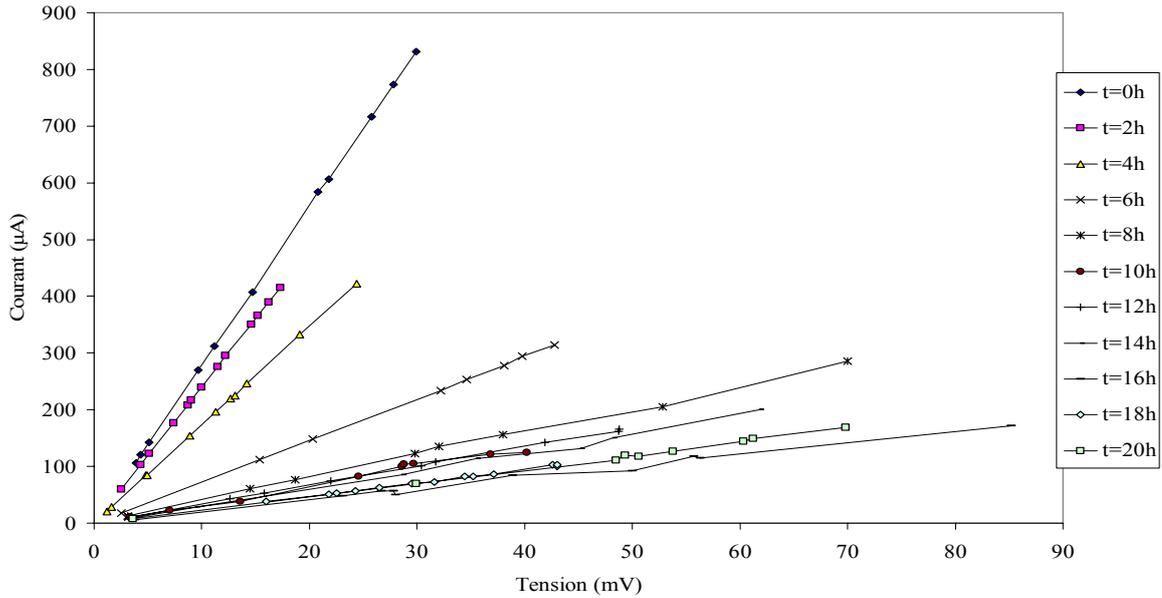


Figure 5.5 : Courbe I (V) lors des mesures de la conductivité transversale.

On remarque dans cette expression que les erreurs de mesure seront essentiellement liées aux caractéristiques géométriques des échantillons.

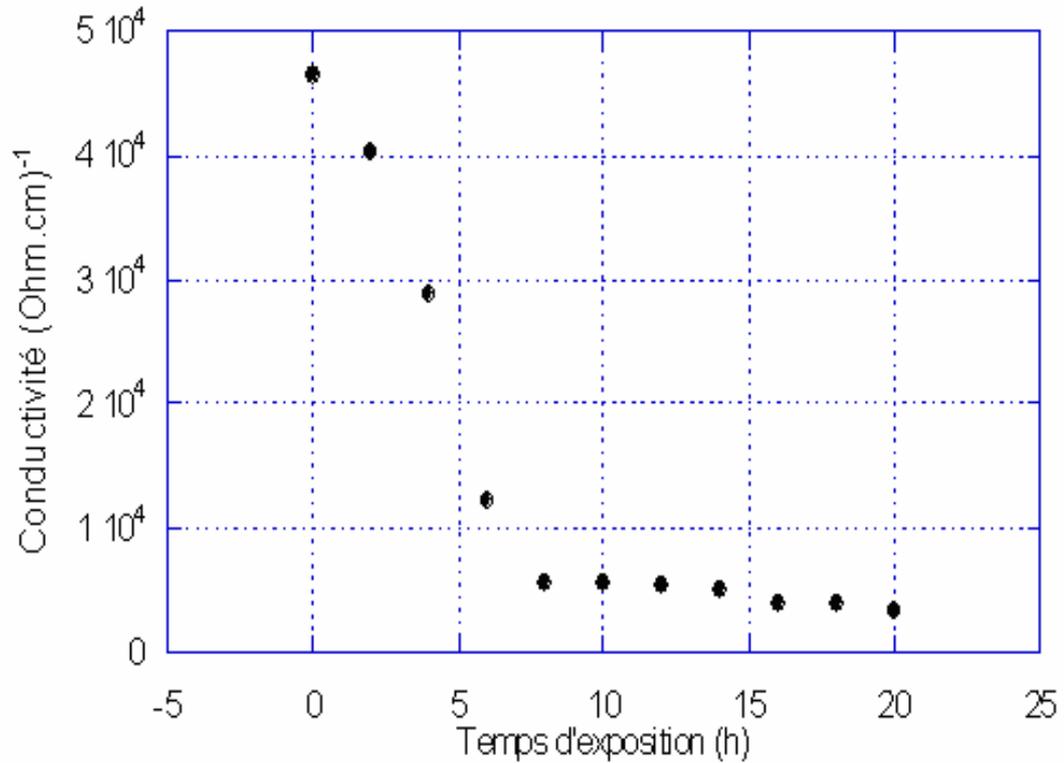
Les calculs de conductivité transversale sont regroupés dans le tableau 5.1 suivant.

Tableau 5.1 : Valeurs de la résistance et de la conductivité transversale des échantillons irradiés sous lumière UV.

Temps d'exposition (heures)	0	2	4	6	8	10
Résistance transversale (Ω)	35,9	41,6	57,7	136,0	247,6	293,8
Conductivité transversale $10^{-4}(\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	463,8	401,8	288,7	122,5	56,3	56

Temps d'exposition (heures)	12	14	16	18	20
Résistance transversale (Ω)	295,8	309,5	410,9	418,9	486,4
Conductivité transversale $10^{-4}(\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$	53,6	50,5	40	39,6	34

La figure 5.6 représente les variations de la conductivité transversale en fonction du temps d'exposition à la lumière ultraviolette.



Temps d'exposition à la lumière UV (en heures)

Figure 5.6 : Comportement de la conductivité transversale avec le temps d'exposition à la lumière UV.

5.4.2. Conductivité longitudinale

Les courbes $V(I)$ obtenues lors des mesures de la conductivité longitudinale des échantillons après différents temps d'exposition à la lumière UV sont représentées par la figure 5.7.

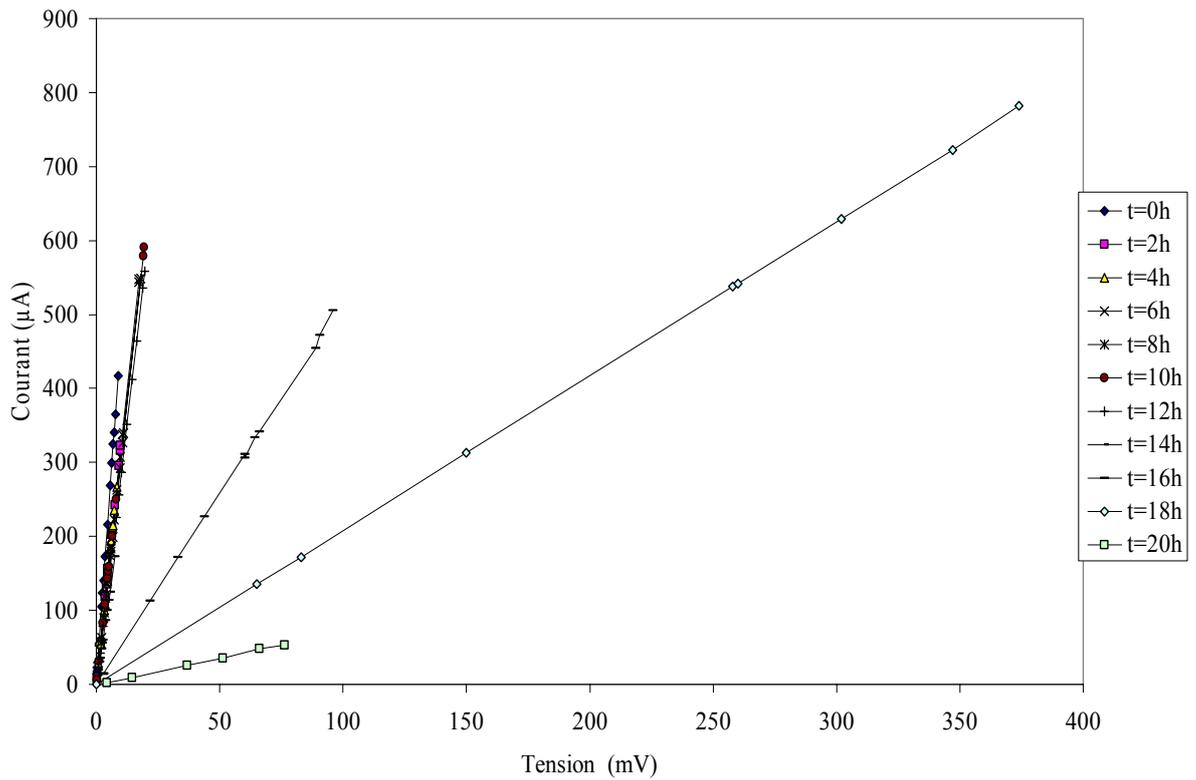


Figure 5.7 : Courbe I (V) lors les mesures de la conductivité longitudinale.

Tableau 5.2 : Valeurs de la résistance et la conductivité longitudinale des échantillons irradiés sous lumière UV.

Temps d'exposition (heures)	0	2	4	6	8	10
Résistance transversale $10(\Omega)$	2,13	3,03	3,12	3,14	3,26	3,28
Conductivité longitudinale $10^{-4}(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	28,2	19,8	19,1	19,1	18,4	18,3

Temps d'exposition (heures)	12	14	16	18	20
Résistance transversale $10(\Omega)$	3,52	4,36	19,23	50,94	138,51
Conductivité longitudinale $10^{-4}(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	17	13,7	3,1	1,1	0,4

L'allure des courbes montre le caractère ohmique des contacts, ce qui nous permet d'utiliser la relation d'Ohm pour le calcul de la résistance et de la conductivité :

$$R_l = V / I \quad 5.3$$

$$\sigma_l = 1/R_l \cdot (l / e \cdot a) \quad 5.4$$

Où e et a sont respectivement l'épaisseur et la largeur de l'échantillon.

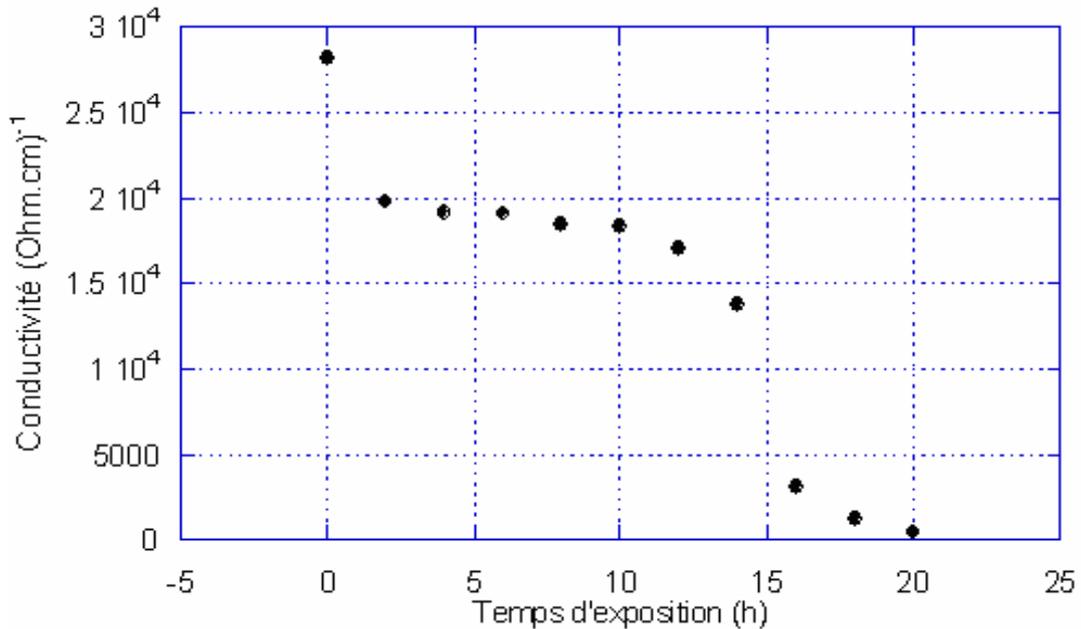


Figure 5.8 : Comportement de la conductivité longitudinale avec le temps d'exposition à la lumière UV.

5.4.3. Calcul d'erreurs sur la conductivité

- L'ampèremètre et le voltmètre utilisés sont de classe 2,5.

Les erreurs des appareils sur les valeurs indiquées se calculent comme suit :

$$\Delta I = \text{classe} \times \text{calibre} / 100 + \Delta I_{\text{lecture}} = 2,5 \times 200 / 100 + 0,1 = 5,1 \quad \text{et}$$

$$\Delta V = \text{classe} \times \text{calibre} / 100 + \Delta V_{\text{lecture}} = 2,5 \times 200 / 100 + 0,1 = 5,1$$

- Les dimensions de l'échantillon (longueur : b ; largeur : a et épaisseur : e – voir figure 4-17) et la distance entre les fils de mesures l sont estimées à 0.1 mm près.

Sachant que la conductivité transversale s'exprime par :

$$\sigma_t = I / V (e / a \cdot b) \quad 5.5$$

Alors l'erreur relative sur σ_t s'écrit :

$$\Delta \sigma_t / \sigma_t = \Delta I / I + \Delta V / V + \Delta e / e + \Delta a / a + \Delta b / b. \quad 5.6$$

Tous calculs faits, on trouve que la conductivité transversale est mesurée avec une précision de 15%.

La conductivité transversale s'exprime par :

$$\sigma_l = I / V (1 / e . a). \quad 5.7$$

Alors l'erreur relative sur σ_l s'écrit :

$$\Delta \sigma_l / \sigma_l = \Delta I / I + \Delta V / V + \Delta e / e + \Delta a / a + \Delta l / l. \quad 5.8$$

Avec a, b et e les dimensions d'échantillon.

Tous calculs faits, on trouve que la conductivité longitudinale est mesurée avec une précision de 10%.

5 4 3. Mesure de la constante diélectrique du PEHD/NC conducteur

5 4 3 1. But

Le comportement de la constante diélectrique de l'échantillon sous lumière UV, peut apporter des informations complémentaires sur l'effet de l'irradiation ultraviolette.

5 4 3 2. Principe de mesure

Le capacimètre modèle PAR 410 C-V plotter (EG&G) travaille à une fréquence de 1MHz et délivre une rampe de tension dont la vitesse et la gamme sont contrôlables.

La carte IEEE-4108 CV Interface permet la transmission des informations au micro-ordinateur (Apple II-2) et à l'enregistreur XY (HP7015B).

- Les contacts utilisés dans la caractérisation C-V sont à pointe tungstène-tungstène :
- Le micromanipulateur utilisé dans notre cas se compose d'un support métallique menu d'une pointe très fine en tungstène réglable en X,Y et Z.
- Les sondes à mercure sont des instruments de précision à utilisation rapide, pratique pour des mesures non destructives d'échantillons de semi-conducteurs et ce par la pénétration de l'échantillon par le mercure qui forme un bon contact des surfaces nettement définies (figure 5.9).

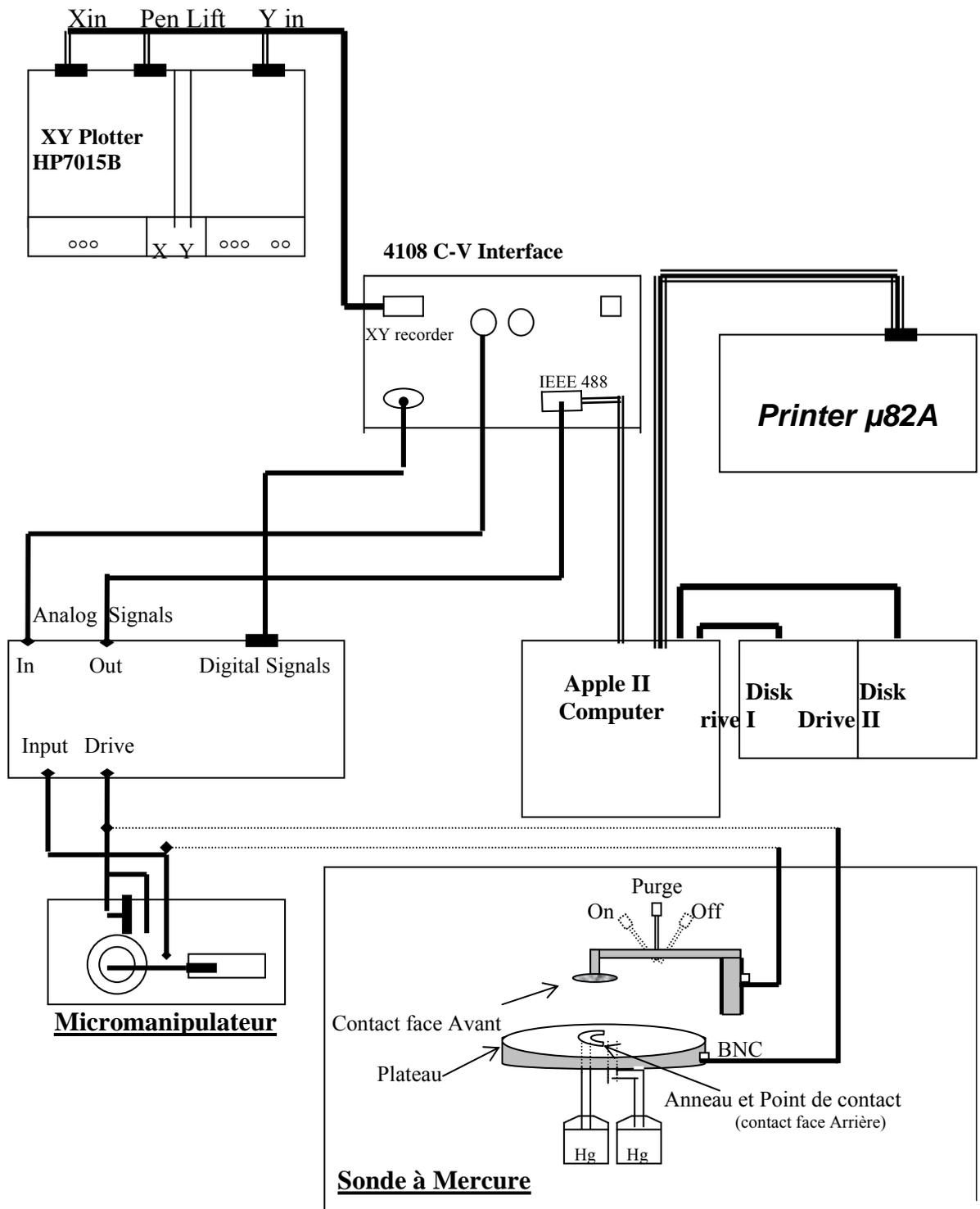


Figure 5.9: Schéma synoptique illustrant la mesure de la capacité de PEHD/NC en fonction de la tension.

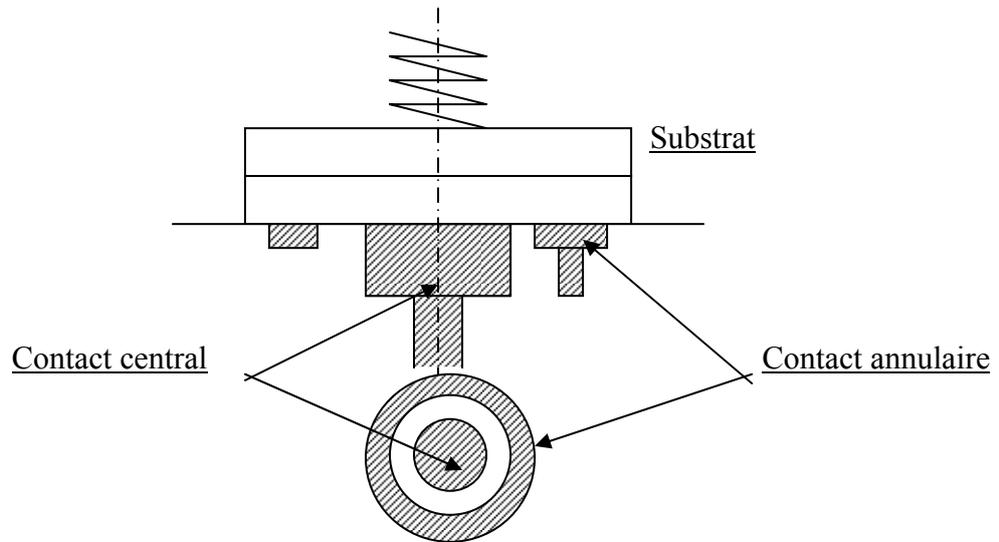


Figure 5.10: Schéma de la sonde à mercure

L'échantillon est plaqué contre un bloc de plexiglass dans lequel ont été aménagés des canaux par lesquels du mercure est amené au contact de l'échantillon. Le contact central est polarisé en inverse, le contact périphérique en direct.

La figure 5.11 montre l'allure de la caractéristique $C(V)$ d'un échantillon de PEHD/NC conducteur avant l'exposition à la lumière UV.

On constate, que la capacité C est constante quant la tension V de polarisation varie.

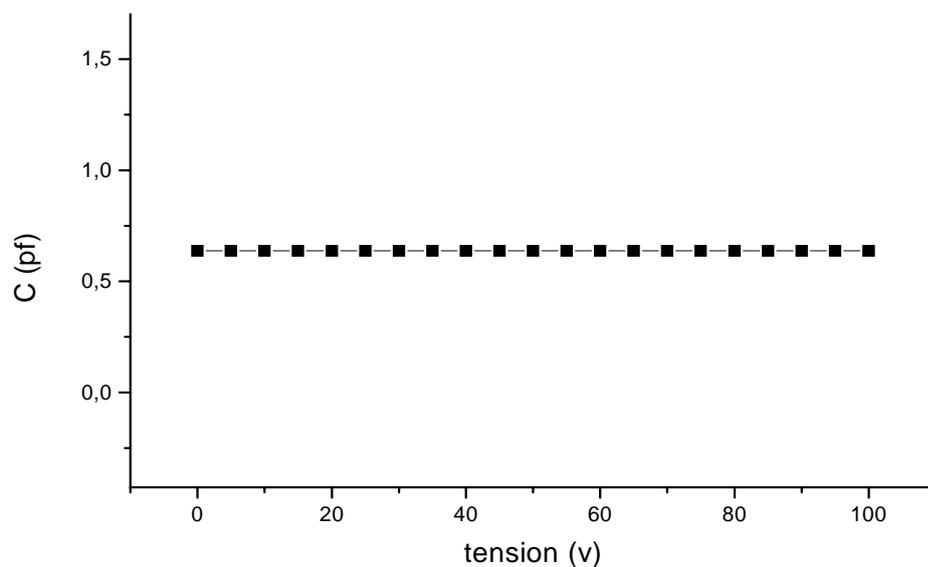


Figure 5.11 : Allure de la courbe $C(V)$ obtenue d'un échantillon de PEHD/NC Conducteur avant l'exposition à la lumière UV.

La constante diélectrique \mathcal{E} de la surface est un paramètre qui peut être déterminé par la mesure de la capacité de l'échantillon.

La courbe obtenue montre que la capacité C est indépendante de la tension appliquée V ce qui permet d'utiliser la relation :

$$C = \mathcal{E} \epsilon_0 S/d \quad 5.9$$

$\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$, est la permittivité du vide.

\mathcal{E} , est la constante diélectrique du PEHD/NC conducteur.

$S = 100 \text{ mm}^2$, est la surface de l'échantillon.

$D = 1 \text{ mm}$, est l'épaisseur de l'échantillon.

A partir de la valeur obtenue pour C

$$C = 0.638 \text{ pF}$$

et de la relation 5.9, on tire :

$$\mathcal{E} = 0,72 \cdot 10^{-3}$$

Après un temps d'exposition de 20 heures à la lumière UV, la constante diélectrique diminue et prend la valeur $0,013 \cdot 10^{-3}$. Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation des chaînes réticulées dans le matériau entraînant alors la diminution de la permittivité.

5 4 4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

5 4 4 1. But

La diminution de la constante diélectrique peut être également liée à la variation, après exposition à la lumière UV, de la morphologie de la surface de l'échantillon. L'étude de cette morphologie est faite par microscopie électronique à balayage.

5 4 4 2. Principe

La microscopie électronique à balayage à haute résolution, est une technique qui permet, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

Dans notre travail, nous avons utilisé deux microscopes électroniques à balayage de marque Jeol JSM-6360LV installé au CDTA et Philips XL30 ESEM au COMENA.

Les microscopes électroniques à balayage (MEB) utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal (à un écran cathodique) dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. Les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements. Un autre avantage majeur des MEB est la possibilité de réaliser l'analyse des échantillons et une image de la répartition de leurs éléments chimiques constituants.

5 4 4 2. La morphologie de la surface du PEHD/NC conducteur

Afin d'étudier la morphologie de la surface du PEHD/NC avant et après exposition (20 heures) de l'échantillon à un rayonnement UV l'observation au MEB présente deux morphologies différentes.

En vue plane, figure 5.12, on observe des pores à la surface du substrat avant son exposition à la lumière UV. Après une exposition de 20h, on observe la disparition des pores, seule une surface noire de structure homogène est observée.

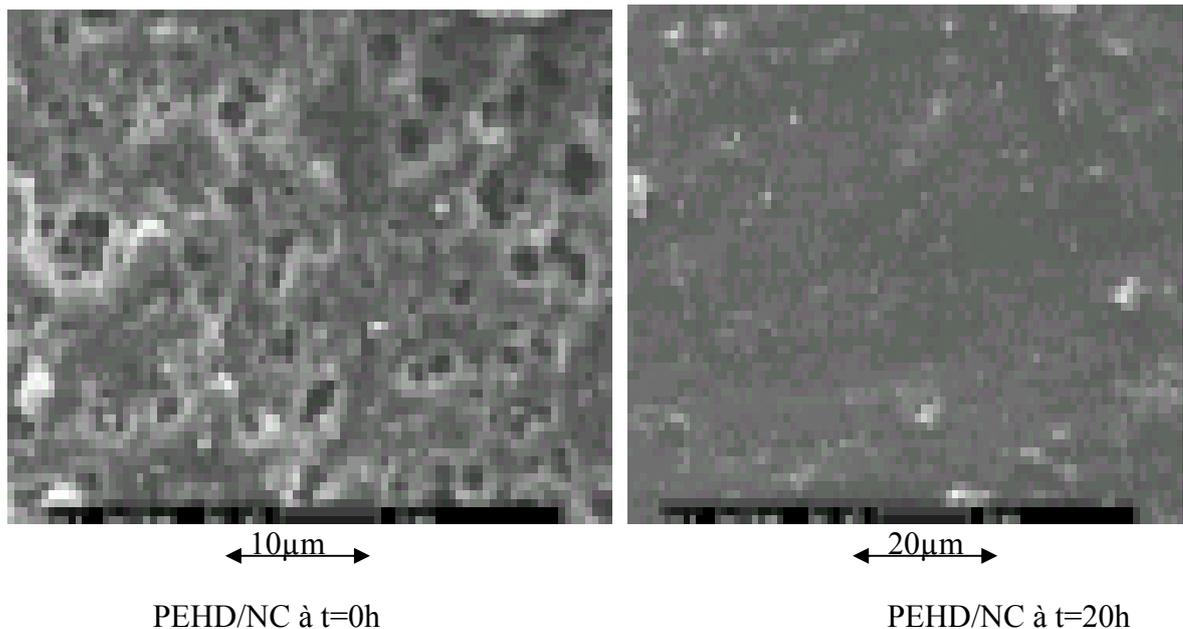


Figure 5.12: Observations au MEB en vue plane de deux échantillons PEHD/NC avant et après l'exposition à la lumière UV.

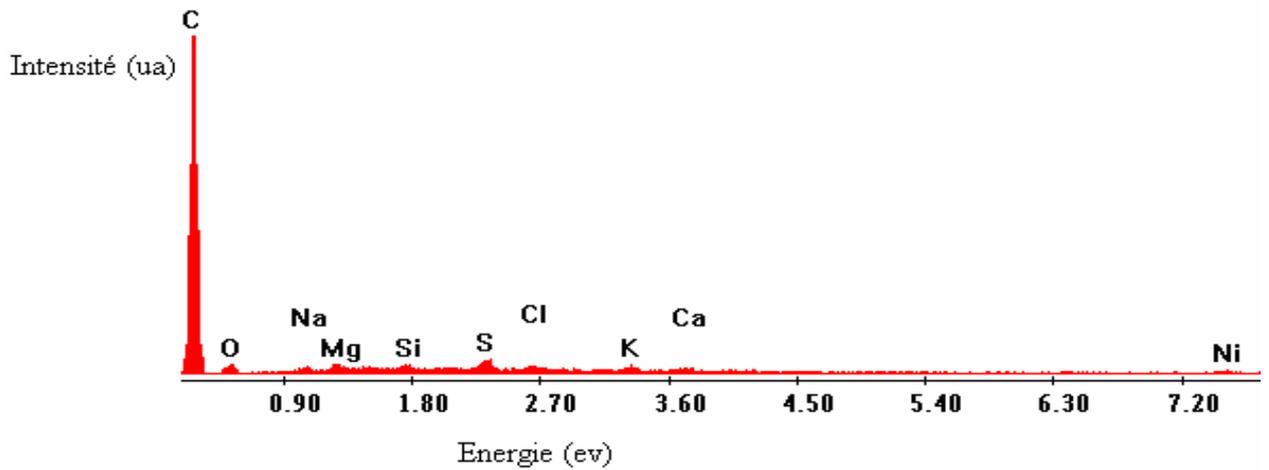
5 4 5. Microanalyse

La plupart des MEB sont équipés de détecteurs de rayons X qui permettent de faire de l'analyse qualitative et quantitative ponctuelle des échantillons ainsi que des images de répartition des éléments chimiques présents. Pour recueillir les rayons X émis par le faisceau lors de son impact sur l'échantillon, on utilise deux sortes de détecteurs : soit le détecteur à monocristaux qui est utilisé en sélection de longueurs d'onde (Wave Length Dispersion Spectrometry (WDS)), soit le détecteur à diode Si-Li à dispersion en énergie (Energy Dispersion Spectrometry (EDS)).

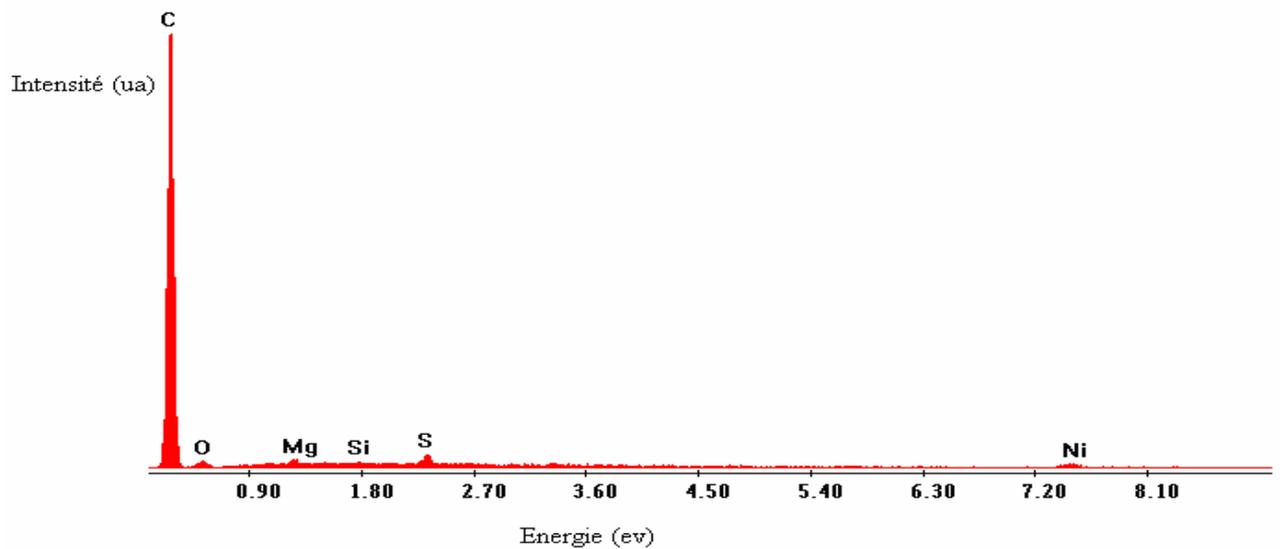
Les spectromètres à dispersion en énergie utilisent une diode Si-Li qui permet de faire l'acquisition instantanée et immédiate de l'ensemble du spectre sur un analyseur multicanal d'où un gain de temps pour la reconnaissance qualitative des éléments présents.

La précision peut être améliorée par des temps d'acquisition longs qui permettent d'optimiser les résultats en fonction de la précision désirée.

L'analyse de la surface des échantillons a été effectuée à l'aide du MEB. Les spectres EDS relevés sont représentés sur la figure 5.13. Nous remarquons la présence d'un pic intense sur les deux spectres qui caractérise l'élément C. Des pics de très faible intensité sont observés sur les deux surfaces, ils correspondent des contaminations de l'échantillon par des éléments chimiques qui étaient présents pendant les essais après l'enlèvement de la métallisation du PEHD/NC.



(a)



(b)

Figure 5.13 : Spectres EDS du PEHD/NC

(a) à $t=0$

(b) après un temps d'exposition de 20heures.

5 4 6. Spectrophotomètre

Les mesures de réflexion optique ont été effectuées sur des échantillons de dimensions 10.5.1 mm à l'aide d'un spectrophotomètre CARY 500 <<VARIAN>> UV-Visible Proche-infrarouge muni d'une sphère intégratrice. Il permet d'avoir des mesures d'absorption, de réflexion totale et séculaire, et de transmission. Il s'agit d'un spectrophotomètre à double

faisceau avec détermination directe du rapport "signal échantillon / signal référence", sur une gamme de 175 à 3300 nm. Il est équipé de deux détecteurs avec recouvrement des plages de mesure et lissage entre les zones de recouvrement et deux sources lumineuses. Les détecteurs sont de type PbS (Sulfure de Plomb) refroidis et un photomultiplicateur PMT R298, permettant les mesures dans les domaines infrarouge et ultraviolet-visible. Les sources lumineuses sont des lampes à arc de deutérium (pour UV) et à halogène de tungstène (pour le visible et le proche infrarouge).

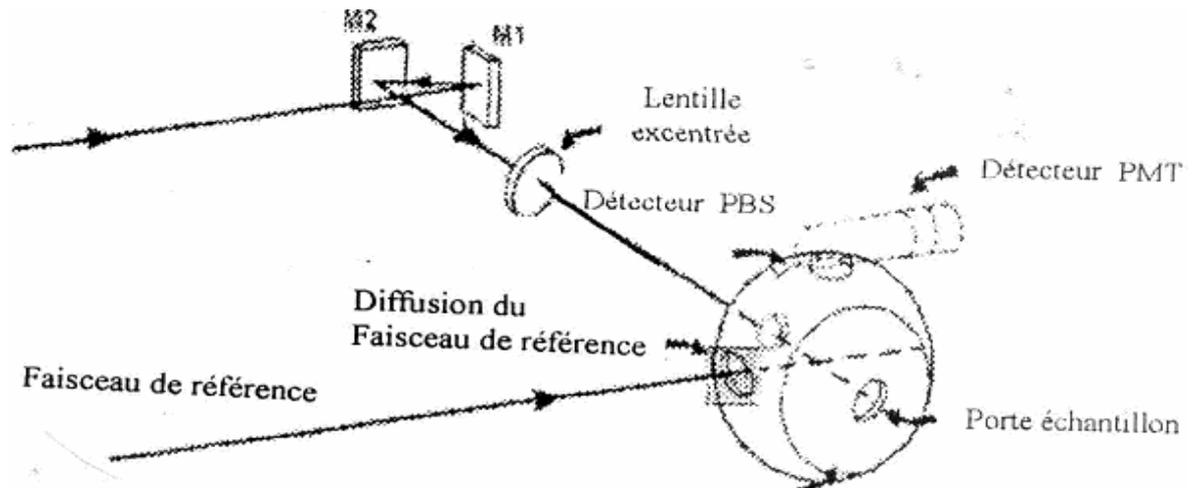


Figure 5.14: Schéma optique du spectrophotomètre.

Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de PEHD/NC conducteur avant et après leur exposition à la lumière UV. Quatre échantillons ont été étudiés après différents temps d'exposition.

Les spectres de réflexion totale de ces quatre échantillons sont reportés sur la figure 5.15.

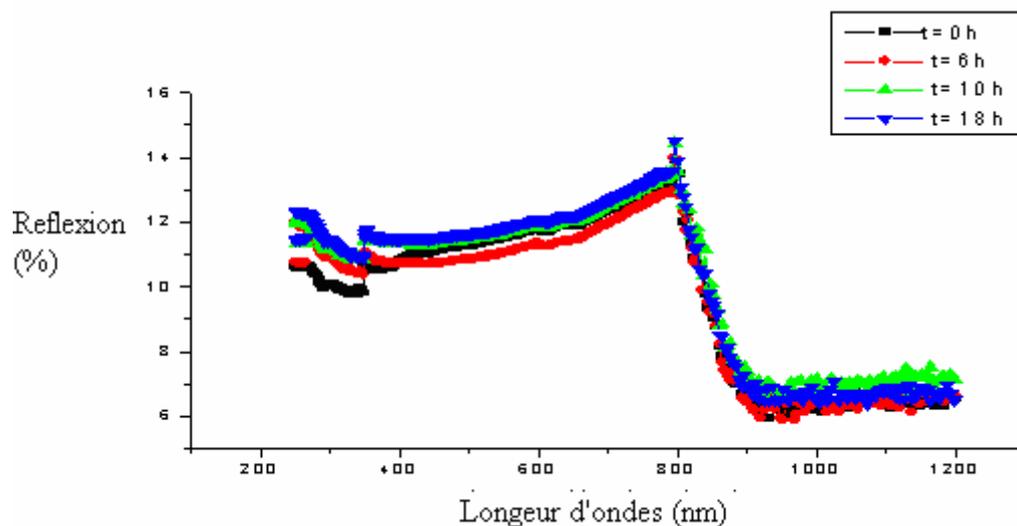


Figure 5.15 : Spectre de réflexion totale d'un échantillon PEHD/NC après différents temps d'exposition.

A partir de la figure 5.15, on constate les points suivants :

- La réflexion du PEHD/NC est entre 10 et 13%, dans la gamme de 200 à 800 nm et entre 6 et 7,6% dans la gamme 800 à 1200nm.
- Le PEHD/NC conducteur est bon absorbant dans le domaine infra-rouge, par contre dans le domaine du visible la réflectivité de ce dernier est importante.
- La réflexion du PEHD/NC augmente avec le temps d'exposition à la lumière UV à cause de la diminution des pores dans le domaine infra-rouge (§5.5.4.2). Dans le domaine du visible, l'absorbance est presque la même pour tous les temps d'exposition.

5 5. Interprétation des résultats expérimentaux

Tout d'abord, nous remarquons via les courbes obtenues sur les figures 5.6 et 5.8 que la conductivité électrique disparaît quasiment après une exposition de 20 heures à la lumière ultraviolette. Ce phénomène est irréversible (résultats confirmés à la fin du chapitre 5).

Ensuite, la première courbe montre que la dégradation se fait selon deux paliers, un premier palier où l'on observe une diminution importante de la conductivité transversale suivie d'un autre où la conductivité transversale se stabilise. Pour la deuxième courbe, le même phénomène est observé mais cette fois-ci selon quatre paliers.

Ce comportement pourrait s'expliquer par le fait que l'irradiation UV donne naissance à un phénomène de réticulation qui devient de plus en plus important avec le temps d'exposition. Cette réticulation détruit les chemins conducteurs, diminue la densité des pores et la constante diélectrique, augmente la réflexion et modifie le taux de cristallinité des échantillons. Ces effets agissent sur des paramètres intervenant dans la conductivité du matériau.

5 6. Vieillessement des échantillons irradiés après une année

Les échantillons irradiés ayant fait l'objet des expériences précédentes ont été conservés dans des conditions normales de pression et de température pendant une année. Des mesures ponctuelles au cours de cette période de leurs conductivités transversale et longitudinale n'ont montré aucune évolution. Ce qui nous permet de conclure que l'échantillon était complètement réticulé par irradiation. Les valeurs de la conductivité

transversale $\sigma_t = 34 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et de la conductivité longitudinale $\sigma_l = 0,4 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ sont restées constantes.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié le vieillissement du polyéthylène haute densité chargé au noir de carbone. Pour ce faire, nous avons suivi le comportement électrique par la mesure de la conductivité électrique continue d'échantillons soumis à des pressions mécaniques et à une irradiation par lumière ultraviolette.

Le PEHD/NC conducteur à une densité qui permet de qualifier aux erreurs près le polyéthylène haute densité. Le teneur en noir de carbone aux erreurs de mesure près se situe bien dans la zone du seuil de percolation.

La caractéristique courant-tension obtenue à partir d'un échantillon de polyéthylène chargé de noir de carbone non traité a montré, un comportement Ohmique de 0 à 1,42V suivi de l'apparition de l'effet CTP de à partir de 1,42 V.

La première partie a été réalisée dans le but d'étudier les possibilités d'utilisation de ce matériau comme capteur de pression. Les résultats expérimentaux montrent que, pour des pressions inférieures à 15 bars, la conductivité transversale reste constante mais la conductivité longitudinale augmente de manière importante. Cette étape pourrait correspondre à la zone d'élasticité du matériau où la matrice seulement se déformerait sans effet observable sur les grains de noir de carbone. Ensuite, à partir de cette pression de 15 bars la conductivité transversale augmente linéairement avec la pression jusqu'à 44 bars alors que la conductivité longitudinale reste inchangée. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'écrasement de l'échantillon mène vers l'apparition de chemins de percolation plus courts par la mise en contact de plusieurs particules de noir de carbone entre-elles. Cette réduction des longueurs des chemins de percolation peut être accompagnée d'une diminution des distances entre contacts faussant plus ou moins le calcul de la conductivité. Cette explication est validée par l'observation des empreintes laissées par les fils sur les échantillons utilisés lors des expériences. Au delà de 44 bars, le matériau commence à s'effriter.

Dans la seconde partie consacrée à l'évolution de la conductivité électrique d'échantillons exposés à une irradiation par lumière ultraviolette, les résultats obtenus

montrent que les conductivités transversale et longitudinale disparaissent quasiment après une durée d'exposition de 20 heures. Ce comportement pourrait s'expliquer par le fait que l'irradiation UV donne naissance à un phénomène de réticulation qui devient de plus en plus important pendant les premières heures d'exposition. Cette réticulation détruit les chemins conducteurs, diminue la densité de pores et la constante diélectrique, augmente la réflexion et modifie le taux de cristallinité des échantillons. Ces effets agissent sur des paramètres intervenant dans la conductivité du matériau.

Les mesures de conductivité des échantillons irradiés conservés pendant une année dans des conditions normales de température et de pression n'ont pas montré d'évolution, ce qui consolide l'explication donnée.

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

E	Champ électrique
I	Courante
R	Résistance
T	Température
V	Tension
a	Longueur
b	Largeur
e	Epaisseur
f	Concentration de charge
m	Masse
P	Pression
t	Temps
σ	Conductivités
ρ	Résistivité

REFERENCES

1. Saglam. M, Turut. A, Biber. M. et Çakar. M., "The effects of the Time – Dependent on characteristic parameters of Polyaniline/P-tipe Si/Al Diode", Faculté de Sciences & Arts, Département de Physique, Université Atatürk, (2003).
2. Reynoard. M., "Les matériaux organiques conducteurs », ECULLY E.C.L. – Ingénierie et Fonctionnalisation des Surfaces CNRS UMR 5621, (2000).
3. Munstedt. H., Polymer 29 (2000) 296.
4. Takeoka. S, Hara. T, Yamamoto. K, Tsuchida. E, Chem. Letters 4 (1996) 253.
5. Samuelson. L.A, M.A. Druy, Macromolecules 19 (1986) 824
6. Thieblemont. J.C., M.F. Planche, C. Petrescu, J.M. Bouvier, G. Bidan, Synth. Met. 59 (1993) 81.
7. Sixou. B, Mermilliod. N., Travers. J.P., Phys. Rev. B53 (1996) 4521.
8. Dao. L, « polymères conducteurs et électroactifs », INRS-Energie et matériaux 1650 boul. Canada, (2002).
9. Genoud. F. « Effet de l'oxygène de l'air sur un polymère conducteur », Initiation à la RPE, Rev. B25, N° 123, (2001).
10. Pepin. B., « Gels de polymères conducteurs électroniques », SI3M, N° 475, (2001)
11. Mitchell. G.R., « Applications: chimie et technologies », L, Génies, France, (2002).
12. Dubois. J.C., Michell. P., « polymères conducteurs », Groupe chimie et céramiques, Laboratoire centrale de recherches (LCR) thomson-CSF, (1993).
13. Bouchet. J, Carrot. C. et Guiliet. J., « Conductive composites of UHMWPE and ceramics based on the segregated network concept », Vol. 40, France, (2000), 92- 93.
14. Blaga. A., « les thermoplastiques », Rev. 145. N° 23, Canada, (1975).
15. Oberdisse. J., « Etudes de films de nanocomposites par DNPA : La silice dans tous ses états...dégradation », INSTN SACLAY, France, (2001).
16. Blaga. A., « les matières plastiques », Vol. 24, Canada, (1975), 20- 20.
17. L.Monnerie. Pr., « Renforcement des élastomères : application aux

silicones », ESPCI/RHODIA SI LICONES-P. Branlard, (2000).

18. Cartault. M., Mongruel. A., Leblane. J. L., « Modélisation du comportement viscoélastique non linéaire d'élastomères chargés », LR et de mise en œuvre des polymères, UP et Marie Curie, (2001).
19. Kinochita. K, « carbon. :Electrochemical and physicochemical properties», Ed. Wileyasons, New-York (1987).
20. Martens. F. H.C., H.B.Brom, J.A.Reedijk, S.M.C.Van. Bohemen, I.Couronne, J. Fournier, « Dielectric study of polypyrrole/epoxy composites », UL, France, (1999).
21. Travers. J-P, « Résumé des activités », Service des Interfaces et des Matériaux Moléculaires et Macromoléculaires, France, (2001).
22. Toureille. A, Reboul. J. P., « Eectrical properties of composite polymers », Laboratoire d'électrotechnique de Montpellier, Université de Montpellier, France, (2002).
23. Ramier. J., Gauthier. C , Chazeau. L. , L. Stelandre, « Mécanisme de renforcement des élastomères chargés avec de la silice : Influence du traitement de surface », I.N.S.A Lyon, (2002).
24. Tcharkhtchi. A., « Ageing of polymers and composites » E.N.S d'Arts et Métiers, France, (2003).
25. Donnet. J, BAnsal R, Wag. M, «Carbon black », Vol. 14, (1993), 60- 61.
26. Lavoie. M. et Soucy. G., « synthèse de noir de carbone à partir du propane utilisant un plasma inductif», Vol. 103, Canada, (2002), 204- 204.
27. Norm ISO 11014-1/ANSI Z 400.1-(1998), 93/112/CE.
28. Norme ASTM D 1765, Annuel Book of ASTM standards, 9, (1990).
29. Darmstadt. H., C.Roy et Kaliguine. S., «Characteristics of carbon blacks from vacuum pyrolysis of used tires in comparison with commercial rubber grade carbon blacks », UL, Département de génie chimique, USA, (1997).
30. Dubois. J-C, « propriétés dielectriques des plastiques », LCR, Thomson CSF, (1993).
31. Coran. A, Donnet. J, Rubber chem.technol; Vol. 65, (1992), 973-1015
32. Yannik. K. Travers. J.P, « conducting polymers application in high voltage domain», LP des matériaux synthétiques, France, (2000).
33. Feller. J.F., « Mesure des proprietés électriques d'uncomposite polymère conducteur PBT/EEA-NC », LP & procédés, UB-S Lorient, (2001).

34. Fournier. J., Boiteux. G., Seytre. G. et Marichy. G., « Study of the PTC effect in conducting epoxy polymer composites », SF, France, (2001).
35. Avnird. D., «The fractal Approach to heterogeneous chemistry», Ed. Wiley & Son, London, (1989).
36. Golub. M. Graja. A., Brau. A. Farges. J.P., « Electrical transport properties of highly conducting charge-transfer organic composites formed by BEDT-TTF and gold iodide», LPMC, Université de Nice-Sophia Antipolis, (2001).
37. Broadbent. S, Hammersly. J.M.,Proc. Camp. Philos, « La théorie de la percolation»Soc, 53, (1957), 629-645.
38. Kirkpatrick. S , « La percolation dans les polymères », Rev. Mod. Phys. 45(4), (1973). 574- 588,
39. Sahimi. M., "Application of percolation theory", Rev. A254, N° 60, (1994).
40. Bheany. M.,phys. Rev. A41, N°241, (1997), 296-300
41. Carmo. F., Delhas. A.P., Barreau. F.,Rev. Chim. Min, Vol. 18, (1981), 498-508.
42. Scher. H., Zallem. R.,J. Chem. Phys;53, (1970), 3759-3763.
43. Joo. J., Long. S.M., Pouget. J.P., E.J. Oh, A.G. MacDiarmid, and A.J. Epstein, «Charge Transport of the Mesoscopic Metallic State in Partially Crystalline Polyanilines», Physical Review B 57 (1998), 9567-9580.
44. Elsenbaumer. R.L. et Shacklette. L. W., « phenylene-Based conducting polymers», Allied corporation,Morristown,New jersey, (2001).
45. Costa. L. Valente. M., Henry .F. et Ramanitra. L., « Electrical properties of the polymer composite polystyrene/iron particles », DF, UA, France, (1988).
46. Verhelst. W.F., Wolthuis. K.G, Ehrburger. P, Donnet. J.P., Rubber. Chem. Technolog. 50(4), (1977), 735-746.
47. Boukhtach. T., « Etude des propriétés électriques des polymères composites charges de particules conductrices : Application de l'effet CTP », Thèse UHB, Chlef, (2002).
48. Perrier. P., « Des avances dans les plastiques conducteurs », DRFMC, n°409, (1997).
49. Breuer. O., Tchoudakov. R., Narkis M., Siegman. A. J.Appl. Polym. Sci; 64, (1997), 1097-1106.
50. Soae. B.G., Gubbels. F. et Jerome. R., Vanlathem. E. et Deltour. R., « Electrical conductivity of polystyrene-rubber blends loaded with carbon black », Vol. 70, Strasbourg, (1997), 60-70.

51. Reedijk. J.A., Matens. H.C.F., S. M. C. VAN Bohemen, O.Hilt, H.B.Brom, M.A.J.Michels, « Charge transport in doped polythiophene », vol. 101, ISSN: 0379- 6779, Strasbourg, (1999), 6553.
52. Felletr. J.F., Guérin. S., M.L. Urban, « Comparaison des propriétés électriques et mécaniques de composites polymères conducteurs à matrice thermodurcissable, renforcés par des fibres de carbone courtes », Vol. 12, France, (2002), 35-40.
53. Norman R., «Conductive rubbers and plastics », Rev. C 58, N° 25, Canada(1970).
54. Blythe A, «Electrical properties of polymers», Rev. A47, N° 12, Canada, (1979).
55. Miyasaka. K, Watanabe. K, Jojima. E., Aida. H, Vol. 17, (1982), 1610-1616.
56. Klason. C, Kubat, J. Appl, J.,Polym. Vol. 19, (1975), 831-845.
57. Tang. H, J. Piao, Chen. X, Luo.Y, Appl. J. «Polymère conducteur». Vol. 48, (1993), 1795-1800,
58. Travers. J.P., «Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire»,Vol.4, Strasbourg, (1982), 125- 140
59. Fournier. J., Boiteux. G., Seytre. G., Marichy. G., « positive température coefficient effect in carbon black/epoxy polymer composites », LE des matériaux plastiques et des biomatériaux, Rev. A25, N°124, France, (1997).
60. Fournier. J., Boiteux. G, Seytre G and Marichy. G., « Study of the PTC effect in conducting epoxy polymer composites », LE des matériaux plastiques et biomatériaux, Vol. 12, France, (2001), 147- 200.
61. Fraysse. J., Planes. J., Dufresne. A., « Transport and mechanical properties of PANI/PMMA blends with low percolation threshold », CR sur les Macromolécules Végétales (CERMAV), France, (1999).
62. Davis. E, « Electronic processes in non-cristalline materials», Ed. Clarendon press, oxford, (1979).
63. Jandiaance. L, Faneyte. I. P., H. C. F. Martens, Synth. Met; 84, (1997), 871-872.
64. Aldermaston. A, Plc. A, « Ageing Studies and Lifetime Extension of Materials », Kluwer Academic Publishers, (2001).
65. Bischoff. M. H., Dolie F. E., «Electrical conductivity of carbon black-polyethylene composites Experimental evidence of the change of cluster connectivity in the PTC, Rev. D12, N° 23, France, (2000).
66. Runyan. J, Gerhardi. R, Ruh. R, Melachlan. D, « dielectric spectroscopy of

insulator/conductor composites effete», Physics Department, University of the Witwatersrand, SA, (2001).

67. Aldermaston. A. « Ageing Studies and Lifetime Extension of Materials» Kluwer Academic Publishers, (2001).
68. Travers J. P, « Vieillissement des polymères conducteurs : Quand le temps «Grignote " les grains conducteurs», Rev. A60, N° 388, (1997).
69. Jolly. R., Pairis. S. et Pétrescu. C., « Vieillissement comparé de trois polymères conducteurs », CEA-Grenoble, Direction des Technologies Avancées, Centre d'Études et de Recherches sur les Matériaux, Atelier d'Interface Industrielle, France, (2001).
70. Kieffel. Y, Annick, Zunino. L, Travers J.P., «Caractérisation du vieillissement Thermique de la polyaniline non dopée», LP des métaux synthétiques, UMR 5819 (CEA-CNRS-UJF), S13M/DRFMC/CEA-Grenoble, (2001).
71. Jérôme. P, Yasmina. C, Yves. S, «Microstructure de composites conducteurs a base de polyaniline», LN et Magnétisme, SP2M/DRFMC, CEA-Grenoble, cedex 9, (2001).
72. Bée. M, « Structures et Dynamique de polymères électroactifs », Vol. 1, Strasbourg, (2002), 120- 145.
73. Patrice.R, « polyaniline : synthèse, mise en œuvre et vieillissement », Vol. 14, France, (1999), 157- 199.
74. Rannou. P, Nechtschein. M. «Ageing of poly (3,4 ethylenedioxythiophene», Kinetics of conductivity decay and lifespan», vol.101, France, (1999), 474-474.
75. Travers. J-P, «Ageing of Polypyrrole», Vol. 101, France, (1999), 490- 490.
76. Tuong. T, Jacques. C, Russo. M et Muscat. R, «A sensor for water detection in aircraft adhesive bondlines» DSTO-RR-0172, (2001).
77. Geffroy. B., Breivik. L., Corbel C., Kauppinen. H, Liskay. L., Brthe. M.F., «Ageing effects in polypyrrole probed by positron annihilation», vol.101, France, (1999), 383-384.
78. Rannou. P, Nicolau. Y, Nechtschein. M, Ermolieff. A, Rouchon. D., «Chemical degradation of aged CSA-protonated PANI films analyzed by XPS», LPMS/UMR 5819 (CEA-CNRS-UJ, Fourier/ DRFMC/DSM, (1999).
79. Berner. D, Rannou. P, Travers J-P. ad. Djurado. D, « Investigation of ageing effect in PANI/CSA by conductivity and structural measurement», France, (2002).
80. Henry. F, Epron. F, P. Degobert, Flavin. E et L. Montant-Ramanitra, « Microencapsulation et contrôle de la conductivité des composites polymères », (2002).

LP des Biopolymères, Équipe OMM, France, (2002).

81. Tabellout. M, Pud. A. A. « Propriétés électriques et diélectriques de films polymères composites Polyéthylène téréphtalate/Polyaniline (PET/PANI) », Rev. A 15, N° 87, Ukraine, (2001).
82. Dossonge. R, « Polyéthylène haute densité PE- HD) », Che, Eng, Tech, Vol. A3, (1999), pp 1-7,
83. Norme référence ISO48 ? « Détermination de la densité », (1989), 1-1.
84. Norme référence NFT 51 140, « Determination de la teneur de noir de carbone », Version A, (2002), 1- 1.