

321

3<sup>e</sup> cycle

d'enseignement supérieur

N<sup>o</sup> d'ordre

# THESE

présentée à la

FACULTE des SCIENCES de l'UNIVERSITE d'ALGER

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de TROISIEME CYCLE

spécialité : PHYSIQUE INDUSTRIELLE

par

Achour SELLAÏMIA

SEL 16

variations de propriétés diélectriques pendant certains changements de phase

soutenue le 29-Sept-1971 devant la commission d'examen

Jury { MM TAZAÏRT président  
HURAUX } examinateurs  
DUMARGUE }

**Le laboratoire de Physique Industrielle de la Faculté des Sciences  
d'Alger a été le lieu de réalisation de ce travail**

**Je tiens ici à remercier Monsieur C HURAUX, professeur à la  
Faculté des Sciences d'Alger, qui a inspiré ce travail Je lui exprime  
encore ma profonde reconnaissance et toute ma gratitude. . .**

## P L A N D E L' E T U D E

	Pages
<b>CHAPITRE PREMIER : INTRODUCTION</b>	
I) Importance des matières plastiques	1
II) Constitution des matières plastiques	2
III) Préparation des résines époxydes	5
IV) Durcissement des résines époxydes	6
V) Bilan des connaissances antérieures	7
VI) But de notre étude	9
<b>CHAPITRE DEUXIEME: APPAREILLAGE ET PRINCIPE DE MESURE</b>	
I) Cellule de mesures	11
II) Technique des mesures	12
<b>CHAPITRE TROISIEME : RAPPEL SUR LES DIFFERENTS TYPES DE POLARISATION</b>	
I) Polarisation par déformation	19
II) Polarisation par orientation	21
III) Circuit équivalent à la polarisation par orientation	22
<b>CHAPITRE QUATRIEME : RESULTATS EXPERIMENTAUX</b>	
I) Repérage des temps	28
II) Etude de la résine Araldite DCY230 et du durcisseur	30
III) Etude des propriétés diélectriques pendant le durcissement	31
<b>CHAPITRE CINQUIEME : ESSAI D'INTERPRETATION</b>	
I) Propriétés de la résine Araldite DCY 230	36
II) Evolution des propriétés diélectriques pendant la polymérisation	39
III) Définition d'un critère d'évolution de réaction de polymérisation	45

IV) Conditions d'application de la méthode proposée 47

CONCLUSION 49

ERRATA

BIBLIOGRAPHIE

## CHAPITRE I

### INTRODUCTION

#### I) IMPORTANCE DES MATIERES PLASTIQUES

L'augmentation de la puissance des grosses unités électrotechniques et la miniaturisation sans cesse plus poussée des appareillages électroniques ont conduit à mettre en oeuvre de nouveaux isolants électriques.

Les propriétés qui leur sont demandées dépendent spécifiquement de chaque application et peuvent être de nature purement:

-électrique: résistivité élevée, angle de pertes faible sur un domaine de fréquences plus ou moins étendu.

-mécanique: possibilité de flexion ou coefficient de dilatation, élasticité ou au contraire rigidité, facilité d'usinage.

-thermique: conduction élevée, aptitudes à supporter de hautes températures.

-enfin, les propriétés peuvent être de nature toute autre: par exemple non miscibilité dans des solutions données, résistance aux acides, non mouillabilité, etc...

Le plus souvent d'ailleurs, c'est un ensemble de ces propriétés qui est exigé.

Il existe un grand nombre de corps, désignés communément sous le nom de "matières plastiques", qui présentent à des degrés divers ces différentes propriétés si bien que l'industriel dispose d'un très grand nombre de

possibilités quant au choix de ces matériaux.

Quand on ajoute que ces corps sont faciles à produire en grande quantité avec des propriétés bien définies, qu'ils sont peu coûteux, qu'ils se prêtent généralement très bien à la coulée, au moulage et à l'usinage, et qu'ils peuvent englober dans leur masse différentes charges, on s'explique leur emploi grandissant dans de nombreux domaines dont l'industrie électrique n'est qu'un exemple.

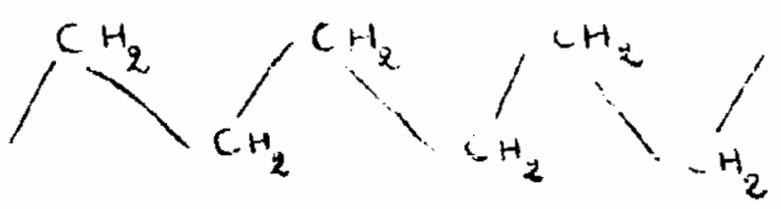
Une littérature très abondante est consacrée à ces corps et nous ne citerons ici que quelques ouvrages de référence: J. GRANIER & G. GRANIER (III), G. CHAMPETIER & L. MONNERIE (IV), P. DUBOIS (V)

Il existe également des périodiques qui leur sont exclusivement consacrés...

### II) CONSTITUTION DES MATIERES PLASTIQUES

Du point de chimie, les matières plastiques sont essentiellement constituées par des agrégats de macromolécules organiques, soit linéaires, soit tridimensionnelles.

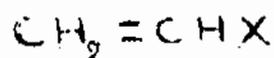
-macromolécule linéaire : la macromolécule linéaire est une chaîne formée généralement d'atomes de carbone dont les centres joignent les sommets d'une ligne brisée; ces atomes portent d'autres atomes ou des radicaux latéraux: exemple le polyéthylène



-macromolécule tridimensionnelle: dans la macromolécule tridimensionnelle, les liaisons atomiques sont uniquement de covalences et se répartissent dans tout l'espace de sorte que la cohésion du solide est plus grande que dans le cas précédent; les chaînes principales peuvent contenir, outre le carbone, de l'oxygène: exemple les polyesters

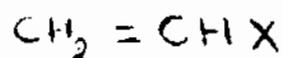
Ces deux types de macromolécules s'obtiennent différemment selon la nature en liaisons des molécules monomères qui les constituent.

-quand les molécules comportent au moins une double liaison éthylénique, la macromolécule du polymère s'obtient par la soudure d'un grand nombre de molécules identiques du monomère sans perte de substance: c'est le cas des polyesters qui se classent ainsi dans la catégorie des plastiques de "polymérisation"; cette polymérisation a lieu généralement en présence d'un catalyseur à température plus ou moins élevée. Beaucoup de plastiques de polymérisation dérivent des composés vinyliques

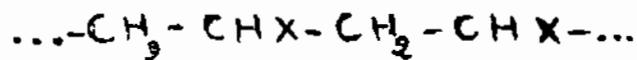


où X est un radical univalent et de nature variée.

Au cours de la polymérisation, il y a ouverture de la double liaison et naissance d'un nombre plus élevé de liaisons simples; la réunion des molécules



conduit à la macromolécule

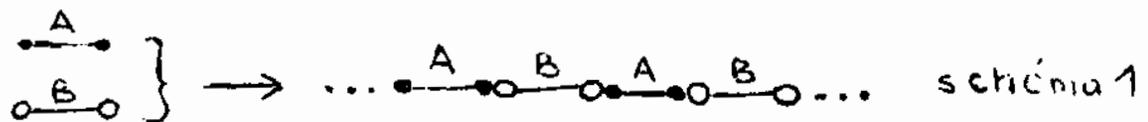


Le nombre "n" de motifs monomères présents dans une macromolécule est appelé degré de polymérisation.

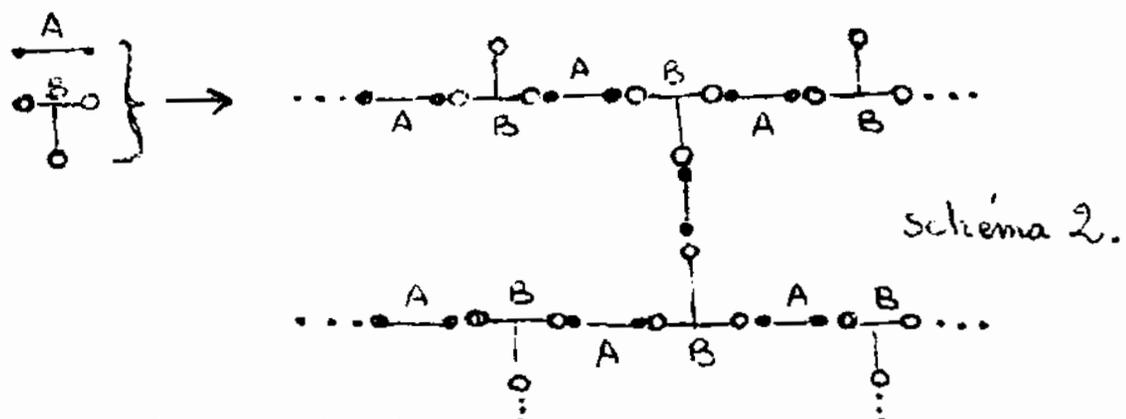
-si maintenant, deux molécules peuvent s'associer par élimination d'une molécule simple, la réaction est dite alors de "condensation"; la ma-

macromolécule d'un polycondensat s'obtient par la soudure de molécules identiques avec perte de molécules simples (l'eau généralement).

Dans le cas d'une seule espèce chimique, la molécule doit présenter au moins deux fonctions pouvant réagir l'une sur l'autre; il peut y avoir aussi polycondensation à partir de deux corps présentant chacun deux fonctions identiques susceptibles de réagir avec celles de l'autre (schéma 1)



Si le corps B comporte trois groupements actifs, le polycondensat est alors tridimensionnel (schéma 2)

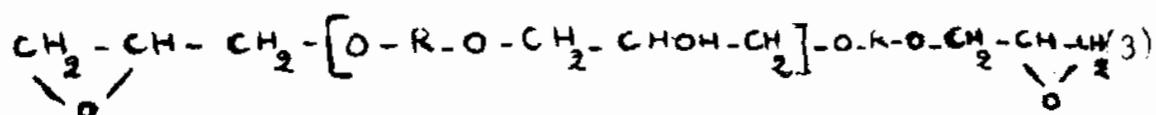


Les macromolécules linéaires obtenues par polycondensation ou par polymérisation constituent généralement les "matières thermoplastiques"; l'augmentation de l'agitation thermique par élévation de température facilite le glissement, les unes sur les autres, des chaînes linéaires et les corps formés de ces chaînes de macromolécules se trouvent plastiques à chaud: exemple les polyviniliques.

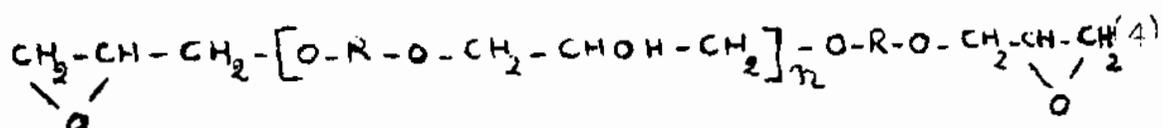
Par contre les résines de polycondensation à macromolécules tridimensionnelles se rangent dans la catégorie des "matières thermodurcissables"; une première chauffe donne des polymères à trois dimensions et tout chauffage ultérieur ne peut qu'augmenter éventuellement le nombre de liaisons



en donnant un groupement alcool secondaire



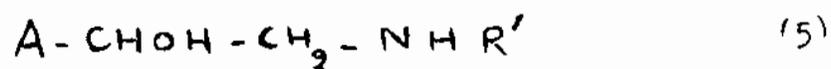
Si l'on admet que le mécanisme proposé se continue, on obtient pour les résines époxydes, composés à structure linéaire, la formule générale



Souvent utilisées comme produits intermédiaires, les résines époxydes substances liquides ou solides, contenant un ou plusieurs groupes époxy et obtenues par polycondensation, sont transformables en produits plus durs en les faisant réagir avec un durcisseur

#### IV) DURCISSEMENT DES RESINES EPOXYDES

Le durcissement de ces résines s'obtient par addition du durcisseur sur la fonction époxy sans perte de substance au cours de la réaction. Les durcisseurs les plus utilisés sont des amines et des anhydrides d'acides; dans le cas par exemple d'une amine  $\text{R}'\text{N H}_2$ , le durcisseur ouvre la fonction époxy en fixant H sur O pour donner un aminoalcool



Cet aminoalcool réagit sur un autre groupe époxy pour donner un corps encore aminoalcool; on conçoit alors que la réaction de polyaddition puisse continuer: la croissance de la chaîne macromoléculaire résulte toujours de l'action d'une seule molécule monomère sur la chaîne précédente alors que dans une polymérisation, elle résulte de l'union de chaînes en re elles; Il est à noter enfin que la réaction, résine époxy-durcisseur est plus ou moins exothermique selon les quantités mises en réaction...

## V) BILAN DES CONNAISSANCES ANTERIEURES

Largement utilisées dans le domaine de l'isolation électrique, c'est surtout en tant que produits finis, polymérisés et durcis, que les matières plastiques ont donné lieu à de nombreuses publications concernant leurs propriétés électriques.

Toutefois, l'évolution de ces propriétés au cours de la polymérisation des matières thermodurcissables reste assez peu connue et une des rares publications sur ce sujet est celle de MM. P. DUBOIS, R. HEROU (II) dont nous allons rappeler brièvement la partie qui nous a incité à cette étude.

Ils ont étudié, pendant la polymérisation de résines polyesters, la variation de certaines de leurs propriétés électriques (résistivité et tangente de l'angle de pertes à différentes fréquences)

Une cuvette en feuille mince d'aluminium servait à la fois de récipient et d'électrode de mesure; on la reliait par raison de commodité à la masse. L'autre électrode était aussi une cuvette d'aluminium, analogue mais plus petite, flottant à la surface de la résine.

Comme elle permettait d'éliminer la capacité géométrique en faisant le rapport de termes où elle figure en facteur, les auteurs ont choisi comme grandeur significative la tangente de l'angle de pertes; ils l'ont étudiée à différentes fréquences, entre 1 kHz et 20 MHz, pendant la polymérisation.

A fréquence constante, la courbe de  $\text{tg} \delta$  en fonction du temps présente un minimum suivi d'un maximum avant de tendre vers une limite asymptoti-

due.

Lorsque la fréquence augmente, la courbe garde la même allure et les extrêmes sont déplacés vers l'origine des temps. Il se trouve que les premiers instants de la polymérisation sont difficilement observables à cause du temps nécessaire à l'homogénéisation du mélange, la mise en place du dispositif de mesure, la recherche du premier équilibre. Les auteurs ont pu "glisser" dans cette zone, où on ne peut recueillir aucun résultat expérimental, les minima des courbes de fréquences supérieures à 1 kHz et même les maxima quand les fréquences sont supérieures à 10 kHz; cependant, ils pensent que ces extrêmes doivent encore exister même s'ils n'ont pas pu les mettre en évidence.

A fréquence constante, l'addition de durcisseur ou d'accélérateur ou encore l'élévation de la température, déforme peu la courbe de  $\text{tg } \delta$  en fonction du temps, mais la "tasse" vers les premiers instants. Comme on observe que, dans ces mêmes conditions, le durcissement de la résine s'effectue plus rapidement, il était tentant de lier les propriétés mécaniques aux observations électriques.

MM. DUBOIS & HEROU (II) ont défini "un point de gel", caractérisé par le fait qu'une épingle pénétrait avec "difficulté" dans la résine, et "un point de durcissement" où l'épingle ne pouvait plus être "enfouée".

Ils ont remarqué que ces deux points s'observaient aux instants des extrêmes sur la courbe de  $\text{tg } \delta(t)$ , mesurée à la fréquence 1 kHz.

Enfin, notons que les auteurs avaient aussi mesuré l'échauffement de leur échantillon en fonction du temps et montré qu'il ne pouvait expliquer seul les variations de  $\text{tg } \delta$  en fonction du temps...

## VI) BUT DE NOTRE ETUDE

Admirant l'originalité de ce rapprochement, nous nous sommes proposé de poursuivre cette étude de la polymérisation par l'observation des propriétés diélectriques.

Sans insister sur la définition des critères mécaniques choisis précédemment, disons que nous n'avons pas pensé qu'il soit indispensable de dresser, pour les différents types de résines qu'on emploie dans l'industrie, un "atlas" des courbes représentant  $\text{tg } \delta$  en fonction du temps, à différentes fréquences (et à différentes températures) afin d'y choisir celle qui traduirait par ses maxima la présence de plusieurs points remarquables sur le plan mécanique.

En effet, si l'existence d'une telle coïncidence ne nous est pas apparue évidente, par contre une sérieuse objection s'est élevée quant au choix de  $\text{tg } \delta$  : certes, dans la pratique, ceci permet d'éliminer l'influence de la capacité géométrique qui, suivant les conditions expérimentales choisies pouvait varier pendant la polymérisation; mais nous nous sommes aperçus que  $\text{tg } \delta$  est le rapport de deux grandeurs  $k'$  et  $k''$  (que nous rappellerons dans le chapitre qui suit), nous avons pensé obtenir davantage de renseignements en étudiant celles-ci séparément.

Des manipulations préliminaires, nous <sup>avons</sup> déduit que les variations de  $\text{tg } \delta$  (ainsi que celles de  $k'$  et  $k''$ ) étaient particulièrement importantes dans le cas des résines polaires.

Nos résultats sur de l'araldite D (mélange de résine CY 230 et de durcisseur HY 951 dans les proportions neuf à un), nous ayant paru se prêter

à une interprétation théorique, nous les exposerons ici mais nous discuterons de la généralité de notre méthode...

## C H A P I T R E II

## APPAREILLAGE ET PRINCIPE DE MESURE

## I) CELLULE DE MESURES

Si le dispositif décrit dans la publication(II) se prête à la mesure de  $tg \delta$ , il ne permet pas une détermination correcte des permittivités diélectriques  $k'$  et  $k''$ .

Comme la résine que nous utilisions présentait un retrait négligeable, nous avons pu utiliser une cellule "à influence totale" dont la capacité pouvait être, à la précision de nos mesures, considérée comme parfaitement connue (cellule FERISOL, type CS 601).

Le remplissage se faisait avec les précautions préconisées par le constructeur. Auparavant, le mélange, soigneusement brassé, avait été dégazé pendant une dizaine de minutes sous un vide primaire; le démoulage n'a pas posé de problèmes, il a simplement fallu quelques fois chauffer légèrement. Remarquons cependant que pour des vieillissements supérieurs à quarante-huit heures, les échantillons étaient préparés dans d'autres moules et étudiés dans la cellule à solides FERISOL, type CS 401.

Le corps de la cellule à liquides CS 601 est pourvu d'un canal hélicoïdal que nous avons raccordé à une circulation à thermostat. Nous avons fait varier ainsi la température de la cellule entre 25°C et 50°C.

Au-dessus, la polymérisation est très rapide et il est difficile de recueillir suffisamment de renseignements exploitables à cause du temps mort entre l'instant du mélange et le commencement des mesures, de la du-

rée de celles-ci.

Au-dessous de  $25^{\circ}\text{C}$ , par contre, le durcissement est très long et paraît très sensible aux conditions ambiantes à l'instant où se fait le mélange résine-durcisseur; d'où une mauvaise reproductibilité des résultats.

## II) TECHNIQUES DES MESURES

Pour les basses fréquences de 100 Hz à 10 kHz, nous avons utilisé un capacimètre "GENERAL RADIO 1651 A", dérivé du pont transformateur. Cet appareil a déjà été décrit dans le mémoire d'Ingénieur Docteur de M. A. GALLO (X). Nous détaillerons ici la méthode de mesures basées sur la détermination du "facteur de qualité Q".

1) Le Qmètre: matériellement, il comprend cinq parties distinctes (fig 1)

- un oscillateur hautes fréquences variable (10 gammes)
- un circuit de mesures comportant un thermocouple et une résistance d'injection.
- un condensateur variable étalonné.
- un voltmètre électronique.
- une alimentation stabilisée.

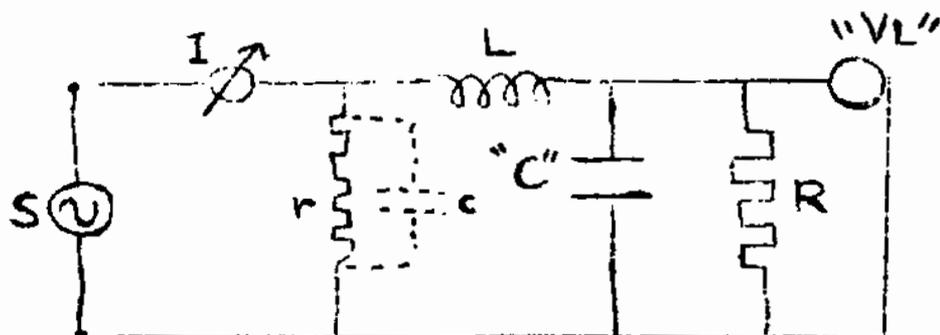


fig. 1

La capacité "c" qui shunte "r" est très faible et son influence est

considérée comme négligeable.

"R" schématise les pertes dans le voltmètre "VL", dans le condensateur "C" et dans les diverses connexions; son influence est négligeable.

L'oscillateur dont la tension de sortie est variable débite sur un feeder fermé sur la résistance pure "r" de valeur indépendante de la fréquence et qui permet d'injecter la tension dans le circuit de mesures; un thermocouple intercalé dans le feeder permet de mesurer le courant envoyé dans la résistance "r".

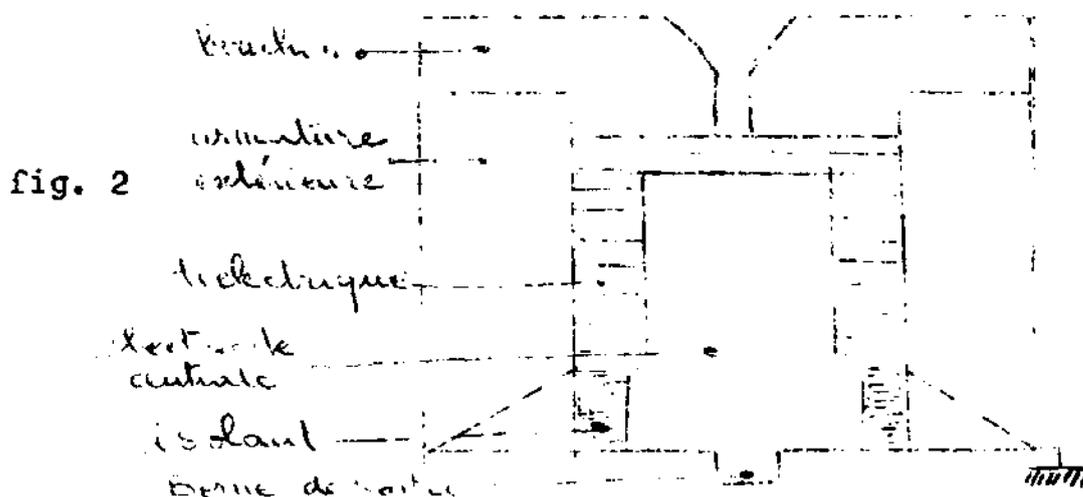
Deux bornes repérées "INJECTION" et "CV" permettent de connecter la bobine à mesurer; le condensateur variable "C" complète le circuit.

On règle ce condensateur afin d'obtenir la déviation maximum du voltmètre de surtension "VL" monté aux bornes de "C": on est alors à la résonance (résonance série). La déviation maximum "Q" est lue directement sur "VL".

Lorsque le galvanomètre est réglé sur la position "Qx2", l'intensité qui traverse le feeder est 0.25 Amp. et la tension  $0.25 \times 0.04 = 0.010$  V.

Sur la position "Qx1", l'intensité est 0.5 Amp. et la tension 0.020 V.

2) La cellule de mesures CS 601: elle possède la géométrie de la figure 2 et constitue un condensateur du type à influence totale de capacité "active Ca" de 10 pF. Sa résistance d'isolement est de l'ordre de 10 Mégohms.



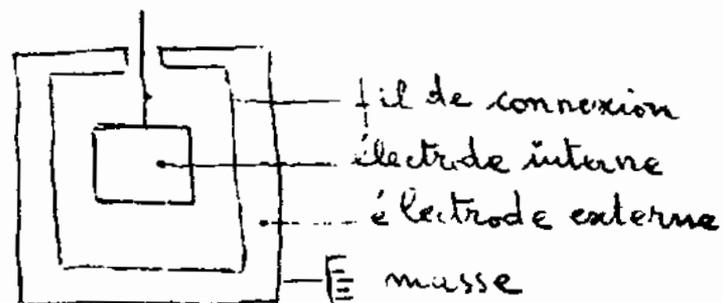
## 3) Définitions:

-condensateur à influence totale: il est tel que l'une des armatures, reliée à la masse, entoure complètement l'autre.

Théoriquement un tel condensateur est impossible à brancher sur un appareil de mesures extérieur car l'électrode externe ne doit posséder aucune ouverture.

Pratiquement il faut bien admettre l'existence d'un fil très fin passant par un trou de faible diamètre pratiqué dans l'électrode externe (fig. 3)

fig;3



-permittivité d'un diélectrique: c'est le rapport de la capacité  $C$  d'un condensateur à influence totale entièrement rempli de diélectrique et la capacité  $C_0$  qu'il a quand il est vide:

$$k = \frac{C}{C_0} \quad (6)$$

-capacité "active  $C_a$ " d'une cellule de mesures: soit  $C$  la valeur mesurée de la capacité de la cellule remplie de diélectrique et  $C_0$  la valeur mesurée dans les mêmes conditions quand la cellule est vide, les capacités parasites présentées au cours des deux mesures par les connexions reliant la borne de sortie de la cellule à l'appareil de mesures (capacimètre) s'éliminent alors dans la différence  $C - C_0$ .

Par définition, la capacité active de la cellule est la capacité de valeur  $C_a$  telle que

$$C - C_0 = (k - 1) C_a \quad (7)$$

4) Mesure des permittivités  $k'$  et  $k''$ 

Nous rappelons que pour un diélectrique réel on introduit, pour traduire les pertes, une permittivité complexe

$$k^* = k' - jk'' \quad (8)$$

-principe: la mesure de  $k'$  et  $k''$  s'effectue au moyen d'une cellule de capacité active  $C_a$  connue; elle se ramène à la détermination de la variation de l'admittance de cellule d'abord vide, puis remplie du diélectrique à étudier.

Si  $R_0 = \frac{1}{G_0}$  est la résistance d'isolement de la cellule,  $C_p$  la capacité et  $C_0$  sa capacité mesurée quand elle est vide,  $Y_0$  son admittance; on a

$$C_0 = C_a + C_p \quad (9)$$

$$Y_0 = G_0 + j\omega C_0 \quad (10)$$

Remplie de diélectrique, sa capacité mesurée dans les mêmes conditions et son admittance deviennent

$$C = (k' - jk'')C_a + C_p \quad (11)$$

$$Y = G_0 + j\omega [(k' - jk'')C_a + C_p] \quad (12)$$

La différence des deux admittances donne

$$Y - Y_0 = \left[ G_0 + k''C_a - G_0 \right] + j\omega \left[ (k' - 1)C_a + C_p \right] \quad (13)$$

Avec  $G - G_0 = \omega k''C_a$  et  $C - C_0 = (k' - 1)C_a$  l'expression de  $k'$  et  $k''$  devient

$$k' = 1 + \frac{C - C_0}{C_a} \quad (14)$$

$$k'' = \frac{G - G_0}{\omega C_a} \quad (15)$$

-méthode du Qmètre: on utilise la résonance série d'un circuit L C.

L'appareil donne le rapport Q des tensions  $U_c$  existant aux bornes de la cellule et  $U_i$  d'injection.

Les pertes sont généralement réparties entre la bobine L du Qmètre et le condensateur (cellule de mesures) C. Il est possible de les considérer comme provenant, soit d'une résistance r en série avec L (fig.4), soit d'une conductance G en parallèle sur C (fig.5)

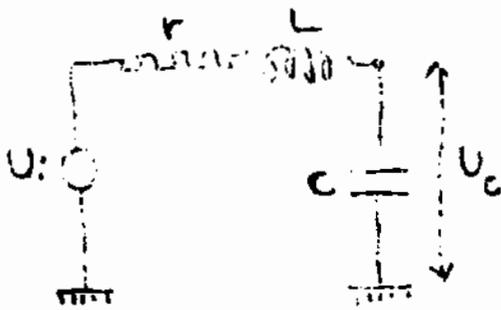


fig. 4

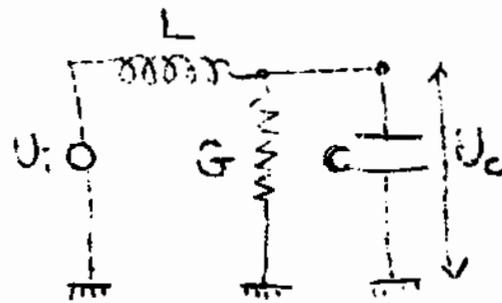


fig. 5

Dans le premier cas

$$U_c = \frac{I}{\omega C} \quad (16)$$

où

$$I = \frac{U_i}{r + jL\omega + 1/jC\omega} \quad (17)$$

A la résonance  $LC\omega^2 = 1$  d'où

$$I = \frac{U_i}{r} \quad (18)$$

et

$$Q = \frac{U_c}{U_i} = \frac{1}{rC\omega} = \frac{L\omega}{r} \quad (19)$$

Dans le second cas, l'impédance du circuit étant

$$Z = jL\omega + \frac{1}{G + jC\omega} \quad (20)$$

et à la résonance

$$Z = \frac{jL\omega G}{G + jC\omega} \quad (21)$$

d'où 
$$Q = \frac{1}{L \omega G} \quad (22)$$

ou encore

$$G = \frac{1}{L \omega Q} \quad (23)$$

De la même manière, pour la mesure "à vide" et dans les mêmes conditions on a

$$G_0 = \frac{1}{L \omega Q_0} \quad (24)$$

d'où la différence

$$G - G_0 = \frac{Q_0 - Q}{L \omega Q_0 Q} \quad (25)$$

-conduites des mesures: dans une opération préliminaire on détermine par lecture directe le coefficient  $1/L \omega^2$ : pour cela on règle l'oscillateur du Qmètre sur la fréquence choisie pour la mesure, on place seule la bobine d'accord pour obtenir la résonance et on note la valeur  $\Gamma$  du condensateur du Qmètre; elle correspond à

$$\Gamma = \frac{1}{L \omega^2} \quad (26)$$

Avec la même bobine et la même fréquence, on effectue une mesure avec la cellule vide: on note  $Q_0$  indiqué sur "VL" et  $C'_0$  sur "C".

Dans les mêmes conditions (fréquence, bobine...), on effectue une mesure avec la cellule <sup>avec le</sup> diélectrique à étudier: on note  $Q$  et  $C'$ .

Remarquons que  $C'_0 - C' = C - C_0$  de la relation (14); en effet:

à la première résonance on a 
$$L \omega^2 (C_0 + C'_0) = 1 \quad (27)$$

et à la seconde 
$$L \omega^2 (C + C') = 1 \quad (28)$$

d'où 
$$C - C_0 = C'_0 - C' \quad (29)$$

Le plus souvent, la différence  $C'_0 - C'$  est donnée par lecture directe sur un condensateur micrométrique placé en parallèle sur la cellule et le condensateur du Qmètre; elle correspond à la valeur dont il faut diminuer  $C'$  pour retrouver la résonance quand la cellule contient le diélectrique.

En combinant (14) et (29) , (25) , (26) et (15) on obtient:

$$k' = 1 + \frac{C'o - C'}{C_a} \quad (30)$$

$$k'' = \frac{\Gamma(Q_0 - Q)}{C_a Q_0 Q} \quad (31)$$

Nous avons utilisé le Qmètre entre 30 MHz et 1 kHz; on remarquera la plage de fréquences commune au pont et au Qmètre qui nous a permis de nous assurer du recoupement des résultats obtenus à partir des deux appareils...

### C H A P I T R E III

#### RAPPEL SUR LES DIFFERENTS TYPES DE POLARISATION

##### I) POLARISATION PAR DEFORMATION

Considérons un condensateur plan rempli de diélectrique, l'application d'une tension continue de valeur  $V$  entre les plaques distantes de " $e$ ", crée à l'intérieur du matériau un champ électrique de valeur

$$E = V/e \quad (32)$$

Ce champ déplace les charges du diélectrique dans un sens ou dans un autre selon leur signe; elles ne peuvent toutefois se déplacer que très faiblement et le "glissement" relatif des charges négatives des électrons par rapport aux charges positives des noyaux "polarise" le diélectrique; chaque molécule devient assimilable à deux charges formant un dipôle et pour l'ensemble des molécules du matériau, il y a formation de chaînes de dipôles électriques (fig. 6)

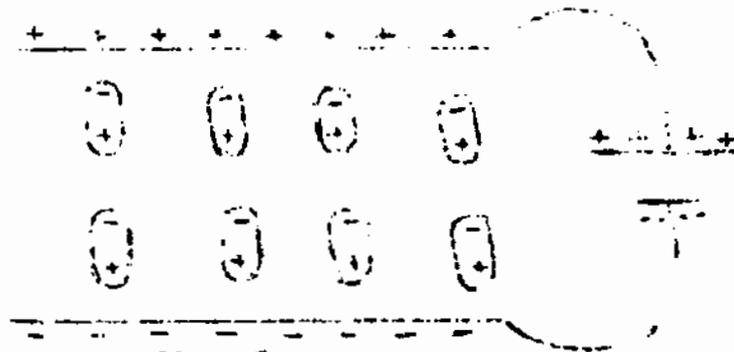


fig. 6

Il leur correspond, sur les électrodes, des charges dites "liées" qui neutralisent celles situées au bout de ces chaînes.

La matière peut aussi être considérée comme électriquement neutre, avec à ses faces et dans la direction du champ, des couches dites de "glissement" positive d'un côté et négative de l'autre.

Ces couches représentent à une échelle différente les déplacements internes à chaque molécule et leur charge n'est autre que la charge "liée".

On peut les caractériser par une densité de charge par un.  $\bar{\sigma}_p$  de surface  $\bar{\sigma}_p$  et, pour un cube qui pour arête l'unité de longueur,  $\bar{\sigma}_p$  représente aussi la grandeur du moment dipolaire induit, d'où le nom de "intensité de polarisation".

Le cas que nous venons d'étudier est celui de la polarisation par déformation puisque chaque molécule est déformée par la séparation du centre de gravité de ses charges positives d'avec celui de ses charges négatives.

La densité  $\bar{\sigma}_p$  est proportionnelle au nombre N de dipôles (donc de molécules) par unité de volume et, de plus, nous admettons dans le cadre de notre étude qu'elle est proportionnelle au champ appliqué (champ peu élevé); alors l'aptitude d'une molécule à se polariser sous l'action du champ dans lequel elle est plongée, se caractérise par le paramètre  $\alpha$  appelé polarisabilité de la molécule.

Les travaux de R. CLAUDIUS (VII) et O.F. MOSOTTI (VI) ont conduit à la relation

$$\frac{k-1}{k+2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad (33)$$

En introduisant le nombre d'AVOGADRO  $N_A = N \frac{M}{d}$  (34)

avec M : masse moléculaire

d : masse volumique

on définit la polarisation, quantité scalaire, par

$$[P] = \frac{k-1}{k+2} \frac{11}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha \quad (35)$$

Pour autant que  $\alpha$  reste constante,  $[P]$  le reste aussi. Il est à remarquer que la polarisation par déformation se fait très rapidement vue la petite masse des particules impliquées (électrons surtout, noyaux, atomes) et la faible amplitude des déplacements.

Par suite, la valeur de k est indépendante de la fréquence du champ ap-

pliqué tant que cette dernière reste suffisamment basse (disons inférieure à celle des infrarouges); cette condition a toujours été remplie au cours de nos manipulations.

## II) POLARISATION PAR ORIENTATION

Il existe une catégorie de diélectriques dont les molécules possèdent en l'absence du champ extérieur E un moment dipolaire permanent; il y a donc une polarisation permanente des molécules et, si à l'état macroscopique la matière ne paraît pas en fait polarisée, c'est que l'énergie thermique qui brasse constamment les molécules ne permet pas aux différents moments de prendre une direction privilégiée; on assiste à un désordre statistique dans l'orientation des dipôles.

L'application du champ extérieur E détruit ce désordre car certains de ces dipôles, ayant acquis une énergie potentielle, s'orientent dans la direction du champ et donnent ainsi une polarisation supplémentaire.

Les deux types de polarisation s'ajoutent et la théorie de DEBYE (XI) montre que, pour un diélectrique contenant une seule espèce de molécules polaires, la polarisation molaire devient

$$\left[ \frac{P}{\epsilon_0} \right] = \frac{k-1}{k+2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} Na \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3KT} \right) \quad (36)$$

où K : constante de BOLTZMAN

T : température absolue

$\mu$  : valeur du moment dipolaire

Cette formule n'est valable que pour des états peu condensés de la matière lorsqu'on peut négliger les interactions entre molécules voisines.

Comme cette hypothèse ne peut être retenue dans nos résines, nous utiliserons les résultats des travaux d'ONSAGUER (VIII) qui, en tenant compte de la

réaction des dipôles (permanents ou induits) sur le milieu environnant, permettent de relier les résultats des mesures sur l'état macroscopique (permittivité et indice de réfraction) aux caractéristiques des molécules.

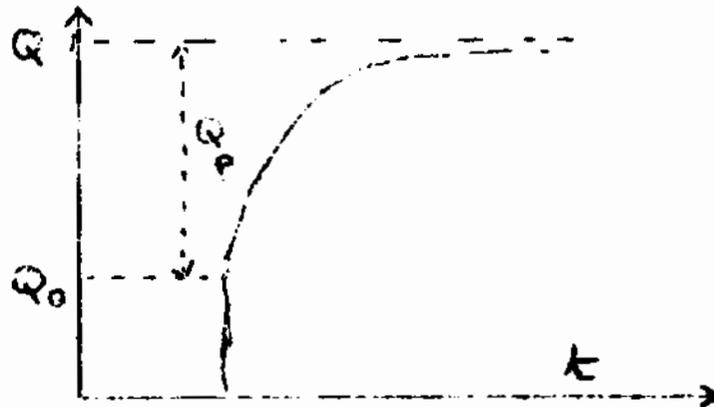
En particulier, nous utiliserons la formule suivante

$$\mu^2 = \frac{9 K T}{4 \pi N} \frac{(k - n^2) (2k - n^2)}{k n^2 + k} \quad (37)$$

### III) CIRCUIT EQUIVALENT A LA POLARISATION DU DIELECTRIQUE

Si on relie le condensateur non chargé aux bornes de la source de tension continue de valeur  $V$ , de résistance interne négligeable, une charge  $Q_0$  apparaît instantanément sur les plaques et la charge totale de valeur  $Q$  s'accroît exponentiellement avec le temps d'une quantité  $Q_p$  (fig.7)

fig. 7

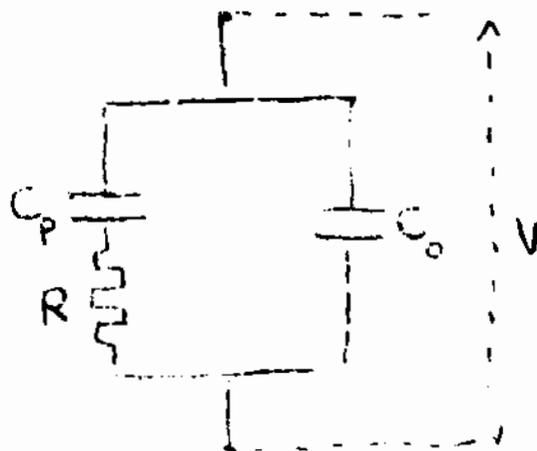


$Q_0$  est la valeur de la charge accumulée quand l'espace inter-électrodes est le vide (charge libre).

$Q_p$  est égale à la charge liée de polarisation.

On obtiendrait la même allure de la courbe  $Q(t)$  avec le circuit de la figure 8.

fig. 8



réaction des dipôles (permanents ou induits) sur le milieu environnant, permettent de relier les résultats des mesures sur l'état macroscopique (permittivité et indice de réfraction) aux caractéristiques des molécules.

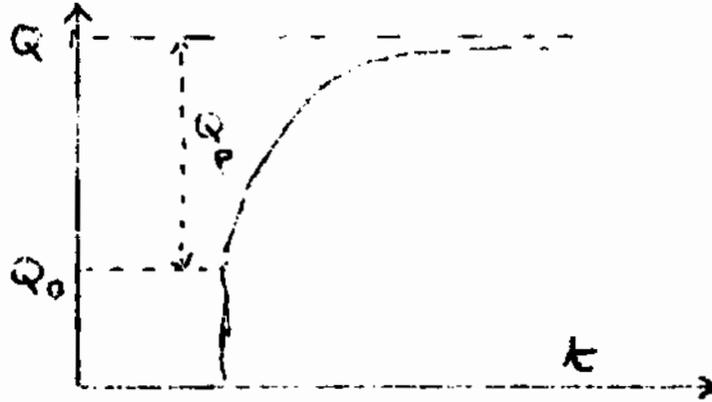
En particulier, nous utiliserons la formule suivante

$$\mu^2 = \frac{9KT}{4\pi N} \frac{(k - n^2)(2k - n^2)}{k n^2 + k} \quad (37)$$

### III) CIRCUIT EQUIVALENT A LA POLARISATION DU DIELECTRIQUE

Si on relie le condensateur non chargé aux bornes de la source de tension continue de valeur  $V$ , de résistance interne négligeable, une charge  $Q_0$  apparaît instantanément sur les plaques et la charge totale de valeur  $Q$  s'accroît exponentiellement avec le temps d'une quantité  $Q_p$  (fig.7)

fig. 7

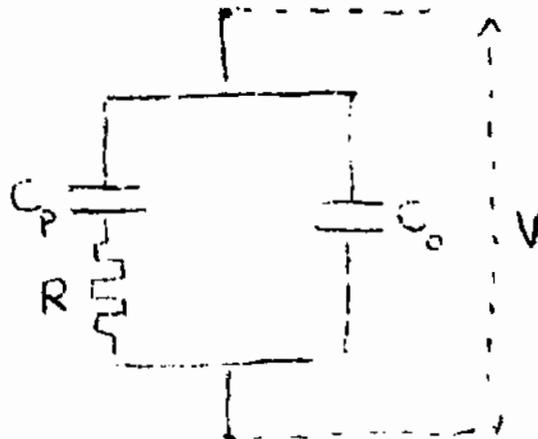


$Q_0$  est la valeur de la charge accumulée quand l'espace inter-électrodes est le vide (charge libre).

$Q_p$  est égale à la charge liée de polarisation.

On obtiendrait la même allure de la courbe  $Q(t)$  avec le circuit de la figure 8.

fig. 8



k étant la permittivité du diélectrique qui emplit le condensateur de capacité C, on a les relations

$$C = C_0 + C_p \quad (38)$$

$$C = k C_0 \quad (39)$$

Si l'on remplace la source de tension continue de valeur V par une source de tension alternative de valeur

$$v = V e^{j\omega t} \quad (40)$$

le circuit équivalent aux dipôles du diélectrique sera traversé par un courant

$$i = I e^{j(\omega t + \psi)} \quad (41)$$

L'admittance du circuit est

$$y = j\omega C_0 + \frac{1}{R + \frac{1}{j\omega C_p}} \quad (42)$$

en posant

$$\tau = R C_p \quad (43)$$

$$(42) \text{ devient } y = j\omega C_0 \left( 1 + \frac{C_p}{C_0} \frac{1}{1 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2}} - j \frac{C_p}{C_0} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (44)$$

de plus comme on remplace k par k\* et que

$$y = j\omega C = j\omega k^* C_0 \quad (45)$$

l'identification de (44) et (45) donne

$$k' = 1 + \frac{C_p}{C_0} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (46)$$

$$k'' = -\frac{C_p}{C_0} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (46)$$

DEBYE a établi des formules analogues en représentant, dans milieu visqueux, la permittivité résultante  $k^*$  due à la polarisation par déformation et la polarisation par orientation des dipôles, par

$$k^* = k_{\infty} + \int_0^{\infty} \alpha(t) e^{-j\omega t} dt \quad (47)$$

avec 
$$\alpha(t) = \alpha(0) e^{-t/\tau} \quad (48)$$

L'intégration donne

$$k^* = k_{\infty} + \frac{\alpha(0)\tau}{1 + j\omega\tau} \quad (49)$$

pour  $\omega = 0$ , on note  $k_s$  la valeur de la permittivité statique

d'où 
$$\alpha(0)\tau = k_s - k_{\infty} \quad (50)$$

en égalant dans les deux membres de (49), parties réelles et parties imaginaires, on déduit

$$k' = k_{\infty} + \frac{k_s - k_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (51)$$

$$k'' = \frac{k_s - k_{\infty}}{\omega\tau^2} \quad (52)$$

La formule de DEBYE ne concerne que les diélectriques qui n'ont qu'un seul "temps de relaxation"; dans ce cas la représentation complexe de  $k^*$  est un demi-cercle de diamètre  $(k_s - k_{\infty})$  (fig. 9)  
 $k_s$  et  $k_{\infty}$  sont obtenues par extrapolations respectivement pour  $\omega = 0$  et  $\omega = \infty$

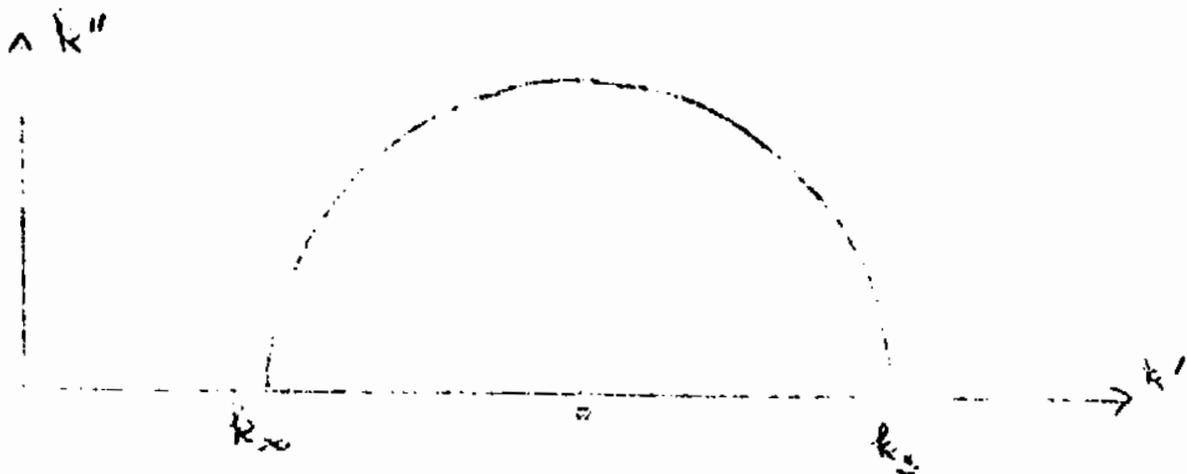


fig. 9

Le temps de relaxation  $\tau$  vérifie la relation

$$\omega_m \tau = 1 \quad (53)$$

où  $\omega_m$  est la fréquence correspondant au maximum de  $k''$ .

Mais rares sont les diélectriques qui possèdent un seul temps de relaxation. Par exemple, les systèmes polymérisés sont composés de particules de dimensions ou de formes variées.

L'action de la viscosité interne qui s'oppose à la rotation des particules est alors fonction de leurs dimensions; c'est pourquoi il existe au contraire une "distribution" de temps de relaxation au our d'une valeur moyenne qui est la plus probable pour tout l'ensemble du matériau...

Pour des diélectriques réels, et à partir de résultats expérimentaux de  $k'$  et  $k''$ , COLE & COLE (IX) ont trouvé que la représentation complexe de  $k^*$  donnait un arc de cercle d'ouverture (valeur de l'angle au centre)  $\pi - 2\varphi$

(fig. 10)

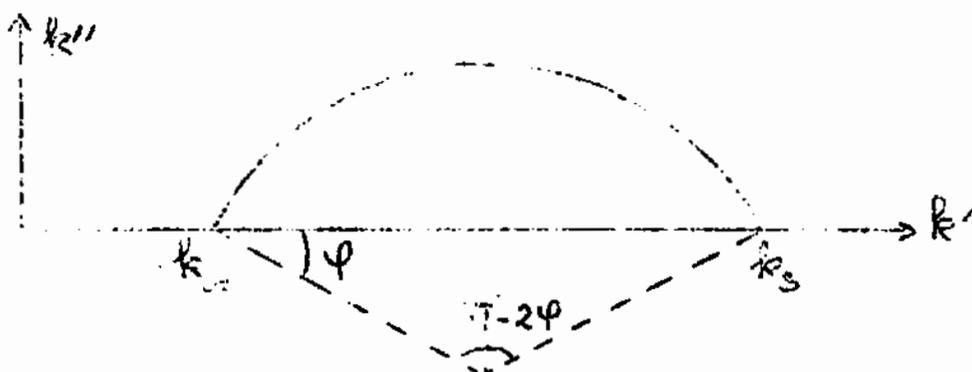


fig. 10

Ils ont montré que les résultats expérimentaux obtenus se représentaient avec une bonne approximation sous la forme empirique

$$k^* - k_\infty = \frac{k_s - k_\infty}{1 + (j\omega\tau_m)^{1-h}} \quad (54)$$

où  $\tau_m$  est le temps de relaxation le plus probable et  $h$  donné par

$$h \frac{\pi}{2} = \varphi \quad (55) \text{ et tel que } 0 \leq h \leq 1$$

Si  $h = 0$  on a un demi-cercle et par conséquent un seul temps de relaxation.

L'arc de cercle dégénère en une droite pour  $h = 1$  et la distribution du temps de relaxation s'étend indéfiniment.

L'arc de cercle de COLE & COLE a le gros avantage de pouvoir être utilisé pour la détermination du maximum de  $k''$  (fig. 11) au cas où la courbe  $k''(\omega)$  ne le permet directement.

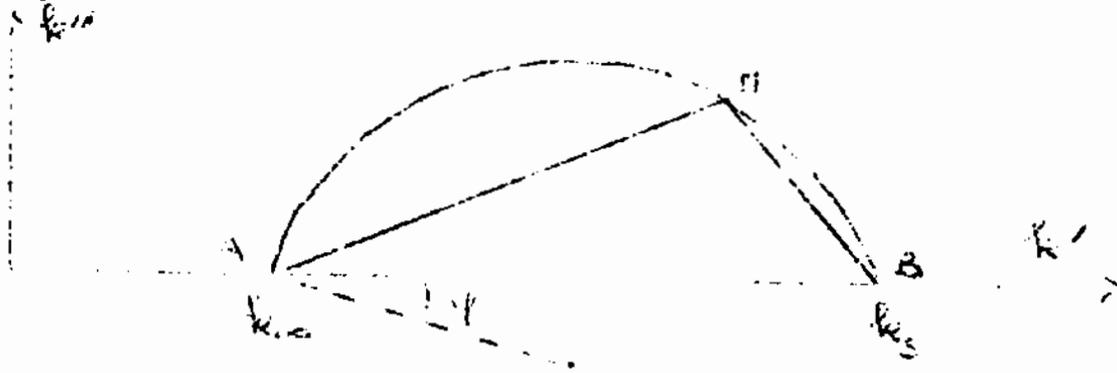


fig. 11

Le point M se trouvant sur l'arc de cercle vérifie, si l'on pose  $a = AM$  et  $b = BM$ , la relation

$$\frac{a}{b} = (\omega_M \tau_m)^{1-h} \quad (56)$$

où  $\omega_M$  est connu grâce à la courbe expérimentale de  $k'' \log \omega$  ou de  $k''(\omega)$

Le rapport  $b/a$  est mesuré sur l'arc de cercle de COLE & COLE.

On en déduit 
$$\log \frac{a}{b} = (1-h) \log \omega_M \tau_m \quad (57)$$

ou encore 
$$\log \tau_m = \frac{1}{1-h} \log \frac{a}{b} - \log \omega_M \quad (58)$$

Remarquons que la formule empirique de COLE & COLE aboutit à

$$k'' = (k'_0 - k'_\infty) \frac{(\omega \tau_m)^{1-h} \sin \left( (1-h) \frac{\pi}{2} \right)}{1 + 2 \left[ \cos \left( (1-h) \frac{\pi}{2} \right) \right] (\omega \tau_m)^{1-h} + (\omega \tau_m)^{2(1-h)}} \quad (59)$$

## C A P I T R E I V

## R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X

## I) REPERAGE DU TEMPS

Nous avons vu au chapitre précédent la nécessité d'opérer avec une cellule de mesures de capacité géométrique parfaitement définie.

Nous ne disposons que d'une seule cellule et, de toute manière, les méthodes de mesures que nous utilisons exigent un certain temps pour la recherche de l'équilibre ou de la résonance et se prêtent mal à l'enregistrement automatique.

Compte tenu de nos moyens, nous avons défini deux méthodes de mesures que nous avons utilisées successivement.

## 1) Méthode utilisant plusieurs échantillons

On choisit une fréquence sur l'appareil de mesures et on la conserve pendant toute la durée du durcissement.

A partir du moment où on a obtenu le premier équilibre, il est assez facile d'en déduire les autres (quitte à anticiper un petit peu, puisqu'on voit le sens de variation de la capacité, et à noter l'instant de passage à la valeur affichée sur l'appareil).

Cette manière de procéder est celle qui fournit le plus grand nombre de résultats sur un intervalle de temps donné.

Par contre, elle nécessite autant d'échantillons que de fréquences de me-

sureté qui entraîne une consommation de matière assez importante et surtout une très longue durée des manipulations)

Il y a eu aussi un problème que nous avons dû résoudre: lorsqu'on compare les courbes obtenues pour un même mélange et à la même fréquence, on constate qu'elles se superposent parfaitement mais à une translation près suivant l'axe des temps (cette translation peut être de l'ordre de plusieurs minutes). Nous pensons que ceci est dû à une indétermination sur l'instant d'amorçage de la polymérisation, et nos méthodes de mélange, brassage et dégazage ne nous donnent guère d'espoir d'améliorer ce point.

Dès lors, pour pouvoir comparer entre eux les résultats obtenus à différentes fréquences, il fallait utiliser un échantillon supplémentaire sur lequel on repérait un point pour chacune des fréquences; cela nous permettait, sur une même échelle de temps, un point de chacune des courbes, donc cela permettait de les positionner les unes par rapport aux autres.

Nous avons utilisé cette méthode plus particulièrement avec le pont GENERAL RADIO car, à chaque changement de fréquence, il fallait aussi accorder l'amplificateur sélectif du détecteur et cela prenait trop de temps pour pouvoir envisager des cycles de mesures sur un même échantillon. Grâce à ce mode d'observation, nous avons constaté que  $k'$  et  $k''$  étaient des fonctions continues du temps, ce qui justifie les interpolations dans la méthode suivante.

## 2) Méthode utilisant un seul échantillon

Cette fois, il n'y a plus de décalage sur l'échelle des temps lorsqu'on change de fréquence, mais on ne peut pas avoir plusieurs observations à

un même instant.

Pour une même fréquence, à partir d'un nombre limité de points, on tracera d'un trait continu les courbes représentant les variations de  $k'$  et de  $k''$  en fonction du temps. Nous désignerons les courbes ainsi obtenues sous la référence "courbes A"

Ainsi lors de nos manipulations au Qmètre, nous avons choisi sept fréquences de mesures: 50 - 100 et 500 kHz ; 1 - 2.5 - 5 et 10 MHz. Au-delà de 10 MHz, nous avons été handicapés par une sensibilité trop faible du Qmètre et par la résistance des connexions introduisant des erreurs systématiques qui ne pouvaient plus être négligées.

Changer la fréquence et la bobine de résonance nous prenait plus d'une minute; dans ces conditions, trois minutes nous suffisaient juste pour déterminer la nouvelle résonance et, pour chacune des sept fréquences, on avait un résultat toutes les vingt et une minutes. L'emploi d'un plus grand nombre de fréquences aurait conduit à augmenter cet intervalle de temps.

## II) ETUDE DE LA RESINE ET DU DURCISSEUR

### 1) Etude de la résine CY 230

Le tableau n° 1 rassemble les résultats obtenus à la température de la salle (entre 20°C et 22°C).

En portant sur un diagramme d'ARGAND les vecteurs représentant  $k^*$  à différentes fréquences, les extrémités de ces vecteurs se placent sur un arc de cercle (diagramme de COLE & COLE sur la figure 12)

un même instant.

Pour une même fréquence, à partir d'un nombre limité de points, on tracera d'un trait continu les courbes représentant les variations de  $k'$  et de  $k''$  en fonction du temps. Nous désignerons les courbes ainsi obtenues sous la référence "courbes A"

Ainsi lors de nos manipulations au Qmètre, nous avons choisi sept fréquences de mesures: 50 - 100 et 500 kHz ; 1 - 2.5 - 5 et 10 MHz. Au-delà de 10 MHz, nous avons été handicapés par une sensibilité trop faible du Qmètre et par la résistance des connexions introduisant des erreurs systématiques qui ne pouvaient plus être négligées.

Changer la fréquence et la bobine de résonance nous prenait plus d'une minute; dans ces conditions, trois minutes nous suffisaient juste pour déterminer la nouvelle résonance et, pour chacune des sept fréquences, on avait un résultat toutes les vingt et une minutes.

L'emploi d'un plus grand nombre de fréquences aurait conduit à augmenter cet intervalle de temps.

## II) ETUDE DE LA RESINE ET DU DURCISSEUR

### 1) Etude de la résine CY 230

Le tableau n° 1 rassemble les résultats obtenus à la température de la salle (entre 20°C et 22°C).

En portant sur un diagramme d'ARGAND les vecteurs représentant  $k^*$  à différentes fréquences, les extrémités de ces vecteurs se placent sur un arc de cercle (diagramme de COLE & COLE sur la figure 12)

8 Tableau n° 1

## Fréquence

en kHz

 $k'$  $k''$ 

---

1	9.602	0.220
2	9.601	0.116
5	9.600	0.054
10	9.599	0.037
50	9.58	0.07
100	9.52	0.11
200	9.48	0.19
500	9.38	0.32
1.000	9.24	0.50
2.500	8.82	0.90
5.000	8.48	1.28
9.500	7.83	1.54
12.000	7.64	1.59

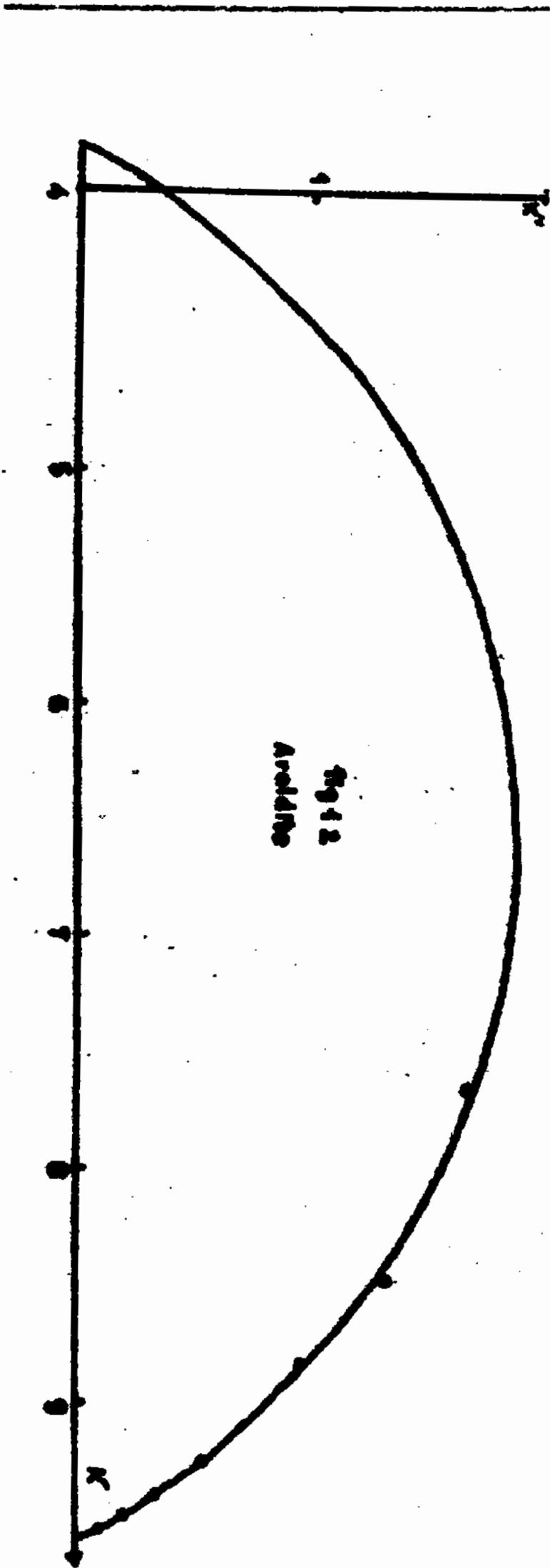


Fig 12  
Arealine

On en déduit les caractéristiques suivantes

$$k_s = 9.6 ; k = 3.6 ; k''_m = 1.8$$

fréquence correspondant à  $k''_m$  :  $f_m = 27$  MHz

paramètre de distribution:  $h = 0.3$

Nous remarquons tout de suite que la forte amplitude de  $k''$  (et aussi de la différence  $(k_s - k)$ ) correspond à une valeur élevée du produit  $N\mu^2$  ( $N$  est le nombre par unité de volume de dipôles permanents de valeur  $\mu$ )  
D'autre part, le fait que  $h$  soit petit devant l'unité, traduit un faible étalement des temps de relaxation; ce qui, comme ici dans un liquide, correspond à une grande liberté d'orientation des dipôles.

Nous utiliserons plus tard les valeurs de  $k_s$  et  $k$

### 2) Etude du durcisseur HY 951

Nous n'avons pu tirer aucun renseignement sur sa polarisation car il est trop conducteur pour se prêter à des mesures capacitives dans la gamme de fréquences que nous utilisons; sa résistivité est en effet de  $\rho = 5 \times 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$

Son addition sur la résine en tant que simple constituant d'un mélange, et en faisant abstraction de la réaction chimique qu'il va déclencher, va surtout donner naissance à une polarisation interfaciale. Cette dernière n'a cependant aucune influence sur la mesure des permittivités  $k'$  et  $k''$  lorsque la fréquence est suffisamment élevée.

### III) ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES PENDANT LE DURCISSEMENT

Nous signalerons ici les résultats obtenus à trois températures différentes : 28°C , 36.5°C et 49.5°C .

Les différents échantillons étaient placés sous vide primaire pendant des

temps à peu près égaux (huit minutes).

La première mesure était prise au moment où la température de la masse de la **cellule** prenait la valeur affichée sur le **thermomètre** à contact plongeant dans le réservoir du liquide de la circulation thermostatique (ce qui prenait à peu près douze minutes).

### 1) Variation des permittivités pendant le durcissement

Nous donnons ici, pour les trois températures, les courbes A obtenues par la méthode exposée au paragraphe I.1 de ce chapitre (fig. 13 à 18).

A la température 36.5°C on a ajouté au réseau obtenu à l'aide du Qmètre, les courbes déduites des mesures au pont en basses fréquences (1, 2, 5 et 10 kHz)

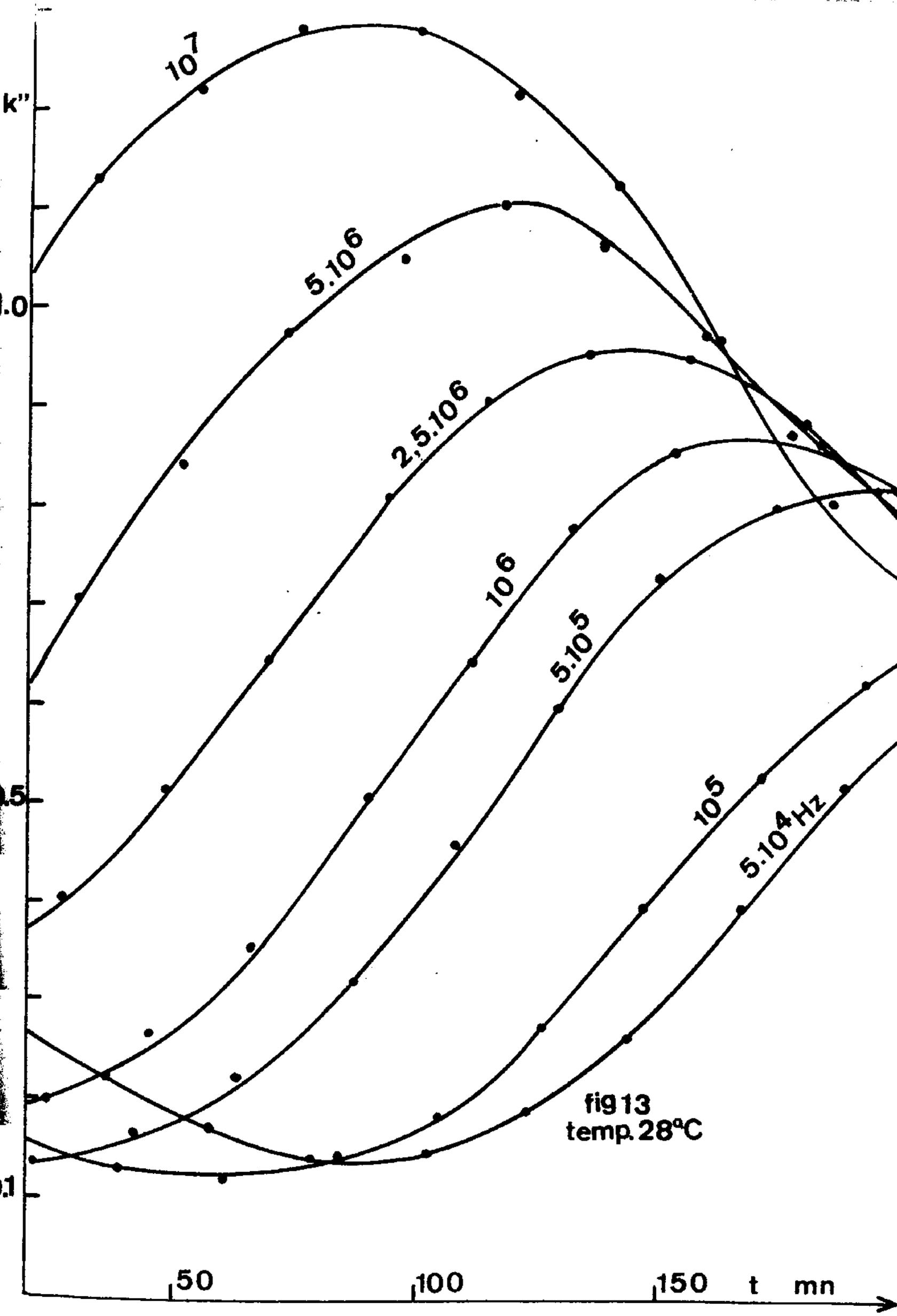
Enfin, pour souligner l'analogie de nos résultats avec ceux présentés dans la publication de M.M. DUBOIS & HEROU (II), nous avons porté sur la figure 19 le réseau des courbes  $\text{tg } \delta (t)$ , la fréquence étant le paramètre.

### 2) Variation des permittivités avec la fréquence à différents moments du durcissement.

Sur les courbes A, on relève, à un instant choisi, les valeurs de  $k'$  et  $k''$  correspondant aux différentes fréquences; on peut alors tracer les courbes  $k'(\log f)$  et  $k''(\log f)$ , le temps étant considéré comme un paramètre.

Nous donnons à titre d'exemple deux réseaux de courbes à deux températures différentes (fig. 20 et 21).

Sur toutes les courbes de ce type que nous désignerons sous la référence "courbes B", on distingue une zone de dispersion caractérisée par un certain intervalle de fréquences sur lequel le graphe de  $k'(\log f)$  a l'allure d'un "S" renversé et celui de  $k''(\log f)$  une forme en "cloche" remarquable. Cette zone de dispersion paraît se déplacer vers les basses fréquences au fur et



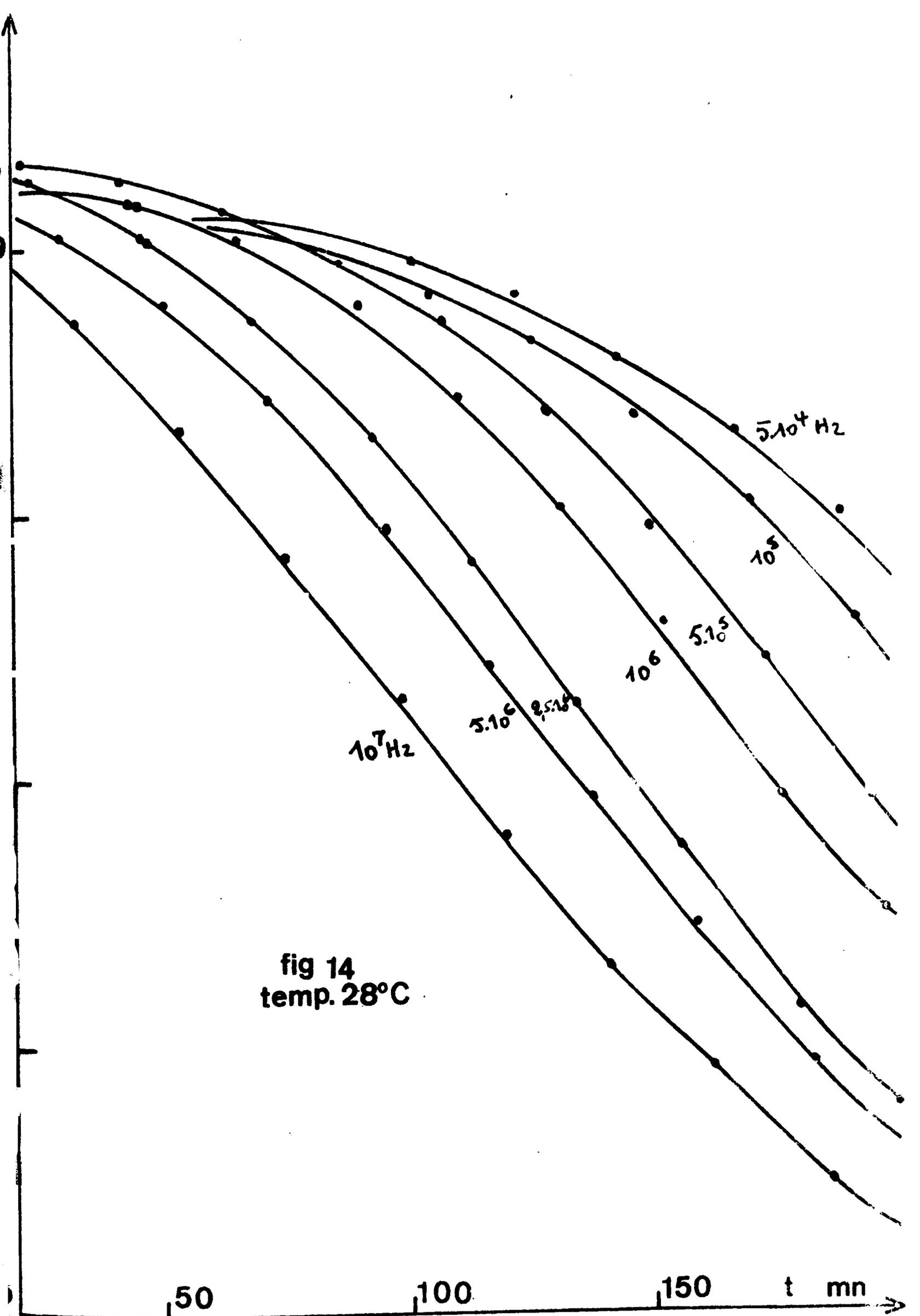


fig 14  
temp. 28°C

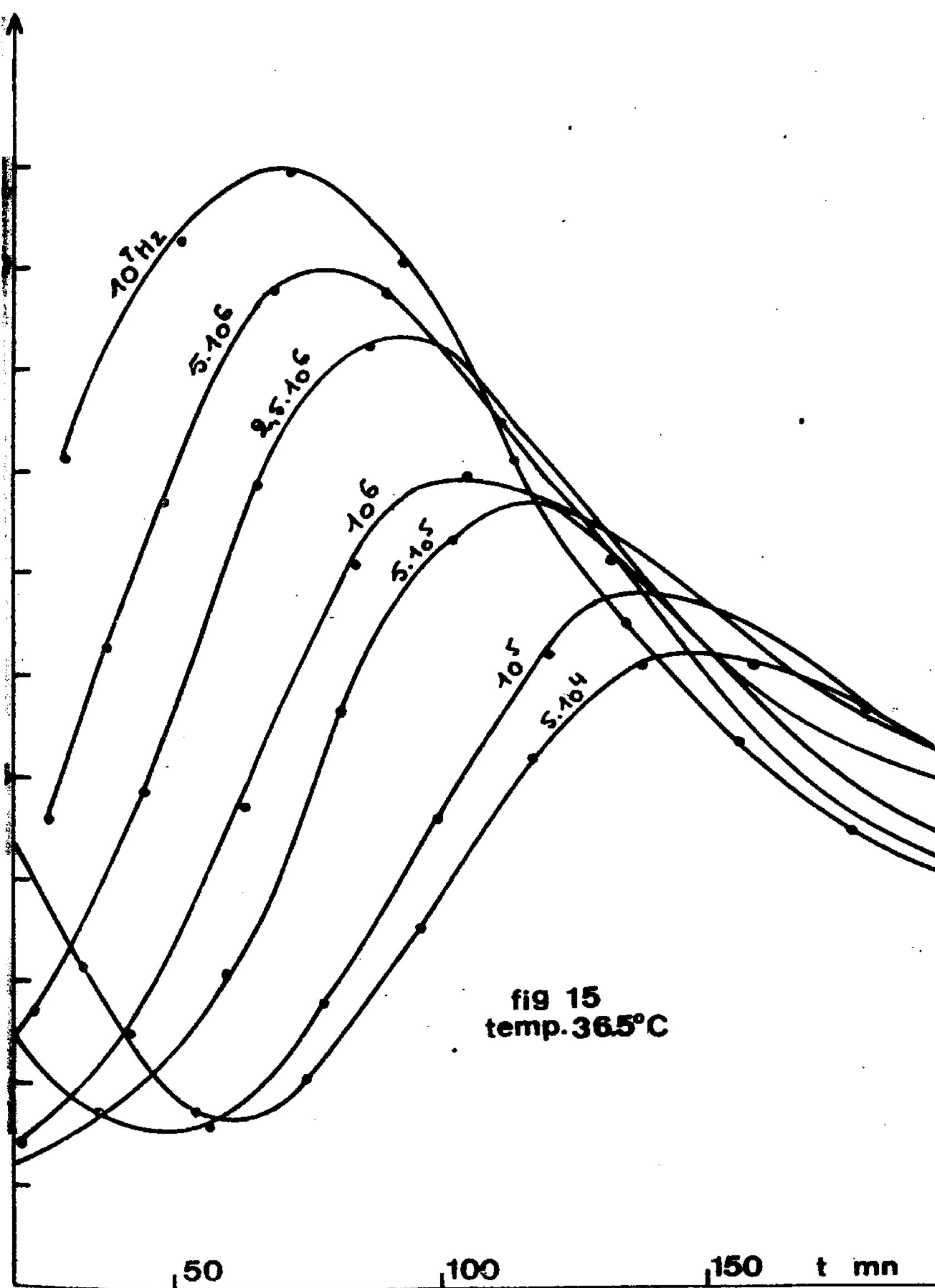


fig 15  
temp. 36.5°C

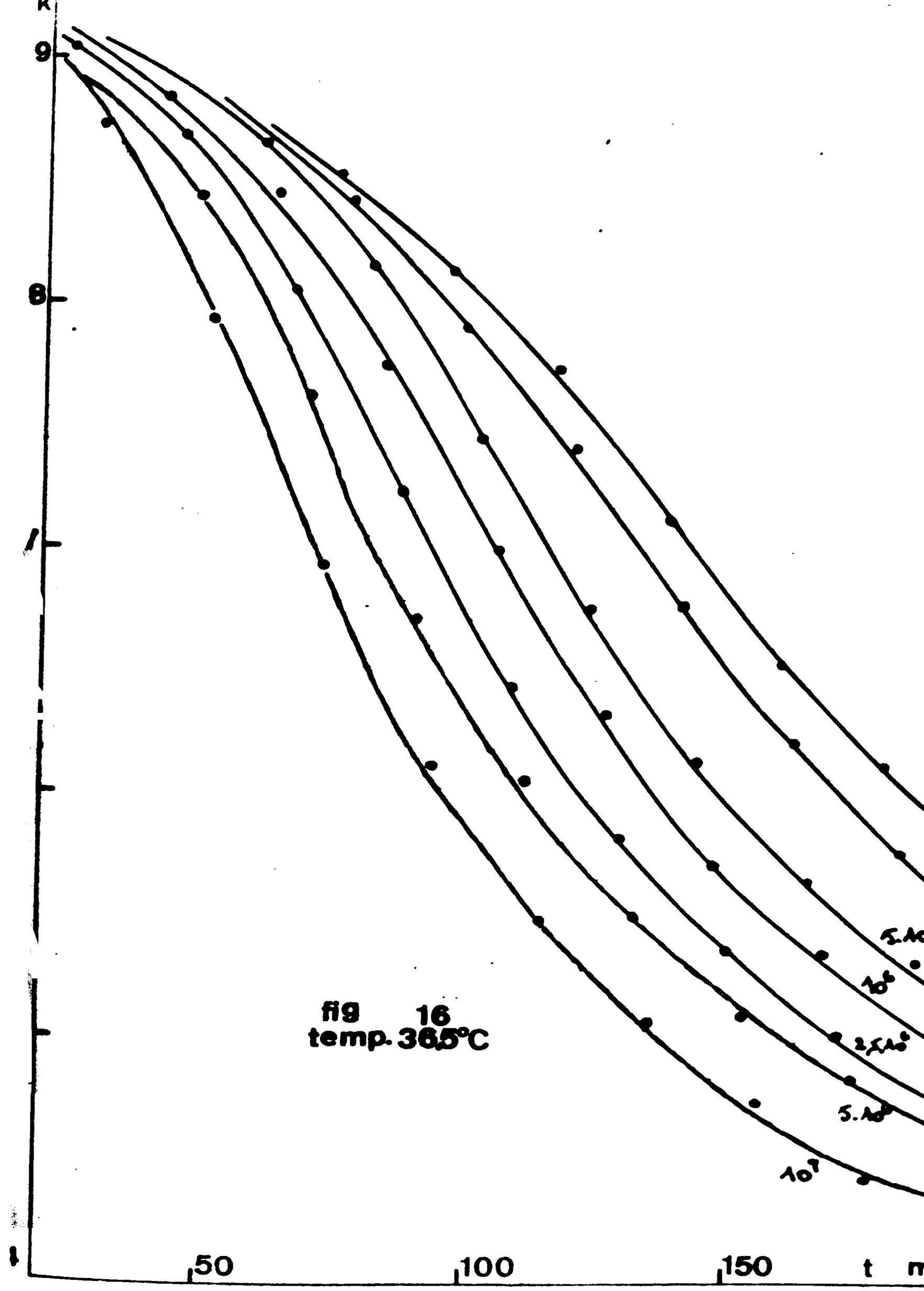


fig 16  
temp. 365°C

5.A

10<sup>6</sup>

2.5.A

5.A

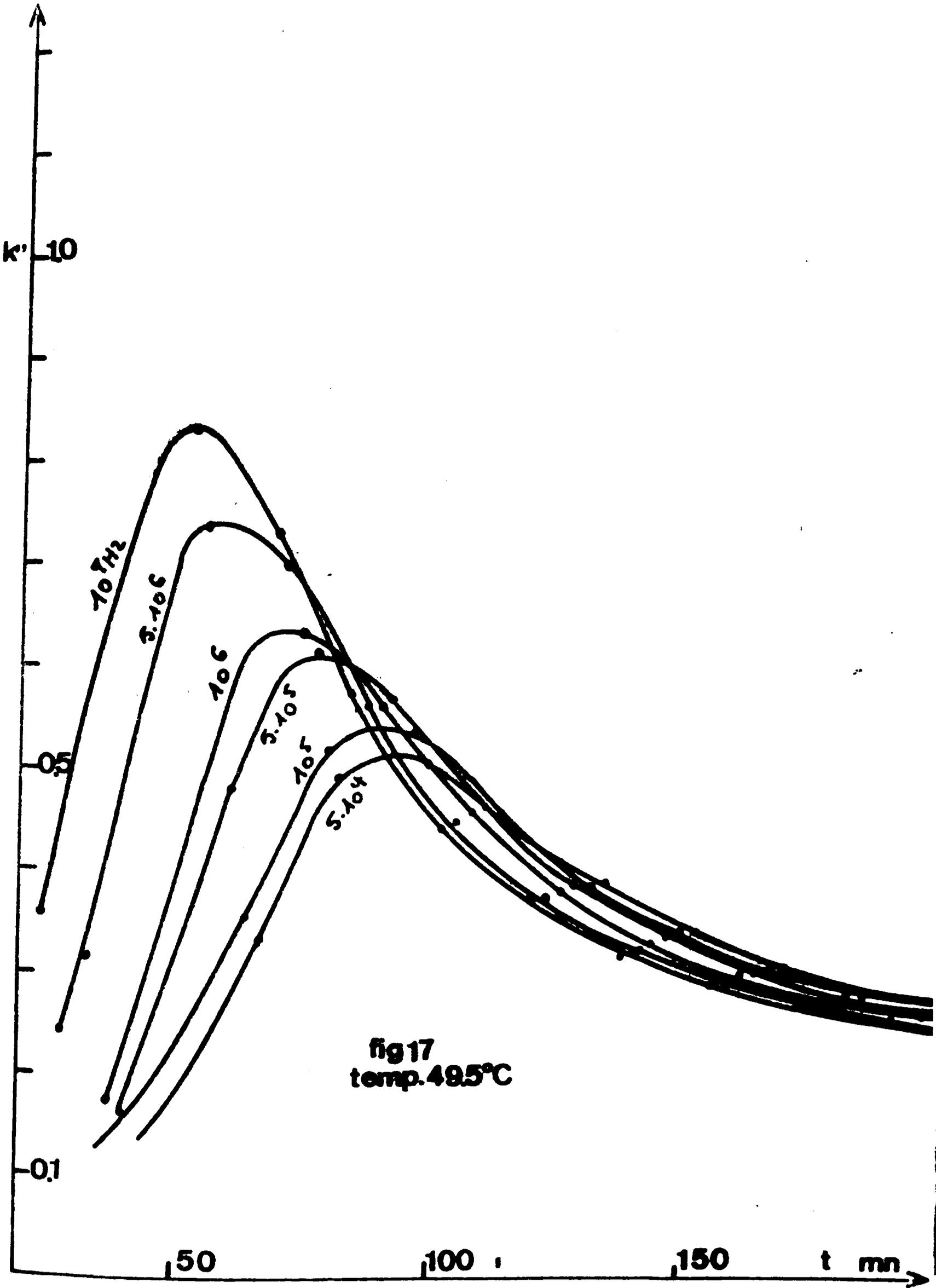
10<sup>7</sup>

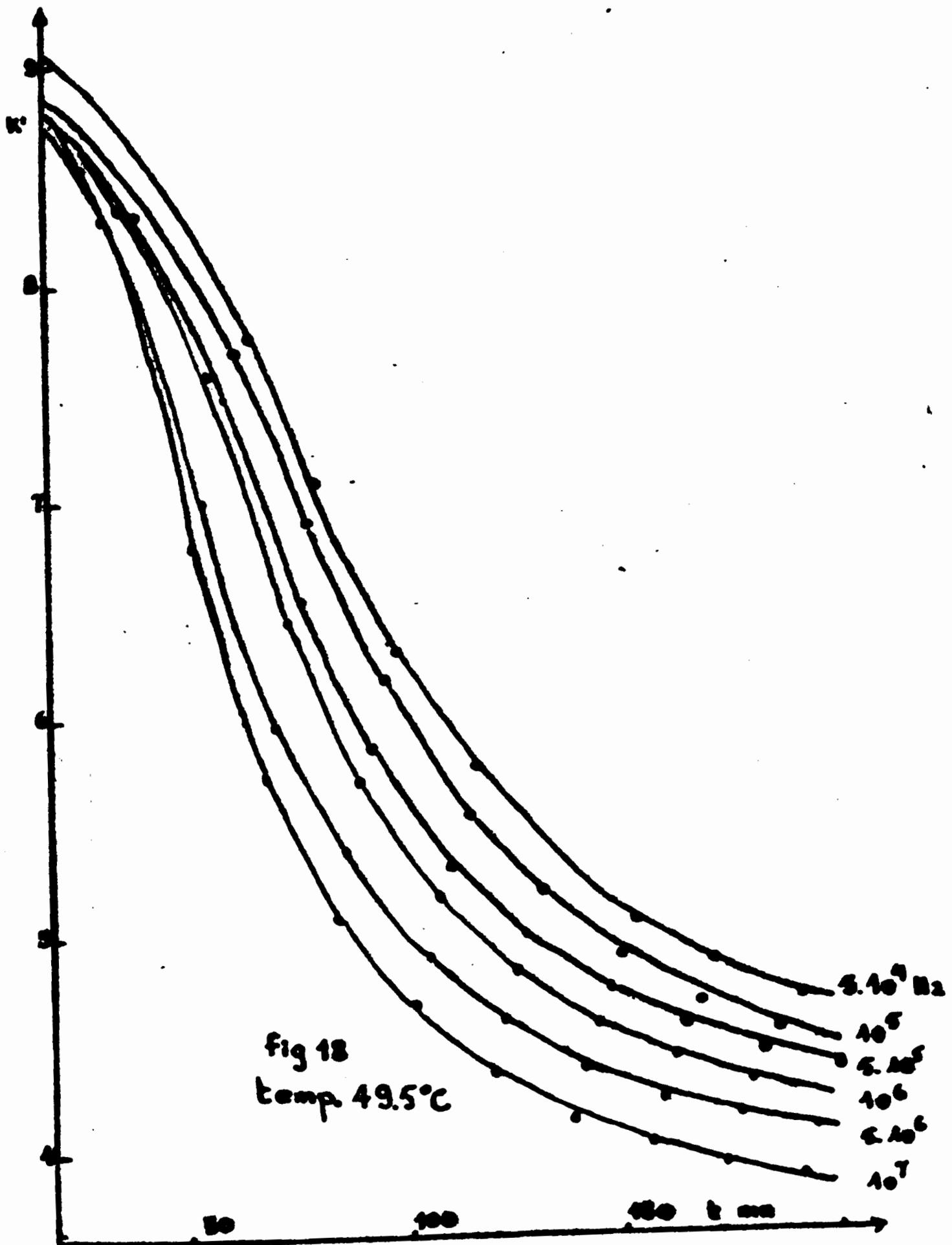
50

100

150

t m





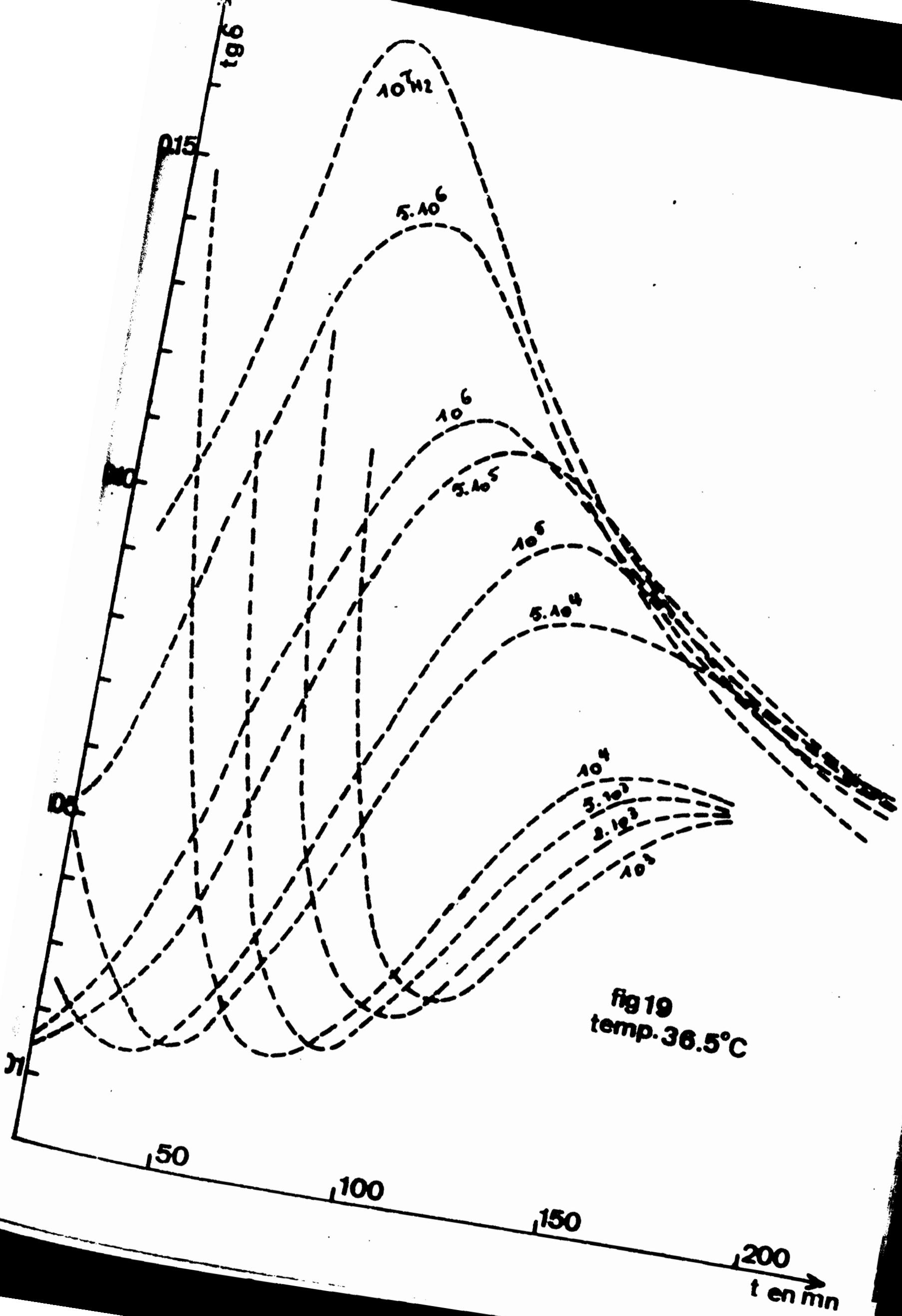
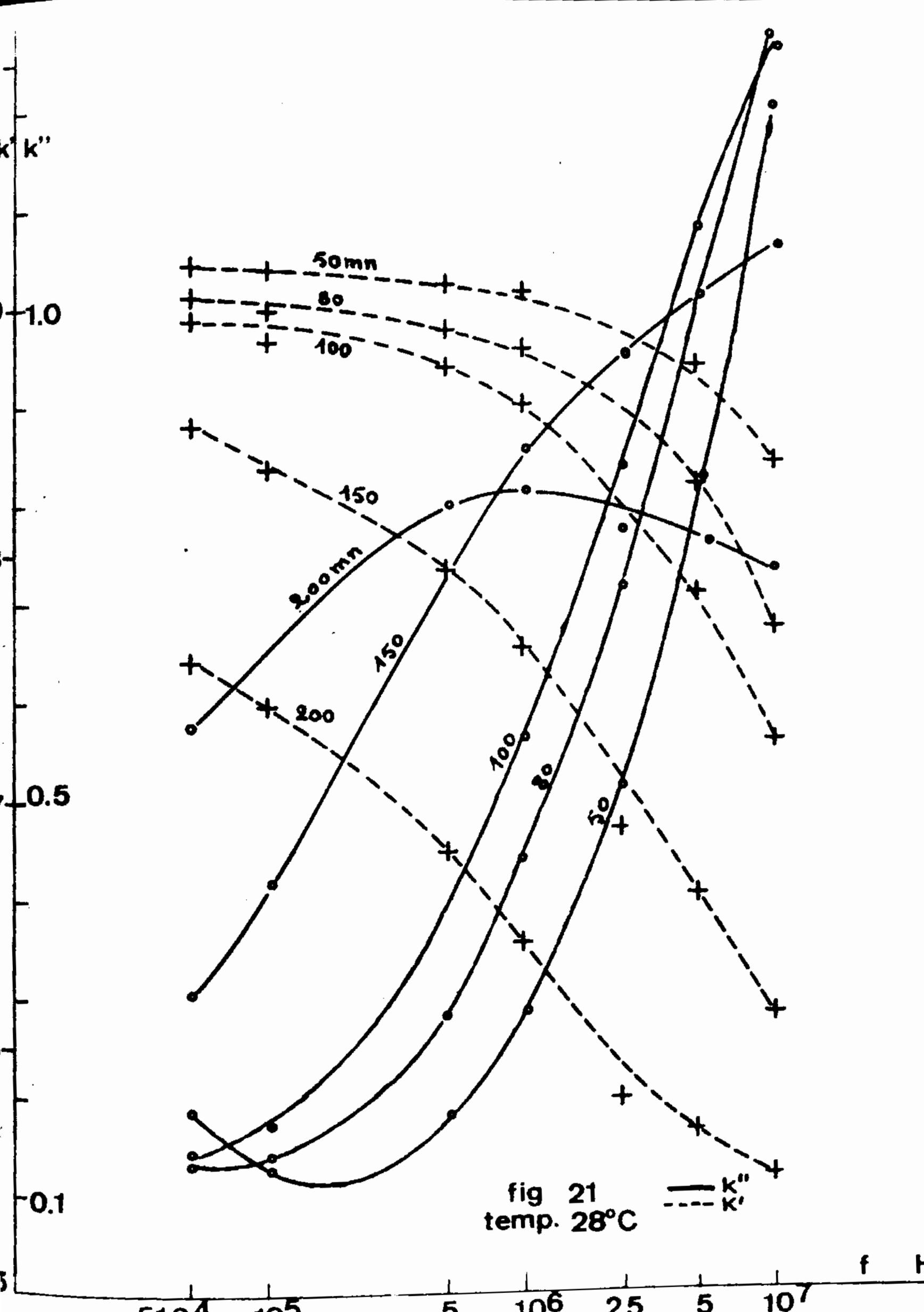


fig 19  
temp.  $36.5^\circ\text{C}$





à mesure que le temps s'écoule; simultanément, la courbe en cloche s'aplatit tandis que le S s'allonge.

Nous reviendrons sur l'interprétation de ces résultats.

### 3) Influence de la température

Pour tracer les courbes A et B, on a pris soin d'opérer à température constante; mais on peut aussi, à fréquence constante, étudier l'évolution au cours du temps des permittivités en prenant pour paramètre la température.

Nous donnons comme exemple les courbes des figures 22 et 23; on voit que la forme de ces courbes est sensible à la température mais que l'interprétation n'est pas immédiate.

Comme la réaction qui accompagne le durcissement est exothermique, il se produit généralement un échauffement de la pièce moulée (qui peut atteindre 100°C pour des pièces volumineuses).

Afin de nous rendre compte de son importance, nous avons donc observé l'échauffement de nos échantillons pendant la polymérisation en mesurant la tension qui apparaissait aux bornes d'un thermocouple dont l'une des soudures était noyée dans le mélange en cours de durcissement tandis que l'autre était placée dans l'enceinte thermostatée de la cellule de mesures; on obtient ainsi des courbes analogues à celle de la figure 24. En particulier, certaines ont été enregistrées pendant qu'on appliquait en permanence à l'échantillon le champ électrique haute fréquence qui nous permettait de mesurer les permittivités.

Comme on pouvait s'y attendre, nous avons trouvé un échauffement supplémentaire (dû aux pertes par chauffage diélectrique et la petite accélération de la réaction qui en résultait). Cependant, ces courbes d'échauffement gardai-

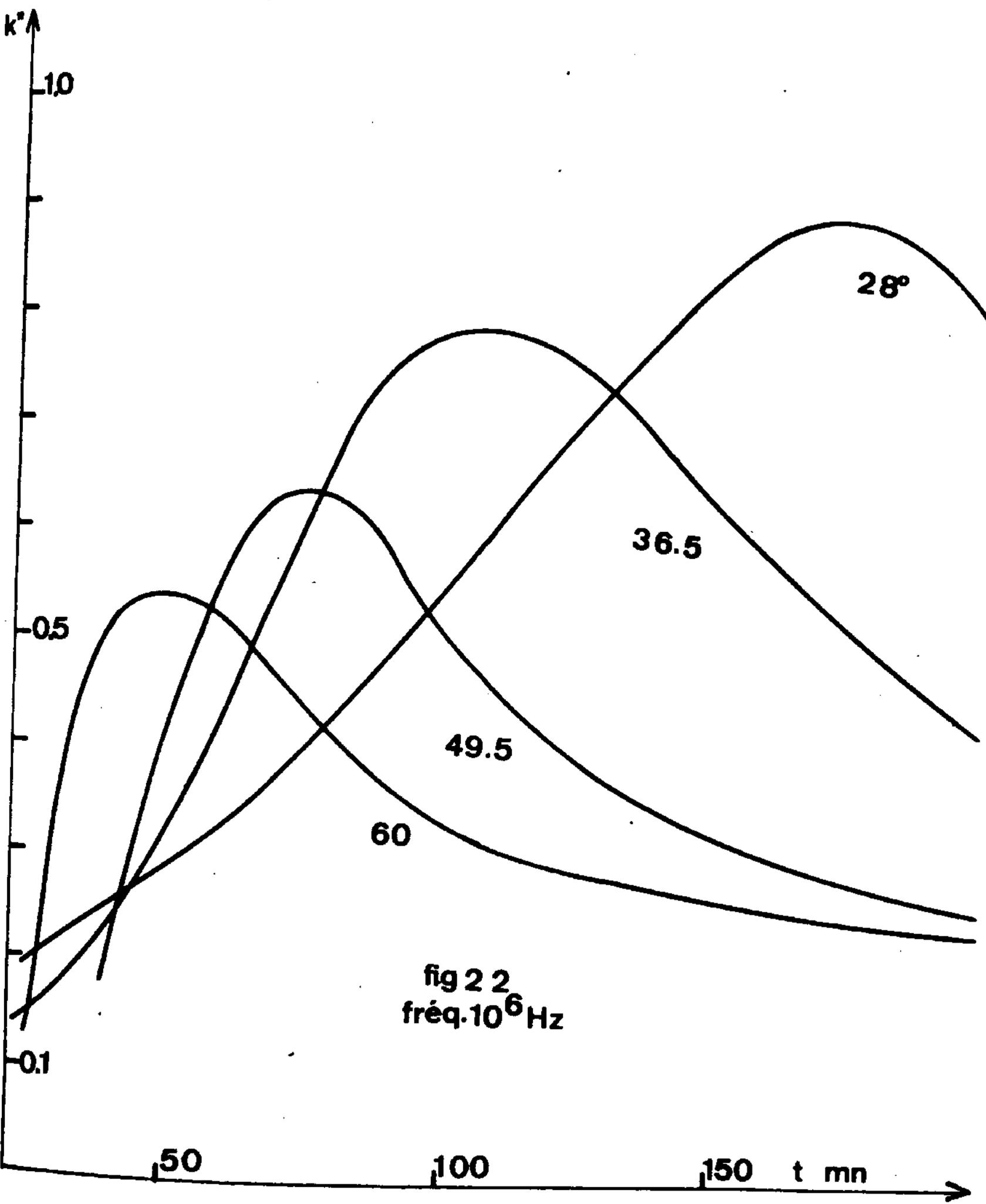


fig 2 2  
fréq.  $10^6$  Hz

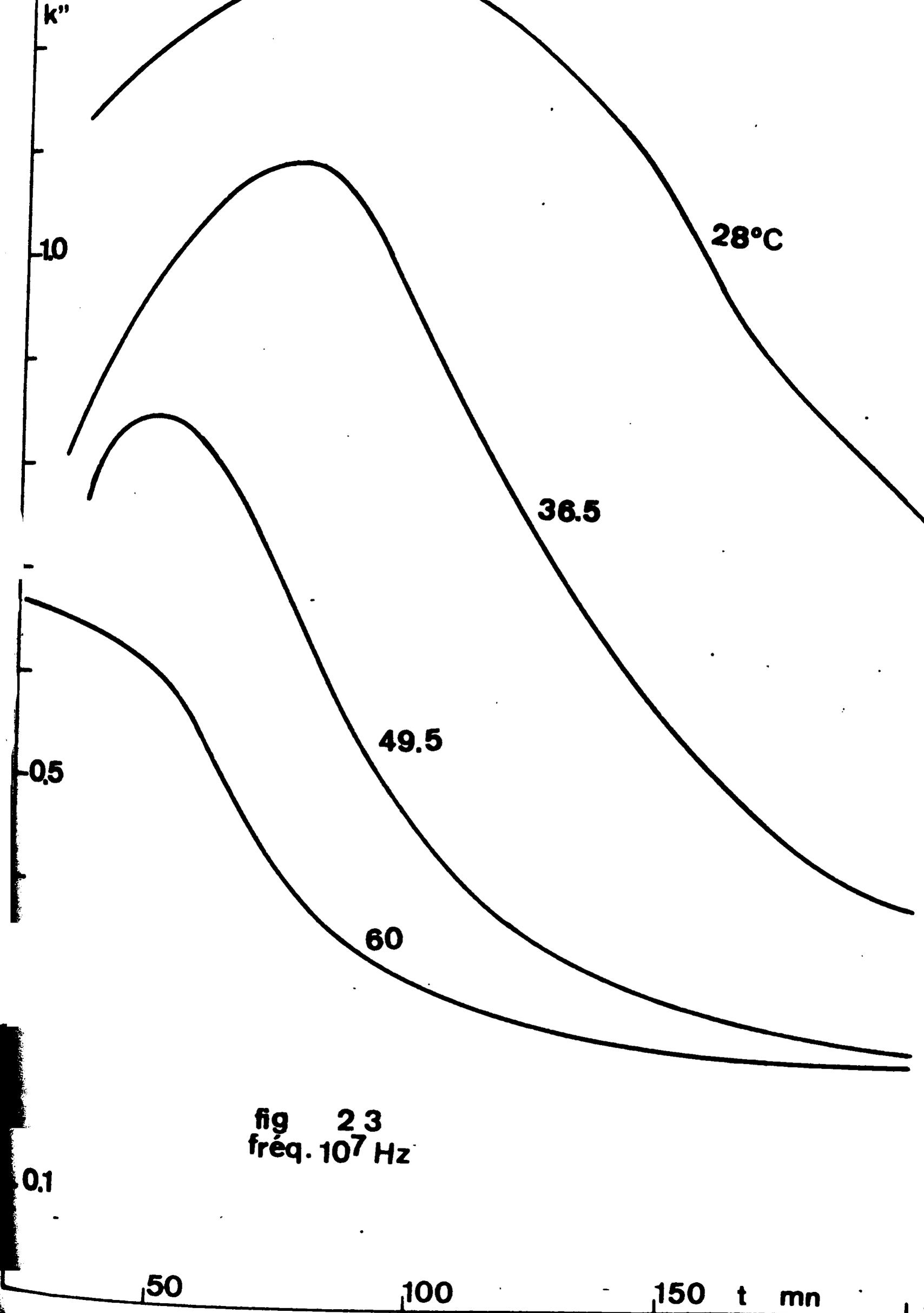
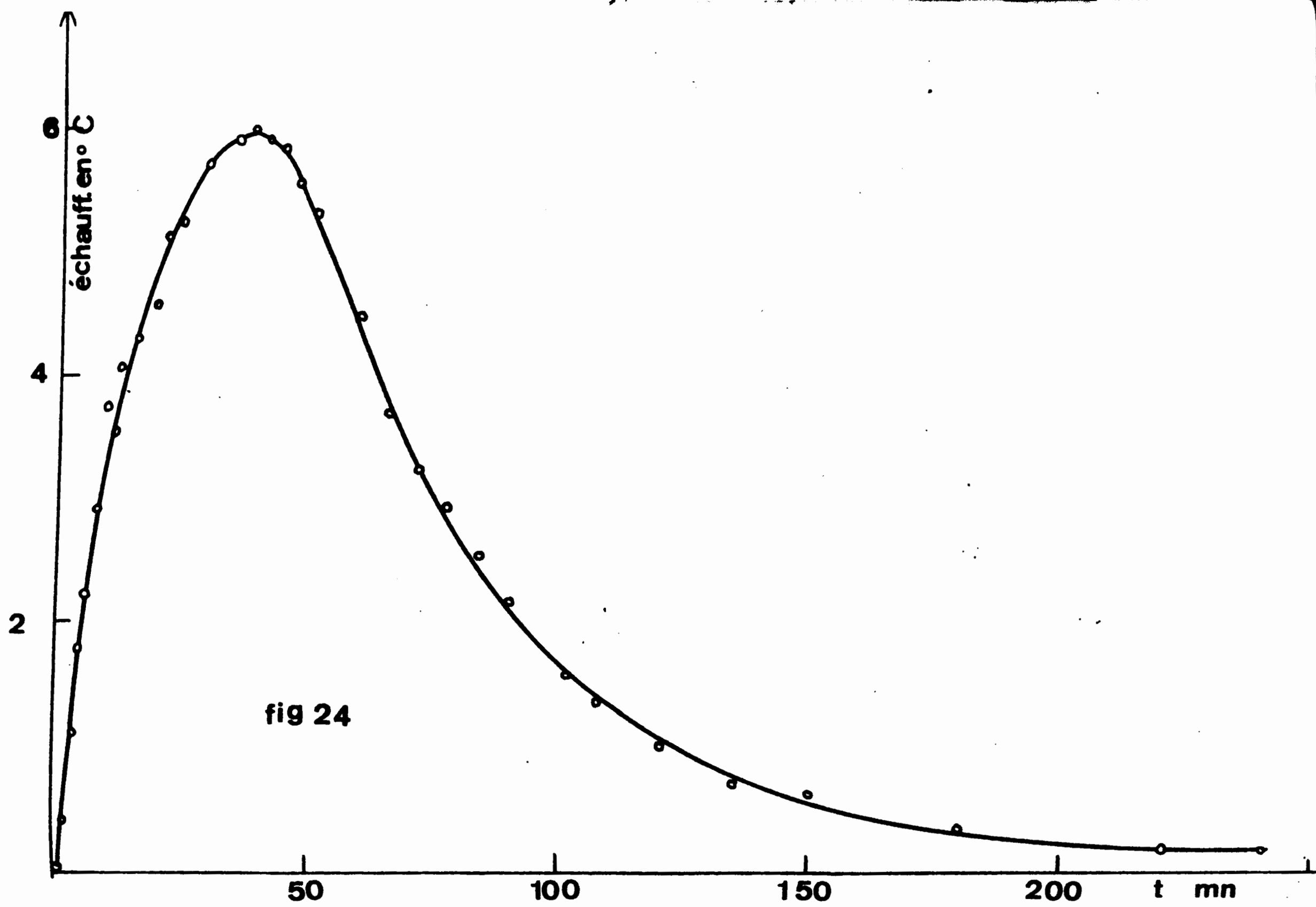


fig 2 3  
fréq.  $10^7$  Hz



ent la même allure et leurs maximas ont toujours été inférieurs à  $7^{\circ}\text{C}$ ; d'où nous concluons que la température de nos échantillons est voisine de celle indiquée par le thermostat (et nous remarquons que nous serions plus près de la réalité, vu l'intervalle de temps étudié, en majorant l'indication du thermostat de  $2^{\circ}\text{C}$ )

Enfin, cet échauffement seul ne permet pas d'expliquer les variations des permittivités avec le temps telles qu'on les a mesurées. En effet, on a représenté sur la figure 25 la variation, avec la température, de  $k'$  de la résine seule à la fréquence  $f = 5 \text{ MHz}$  : on voit qu'elle décroît à peu près linéairement avec l'échauffement (sur une plus large gamme de température, on verrait qu'elle varie en fait comme l'inverse de la température absolue  $1/T$  mais, vu que l'intervalle  $\Delta T$  est assez petit ici devant la valeur de  $T$ , l'approximation est satisfaisante)

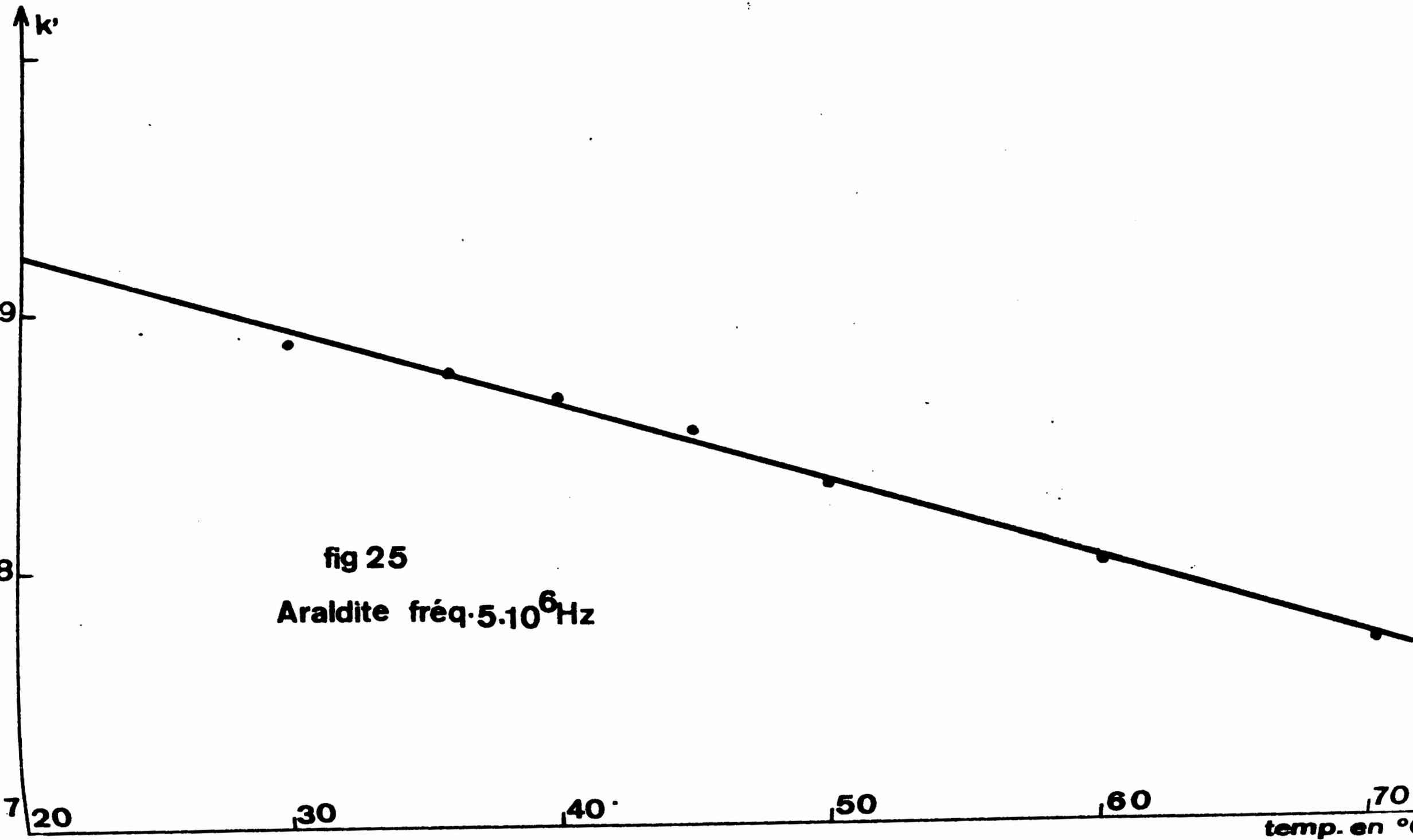
La variation de  $k'(t)$  à cette même fréquence devrait donc, à une symétrie près, reproduire la courbe de la figure 25; il est assez facile de constater sur les courbes A qu'il n'en est rien.

#### 4) Diagrammes de COLE & COLE

Ayant remarqué en 2) la présence d'une zone de dispersion, il était normal de vérifier si la construction de COLE & COLE donnait des résultats exploitables, d'autant plus que nous avons trouvé un arc de cercle dans l'étude de la résine pure.

Nous avons utilisé les résultats qui nous ont déjà permis de construire les courbes B. La figure 26 montre, par exemple, les diagrammes obtenus à la température  $36.5^{\circ}\text{C}$ .

On en déduit le tableau n° 2



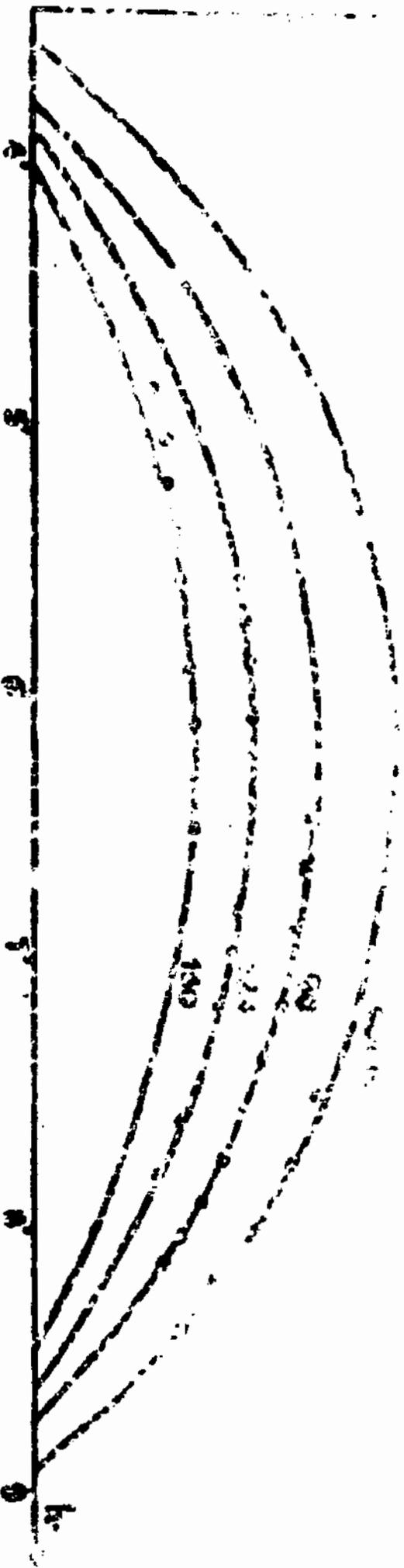


fig. 20  
temp. 36.5°C

Tableau n° 2

t en mm	h	$k_s$	k	$f_m$
60	0.41	8.9	3.6	50 MHz
90	0.50	8.6	3.7	7.25 "
120	0.59	8.4	3.8	1.5 "
150	0.68	8.2	4.0	0.27 "

Nous voyons donc que, au fur et à mesure que le temps s'écoule, la distribution des temps de relaxation s'étale et, simultanément, la valeur du temps de relaxation le plus probable augmente; on pouvait déjà déduire ceci de l'analyse des courbes B .

Les diagrammes de COLE & COLE montrent en outre que, pendant le durcissement la permittivité extrapolée vers la fréquence zéro  $k_s$  décroît nettement tandis que la permittivité extrapolée vers les fréquences élevées k varie peu

Nous essaierons de relier toutes ces observations aux renseignements dont nous disposons sur la structure de nos araldites et ce au chapitre qui suivra...

Tableau n°2 complet

temp. en °C	t en mn	h	$k_B$	$k_{\infty}$	$k''_m$	$T_m$ en $10^{-3}$ s
28	50	0.22	9.20	3.60	1.96	2.1
	80	0.33	9.16	3.70	1.56	3.2
	100	0.40	9.12	3.80	1.34	4.9
	150	0.50	8.90	3.90	1.00	15.2
	200	0.52	8.64	4.00	0.82	54.0

---

36.5	60	0.41	8.90	3.60	1.35	2.0
	90	0.50	8.60	3.70	1.06	13.8
	120	0.59	8.40	3.80	0.82	66.0
	150	0.68	8.20	4.00	0.60	368

---

49.5	50	0.45	8.20	3.45	1.08	1.96
	60	0.57	8.06	3.62	0.82	5.9
	70	0.59	8.00	3.66	0.70	15.5
	100	0.67	7.90	3.90	0.55	435.0

## C H A P I T R E V

## ESSAI D'INTERPRETATION THEORIQUE

## I) PROPRIETES DE LA RESINE ARALDITE D CY 230

Nous extrayons de la notice technique fournie par le fabricant les données suivantes:

Résine époxyde à base de diphénol A et d'épichlorhydrine.

Masse volumique  $d = 1.14 - 1.16 \text{ g/cm}^3$

Indice de réfraction  $n_D^{20} = 1.557 - 1.559$

Equivalent époxyde en g/équiv.  $M = 220 - 240 \text{ g}$

Cette dernière quantité correspond à la masse moyenne de résine dans laquelle on a neutralisé, par une réaction analytique appropriée, l'équivalent d'une molécule-gramme d'un corps dont la molécule porte un radical époxyde. Ceci revient à dire que M grammes de résine contenaient Na radicaux époxydes (Na : nombre d'AVOGADRO)

Nous calculons donc immédiatement le nombre N de radicaux époxydes

$$\text{par centimètre cube} \quad N = Na \frac{d}{M} \quad (67)$$

En prenant pour valeurs moyennes

$$d = 1.15 \text{ g/cm}^3$$

et  $M = 230 \text{ g}$

$$\text{on obtient} \quad N = 3.01 \times 10^{21}$$

Comme nous l'avons dit dans l'introduction, la résine est un mélange de molécules qui peuvent différer par leur degré de polymérisation: chaque molécule porte à chacune de ses extrémités un groupement époxyde, mais le

nombre des maillons de la chaîne qui les relie varie; la valeur de l'équivalent époxyde montre d'ailleurs qu'il est de l'ordre de quelques unités. La valeur moyenne de la masse moléculaire de cette résine n'a pour nous que peu d'importance; ce qui nous intéresse surtout, c'est son aptitude à réagir pour donner des chaînes beaucoup plus longues et ceci explique l'attention particulière que nous portons aux groupements fonctionnels que portent les molécules plutôt qu'aux molécules elles-mêmes.

Dans ces conditions, nous allons allouer à ces Na radicaux époxydes d'une manière fictive, un poids moléculaire moyen égal à M; ceci revient à leur "attribuer" à chacun un certain nombre d'atomes environnants (une bonne trentaine d'après la formule chimique et la valeur de l'équivalent époxyde). Nous postulerons de plus que ces radicaux époxydes qui ont un moment dipolaire permanent  $\mu$ , sont les principaux responsables dans notre résine de la polarisation d'origine dipolaire que nous avons mise en évidence par le digramme de COLE & COLE au paragraphe II,1 du chapitre IV.

En utilisant la formule de LORENZ-LORENTZ, et en prenant pour l'indice de réfraction

$$n_D^{20} = 1.558$$

on peut évaluer la polarisabilité d'origine électronique

$$\alpha_e = \frac{3}{4\pi N} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (68)$$

ce qui donne

$$\alpha_e = 26 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad \text{ou} \quad 26 \text{ \AA}^3$$

Cette valeur, correspondant à un ensemble d'une bonne trentaine d'atomes, nous paraît d'un ordre de grandeur convenable

Si on considère toute la polarisation par déformation, alors c'est la valeur de  $k'$  extrapolée vers les hautes fréquences sur le diagramme de

COLE & COLE qu'il faut prendre en compte.

Pour la résine pure, on trouve  $k_{\infty} = 3.6$ , mais tous les points expérimentaux sont obtenus pour des fréquences inférieures à celle du maximum de pertes; par contre, sur tous les diagrammes obtenus en cours de polymérisation, dont certains échappent à la critique précédente, on trouve des valeurs voisines de 4.

Nous prendrons donc, comme valeur moyenne

$$k_{\infty} = 4.0$$

et nous calculerons la polarisabilité totale par déformation à l'aide de la relation (33) de CLAUSIUS - MOSOTTI

$$\alpha_t = \frac{3}{4} \frac{k - 1}{k + 2} = 39 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ ou } 39 \text{ \AA}^3$$

Par différence, on trouve que la polarisabilité d'origine atomique serait de  $13 \text{ \AA}^3$ . Cette valeur peut nous paraître inhabituellement grande lorsqu'on la compare à celle de la polarisabilité électronique. Il ne faut pourtant pas oublier, tout d'abord, que nos méthodes manquent de précision pour donner, dans le cas présent, beaucoup mieux que des ordres de grandeur. Ensuite, ces molécules, en partie polymérisées, sont de structure complexe. Enfin, nous avons remarqué, dans la formule chimique, un groupement hydroxyle qui pourrait donner une zone de dispersion supplémentaire, mais comme celle-ci se situerait à des fréquences voisines de 10.000 MHz, et que nous ne disposons au laboratoire d'aucun appareillage de mesure dans cette gamme de fréquences, son effet serait compté, malgré sa nature, dans la valeur de  $\alpha_t$  que nous avons déterminée.

Nous allons calculer le moment dipolaire permanent du radical époxyde en appliquant la formule (37) d'ONSAGER

$$\chi'' = \frac{9 K T}{4 \pi N} \frac{(k_s - n^2)(2k_s + n^2)}{k_s(n^2 + 2)^2} \quad (69)$$

Remarquons, encore une fois, que  $k_s$  et  $n^2$  sont les valeurs limites de la permittivité aux extrémités de la gamme de fréquences où se produit la dispersion. Nous utiliserons donc les données des diagrammes de COLE & COLE

$$n^2 = k_\infty = 4.0$$

$$k_s = 9.6$$

En effet, si on considérait tout le spectre de fréquences, les résultats seraient faussés, indépendamment du fait qu'il pourrait y avoir d'autres zones de dispersion d'origine dipolaire, vers le haut par la polarisation atomique et vers le bas par la polarisation interfaciale.

En prenant  $T = 310^\circ K$ , on trouve:

$$\chi'' = 1.98 \times 10^{-18} \text{ u.é.s.c.g.s. ou } 1.98 \text{ debye.}$$

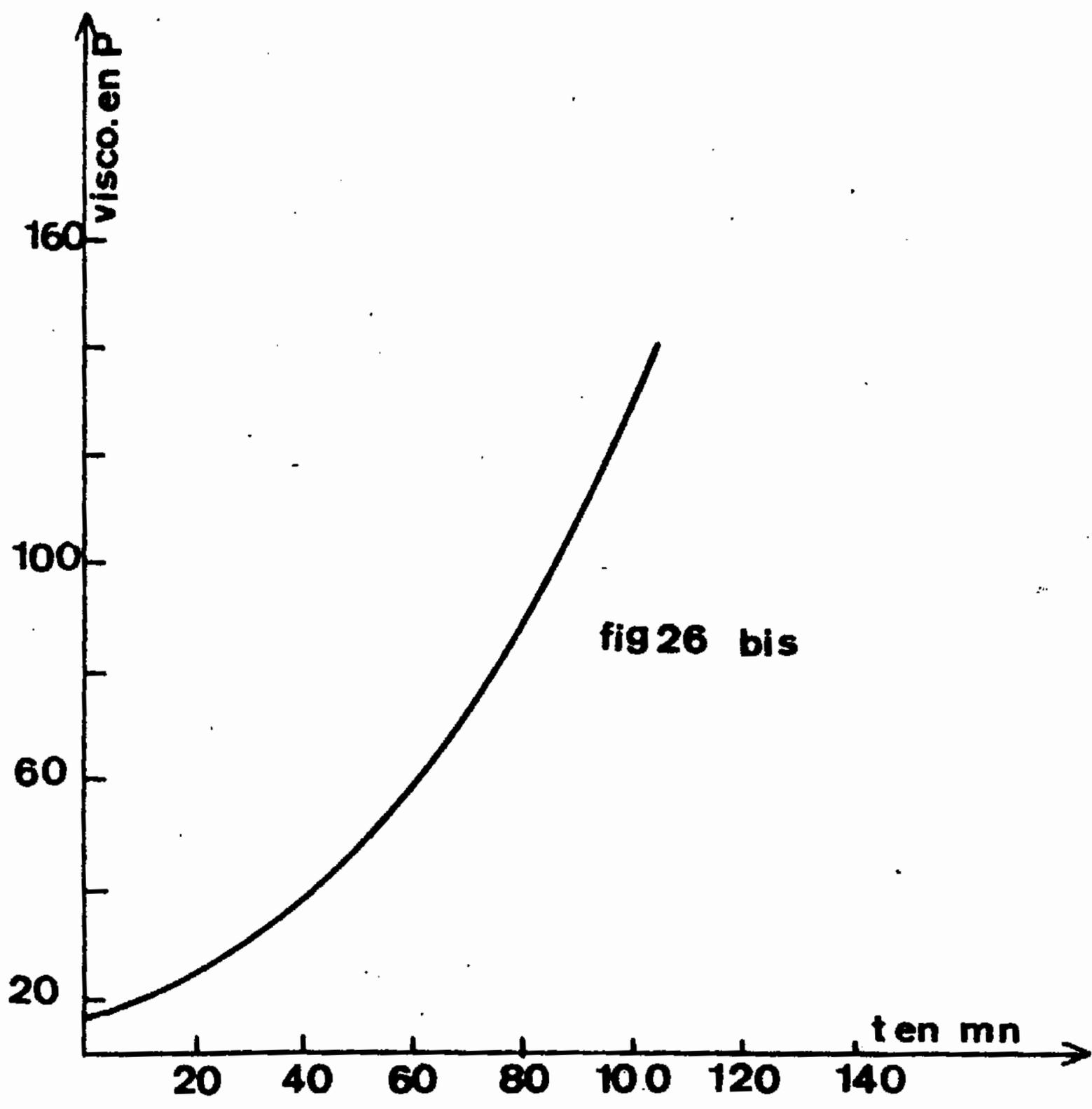
## II) EVOLUTION DES PROPRIETES DIELECTRIQUES PENDANT LA POLYMERISATION

### 1) Evolution du temps de relaxation le plus probable $\tau_m$

Dans sa théorie, DEBYE (XI) énonce que le temps de relaxation des dipôles est proportionnel à la viscosité du milieu. Nous n'avons pas les moyens de mesurer la viscosité macroscopique, mais le fabricant donnait des résultats obtenus sur une résine analogue à la nôtre à  $20^\circ C$ .

La figure 26 présente ces données et nous permet de conclure que, pendant la polymérisation, la viscosité du mélange durcisseur et résine augmente exponentiellement avec le temps.

Nous avons alors représenté, sur la figure 27, les variations du logarithme du temps de relaxation le plus probable  $\tau_m$  en fonction du temps, à différentes températures. Nous avons trouvé, dans tous les cas, des droites de pente positive, ce qui montre que  $\tau_m$  croît aussi exponentiellement avec



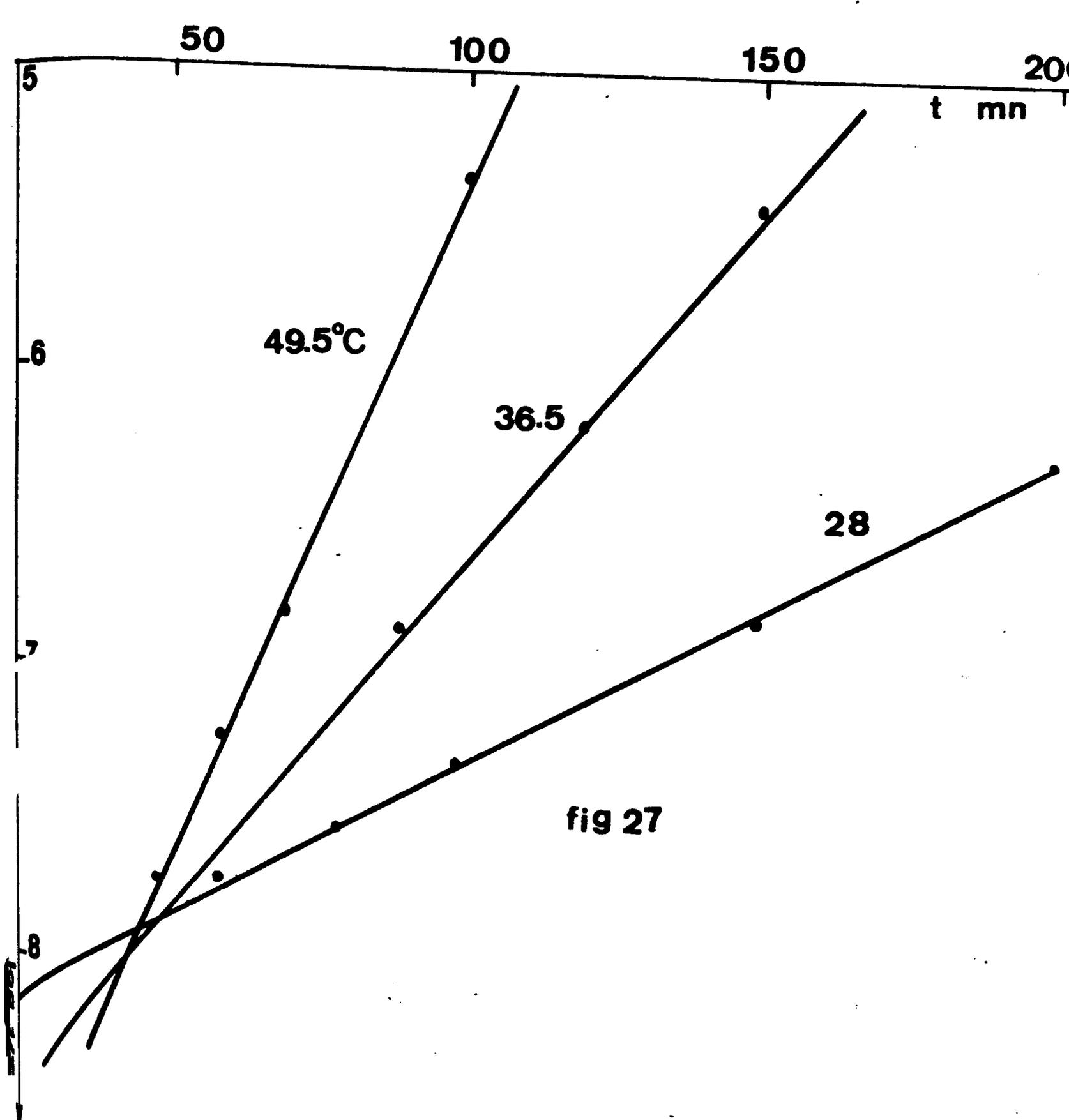


fig 27

le temps pendant la polymérisation.

D'après ces courbes, nous avons aussi calculé:

$$\text{à } 28^{\circ}\text{C} \quad \log \tau_m = - 8.4 + 0.010 t$$

$$\text{à } 36.5^{\circ}\text{C} \quad \log \tau_m = - 8.9 + 0.023 t$$

$$\text{à } 49.5^{\circ}\text{C} \quad \log \tau_m = - 9.8 + 0.047 t$$

Nous avons alors décidé de comparer numériquement ces variations à celles de la viscosité déduites des **résultats** que nous possédions.

Tout d'abord, de la courbe de la figure 26, nous déduisons à  $20^{\circ}\text{C}$ :

$$\log \eta = \log \eta_0 + 0.0085 t$$

Connaissant trois valeurs de la viscosité  $\eta_0$  de la résine pour  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$  et  $40^{\circ}\text{C}$ , nous en tirons, par interpolation, les valeurs de  $\eta_0$  à nos trois températures d'essai, ce qui donne le tableau n° 3.

$\theta$ en $^{\circ}\text{C}$	20	28	30	36.5	40	49.5
$\eta_0$ en poise	1.8	1.4	1.3	0.0975	0.8	0.325

Le fabricant donnait, pour le mélange que nous utilisons, le temps de durcissement à différentes températures.

Nous avons dressé le tableau n° 4

température de durcis. en $^{\circ}\text{C}$	durée minimale de durcis. en mn.	T en $^{\circ}\text{K}$	$1000/T=1/T'$	$\log t_d$
20	840 - 1440	293	3.42	2.924-3.158
40	300 - 420	313	3.20	2.477 -2.623
70	60 - 180	343	2.92	1.778-1.255
100	10 - 30	373	2.68	1.000-1.477
130	5 - 10	403	2.48	0.700-1.000

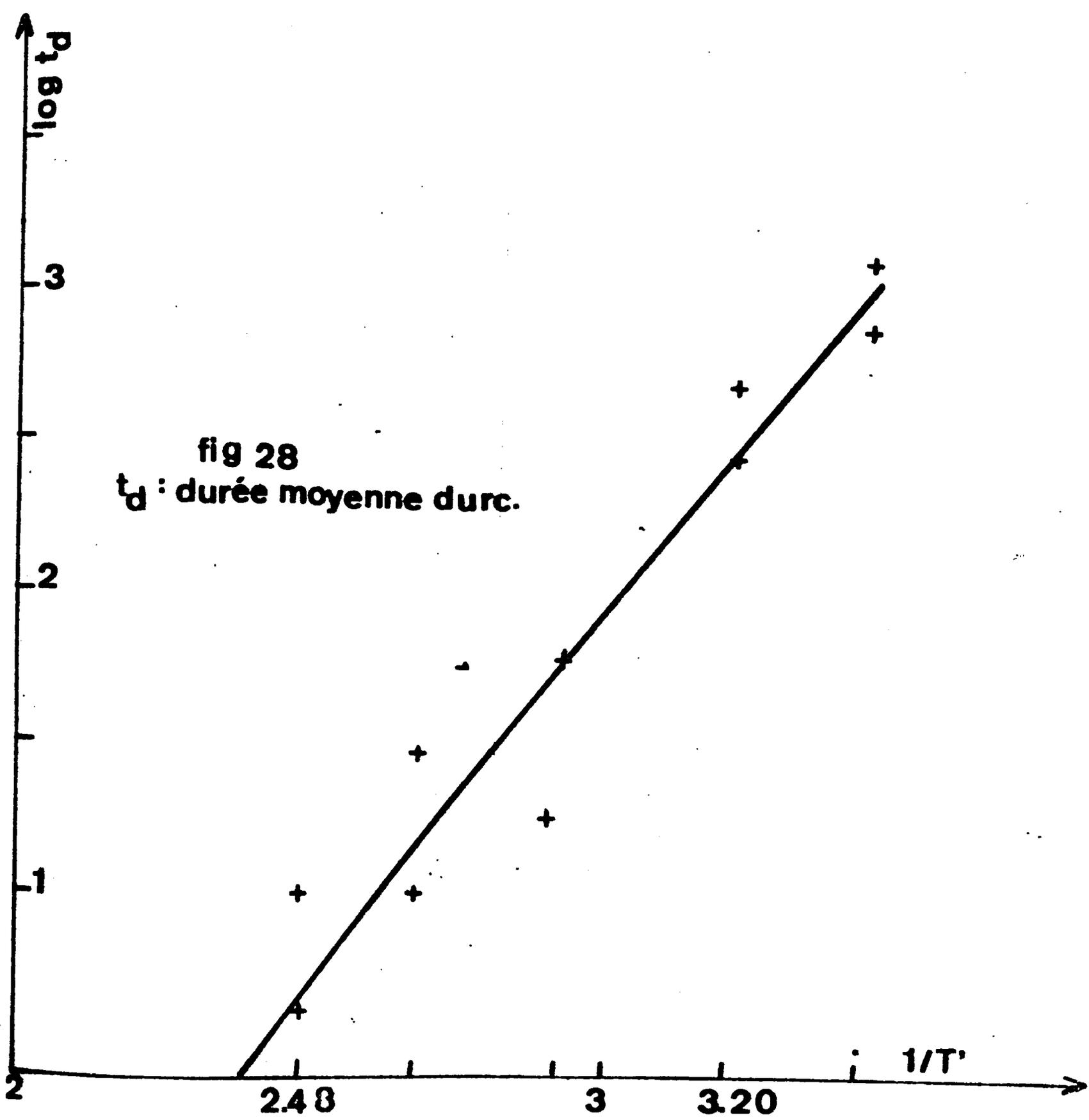


fig 28  
 $t_D$  : durée moyenne durc.

La courbe moyenne de  $\log t_d$  en fonction de  $1/T'$  est une droite (fig. 28) dont l'équation est:

$$\log t_d = - 4.93 + \frac{2.33}{T'}$$

Nous en déduisons le tableau n° 5

température en °C	$1/T'$	$t_d$ en mn.	$\log t_d$
20	3.42	1100	3.04
28	3.32	630	2.80
36.5	3.24	398	2.60
49.5	3.10	190	2.28

Nous formulons les deux hypothèses suivantes, que l'on pourrait vérifier avec un équipement adapté:

-Dans les conditions où nous avons travaillé, tout comme à 20°C, à température constante, la viscosité est une fonction exponentielle du temps

$$\log \frac{\eta}{\eta_0} = Cxt$$

-Le critère "fin de durcissement" correspond à certaine viscosité convenablement choisie  $\eta_f$

On peut déduire la valeur du logarithme de  $\eta_f$  des résultats collectés à 20°C.

En effet, de la courbe de la figure 26, on tire

$$\log \eta_f = \log \eta_0 + 0.0085 t_d$$

et comme le tableau n°5 montre qu'à 20°C, on a  $t_d = 1100$  mn., tandis qu'

on a vu qu' à cette température  $\tau_{t_0} = 1.8$ , le calcul donne immédiatement

$$\log \eta_f = 9.605$$

Ensuite, on détermine les coefficients C de l'exponentielle, aux différentes températures, à l'aide de la relation

$$\log \eta_f = \log \eta_0 + C \times t_d = 9.605$$

Comme on a déjà déterminé, à chacune de nos températures d'essai,  $\eta_0$  et  $t_d$  (tableaux 3 et 5), on en tire la valeur correspondante de C. Ainsi:

à 28°C  $\log \eta = 0.146 + 0.015 t$

à 36.5°C  $\log \eta = 0.026 t$

à 49.5°C  $\log \eta = -0.488 + 0.48 t$

Pour conclure, nous avons rapproché les résultats:

à 28°C	$\log \frac{\eta}{\eta_0} = 0.015 t$	et	$\log \frac{\tau_m}{(\tau_m)_0} = 0.010 t$
à 36.5°C	$\log \frac{\eta}{\eta_0} = 0.026 t$	"	$\log \frac{\tau_m}{(\tau_m)_0} = 0.023 t$
à 49.5°C	$\log \frac{\eta}{\eta_0} = 0.048 t$	"	$\log \frac{\tau_m}{(\tau_m)_0} = 0.047 t$

On voit que, pour une même température, les coefficients du temps dans les deux exponentielles sont sensiblement égaux; donc les variations de  $\tau_m$  et de la viscosité  $\eta$  avec le temps sont quasiment identiques.

Nous avons encore mis en évidence l'interconnexion entre ces deux grandeurs par une autre étude:

On sait que la viscosité, sur un intervalle limité de température, varie exponentiellement avec l'inverse de la température absolue  $1/T$

On voit, sur la figure 29, que  $\log \tau_m$  varie linéairement avec  $1/T$ , la pente changeant de valeur, et même de signe, suivant l'instant choisi (ces résultats sont obtenus à partir de la figure 27 de la même manière que l'on déduisait les courbes B des courbes A)

Cette analogie de comportement, avec le temps de polymérisation, de  $\tau_m$  et de la viscosité du milieu nous paraît particulièrement importante.

En effet, on connaît la loi empirique de KUHN - MARK - HOUVINK (XII)

$$[\eta] = K M^a \quad (70)$$

avec  $[\eta]$  : viscosité intrinsèque du polymère

K et a : paramètres caractéristiques du système polymère-solvant

et tel que  $0.5 \leq a \leq 1$

Cette loi est justifiée par des considérations théoriques et on peut utiliser la formule (70) pour déterminer la masse moléculaire moyenne d'un polymère, donc suivre dans le temps, par l'intermédiaire de  $M(t)$ , une polymérisation à partir des mesures de la viscosité.

On doit donc s'attendre, d'une manière semblable, à ce que l'observation de  $\tau_m$  nous fournisse des renseignements sur l'évolution d'un mélange en cours de polymérisation.

Il faut cependant souligner que, dans la loi (70), c'est la viscosité intrinsèque des molécules, supposées indépendantes, qui est utilisée et qui est évidemment différente de la viscosité interne de la théorie de DEBYE concernant la polarisation d'origine dipolaire.

2) Variation des permittivités avec le temps de polymérisation

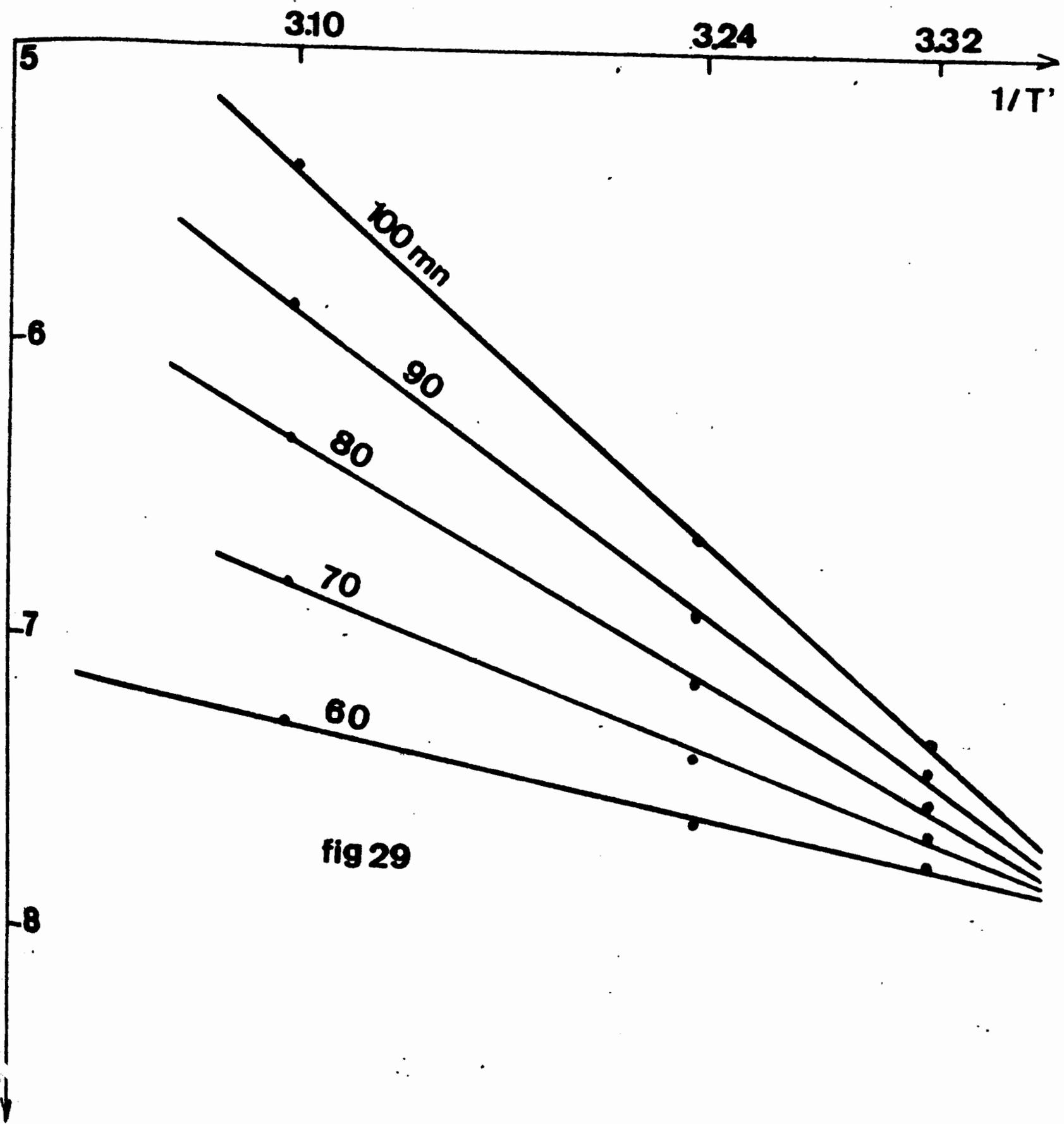


fig 29

Nous avons déjà vu, aux paragraphes III,2 et III,4 du chapitre IV, que la distribution des temps de relaxation s'étale lorsque le temps s'écoule; cela s'explique par le fait que, le milieu devenant plus visqueux, le dipôle peut occuper un plus grand nombre de positions d'équilibre; pour les franchir, il lui faut un plus grand nombre d'interactions avec les phonons d'origine thermique, ce qui explique aussi le déplacement du spectre de dispersion vers les basses fréquences.

Par contre, on constate que non seulement les courbes B de  $k''(\log f)$  s'aplatissent mais, sans pouvoir les mesurer avec précision, on voit cependant que les aires qu'elles délimitent avec l'axe des abscisses diminuent lorsque le paramètre "instant de polymérisation" augmente.

Or, nous savons que quelle que soit la forme de la distribution, cette aire est égale à  $\frac{\pi}{2}(k_s - k_\infty)$  donnée par (66).

La détermination de  $k_s$  et de  $k_\infty$ , malaisée sur les courbes B, se fait par l'intermédiaire des diagrammes de CLOE & COLE.

On relève que  $k_\infty$  varie peu avec le temps, tandis que  $k_s$  décroît fortement pendant la polymérisation. Essayons d'interpréter ceci:

La solidification du mélange se faisait sans retrait notable et la masse spécifique restait sensiblement constante; l'unité de volume conservait donc le même nombre d'atomes et on comprend alors que  $k_\infty$  qui correspond à la polarisation par déformation, reste constante puisque en plus, à part quelques liaisons supplémentaires, la configuration chimique reste la même.

Au contraire, au cours de la polymérisation, la polarisation d'origine dipolaire diminue, ce qui signifie que le produit  $N\mu^2$  décroît.

On peut proposer deux explications:

a) Gênés par la viscosité, les dipôles ont des rotations de moindre amplitude et tout se passe comme si leur valeur moyenne  $\bar{\mu}$  diminuait

b) Les dipôles conservent leur moment moyen; mais certains sont liés parce que les radicaux auxquels ils correspondent sont immobilisés dans des liaisons de pontage et ne participent donc plus à la polarisation.

Pour trancher entre ces deux interprétations, il faudrait d'autres moyens d'investigation, par exemple l'examen de l'évolution des spectres infra-rouges avec le temps. Il est d'ailleurs possible que les deux mécanismes interviennent simultanément.

### III) DEFINITION D'UN CRITERE D'EVOLUTION DE LA REACTION DE POLYMERISATION

Notre but étant la recherche d'un critère, à partir de mesures électriques, permettant de suivre l'évolution de la polymérisation, nous admettrons que seul le processus b) se déroule (quitte à définir, dans le cas contraire, le nombre  $N$  obtenu à partir des calculs comme l'équivalent du nombre de groupements fonctionnels restant par unité de volume)

Nous avons calculé, à partir de la masse moléculaire (ou plutôt de son équivalent) et de la masse spécifique, le nombre  $N_0$  de liaisons polaires par unité de volume dans la résine.

Ensuite, en portant dans la relation (69) d'ONSAGER  $N_0$  et les valeurs de  $k_s$  et  $k_\infty$  tirées du diagramme de COLE & COLE de la résine pure, nous avons déduit la valeur de  $\mu$

Comme on a vu que  $k_\infty$  est à peu près indépendant du temps, si on

déterminé par un diagramme de COLE & COLE la valeur de  $k_s(t)$  à un instant quelconque  $t$  de la polymérisation, on peut déduire le nombre  $N(t)$  de liaisons polaires par unité de volume restant alors dans le mélange en utilisant encore la relation d'ONSAGER

$$N(t) = \frac{9 K T}{4 \pi \mu^2} \frac{[k_s(t) - k_\infty] [2k_s(t) + k_\infty]}{k_s(t) [k_\infty + 2]^2} \quad (71)$$

En dérivant par rapport au temps les deux membres de cette équation, on peut déduire la vitesse de variation de  $N(t)$

$$\frac{dN}{dt} = A \left[ \left[ 2 + \frac{k_\infty}{k_s(t)} \right]^2 \right] \frac{dk_s(t)}{dt} \quad (72)$$

$$\text{où } A = \frac{9 K T}{4 \pi \mu^2 (k_\infty + 2)^2}$$

On peut donc, à tout instant, calculer  $N(t)$  et la vitesse de variation si on a tracé la courbe complète représentant  $k_s(t)$

On voit que l'état de la réaction peut être caractérisé par un nombre sans dimension

$$n = \frac{N}{N_0} \quad (73)$$

que nous appellerons "indice de monomère" ; il est égal à l'unité à l'instant initial et tend vers zéro au fur et à mesure que tous les pontages possibles se réalisent.

Remarquons que si le processus b est effectivement le seul qui se déroule, on peut relier  $n$  au degré d'avancement de la réaction de polyaddition

$$p = \frac{F_0 - F}{F_0} \quad (74)$$

où  $F_0$  est le nombre de groupements fonctionnels contenus initialement dans le système et  $F$  le nombre de groupements fonctionnels n'ayant pas

réagi, c'est à dire demeurant dans le système à l'instant t ; on voit que

$$p = 1 - n \quad (75)$$

D'autre part, le degré de polymérisation moyen en nombre étant

$$\overline{DP}_n = \frac{F_0}{F} \quad (76)$$

on voit que n en est l'inverse.

#### IV) CONDITIONS D'APPLICATION PRATIQUE DE CETTE METHODE

Pour appliquer notre méthode d'étude à une réaction de polymérisation, il faut qu'un des constituants fondamentaux présente un groupement fonctionnel polaire dont on puisse facilement isoler le spectre aussi bien dans le constituant pur que dans le mélange en cours de polymérisation.

Les résultats seront exploitables d'autant plus aisément que la réaction se fera à masse volumique constante et sans élimination de sous-produit (ce qui est le cas dans les réactions de polymérisation et de polyaddition, mais pas dans celles de polycondensation)

Comme les permittivités  $k_s$  et  $k_\infty$  sont déterminées par des extrapolations, on ne peut pas attendre une grande précision, surtout lorsque les distributions de temps de relaxation seront très étendues. Cette imprécision sur la détermination des permittivités sera encore plus grande s'il existe d'autres zones de dispersion car, celles-ci seront étalées en fréquence tout comme celle qui nous intéresse, et des chevauchements pourront se produire.

Enfin, comme en plus du durcisseur, on emploie souvent de petites quantités d'additifs (accélérateur, stabilisateur...), il existe une polarisation interfaciale et une superposition des effets apparaîtra lorsque la zone de dispersion d'origine dipolaire que nous étudions atteindra, au bout d'un certain temps, le domaine des basses fréquences, et la détermination de  $k_s$  en sera rendue encore plus délicate.

Pourtant, du fait que les mesures sont effectuées directement sur les échantillons, sans qu'ils soient modifiés par un traitement quelconque (mise en solution par exemple...) on peut suivre leur évolution d'une manière continue.

Cette méthode nous paraît donc recommandable, au moins comme méthode d'appoint lorsqu'il en existe d'autres plus précises, pour l'étude de la cinétique des réactions de polymérisation toutes les fois que, les conditions précédentes étant remplies d'une manière suffisante, on pourra l'appliquer...

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

Après avoir analysé un travail antérieur sur l'étude de l'évolution des propriétés diélectriques d'une résine polyester pendant la polymérisation, nous avons repris une méthode analogue pour étudier le durcissement d'une résine époxyde, mais en mesurant séparément les permittivités en fonction du temps.

Après avoir relevé les résultats expérimentaux et les avoir commentés et expliqués, nous nous sommes efforcés de les relier aux autres propriétés du mélange résine-durcisseur.

Tout d'abord, les variations du temps de relaxation le plus probable, déterminé à partir du graphe de  $k''(\log f)$  ou du diagramme de COLE & COLE, reflètent celles de la viscosité.

Or, nous savons que cette dernière joue un rôle important dans l'évaluation de la masse moléculaire du polymère.

L'intérêt de notre méthode est d'étendre d'une façon continue la gamme sur laquelle on peut faire des mesures, alors que les méthodes directes de détermination de la viscosité sont diverses et doivent être appliquées avec précaution.

Ensuite, par l'évaluation de la polarisation d'origine dipolaire, nous déterminons une quantité sans dimension que nous appelons "indice de monomère" car sa décroissance à partir de l'unité doit traduire

l'évolution de la polymérisation en chiffrant le nombre relatif de groupements fonctionnels qui existent encore dans le mélange à l'instant t .

Cet indice, mesurable toutes les fois qu'il y a disparition ou diminution de la polarisation due à la présence de dipôles, est susceptible d'interprétation très précise dans certains cas bien définis.

Pour des raisons imposées par nos moyens matériels, nous avons utilisé pour notre **étude des produits commerciaux, protégés par des secrets de fabrication**, donc que nous connaissions assez mal.

Ce travail demande à être poursuivi avec des produits parfaitement définis; les mesures diélectriques devront être effectuées sur un spectre de fréquences plus étendu que celui dont nous disposons actuellement au laboratoire (il serait même souhaitable d'arriver au domaine optique).

Les déterminations de la viscosité devront être réalisées sur les mêmes échantillons et avec différents principes de mesure vu la variation relative énorme au cours de la polymérisation (de l'ordre de  $10^7$ ).

Mais les méthodes que nous avons élaborées pourront aussi être appliquées aux isolants industriels et pourront servir, par exemple, à étudier leur vieillissement soit au laboratoire, soit en service sur différents équipements (gaines de barres d'alternateur, traversées isolantes H F, etc...) afin d'en tirer des critères de fiabilité.

En conclusion, nous avons montré que les mesures diélectriques offrent un nouveau moyen d'étudier l'évolution de certaines réactions de polymérisation, aussi bien pour elles-mêmes que pour leurs applications, sans détruire ni modifier les échantillons en examen...

E R R A T A

pages

$$\mu_e = \frac{9 K T}{4 \pi N} \frac{(k_s - n^2) (2k_s + n^2)}{k_s (n^2 + 2)^2} \quad 22$$

$$k'' = (k_s - k_\infty) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad 24$$

$$k' = k_\infty + \frac{k_s - k_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad 24$$

$$\frac{b}{a} = (\omega_M \tau_m)^{1-h} \quad 26$$

$$\log \frac{b}{a} = (1-h) \log \omega_M \tau_m \quad 26$$

II,1 lire figure 26 bis 39

$$\frac{dN}{dt} = A \left\{ 2 + \left[ \frac{k_\infty}{k_s(t)} \right]^2 \right\} \frac{dk_s(t)}{dt} \quad 46$$

II,4 ligne 9 lire Cp capacité parasite 15

Tableau n°2 lire Tableau n°2 complet 35

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

- (I) R. SCHULER : Revue Brown Boveri 57,1,1970, p. 24
- (II) P. DUBOIS, R. HEROU : Revue Générale de l'Electricité 68,2,1959,15
- (III) J. GRANIER & G. GRANIER : Les propriétés électriques des résines  
synthétiques. Dunod, Paris, 1948
- (IV) G. CHAMPETIER & L. MONNERIE : Introduction à la chimie macromoléculaire. Masson & Cie, Paris, 1969, 338
- (V) P. DUBOIS : Quelques Périodiques
- Applied Polymer Symposia (Interscience)
  - Chemistry of High Polymers (Japan)
  - Journal of Applied Polymer Science (Interscience)
  - Journal of Colloid Science (Academic Press)
  - Journal of Polymer Science (Interscience)
- A1: Polymer Chemistry
- A2 : Polymer Physics
- B : Polymer Letters
- C : Symposia

Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere

(Dr. Dietrich Steinkopf, Darmstadt)

Polymer (Dutterworths)

Polymer Science U.S.S.R (Pergamon Press)

(liste non exhaustive)

(VI) O.F. MOSOTTI Mem. di Mathem e Fisica Moderna 24,2,1850,49

(VII) R. CLAUSIUS Die mechansche WārmetheorieII, Braunschweig, 1879, 62

VIII) L. ONSAGER, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1936, 1486

(IX) R.H. COLE & K.S. COLE J. Chem. Phys. 9, 1941, 341

(X) A.P. GALLO : Thèse D'Ingénieur Docteur , Alger, 1970

(XI) DEBYE : Polar Molecules Dover Publications Inc. 1947

(XII) C.F.J. BOTTECHER : Theory of Electric Polarisation, Elsevri, Amsterdam

1952, 362