Propriétés diélectriques de l'hexaméthylène adipamide a humidité contrôlée, en très basse fréquence (103-10⁻⁴ Hz)

R. Michel, M. Maitrot, G. Asch

► To cite this version:

R. Michel, M. Maitrot, G. Asch. Propriétés diélectriques de l'hexaméthylène adipamide a humidité contrôlée, en très basse fréquence (103-10⁻⁴ Hz). *Revue de Physique Appliquée*, 1973, 8 (4), pp.315-323. 10.1051/rphysap:0197300804031500 . jpa-00243689

HAL Id: jpa-00243689

<https://hal.science/jpa-00243689>

Submitted on 1 Jan 1973

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

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

Classification
Physics Abstracts
 5.600 — 8.700

PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DE L'HEXAMÉTHYLÈNE ADIPAMIDE A HUMIDITÉ CONTRÔLÉE, EN TRÈS BASSE FRÉQUENCE (10^3 - 10^{-4} Hz)

R. MICHEL (*), M. MAITROT (**) et G. ASCH (**)

Laboratoire d'Electronique, d'Automatique et de Mesures Electriques,
 Ecole Centrale de Lyon, 36, route de Dardilly, 69730 Ecully, France

(Reçu le 27 mars 1973, révisé le 18 juin 1973)

Résumé. — On a étudié en très basse fréquence (10^3 - 10^{-4} Hz) les propriétés diélectriques du nylon 66 (hexaméthylène adipamide) et mis en évidence des relaxations donnant à 10^{-3} Hz des capacités de l'ordre de 10^6 pF/cm², avec un pourcentage en eau de 5 %. Ce phénomène correspondrait à l'accumulation des porteurs au voisinage de la surface. L'application de la théorie de Beaumont et Jacobs ne donne pas de résultats satisfaisants à cause d'un second phénomène de relaxation à plus haute fréquence. Cette relaxation correspond à une polarisation plus faible, associée à une forte diminution de la résistance parallèle lorsque la fréquence augmente. Nous avons interprété les résultats expérimentaux à partir d'un circuit équivalent simple dérivé du modèle de Raleigh. La diffusion semble être la cause principale de la polarisation en haute fréquence. On note que la résistance série des échantillons autour de 100 Hz, et leur capacité série en très basse fréquence (10^{-3} Hz) sont relativement indépendantes du degré d'hydratation.

La concentration des porteurs de charges, que l'on suppose être des ions H⁺ reste constante lorsque l'hydratation varie ($c_0 \simeq 10^{23}$ /m³) mais leur mobilité μ est une fonction exponentielle de la teneur en eau ($\mu(5\%) = 2 \times 10^{-13}$ m²/V.s).

Abstract. — Dielectric properties of nylon 66 (hexamethylene adipamide) were studied as a function of humidity near 50 °C at very low frequencies (10^3 - 10^{-4} Hz). We found a relaxation giving near 10^{-3} Hz a capacitance as high as 10^6 pF/cm² for a water content of 5 %. Polarization and dielectric absorption are explained in terms of motion of carriers near the surface of the samples. We tried to use the theoretical treatment given by Beaumont and Jacobs, but it failed because of complex relaxation phenomena at higher frequencies. A Raleigh's series model with some improvements fits the experimental results at low frequencies. Higher frequency polarizations (10^3 - 10^{-2} Hz) can be explained by diffusion phenomena.

We found that the concentration c_0 of charge carriers, presumably H⁺ ions, is constant ($c_0 \simeq 10^{23}$ /m³) but their mobility μ is an exponential function of water content

$$(\mu(5\%) = 2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{V.s}).$$

L'étude des propriétés électriques des polyamides hydratés a fait l'objet de travaux assez nombreux, soit à fréquences relativement élevées [1], [2] soit en continu [3] mais rarement aux très basses fréquences [4], [5]. Dans ces conditions on a pensé qu'il pouvait être intéressant de refaire à ces fréquences l'étude d'échantillons déjà examinés à sec [6] afin de suivre l'évolution de leurs propriétés diélectriques en fonction de leur teneur en eau.

1. Dispositif expérimental. — Les mesures ont été faites dans un domaine de fréquences s'étendant de 10^{-5} Hz à 10^5 Hz. Une telle étendue de fréquences ne pouvant être explorée par un seul type d'appareil de mesure a donc été divisée, suivant la technique utilisée, en trois parties.

Entre 100 kHz et 100 Hz, on a utilisé un pont d'impédance à transformateur Wayne-Kerr B 331. De 100 Hz à 10^{-1} Hz on a employé soit un pont d'impédance soit un appareillage basé sur une détection synchrone. Le pont d'impédance du type de celui décrit par Scheiber [7] a été utilisé pour des conductances inférieures à 5×10^{-8} mhos et des capacités inférieures à 170 pF. L'équilibre du pont est vérifié à l'aide d'un électromètre Keithley 610 C, suivi aux fréquences supérieures à 10 Hz par un détecteur sélectif Général Radio 1232 A. Quand la conductivité dépasse les possibilités de mesure du pont, on a employé un détecteur de phase recevant le signal issu de l'électromètre Keithley. Le découpage synchrone de ce signal est réalisé par des transistors MOS, alternativement saturés et bloqués, commandés par une tension, dite de référence en phase ou en quadrature avec la tension appliquée à l'échantillon. Un filtre passe bas délivre, selon la phase de la tension de référence, une tension proportionnelle soit à la composante I'' du courant en phase avec la tension appliquée, soit à la compo-

(*) Ecole Centrale de Lyon, 69130 Ecully.

(**) Université Claude-Bernard, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69621 Villeurbanne.

sante I' du courant en quadrature avec cette tension. La constante diélectrique $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ se calcule alors aisément :

$$\varepsilon' = \frac{AI'L}{\omega V \varepsilon_0 S}, \quad \varepsilon'' = \frac{AI''L}{\omega V \varepsilon_0 S}$$

avec : A gain de la détection synchrone,
 ω , V pulsation et amplitude de la tension appliquée,
 L , S épaisseur et surface de l'échantillon,
 ε_0 permittivité absolue du vide.

Dans le troisième domaine de fréquences, de 10^{-1} Hz à 10^{-5} Hz, I' et I'' ont été mesurés sur l'enregistrement graphique du courant en fonction de la tension [8]. Afin d'éviter d'éventuelles distorsions d'amplitude, la tension alternative appliquée ne dépasse pas 0,1 V.

La température de la cellule de mesure est réglée à 0,1 °C près ; la cellule est placée dans une enceinte étanche dont la température légèrement inférieure à celle de la cellule est constante à 0,5 °C près lorsque la température ambiante varie de 10 °C. Un capteur de chlorure de lithium (Philips) associé à un régulateur permet de mesurer l'humidité et de contrôler, par l'intermédiaire d'un ventilateur, l'admission de vapeur d'eau. La précision de cette régulation est d'environ 0,5 % de degré hygrométrique.

Les échantillons de nylon 66 sont d'origine commerciale (Rhodiacéta) ; ils se présentent sous forme de plaques, obtenues par extrusion, d'épaisseur 0,1 cm. Les électrodes, de surface 3,4 cm², sont constituées par de l'aluminium déposé sous vide. Le degré de cristallinité est de 0,54. La quantité d'eau absorbée est déterminée par pesée au dixième de milligramme près.

2. Résultats expérimentaux. — Dans une première série de mesures, l'échantillon a été placé plusieurs semaines dans une atmosphère à 95 % d'humidité relative. L'eau absorbée représente alors environ 5 % du poids de l'échantillon.

L'impédance mesurée peut être représentée soit par l'ensemble en parallèle d'une capacité C_p et d'une résistance R_p soit par le groupement en série d'une capacité C_s et d'une résistance R_s . Entre les éléments des montages parallèle et série existent les relations évidentes :

$$R_s = \frac{R_p}{1 + (R_p C_p \omega)^2} \quad (1)$$

$$C_s = \frac{1 + (R_p C_p \omega)^2}{R_p^2 C_p \omega^2} \quad (2)$$

Les figures 1, 2, 3 représentent en fonction de la fréquence les variations de la constante diélectrique ε' , de $\text{tg } \delta = \frac{G_p}{C_p \omega}$, de $G_p = \frac{1}{R_p}$ lorsque la température varie, l'humidité de l'atmosphère extérieure demeurant constamment égale à 95 %.

FIG. 1. — Variation de la constante diélectrique du nylon 66 ; échantillon ayant les dimensions suivantes : épaisseur 1 mm, surface 3,37 cm² :

courbes 1, nylon sec, 2 et 3 nylon humide à 50 °C, courbe 4, 55 °C, degré d'humidité extérieure 95 %, courbe 5, 65 °C, degré d'humidité extérieure 95 %, courbe 6, 76 °C, degré d'humidité extérieure 95 %.

FIG. 2. — Variation de $\text{tg } \delta$ avec la fréquence (mêmes conditions que Fig. 1) sauf courbe 7, humidité relative 80 % et température 50 °C.

FIG. 3. — Variation de G_p avec la fréquence.

A 50 °C, on observe une augmentation progressive et régulière de ε' , proportionnel à C_p , et de G_p , à mesure que l'échantillon d'abord sec, se sature en humidité (courbes 1, puis 3 et 2 des Fig. 1 et 3). En même temps on observe l'apparition d'un pic de $\tan \delta$ vers 0,3 Hz de valeur voisine de 100 (courbes 3 et 2, Fig. 2). Puis à mesure que la température augmente on observe à fréquence donnée, et à hygrométrie ambiante constante une diminution de ε' et de G_p . Le maximum de $\tan \delta$ se déplace vers les basses fréquences (Fig. 2 courbes 4, 5, 6). Il n'existe pas sur l'échantillon sec.

A température constante on observe en fonction de la fréquence les évolutions suivantes :

— La constante diélectrique ε' , augmente très lentement lorsque la fréquence passe de 10^5 à 1 Hz puis croît rapidement avec une pente voisine de 2 en coordonnées logarithmiques pour atteindre vers 10^{-3} Hz un palier de l'ordre de 10^6 correspondant à une capacité C_p de 0,4 μ F. Ce palier est décalé vers les basses fréquences lorsque la température s'élève (Fig. 1, courbes 2, 4, 5, 6).

— La conductance G_p décroît jusque vers 10 Hz puis présente un palier jusqu'à 10^{-3} Hz, pour décroître à nouveau au-delà (Fig. 3, courbes 2, 4, 5, 6).

— La tangente de l'angle de perte, $\tan \delta$, présente un maximum dont la valeur décroît de 100 (50 °C) à 30 (76 °C) lorsque la température augmente.

La représentation sous forme série de l'impédance

de l'échantillon est indiquée figure 4. On y constate que :

— L'augmentation de C_s a lieu à des fréquences nettement plus élevées que pour C_p et que le palier est bien plus étendu.

— La résistance R_s , quand la fréquence diminue jusqu'environ 10 Hz, augmente indépendamment de la température et de l'hygrométrie puis présente un palier de valeur d'autant plus grande que la température est plus haute. Les figures 5 et 6 représentent la variation des éléments constitutifs de la représentation parallèle (C_p , G_p) et de la représentation série (C_s , R_s) de l'échantillon maintenu à température constante (50 °C) avec une humidité variant de 0 à 5 %. La capacité C_p ne présente pas de palier aux fréquences étudiées, contrairement à C_s ; la conductance G_p augmente avec l'humidité et décroît quand la fréquence diminue ; par contre R_s présente aux fréquences basses un palier d'autant plus étendu que l'humidité est plus forte ; aux fréquences élevées R_s est indépendant de l'humidité et varie avec une pente voisine de 1.

En fonction de l'humidité, la résistance série évolue différemment selon la fréquence (Fig. 7). En très basse fréquence (10^{-3} Hz) le logarithme de R_s est

FIG. 4. — Variation de la capacité et de la résistance série (mêmes conditions que Fig. 1).

FIG. 5. — Variation de la capacité et de la conductance parallèle d'un échantillon à humidité variable à $T = 50$ °C :

- 1) échantillon sec,
- 2) humidité 2,7 ‰ en poids de l'échantillon,
- 3) humidité 5,5 ‰ en poids de l'échantillon,
- 4) humidité 1,34 % en poids de l'échantillon,
- 5) humidité 2,03 % en poids de l'échantillon,
- 6) humidité 2,7 % en poids de l'échantillon,
- 7) humidité 5 % en poids de l'échantillon.

FIG. 6. — Variation de la capacité et de la résistance série du nylon 66, à 50 °C :

- 1) échantillon sec,
- 2) humidité 2,7 ‰ en poids de l'échantillon,
- 3) humidité 5,5 ‰ en poids de l'échantillon,
- 4) humidité 1,34 % en poids de l'échantillon,
- 5) humidité 2,03 % en poids de l'échantillon,
- 6) humidité 2,7 % en poids de l'échantillon,
- 7) humidité 5 % en poids de l'échantillon

fonction linéaire du pourcentage d'humidité m . A plus haute fréquence (1 Hz) R_s croît, présente un palier, puis décroît exponentiellement. On observe un effet de saturation pour une humidité de 5 %.

3. Recherche d'un modèle théorique. — 3.1 MODÈLE DE BEAUMONT ET JACOBS [9]. — Les résultats expérimentaux, en particulier les valeurs très élevées de la capacité aux très basses fréquences, indiquent que les phénomènes observés sont liés à l'accumulation de charges au voisinage des électrodes. On a donc tout d'abord comparé les résultats de mesure à ceux que prévoit la théorie de Beaumont et Jacobs pour un milieu homogène, avec un seul type de porteurs, sans recombinaison et avec blocage partiel ; on a dans ce cas les expressions suivantes de C_p et G_p :

$$C_p = C'_p + C_\infty = \left(\frac{\pi k T}{\varepsilon c_0} \right)^{1/2} \frac{4 \sigma^2}{\omega^2 L^2 e} \times \left[1 + \frac{\pi k T}{\varepsilon c_0} \frac{4 \sigma^2}{\omega^2 L^2 e^2} (2 + \rho)^2 \right]^{-1} + C_\infty \quad (3)$$

FIG. 7. — Variation de $R_s = R_0$ avec la contenance en humidité de l'échantillon.

$$G_p = G_0 - \frac{8 \sigma^3 \pi k T (2 + \rho)}{L^3 e^2 c_0 \varepsilon \omega^2} \times \left[1 + \frac{\pi k T}{\varepsilon c_0} \frac{4 \sigma^2 (2 + \rho)^2}{\omega^2 L^2 e^2} \right]^{-1} \quad (4)$$

où : e charge de l'électron,
 ε permittivité du milieu sans charge d'espace,
 ρ coefficient de blocage,
 σ conductivité de l'échantillon sans charge d'espace,
 L épaisseur,
 c_0 concentration en porteurs,
 k constante de Boltzmann,
 T température absolue,
 C_∞ capacité de l'échantillon à très haute fréquence,
 C'_p capacité de charge d'espace.

Il n'est pas possible de faire coïncider ces expressions avec les résultats expérimentaux : en effet, les valeurs de ρ et c_0 que l'on peut calculer à partir d'une courbe de variation de C_p sont très différentes de celles que l'on obtient à partir de la courbe représentative de la conductance G_p du même échantillon. Il semble donc que ce modèle ne convienne pas lorsque, comme cela doit être le cas ici, d'autres effets de relaxation se superposent à l'effet de charge d'espace.

3.2 MODÈLE DE RALEIGH [11]. — 3.2.1 *Cas d'un blocage total.* — Raleigh a remarqué que, d'après Mac Donald [12] et Friauf [10], lors d'un blocage total des électrodes la capacité C_p et la résistance R_p du circuit parallèle équivalent au diélectrique peuvent s'écrire :

$$C_p = C_0 \frac{1}{1 + (\omega R_0 C_0)^2} \quad (5)$$

$$R_p = R_0 \left[1 + \frac{1}{(\omega R_0 C_0)^2} \right] \quad (6)$$

où R_0 est la résistance de l'échantillon en l'absence de blocage,

C_0 est la capacité limite en basse fréquence ($C_0 = C_\infty \cdot L/L_D$),

L_D étant la longueur de Debye et C_∞ la capacité aux fréquences élevées.

Le circuit série, équivalent à l'ensemble $R_p C_p$ en parallèle, a pour éléments R_s et C_s donnés par les formules (1) et (2) qui, pour les expressions (5) et (6) de C_p et R_p se réduisent à

$$C_s = C_0 \quad \text{et} \quad R_s = R_0.$$

Dans le cas d'un blocage total, le circuit série équivalent au diélectrique est donc constitué d'une résistance R_0 et d'une capacité C_0 indépendantes de la fréquence (Fig. 8a, 8b).

FIG. 8. — Schéma équivalent au cristal. Représentation asymptotique de R_s et C_s ; fréquences de coupure.

On se propose d'examiner si un tel circuit équivalent demeure valable dans le cas d'un blocage partiel.

3.2.2 *Cas d'un blocage partiel.* — On a établi précédemment (6), à partir des résultats de Beaumont et Jacobs et de Vanderschueren [13] les expressions des éléments C_p et R_p du circuit parallèle équivalent à l'échantillon :

$$C_p = C_\infty \left(1 + \frac{l(A)}{(1 + \rho/2)^2 + \omega^2(l(A) \omega_c^{-1})^2} \right) \quad (7)$$

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_0} \left(1 - \frac{(1 + \rho/2)}{(1 + \rho/2)^2 + \omega^2(l(A) \omega_c^{-1})^2} \right). \quad (8)$$

Dans ces expressions : $l(A)$ est la fonction de Langevin du paramètre $A = L/L_D$; quand $L/L_D \gg 1$, $l(L/L_D)$ est très voisin de L/L_D .

ω_c est la pulsation caractéristique de l'échantillon :

$$\omega_c = \frac{1}{R_0 C_\infty}.$$

En posant : $C_0 = C_\infty \frac{l(A)}{(1 + \rho/2)^2}$, les expressions (7) et (8) se réécrivent, en négligeant C_∞ devant C_0 :

$$C_p = \frac{C_0}{1 + \omega^2 R_0^2 C_0^2 (1 + \rho/2)^2} \quad (9)$$

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_0} \frac{\omega^2 R_0^2 C_0^2 (1 + \rho/2)^2}{1 + \omega^2 R_0^2 C_0^2 (1 + \rho/2)^2} + \frac{1}{R_0} \frac{\rho/2}{(1 + \rho/2) [1 + \omega^2 R_0^2 C_0^2 (1 + \rho/2)^2]}. \quad (10)$$

Si le coefficient ρ est faible, il existe un intervalle de fréquences correspondant à

$$\omega \gg \frac{1}{R_0 C_0} \left[\frac{\rho/2}{(1 + \rho/2)^3} \right]^{1/2} = \omega'_c$$

pour lesquelles le premier terme de (10) est prépondérant ; pour ce domaine de fréquences :

$$C_p = C_0 \frac{1}{1 + \omega^2 R_0^2 C_0^2 (1 + \rho/2)^2} \quad (11)$$

$$R_p = R_0 \frac{1 + \omega^2 R_0^2 C_0^2 (1 + \rho/2)^2}{\omega^2 R_0^2 C_0^2 (1 + \rho/2)^2} \simeq R_0. \quad (12)$$

Dans cette gamme de fréquences ($\omega \gg \omega'_c$) apparaît une autre pulsation de coupure

$$\omega''_c = \frac{1}{R_0 C_0} \left(1 + \frac{\rho}{2} \right)$$

déterminant les variations de C_p et R_p .

On remarque que

$$\omega'_c = \omega''_c \left[\frac{\rho/2}{(1 + \rho/2)} \right]^{1/2} \quad (13)$$

soit

$$\omega'_c < \omega''_c.$$

Pour $\omega \gg \omega''_c$

$$C_p = C_0 \left(\frac{\omega''_c}{\omega} \right)^2, \quad R_p = R_0$$

et d'après les formules (1) et (2)

$$C_s = \left(1 + \frac{\rho}{2} \right)^2 C_0, \quad R_s = R_0.$$

Dans le cas où $\omega'_c \ll \omega \ll \omega''_c$

$$C_p = C_0, \quad R_p = R_0 \left(\frac{\omega''_c}{\omega} \right)^2$$

$$C_s = C_0, \quad R_s = R_0 \left(1 + \frac{\rho}{2} \right)^2.$$

Lorsque $\omega \ll \omega'_c$ on peut mettre en évidence une seconde pulsation caractéristique :

$$\omega'''_c = \omega''_c \times \frac{\rho}{2} = \omega'_c \times \left(\left(\frac{\rho}{2} \right) \left(1 + \frac{\rho}{2} \right) \right)^{1/2}.$$

Lorsque $\omega \ll \omega'''_c \ll \omega'_c$ on a :

$$C_p = C_0; \quad R_p = R_0 \frac{(1 + \rho/2)}{\rho/2}$$

$$C_s = C_0 \left[\frac{(\rho/2)^2}{\omega^2 R_0^2 C_0^2 (1 + \rho/2)^2} \right]; \quad R_s = R_0 \frac{1 + \rho/2}{\rho/2}.$$

Expérimentalement on détermine ω'_c sur la courbe de $G_p = 1/R_p$ (palier très basse fréquence) et ω''_c sur la courbe de C_p ou de ϵ' . Pour la courbe 2 des figures 1 et 3, les fréquences mesurées sont 10^{-4} et $1,6 \times 10^{-3}$ Hz, d'où $\omega'_c = 6 \times 10^{-4}$ rad/s et $\omega''_c = 10^{-2}$ rad/s. ω'''_c n'est pas accessible. Un comportement analogue a été observé plus nettement sur la polyglycine humide.

4. Discussion du comportement en très basse fréquence. — Les résultats expérimentaux en accord qualitatif avec l'analyse précédente permettent tout d'abord de mesurer R_0 et C_0 , ω'_c et ω''_c et d'atteindre la valeur de ρ par différentes méthodes. Pour la courbe 2, figures 1 et 3 les pulsations de coupure mesurées sont $\omega''_c = 10^{-2}$ rad/s et $\omega'_c = 6 \times 10^{-4}$ rad/s ; on en déduit la valeur de ρ d'après la relation (13) : on trouve $\rho \simeq 10^{-2}$.

D'autre part, pour ce même échantillon on mesure $R_0 \simeq 2 \times 10^7 \Omega$, $C_0 \simeq 5 \times 10^{-6}$ F, $(C_0 R_0)^{-1} \simeq 10^{-2}$: la comparaison de cette valeur avec ω''_c montre un bon accord, et conduirait également à une faible valeur de ρ .

Par contre, si l'on compare la résistance série aux très basses fréquences $R_s = R_0 \left(\frac{1 + \rho/2}{\rho/2} \right)$ avec la résistance à une pulsation supérieure à ω''_c , $R_s = R_0$, on en déduit une valeur de ρ de l'ordre de 0,4. Alors que les fréquences de coupure correspondent bien à ce que la théorie précédente permet de prévoir, il y a cependant une certaine indétermination sur les valeurs de ρ . Ceci pourrait s'expliquer si ρ était une fonction de la fréquence.

— Lorsque $\omega > \omega'_c$ les expressions (7) et (8) indiquent une relaxation du type de Debye. On peut écrire :

$$C_p - C_\infty = \frac{C_0 - C_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (14)$$

$$G_p = G_0 \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \left(1 + \frac{\rho}{2} \right) \quad (15)$$

$$C_0 = \frac{L}{L_D} \frac{C_\infty}{(1 + \rho/2)^2} \quad (16)$$

$$\tau = \frac{L}{L_D} \frac{1}{\omega_c (1 + \rho/2)} \quad (17)$$

$$\omega_c = \frac{\sigma_\infty}{\epsilon_\infty} = \frac{1}{R_0 C_\infty} \quad (18)$$

$$\omega_M = \omega_c \left(\frac{L}{L_D} \right)^{1/2}. \quad (19)$$

A ω_M correspond le maximum de $\text{tg } \delta$.

Nous considérons que $\rho \simeq 10^{-2}$; dans le domaine de fréquences considéré ($\omega > \omega'_c$) on a

$$\text{tg } \delta_{\max} = \frac{1}{2} \left(\frac{L}{L_D} \right)^{1/2};$$

l'application de ces formules aux résultats expérimentaux permet le calcul de L/L_D . Par exemple pour la courbe 2 figure 3,

$$\text{tg } \delta_{\max} = 80 \quad \text{et} \quad \frac{L}{L_D} \simeq 2,5 \times 10^4.$$

Portant cette valeur dans l'expression de C_0 on constate que la valeur calculée pour C_∞ est beaucoup plus grande que celle de la capacité géométrique ; nous remplacerons alors C_∞ par cette valeur C_1 .

D'autre part, la mesure de ω_M nous fournit également la valeur de $\omega_c = \frac{1}{R_0 C_\infty}$: pour obtenir un bon accord il faut là aussi remplacer C_∞ par C_1 .

Enfin, on peut calculer d'autre part la valeur de L_D en écrivant :

$$C_0 = \frac{1}{L_D} \frac{\epsilon_\infty S}{(1 + \rho/2)^{1/2}} \quad \text{puisque} \quad C_\infty = \epsilon_\infty \frac{S}{L}.$$

Donnant à ϵ_∞ la valeur $3,33 \times 8,86 \times 10^{-12}$ [18] on évalue L_D , et de L_D on tire la valeur de L à partir de $\text{tg } \delta$.

On trouve $L_D \simeq 4 \times 10^{-5}$ m.

$$\frac{L}{L_D} \simeq (160)^2 \quad \text{d'où} \quad L \simeq 10^{-4} \text{ m.}$$

Ceci correspond bien à l'épaisseur de la couche dont la capacité est représentée par C_1 .

De la valeur de L_D et de son expression

$$L_D = \left(\frac{\epsilon k T}{2 c_0 e^2} \right)^{1/2}$$

on peut déduire une estimation de la concentration en porteurs : $c_0 \simeq 5 \times 10^{23}/\text{m}^3$.

En fait, l'échantillon n'est pas homogène et cette

concentration correspond à celle de la région la plus résistante.

Le palier de capacité varie peu avec la teneur en eau : par conséquent la densité des porteurs ne varie pas non plus beaucoup ; c'est leur mobilité qui varie exponentiellement avec le pourcentage d'humidité m . Elle atteint une valeur de l'ordre de $0,26 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{V.s}$ pour 5 % d'eau.

$\mu = \mu_0 e^{m\alpha}$ et par conséquent

$$\sigma = \sigma_0 e^{m\alpha}. \quad (20)$$

α est une constante voisine de 1 ($\alpha \simeq 1,04$) et correspond à l'échantillon sec. Cette dernière formule est semblable à celle de Seanor : cependant Seanor la déduit d'une variation du nombre des porteurs dont l'énergie de création diminuerait par suite de l'augmentation de la constante diélectrique avec la proportion d'eau. Nous pensons qu'en fait seule la mobilité dépend de cette proportion.

Pour interpréter le nombre constant des porteurs, on peut calculer la concentration en groupements amine du polymère et la comparer à la densité des porteurs : il y a environ 100 fois moins de porteurs que de groupements amine. Le degré de polymérisation du nylon étant voisin de 100, il y aurait seulement un porteur par bout de chaîne quand ce nombre est saturé : le mécanisme de la conduction apparaît alors, l'eau se fixant par liaison hydrogène sur le proton d'un groupement amine ou sur l'oxygène d'un groupement carboxyle, en particulier en bout de chaîne : ainsi le nombre de charges assurant la conduction dans le polymère serait relié à sa structure, l'eau jouant seulement un rôle de plastifiant par suite de l'augmentation de la constante diélectrique et permettant un passage plus aisé des porteurs d'une chaîne à l'autre.

Aux plus fortes humidités, la formule (20) est moins bien vérifiée, et conformément aux résultats de King et Medley [14] on observe un effet de saturation. La

nature des porteurs est très probablement protonique car on comprendrait mal cet effet de saturation si l'eau agissait seulement comme un donneur d'impuretés électroniques.

On peut enfin comparer ces résultats à ceux de Goffaux [5] concernant du nylon à plus faible température (25 °C) : il obtient une pente plus faible de la capacité parallèle en fonction de la fréquence, mais le rapport de 10^6 entre la permittivité à 10^{-3} Hz et la permittivité infinie est à peu près le même que pour nos échantillons. Cependant ces résultats concernent peut-être une région de températures inférieures à celles du point de transition vitreuse du nylon.

5. Relaxation « haute fréquence ». — Nous devons donc introduire la capacité C_1 précédente en parallèle sur R_0 dans le circuit équivalent à l'échantillon. Cette capacité C_1 pourrait correspondre à un effet Maxwell-Wagner entre les régions résistantes et peu résistantes mais n'est cependant pas directement liée au rapport de cristallinité (environ 0,5). Elle peut être due à la présence d'une couche superficielle perturbée lors de la fabrication par extrusion de la plaque, elle peut aussi être liée à des phénomènes de diffusion à des interfaces « internes ». On peut proposer pour représenter ce comportement le circuit équivalent de la figure 8c. Dans ce circuit, la capacité C_0 est la capacité de charge d'espace, R_0 la résistance mesurée précédemment, correspondant à une couche de capacité C_1 ; C_2 et r sont la capacité et la résistance des régions peu résistantes, probablement amorphes ; R_{p2} est la résistance aux fréquences inférieures à ω'_c et C_∞ la capacité géométrique.

On obtient alors les formules suivantes pour la résistance série et la capacité série C_s équivalentes à l'échantillon : nous ferons l'approximation :

$$C_2^2 r^2 \omega^2 \ll 1, \quad r \ll R_0 \quad \text{et} \quad C_2 \ll C_1$$

$$R_s = \frac{R_0}{1 + \omega^2 R_0^2 C_1^2} + \frac{r}{1 + \omega^2 r^2 C_2^2} \quad (21)$$

$$C_s = C_0 \frac{1 + C_1^2 R_0^2 \omega^2}{1 + C_1^2 R_0^2 \omega^2 + C_0 \omega (C_1 R_0^2 \omega + C_2 r^2 \omega (1 + C_1^2 R_0^2 \omega^2))}. \quad (22)$$

Enfin nous ne pouvons déterminer r à partir des résultats expérimentaux ; il faudrait atteindre pour l'obtenir, un palier HF à des fréquences bien supérieures à 100 kHz : cette résistance r est certainement faible par rapport à R_0 .

On pourra donc toujours écrire

$$R_s = \frac{R_0}{1 + \omega^2 R_0^2 C_1^2} + r.$$

Cherchons les fréquences de coupure de R_s et C_s :

$$R_s = \frac{R_0}{2} \quad \text{pour} \quad \omega'_2 = \frac{1}{R_0 C_1}$$

$$R_s = 2r \quad \text{pour} \quad \omega'_1 = \frac{1}{R_0 C_1 \sqrt{r/R_0}} = \omega'_2 \left(\frac{R_0}{r} \right)^{1/2} \quad (23)$$

et de même :

$$C_s = \frac{C_0}{2} \text{ pour } \omega_2 = \frac{1}{R_0 C_1 (C_0/C_1)^{1/2}}$$
$$C_s = C_1 \text{ pour } \omega_1 = \omega_2' = \frac{1}{R_0 C_1} . \quad (24)$$

Le tableau I permet de comparer les résultats expérimentaux à ce modèle simple. On constate que ω_1/ω_2' est bien voisin de 1, que le rapport $(\omega_1/\omega_2')^2$ est sensiblement égal à C_0/C_1 . Mais ω_1 est voisin de $1/2 R_0 C_1$. Le tableau II montre bien la concordance entre R_s en « haute fréquence » et la quantité $1/2 C_1 \omega$.

TABLEAU I

Courbes n°	C ₀ serie	C ₁ pF	R ₀ Ω	$\frac{1}{R_0 C_1}$	ω ₁ rad/s	ω ₂ rad/s	$\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)^2$	$\frac{C_0}{C_1}$	ω ₂ ' rad/s	$\frac{\omega_1}{\omega_2}$
Fig. 4, n° 2	5 × 10 ⁶	55	1,7 × 10 ⁷	1,1 × 10 ³	630	1,26	2,5 × 10 ⁵	10 ⁵	510	1,2
Fig. 4, n° 3	5 × 10 ⁶	50	4 × 10 ⁷	500	250	7,2 × 10 ⁻¹	10 ⁵	1,1 × 10 ⁵	250	1
Fig. 4, n° 4	5 × 10 ⁶	44	10 ⁸	220	86	4,9 × 10 ⁻¹	2,2 × 10 ⁵	1,5 × 10 ⁵	77	1,1
Fig. 4, n° 5	5 × 10 ⁶	35	2 × 10 ⁸	140	64	1,2 × 10 ⁻¹	2,5 × 10 ⁵	1,6 × 10 ⁵	65	1
Fig. 4, n° 6	5 × 10 ⁶	29	5 × 10 ⁸	68	31	6,3 × 10 ⁻²	1,6 × 10 ⁵	1,7 × 10 ⁵	25	1,3
Fig. 6, n° 5	5 × 10 ⁶	33	1,1 × 10 ⁹	30	12,5	5 × 10 ⁻²	3 × 10 ⁴	2 × 10 ⁵	9,5	1,3
Fig. 6, n° 6	5 × 10 ⁶	26	5 × 10 ⁹	7	2	1,3 × 10 ⁻²	10 ⁴	2 × 10 ⁵	1	2

TABLEAU II

$\frac{1}{2 C_1 \omega}$	ω rad/s	R _s (HF) Ω
—	—	—
1,5 × 10 ¹⁰	0,6	1,2 × 10 ¹⁰
1,5 × 10 ⁹	6,28	1,1 × 10 ⁹
1,5 × 10 ⁸	62,8	10 ⁸
1,5 × 10 ⁷	628	0,9 × 10 ⁷
1,5 × 10 ⁶	6 280	0,8 × 10 ⁶

bution, puisqu'il y a des relaxations β et γ à plus haute fréquence ; mais ces relaxations correspondent à des orientations d'origine dipolaire, donc elles donnent lieu à des dispersions faibles, d'ailleurs sensibles au pourcentage d'eau. La formule précédente peut être expliquée par un processus de diffusion à l'interface entre les couches résistantes et peu résistantes. Supposons que ces dernières se trouvent incluses dans une masse plus résistante : on peut pour tenir compte de la diffusion introduire en série avec C₁ une capacité de Warburg [17] de valeur

$$C_{1w} = A \omega^{-1/2} ,$$

où A est une constante.

On aurait alors :

$$\frac{1}{C_1' \omega} = \frac{1}{A \omega^{1/2}} + \frac{1}{C_1 \omega} . \quad (25)$$

Il existerait alors une fréquence de coupure telle que :

$$A \omega_w^{1/2} = C_1 \omega_w \text{ soit } \omega_w = \frac{A^2}{C_1^2}$$

et aux grandes valeurs de ω (ω > ω_w)

$$C_1' = A \omega^{-1/2} .$$

Remplaçant alors dans R_s on obtiendrait

$$R_s = R_0 \frac{1}{1 + \omega A^2 R_0^2}$$

et pour rendre compte des résultats expérimentaux :

$$A^2 R_0 = 2 C_1 , \text{ c'est-à-dire } A = (2 C_1 / R_0)^{1/2} .$$

La figure 8d montre le diagramme asymptotique de R_s et C_s ; la fréquence de coupure de C_s devrait être déplacée par rapport à la fréquence de coupure de C_p d'un rapport (C₀/C₁)^{1/2} ≈ 3 × 10², ce qui est un peu supérieur aux résultats expérimentaux ; la fréquence de coupure de C_s correspond bien aussi à C_p = C₁.

On voit que ce modèle convient assez bien et l'accord avec l'expérience est assez bon. Mais on ne comprend cependant pas pourquoi les pentes de la résistance série en haute fréquence sont voisines de - 1 et pourquoi toutes les courbes représentatives de R_s sont confondues.

On a expérimentalement

$$R_s \simeq R_0 \frac{1}{1 + 2 R_0 C_1 \omega}$$

ce qui donnerait en haute fréquence $R_s \simeq \frac{1}{2 C_1 \omega}$.

Il est toujours possible d'interpréter cet effet par une distribution des temps de relaxation des charges dans le polymère ; et il existe bien une certaine distri-

Généralement une impédance correspondant à ce phénomène de diffusion à l'interface comprend non seulement une capacité, mais également une résistance variable avec la fréquence : il faut admettre que celle-ci est « court-circuitée » par la valeur très faible de r .

Dans le cas classique d'une seule interface, l'expression de A est connue. On a alors

$$A_0 = \frac{\sqrt{2D}}{kT} e^2 c_0$$

où c_0 est la concentration et D le coefficient de diffusion.

Utilisant la relation d'Einstein

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{kT},$$

et l'expression de la longueur de Debye :

$$L_D = \left(\frac{ekT}{2c_0 e^2} \right)^{1/2}$$

on peut écrire :

$$A_0 = \frac{\sqrt{\varepsilon\sigma}}{L_D} = \sqrt{\frac{C_0}{R}}$$

pour une surface unité.

Dans cette expression R est la résistance de la couche d'épaisseur L_D . On peut alors émettre une hypothèse : comparant en effet les deux valeurs de A et A_0 , on voit qu'elles ont même forme, et qu'on peut les relier si on considère dans le diélectrique n couches en série de telle sorte que $C_1 = C_0/n$ et $R_0 = nR$. Les résultats expérimentaux montreraient que $n = 10^5$. On aurait également $A_0 = nA/\sqrt{2}$.

Ce raisonnement permettrait de mieux comprendre l'origine de C_1 qui n'est pas lié directement à la cristallinité de l'échantillon, mais qui, comme C_0 , est constant, quelle que soit la proportion d'humidité. La constitution du polymère, le nombre des interfaces « internes » et la densité des porteurs ne dépendent pas de cette proportion, et seule varie la mobilité de ces porteurs.

Remplaçant A par sa valeur on a :

$$\omega_w = \frac{2}{R_0 C_1}.$$

Aux faibles fréquences ($\omega < \omega_w$) la capacité C_1 devient constante, et les résultats précédents, fréquences de coupure, pentes ne sont pas sensiblement modifiés.

On peut remarquer que l'on pourrait également rendre compte des résultats expérimentaux en utilisant la formule de Goffaux [5] qui tient compte de la variation de l'épaisseur des barrières de potentiel due à la diffusion :

$$R_0 C_1 \omega = (\frac{1}{2}((1 + \omega^2 \tau_{1D})^{1/2} - 1))^{1/2}$$

avec $\tau_{1D} = 2 R_0 C_1$ car aux faibles fréquences $C'_1 = C_1$.

En résumé, le schéma équivalent donné figure 8 est valable en première approximation, avec des valeurs constantes de ses éléments ; il semble mieux décrire les résultats expérimentaux en introduisant une capacité de Warburg : la capacité aux interfaces varierait avec la fréquence par suite d'un processus de diffusion.

Les autres effets de relaxation qui se produisent aux fréquences plus élevées, relaxations β et γ qui doivent être plus ou moins modifiées par l'introduction d'eau, n'apparaissent pas dans la gamme des fréquences étudiées.

6. Conclusion. — En résumé deux phénomènes de relaxation successifs ont été mis en évidence dans le nylon 66, un phénomène de charge d'espace et un effet de Maxwell-Wagner. On peut relier ces deux effets aux pics α_1 et α_2 de thermocourants de dépolarisation [16]. Ces deux effets qui se produisent sur le nylon sec ou humide apparaissent aussi sur un certain nombre de polyamides et polypeptides, par exemple la polyglycine. L'étude comparative de ces relaxations sur divers polymères, d'origine industrielle, ou préparés par polycondensation au laboratoire, doit nous permettre de mieux comprendre la nature de la conduction, tant dans les produits secs que dans les produits hydratés.

Bibliographie

- [1] STARKWEATHER, H. W., Jr, *J. Appl. Polymers Science* **2** (1959) 129-133.
- [2] GORDON, G. A., *J. Polymer Science A* **2** (1971) 1663-1702.
- [3] SEANOR, D. A., *Electrical Conduction Properties of Polymers*, *J. Polymer Science C* **17** (1967) 195-212.
- [4] HIROTA, S., SHOGO SAITO, TATSUJI NAKAJIMA, *Kolloid Zeitschrift* **213** (1966) 109.
- [5] GOFFAUX, R., *Mémoire Ac. Royale de Belgique (Sciences)* **38** (1968) fasc. 2.
- [6] MAITROT, M., MICHEL, R., MADRU, R., *Revue Phys. Appl.* **6** (1971) 369-376.
- [7] SCHEIBER, D. J., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **65C** (1961) 23.
- [8] MARTINOT, H., Thèse Doctorat, Toulouse, 1963.
- [9] BEAUMONT, J. H. et JACOBS, P. W. M., *J. Phys. & Chem. Solids* **28** (1967) 657.
- [10] FRIAUF, R. J., *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 1329.
- [11] RALEIGH, D. O., *J. Phys. & Chem. Solids* **29** (1968) 261.
- [12] MAC DONALD, J. P., *Phys. Rev.* **92** (1953) 4.
- [13] VANDERSCHUEREN, H., Bulletin de la Faculté des Sciences Appliquées de l'Université de Liège.
- [14] KING, G., MEDLEY, J. A., *J. Colloid Science* **4** (1949) 1.
- [15] ROSENBERG, B., *Biopolymer Symposium* **1** (1964) 453.
- [16] CHATAIN, D., LACABANNE, C., MAITROT, M., *Phys. Stat. Sol.* (a) **13** (1972) 303.
- [17] WARBURG, *Ann. Phys.* **6** (1901) 125.
- [18] VON HIPPEL, A. R., *Dielectric Materials and Applications*, (Wiley, New York), 1954.