

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJ-BOUIRA  
FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES APPLIQUEES  
DEPARTEMENT DE GENIE ELECTRIQUE



**Mémoire présenté en vue de l'obtention  
Du diplôme de  
Master en Electrotechnique**

**OPTION  
Réseaux électrique**

**THÈME :**

**Etude de l'hydrophobicité du styrène-acrylonitrile (SAN)  
soumis à la décharge couronne**

Présenté par :

**DOUKARI Faiza**

Encadrer par :

**Mme KIRECHE Nora**

**Devant le jury composé de :**

Dr. BOUGHAROUAT Ali  
Dr. BERRAG Amine

Professeur Université. AMO  
Professeur Université. AMO

Président  
Examineur

Année 2019-2020.

*DEDICACES*

*JE DEDIE CE MODESTE TRAVAIL  
A MON CHER PERE, A MA MERE, ET QUE DIEU LES BENISSE.  
A MES FRERES ET MES SŒURS QUI ONT FAIT PREUVE DE  
PATIENCE EN PARRAINANT MES EFFORTS.  
A MES NEVEUX ET MES NIECES.  
A MES TRES CHERS AMIS.  
A MES COLLEGUES.  
ET A TOUTES LES AUTRES PERSONNES QUE J'AIME ET QUE  
MA MEMOIRE OMET DE CITER...*

*DOUKARI FAIZA*

# *Remerciement*

*Je tiens à remercier en premier lieu le bon «Dieu», le tout puissant pour donner le courage, la volonté et le pouvoir de poursuivre mes études, et accomplir ce modeste travail.*

*Je tiens à exprimer tous ma gratitude et ma reconnaissance à Mme KIRECHE, pour son encadrement, son soutien, ses précieux conseils et critiques attentives tout au long de notre travail.*

*Je souhaite remercier tous les enseignants du département de génie électrique pour leurs conseils et intérêts qu'ils ont porté à ma formation.*

*Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des personnes rencontrées au cours de ce travail, pour le temps qu'elles ont accepté de m'accorder et pour leurs témoignages.*

*Ainsi que tous les camarades de promo ....*



## **Résumé :**

Les polymères synthétiques trouvent actuellement de nombreuses applications touchant pratiquement tous les domaines technologiques. Cependant, certains polymères ne possèdent pas de bonnes propriétés de surfaces exigées dans certaines applications telles que l'impression, la peinture, le collage, l'emballage, ...etc.

Le problème est lié essentiellement au caractère hydrophobe et apolaire, c'est-à-dire à leur surface chimiquement inerte, qui se traduit par une faible énergie de surface et à un angle de contact assez élevé avec l'eau et d'autres liquides polaires. C'est pourquoi, dans certaines applications industrielles où une surface aux propriétés hydrophiles est recherchée.

La compréhension de l'évolution de l'état de surface des polymères est essentielle dans le développement de la fabrication de divers matériels tels que les isolateurs. L'une des méthodes utilisées pour cela est la mesure de l'angle de contact. Cette mesure rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. Elle permet aussi de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

Le but de notre travail est l'étude de l'influence du vieillissement électrique par l'application des décharges couronnes sur l'hydrophobicité de polymère étudiée Styrène acrylonitrile (SAN). Afin d'étudier l'évolution de l'état de surface de SAN qui est caractérisée par la mesure de l'angle de contact formé par la goutte d'eau et le calcul de l'énergie d'adhésion en fonction de la durée d'application de la contrainte électrique.

## **Mots clés :**

Polymères synthétiques, angle de contact, mouillabilité, décharges couronnes, hydrophobicité.

## **Abstract:**

The synthetic polymers find currently of many applications touching practically all the domains technological however; some polymers do not have good properties of surfaces required in certain applications such as printing, painting, gluing, packaging, ...etc.

The problem is mainly linked to the hydrophobic and non-polar nature that is to say on their chemically inert surface, which results in low surface energy and at a fairly high contact angle with water and other polar liquids. This is why, in certain industrial applications where a surface with hydrophilic properties is desired.

Understanding the evolution of the surface finish of polymers is essential in the development of the manufacture of various materials such as insulators. One of the methods used for this is the measurement of the contact angle. This measurement accounts for the ability of a liquid to spread over a surface by wettability. It also makes it possible to measure the surface energy of the liquid or the solid. It is possible to deduce the hydrophilic or hydrophobic character of a surface.

The aim of our work is to study the influence of electrical aging by the application of crown discharges on the hydrophobicity of polymer studied Styrene acrylonitrile (SAN). In order to study the evolution of the surface finish of SAN which is characterized by measuring the contact angle formed by the drop of water and the calculation of the adhesion energy depending on the duration of application of the electrical stress.

### **Key words:**

Synthetic polymers, contact angle, wettability, crown discharges, hydrophobicity.

## ***Table des matières***

Dédicace

REMERCIEMENT

Résumés.....I

Liste des figures.....XI

Liste des tableaux.....XI

INTRODUCTION GENERALE

LA PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : Généralités sur les polymères

Introduction.....3

I.1- Définition d'un polymère..... 3

I.2- Différentes classes de polymères .....4

    I.2.1- Classification selon l'origine.....4

        I.2.1.1- Polymères naturels.....4

        I.2.1.2- Polymères artificiels ou (régénérés).....4

        I.2.1.3- Polymères synthétiques.....4

    I.2.2- Classification selon la structure de chaînes.....5

        I.2.2.1- Polymères monodimensionnels (linéaires).....5

        I.2.2.2- Polymères bidimensionnels.....5

        I.2.2.3- Polymères tridimensionnels.....5

    I.2.3- Classification selon l'architecture.....6

        I.2.3.1- Polymères linéaires.....6

        I.2.3.2- Polymères ramifiés ou greffés.....6

        I.2.3.3- Polymères arborescents .....7

        I.2.3.4- Polymères réticulés .....7

        I.2.3.5- Polymères amorphes et polymères cristallisés .....8

    I.2.4- Classification selon la structure chimique.....9

        I.2.4.1- Les homopolymères.....9

        I.2.4.2- Les copolymères.....10

I.2.5- Classification selon le comportement thermique.....	10
I.2.5.1- Les thermoplastiques.....	10
I.2.5.2- Les thermodurcissables.....	11
I.2.5.3- Les élastomères.....	11
I.2.6- Classification selon le cycle de vie.....	12
I.3- Application des polymères.....	12
I.4- Réactions de polymérisation.....	12
I.4.1- Réaction de polycondensation.....	13
I.4.2- La polymérisation en chaîne.....	13
I.4.2.1- Polymérisation radicalaire.....	13
I.4.2.2- Polymérisation anionique.....	14
I.4.2.3- Polymérisation cationique.....	14
I.4.2.4- Polymérisation par transfert de groupe.....	14
I.5- Techniques de polymérisations.....	15
I.5.1- Polymérisation en masse.....	15
I.5.2- Polymérisation en solution.....	15
I.5.3- Polymérisation en suspension.....	15
I.5.4- Polymérisation en émulsion.....	16
I.5.5- Polymérisation en phase gazeuse.....	16
I.6- Propriétés des polymères.....	16
I.6.1- Propriété physique.....	16
I.6.1.1- Degré de polymérisation.....	16
I.6.1.2- Masse molaire.....	16
I.6.1.3- Propriété de cohésion.....	17
I.6.2- Propriété mécanique.....	18
I.6.2.1- Transition vitreuse.....	18
I.6.2.2- Fusion.....	18
I.6.2.3- Fluidification .....	18
I.6.3- Propriétés optique.....	19
I.6.4- Propriétés électriques et électro-optiques.....	19

I.6.5- Propriétés de protection physique et chimique.....	19
I.7- Conclusion.....	19

## Chapitre II: Présentation du styrène-acrylonitrile (SAN)

Introduction.....	20
II.1- Le styrène (St).....	20
II.1.1- Histoire du styrène .....	20
II.1.2- Définition .....	20
II.1.3- La production du styrène .....	21
II.1.4- La polymérisation du styrène .....	21
II.1.5- Les différentes techniques de polymérisation du styrène .....	22
II.1.5.1- La polymérisation en masse.....	22
II.1.5.2- La polymérisation en émulsion.....	22
II.1.5.3- La polymérisation en solution.....	22
II.1.6- Caractéristiques.....	23
II.1.6.1- Utilisation.....	23
II.1.6.2- Propriétés chimiques.....	23
II.1.6.3- Propriétés physiques.....	24
II.1.6.4- Récipient de stockage.....	25
II.1.7- Les risques liés au styrène.....	25
II.1.8- Préventions des risques.....	26
II.2- Le Poly (Styrène-co-Acrylonitrile) (SAN).....	27
II.2.1- Présentation du SAN.....	27
II.2.2- Structure du SAN.....	27
II.2.3- Synthèse du styrène acrylonitrile (SAN).....	27
II.2.4- Mise en œuvre du SAN.....	28
II.2.5- Propriétés du Poly (styrène-co-acrylonitrile) (SAN).....	28
II.2.6- Les applications du styrène-acrylonitrile (SAN).....	29
II.3- Conclusion.....	29



## Chapitre III: Etude théorique de la décharge couronne

Introduction.....	30
III.1- Définition.....	30
III.2- Condition d'apparition de l'effet couronne.....	31
III.3- Processus de formation de la décharge couronne.....	31
III.3.1- Amorçage de la décharge couronne.....	32
III.3.2- Multiplication et avalanche.....	32
III.3.3- Phase de recombinaison et maintien de la décharge.....	33
III.4- Mécanisme de la décharge couronne.....	33
III.5- Tension d'apparition de l'effet couronne.....	33
III.5.1- Champ électrique (formule de Peek).....	33
III.5.2- Tension de seuil d'apparition de l'effet couronne.....	34
III.6- Distribution du champ électrique sur un système pointe-plan et topographie de la décharge couronne.....	35
III.7- Effet de la polarité sur le processus de développement de la décharge couronne.....	36
III.7.1- Décharge couronne en polarité positive.....	36
III.7.2- Décharge couronne en polarité négative.....	37
III.8- Facteurs influençant sur la décharge couronne.....	38
III.8.1- Facteurs géométriques.....	38
III.8.1.1- Rayon de courbure .....	38
III.8.1.2- Distance inter-électrodes .....	38
III.8.1.3- La nature des électrodes .....	39
III.8.1.4- La forme des électrodes .....	39
III.8.1.5- Etat de surface.....	40
III.8.2- Les facteurs physico-chimiques.....	41
III.8.2.1- La densité de l'air .....	41
III.8.2.2- La température .....	41
III.8.2.3- L'humidité .....	41
III.8.2.4- La pression.....	41
III.8.3- Facteurs électriques.....	42

III.9- Problèmes liée aux décharge couronne .....	42
III.10- Avantages des inspections ultra-violet (UV) de la décharge couronne.....	42
III.11- Conclusion .....	43
Chapitre IV: Généralité sur l'hydrophobicité	
Introduction.....	44
IV.1- Définition de l'hydrophobicité.....	44
IV.2- Définition de la tension superficielle .....	44
IV.3- Aspect énergétique.....	45
IV.3.1- Au niveau microscopique.....	45
IV.4- Relation énergie de surface-tension inter faciale.....	46
IV.5- Mouillage total et mouillage partiel.....	46
IV.6- Relation de Young-Dupré.....	48
IV.7- Angle d'avancée, angle de reculée, hystérisis de l'angle de contact.....	50
IV.8- Conclusion.....	50
Chapitre V: Description du modèle expérimentale, Résultats et discussions	
Introduction.....	51
V.1- Matériel et méthodes.....	52
V.1.1- Montage expérimental.....	52
V.1.2- Principe de la mesure.....	53
V.1.2.1- Mesure de l'angle de contact .....	54
V.1.2.2- Travail d'adhésion.....	57
V.2- Résultats expérimentaux et discussions.....	58
V.2.1- Angle de contact.....	58
V.2.2- Travail d'adhésion.....	59
V.3- Conclusion.....	60
Conclusion générale.....	61
Liste des références bibliographiques	

## CHAPITRE I

Figure I.1. Représentation d'une macromolécule de PVC, en mettant en évidence quelques unités constitutives et quelques unités de répétition.....	04
Figure I.2. Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.....	05
Figure I.3. Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel, ici le Carbone graphite.....	05
Figure I.4. Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.....	05
Figure I.5. Polymère linéaire à structure simple.....	06
Figure I.6. Schéma des différents polymères ramifiés.....	07
Figure I.7. Polymère arborescent.....	07
Figure I.8. Polymère réticulé.....	07
Figure I.9. Structure amorphe.....	08
Figure I.10. Structure semi-cristalline.....	08
Figure I.11. Structure cristalline.....	09
Figure I.12. Structure d'un homopolymère linéaire.....	09
Figure I.13. Structure d'un homopolymère branché.....	09
Figure I.14. Structure d'un homopolymère étoilé.....	09
Figure I.15. Copolymère statique.....	10
Figure I.16. Copolymère alterné.....	10
Figure I.17. Copolymère séquencé.....	10
Figure I.18. Copolymère greffé.....	10
Figure I.19. Représentation schématique d'un polymère thermoplastique.....	11
Figure I.20. Exemple de thermodurcissable.....	11
Figure I.21. Elastomères.....	12

## CHAPITRE II

Figure II.1. Représentation d'une molécule du styrène.....	21
Figure II.2. Schéma représentatif de la polymérisation du styrène selon un mécanisme radicalaire.....	22
Figure II.3. Formule chimique du SAN.....	27

Figure II.4. Synthèse de copolymère du styrène acrylonitrile (SAN).....	28
---	----

### CHAPITRE III

Figure III.1. Représentation des différentes configurations des électrodes.....	31
Figure III.2. Amorçage de la décharge couronne.....	32
Figure III.3. Avalanche électronique.....	32
Figure III.4. Topographie de la décharge couronne en configuration pointe-plan.....	36
Figure III.5. Schéma représentatif de la décharge couronne positive en géométrie pointe-plan .....	37
Figure III.6. Schéma représentatif de la décharge couronne négative en géométrie pointe-plan .....	38
Figure III.7. Influence de la distance inter-électrodes sur le courant de la décharge couronne.....	39
Figure III.8. Caractéristiques courant-tension selon la nature des électrodes.....	39
Figure III.9. Distribution du champ dans un système pointe-plan.....	40
Figure III.10. Distribution du champ dans un système plan-plan.....	40
Figure III.11. Schéma d'évolution de la décharge observé en fonction de la pression.....	42

### CHAPITRE IV

Figure IV.1. Schémas représentatifs des interactions intermoléculaires au sein d'un liquide.....	45
Figure IV.2. Schéma illustrant la tension de surface.....	45
Figure IV.3: (a): Schéma illustrant le phénomène de mouillage partiel (b): Schéma représentatif de mouillage total.....	47
Figure IV.4. Schéma montrant les trois énergies d'interfaces entre les trois milieux solide/ liquide/ gaz.....	48
Figure IV.5. Schéma de déplacement d'une ligne de contact sur une surface plane....	49
Figure IV.6. Mesures des angles d'avancée et de reculée d'un liquide sur une surface solide.....	50

## CHAPITRE V

Figure V.1. Dispositif expérimental.....	52
Figure V.2. Angle de contact et tensions interfaciales.....	54
Figure V.3. Angle de contact d'une goutte d'eau sur un échantillon vierge de SAN....	55
Figure V.4. Angle de contact d'une goutte d'eau sur un échantillon de SAN vieilli pendant une heure.....	56
Figure V.5. Angle de contact d'une goutte d'eau sur un échantillon de SAN vieilli pendant deux heures.....	56
Figure V.6. Angle de contact d'une goutte d'eau sur un échantillon de SAN vieilli pendant trois heures.....	57
Figure V.7. Dispositif de mesure de l'angle de contact.....	57

## LISTE DES TABLEAUX

## PAGE

### CHAPITRE II

Tableau II.1. Les principales propriétés physiques et chimiques du styrène.....	24
---	----

### CHAPITRE V

Tableau V.1. La variation de l'angle de contact en fonction du temps de vieillissement électrique de l'échantillon SAN .....	58
Tableau V.2. La variation du travail d'adhésion en fonction du temps de vieillissement électrique de l'échantillon SAN .....	59

## LISTE DES ABREVIATIONS

PE	Polyéthylène
PVC	Poly chlorure de vinyle
PS	Polystyrène
PC	Polycarbonate
PMMA	Poly méthacrylate de méthyle
UP	Polyester insaturé
EP	Epoxyde
PF	Phénol-formaldéhyde
SI	Silicone
PP	Polypropylène
PU	Polyuréthane
PA	Polyamide
PVAL	Alcool polyvinylique
PTFE	Polytétrafluoroéthylène (Téflon )
SAN	Poly (Styrène-co-Acrylonitrile)
St	Styrène
EB	Ethenyl benzène
ABS	Acrylonitrile-butadiène-styrène
MBS	Méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène
SBR	Styrène-butadiène
ASA	Acrylonitrile-styrène-acrylate
UV	ultra-violets

*Introduction  
générale.*

### Introduction

**L**es matériaux polymères jouent un rôle important dans l'industrie, leur production mondiale augmentent jour après jour, pour atteindre environ 200 millions de tonnes par an actuellement grâce aux nouvelles propriétés qu'elles acquièrent. En comparant les polymères avec les métaux on peut révéler des propriétés mécaniques comme la faible densité et la grande stabilité chimique dans plusieurs cas qui rendent les matériaux polymères utilisables dans l'électrotechnique, la construction, l'industrie chimique et alimentaire, et dans plusieurs domaines de l'agroalimentaire. La connaissance des mécanismes de comportement de ces matériaux est importante afin d'évaluer les processus physico-chimiques et leurs propriétés quand ils sont soumis à des conditions d'exploitation difficiles.

Les interactions des matériaux avec le milieu extérieur conduisent à un grand changement de leurs propriétés complexes et diverses. Ces interactions dépendent de la nature et de l'activité du milieu extérieur comme les facteurs atmosphériques, milieux liquides, les divers milieux gazeux, la nature du matériau en lui-même, la température d'action et autres facteurs influençant.

Les polymères s'utilisent rarement seuls, ils contiennent une certaine quantité de stabilisants, de colorants, de plastifiants. Et pour améliorer leurs propriétés ils sont exploités sous forme des divers polymères synthétiques tels que les thermoplastes (polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS), styrène-acrylonitrile (SAN), et différents copolymères.

Le but de notre recherche est l'étude de l'influence du vieillissement électrique par l'application des décharges couronnes sur l'hydrophobicité de polymère étudiée (Styrène acrylonitrile ou SAN), afin d'étudier l'évolution de l'état de surface du SAN qui est caractérisée par la mesure de l'angle de contact formé par la goutte d'eau.

Ce mémoire est scindé en deux parties : une partie théorique et une partie pratique.

La partie théorique se divise en quatre chapitres : le premier chapitre aborde les propriétés des différents types de polymères, leurs structures, leurs caractérisations mécanique et thermique, et leurs applications multiples, ensuite on expose les différents modes de polymérisations, en particulier les modes radicalaire et cationique, et à la fin les caractéristiques générales; le deuxième chapitre traite le monomère du styrène, ses types de polymérisations, ses propriétés et utilisations, et par la suite on a décrit le copolymère Styrène-Acrylonitrile (SAN), sa synthèse ainsi que ses propriétés et applications générales. Le troisième chapitre a comme objectif de donner des informations générales sur le phénomène de la décharge couronne, les conditions de son apparition, son processus de formation ainsi que l'effet de la polarité. Dans le quatrième chapitre nous parlerons du phénomène d'hydrophobicité.

Dans la partie pratique, nous ferons une recherche faisant objet des effets de la décharge couronne sur l'hydrophobicité d'un solide isolant : le Styrène acrylonitrile (SAN), où nous



## Introduction générale

---

étudierons la méthodologie expérimentale tout en citant les différents produits chimiques et le matériel scientifiques utilisé dans cette recherche. L'interprétation des différents résultats expérimentaux, obtenus sous formes d'images et tableaux, fera aussi l'un des objets de cette partie de travail.

Notre mémoire se termine par une conclusion générale et une liste de références bibliographiques.

# ***CHAPITRE I***

## ***Généralités sur les polymères.***

## Introduction

Les polymères sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique, ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités : des objets les plus banals jusqu'aux applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires, dans l'industrie automobile et aérospatiale, dans le secteur médical, sans oublier le domaine de l'électricité et l'optique.

Ces matériaux sont souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent cet essor à leur large gamme de caractéristiques, durs, toujours légers, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage [1].

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure, ainsi il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent.

Après la définition d'un polymère, nous décrirons dans ce contexte les différents modes de classification des polymères ainsi que leurs caractéristiques générales.

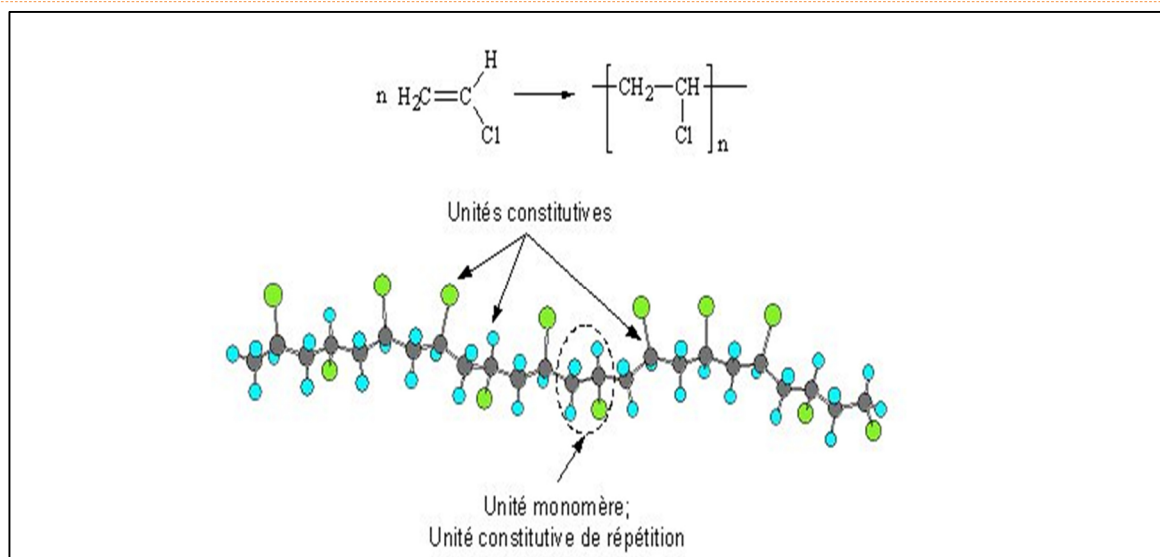
### I.1- Définition d'un polymère [2]

Le terme polymère vient du grec "polus" (plusieurs) et "meros" (parties). Il s'agit d'une structure ayant une architecture le plus souvent linéaire (chaîne de polymère) ou (tridimensionnel) à travers des liaisons chimiques de plusieurs unités chimiques de répétitions.

Un polymère est une molécule de grande taille (macromolécule) formée par un assemblage d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes. Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère.

Ces motifs unitaires (monomères), du grec "monos" un seul ou une seule et "meros" partie, sont généralement des entités chimiques de faibles masses molaires ou de masses molaires peu élevées.

La figure (I.1) montre un exemple d'une macromolécule de polychlorure de vinyle (PVC), l'un des plus importantes classes des polymères industrielles, dont le monomère est le chlorure de vinyle



**Figure I.1.** Représentation d'une macromolécule de PVC, en mettant en évidence quelques unités constitutives et quelques unités de répétition [2].

## I.2- Différentes classes de polymères

Plusieurs types de classification peuvent être attribués aux composés macromoléculaires (les polymères en particulier). Le plus souvent ils sont classés suivant l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le type de polymérisation.

**I.2.1- Classification selon l'origine** Les polymères classés selon l'origine peuvent être:

**I.2.1.1- Polymères naturels :** qui sont la base de certains premiers matériaux utilisés par l'homme: fibres de bois et de végétaux, cuir, tendons d'animaux, laine, soie cellulose, ...etc.

Il existe de nombreux polymères dans la nature, on cite par exemple les protéines, les acides nucléiques, les polysaccharides (tels que la cellulose et la chitine), le caoutchouc naturel ou le latex, la lignine, ...etc. [2].

**I.2.1.2- Polymères artificiels (ou régénérés) :** dont le constituant de base est d'origine naturelle. Ces polymères résultent d'une modification chimique d'un polymère naturel (transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères), par exemple le méthyl cellulose (les dérivés cellulosiques dont la molécule de base est la cellulose) [3].

**I.2.1.3- Polymères synthétiques :** dont on note l'absence dans la nature des molécules monomères qui permettent de les obtenir, cependant on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels. Ce type de matériaux sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs [3].

### I.2.2- Classification selon la structure de chaînes

Les polymères peuvent être classés selon la structure des chaînes comme suit :

**I.2.2.1- Polymères monodimensionnels (linéaires) :** enchaînement de la chaîne macromoléculaire qui est constituée d'un nombre éventuellement élevé mais fini d'unités monomères, dans une seule direction de l'espace (figure I.2).

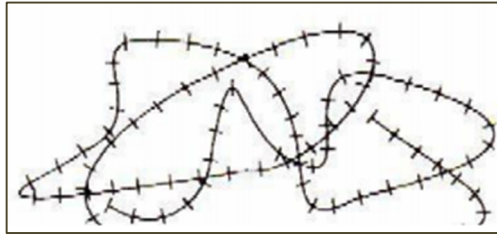


Figure I.2. Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire

**I.2.2.2- Polymères bidimensionnels:** enchaînement s'étendant dans deux directions de l'espace. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples. Exemple: Le Carbone Graphite.

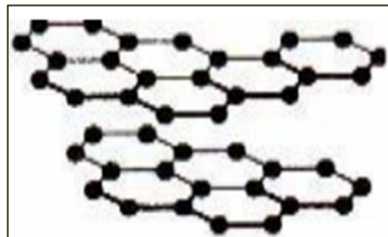


Figure I.3. Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel, ici le Carbone graphite

**I.2.2.3- Polymères tridimensionnels:** il est possible de transformer des molécules linéaires en molécules 3D par pontage. Ce sont des réseaux à trois dimensions, leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule (figure I.4). Ils représentent environ 30% des polymères industriels, il est possible de transformer des molécules linéaires en molécules 3D par pontage.

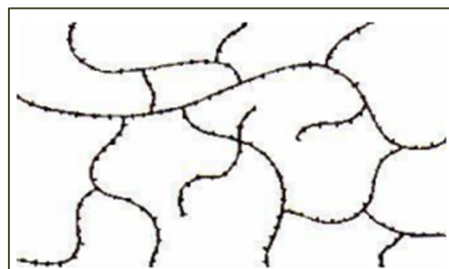


Figure I.4. Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel

### I.2.3- Classification selon l'architecture

Selon les agencements des unités de répétition le long de la chaîne, les polymères peuvent avoir plusieurs types d'architectures. Schématiquement, les polymères peuvent être obtenus sous différentes structures.

#### I.2.3.1- Polymères linéaires

Il s'agit d'une structure simple où les motifs de répétition sont reliés les uns à la suite des autres par des liaisons chimiques [4], ce sont de longues chaînes flexibles qui peuvent être représentées par le schéma de la figure I.5: Polymère à chaîne linéaire.

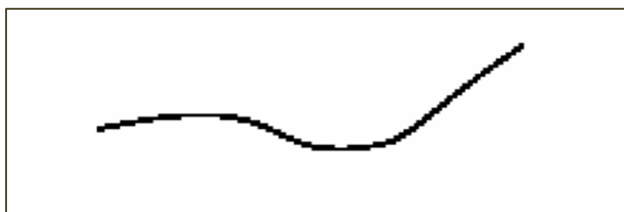


Figure I.5. Polymère linéaire à structure simple

#### I.2.3.2- Polymères ramifiés ou greffés

Les polymères ramifiés se caractérisent par la présence de chaînes latérales (ramifications) qui sont raccordées aux chaînes principales, ces ramifications résultent des réactions latérales qui surviennent lors de la synthèse du polymère. Plusieurs cas peuvent se présenter selon la nature des ramifications :

- Polymère Ramifié : le même motif constitue les branches et la chaîne principale.
- Polymère Greffé : les branches sont composées d'un autre monomère
- Polymère en étoile ou sous forme de dendritique : polymère ramifié avec structure régulière, de forme sphérique [5].

Le schéma des différents polymères ramifiés sont présentés dans la figure I.6 suivante.

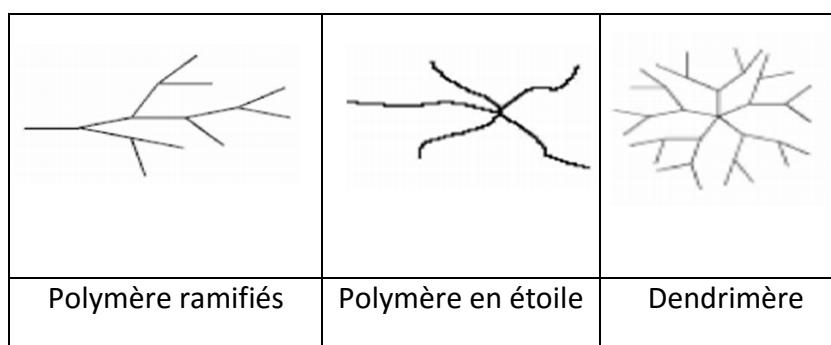


Figure I.6. Schéma des différents polymères ramifiés

**I.2.3.3- Polymères arborescents** : Les premières synthèses ont été décrites en 1991 par Tomalia [6], Gauthier et Molle [7]. Ces polymères combinent les caractéristiques des dendrimères et des polymères hyperbranchés. Leur mode de construction (figure I.7) est similaire à celui des dendrimères.

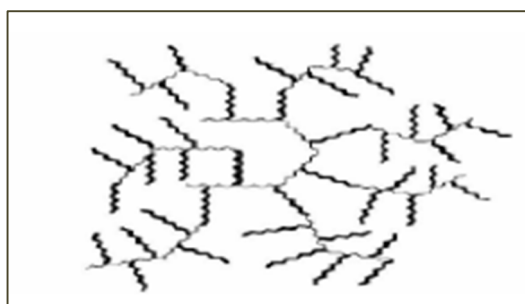


Figure I.7. Polymère arborescent

#### I.2.3.4- Polymères réticulés

Dans ce cas, les chaînes polymères forment des réticulas ou des réseaux tridimensionnels dans lesquels les liaisons peuvent être de nature covalente ou des interactions physiques. Cette architecture réticulée particulière donne lieu à d'immenses molécules, puisque toutes les chaînes peuvent être liées entre elles (selon le degré de réticulation) (la réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition) [5]. Le schéma d'un polymère réticulé est représenté dans la figure I.8.



Figure I.8. Polymère réticulé

Ces polymères réticulés présentent alors les propriétés suivantes :

- Ils sont non-solubles et non-fusibles
- Difficile à recycler.
- Gonflables sous l'effet d'un solvant.

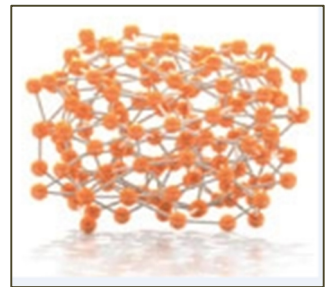
#### I.2.3.5- Polymères amorphes et polymères cristallisés [8]

Sous l'effet de la chaleur, les molécules se séparent les unes par rapport aux autres : c'est la fusion du polymère. Pendant la solidification du polymère, on peut avoir trois comportements :

Si les molécules restent comme elles sont sans ordre particulier jusqu'à la solidification complète de la matière, on dit que la matière a une structure amorphe.

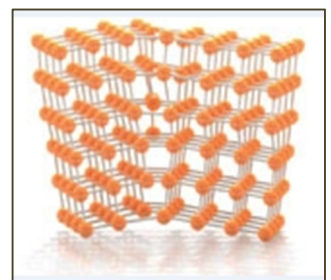
L'état amorphe (figure I.9) des matériaux polymères est caractérisé par l'absence d'ordre à grande distance. Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation, et ceci en raison de la structure et de la disposition aléatoire des chaînes individuelles.

La structure des macromolécules dans les états physiques solide (vitreux) et liquide étant très semblable pour les matériaux amorphes.



**Figure I.9.** Structure amorphe.

Si les molécules s'arrangent partiellement les unes par rapport aux autres, en créant un ordre jusqu'à la solidification complète de la matière, on dit que la matière a une structure semi cristalline (figure I.10). Généralement les polymères semi-cristallins présentent une alternance de plaquettes de phase amorphe et de phase cristalline appelée structure lamellaire.



**Figure I.10.** Structure semi-cristalline.

Pour le troisième comportement, La cristallinité des polymères désigne l'arrangement des chaînes moléculaires en un réseau atomique ordonné. Dans un polymère cristallisé les molécules sont serrées les unes contre les autres et parfaitement ordonnées dans des lamelles cristallines.



L'état cristallin est caractérisé par l'existence d'un ordre à grande distance. Les chaînes, ayant adopté une conformation régulière en zig-zag, plan ou en hélice, arrangés de façon ordonnée et compacte. On peut dès lors définir une maille cristalline (figure I.11) qui se répète de manière périodique dans les trois directions de l'espace. Ce type de structure diffracte les rayons « X ».

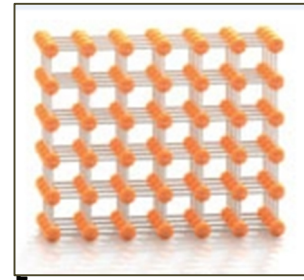


Figure I.11. Structure cristalline.

**I.2.4- Classification selon la structure chimique**

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

**I.2.4.1- Les homopolymères**

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ils sont représentés par de longues chaînes formées par la répétition d'un monomère A. Leurs propriétés mécaniques et leur écoulement à l'état fondu, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes [9]. Nous citons comme exemple, le polyéthylène (PE). Il existe au sein des homopolymères plusieurs familles, on trouve les homopolymères linéaires, branchés et étoilés :

- Homopolymères linéaires :

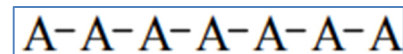


Figure I.12. Structure d'un homopolymère linéaire

- Homopolymères branchés :

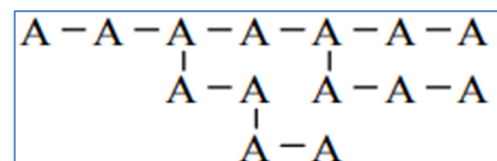


Figure I.13. Structure d'un homopolymère branché

- Homopolymères étoilés :

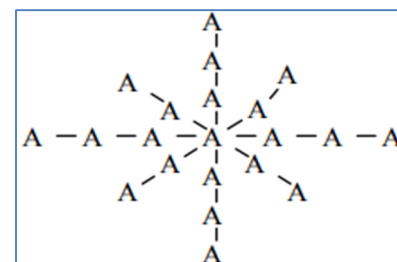


Figure I.14. Structure d'un homopolymère étoilé

**I.2.4.2- Les copolymères**

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, ils sont constitués au moins de deux monomères différentes (on les note, par exemple, par A et B).

Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent être classés suivant différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé [10].

- Copolymères Statistiques : Les motifs de répétition sont répartis de manière aléatoire dans la chaîne.

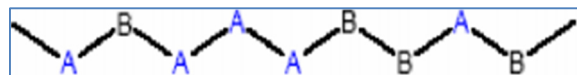


Figure I.15. Copolymère Statistique

- Copolymères Alternés : Les motifs de répétition sont toujours alternés : a-b-a-b-a-b-a-b.

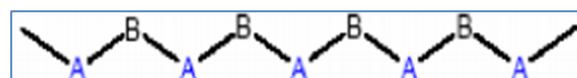


Figure I.16. Copolymère Alterné

- Copolymères Séquencés (à blocs) : Les motifs différents sont regroupés en séquences. On a habituellement 2 ou 3 séquencés de nature chimique différente comme il est indiqué dans la figure 9.

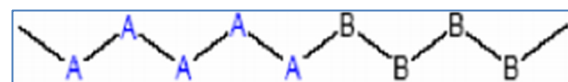


Figure I.17. Copolymère Séquencé

- Copolymères Greffés : fixation latérale de séquences B appelées «greffons » fixées sur une chaîne principale formée de chaînons A ou l'inverse.

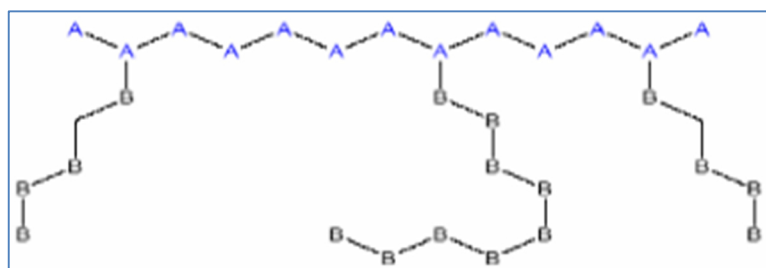


Figure I.18. Copolymère Greffé

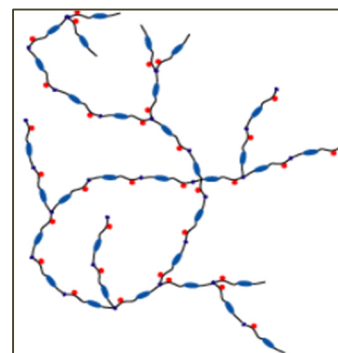
**I.2.5- Classification selon le comportement thermique**

Les polymères peuvent être classés aussi suivant leur comportement thermique comme suit :

**I.2.5.1- Les thermoplastiques**

Les thermoplastiques sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées, liées entre elles par des liaisons physiques. Ces matières sont solides à température ambiante. Elles se ramollissent à la chaleur jusqu'à un état plastique dans lequel elles se laissent comparativement plus facilement déformer. Ce processus est réversible, c'est-à-dire que les thermoplastiques se rigidifient de nouveau au refroidissement. Selon la régularité de leur chaîne, ces polymères peuvent cristalliser (thermoplastiques semi-cristallins) ou non (thermoplastiques amorphes) [11].

Ce qui caractérise un matériau thermoplastique est la possibilité, après avoir subi une histoire thermomécanique, d'être ramené par des moyens physiques à l'état initial (figure I.19). Exemple : polyéthylène (PE), le poly (chlorure de vinyle) (PVC), le polystyrène (PS), le Polycarbonate (PC), le Poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) ...etc.



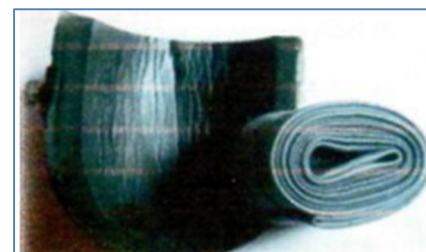
**Figure I.19.** Représentation schématique d'un polymère thermoplastique [12].

### I.2.5.2- Les thermodurcissables

Les matières thermodurcissables diffèrent nettement des matières thermoplastiques, non seulement du point de vue de structure chimique, mais aussi des technologies de mise en forme requises. Au cours de leur mise en œuvre, ces matériaux subissent une transformation irréversible : d'un état généralement liquide ou pâteux, elles passent par un traitement approprié (action de chaleur, ou d'un agent chimique durcisseur) à un état solide permanent. Ce traitement s'appelle polymérisation ou réticulation (durcissement) [11].

Les principaux représentants de la famille des thermodurcissables sont les polyesters insaturés (UP), les époxydes (EP), les phénoplastes (phénol-formaldéhyde PF, notamment), les aminoplastes, les acrylates et les silicones (SI). Ces matières trouvent des applications, en particulier après renforcement par des fibres, pour l'élaboration d'équipements industriels et sportifs, mais aussi dans la construction aéronautique et d'engins spatiaux.

Les thermodurcissables sont stables même à des températures relativement élevées et présentent en générale une bonne tenue vis-à-vis des milieux agressifs. Ils ne peuvent jamais revenir à l'état initial quand leur température augmente (figure I.20).



**Figure I.20.** Exemple de thermodurcissables [12]

### I.2.5.3- Les élastomères

Les polymères de la 3ème famille, celle des élastomères, se distinguent par les faibles valeurs des forces d'attraction entre les chaînes et de leurs modules élastiques (à température ambiante) et par leur capacité élevée de déformation (quelque centaine de pour cent) [11].

Les élastomères sont des composés macromoléculaires dont les propriétés sont étroitement liées à leur nature chimique et au caractère aléatoire de la distribution des chaînes moléculaires. Le caoutchouc naturel et les caoutchoucs synthétiques appartiennent à cette famille.



**Figure I.21.**  
Elastomères [12]

### I.2.6- Classification selon le cycle de vie

Les polymères peuvent être classés suivant le cycle de vie comme suit :

- matériaux jetables : durée de vie inférieure à un an.
- matériaux durables : durée de vie de 1 à 20 ans.
- matériaux pour infrastructure : durée de vie supérieure à 20 ans.

### I.3- application des polymères

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets usuels et courants, dans lesquels, ils ont souvent remplacé les substances naturelles.

Les cinq familles les plus utilisées sont:

- Les polychlorures de vinyles (PVC) utilisés comme pièces rigides, tuyauterie, films d'étanchéité ;
- Les polyéthylènes (PE) utilisé comme emballages transparents, pièces rigides ;
- Les polypropylènes (PP) et les polystyrènes (PS): pièces rigides, fibres;
- Les polyesters saturés: cosmétiques, revêtements de surface, peintures, vernis, plastifiants pour autres polymères; et les polyesters insaturés: films, fibres textiles, matériaux composites ;
- Les polyuréthanes (PU).

Citons également les élastomères, qui proviennent pour certains de ces différentes familles et ou du caoutchouc naturel, et dont la principale utilisation se trouve dans le domaine des pneumatiques.

Il existe également des polymères spécialement «dessinés» pour des applications plus particulières. Parmi ceux-ci, on retrouve les grandes familles déjà citées, mais aussi les polymères fluorés comme le Téflon ou les polymères minéraux comme les silicones.

**I.4- Réactions de polymérisation :** La polymérisation est par définition la réaction chimique ou le procédé permettant la synthèse d'un polymère à partir de monomères, et le produit obtenu est un polymère synthétique [13].

Les réactions de polymérisation permettent notamment de transformer un mélange liquide, plus ou moins visqueux en un matériau solide dont le taux de réticulation dépend notamment de la fonctionnalité des monomères employés.

Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation des composés macromoléculaires, on distingue deux types principaux de réaction de polymérisation; la polycondensation et la polymérisation en chaîne.

#### **I.4.1- Réaction de polycondensation: (Step Growth Polymerization)**

La polycondensation, également désignée par le terme « polymérisation par étapes», est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents, cette réaction mène à l'élaboration des macromolécules nommés polycondensats [14].

Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Cette polymérisation est longue et peut durer plusieurs heures.

Les polyamides (PA) (Nylon), les polyesters, les silicones, et les Polyuréthanes sont également obtenus par polycondensation.

#### **I.4.2- La polymérisation en chaîne (Chain polymerization)**

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie: le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (Téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Cette polymérisation comporte les étapes suivantes [13] :

- ♣ L'amorçage : c'est la formation des centres actifs à partir du monomère,
- ♣ La propagation : dans ce cas les macromolécules croissent (croissance des chaînes de polymère) par additions successives,
- ♣ La terminaison : destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes.

La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active ou la polymérisation par transfert de groupe.

##### **I.4.2.1- Polymérisation radicalaire**

La Polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne qui fait intervenir comme espèce active des radicaux ; elle se déroule en trois étapes: amorçage, propagation et terminaison. Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit à tactique: il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe.

- ♣ La première phase est la phase d'Amorçage:

Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère qui se fait grâce à un amorceur A, le début de l'équation de la polymérisation est de la forme:



Où  $M^*$  est le monomère activé ou centre actif.

- ♣ La deuxième phase est la phase de propagation

Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères.



Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation:



- ♣ La troisième phase est la phase de terminaison

Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé au bout de la chaîne et d'une espèce qui désactive le monomère.



#### I.4.2.2- Polymérisation anionique

Dans ce type de polymérisation, le centre actif est un carbocation, le groupement R a tendance à être donneur d'électron, exemple:  $CH_2 - CH_2 - O \dots$

Dans la polymérisation anionique, la charge portée par le carbone du centre actif est négative (-). Cette polymérisation implique un carbanion (ion-) comme centre actif. Elle est constituée de l'amorçage, la propagation, le transfert et la terminaison. Les monomères concernés sont ceux qui possèdent des groupements électro attracteurs [15].

#### I.4.2.3- Polymérisation cationique

Dans la polymérisation cationique, la charge portée par le carbone du centre actif de la chaîne croissante est positive (+). Il s'agit d'une polymérisation en chaîne impliquant un cation (ion +) (carbocation) ou accepteur d'électrons comme espèce active. Les monomères concernés possèdent des groupements électro donneurs; ils peuvent être des alcènes, des éthers vinyliques ( $CH_2=CHOR$ ) [15].

**I.4.2.4- Polymérisation par transfert de groupe:** Introduite en 1983 par Dupont, cette méthode permet d'obtenir des polymères acryliques [poly (méthacrylate de méthyle) en particulier] iso moléculaires et

de masses molaires prédéterminées. Un groupe activant dans la molécule initiant le procédé établit une réaction de transfert aux extrémités des chaînes en croissance, et limite ainsi la longueur des chaînes [16].

### **I.5-Techniques de polymérisations**

Les réactions de synthèses industrielles des polymères sont effectuées selon cinq techniques principales: polymérisation en masse, en solution, en suspension, en émulsion et enfin en phase gazeuse.

#### **I.5.1- Polymérisation en masse**

C'est le plus simple des cinq procédés car cette technique ne fait intervenir ni solvant, ni diluant, ni dispersant, il utilise uniquement du monomère pur, sauf si l'addition d'un catalyseur s'avère est nécessaire (l'amorceur choisi doit être soluble dans le monomère). La réaction peut être conduite avec ou sans agitation du milieu, en phase homogène ou hétérogène suivant la solubilité ou l'insolubilité du polymère dans son propre monomère. C'est une méthode très souvent utilisée dans le cas de la polycondensation. La réaction a lieu en milieu homogène, sous gaz inerte et permet d'obtenir un polymère directement utilisable qui ne contient pas de sous-produits. Mais pour les polymérisations en chaîne, la méthode permet d'obtenir les masses molaires élevées indispensables aux bonnes propriétés mécaniques, avec une pureté appropriée du produit final, mais cet avantage est quelque fois neutralisé par les difficultés de fabrication, (par exemple cette méthode demande des temps de réaction très élevés et une importante dépense d'énergie pour le chauffage et la mise sous vide des réacteurs) [17].

#### **I.5.2- Polymérisation en solution**

La polymérisation en solution est effectuée en présence d'un solvant du polymère, dont le rôle essentiel est de permettre un contrôle de dégagement thermique lors de la réaction. Plusieurs cas devront être distingués suivant que le polymère et l'amorceur sont, simultanément ou non, solubles ou insolubles dans le milieu réactionnel. Le polymère obtenu est moins pur que celui obtenu par polymérisation en masse, mais souvent on a recours au procédé en solution pour les applications dans lesquelles le polymère doit être obtenu sous forme de solution, car l'élimination des dernières traces de solvants est plutôt difficile et coûteuse. Cette méthode est appliquée pour la fabrication des peintures, colles, vernis, ...etc.

#### **I.5.3- Polymérisation en suspension**

Dans ce type de polymérisation, le monomère est insoluble dans un milieu dispersant, l'eau en général. L'amorceur n'est soluble que dans le monomère et chaque gouttelette de la suspension peut être considérée comme un système isolé de polymérisation en masse. On évite la coalescence des gouttelettes (10-103  $\mu\text{m}$  de diamètre) en cours de polymérisation en utilisant un agent de suspension, et en maintenant une agitation appropriée. Enfin de réaction, (à taux de conversion élevé) la suspension est levée et les particules de polymères (0,1 à 1 mm de diamètre) sont séparées et séchées à titre d'exemple, ce procédé est industriellement le plus répandu dans la polymérisation radicalaire du PVC.

#### I.5.4- Polymérisation en émulsion

Comme la polymérisation en suspension, la polymérisation en émulsion se fait en milieu aqueux - mais selon un mécanisme différent – dans un réacteur vertical à forte agitation. Le catalyseur, soluble dans l'eau, se concentre dans les micelles d'un tensioactif. Le monomère est ajouté progressivement et forme des gouttelettes. Grâce à sa faible solubilité, ce monomère migre vers les «micelles» renfermant le catalyseur et y polymérise. On obtient ainsi une émulsion de particules extrêmement fines (de l'ordre du micromètre) qu'il est impossible de filtrer, cette émulsion est pulvérisée et séchée par un courant d'air chaud. Le polymère garde le tensioactif, qui sert ensuite de stabilisant au polymère. Ce procédé permet d'avoir une vitesse et un degré de polymérisation élevés, ce qui n'est pas possible avec les autres procédés. En fin de réaction, le polymère se présente sous forme d'une émulsion stable de fines particules qui peut être utilisée telle quelle [18].

#### I.5.5- Polymérisation en phase gazeuse

Ce type de réaction peut être rattaché au procédé de polymérisation en masse, en milieu hétérogène. Le monomère est introduit en phase gazeuse sur un catalyseur solide finement divisé, suffisamment efficace et donc en concentration suffisamment faible pour qu'il ne soit pas nécessaire de l'extraire ultérieurement du polymère. La régulation de dégagement thermique dû à la polymérisation et le contact étroit entre le gaz et la particule solide de polymère est en croissance. Le catalyseur solide est introduit en continu et le monomère résiduel est recyclé, tandis que le polymère soutiré sous forme de poudre, est utilisé directement, après dégazage. Ce type de polymérisation, mis en œuvre pour les oléfines légères (éthylène, propylène) ne nécessite que des températures modérées (80 à 100 °C), de faible pression, et de faibles quantités de catalyseur [18].

### I.6- Propriétés des polymères

#### I.6.1- Propriété physique

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire.

##### I.6.1.1- Degré de polymérisation

Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule. Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère.

##### I.6.1.2-Masse molaire

La masse molaire (moléculaire) d'un polymère n'est pas unique. Un polymère est constitué de molécules de différentes tailles (selon le nombre de motifs monomères) caractérisées par une distribution de masses moléculaires [19].



Quel que soit la technique de caractérisation, on ne peut déterminer qu'une valeur moyenne de la masse moléculaire du polymère.

Soit  $i$  le degré de polymérisation d'une macromolécule ( $i$  unités constitutives) et  $M_0$  la masse du monomère de base [19].

$$M_i = i M_0 \quad (\text{I.5})$$

En supposant que le nombre total de chaînes de masse  $M_i$  est égal à  $N_i$ ,

- la fraction molaire (ou en nombre) de ces chaînes sera :

$$x_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad (\text{I.6})$$

- et la fraction massique de ces chaînes :

$$w_i = \frac{W_i}{\sum W_i} = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \quad (\text{I.7})$$

On peut alors calculer la masse molaire moyenne en pondérant à l'aide de  $x_i$  ou de  $w_i$

- Masse molaire moyenne en nombre  $\overline{M}_n$

En pondérant avec  $x_i$  on obtient une masse molaire moyenne en nombre qui est la masse totale par le nombre de chaînes

$$\overline{M}_n = \sum x_i M_i = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (\text{I.8})$$

- Masse molaire moyenne en poids  $\overline{M}_w$

En pondérant avec  $w_i$  on obtient une masse molaire moyenne en poids

$$\overline{M}_w = \sum w_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (\text{I.9})$$

### I.6.1.3- Propriété de cohésion

L'énergie cohésive (Propriété de cohésion)  $E_{coh}$  molaire d'un solide ou d'un liquide est l'énergie nécessaire pour séparer totalement toutes les molécules, pour un liquide de faible masse molaire elle est égale à l'énergie de vaporisation  $\Delta E_{vap}$  [19]:

$$E_{coh} = \Delta U_{vap} = \Delta H_{vap} - P\Delta V = \Delta H_{vap} - RT \quad (\text{I.10})$$

Avec:

$\Delta U_{vap}$  : Energie de vaporisation,

$\Delta H_{vap}$  : Enthalpie molaire de vaporisation

R: Constante des gaz parfaits,

T: Température absolue.

L'énergie cohésive figure aussi dans la définition de paramètre de solubilité de Hildebrand  $\delta$  :

$$\delta = (e_{coh})^{1/2} = \left( \frac{E_{coh}}{V_0} \right)^{1/2} \quad (I.11)$$

Avec:

$V_0$  : Le volume molaire de l'équilibre de la molécule.

$e_{coh}$  : La densité d'énergie de cohésion.

### I.6.2- Propriété mécanique

Une transition de phase correspond à un changement d'état du polymère induit par un changement de la température [20].

**I.6.2.1- Transition vitreuse:** c'est la caractéristique d'un polymère amorphe (chaînes dans un état désordonné). À basses températures, les chaînes sont figées, et le polymère est dans l'état vitreux (solide, dur et fragile). En augmentant la température (l'énergie thermique) à une certaine valeur, dite la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), les mouvements de chaînes sont permis; le polymère s'amollit et entre dans l'état caoutchouteux (chaînes enchevêtrées).

**I.6.2.2- Fusion :** c'est la caractéristique d'un polymère cristallin (chaînes organisées de façon ordonnée). Dans l'état cristallin, il n'y a pas de mouvement de chaînes et le polymère est rigide. En augmentant la température à une certaine valeur, dite la température de fusion ( $T_f$ ), l'énergie thermique est suffisamment forte pour déclencher les mouvements de chaînes; la structure cristalline est détruite et le polymère devient un liquide visqueux.

**I.6.2.3- Fluidification:** Un polymère amorphe est fluidifié et devient un liquide visqueux quand la température est suffisamment élevée pour que les déplacements (glissement) de chaînes, les uns par rapport aux autres, puissent avoir lieu.

### I.6.3- Propriétés optique

Transparence (étuis de CD, bouteilles d'eau), translucidité, opacité, coloration optique.

### I.6.4- Propriétés électriques et électro-optiques

Les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des polymères conducteurs, soit à l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices.

Certaines molécules de polymères, rigides et allongées, sont susceptibles de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique. Cet effet est utilisé dans des dispositifs d'affichage comportant des polymères de structure cristal-liquide. Lorsque le champ n'est pas appliqué, les molécules sont en désordre local, le matériau est opaque et d'apparence laiteuse. Lorsque le champ est appliqué, les molécules s'orientent dans la même direction et laissent passer la lumière. Le matériau devient transparent.

### I.6.5- Propriétés de protection physique et chimique

Les propriétés physique et chimique englobent des caractéristiques diverses qui se résument en ce qui suit: Imperméabilité aux liquides et aux gaz, résistance chimique aux solvants, résistance aux rayons ultraviolets.

Les polymères sont employés pour la fabrication d'imperméables, d'emballages, de boîtes de conservation, de flacons pour les laboratoires, de citernes, de gaines de câbles, pour l'enduction de tissus, ...etc.

## I.7- Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons essayé de donner un rappel théorique sur les polymères, tout d'abord on a commencé par la définition des polymères, leurs différentes modes de classification, et leurs réactions de polymérisation

Ensuite on a décrit les applications des polymères et leurs différentes propriétés.

Et par la suite on passe au deuxième chapitre qui décrit le copolymère étudié Styrène-Acrylonitrile (SAN), sa synthèse et ses propriétés.

# ***CHAPITRE II***

## ***Présentation du styrène-acrylonitrile (SAN)***

## Introduction

Généralement les polymères disponibles ne sont pas suffisants pour répondre aux exigences de plusieurs secteurs. Il est alors nécessaire de développer de nouveaux matériaux présentant des propriétés exceptionnelles et avec une grande facilité de mise en œuvre, ce choix repose sur le fait que les plastiques présentent des avantages décisifs par rapport à d'autres matériaux classiques tels que les métaux. Or, la plupart de ces domaines d'applications requièrent des matériaux qui combinent plusieurs propriétés [21].

Le développement d'un nouveau matériau polymère peut se faire selon deux stratégies : d'une part, imaginer et synthétiser une nouvelle molécule dotée des performances recherchées ; d'autre part associer les avantages de polymères existants pour concevoir un matériau présentant une synergie de propriétés.

Dans ce qui suit, nous présentons une revue bibliographique qui porte sur deux parties, la première est consacrée au monomère du styrène, ses différents types de polymérisations, propriétés et utilisations, la seconde partie est une description générale du poly (Styrène-co-Acrylonitrile) (SAN) en tant que matériau, sa présentation, sa synthèse ainsi que ses différentes propriétés et applications .

### II.1- Le styrène (St)

#### II.1.1- Histoire du styrène [22]

Le styrène a été découvert par Edouard Simon, un pharmacien, autour des années 1835. Il a découvert sous son état naturel, une résine styrax ou « ambre liquide » issue de l'arbre oriental le styrax benjoin. En distillant cette résine, on obtient un liquide qu'il baptise : le styrène. En le chauffant, le pharmacien obtient une nouvelle substance qu'il suppose être de l'oxyde de styrène.

En 1866 Marcelin Berthelot, un chimiste et homme politique français, fournit la bonne interprétation : il s'agit d'une polymérisation. Ensuite Hermann Staudinger, un chimiste allemand récompensé par le prix Nobel de chimie dans le champ de la chimie macromoléculaire écrit que le chauffage de ce liquide qu'est le styrène, conduit à l'apparition de macromolécules de polystyrène.

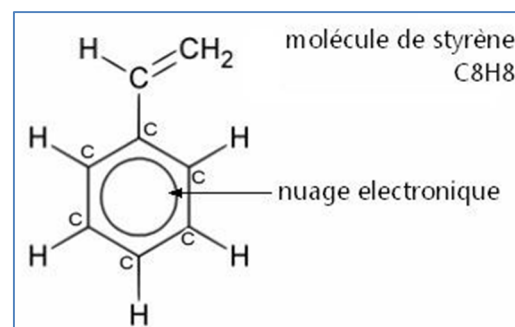
#### II.1.2- Définition

Le styrène est un composé organique aromatique de formule chimique  $C_8H_8$ . C'est un liquide à température et à pression ambiantes. Il est utilisé pour fabriquer des plastiques, en particulier le polystyrène.

Le styrène est un composé chimique incolore, huileux, toxique et inflammable. Il est naturellement présent en faibles quantités dans certaines plantes, et il est produit industriellement à partir du pétrole.

De faibles concentrations de styrène sont également présentes dans les plantes, les fruits, les légumes et la viande [23].

Le styrène est produit majoritairement par la déshydrogénation de l'éthylbenzène surchauffé. La réaction nécessite un catalyseur tel que de l'oxyde de fer. Le styrène autrefois s'extrayait du benjoin, provenant du styrax, arbuste indonésien. Sa molécule est présentée dans la figure suivante : [22]



**Figure II.1.** Représentation d'une molécule du Styrène [22]

Le styrène est reconnu sous plusieurs noms. On cite le Cinnamène, l'éthényl benzène (EB), et le vinylbenzène.

### II.1.3- La production du styrène [22,24]

Avant 1930, date à laquelle des procédés de sa fabrication commencent à être développés, le styrène est obtenu par séparation lors de raffinage du pétrole. Il existe principalement deux procédés de fabrication du styrène à l'échelle industrielle.

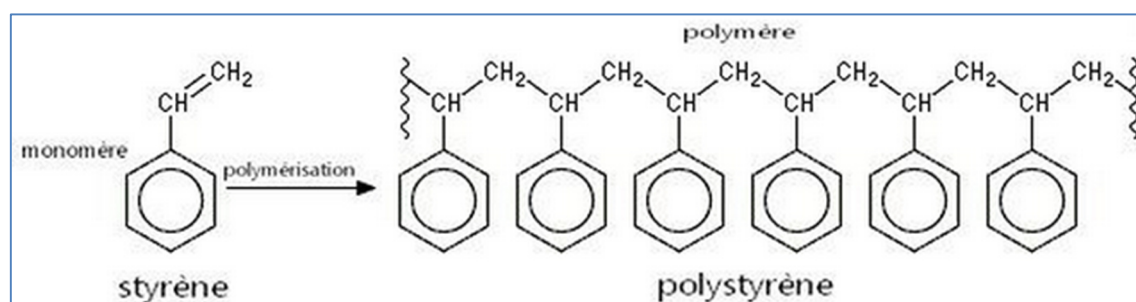
Le premier est un procédé de type déshydrogénation catalytique qui suit la méthode suivante : Le styrène est fabriqué par chauffage vers 600 à 650 °C d'éthylbenzène (EB) en présence d'un catalyseur, généralement de l'oxyde de magnésium ou de l'oxyde de zinc. La réaction chimique est réversible (c'est un équilibre chimique) et endothermique. Le rendement est augmenté en travaillant sous pression réduite.

Le second procédé est moins utilisé, il s'effectue en plusieurs étapes. D'abord l'éthylbenzène est oxydé à 150 °C sous une pression de 2 bars. Le produit formé (un peroxyde) réagit ensuite avec du propène à 115°C sous pression élevée et en présence de silice pour former de l' $\alpha$ -phényléthanol. Ce dernier subit ensuite une déshydratation à 200°C environ en présence d'alumine pour former le styrène.

### II.1.4- La polymérisation du styrène

Le comportement du styrène vis-à-vis des réactions de polymérisation est assez inhabituel : il peut subir des polymérisations de type radicalaire, tout comme des polymérisations anioniques ou cationiques. Il peut ainsi copolymériser avec du chlorure de fer par polymérisation cationique. Le styrène seul polymérise par un mécanisme radicalaire pour former le polystyrène (c'est un thermoplastique rigide qui se moule à chaud et garde sa forme à froid) [23].

La polymérisation du styrène est une polyaddition qui consiste à additionner un très grand nombre de molécules de styrène (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>) identiques pour former une longue chaîne. Dans le cas du styrène, les monomères comportent toujours une double liaison carbone (C=C), cette liaison se casse pour permettre aux autres monomères de s'unir comme on le voit sur le schéma ci-dessous [22].



**Figure II.2.** Schéma représentatif de la polymérisation du styrène selon un mécanisme radicalaire

### II.1.5- Les différentes techniques de polymérisation du styrène [22]

La polymérisation du Styrène s'effectue selon les trois techniques suivantes :

#### II.1.5.1- La polymérisation en masse

Cela consiste à polymériser le monomère à l'état liquide ou gazeux, avec généralement un catalyseur. Mais la masse réactionnelle devient très visqueuse au fur et à mesure de l'avancement et il est difficile de contrôler la température par une agitation efficace. De plus, pour le styrène cela provoque un effet indésirable. Ce procédé n'est donc pas très souvent utilisé pour la polymérisation du styrène. Pour des raisons économiques, on polymérise le styrène en émulsion ou en solution avec des solvants non polluants et des échauffements faibles.

#### II.1.5.2- La polymérisation en émulsion

On a un contrôle aisé de la température et de la viscosité. L'avancement se fait rapidement, avec une grande efficacité et produit une masse élevée de polymère. Mais on a tout de même une séparation difficile entre le solvant et le polymère par le tensioactif.

#### II.1.5.3- La polymérisation en solution

La polymérisation s'effectue en présence d'un solvant dans lequel se forme le polymère. On a un bon contrôle de la température mais le solvant est coûteux, la masse moléculaire limitée et le polymère est difficile à sécher après sa synthèse.

### II.1.6- Caractéristiques

#### II.1.6.1- Utilisation

Le styrène est utilisé en synthèse organique et principalement pour la fabrication de matières plastiques et caoutchoucs tels que :

- ♣ Le polystyrène ;
- ♣ Les copolymères comme : L'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), le styrène-acrylonitrile (SAN), le méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène (MBS) ;
- ♣ Le caoutchouc synthétique styrène-butadiène (SBR) ;
- ♣ Les polyesters insaturés, et les polyesters insaturés renforcés (par exemple aux fibres de verre ou GRP [25]).

Une grande variété de produits peut être fabriquée en polyester stratifié tels :

- Les tuyaux et leurs raccords, en plastique renforcé ;
- Les portes et les fenêtres en plastique renforcé (comme portes des garages, portes extérieures, et portes fenêtres) ;
- Les appareils sanitaires ;
- Les produits pour le bâtiment, en plastique renforcé ;
- Les produits domestiques ...etc.

Le styrène peut être émis lors de la décomposition thermique de certains polymères tels que le polystyrène, l'ABS, le SAN, le SBR, et l'UP [23].

#### II.1.6.2- Propriétés chimiques [25]

Le styrène est un composé réactif qui se polymérise et s'oxyde facilement. La réaction de polymérisation, lente à température ambiante, est accélérée par l'action de la lumière, de la chaleur (en particulier au-dessus de 66 °C), ou d'agents chimiques (exemple : peroxydes, acides forts, sels métalliques...). Elle est fortement exothermique et peut être la cause d'une élévation dangereuse de pression dans les récipients fermes.



Le styrène est stabilisé par addition d'un inhibiteur de polymérisation, qui n'est efficace qu'en présence d'oxygène. Si la quantité d'inhibiteur est insuffisante (elle diminue dans le temps) ou si la température augmente, le styrène peut polymériser dangereusement.

Le styrène réagit avec les oxydants de façon brutale voire explosive. L'oxydation du styrène conduit à la formation d'aldéhydes et des peroxydes qui peuvent agir alors comme catalyseurs de polymérisation. Le styrène réagit avec l'oxygène au-dessus de 40°C pour former un peroxyde explosif thermosensible. Il dissout certains caoutchoucs et matières plastiques.

### II.1.6.3- Propriétés physiques [25]

Le styrène est un liquide incolore à jaunâtre, visqueux. Son odeur, détectable des 0,15 ppm, douce et plaisante à très faible concentration devient désagréable vers 100 ppm en raison de la présence de traces d'aldéhydes (oxydation à l'air).

Le styrène est peu soluble dans l'eau (290 mg/L à 20 °C) mais miscible à de nombreux solvants organiques (exemple : acétone, éther, méthanol, éthanol, benzène, disulfure de carbone...). Il est commercialisé à des puretés variant de 99,7 % à plus de 99,9 %, stabilisé par un additif inhibiteur de polymérisation (4-tert-butylpyrocatechol : 10 ppm – 0,01 % p).

À 20 °C et 101 kPa, 1 ppm = 4,33 mg/m<sup>3</sup>.

Ces principales propriétés physiques et chimiques sont résumées dans le Tableau suivant [25]:

**Tableau II.1.** Les principales propriétés physiques et chimiques du styrène [25]

Propriétés physiques et chimiques	Détails
Formule chimique	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>
N° CAS	100-42-5
Etat Physique	Liquide

Masse molaire	104,15
Température de fusion	-30,6 °C
Température d'ébullition	145 à 146 °C
Densité	0,906
Densité gaz/vapeur	3,6
Pression de vapeur	0,667 KPa à 20°C ; 1KPa à 25 °C 5,3kPa à 60 °C; 36 kPa à 110 °C
Température d'éclair	31°C
Température d'auto-inflammation	490 °C

#### II.1.6.4- Récipient de stockage

Le stockage du styrène s'effectue généralement dans des récipients en acier, acier inoxydable ou aluminium. Le verre est également utilisé pour de petites quantités. Le cuivre et les alliages sont déconseillés [25].

#### II.1.7- Les risques liés au styrène

Le styrène est un produit chimique de base utilisé dans la fabrication de matières plastiques, de latex, et de certains caoutchoucs. L'absorption du styrène se fait principalement par inhalation, mais également par voie cutanée. La plus grande partie, 97%, est éliminée dans l'urine et moins de 3%, dans l'air expiré. Les risques sont nombreux bien que l'exposition soit brève ou prolongée, et les troubles qui en découlent peuvent être aigus ou chronique en fonction de la durée de l'exposition.

Les effets néfastes les plus fréquemment rapportés se traduisent par une irritation des yeux, des membranes muqueuses et de la gorge. D'autres symptômes couramment mentionnés dénotent une

dépression du système nerveux central : fatigue, nausées, perte d'équilibre, maux de tête, changements d'humeur, perte de perception des couleurs, ...etc. [26].

Les autres risques sont :

- Incendie et explosion : liés au caractère inflammable du styrène et à sa faculté à former des mélanges explosifs avec l'air au-dessus de 40°C ;
- Réaction très vive avec les oxydants pouvant être explosive ;
- Dissolution de certaines matières plastiques et caoutchoucs.

En juin 2011, le styrène a été classé dans la liste des molécules cancérigènes chimiques et biologiques [23].

### II.1.8- Préventions des risques [26]

Pour prévenir tout risque, Il est important de mettre en place les bonnes pratiques, sensibiliser les salariés et respecter la réglementation en vigueur mais également vérifier et prendre connaissance de l'étiquetage et de la fiche de données de sécurité du produit ( notamment sur les précautions d'emploi et de stockage) :

- Mettre en place des aspirations, pour capter les émissions à leur source ;
- Mettre en place une ventilation générale des locaux sans recyclage de l'air ;
- Se munir d'équipements de protection individuelle systématiquement lors de la manipulation du produit : vêtements de protection, lunettes de sécurité, gants imperméables ;
- Informer les salariés sur les risques encourus et les moyens de s'en prémunir (en cas de contact, rincer à grande eau pendant 15 minutes) ;
- Stocker le produit dans un local frais et ventilé sous rétention, à l'abri de la chaleur et à l'écart des produits oxydants, des acides forts, des catalyseurs de polymérisation ;
- Stocker dans des récipients en acier, acier inoxydable ou aluminium et en verre pour de petites quantités à une température inférieure à 15°C.

## II.2- Le Poly (Styrene-co-Acrylonitrile) (SAN)

### II.2.1- Présentation du SAN

Le copolymère styrène-acrylonitrile (SAN) est issu du styrène et de l'acrylonitrile (AN). Ce matériau thermoplastique semi technique fait partie de la famille des styréniques, comme le polystyrène homopolymère (PS «cristal»), le «PS-choc» ou copolymère « bloc » styrène butadiène (SB), l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), l'acrylonitrile styrène acrylate (ASA) [27], ...etc. Il est très rigide et plus dur que le PS.

Le SAN est produit depuis le début des années 1950 [28]. Les principaux producteurs de SAN sont Styron, Styrolution et Polimeri Europe.

### II.2.2- Structure du SAN

La formule moléculaire du SAN suit le schéma de la figure II.3.

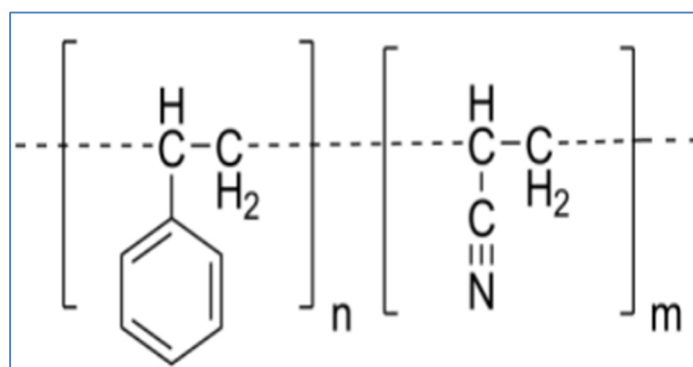


Figure II.3. Formule chimique du SAN [29].

### II.2.3- Synthèse du styrène acrylonitrile (SAN)

Le styrène acrylonitrile est un copolymère préparé à partir des monomères de styrène et d'acrylonitrile. Le polymère peut être produit par la polymérisation en émulsion, en masse ou bien en solution.

Le styrène acrylonitrile contient généralement entre 20 et 30 % d'acrylonitrile. La teneur d'acrylonitrile dans la composition du SAN influe sur ses propriétés finales telles : la résistance à la traction, l'élongation, la température ainsi que la chaleur de déformation. Ces propriétés augmentent avec l'augmentation de la quantité d'acrylonitrile dans le copolymère.

Le copolymère de SAN est un matériau linéaire, amorphe avec une bonne résistance thermique, supérieure à celle du polystyrène pur. Le SAN est un polymère transparent mais qui peut avoir une

couleur jaune à mesure que le contenu en acrylonitrile augmente [30]. La synthèse du copolymère de styrène acrylonitrile suit le schéma de la figure II.4.

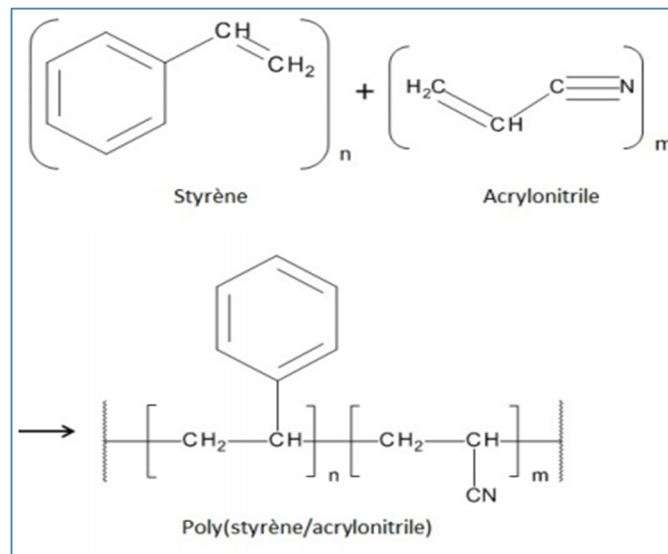


Figure II.4. Synthèse de copolymère du styrène acrylonitrile (SAN) [25].

#### II.2.4- Mise en œuvre du SAN

Avant toute mise en œuvre, le SAN légèrement hygroscopique, doit être étuvé à 100°C pendant 24h [31]. Le SAN peut se mettre en forme par extrusion, injection, thermoformage et par soufflage.

En injection-moulage, les températures sont comprises entre 230°C et 320°C. La température du moule doit être comprise entre 40°C et 70°C.

En extrusion, la température de travail se situe dans la gamme 230°C – 250°C en sortie de filière.

#### II.2.5- Propriétés du Poly (styrène-co-acrylonitrile) (SAN)

Parmi les principales propriétés du styrène-acrylonitrile (SAN), on trouve :

- Une haute transparence ;
- Une meilleure tenue chimique et thermique que le PS ;
- Une rigidité et une dureté de surface plus élevées et une meilleure résistance aux rayures que le PS.

Le SAN est une matière transparente très semblable au polystyrène (PS) mais qui présente des caractéristiques complémentaires de résistance aux rayures qui le rendent adapté aux présentoirs des points de vente et aux articles cosmétiques.

Le SAN est également disponible dans différentes variantes de teinte bleue. Des grades stables aux UV sont également disponibles, puisque le SAN standard n'est pas approprié pour un usage à l'extérieur [31].

### II.2.6- Les applications du styrène-acrylonitrile (SAN)

Les applications typiques du SAN sont les suivantes :

- Pièces de réfrigérateurs ;
- Séparateurs d'étagères ;
- Protections de lampes ;
- Conditionnements de produits cosmétiques ;
- Ustensiles de cuisine.

### II.3- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons essayé de présenter notre matériau étudié tout au long de ce mémoire, le styrène acrylonitrile (SAN), après avoir fait un survole sur le styrène un matériau dont il est issu le SAN. Cela nous permettra de mieux comprendre et de suivre les résultats de notre travail expérimental.

# ***CHAPITRE III***

## ***Etude théorique de la décharge couronne***

## Introduction

Les phénomènes de décharge électrique ont fait l'objet de plusieurs études et cela depuis plus d'un siècle. Les premières études décrivant leur évolution et proposant des mécanismes de décharges datent du début du XX<sup>ème</sup> siècle. En effet, les premières publications sur l'effet couronne datent de 1915 avec les travaux effectués par F.W.PEEK [32], qui a établi par des essais expérimentaux une loi empirique exprimant le champ seuil d'apparition de l'effet couronne.

Depuis une cinquantaine d'années, plusieurs travaux ont été menés pour comprendre les mécanismes de décharge couronne.

L'effet couronne, phénomène aujourd'hui bien connu, se manifeste sous forme d'une gaine lumineuse bleuâtre qui apparaît autour d'un fil mince, lorsque celui-ci est porté à un potentiel suffisant. Il rappelle le halo lumineux visible à l'œil nu au moment d'obscurité, et qui lui a donné son nom.

Du point de vue physique et électrique, ce phénomène est dû à l'ionisation de l'air, dès que le champ électrique régnant au voisinage immédiat du conducteur devient suffisant.

Lorsqu'on utilise des conducteurs de plus gros diamètre, comme ceux qui équipent les lignes aériennes, on constate que la gaine lumineuse évolue en décharges discrètes, les spécialistes ont coutume d'appeler « aigrettes » ou « effluves » [33].

La décharge couronne est susceptible d'apparaître aussi lorsque le temps est orageux au niveau de pointes conductrices comme les mâts de bateaux, les piquets de tentes ou les piolets d'alpinistes, les pics montagneux, ...etc.

Ce chapitre fait l'objet d'une recherche bibliographique sur le phénomène de la décharge couronne, et les paramètres influençant cette dernière.

### III.1- Définition

Toutes les décharges pré-disruptives apparaissant sous la forme de lueurs diverses qui prennent naissance au voisinage d'une électrode à faible rayon de courbure ou dans un champ non uniforme se qualifient de décharges couronne [34].

Le terme décharge couronne désigne en général l'ensemble des phénomènes évoluant dans un milieu gazeux séparant deux électrodes asymétriques, l'une d'elle est active de faible rayon de courbure, ces deux électrodes soumises à des champs électriques intenses (mais non disruptifs) à des pressions de quelques torrs à quelques atmosphères [35].

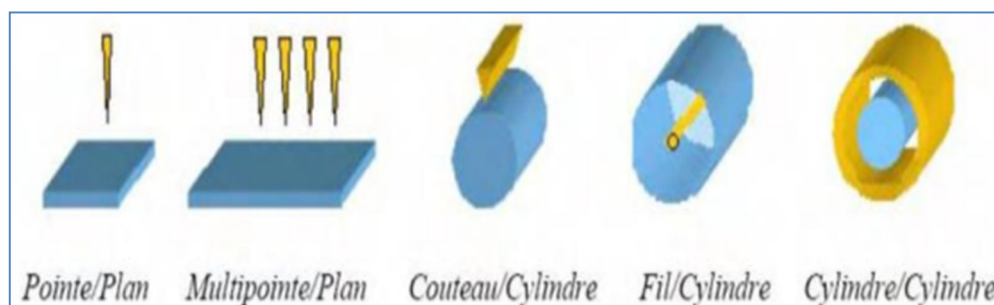


## Chapitre III : Etude théorique de la décharge couronne

La décharge couronne apparaît lorsque la valeur maximale du champ électrique atteint celle du champ d'ionisation de l'air (30 kV/cm), et elle se manifeste sur toute la gamme de fréquences et de la tension.

La décharge couronne se caractérise par des phénomènes de nature optique, acoustique et électrique.

Il existe différentes configurations des électrodes pour la génération d'une décharge couronne (figure III.1.). On cite par exemple la configuration pointe/plan, multi-pointes/plan, couteau/cylindre, fil/cylindre et cylindre/cylindre.



**Figure III.1.** Représentation des différentes configurations des électrodes.

### III.2- Condition d'apparition de l'effet couronne [36]

La condition fondamentale pour avoir ce phénomène est que le champ électrique soit suffisant, donc supérieur ou égal au champ seuil de PEEK. Ce même champ est dépendant de la tension appliquée.

L'excitation de certaines particules du gaz ambiant peut devenir suffisamment élevée pour ioniser ce même gaz dans une région donnée. La base de ce processus est l'accélération des électrons libres par le champ électrique intense. Lorsque leur énergie dépasse l'énergie d'ionisation des molécules du gaz, les collisions entre les électrons libres et les molécules du gaz entraînent l'ionisation de ces dernières. De nouveaux électrons sont alors produits et soumis au même champ. Lors de l'ionisation, des photons hautement énergétiques sont aussi produits pouvant contribuer à une réaction en chaîne appelée avalanche de Townsend. Le développement d'avalanches successives produit la décharge couronne. Les ions et les électrons ainsi créés se déplacent selon leur polarité et influencent à leur tour sur le champ électrique. On appelle ces groupes de charges en mouvement "charges d'espace".

### III.3- Processus de formation de la décharge couronne [36]

Au niveau microscopique, on peut décrire le processus de ce phénomène en trois étapes :

III.3.1- Amorçage de la décharge

Un photon ou un autre évènement extérieur s'impose pour ioniser une molécule donnée du gaz environnant l'électrode active. De par-là, un ion positif avec un électron seront libérés, figure III.2 :

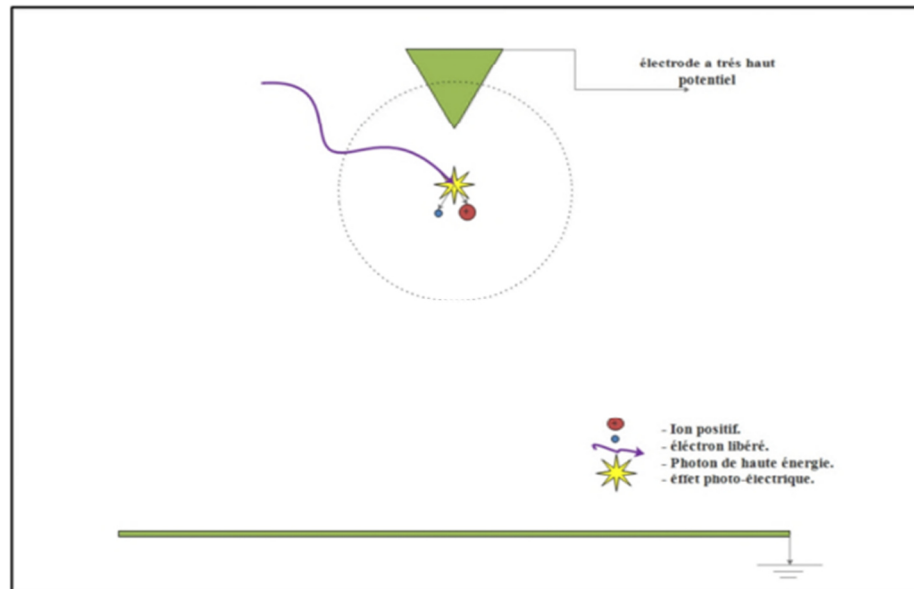
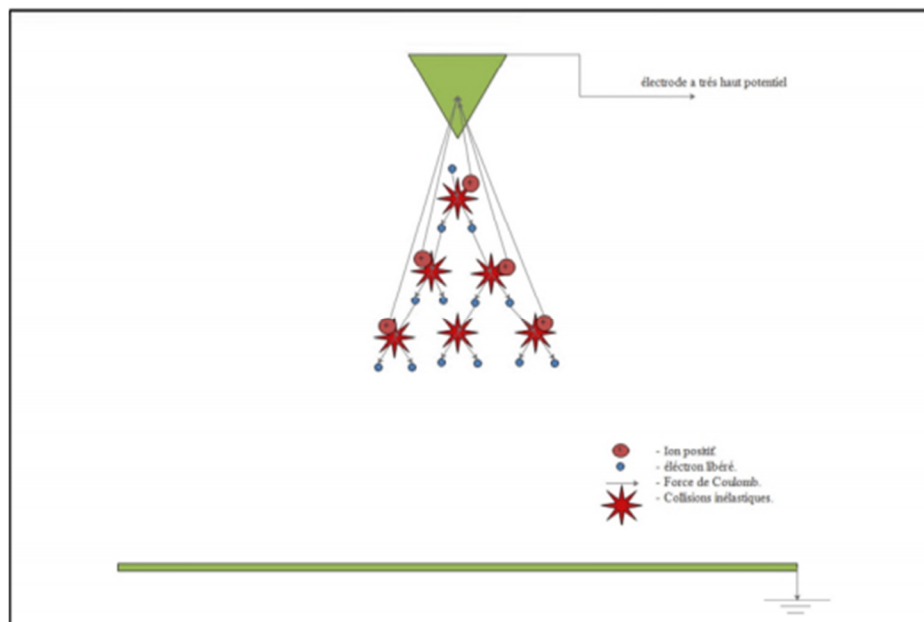


Figure III.2. Amorçage de la décharge couronne [36].

III.3.2- Multiplication et avalanche : Au voisinage de l'électrode active réside un champ électrique très intense, ce dernier est créé sur les particules libérées dont les charges ne comportant pas une même polarité, une force électrique qui va leur engendrer un mouvement cinétique de sens opposé, figure III.3.



FigureIII.3.Avalanche électronique [36].

Ceci empêche la recombinaison de ces particules et initie le phénomène de claquage. Le mouvement de l'électron libéré étant plus important en vitesse, impose une entrée en collision inélastique entre celui-ci et un certain atome neutre, et il provoque par la suite la création d'une multitude de paires ion/électron qui seront libérés et qui suivront le même processus. Ce dernier va provoquer le phénomène d'avalanche électronique.

**III.3.3- Phase de la recombinaison et maintien de la décharge :** Dans cette phase, un courant électrique s'établit dans la géométrie inter-électrode suite au mouvement d'attraction des ions créés au niveau de la seconde électrode non active.

**III.4- Mécanisme de la décharge couronne :** Les décharges sont interprétées sur la base de deux types [37], [38] :

-Le premier concerne la décharge de Townsend ou l'avalanche de Townsend qui est un processus d'ionisation gazeuse où les électrons libres sont accélérés par un champ électrique (Dosimétrie des rayonnements), c'est une décharge à long rayon d'action. La décharge de Townsend pèse considérablement sur le nombre de paires d'ions collectées dans les détecteurs à ionisation gazeuse.

-Le deuxième concerne les streamers appelés également dards, qui correspondent à des décharges électriques entre deux armatures, sans élévation de la température du milieu ambiant. La décharge par Streamers est mise au point pour expliquer la rapidité des phénomènes concernant les décharges à court rayon d'action, en faisant intervenir la situation locale.

**III.5- Tension d'apparition de l'effet couronne**

**III.5.1- Champ électrique critique (formule de Peek)**

Lorsqu'un conducteur est soumis à une tension croissante, le champ critique de l'effet couronne est défini par l'apparition brusque d'une importante conductivité de l'air dans son voisinage immédiat.

Pour évaluer le champ critique d'apparition de l'effet couronne, en s'inspirant de la théorie de Townsend proposée en 1920, F.W. Peek a suggéré pour la première fois une loi empirique établie en

géométrie cylindrique dans l'air ambiant, et en tension alternative. Cette équation est appelée la loi de Peek [36].

$$E_c = E_0 \delta m_1 m_2 \left( 1 + \frac{0,308}{\sqrt{\delta r}} \right) \quad (\text{III.1})$$

Avec :

$E_0 = 30 \text{ kV/cm}$  : Valeur de crête du champ électrique en conditions normales.

$r$  : Rayon du conducteur en cm.

$m_1$  : Coefficient qui tient compte de l'état de surface du conducteur (l'irrégularité géométrique du conducteur).

$m_2$  : Coefficient qui prend en considération l'influence de la pollution des conducteurs.

$\delta$  : Densité relative de l'air =  $3,92P / (273 + t)$

$$\delta = \frac{P}{P_0} \frac{273+t_0}{273+t} \quad (\text{III.2})$$

$P_0 = 760 \text{ mm Hg}$ ,  $t_0 = 25^\circ\text{C}$

Le terme  $\left( 1 + \frac{0,308}{\sqrt{\delta r}} \right)$  : est appelé correction de Peek, il tient compte du fait que plus le rayon du conducteur est petit, plus il est difficile d'ioniser loin de ce conducteur.

Cette difficulté d'ioniser est due au fait que le champ électrique décroît très rapidement en s'éloignant du conducteur [36].

### III.5.2- Tension de seuil d'apparition de l'effet couronne

Il est plus intéressant de connaître  $U_c$ , (tension de seuil d'apparition de l'effet couronne) que  $E_c$  (champ critique d'apparition de l'effet couronne), ainsi on aura :

$$E_c = E_0 \delta m_1 m_2 \left( 1 + \frac{0,308}{\sqrt{\delta r}} \right) r \ln \left( \frac{2h}{r} \right) \quad (\text{III.3})$$

### III.6- Distribution du champ électrique sur un système pointe-plan et topographie de la décharge couronne

La géométrie des électrodes joue un rôle primordial dans l'analyse de la décharge couronne. Dans la géométrie pointe-plan, l'électrode active est une pointe (ou un fil de petit diamètre) à laquelle on va appliquer un haut potentiel électrique tandis que l'électrode passive est une plaque ou une grille. La génération de charge se produit près de la pointe, ce qui évite le phénomène de claquage. Par contre la partie restante de la distance inter-électrodes est soumise à un champ suffisamment faible [39]. En l'absence de charge d'espace, Hartmann(1977) a établi une expression du champ électrique  $E$  en fonction du potentiel appliqué à la pointe le long de l'axe de symétrie  $x$ , équation (III.4) [40].

$$E(x) = \frac{V}{\left(x + \frac{r}{2}\right) \ln\left(\frac{2d+r}{r}\right)} \quad (\text{III.4})$$

Avec :

$V$  : Tension appliqué en V.

$r$  : Rayon du courbure de la pointe en m.

$d$  : La distance inter-électrode en m.

$x$  : La distance à la pointe sur l'axe pointe-plan en m.

Dans une configuration pointe-plan, Lacoste et al [41] ont réduit l'expression du champ électrique  $E(x)$

$$E(x) = E_i \frac{r}{x} \quad (\text{III.5})$$

Avec  $E_i$  le champ électrique à la surface du fil que l'on peut déterminer par la formule empirique de Peek (157 kV/cm). La figure III.4 représente la configuration pointe-plan

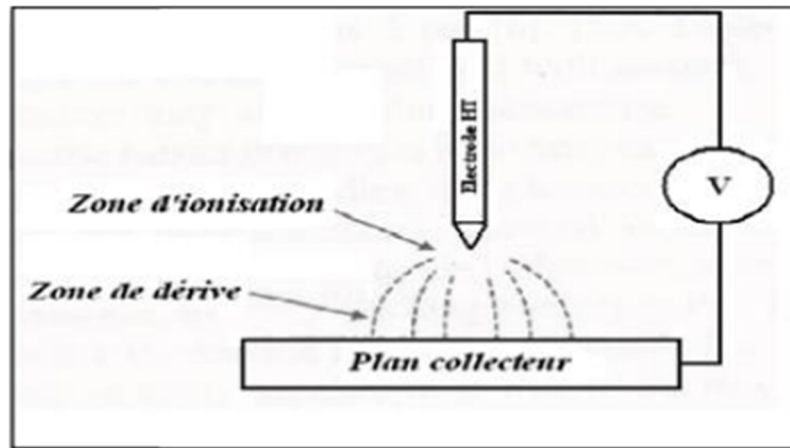


Figure III.4. Topographique de la décharge couronne en configuration Pointe-plan.

Dans cette configuration pointe-plan, le champ intense qui règne à proximité de l'électrode active permet l'ionisation du gaz. Cette région d'ionisation se caractérise par une zone « bleutée » au bout et tout autour de la pointe. La forme en couronne autour de la pointe a donc donnée le nom à la décharge. Au-delà de cette région se trouve une zone de dérive ionique où le champ électrique est trop faible, les électrons rentrent en collision avec les espèces neutres pour former des ions qui dérivent sous l'effet du champ. L'électrode passive sert alors à collecter les charges [41].

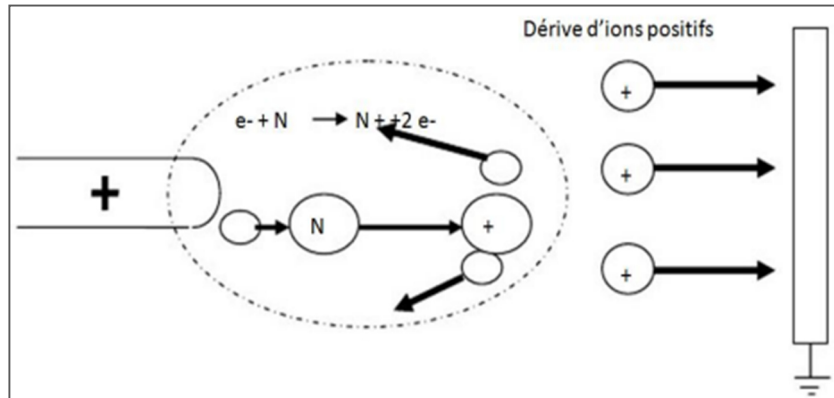
### III.7- Effet de la polarité sur le processus de développement de la décharge couronne

La décharge couronne peut être positive ou négative selon la polarité de l'électrode de faible rayon de courbure [42]. Si la polarité est positive, la décharge sera donc positive. Dans le cas inverse, elle sera négative.

#### III.7.1- Décharge couronne en polarité positive

La figure III.5 montre un système d'électrodes en géométrie pointe-plan, ce système est constitué d'une électrode active portée au haut potentiel qui est la pointe (anode) distant d'une électrode passive reliée à la terre qui est le plan (cathode). En alimentant l'électrode active positivement, sachant que le champ électrique est plus intense sur la périphérie de l'anode, des électrons sont produits par photo-ionisation et ils sont accélérés vers l'anode. Autour de celle-ci, il se développe alors une région de forte ionisation : zone en pointillé [36].

Les ions positifs ainsi créés sont repoussés par l'anode, sous l'effet des forces de Coulomb, jusqu'à une distance de la pointe (inférieure au millimètre), au-delà de laquelle le champ électrique trop faible ( $<30 \text{ kV/cm}$  dans l'air à pression atmosphérique) ne permet plus la création d'ions positifs. Les ions positifs migrent donc vers la cathode (la plaque). Cette zone unipolaire, puisqu'il n'y a que des ions positifs [43], est appelée région de dérive.



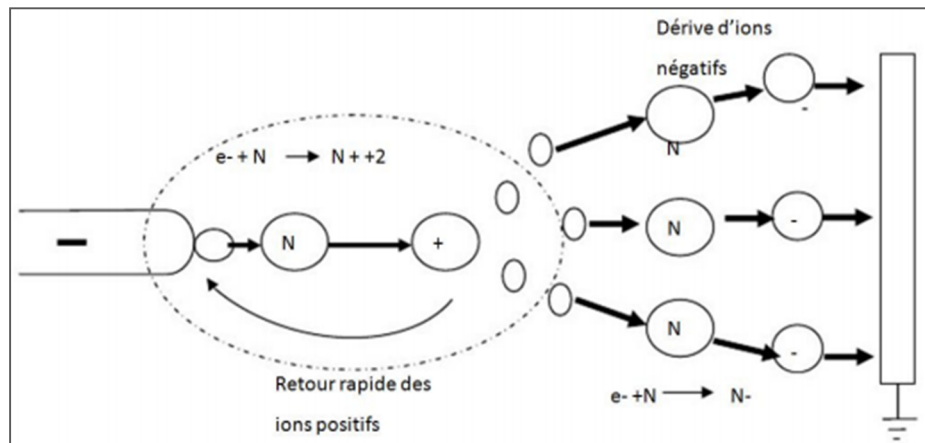
**Figure III.5.** Schéma représentatif de la décharge couronne positive en géométrie pointe-plan [44].

Pour cette décharge, il y a avancement de streamers, qui se propage en quelque sorte comme une extension de l'anode. D'après les modélisations de LOISEAU et al [45], la décharge est composée d'une phase de propagation du streamer (durée de la propagation de 50 ns à la vitesse de  $2 \times 10^5 \text{ m/s}$ ) et d'une phase de restauration pendant laquelle les ions dérivent. Ces deux phases forment un cycle de fréquence de 10 kHz. Le courant de décharge n'est donc pas continu, mais correspond à une succession de phénomènes transitoires.

### III.7.2- Décharge couronne en polarité négative

Dans le cas où la pointe est portée à un potentiel négatif, il y a toujours création d'électrons par photo-ionisation et apparition de la zone d'ionisation autour de la pointe. Goldman et Sigmund [46] expliquent que les ions positifs alors créés reviennent rapidement à la cathode (figure III.6). Seuls les ions négatifs créés par attachement dans une zone où le champ est plus faible peuvent migrer vers la plaque. De plus, lorsque la haute tension dépasse un seuil, il y a passage à l'arc.

Le courant de cette décharge est dû à des impulsions de Trichel à une fréquence qui dépend de la tension appliquée. Ces impulsions sont régulières et sont dues au champ électrique qui s'affaiblit au voisinage de la cathode. Les ions négatifs empêchent en effet la multiplication des avalanches électroniques. Une fois ces ions migrés vers l'anode, de nouvelles avalanches apparaissent. L'intervalle entre deux pics de courant, impulsions de Trichel, dépend donc du temps nécessaire aux ions négatifs à atteindre l'anode.



**Figure III.6.** Schéma représentatif de la décharge couronne négative en géométrie pointe-plan [44].

### III.8- Facteurs influençant sur la décharge couronne

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur le seuil et les caractéristiques de la décharge couronne [47].

On distingue trois facteurs essentiels :

Facteurs géométriques ; Facteurs physico-chimiques ; Facteurs électriques.

#### III.8.1- Facteurs géométriques

**III.8.1.1- Rayon de la courbure :** L'augmentation du rayon de courbure augmente la tension seuil d'apparition de l'effet couronne.

**III.8.1.2- Distance inter-électrodes :** Pour de faibles distances inter-électrodes, il apparaît que le courant est plus important et croît plus rapidement avec la tension appliquée [48], et cela mentionné dans la figure III.7.



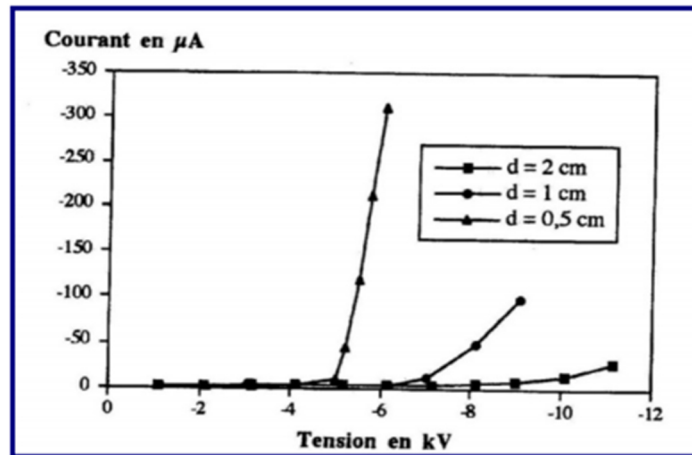


Figure III.7. Influence de la distance inter-électrodes sur le courant de la décharge couronne [48].

**III.8.1.3- La nature des électrodes :** La caractéristique courant-tension est représentée selon la nature des électrodes (cuivre, aluminium, et acier) sur la figure III.8.

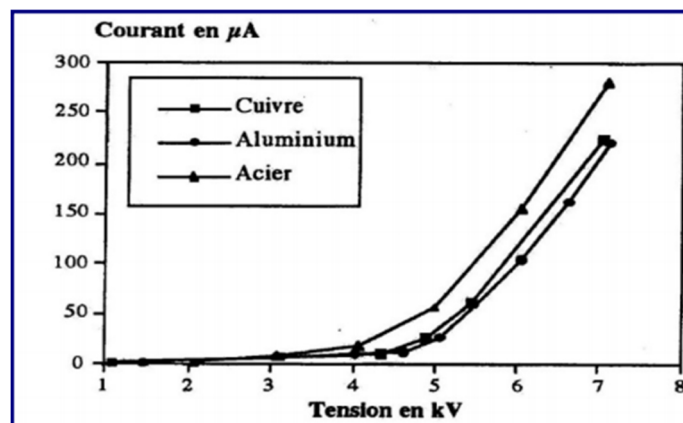


Figure III.8. Caractéristique courant-tension selon la nature des électrodes [48].

**III.8.1.4- La forme des électrodes :** La configuration géométrique des électrodes influence d'une manière primordiale sur la distribution du champ électrique dans l'espace inter-électrode.

En champ non homogène, comme c'est le cas en géométrie pointe-plan (figure III.9), la décharge couronne présente une zone de stabilité. Ce type de décharge est caractérisé par une tension seuil  $U$  de son apparition, et une tension  $U_d$  de sa transition vers l'arc électrique.

Par contre, en champ homogène (figure III.10), dès son apparition, la décharge transite rapidement vers l'arc électrique, autrement dit, la décharge couronne est inexistante et les tensions  $U$  et  $U_d$  sont confondues [48].

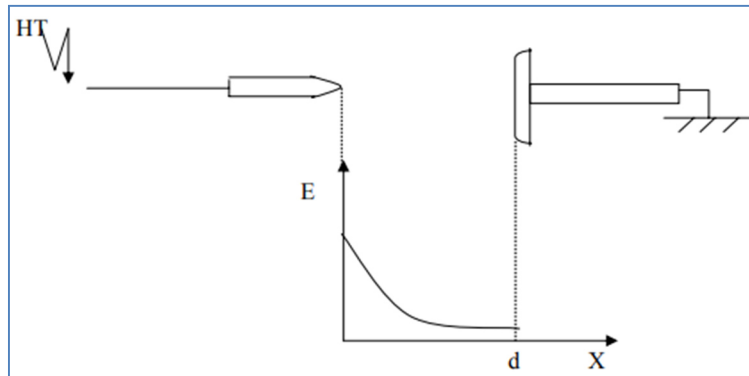


Figure III.9. Distribution du champ dans un système pointe-plan.

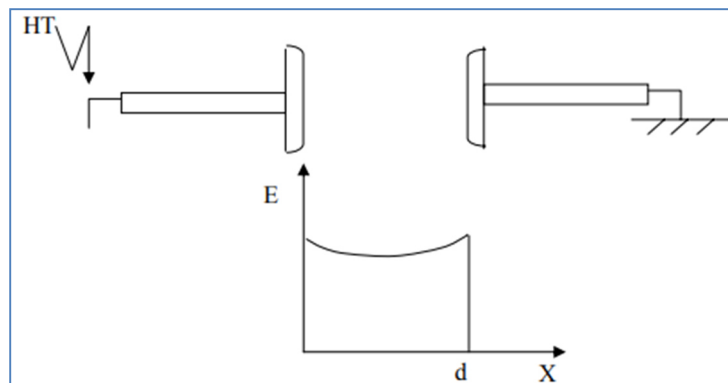


Figure III.10. Distribution du champ dans un système plan-plan.

### III.8.1.5- Etat de surface

La dégradation de l'état de surface des conducteurs induit à l'augmentation des pertes et à l'élévation du champ perturbateur. Parmi les facteurs de dégradation, la pluie, en raison des aspérités que constituent les gouttes d'eau suspendues aux conducteurs, multiplie le nombre d'aigrettes génératrices de l'effet couronne [49].

### III.8.2- Les facteurs physico-chimiques

**III.8.2.1- La densité de l'air** : La densité de l'air influe sur la tension d'amorçage des intervalles d'air. La tension  $U_a$  est proportionnelle à la densité de l'air :

$$U_{dn} = \frac{U_a K_h}{\delta} \quad (\text{III.6})$$

Avec :

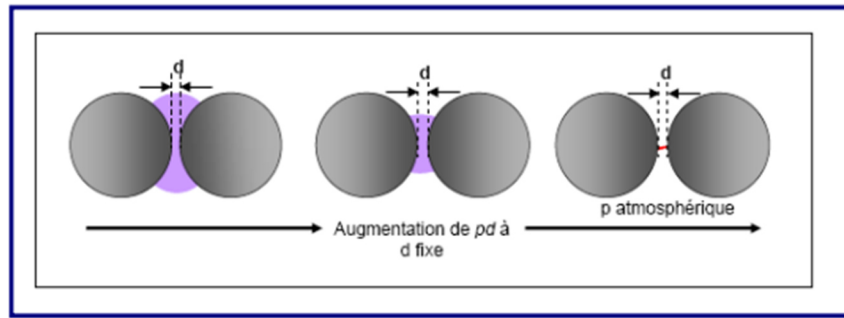
$U_{dn}$  : Tension de claquage dans les conditions normales.

$\frac{K_h}{\delta}$  : Correction à apporter pour avoir les conditions normales.

**III.8.2.2- La température** : Avec l'augmentation de la température, à la pression normale, la rigidité diélectrique de l'air diminue, ce qui favorise la décharge couronne [48].

**III.8.2.3- L'humidité** : L'influence de l'humidité sur la rigidité diélectrique de l'air est très importante, surtout dans le cas où le champ électrique est non uniforme. Ce phénomène serait lié d'une part à l'accroissement de l'attachement des électrons libres, du fait de la présence de vapeur d'eau dans l'air (grande électronégativité) et d'autre part à la plus grande absorption des photons en tête des streamers, dans la région où se produisent les avalanches secondaires par photo ionisation [50]. Le seuil d'apparition de la décharge couronne survient à des tensions toujours plus basses pour 90% que pour 5% d'humidité relative [48]. Cette différence pourrait s'expliquer par l'augmentation de la conductivité de l'air lorsque l'humidité relative de la cellule de décharge augmente.

**III.8.2.4- La pression** : A partir de la tension atmosphérique, l'effet de la pression est proportionnel à la tension d'amorçage et inversement proportionnel au courant [47]. La figure III.11 montre l'effet de la pression sur la décharge.



**Figure III.11.** Schéma d'évolution de la décharge observée en fonction de la pression.

**III.8.3- Facteurs électriques :** L'effet couronne diffère selon l'application d'une tension continue ou alternative à un système d'électrodes. Les différents modes d'émission de charges qui ont été décrits en tension alternative sont observés également en tension continue, la seule différence est que dans le cas d'une tension alternative, la concentration des émissions de charges correspond à la crête de la sinusoïde du courant, tandis qu'en continu l'émission de charges est permanente [51].

### III.9- Problèmes liés aux décharges couronnes

- Les décharges couronnes peuvent produire des bruits audibles et des perturbations radioélectriques sur les fréquences radio, en particulier à proximité des lignes à haute tension ;
- Elles représentent également une perte de puissance ;
- La plupart des équipements électriques : transformateurs, machines électriques, ...etc. où elles endommagent progressivement les isolants amenant à une détérioration prématurée dans équipements ;
- Enfin, les réactions qu'elles provoquent dans l'atmosphère pourraient avoir un impact sur la santé. C'est pourquoi les installations de transport d'énergie sont conçues pour minimiser la formation des décharges couronne.

### III.11- Avantages des inspections ultra-violettes (UV) de la décharge couronne [52]

- Elles peuvent être effectuées sur l'équipement sous tension, même si la charge est faible ou nulle.

- Elles permettent de cibler précisément les zones à investiguer, ce qui facilite la planification des arrêts pour maintenance ce qui augmente l'efficacité.
- Elles permettent de détecter les problèmes plus tôt, avant qu'ils mènent à des défaillances majeures coûteuses.
- Elles aident à localiser les sources de pertes d'énergie.

### III.12- Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné des informations d'ordre général sur l'effet couronne, les conditions de son apparition, son processus de formation, et l'effet de la polarité sur le processus de développement de la décharge couronne. Nous avons aussi décrit son mécanisme, les différents facteurs influant cette décharge, ainsi que quelques problèmes et avantages générés par ce phénomène.

Ensuite on va traiter un autre phénomène dans le chapitre qui suit appelé le phénomène d'hydrophobicité (mouillabilité).

# ***CHAPITRE IV***

## ***Généralités sur l'hydrophobicité***

## Introduction

Dans la nature nous avons tous observé des phénomènes étonnants : lorsqu'il pleut, nous avons remarqué que les gouttes d'eau glissent sur les feuilles de certaines plantes, comme les capucines et restent accrochées sur celles d'autres végétaux. Ce phénomène peut d'ailleurs revêtir un aspect non dénué d'esthétique, quand par exemple la rosée forme des chapelets de perles sur les fils d'une toile d'araignée ou que l'eau de pluie forme des ruisselets zigzagant sur le pare-brise d'une voiture. En générale, lorsque l'on dépose un liquide sur un support solide, trois phases (solide, liquide, et gaz) sont en présence. C'est ce qu'on appelle la mouillabilité ou l'hydrophobicité, aptitude d'une surface à être mouillée par une matière liquide donnée.

La mouillabilité est fonction du mouillage qui correspond à la capacité d'un produit à mouiller une surface. Le mouillage dépend de la pression, de la température, de l'hygrométrie, ...etc.

Dans ce chapitre nous décrirons d'une façon générale le phénomène de l'hydrophobicité (mouillabilité), et les différents paramètres influençant cette dernière.

### IV.1- Définition de l'hydrophobicité

L'hydrophobicité est une technique largement utilisée pour étudier les propriétés de surface des matériaux, elle est définie par la tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface solide. C'est un paramètre fondamental dans un grand nombre d'applications industrielles comme l'automobile, les textiles, les peintures et les adhésifs, ...etc. Les interactions interatomiques et intermoléculaires constituent la base de la mouillabilité, cette dernière est caractérisée par l'angle de contact ( $\theta$ ), qui traduit l'affinité entre une surface et un liquide [53].

Le mouillage est un phénomène qui explique la façon dont les liquides s'étalent d'une manière horizontale sur une surface du fait de leur tension superficielle.

La capillarité est un phénomène qui explique, entre autre, la montée (verticalité) des liquides, contre l'effet de la gravité, le long d'une surface du fait de leur tension superficielle [54].

### IV.2- Définition de la tension superficielle [55]

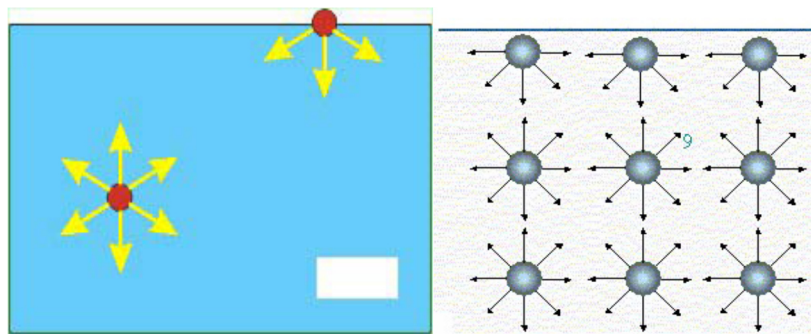
La tension superficielle est un phénomène d'augmentation de l'énergie des molécules situées à la surface ou à l'interface entre deux milieux denses (liquide /solide). Dans le domaine de la physique, le concept de la tension superficielle est utilisé pour faire référence à la quantité d'énergie nécessaire afin d'augmenter

la surface d'un liquide par unité de surface. La tension superficielle est liée à la température, au fluide et à la nature du liquide.

### IV.3- Aspect énergétique

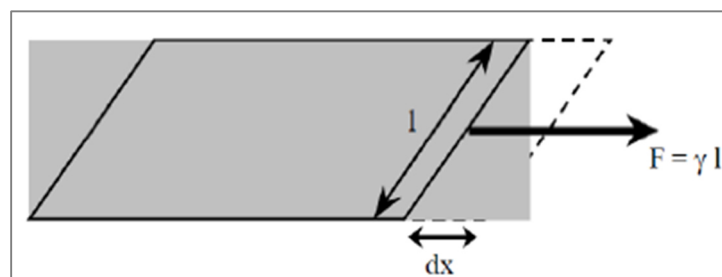
#### IV.3.1- Au niveau microscopique [54,56]

La tension superficielle provient des forces qui agissent en cohérant les molécules des liquides. Ces forces ne sont pas égales à la surface et à l'intérieur du liquide, tel qu'une molécule à l'intérieure d'un liquide est en interaction avec toutes les molécules voisines présentes dans son environnement, ainsi ces interactions se compensent. Au contraire, une molécule localisée près de l'interface liquide-gaz possède moins de voisines. Les molécules internes sont en équilibre entre elles, alors que les forces qui agissent sur les molécules de la surface ne sont pas contre balancées au-dessus, ce qui crée une compression vers l'intérieur et cela mentionnée dans la figure IV.1.



**Figure IV.1.** Schémas représentatifs des interactions intermoléculaires au sein d'un liquide [56].

La cohésion entre ces molécules engendre une tension tangentielle à la surface. Donc la surface d'un liquide se comporte comme une membrane élastique. Les molécules vont avoir tendance à s'entourer d'autant de molécules que possible et donc à minimiser l'aire occupée par l'interface liquide-gaz, d'où l'existence de la tension superficielle  $\gamma$ . L'exemple représenté sur la figure IV.2 permet d'illustrer ce phénomène : un film de liquide est maintenu dans un cadre dont l'un des côtés peut se déplacer librement.



**Figure IV.2.** Schéma illustrant la tension de surface [56].



Pour déplacer la limite entre les surfaces des deux milieux d'une distance  $dx$  ; il faut appliquer une force  $F$  proportionnelle à la longueur  $l$  de la tige déplacée ; le coefficient de proportionnalité est la tension superficielle  $\gamma$ . La force proportionnelle  $F$  est donnée par :

$$F = \gamma l \quad (\text{IV.1})$$

La tension superficielle  $\gamma$  peut-être définie comme étant l'énergie libre  $E$  à fournir pour augmenter la surface  $S$  d'une unité d'air :

$$\gamma = \frac{\partial E}{\partial S} \quad (\text{IV.2})$$

L'unité employée pour  $\gamma$  est le milli newton par mètre (mN /m) en (S .I).

#### IV.4- Relation énergie de surface- tension inter faciale

Les méthodes utilisées pour estimer la tension inter faciale des mélanges de polymères à l'état solide sont basées sur les énergies de surface des constituants du mélange. L'énergie de surface d'un polymère ou la tension inter-faciale  $\gamma$  est la somme de la composante polaire  $\gamma_p$  et de la composante dispersive  $\gamma_d$  [57]

$$\gamma = \gamma_d + \gamma_p \quad (\text{IV.3})$$

Avec :

$\gamma_d$  : La composante dispersive (ou non polaire), qui exprime la contribution des interactions moléculaires qui ont lieu entre des molécules similaires.

$\gamma_p$  : La composante polaire, elle provient de la différence d'électronégativité entre les différents atomes dans une même molécule. Il a été ainsi suggéré que la tension inter faciale est le résultat de la disparité entre la polarité des deux phases [57].

Plusieurs méthodes existent, la plus simple est la règle d'Antonov (1907) [57] qui relie l'énergie de surface des différents constituants ( $\gamma_1$  et  $\gamma_2$ ) à la tension inter faciale ( $\gamma_{12}$ ) du mélange.

$$\gamma_{12} = |\gamma_1 + \gamma_2| \quad (\text{IV.4})$$

#### IV.5- Mouillage total et mouillage partiel

La méthode la plus utilisée pour estimer la mouillabilité est celle de la goutte posée. Cette technique est

rapide, économique, et la plus précise.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, L'angle est défini par la tangente à la goutte de liquide au point de rencontre des 3 phases : gaz, liquide et solide. Le mouillage correspond donc à la coexistence de trois phases. A l'échelle macroscopique, les trois interfaces se rejoignent le long d'une ligne appelée ligne triple ou ligne de contact. On distingue deux types de mouillage : le mouillage total et le mouillage partiel. La grandeur qui les distingue est le paramètre d'étalement  $S$  qui mesure la différence entre l'énergie (par unité de surface) de surface du substrat sec et mouillé. Le paramètre d'étalement est défini comme une balance entre la tension de surface solide/gaz (substrat sec) et les tensions de surfaces solide/liquide et liquide/gaz (substrat mouillé) [58].

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (\text{IV.5})$$

Avec :

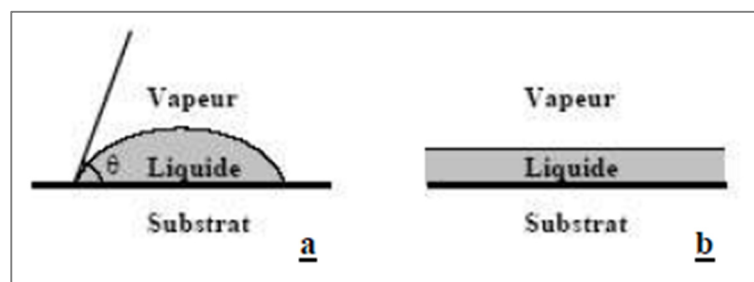
$S$  : Le coefficient d'étalement.

$\gamma_{SV}$  : La tension inter faciale solide/gaz.

$\gamma_{SL}$  : La tension inter faciale solide/liquide.

$\gamma_{LV}$  : La tension inter faciale liquide/gaz.

- Si le mouillage est partiel, la goutte ne s'étale pas et forme à l'équilibre une calotte sphérique qui s'appuie sur le substrat en faisant un angle de contact (figure IV.3.a).
- Si le mouillage est total, le liquide s'étale complètement sur le substrat. L'état final est un film d'épaisseur nanométrique intercalée entre le solide et le gaz (figure IV.3.b).



**Figure IV.3 :** (a): Schéma illustrant le phénomène de mouillage partiel.

(b): Schéma représentatif de mouillage total.

La mesure de l'angle de contact  $\theta$  peut donner deux types d'information :

- Si l'eau est utilisée comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déterminer le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface.
- Si plusieurs liquides différents sont utilisés, on peut accéder à l'énergie libre de la surface, tout en discriminant les composantes polaires ou apolaires de cette énergie.

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régie par trois paramètres :

- La tension solide-liquide  $\gamma_{SL}$
- La tension solide-vapeur  $\gamma_{SV}$
- La tension liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$

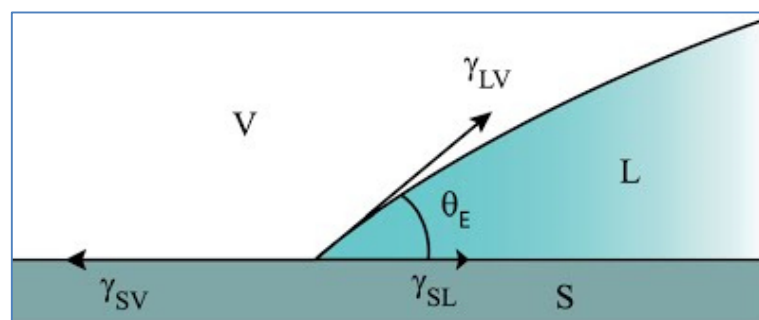
Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young (1805) [59].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{IV.6})$$

#### IV.6- Relation de Young-Dupré

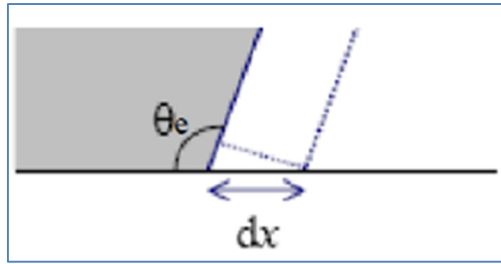
La loi de Young-Dupré permet de calculer l'angle de contact entre une goutte et son support. On considère une goutte de liquide L en situation de mouillage partiel reposant sur un solide S et entourée de vapeur V, avec un angle de contact  $\theta_E$  (figure IV.4).

Au niveau de la ligne de contact, les trois forces solide-vapeur, liquide-vapeur et solide-liquide se compensent. Leur somme est donc nulle à ce point [60].



**Figure IV.4.** Schéma montrant les trois énergies d'interfaces entre les trois milieux solide/ liquide/ gaz.

Un déplacement infinitésimal de la ligne de contact n'engendre pas de variation d'énergie (figure IV.5).



**Figure IV.5.** Schéma de déplacement d'une ligne de contact sur une surface plane.

La variation d'énergie mise en jeu par le déplacement  $dx$  d'une ligne de contact de longueur  $L$  est donnée par :

$$dE = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) L dx + \gamma_{LV} \cos \theta_e L dx \quad (\text{IV.7})$$

L'annulation de  $dE$  conduit à la relation de Young [61] :

$$\cos \theta_e = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (\text{IV.8})$$

Le travail d'adhésion du liquide sur le solide  $W_{SL}$  est le travail nécessaire pour séparer le liquide du solide. Il est relié aux tensions de surfaces par la relation de Dupré [62] :

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (\text{IV.9})$$

En reportant l'équation (IV.4) dans l'équation (IV.6), le travail d'adhésion est relié à l'angle de contact  $\theta_e$  par la relation de Young-Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (\cos \theta_e + 1) \quad (\text{IV.10})$$

Il est à noter que, dans le cas de mélanges miscibles, le polymère minoritaire est très dispersé. La surface de contact est donc très importante et la tension interfaciale est faible. En ce qui concerne le travail théorique d'adhésion, il est plus difficile de séparer les deux milieux.  $W_{12}$  est donc élevé.

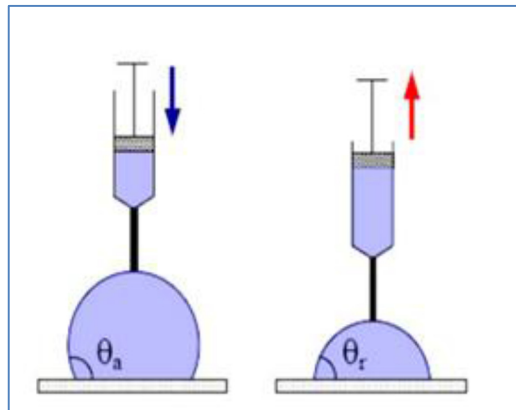
En revanche, pour les polymères non miscibles, le phénomène de démixtion entraîne la formation de larges domaines monophasés. La surface de contact diminue induisant une forte tension interfaciale. Il est alors plus facile de séparer les milieux et le travail d'adhésion théorique est donc faible.

#### IV.7- Angle d'avancée, angle de reculée, hystérésis de l'angle de contact

Sur une surface plane et homogène, l'angle de contact d'une goutte posée est l'angle d'équilibre  $\theta_e$ . Cependant, les surfaces réelles sont rarement planes et homogènes. Sur des surfaces présentant une rugosité et/ou des hétérogénéités chimiques, l'angle de contact apparent  $\theta^*$  diffère de celui mesuré sur la surface idéale correspondante.

Cet angle de contact apparent varie entre deux valeurs extrêmes, l'angle d'avancée  $\theta_a$  et l'angle de reculée  $\theta_r$ . Ce phénomène est appelé hystérésis de l'angle de contact. Expérimentalement, si du liquide est ajouté dans la goutte, l'angle de contact augmente d'abord sans que la ligne de contact ne bouge. L'angle d'avancée  $\theta_a$  correspond à l'angle mesuré au moment où la ligne triple commence à avancer.

De la même façon, si du liquide est enlevé de la goutte, l'angle de reculée correspond à l'angle  $\theta_r$  mesuré au moment où la ligne triple commence à reculer (figure IV.6)



**Figure IV.6.** Mesures des angles d'avancée et de reculée d'un liquide sur une surface solide.

#### IV.8- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné quelques généralités sur le phénomène d'hydrophobicité appelé aussi mouillabilité, dans le premier temps, on a défini les propriétés de surface de contact des deux milieux denses (solide /liquide) : tension superficielle et inter faciale. Ensuite nous avons décrit les deux types de mouillage (total et partiel), la relation de Young-Dupré et l'hystérésis de l'angle de contact.

Dans le chapitre qui suit on passe à la partie expérimentale de notre mémoire.

# ***CHAPITRE V***

*Description du modèle  
expérimentale,  
Résultats  
et discussions*

## Introduction

En raison de leurs excellentes propriétés électriques, thermiques et mécaniques, les polymères synthétiques trouvent actuellement de nombreuses applications touchant pratiquement tous les domaines technologiques (microélectronique, aérospatiale, optique, métallurgie, biomédicale et agroalimentaire). Cependant, certains polymères ne possèdent pas de bonnes propriétés de surfaces exigées dans certaines applications telles que l'impression, la peinture, le collage, l'emballage, ...etc. Ils présentent aussi dans le domaine des isolations l'inconvénient d'être plus vulnérables à l'action des décharges de surface qui provoquent leur dégradation [63].

Le problème est lié essentiellement au caractère hydrophobe et apolaire, c'est-à-dire à leur surface chimiquement inerte, qui se traduit par une faible énergie de surface et à un angle de contact assez élevé avec l'eau et d'autres liquides polaires [64]. C'est pourquoi, dans certaines applications industrielles où une surface aux propriétés hydrophiles est recherchée.

Plusieurs techniques ont été développées pour le traitement de surface de matériaux polymères, telles que le traitement par l'ozone, le traitement par rayonnement et les traitements par décharges électriques. Ces derniers englobent les traitements par décharges plasmas froids [65] et les traitements par décharge couronne [66].

Ce sont des techniques relativement récentes et parmi les plus fiables. Durant les vingt dernières années, des recherches sont axées sur l'évolution des techniques modernes qui étudient la charge d'espace dans les matériaux isolants [66], sur les mesures du potentiel de surface et à leur interprétation [67] et sur la caractérisation de surface d'isolants solides. Cependant, l'étude de l'hydrophobicité de polymères sous contrainte électrique reste encore mal connue [68]. La compréhension de l'évolution de l'état de surface des polymères est essentielle dans le développement de la fabrication de divers matériels tels que les isolateurs, les matériaux photosensibles utilisés dans les photocopieuses, ...etc. L'une des méthodes utilisées pour cela est la mesure de l'angle de contact. Cette mesure rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle formé par la tangente au profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet aussi de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à

l'interface liquide-solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

L'objectif de notre travail est l'étude de l'influence de vieillissement électrique sur l'hydrophobicité de polymère étudié Styrène acrylonitrile (SAN) sous tension alternative de fréquence 50 Hz. Ce matériau, à l'instar des autres polymères, il présente par rapport aux isolants classiques, l'avantage d'avoir des propriétés mécaniques meilleures, une mouillabilité plus faible, d'être plus légers et mis en œuvre plus facilement [69]. La première étape a consisté, en une analyse de l'évolution de la nature de surface (hydrophile ou hydrophobe) par la mesure de l'angle de contact des échantillons soumis à une décharge couronne. Dans une seconde étape, nous nous intéresserons aux calculs de l'énergie d'adhésion en fonction de la durée d'application de la contrainte électrique.

## V.1- Matériel et méthodes

### V.1.1- Montage expérimental

Le schéma du dispositif expérimental de vieillissement électrique que nous avons utilisé est montré dans la figure V.1. L'alimentation haute tension est assurée par un transformateur d'essai monophasé 100 kV, 10kVA, 50Hz.

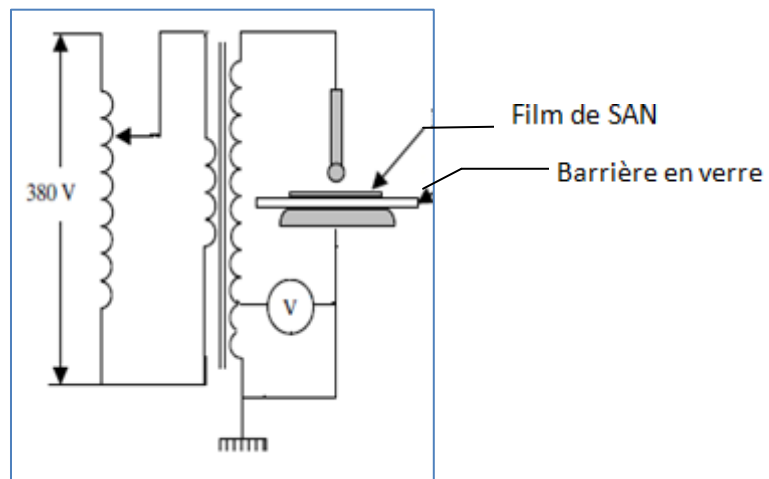


Figure V.1. Dispositif expérimental de vieillissement électrique.



Dans nos essais, nous avons utilisé des échantillons de SAN sous forme des carrés de 3 mm d'épaisseur. Pour les soumettre à la contrainte électrique, nous avons placé l'échantillon à essayer (SAN) sur un disque de verre d'épaisseur 5 mm (Figure V.1). Ce disque constitue une barrière diélectrique dont le rôle est d'éviter le passage à l'arc de la décharge entre les deux électrodes.

Une tension de 15kV est appliquée à l'électrode haute tension en forme de sphère de 6 mm de rayon, l'électrode plane étant mise à la terre. L'échantillon de SAN, placé en série avec un intervalle d'air de 2 mm, est ainsi soumis à des décharges couronne dans un système sphère-plan.

### V.1.2- Principe de la mesure

Le paramètre de base pour caractériser le mouillage d'un liquide sur un solide est l'angle de contact, défini sur la figure V.2. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact. La mesure de cet angle rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface solide plane et dépend des interactions entre le solide et le liquide.

L'angle de contact  $\theta$  et l'énergie de surface sont reliés généralement par des relations semi-empiriques. La relation fondamentale a été proposée par Young. Elle est valable pour des systèmes en équilibre thermodynamique. A l'équilibre, la forme de la goutte est donnée par les tensions interfaciales suivantes :

$\gamma_{SV}$ : est la tension interfaciale solide/gaz.

$\gamma_{SL}$ : est la tension interfaciale solide/liquide.

$\gamma_{LV}$ : est la tension interfaciale liquide/gaz.

Des considérations géométriques simples, indiquées sur la figure V.2, mènent à l'équation de Young [70]:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \quad (V.1)$$

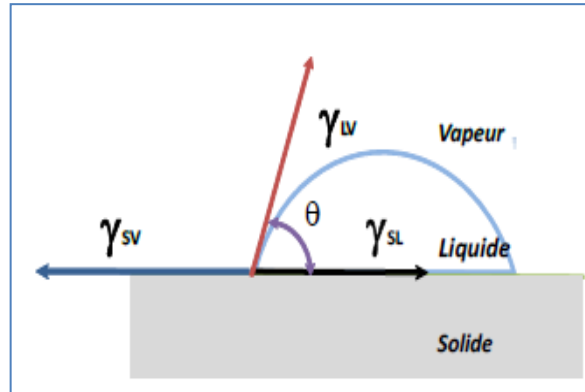





Figure V.2. Angle de contact et tensions interfaciales.

### V.1.2.1- Mesure de l'angle de contact

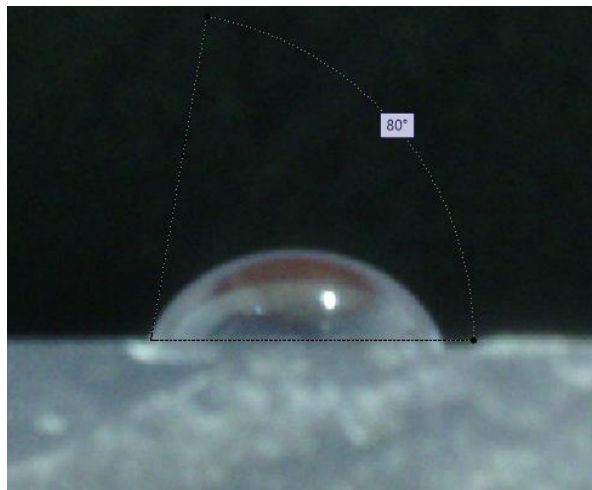
Après chaque une heure de vieillissement des échantillons du SAN sous décharges couronne, on procède à la mesure de l'angle de contact  $\theta$ . Nous avons fixé le volume de la goutte d'eau déposée à l'aide d'une seringue sur la surface de l'échantillon à analyser entre 4 et 5 l afin d'éviter l'effet de la gravitation sur la valeur de l'angle de contact. Entre 2 et 8 ml, l'angle de contact d'une goutte d'eau distillé est indépendant du volume de la goutte d'eau [71]. Des photos de la goutte d'eau sont prises à l'aide d'une caméra numérique et ils sont traités par un logiciel Autocad sur l'ordinateur afin de déterminer l'angle de contact pour chaque échantillon de SAN.

Le traitement des photos de la goutte d'eau par un logiciel Autocad suit les étapes suivantes :

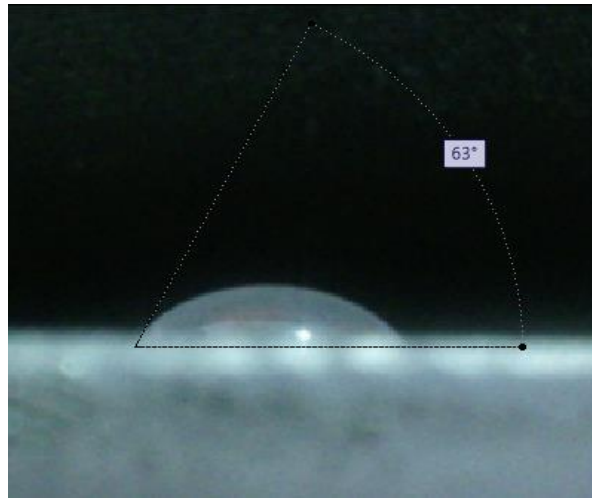
- Sur le ruban (qui offre une palette compacte comprenant une série d'onglets qui sont organisés en groupes de fonctions), on clique sur l'onglet Insertion , puis on introduit le nom de la photo dans la petite fenêtre (Insérer) et on appuie sur OK.
- Dans la fenêtre graphique, on clique avec le bouton gauche de la souris pour spécifier le point d'insertion ou [Point de base/ Echelle/ X/ Y/ Z/ Rotation] de la photo.
- Par la suite, pour mesurer l'angle de contact  $\theta$  de la goutte d'eau, il faut limiter cet angle par deux lignes.
- Pour le tracement des lignes, on utilise l'onglet Ligne .

- On passe à la mesure, premièrement : sur le ruban d'Autocad on clique sur l'onglet Mesurer  → Angle (parmi les groupes de fonctions).
- Deuxièmement, pour mesurer l'angle de contact  $\theta$  qui se trouve entre deux lignes ou deux arrêtes, on clique sur la première ligne (arrête) pour la sélectionner, puis faites de même sur la seconde, donc la valeur de l'angle entre ses deux géométries s'affiche.

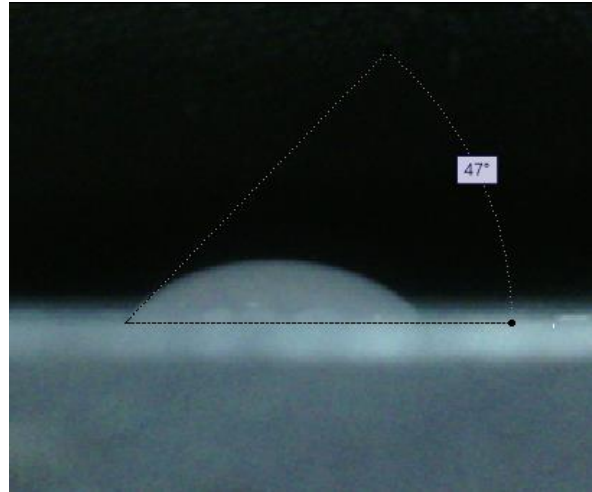
Les photos des différents états de la goutte d'eau sont présentées dans les figures (V.3, V.4, V.5, V.6) :



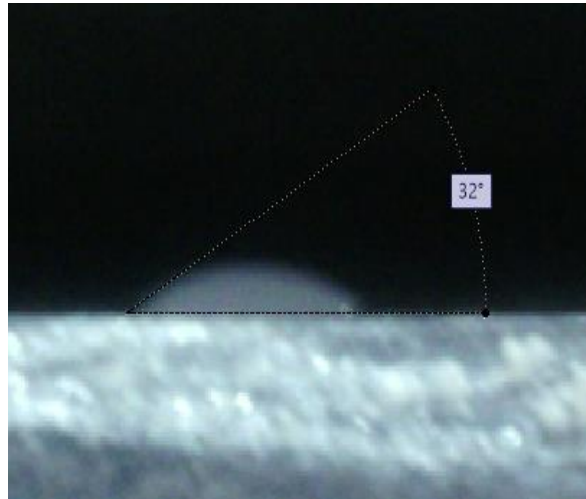
**Figure V.3.** Angle de contact d'une goutte d'eau sur un échantillon vierge de SAN.



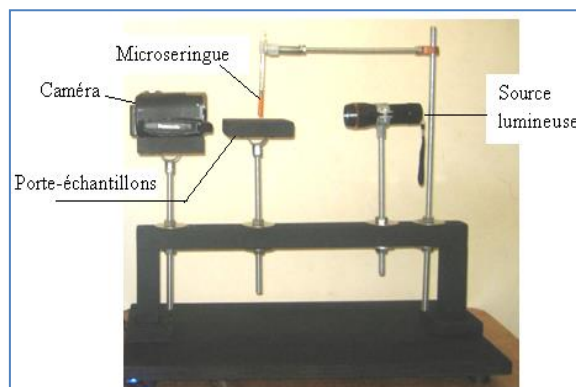
**Figure V.4.** Angle de contact d'une goutte d'eau sur un échantillon de SAN vieilli pendant une heure.



**Figure V.5.** Angle de contact d'une goutte d'eau sur un échantillon de SAN vieilli pendant deux heures.



**Figure V.6.** Angle de contact d'une goutte d'eau sur un échantillon de SAN vieilli pendant trois heures.



**Figure V.7.** Dispositif de mesure de l'angle de contact.

### V.1.2.2- Travail d'adhésion

La notion de travail d'adhésion ou l'énergie d'adhésion  $W_{SL}$  a été introduite par Dupré [72] en 1869. Elle est basée sur une approche thermodynamique de l'adhésion. L'équation de Dupré donne l'énergie par unité de surface qu'il faut fournir pour séparer un liquide L de la surface S qu'il mouille :

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (V.2)$$

En injectant l'équation (V.1) dans la relation de Dupré, on obtient:

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (V.3)$$

$\gamma_{LV}$ : énergie superficielle correspondant à l'interface liquide gaz

(pour l'eau :  $\gamma_{LV} = 72,8 \text{ mj/m}^2$ ).

Cette expression donne donc une relation directe entre l'angle de contact et l'énergie d'adhésion. Une mouillabilité totale correspond au maximum du travail d'adhésion.

## V.2- Résultats expérimentaux et discussions

Dans cette partie nous présentons les résultats expérimentaux de l'étude de l'angle de contact formé par une goutte d'eau déposée à la surface de l'échantillon SAN et le calcul de l'énergie d'adhésion en fonction du temps de vieillissement par l'application de la décharge couronne.

### V.2.1- Angle de contact

La variation de l'angle de contact en fonction du temps de vieillissement électrique de l'échantillon SAN est résumée dans le tableau suivant:

**Tableau V.1.** La variation de l'angle de contact en fonction du temps de vieillissement électrique de l'échantillon SAN

Etats de l'échantillon de Styrene-Acrylonitrile (SAN)	Valeurs de l'angle de contact $\theta$ en degré
Echantillon vierge	80°C
Echantillon vieilli pendant une heure	63°C
Echantillon vieilli pendant deux heures	47°C
Echantillon vieilli pendant trois heures	32°C

Le tableau V.1 montre la variation de la valeur de l'angle de contact  $\theta$  que nous avons déjà traité par logiciel Autocad en fonction du temps de vieillissement électrique de l'échantillon SAN.

On remarque que l'angle de contact de l'eau  $\theta$  décroît significativement avec le temps de vieillissement, passant de 80 degrés (80°C ) pour un film de SAN en état vierge à 32 degrés (32°C ) après trois heures sous décharges.

L'augmentation de la mouillabilité avec le temps de traitement est expliquée par une modification de la surface du polymère étudié Styrène-Acrylonitrile (SAN) sous l'action d'espèces neutres activées produites par la décharge couronne. Ces espèces réagissent avec la surface de l'échantillon pour créer des entités chimiques fonctionnelles responsables de l'augmentation de la mouillabilité [73].

### V.2.2- Travail d'adhésion

La variation du travail d'adhésion en fonction du temps de vieillissement électrique de l'échantillon SAN est résumée dans le tableau suivant:

**Tableau V.2.** La variation du travail d'adhésion en fonction du temps de vieillissement électrique de l'échantillon SAN

Etats de l'échantillon de Styrène-Acrylonitrile (SAN)	Valeurs du travail d'adhésion $W_{SL}$ en $mj/m^2$
Echantillon vierge	85,44 $mj/m^2$
Echantillon vieilli pendant une heure	105,85 $mj/m^2$
Echantillon vieilli pendant deux heures	122,45 $mj/m^2$
Echantillon vieilli pendant trois heures	134,54 $mj/m^2$

Le tableau V.2 montre la variation du travail d'adhésion que nous avons déjà calculé en utilisant le modèle de Young-Dupré, en fonction du temps de vieillissement électrique de l'échantillon SAN.

On remarque que le travail d'adhésion  $W_{SL}$  croit significativement avec le temps de vieillissement, passant de 85,44  $mj/m^2$  en état vierge à 134,54  $mj/m^2$  après trois heures sous décharges.

Nous constatons que le temps de traitement modifie notablement les propriétés de l'énergie superficielle de SAN. La diminution de l'angle de contact  $\theta$  implique l'augmentation de  $\cos \theta$ , et donc l'augmentation de l'énergie d'adhésion (d'après l'équation V.3).

Le travail de l'équipe de Zisman [74] a montré que l'angle de contact d'un liquide sur un solide est influencé par la composition chimique de la surface.

D'un autre côté, la décharge entraîne la formation des charges libres qui augmentent la conductivité superficielle.

## V.2- Conclusion

Dans le présent travail, nous avons pu réaliser un goniomètre qui nous a permis de mesurer l'angle de contact des différents échantillons de matériaux isolant SAN, et de comparer l'hydrophobicité de la surface des deux cas étudiés vierge et vieilli par l'influence de la durée d'exposition du polymère à la décharge couronne.

L'angle de contact  $\theta$  et le travail d'adhésion  $W_{SL}$  d'un liquide sur un solide sont influencés par la composition chimique de la surface. Le Styrène-Acrylonitrile (SAN) est un matériau hydrophobe, qui est caractérisé par un angle de contact suffisamment élevé et une faible énergie de surface



*Conclusion  
générale.*

### CONCLUSION GENERALE :

**Le** traitement de surface des polymères est d'une importance considérable. Plusieurs techniques permettant de modifier les propriétés de cette surface sans affecter ses propriétés de volume, parmi les plus récentes sont les traitements par décharges électriques. Ces derniers englobent les traitements par décharges plasmas froids et les traitements par décharge couronne.

La compréhension de l'évolution de l'état de surface des polymères est essentielle dans le développement de la fabrication de divers matériels tels que les isolateurs électriques. Dans ce contexte des expériences sur le terrain et en laboratoire donnent naissance à des nouvelles techniques de caractérisation de surface, cependant, l'étude de l'hydrophobicité de polymères (sous contrainte électrique) par l'application de la décharge couronne reste encore mal connue.

L'hydrophobie constitue une propriété essentielle des polymères synthétiques, elle peut influencer sur leurs performances spécialement leur conductivité.

L'hydrophobicité d'une surface polymérique est caractérisée par l'angle de contact  $\theta$ , cet angle est formé par la tangente au profil d'une goutte déposée sur une surface solide plane. La mesure de cet angle permet de déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface. Elle permet aussi de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide.

Dans ce travail, nous présentons les résultats d'une étude expérimentale des effets de la décharge couronne sur l'hydrophobicité de solide isolant : le Styrène acrylonitrile (SAN). L'évolution de l'état de surface des échantillons est caractérisée par la mesure de l'angle de contact formé par une goutte de liquide (eau) déposée à la surface de l'échantillon (SAN) et le calcul de l'énergie d'adhésion en fonction de la durée d'application de la contrainte électrique.

Notre étude expérimentale permet de formuler les conclusions suivantes :

-L'angle de contact  $\theta$  diminue avec le temps de vieillissement c.à.d, plus on augmente le temps de vieillissement plus l'angle diminue, on conclue que notre isolant qui est le SAN soumis aux décharges électriques se mouille plus facilement (donc l'eau s'étale facilement à la surface de l'isolant) et devient de plus en plus un mauvais isolant. Au contraire, avec le temps il peut devenir un conducteur, surtout que l'eau est un bon conducteur.

## Conclusion générale

-Nous constatons que le temps de traitement modifie notablement le travail d'adhésion  $W_{SL}$  que nous avons déjà calculé en utilisant le modèle de Young-Dupré, La diminution de l'angle de contact  $\theta$  implique l'augmentation de  $\cos \theta$ , et donc l'augmentation de l'énergie d'adhésion.

-Nous avons trouvé que l'angle de contact et l'énergie d'adhésion dépendent des propriétés physico-chimiques de la surface, et de la durée d'application de la contrainte.

Dans l'industrie, on recherche toujours à améliorer les propriétés de l'isolant, entre autres l'hydrophobicité, afin que notre matériau puisse protéger mieux nos équipements électriques. Donc si dans ce travail de recherche on trouve un  $\theta$  qui diminue, on conclue qu'en pratique on ne doit pas soumettre notre isolant pendant une longue période aux décharges couronne (en industrie, on évite l'exposition des isolants aux décharges électriques pendant plusieurs années) mais dans un laboratoire de recherche, on travaille généralement en heures car on effectue des vieillissements accélérés.

*Liste des références  
bibliographiques.*

## Les références bibliographiques

### Les références bibliographiques :

- [1] A. Boudet, Support de cours, France, 2005, [en ligne]. Disponible sur :  
[www.Spirit-Sciences.fr-France](http://www.Spirit-Sciences.fr-France)
- [2] F. Moingeon, Thèse de Doctorat, option chimie, Université Louis Pasteur Strasbourg I, (2006).
- [3] C. Oudet, «Polymères, Structures et propriétés, Introduction», Masson, Paris, P : 1-3(1994).
- [4] H. H. Kausch et col, «Matériaux Polymères», Propriétés Mécaniques et Physiques, Traité des Matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romande Lausanne vol.14(2001).
- [5] C. A. Finich, «Structure chimique des polyosides», Exposés de chimie macromoléculaire: 165 pp. Gauthier-Villars : Paris, 1965. Polymer, Vol 7, P: 536(1966).
- [6] D. A. Tomalia, D. M. Hedstrand, M. S. Ferritto, «Macromolecules», 24, p: 1435(1991).
- [7] M. Gauthier, M. Moller, «Macromolécules», 24, p : 4548(1991).
- [8] Site électronique : [http:// www.contact @ conceptec. net.](http://www.contact@conceptec.net)
- [9] S. Jouenne, «Option chimie et physico chimie des polymères», Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2005).
- [10] N. Hurduc, C. N. Calcaval, I. A. Schneider and G. Riess, «Comparaison de mélanges de polymères, de copolymères séquences, statistiques et alternes à base de styrene et de méthacrylate de méthyle», European Polymer Journal, Vol 11, P : 429(1975).
- [11] Site électronique : [http ://www.pedagogie.ac-nice.fr/itec/stockage// DVD ITEC Lorgues/Ressources/1 Les procedes/les-matieres/lespolymeres-et-elastomeres.html.](http://www.pedagogie.ac-nice.fr/itec/stockage//DVD ITEC Lorgues/Ressources/1 Les procedes/les-matieres/lespolymeres-et-elastomeres.html)
- [12] M. Fontanille, Y. Gnanou, «Chimie et physico-chimie des polymères», cours, 2e et 3<sup>e</sup> cycles. Dunod, Paris, 4-8, (2005).
- [13] M. Medkour, «Polymères : synthèse macromoléculaire», offices des publications universitaires (année).
- [14] C. Decker, «Progr. Polym. Sci», 21, 593, (1996).

## Les références bibliographiques

---

- [15] F. Benabid, «Polymères», cours découverte, (2018).
- [16] O. W. Webster, D. Y. Sogah, «Comprehensive polymer science», vol 4, chapitre 10, p.163-169, G. ALLEN. Editor, Pergamon Press (1989).
- [17] P.J. Flory, «Principles of Polymer Chemistry», Ithaca, NY: Cornell University Press, (1953).
- [18] M. Fontanille, P. Vairon, «Polymérisation; Techniques de l'ingénieur», Traité plastiques et composites; (A3 040), (année).
- [19] R. Hatem, «La chaîne polymère», cours de chimie (chapitre II), Tunis, (année).
- [20] Y. Zhao, «Chimie des polymères», Thèse de Doctorat, option chimie, Université de Sherbrooke, (année).
- [21] M. Elbaz, «Les nano composites à matrice organique», Master nanotechnologie, France, P.3 (2005).
- [22] Site électronique : <http://www.polymerisation-styrene.tpe.over-blog.com/article-i-le-styrene-64855204.html>
- [23] «Généralités sur les polymères styréniques», Support de cours (chapitre I), (année).
- [24] Site électronique : <http://www.resinex.fr/types-de-polymeres/san.html>
- [25] Site électronique : <http://www.inrs.fr/publications/bdd/fiche.html?refINRS=FICHETOX 2&section=caractéristiques>.
- [26] Site électronique : <https://www.plasturgie-formation.com/article/styrene-dangers-et-risques-a-maitriser.html>
- [27] J. Brandrup, E. H. Immergut, «Polymer Handbook», 3d ed. Wiley Interscience, New York, (1989).
- [28] J. PVairon, A. Rives, C. Bunel, «Direct observation and stability of active species in cationic polymerization: a reexamination of the polymerization of styrene initiated by triflic acid», (Int Symp Cationic Polym. Relat Ionic Processes, 10th, 1991). Makromol Chem Macromol Symp, 60:97–105 (1992).
- [29] E. R. E. D. Moore, «styrènes polymers» pp 1-246 in « Encyclopedia of Polymer Science and Menges». Eds Wiley. Interscience, New York (1989).
- [30] N. Kang, J. C. Leroux, «Polymer». 45, p: 8967 (2004).

## Les références bibliographiques

- [31] M. Hiza, M. Hasegawa, T. Higashimura, «Cationic oligomerization of chlorostyrenes and p-methoxystyrene: Selective dimerization of styrene derivatives by oxoacids». Polym J; 12(6):379–85 (1980).
- [32] B. Gueller, A. Veverka, « Les processus impulsionnels dans les machines électriques», ENERGUIYA, Moscou, (1976).
- [33] Site électronique : <http://www.technique-ingenieur.fr/base-documentaire/Energies-th4/problematiques-communes-des-reseaux-electriques-ingenierie-42267210/effet-couronne-sur-les-reseaux-electriques-aeriens-d4440/>.
- [34] M. Hamel, B.SC.A. « Influence de la variation de la température ambiante sur les vibrations induites par effet de couronne », Thèse de doctorat de l'Université du Québec à Chicoutimi, (1991).
- [35] Y. Zebboudj, «GENERALITES SUR LA HAUTE TENSION», Support de cours (chapitre IV), Bejaia, (année).
- [36] M. Arezki, «Etude de la décharge couronne en géométrie fil-plan», Mémoire de Master, Option technique de haute tension, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, (année).
- [37] N. Connor, « La valanche de townsend», [en ligne]. Disponible sur : <https://www.radiation-dosimetry.org/fr/quest-ce-que-lavalanche-de-townsend-definition/>
- [38] Dj. Saad, «Effet de la décharge couronne sur les surfaces isolantes et les surfaces métalliques», Mémoire de Magister, Option Machines électriques, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, le 21 décembre (2011).
- [39] LI. Ziling, «Décharge couronne dans l'hélium liquide et gaz dense sous champ électrique intense : près-claquage, transport de charge, spectroscopie d'émission», Thèse de Doctorat université Joseph Fourier, mars (2008).
- [40] G. Daill, B. Fournaud, «Décharges couronne application et modélisation», Énergétique industrielle ESIP (2004/2005).
- [41] J. JOLIBOIS «Étude et développement d'un actionneur plasma à décharge à barrière diélectrique-Application au contrôle d'écoulement sur profil d'aile». Thèse de doctorat de l'université de Poitier, décembre 2008.
- [42] L. Martin, «Dépollution d'effluents chargés en composés organiques volatils cycliques (toluène et bêta-pinène) par décharge couronne à barrière diélectrique.

## Les références bibliographiques

---

Marquage isotopique et simulation du procédé». Thèse de Doctorat université PARIS VI, le 4 juillet (2005).

[43] J. Koller, V. Kriha, J. Pichal, L. Aubrecht, «Corona discharge light emission et electric field intensity comparison». Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 54, (2004).

[44] A. Lacoste, D. Pai, C. Laux, «Ion wind effect in a positive DC corona discharge in atmospheric pressure air», AIAA Paper n°2004-0354, Reno. (2004).

[45] A. Labergue, «Etude de décharges électriques dans l'air pour le développement d'actionneurs plasmas-Application au contrôle de décollements d'écoulements». Thèse de doctorat de l'université de Poitiers, (2002).

[46] J F. Loiseau, J. Batina, F. Noel, R. Peyrous, «Hydro dynamical simulation of the electric wind generated by successive streamers in a Pointe-plan reactor», J. Phys. D: appl. phys. Vol 35, pp 1020-1031, (année).

[47] K. Hocine, « Influence de l'effet couronne sur les surtensions dans les lignes et les transformateurs de haute tension», Mémoire de magister de l'UMMTO, (année).

[48] M. Rezzouga, A. Tilmatine, R. Gouri, K. Medles, L. Dascalescu, «Experimental modiling of high-voltage corona discharge using design of experiments». Front. Electr. Electron. Eng, 2(2): 139-143. China (2007).

[49] «Acte de la deuxième conférence nationale sur la haute tension», Université de Tizi-Ouzou, Tizi-Ouzou, (1997).

[50] C. Gary, «Effet couronne sur les réseaux électriques aériens». Techniques de l'ingénieur, D4440, (année).

[51] C. Gary, «Effet couronne en tension alternative». Techniques de l'ingénieur, Tome 1 D640, (année).

[52] Site électronique : <https://www.bba.ca/fr/publication/leffet-couronne-un-probleme-quil-ne-faut-pas-negliger/>.

[53] C. Adomou, «ÉTUDE EXPERIMENTALE DE L'UTILISATION DES REVETEMENTS GLACIOPHOBES ET/OU HYDROPHOBES SUR LES PALES D'EOLIENNES», Maitrise en ingénierie, Université de Québec, Chicoutimi, Août (2011).

[54] Site électronique : [https://lmdbtsdmciences.files.wordpress.com/2016/09/cours\\_tension\\_superficielle.pdf](https://lmdbtsdmciences.files.wordpress.com/2016/09/cours_tension_superficielle.pdf)

[55] Site électronique : <https://definitionetconcept.blogspot.com/2020/11/definition-de-la-tension-superficielle.html>



## Les références bibliographiques

- [56] S. Wu, «Polymer interface and adhesion», Eds Marcel Dekker, New-York, (USA), (1982).
- [57] D.K. Owens, R.C. Wendt, «Estimation of the surface free energy of polymers». J. Appl. Polym. Sci., **19**, 1741-1747, (1969).
- [58] M. Pasquet, J. Wailliez, F. Giorgiutti, «COMPORTEMENT DES MATERIAUX LIQUIDES ET SOLIDES», Travaux pratiques, Option physique, (année).
- [59] Y. Taniguchi and S. Seetharaman, «Interfacial Phenomena among Liquid Iron-Carbon Alloy», Liquid Slag, and Solid CaO, Metallurgical and materials transactions B, **4**, (2012).
- [60] Site électronique : <https://sites.google.com/site/etudeeffetlotus/explications-de-leffet-lotus/loi-de-young-dupre>
- [61] M. Osman, R. Rasool and R. A. Sauer, «Computational Aspects of Self-Cleaning Surface Mechanisms», Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion, **1**, **1**, (2013).
- [62] B. J. Bostwick, M. Shearer, and K. E. Daniels, «Elastocapillary deformations on partially-wetting substrates: rival contact-line models», The Royal Society of Chemistry, **10**, **1**, (2010).
- [63] R. Bartnikas, «Engineering Dielectrics – Vol. I: Corona Measurement and Interpretation», ASTM Press, Philadelphia PA, (1979).H.
- [64] T. Sindzingre, «Traitement de surface par plasma-ions (PISE), Traitement de surface par plasma atmosphérique vers des nouvelles possibilités en milieu industriel», ECRIN, No 10, Paris, pp. 24-26. (2003).
- [65] H. Kaczmarek, J. Kowalonek, A. Szalla, A. Sionkowska, «Surface modification of thin polymeric films by air-plasma or UV-irradiation», Surface Science, Vol. 507-510, pp. 883-888, (2002).
- [66] L. O.Hare, S. Leadly, B. Parbhoo, «Surface physicochemistry of corona-dishargetreated polypropylene film», Surface and Interface Analysis, Vol. 33, pp. 335-342, (2002).
- [67] P. Molinié, «Measuring and modeling transient insulator response to charging: the contribution of surface potential studies», IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. Vol. 12, pp. 939-950, (2005).
- [68] V. Morillon, F. Debeaufort, M. Capelle, and A. Voilley, «Influence of the Physical State of Water on the Barrier Properties of Hydrophilic and Hydrophobic Films». J. Agric. Food Chem. **48** (1), 11-16, (2000).

## Les références bibliographiques

---

- [69] R. Hackam, «Outdoor HV Composite Polymer Insulators», IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.6, N°5, pp. 557-585, (1999).
- [70] T. Young, «An essay on the cohesion of fluids», Phil. Trans. Roy. Soc. London, 95, pp 65-87, (1805).
- [71] W. D. Doyle, «Magnetization reversal in films with biaxial anisotropy», Proc. INTERMAG Conf., pp. 2.2-1–2.2-6, (1987).
- [72] A. Duprè. «Théorie Mécanique de la Chaleur», Gautier- Villars, Paris (1869).
- [73] N. Sellin, C. Campos, «Surface composition analysis of PP films treated by corona discharge», Materials Research, Vol. 6, No 2, pp. 163-166. (2003).
- [74] A.H. Ellison, H.W. Fox, W.A. Zisman, «Wetting of fluorinated solids by hydrogen bonding liquids», J. Phys. Chem., 57,7, 622-627, 1953. Letter Symbols for Quantities, ANSI Standard Y10.5-(1968).