

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : GENIE ELECTRIQUE

Spécialité : RESEAUX ELECTRIQUES

Présenté par :

- **ACHIT MOHAMMED**
- **BEN AMMAR FAROUK**

Dirigé par : N.KIRECHE

**PROPRIETES THERMIQUES DE LA RESINE
EPOXY**

Année Universitaire 2020/2021

Remerciements

En premier lieu, nos vifs remerciements et profondes gratitude s'adressent au dieu le tout puissant qui nous a comblé des bienfaits de la science.

C'est pour nous un réel plaisir de remercier toutes les personnes qui nous ont inspiré, de près ou de loin, d'une manière ou d'une autre, de leur collaboration, leur soutien et leur avis judicieux, de mener à bien ce travail.

Nous voudrions exprimer notre remerciement ainsi que notre profonde gratitude à notre promotrice le docteur N. KIRECHE pour ses précieux conseils, son aide, ses orientations et sa disponibilité durant tout notre travail.

Nous tenons également à remercier l'ensemble des membres du jury qui ont fait l'honneur de juger notre travail.

Enfin nous remercions tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de notre projet.

INTRODUCTION GENERALE.....	9
-----------------------------------	----------

Chapitre I : Généralités sur les matériaux polymères

I.1. Historique	11
I.2. Définition d'un polymère	11
I.3. Classification des polymères.....	12
I.3. 1. Selon l'origine	12
I.3. 2. Selon les types des polymères	12
I.3. 3. Selon importance économique.....	15
I.3.4. Selon les propriétés.....	15
I.3.4.1. Les thermoplastiques	15
I.3.4.2. Les thermodurcissables.....	16
I.4. Propriétés des polymères	17
I.4.1. Propriétés physiques des polymères.....	18
I.4.2. Performances thermique.....	18
I.4.3. Propriétés électriques des polymères	18
I.5. Les résines	20
I.5.1. Différentes types de résines.....	20
I.5.2. Composition de la résine époxy	20
I.5.3. les résines époxydique.....	21
I.5.4. Caractéristiques de la résine époxy	22
I.6. Conclusion	23

Chapitre II : Vieillissement des polymères

II.1. Introduction	25
II.2. Différents types de vieillissement	25
II.2.1. Vieillissement électrique	25
II.2.1.1. Les phénomènes électriques	25
II.2.1.2. Modèles de durée de vie électrique	30
II.2.2. Vieillissement thermique des polymères	31
II.2.2.1. Vieillissement physique	31
II.2.2.1.1. Vieillissement physique sans transfert de masse	32
II.2.2.1.2. Vieillissement physique avec transfert de masse	33
II.2.2.2. Vieillissement thermique en présence d'oxygène	33
II.2.2.3. Modèle de durée de vie thermique	34
II.2.3. Vieillissement sous UV	35

II.2.3.1. La compréhension des mécanismes de dégradation	36
II.2.3.2. Détection.....	39
II.2.3.3. Prévention	39
II.3.Conclusion	40

Chapitre III : matériaux et dispositifs expérimentaux

III.1. Introduction	42
III.2. Préparation des échantillons	42
III.2.1. Découpage des échantillons	42
III.3.Dispositifs expérimentaux	43
III.3.1. Vieillissement thermique.....	43
III.3.2.Conditionnement des échantillons	43
III.4. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier	44
III.4.1. Principe de fonctionnement	44
III.4.2. Résultat d'analyse et interprétation	46
III.5. Analyse par spectroscopie d'impédance (LCR mètre)	47
III.5. 1. Résultat de mesure et interprétation	48
III.5. 1.1. La permittivité relative	48
III.5. 1.2. Facteur de pertes diélectriques	49
III.5. 1.3. Facteur de dissipation	49
III.6. Conclusion	50
CONCLUSION GENERALE	51
BIBLIOGRAPHIE	53

Liste des Figures

Figure. I.1. Modèle schématique de la synthèse d'un polymère	11
Figure. I.2. Structure moléculaire d'un copolymère statistique	12
Figure. I.3. Structure moléculaire d'un copolymère alterné	12
Figure. I.4. Structure moléculaire d'un copolymère séquencé	12
Figure. I.5. Structure moléculaire d'un copolymère greffé	13
Figure. I.6. Les polymères thermoplastiques sous l'action de la chaleur	15
Figure. I.7. Les polymères thermodurcissables sous l'action de la chaleur	15
Figure. I.8. Groupement époxy.....	19
Figure. I.9. Structure chimique de la résine époxy.....	20
Figure I.10. Diagramme des applications des résines époxy dans l'industrie	21
Figure I.11. Schéma synoptique de la molécule au matériau polymères.....	22
Figure II.12. Charges d'espace dans un PRC (appelé également XLPE) pour différents temps de vieillissement [17]	25
Figure II.13. Observation au MEB des vacuoles dans un PE avant et après 24h de vieillissement dans l'air à 80°C [19].....	26
Figure.II.14. Arborescence électrique observée dans le volume d'une résine époxy en configuration pointe/plan à laquelle a été superposée la théorie de la percolation de A.K. [11]	28
Figure II.15. Arborescence électrique dans un PRC [27, 28]	29
Figure II.16. Approche physico-chimique pour la compréhension des mécanismes de dégradation des polymères.....	35
Figure II.17. Mécanisme d'oxydation radicalaire en chaîne d'un polymère (PH).....	36
Figure II.18. Biscotrizole :un absorbant UV Benzotriazole-phénol utilisé dans la protection des polymères	39
Figure II.19. Echantillon vierge	41
Figure II.20. Etuve thermo ventilée	42
Figure II.21. Dessiccateur.....	43

Figure II.22. Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [43]	44
Figure II.23. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	44
Figure II.24. Spectre FTIR des échantillons de résine époxy vieilli pour différents périodes	45
Figure II.25. LCR mètre	46
Figure II.26. Variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence	47
Figure II.27. Variation du facteur de pertes en fonction de la fréquence	48
Figure II.28. La variation du facteur de dissipation du résine époxy vieilli sous C=125° en fonction de la fréquence pour différents périodes.....	49

Liste des tableaux

Tableau I.1. Températures maximales d'utilisation, températures de transition vitreuses de quelques polymères	16
Tableau II.2. Propriétés électriques des polymères	18
Tableau II.3. Exemples d'utilisation des isolants organiques solides	18

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux isolants constituent l'un des facteurs clés du développement du matériel électrotechnique. Ils occupent une place de plus en plus importante dans le domaine des applications industrielles aussi les résines époxy ont été largement utilisées dans la construction, les machines, l'aérospatiale et dans d'autres domaines connexes en raison de leurs différentes caractéristiques avantageuses à savoir leur faible coût, excellentes performances de liaison leurs propriétés mécaniques exceptionnelles, leur facilité de traitement, leur stabilité dimensionnelle, ainsi que leur excellente résistance thermique et chimique [1]. En effet, en raison de sa diversification du point de vue chimique et traitement, l'utilité des résines époxy est omniprésente dans des industries qui nécessitent des matériaux de haute performance [2]. Néanmoins plusieurs contraintes peuvent influencer ces propriétés, à savoir, la contrainte mécanique, chimique ou encore thermique.

Le développement d'applications de très hautes technologies dans le domaine de l'électrotechnique conduit à des spécifications toujours plus exigeantes pour les matériaux polymères, plus particulièrement les résines époxy. Pour ces applications, les propriétés thermiques jouent un rôle qui peut s'avérer extrêmement important.

L'objectif de ce mémoire est de réaliser une étude expérimentale portant sur l'étude des propriétés thermiques de la résine époxy. Pour cela, nous exposons nos échantillons de résine, que nous avons réalisé en mélangeant de la résine époxy avec un durcisseur, à une température de 125°C pour différentes durées de temps. Les échantillons seront ensuite étudiés et analysés. Pour se faire, nous effectuerons des analyses FTIR (Fourier Transformé Infra Reed spectroscopie), puis nous étudierons les propriétés diélectriques, à savoir le facteur de dissipation, la permittivité relative et l'indice de pertes diélectriques de la résine vieillie thermiquement, en utilisant un LCR-mètre (appareil de mesure de résistance ,l'inductance ,la capacité), et les résultats seront interprétés.



Chapitre I : Généralités sur les matériaux polymères



Epoxy Resin Supporting Insulator

I.1. Historique

La première bakélite polymère entièrement synthétique a été synthétisée pour la première fois par L. Baekeland en 1909. Ce n'est qu'en 1922 que H. Staudinger découvre que les polymères sont des macromolécules composées d'unités monomères liées entre elles par des liaisons covalentes. Il existe des polymères naturels tels que l'ambre, l'ADN et les protéines. La Seconde Guerre mondiale a accéléré le développement industriel de la science des polymères. Elle a connu une très forte évolution depuis les années 1960. Il existe actuellement des centaines de polymères différents et leurs domaines d'application sont également dilatés, Il va de la microélectronique à l'électrotechnique, en passant par l'aviation et l'aérospatiale. Depuis plusieurs années, les polymères et leurs applications ont connus un élargissement dans le domaine industriel à cause de leurs excellentes propriétés électriques, thermiques et mécaniques.

I.2. définition d'un polymère

Le mot polymère vient du grec « polus » plusieurs, et « meros » parties. Il désigne communément une famille, toujours plus nombreuse, de produits constitués de macromolécules caractérisées par la répétition du même groupe d'atomes appelé motif constitutif (ou monomère, du grec monos : un seul ou une seule, et meros : partie).

On appelle polymère une grande molécule constituée 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. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

Un **homopolymère** est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques.

Un **copolymère** est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes. La figure I.1 un exemple de synthèse de polymère.

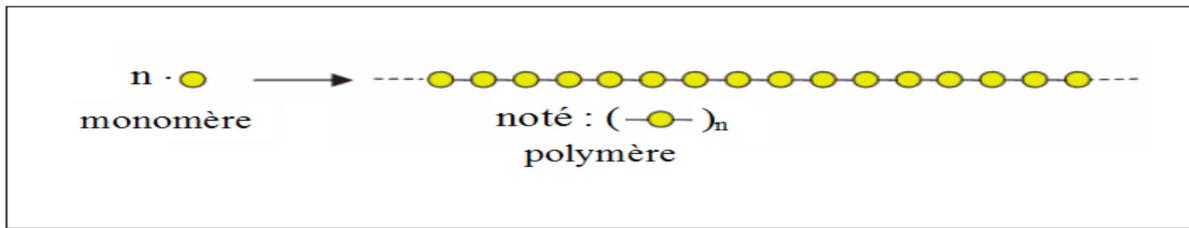


Figure I.1. Modèle schématique de la synthèse d'un polymère [3]

I.3 Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon divers critères qui ne s'excluent pas les uns des autres.

On peut classer les polymères en trois groupes :

I.3.1. Selon l'origine

- **Les polymères naturels** : nous sommes entourés de polymères naturels, tels que la cellulose le caoutchouc et les résines;
- **Les polymères artificiels** : dérivés des polymères naturels : nitrate et acétate de cellulose, ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre) [5].
- **Les polymères synthétiques** : produits dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation [4].

I.3.2. Selon les types de polymères

Il existe deux types de polymères :

- Les homopolymères.
- Les copolymères.

a. Homopolymères

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité (monomères). Si seulement un type de monomère est utilisé, le polymère résultant est appelé un homopolymère [5].

b. Copolymères

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se présenter en plusieurs structures différentes qui sont les suivantes [5] :

b.1. Copolymères statistiques

Ils sont caractérisés par l'alternance aléatoire des monomères A et B (figure I.2)

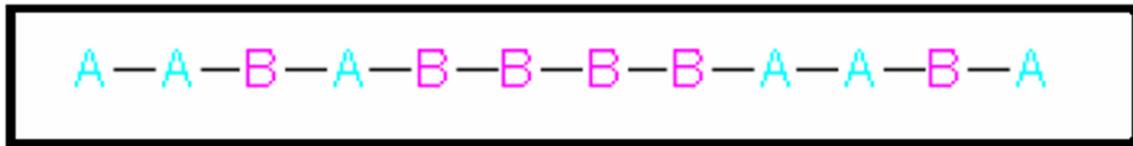


Figure. I.2. Structure moléculaire d'un copolymère statistique.

b.2. Copolymère alterné

C'est un cas limite du copolymère statistique est le copolymère alterné qui est également un matériau homogène à une phase (figure I.3) :

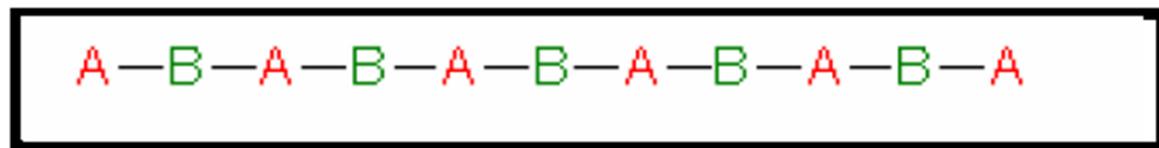


Figure. I.3. Structure moléculaire d'un copolymère alterné.

b.3. Copolymères séquencés

Ce sont des molécules linéaires ou radiales, constituées d'une alternance de longues séquences homogènes (figure I.4).



Figure. I.4. Structure moléculaire d'un copolymère séquencé.

b.4. Copolymères greffés

Les copolymères greffés sont des copolymères dans lesquels les branches ont une structure chimique différente de celle de la chaîne principale (figure I.5) :

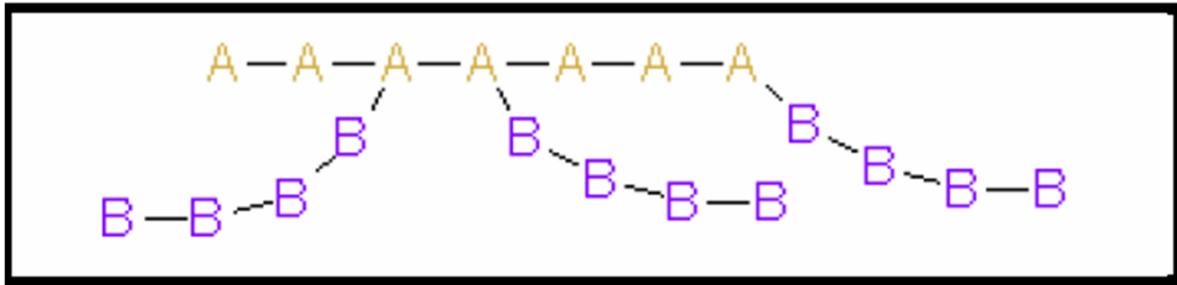


Figure. I.5. Structure moléculaire d'un copolymère greffé.

Parmi ces différents types de polymères, on peut trouver des polymères polaires et d'autres non polaires.

- Les polymères polaires

Les polymères polaires sont généralement des matériaux isolants qui possèdent dans leur molécules, en plus du carbone et de l'hydrogène, des atomes généralement électronégatifs tels que : le fluor, le chlore, l'oxygène et l'azote, qui fournissent des dipôles. Parmi ces polymères on peut citer :

- le poly(chlorure de vinyle) PVC ;
- le poly(fluorure de vinylidène) PVDF ;
- le poly(méthacrylate de méthyle) PMMA ;
- les polycondensats tels que : les polyamides, les polystères.

- Les polymères apolaires

Contrairement aux polymères polaires, ces polymères présentent un indice de pertes diélectriques faibles, dans un large domaine de température et de fréquence. Leur formule chimique ne contient que du carbone et de l'hydrogène et s'ils contiennent des atomes électronégatifs tels que le fluor, ces atomes sont placés symétriquement le long de la chaîne carbonée.

Parmi ces polymères on peut citer :

- le polyéthylène PE ;
- le polypropylène PP ;
- le poly (tétrafluoréthylène) PTFE.

I.3.3. Selon l'importance économique

Pour les polymères comme pour tout produit industriel, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix. Ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux.

- les polymères de grande diffusion, dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Exemples : Polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polystyrène (PS), polychlorure de vinyle (PVC).
- les polymères à hautes performances, dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.
- les polymères techniques, dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes. Exemples : polyamides (PA), polyéthylène téréphtalate (PET).

I.3.4. Selon les propriétés

Une des propriétés mises en cause est l'influence d'une élévation de température. Une autre est le comportement élastique. Il en résulte qu'on distingue trois grandes familles : **les thermoplastiques, les thermodurcissables** et les élastomères [4].

I.3.4.1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des polymères qui se déforment et sont façonnables sous l'action de la chaleur. Cette propriété permet leur recyclage [6,7].

On trouve aujourd'hui de nombreux types de thermoplastiques offrant une vaste gamme de propriétés intéressantes. On peut les rendre aussi souples que le caoutchouc, aussi rigides que le métal et le béton, ou aussi transparents que le verre, pour un usage dans de nombreux produits de tuyauterie et autres composants. Certains d'entre eux peuvent supporter des températures atteignant 315 °C. D'autres conservent leurs propriétés jusqu'à -73 °C. Ils ne s'oxydent pas, ont une haute résistance à la corrosion et sont d'excellents isolants thermiques et électriques.

De par leur légèreté, leur haute résistance mécanique et leur résistance aux effets de l'environnement, les thermoplastiques constituent un matériau idéal pour les installations de tuyauteries industrielles, commerciales et d'habitations.

La figure suivante représente la réaction des polymères thermoplastiques sous l'action de la chaleur :

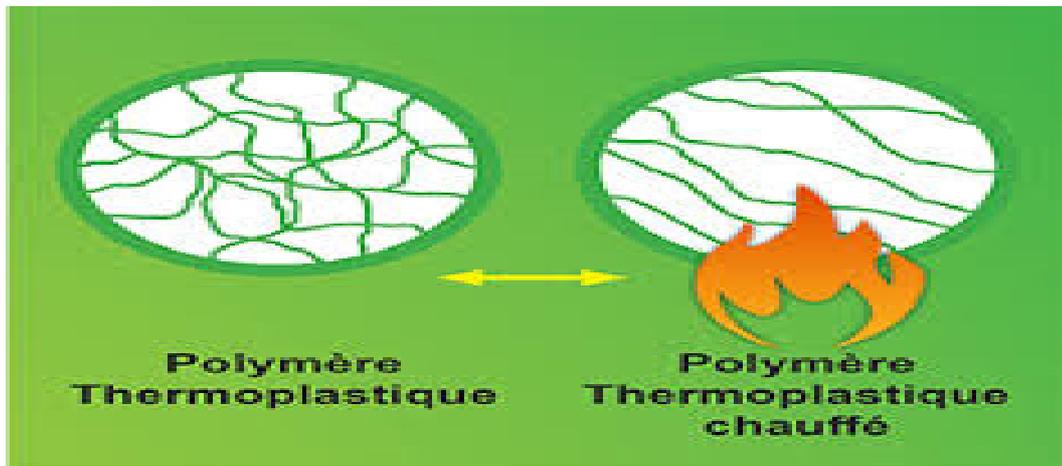


Figure. I.6. Les polymères thermoplastiques sous l'action de la chaleur [7]

I. 3.4.2. Les thermodurcissables

Les thermodurcissables se solidifient à température élevée et gardent leur forme lorsque celle-ci décroît. Les plus utilisés sont le polyuréthane et les résines phénoliques. Exposé à la chaleur, ces plastiques, ne fondent pas ; ils se décomposent en dégageant des produits volatiles accompagnés de résidus carbonisés [8]. Comme montre la figure suivante :

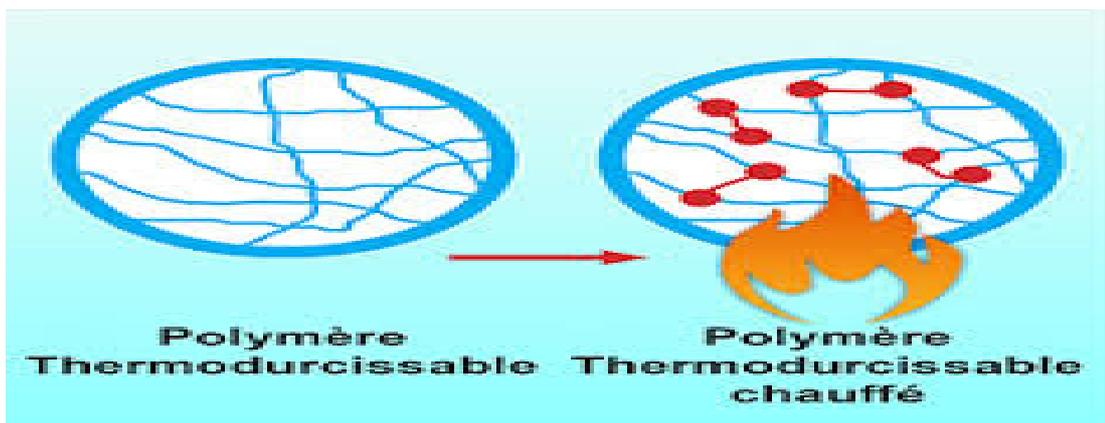


Figure. I.7. Les polymères thermodurcissables sous l'action de la chaleur [8]

I.4. Les Propriétés des polymères

Les propriétés des matériaux polymères sont plus sensibles aux influences extérieures que celles des métaux, telles que la température, la dureté, l'intensité des contraintes appliquées, le rayonnement ultraviolet et les réactifs chimiques.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer d'un ordre de grandeur seulement. En plus des paramètres ou matériaux spécifiques (masse molaire, taux de ramification, mobilité de la chaîne, taux de réticulation, ...etc.) et des conditions externes (humidité, réactifs chimiques, température, taux de contrainte, type et intensité de la contrainte appliquée) [9].

Propriétés générales

Étant donné que les matériaux organiques n'ont que des liaisons covalentes et des liaisons faibles entre les atomes non métalliques, il n'y aura pas d'électrons disponibles dans la bande de conduction. Et ces matériaux sont généralement des isolants électriques et des isolants thermiques par nature.

Le tableau suivant résume les limites de température pour une utilisation à long terme pour éviter un fluage excessif et la température de pyrolyse de certains polymères. La température de demi-vie est définie comme la température correspondant à une perte de poids de 50 % après 30 minutes. Pyrolyse [10].

Tableau I.1. Températures maximales d'utilisation, températures de transition vitreuses de quelques polymères [10].

Type de polymères	PP	PE	PS	PMMA	PVC	PAN	PTFE	polyimides
Température maximale d'utilisation pendant 20000 h (°C)	100	60	70	85	70	80	25	210
Température de transition vitreuse (°C)	-30	-100	90	120	90	100	25	200
Température de fusion (°C)	175	130	-	225	160	140	330	-

Polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polystyrène (PS), polychlorure de vinyle (PVC), Polyéthylène naphthalène (PEN)

I.4.1 Propriétés physiques des polymères

Il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme le grand nombre d'alliages métalliques. L'une des caractéristiques physiques générales des polymères est la masse volumique.

La densité du plastique est faible et la légèreté de ce polymère est sans doute l'une des qualités qui contribue le plus à sa diffusion.

La faible densité des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de la chaîne (principalement l'hydrogène et le carbone).

I.4.2. Performances thermiques

Température :

La température de transition vitreuse "T_g" et la température de fusion "T_f" sont deux températures de base nécessaires à l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, car il n'y a pas de cohésion significative en dehors de l'enchevêtrement.

La température caractéristique d'un seul matériau peut être classée comme suit :

Température de transition vitreuse < température de cristallisation < température de fusion < température de décomposition thermique.

Selon la température à laquelle ils sont soumis, les matériaux polymères peuvent présenter des propriétés mécaniques différentes. Cela se produit même dans une plage de température très étroite, pour les thermoplastiques semi-cristallins.

I.4.3. Propriétés électriques des polymères

Le tableau suivant montre les propriétés électriques des polymères :

Tableau. I.2 Propriétés électriques des polymères [10].

Matériau	Résistivité à 20 °C
Elastomère butadiène-acrylonitrile	$3.5 \cdot 10^{11}$
Elastomère styrène-butadiène (SBR)	$6 \cdot 10^{11}$
Elastomère silicone	10^{13}
Époxyde	10^{10} à 10^{13}
Mélatamine	10^{10}
Nylon (polyamide 6-6)	10^{12} à 10^{13}
Polycarbonate (PC)	$2 \cdot 10^{14}$
Polychlorure de vinyle (PVC)	10^9 à 10^{14}
Polyéthylène (PE)	10^{14} à 10^{18}
Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	$>10^{12}$
Polypropylène (PP)	10^{13} à 10^{15}
Polystyrène (PS)	$>10^{14}$
Polytétrafluoréthylène (PTFE)	10^{17}

- **Exemples d'utilisation d'isolants électriques organiques**

L'utilisation de ces matériaux dans l'isolation électrique présente plusieurs avantages tels que les excellentes propriétés électriques (résistivité, rigidité, permittivité), une bonne tenue mécanique et tribologique et une stabilité dimensionnelle. Ajoutons à cette liste, la mise en œuvre facile, le faible poids et pour certains la possibilité de recyclage.

Le tableau I.3 présente quelques exemples d'utilisation d'isolants organiques solides dans les systèmes de génie électrique.

Tableau I.3. Exemples d'utilisation des isolants organiques solides:

Exemples de polymères	Applications
Polyéthylène (PE)	Câbles HT, HF
Polyéthylène (PE)	Câbles THT
Polychlorure de vinyle (PVC)	Câbles BT
Polypropylène (PP)	Condensateurs de puissance
Polyéthylène téréphtalate (PET)	Condensateurs de puissance
Polyéthylène naphtalène (PEN)	Câbles BT des alimentations des avions

I.5. Les résines

La résine est un composé polymère aux propriétés filmogènes et à forte capacité d'étalement.

I.5.1. Différents types de résines

On distingue différents types de résines selon leur composition :

- Résine phénolique
- Résine polyamide
- Résine aminoplaste
- Résine dérivée du polyéthylène
- Résine hydrocarbure
- Résine polyester
- Résine polyuréthane
- Résine dérivée du caoutchouc
- Résine abiéto- maléique
- Résine époxyde
- Résine alkyde

I.5.2. Composition résine époxy

Il s'agit de macromolécules linéaires résultant de la polycondensation d'un groupement époxyde (le plus souvent l'épichlorhydrine (qui en représente la forme la plus simple) avec un diol (comme le bisphénol)

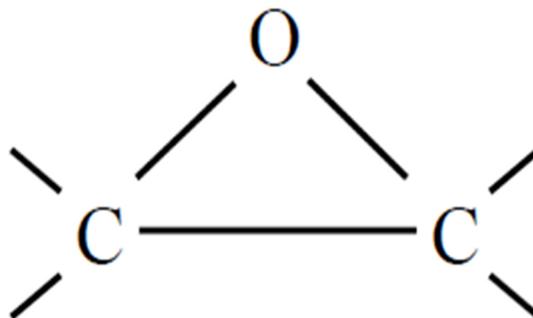


Figure. I.8. groupement époxy

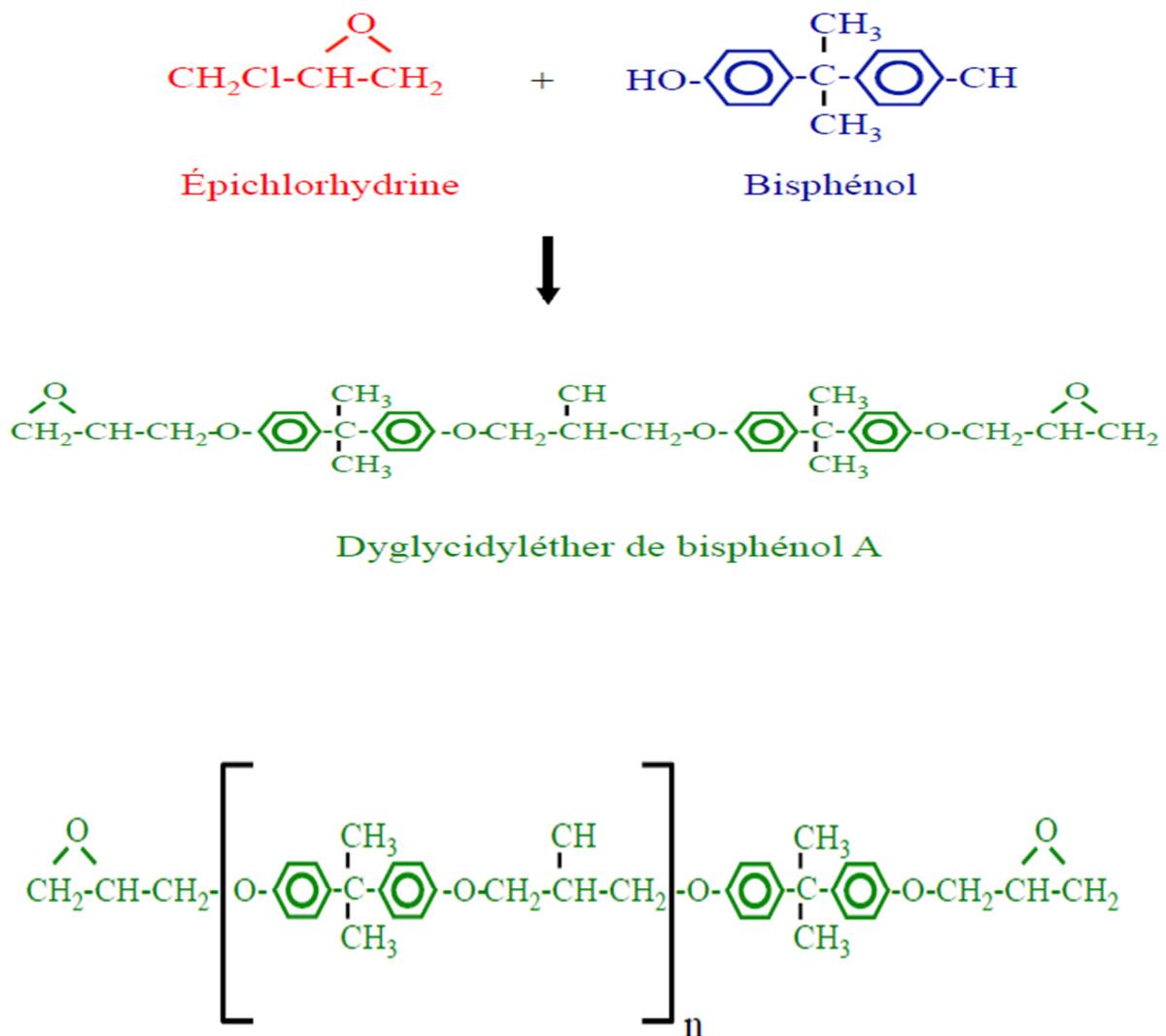


Figure. I.9 structure chimique de la résine époxy

I.5.3. Les résines époxydiques

Parmi les plastiques ordinaires, la résine époxy qui occupe une place particulière en raison de sa polyvalence dans les applications industrielles (Figure I.10). Leur production mondiale est estimée à 1,6 million de tonnes par an, dont 85 % des résines époxy sont produites aux États-Unis, en Europe et au Japon.

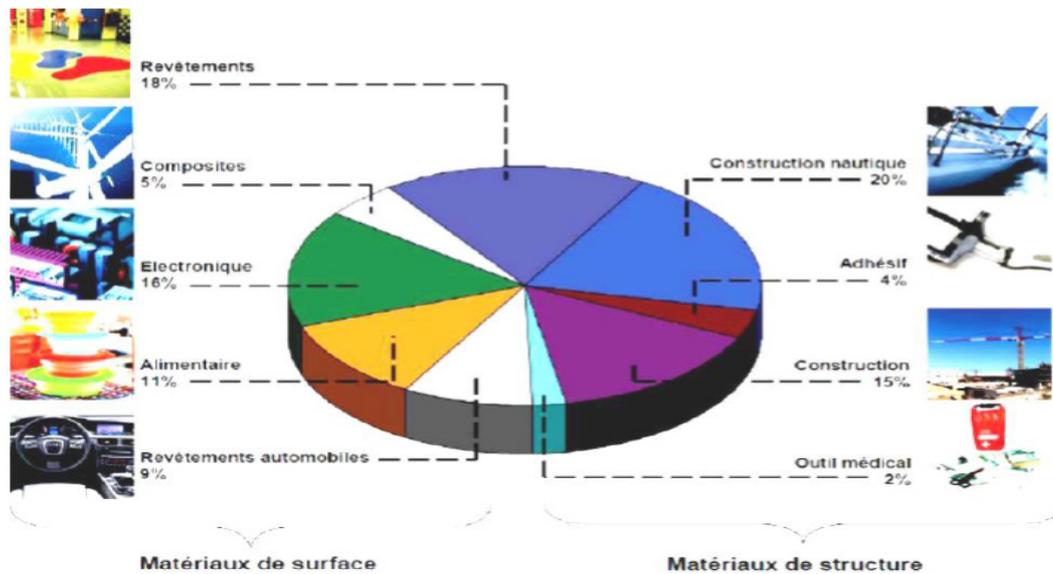


Figure I.10. Diagramme des applications des résines époxy dans l'industrie .

Les résines époxy sont utilisées comme matériaux de surface ou de structure. Beaucoup des applications nécessitent des propriétés particulières de ces résines, telles que leur résistance à la corrosion ou leurs caractéristiques d'adhérence. La résine époxy est un polymère thermodurcissable ayant la particularité de durcir irréversiblement sous l'effet de la température ou par adjonction d'un réactif (durcisseur).

I.5.4. Caractéristiques de la résine époxy

La structure physique et chimique très particulière des résines époxy et leur réactivité différente leur permettent d'être associées à un grand nombre de composés, notamment des durcisseurs, pour réaliser une série de produits qui ont des applications importantes dans divers domaines [11].

Les principales propriétés qui les font apprécier sont

- Forte adhérence sur tous matériaux usuels
- Grande souplesse (emboutissage)
- Bonne résistance chimique (surtout alcalis)
- Bonne résistance aux chocs et abrasion
- Séchage air-four
- Moins résistance aux rayons ultra-violet (UV)
- Une inaltérabilité en présence d'hydrocarbures et de divers solvants
- Bonne propriétés diélectriques
- Excellente tenue aux cycles thermiques
- Haute stabilité dimensionnelle et faible retrait au durcissement

De la molécule au matériau polymères

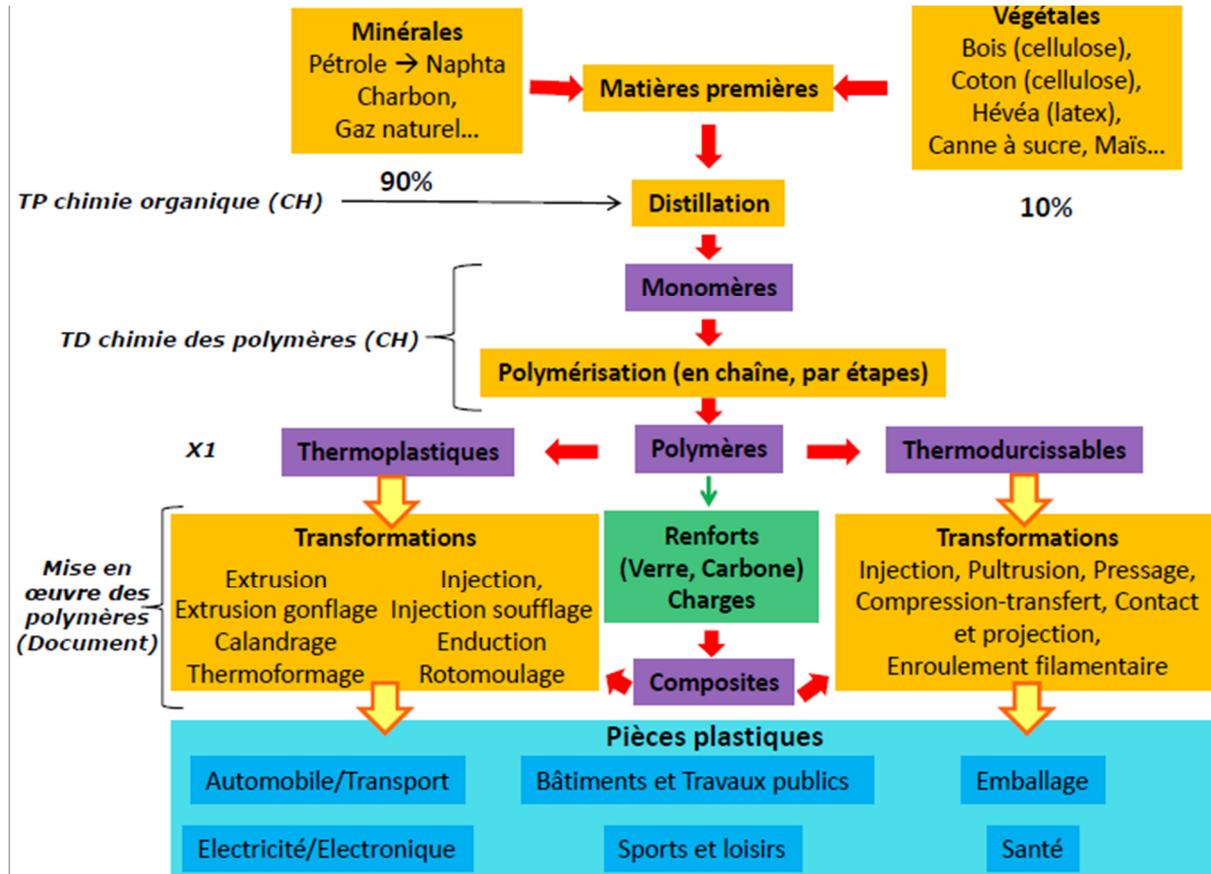


Figure I.11. schéma synoptique de la molécule au matériau polymères

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné quelques généralités sur les polymères qui sont des isolants solides présentant de bonnes propriétés physico-chimiques qui les rendent plus utilisés dans les domaines de l'industrie. En pratique aucun isolant n'est parfait, c'est pourquoi il est nécessaire de définir certaines contraintes influençant leurs durée de vie tel que les contraintes thermique et électrique ainsi que les rayons UV (ultra violet), qui feront l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE.II
Vieillissement des polymères

II .1. INTRODUCTION

On appellera vieillissement tout phénomène qui provoque l'évolution lente et irréversible des propriétés des matériaux (sauf pour la pure mécanique, comme le fluage ou la fatigue).

Le terme vieillissement ne désigne pas un mécanisme précis. Parmi les limitations les plus sévères à l'usage, on peut citer le stress thermique la durée de vie sera raccourcie en raison du vieillissement du matériau. Le vieillissement thermique désigne tout phénomène Reflète une évolution, qui peut aussi conduire à des changements dans sa structure et sa structure Propriétés diélectriques et mécaniques

II.2. Différents types de vieillissement

on distingue trois types de vieillissement :

II.2.1. Vieillissement électrique

Si le matériau est soumis à une décharge partielle, l'effet est la formation de radicaux libres, et ces composés réagissent rapidement avec l'oxygène. Il s'ensuit la dégradation générale ou locale des isolants (arborescences électriques) sous l'influence de la température en présence d'humidité et d'impuretés ioniques. Les réactions électrochimiques peuvent également provoquer une dégradation des propriétés des matériaux

II.2.1.1. Les phénomènes électriques

Il existe plusieurs phénomènes électriques :

A/ Les charges d'espace

Le niveau d'énergie intermédiaire peut être l'endroit où les porteurs sont piégés. Pour rappel, ces différents sites de capture peuvent provenir d'impuretés, de cavités, d'interstices, de dislocations, de défauts de fabrication, etc. Dans le polyéthylène, notamment dans la région amorphe, nous avons observé l'apparition de ces sites de piégeage de charges, conduisant à l'accumulation de ces charges d'espace.

Il existe de nombreuses publications sur l'influence et la mesure de la charge d'espace dans l'isolation des câbles électriques : [16,17]. Ces charges d'espace sont clairement indésirables et contribuent grandement à améliorer la conductivité des matériaux diélectriques. Comme le

montrent les travaux de M. Abou-Dakka (Figure II.12) [18], la quantité de charge d'espace augmente avec le temps de vieillissement.

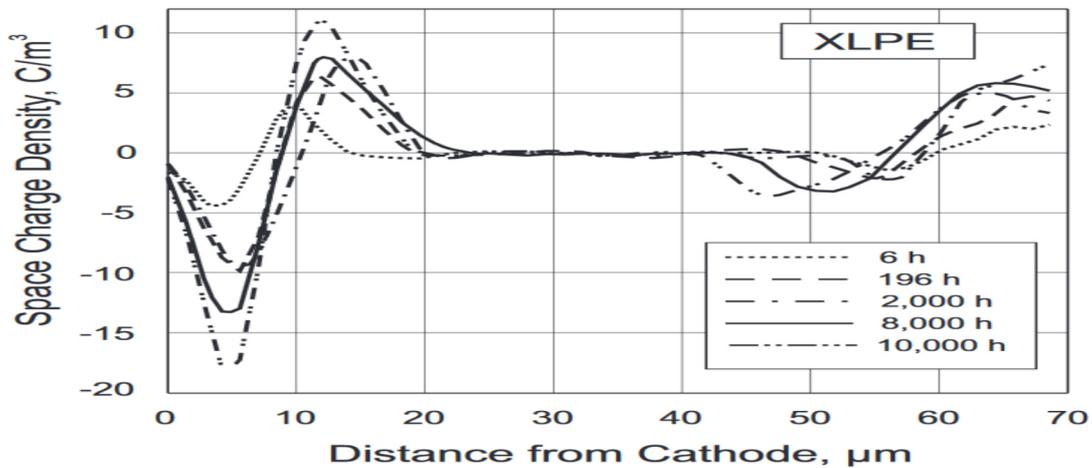


Figure II.12. Charges d'espace dans un PRC (appelé également XLPE) pour différents temps de vieillissement [18].

Ces charges d'espace et leurs comportements pourraient constituer des marqueurs potentiels de vieillissement électrique sous contrainte continue et alternative, surtout sous contrainte électrique élevée (>10 kV/mm)

B/ Les décharges partielles

Selon la CEI (Centre d'électrotechnique industriel) [19], une décharge partielle est définie comme la décharge d'un isolant qui n'est que partiellement court-circuité entre deux électrodes et une différence de potentiel est appliquée entre elles. Une décharge partielle peut se produire à proximité des conducteurs ou à l'intérieur de l'isolation. Par conséquent, ces décharges partielles peuvent avoir différents types :

- Décharge interne dans les cavités, bulles liquides, fissures, etc. Existe dans le volume de l'isolant. Ces cavités d'air existent à l'intérieur de l'isolant ou à l'interface isolant/semi-conducteur. Lorsque le champ électrique traversant la cavité est supérieur à la valeur seuil correspondant à la rigidité diélectrique du gaz contenu dans la bulle liquide, une décharge partielle se produit. Par conséquent, les électrons libres

contenus dans le gaz gagnent suffisamment d'énergie pour entrer en collision avec les molécules voisines et les ioniser. Cela libère d'autres électrons secondaires, qui à leur tour entrent en collision avec d'autres molécules, créant une avalanche électronique. Un chemin conducteur est formé à travers la cavité en quelques nanosecondes, ce qui constitue une décharge partielle sans court-circuiter l'isolant. Ces décharges peuvent provoquer une dégradation de l'isolation et conduire à la formation d'arborescences électriques

Une partie de la poche d'air est le gaz entraîné dans le matériau pendant le processus de fabrication. De plus, des cavités se forment lors du vieillissement physique et chimique du matériau isolant. Ces défauts peuvent être observés par microscopie électronique, telle que la microscopie électronique à balayage (MEB) [20] ou la microscopie électronique à transmission (MET) [21]. Un exemple est donné par la figure (Figure II. 13) :

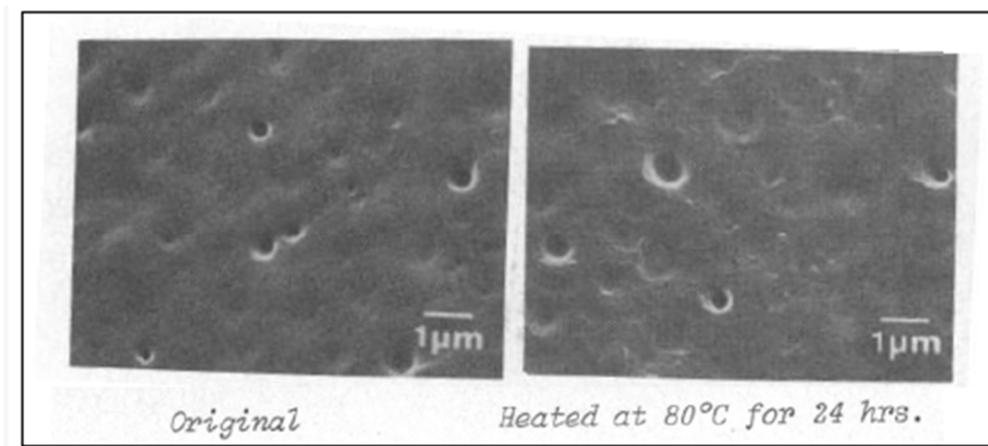


Figure II.13. Observation au MEB des vacuoles dans un PE avant et après 24h de vieillissement dans l'air à 80°C [20].

La dimension de ces cavités peut varier entre 1 et 20 micromètres selon les étapes de fabrication : extrusion, réticulation, chauffage, refroidissement, etc.

- Décharges de surface lorsqu'un champ tangentiel important existe à la surface de l'isolant.
- Décharges corona lorsque la valeur du champ électrique atteint celle du champ disruptif de l'air entourant l'isolant. Ces décharges produisent notamment de l'ozone et des nitrures d'oxygène pouvant jouer un rôle dans la dégradation de l'isolant.

- Décharges partielles dans les arborescences électriques [22].

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour mesurer et quantifier ces décharges partielles : acoustique [23], radiologique dans l'ultra haute fréquence (UHF) [24, 25], électromagnétique [26], optoélectronique [27] et électrique.

C/Arborescences électrochimique

Dans certaines circonstances il peut apparaître des arborescences électrochimiques. Les différentes étapes du processus sont [28] (figure II.14)

Stade 1 : Le matériau est en équilibre sous champ faible ou nul. En moyenne, le champ électrique n'a aucune action sur la structure : s'il y a création de défauts, ils le sont sous forme métastable. La structure peut donc revenir à son état initial.

Stade 2 : Le champ est suffisant pour créer de nouveaux défauts à partir de défauts initiaux de façon irréversible. Ce processus entraîne une augmentation de la densité de charges au sein du matériau

Stade 3 : Sous l'action combinée du champ électrique et du temps, la densité de défauts est telle que la probabilité pour qu'ils se groupent en amas n'est pas nulle.

Stade 4 : Les porteurs dont le libre parcours moyen est de plus en plus grand, au sein de ces amas, sont susceptibles d'acquérir des énergies importantes donc de produire des défauts de dimensions plus importantes qui peuvent apparaître sous forme d'arborescences par exemple.

Stade 5 : La rupture se fait selon un mécanisme de percolation entre les amas des défauts

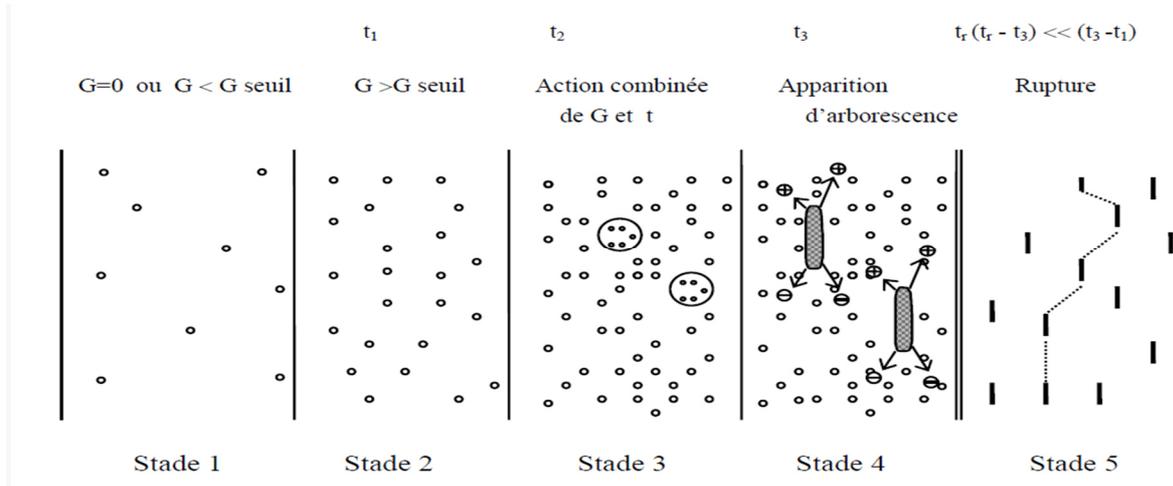


Figure.II.14. Arborescence électrique observée dans le volume d'une résine époxy en configuration pointe/plan à laquelle a été superposée la théorie de la percolation de A.K. [12].

D/Arborescences électriques

Les arborescences électriques apparaissent dans les zones soumises à un stress électrique particulièrement élevé, comme dans les vacuoles ou les impuretés. Les ions et molécules énergétiques produits par les décharges partielles attaquent les parois de la cavité d'air, entraînant la formation de canaux s'étendant dans le polymère [15]. La répétition de ces phénomènes produit ce qu'on appelle Les arborescences électriques [22] et peut conduire à un claquage diélectrique.

Ces phénomènes arborescents sont visibles au microscope, mais parfois ils peuvent aussi être vus à l'œil nu. Quand on observe ces arborescences, on remarque qu'ils sont reliés par des canaux de dizaines de microns de diamètre et des dizaines de branches de quelques millimètres de long (Figure II.15) [28, 29] :

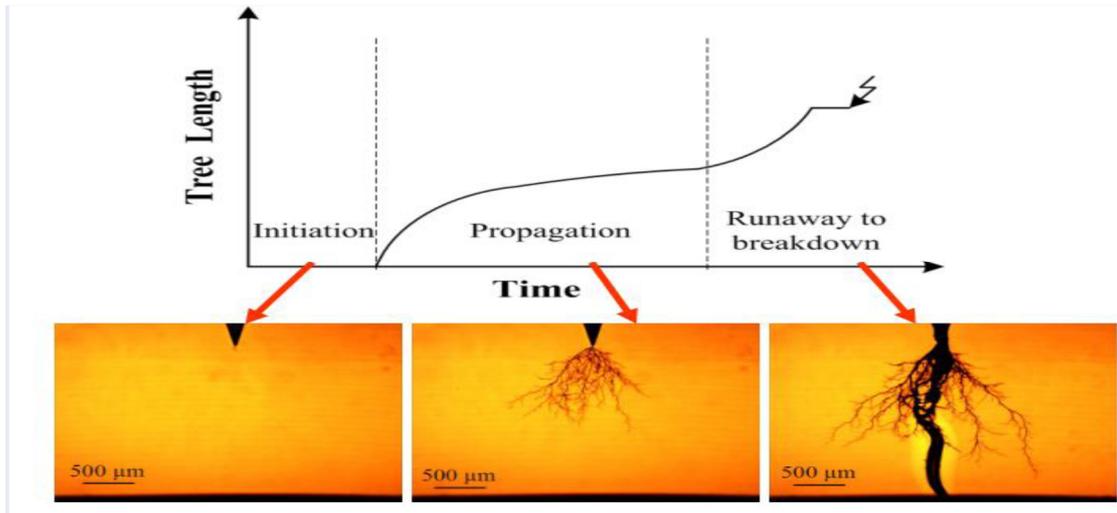


Figure II.15. Arborescence électrique dans un PRC [28, 29].

II.2.1 .2 Modèles de durée de vie électrique

Comme pour le vieillissement thermique, il existe plusieurs modèles de durée de vie électrique.

Sous contrainte électrique, les lois de durées de vie sont principalement établies selon deux Modèles :

a) la loi de puissance inverse

la durée de vie du matériau s'exprime par l'équation (1) :

$$L_E = C \times \left(\frac{E}{E_0}\right)^{-n} \quad (1)$$

Où :

L_E est la durée de vie sous le champ électrique E .

E_0 est une valeur seuil du champ électrique au-dessus de laquelle le vieillissement est effectif

C , n , K et h sont des constantes

b) la loi exponentielle

par analogie au vieillissement thermique, cette loi s'écrit :

$$L_E = K \times \exp[-h(E - E_0)] \quad (2)$$

Cependant, lorsque aucune contrainte électrique n'est appliquée au matériau à température ambiante, sa durée de vie doit être L_0 telle que définie par le vieillissement thermique.

Ainsi dans le cas du modèle en puissance inverse, on a le système

$$\ln\left(\frac{L_T}{L_0}\right) = -B \times \Delta T \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{L_E}{L_0}\right) = -h \times \ln\left(\frac{E}{E_0}\right) \quad (4)$$

Pour le modèle exponentiel, le système devient :

$$\ln\left(\frac{L_T}{L_0}\right) = -B \times \Delta T \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{L_E}{L_0}\right) = -h \times \ln(E_0 - E) \quad (6)$$

Car pour $E = E_0$, $L_E = L_0 = K.ml$

II.2.2. Vieillessement thermique des polymères

Le vieillissement thermique peut impliquer des phénomènes purement physiques (Dégazage, migration des plastifiants, changement morphologique) ou chimiques, où Oxydé par l'oxygène atmosphérique, qui joue un rôle majeur. Ces phénomènes Peut affecter la structure chimique du polymère, ou dans certains cas seulement Additifs (problèmes d'incompatibilité des adjuvants) [30, 31].

II.2.2.1 Vieillessement physique

Le vieillissement corporel au sens large englobe tous les phénomènes La structure chimique du polymère et des autres composants du polymère n'a pas changé [32]. Pour les matériaux mono composants (tels que PE, PRC, etc.), certains Les processus physiques affectent leurs caractéristiques. Cela peut inclure le ramollissement Matériaux supérieurs à sa température de transition vitreuse ou supérieure à son point de fusion

La partie cristalline [34]. Le processus physique peut provenir de :

- Modifications de la configuration spatiale des macromolécules (cristallines Secondaire, détente, etc.) ;
- Phénomène de surface (fissuration en milieu tensioactif) ;

- Phénomènes de transport (pénétration de solvant, migration additive).

II.2.2.1 .1 Vieillissement physique sans transfert de masse

A/ Vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie

Les changements de volume et d'enthalpie sont en fait deux aspects différents (mais la configuration du réseau macromoléculaire évolue vers la similitude du même phénomène) État vitreux [35]. Il s'agit en fait d'un phénomène lié à l'instabilité inhérente aux matériaux amorphes En dessous de sa température de transition vitreuse. Dans les polymères semi-cristallins (PE,PP,... etc.), quelques fragments tridimensionnels réguliers (afin qu'ils puissent être cristallisés), ils sont piégés dans la phase amorphe, et vont progressivement se diffuser et se fondre dans la zone de cristallisation. Le vieillissement entraîne une diminution de la vitesse de cristallisation [32]

B / Vieillissement par chocs thermiques

Les chocs thermiques peuvent entraîner des ruptures mécaniques induites par dilatation différentielle. Deux mécanismes sont susceptibles d'intervenir :

- **Gradient de température dans l'épaisseur**

Sauf cas particulier, les matériaux organiques sont des isolants thermiques lorsque La température du milieu change rapidement, et un gradient de température s'établit dans l'épaisseur Par conséquent, la surface d'expansion différente du matériau est la zone interne. Dans un choc thermique à grande échelle, un seul écart de température provoquera séparé. Dans le cas de cycles de faible amplitude, des dommages peuvent survenir dans l'état de l'isolant Pendant longtemps, le matériau est sollicité en fatigue [33, 35].

- **Matériau hétérogènes**

Dans les matériaux composites, soumis à des variations de température, les dilatations différentielles entraînent des contraintes internes susceptibles d'endommager le matériau. Il s'agit d'un phénomène de fatigue mécanique. La dilatation superficielle est alors due à la différence de coefficient de dilatation des phases en présence [32, 33].

II.2.2.1 .2 Vieillessement physique avec transfert de masse

On distingue deux grandes catégories de phénomènes selon qu'il y a un transfert de petites molécules du matériau vers l'environnement (pertes d'adjuvants) ou de l'environnement vers le matériau (absorption de solvants).

➤ Vieillessement par absorption de solvants

Si une espèce de faible masse moléculaire (vapeur, liquide) se rencontre dans l'environnement et présente une solubilité non nulle, on constate qu'elle va pénétrer dans le polymère. Le solvant le plus courant est évidemment l'eau, qui peut poser des problèmes parce que les matériaux ne sont pas totalement hydrophobes [36]. Le solvant pénètre dans le polymère selon une loi de diffusion qui peut varier selon le cas étudié.

II.2.2.2 Vieillessement thermique en présence d'oxygène

L'oxydation se produit à des températures modérées (généralement inférieures à 300°C) ; la présence de l'oxygène dans le matériau a pour effet :

- Entraîner une prédominance des coupures de chaînes des polymères par rapport aux réticulations.
- Abaisser le seuil de température au-delà duquel un vieillissement Thermochimique anaérobique démarre.
- Provoquer une plus forte exothermicité.

L'utilisation d'anti oxygénés ou de noir de carbone peut inhiber (empêcher ou ralentir) le Phénomène d'oxydation.

On distingue par oxydation un ensemble de réactions chimiques complexes et lentes au cours desquelles les hydrocarbures réagissent avec l'oxygène dissous. Il se forme tout d'abord des produits des réactions solubles, puis par polymérisation, des produits qui sont plus ou moins soluble, les dépôts étant appelés boues d'oxydation.

II.2.2.3 Modèle de durée de vie thermique

Au-delà d'une température critique permettant de déclencher un phénomène de dégradation thermique, la fraction des concentrations dans un diélectrique est défini par $A=C_2/(C_1+ C_2)$. (C_1 et C_2 étant les concentrations des espèces présentes dans les états 1 et 2 respectivement) subit un passage vers une valeur à l'équilibre A_{eq} . Cette valeur dépend essentiellement de la température absolue T et de la différence de l'énergie libre par entité entre les états 1 et 2 :

$$A_{eq} = \frac{1}{\exp(\Delta/KT)} \quad (7)$$

Avec $\Delta=G_2-G_1$ et k la constante de Boltzmann. En absence de contraintes extérieures appliquées ,la conversion à une nouvelle valeur d'équilibre est supposée être faible dans les matériaux isolants. L'application de contraintes extérieures entraîne un changement des énergies locales provoquant ainsi la diminution de Δ . Cette diminution favorise ainsi la conversion vers l'état d'équilibre. La valeur de A à un temps t de vieillissement, $A(t)$ est donnée par l'expression :

$$-(K_1 + K_2)t = \ln\left[\frac{1-A(t)/A_{eq}}{1-A(0)/A_{eq}}\right] \quad (8)$$

Avec $A(0)$ la valeur initiale de A qui sera supposée nulle dans la suite, K_1 et K_2 sont les constantes de vitesse de la réaction réversible de dégradation dans les sens 1 et 2 respectivement.

La rupture a lieu quand une quantité critique d'unités passe de l'état initial à l'état final. La fraction des concentrations atteint alors une valeur limite A^* . Ainsi l'équation (8) s'écrit de la façon suivante en remplaçant A par A^* et t par L (temps de vie de l'isolant):

$$L = (k_1 + k_2)^{-1} \ln\left[\frac{1}{1-A^*/A_{eq}}\right] \quad (9)$$

En introduisant les expressions de K_1 et de K_2 dans l'équation (9), on aura :

$$L(T) = \frac{h}{kT} \cdot \frac{\exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) \ln[A_{eq}/(A_{eq}-A^*)]}{\exp\left(-\frac{\Delta}{2kT}\right) + \exp\left(\frac{\Delta}{2kT}\right)} \quad (10)$$

h est la constante de Planck, ΔG est un paramètre dépendant des énergies libres des états 1 (état initial), 2 (état vieilli) et l'état a (G_a) correspondant au maximum de la barrière d'énergie entre les états 1 et 2 :

$$\Delta_G = G_a - \frac{G_1 + G_2}{2} \quad (11)$$

La nécessité d'atteindre une valeur critique de conversion A^* justifie l'existence d'une température seuil (threshold temperature T_{th}) pour l'endommagement des isolants

$$T_{th} = \frac{\Delta}{K \left[\ln\left(\frac{1-A^*}{A^*}\right) \right]} \quad (12)$$

II.2 .3. Vieillessement sous UV (ultra-violet)

Le phénomène de vieillissement, s'il peut être observé par des méthodes physiques (évolution des propriétés mécaniques, de l'aspect de surface...), comme ce fut le cas de manière exclusive pendant plusieurs décennies, peut et doit être appréhendé au niveau des phénomènes mis en jeu. Une approche physico-chimique, non destructive, basée sur les spectrophotométries infrarouge et UV-visible, pratiquée depuis une vingtaine d'années en milieu universitaire. nous avons pu proposer des enceintes de photovieillessement (aujourd'hui commercialisées sous le nom Atlas SEPAP 12-24) qui, en utilisant des sources mercure et en assurant un contrôle strict de la température de l'échantillon, permettent d'obtenir un facteur d'accélération environ trois fois plus élevé que celui des classiques WOM/ Xenon tests. Une norme CEN de janvier 2014 [40] valide aujourd'hui cette approche d'une méthode accélérée, basée sur une source mercure, et représentative du photovieillessement naturel (observé sur stations d'essai, à Bandol ou Sanary par exemple).

II.2 .3.1 La compréhension des mécanismes de dégradation

La compréhension des mécanismes réactionnels de dégradation des polymères est nécessaire pour pouvoir proposer des stratégies de stabilisation et prédire des durées de vie sur la base de tests de vieillissement artificiels accélérés. Il est nécessaire pour ce faire d'utiliser des méthodes analytiques destinées à caractériser la dégradation du polymère aux différentes échelles (Figure II.16)

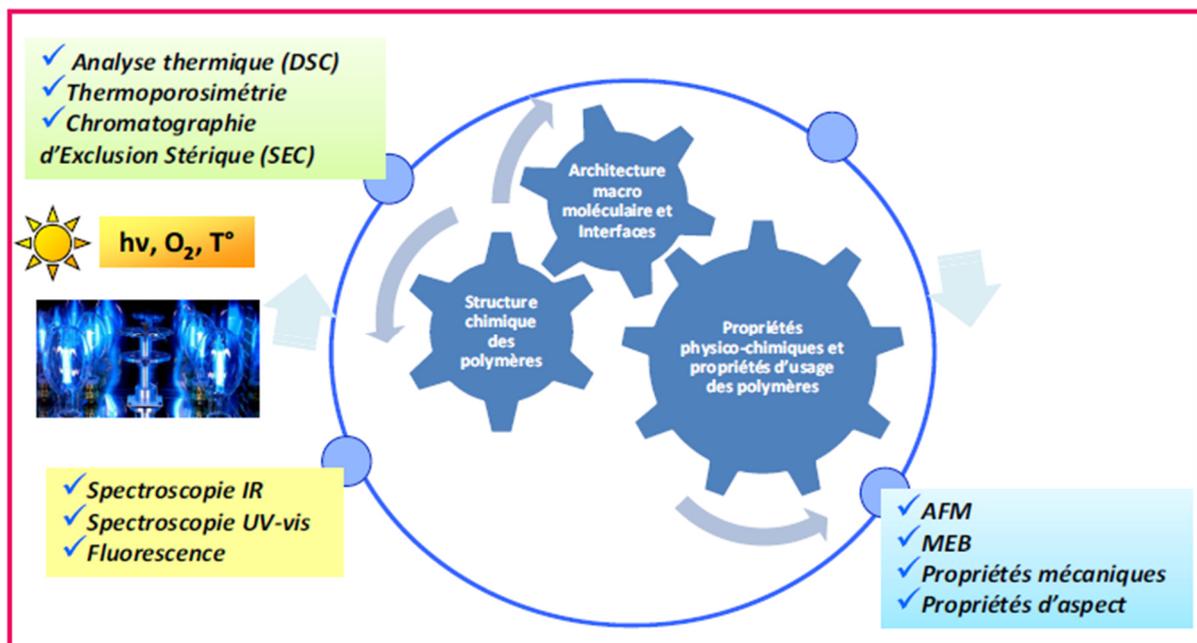


Figure II.16. Approche physico-chimique pour la compréhension des mécanismes de dégradation des polymères.

A / oxydation radicalaire en chaîne d'un polymère

Le vieillissement des matériaux polymères (sous l'action des contraintes chaleur, dioxygène, +/- UV) suit des processus radicalaires qui conduisent à la formation de fonctions chimiques oxydées telles que des alcools, des cétones et des acides carboxyliques. La coupure des chaînes macromoléculaires est le résultat le plus courant, mais pour certains polymères (notamment certains élastomères), des réactions de réticulation peuvent se produire. Le phénomène de coupures de chaînes va être exacerbé en présence de rayonnement UV ($\lambda > 300$ nm) en raison de la décomposition photochimique des cétones (Le vieillissement des matériaux polymères (sous l'action des contraintes chaleur, dioxygène, +/- UV) suit des

processus radicalaires qui conduisent à la formation de fonctions chimiques oxydées telles que des alcools, des cétones et des acides carboxyliques. La coupure des chaînes macromoléculaires est le résultat le plus courant, mais pour certains polymères (notamment certains élastomères), des réactions de réticulation peuvent se produire. Le phénomène de coupures de chaînes va être exacerbé en présence de rayonnement UV ($\lambda > 300 \text{ nm}$) en raison de la décomposition photochimique réactions de Norrish). Ce vieillissement, qui est un phénomène auto-accélééré, va provoquer des détériorations significatives des propriétés d'usage du polymère (décolorations, jaunissements, fissurations, fragilisations vis-à-vis de toute sollicitation mécanique) qui seront plus ou moins acceptables selon les applications. Plusieurs familles de molécules (stabilisants) peuvent ralentir ou annihiler ces processus en intervenant à tous les niveaux de fragilisation et permettre d'augmenter les durées d'usage (cas du polypropylène par exemple). À l'opposé, d'autres types de molécules (prooxydantes) elles permettent de limiter volontairement les durées de vie, notamment pour des raisons environnementales[41] .

L'oxydation des polymères, que ce soit sous l'effet de la lumière et/ou de la température, peut être décrite par un mécanisme radicalaire en chaîne, représenté par le schéma de la (Figure II.17)

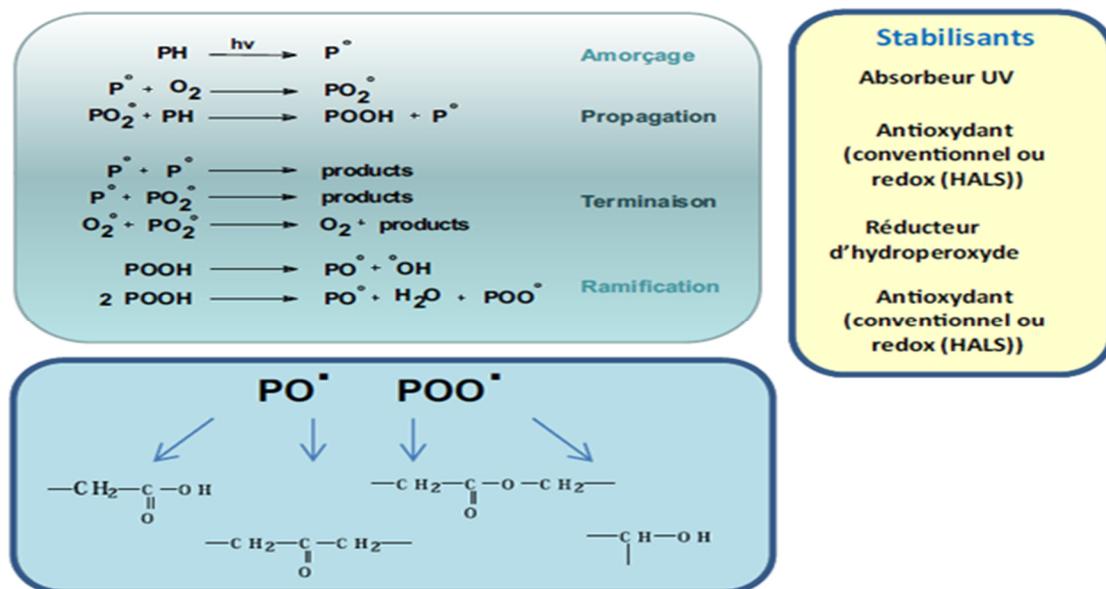


Figure II.17. Mécanisme d'oxydation radicalaire en chaîne d'un polymère (PH).

B/Photodégradation d'un polymère

La photodégradation du polymère, appelée parfois photo-oxydation du polymère ou plus simplement photo-oxydation, est une détérioration moléculaire de ce dernier due à son exposition à des rayonnements surtout ultraviolets (UV). Le polymère ainsi détérioré peut se fissurer ou se désintégrer. Le problème est commun dans les produits exposés à la lumière du soleil. L'exposition continue est un problème plus sérieux que l'exposition intermittente, car l'attaque dépend de l'étendue et du degré d'exposition.

Photo-oxydation

La photo-oxydation est la dégradation de la surface d'un polymère en présence d'oxygène ou d'ozone sous l'effet d'énergie radiante telle que les ultraviolets (UV) ou la lumière artificielle. Ce processus est le facteur le plus important dans l'altération des polymères.

Des fonctions aldéhydes, cétones ou acides carboxyliques sont générées par des espèces oxygénées le long ou à la fin des chaînes polymères. L'amorçage des réactions de photo-oxydation est dû à l'existence de groupes chromophores dans les polymères. La photo-oxydation peut se produire simultanément avec la dégradation thermique et chacun de ces effets peut accélérer l'autre.

Les réactions de photo-oxydation comprennent la scission de chaîne, la réticulation et les réactions oxydatives secondaires. Les étapes suivantes peuvent être considérées[38]:

1. amorçage : les radicaux libres sont formés par l'absorption de photons ;
2. propagation : un radical libre réagit avec l'oxygène pour produire un radical polymère peroxy ($\text{POO}\bullet$). Celui-ci réagit avec une molécule de polymère pour générer de l'hydroperoxyde de polymère (POOH) et un nouveau radical de polymère alkyle ($\text{P}\bullet$) ;
3. ramification des chaînes : les radicaux oxy de polymère ($\text{PO}\bullet$) et les radicaux hydroxy ($\text{HO}\bullet$) sont formés par photolyse ;
4. terminaison : la réticulation est le résultat de la réaction de différents radicaux libres entre eux

II.2.3.2 Détection

Le problème peut être détecté avant que des fissures sérieuses soient observées dans un produit en utilisant la spectroscopie infrarouge, où l'attaque se produit par oxydation de liaisons activées par le rayonnement ultraviolet formant des groupes carbonyle dans les chaînes de polymère.

Les groupes carbonyle ont été facilement détectés par spectroscopie infrarouge à partir d'un film mince. Le produit était un cône de signalisation fabriqué par rotomoulage en LDPE, qui s'était fissuré prématurément en service. De nombreux cônes similaires ont également échoué parce qu'un additif anti-UV n'avait pas été utilisé pendant leur fabrication.

II .2.3.3 Prévention

La résistance à l'attaque par la lumière du soleil peut être augmentée en ajoutant des additifs anti-UV au polymère lors du mélange des ingrédients, avant la mise en forme du produit par moulage par injection par exemple. Les stabilisants UV dans les plastiques agissent généralement en absorbant préférentiellement le rayonnement UV et en dissipant l'énergie sous forme de chaleur à basse température. Les produits utilisés sont similaires à ceux des produits de protection solaire, qui protègent la peau contre les attaques UV. Différents stabilisants UV sont utilisés en fonction du matériau, de la durée de vie prévue et de la sensibilité à la dégradation UV.

Les stabilisants UV, tels que les benzophénones, agissent en absorbant le rayonnement UV et en empêchant la formation de radicaux libres. En fonction de la substitution, le spectre d'absorption UV est modifié pour correspondre à l'application. Les concentrations varient normalement de 0,05 % à 2 %, avec certaines applications jusqu'à 5 %.

Les antioxydants sont utilisés pour inhiber la formation d'hydroperoxydes dans le processus de photo-oxydation [39]

Les colorants et les pigments sont utilisés dans les matériaux polymères pour fournir des propriétés de changement de couleur. Ces additifs peuvent aussi réduire la vitesse de dégradation par UV des polymères.

• Pour la protection des UV du rayonnement solaire

(dont la partie la plus agressive se situe dans l'UV entre 300 et 400 nm), on a recours à des molécules fortement absorbantes dans cette région spectrale (pas au-delà pour éviter l'apparition de jaunissement) mais qui, et cette propriété est plus rare, induisent des transitions non radiatives de désactivation qui ne sont pas nocives pour le polymère à protéger. La protection UV est obtenue aujourd'hui essentiellement par l'usage de trois familles de molécules, toutes ayant un groupement hydroxyle modifiable par photoisomérisation : les ortho hydroxy benzophénones, les ortho hydroxy benzo triazoles comme montré dans la (Figure II.18) et les ortho hydroxy benzo triazines (les plus récentes), toutes ces familles étant bien sûr déclinées en un grand nombre de molécules pour une meilleure adaptation au matériau à protéger. Sur le plan pratique, ces molécules doivent être utilisées en concentration locale suffisamment grande pour assurer une bonne protection à moindre coût, leurs coefficients d'absorption sont couramment supérieurs à $10^5 \text{ L mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

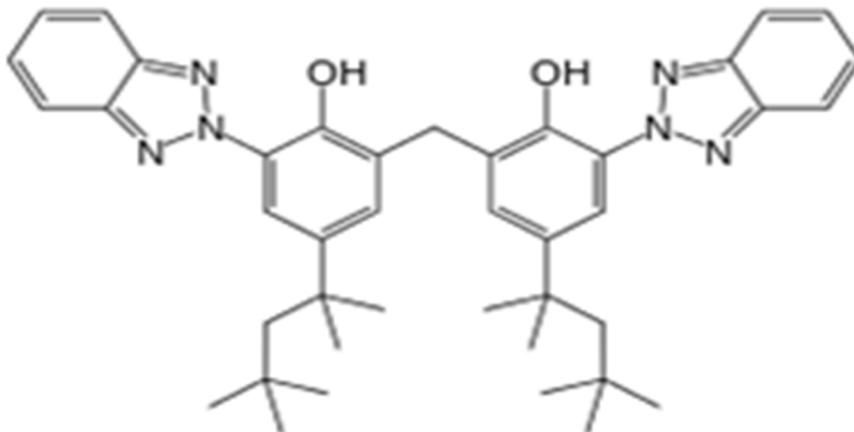


Figure II.18. Biscotriazole :un absorbant UV Benzotriazole-phénol utilisé dans la protection des polymères [39]

II .3. Conclusion

Dans ce deuxième chapitre l'accent est mis sur les différents types et notions de dégradation et vieillissement des polymères, à savoir le vieillissement électrique, thermique ou alors sous UV. Les différentes méthodes et loi du vieillissement ont été aussi présentées. le résultat obtenu qui feront l'objet du chapitre suivant.

Chapitre III

Matériaux et dispositifs expérimentaux

III.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents dispositifs expérimentaux utilisés lors des essais de vieillissement thermique réalisés sur des échantillons de résine époxy. Des résultats d'analyse et de mesure ainsi que des interprétations seront exposés pour mieux comprendre ce phénomène.

III.2. Préparation des Echantillons

III.2.1. Découpage des échantillons

Pour nos essais, nous avons mélangé de la résine liquide avec un durcisseur puis nous avons versé la solution obtenue dans un moule. Après durcissement, nous avons découpé des échantillons sous forme de plaques de 60x60 mm de côté et 6 mm d'épaisseur (Figure III.19).

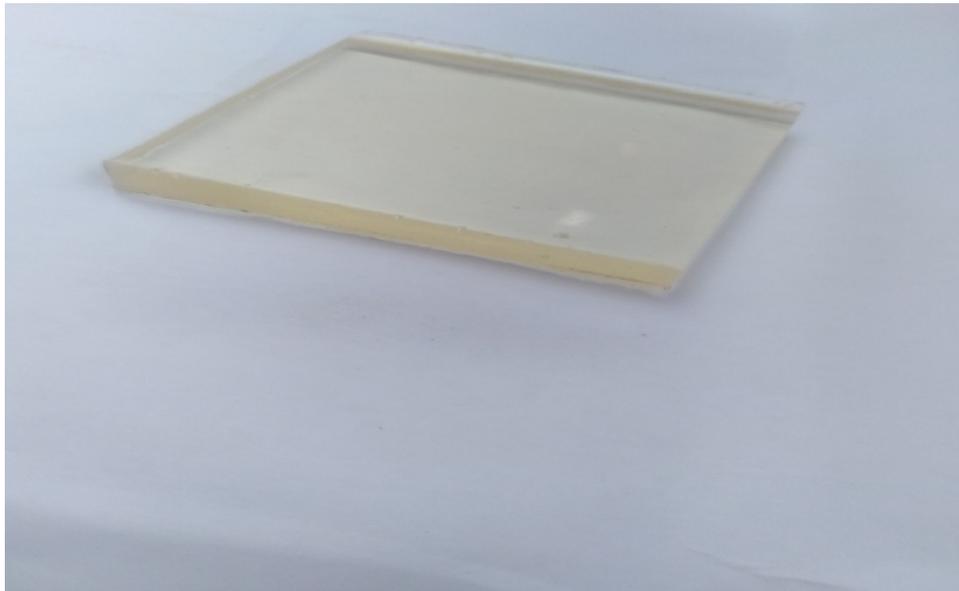


Figure III.19. Schéma de l'échantillon de résine époxy

III.3. Dispositifs expérimentaux

III.3.1. Vieillessement thermique

Le vieillissement thermique de l'échantillon est réalisé dans une étuve ventilée chaude (figure III.20) à température constante, nous réglons ce four à 125°C pendant 3 périodes différentes.

- le premier essai pendant 1 jour
- le deuxième essai pendant 8 jours
- le troisième essai pendant 15 jours



Figure III.20 . Etuve thermo ventilée

III.3.2. Conditionnement d'analyse des échantillons

Après vieillissement, chaque échantillon sera placé dans un dessiccateur afin de ne pas absorber de l'humidité (La figure III.21).



Figure III.21. Schéma d'un échantillon placé dans dessiccateur.

III.4. analyse par spectroscopie infrarouge a transformée de fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformé Infra Reed spectroscopie) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [42].

III.4.1. Principe de fonctionnement

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000cm^{-1} et 500 cm^{-1} ($2.5\text{-}25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. La figure III.21 nous donne le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et il est dirigé sur le miroir

mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique [43].

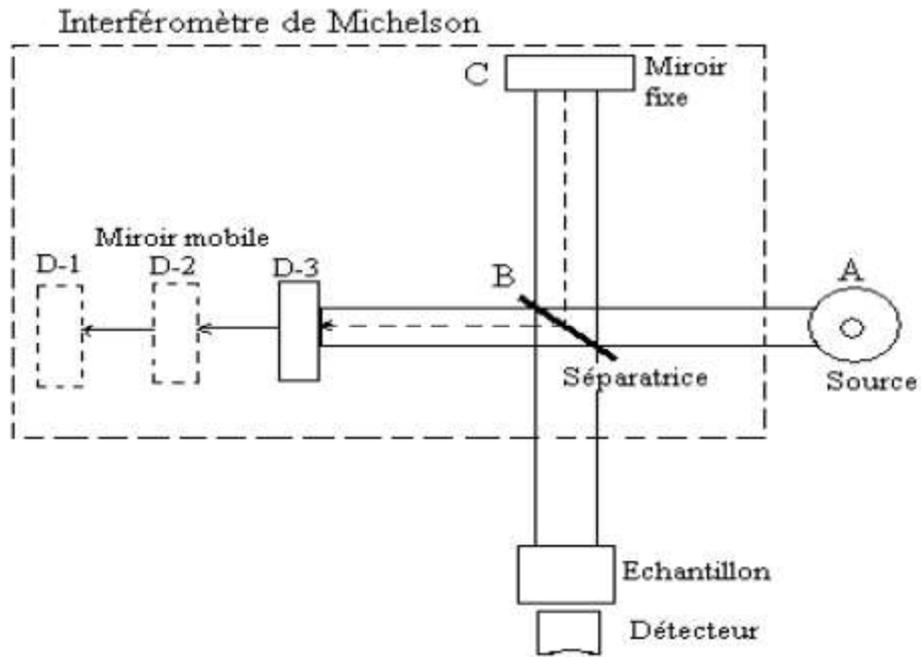


Figure. III.22. Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier [44].

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre FTIR figure (III.23).



Figure.III.23. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

III.4.2. Résultats d'analyse et interprétation

Nous avons tracé les spectres FTIR de tous les échantillons sur une même figure (figure.III.24) afin de comparer ces derniers. Pour les fonctions époxyde, on observe une absorption intense à 1200 cm^{-1} correspondant aux vibrations symétriques C-O-C et deux autres pics à 1250 cm^{-1} correspondant au groupe éther (C-O-C) et 1400 cm^{-1} . On observe aussi des pics intenses aux alentours de 1700 , 2850 et 3000 cm^{-1} .

On remarque que la transmittance diminue avec l'augmentation du temps de vieillissement le matériau est donc devenu opaque. L'intensité importante est attribuée aux cycles époxydes qui décroissent en fonction du temps de vieillissement, les bandes apparentes pendant l'analyse par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier est due aux vibrations fondamentales des différents groupes organiques, l'intensité tend à diminuer en fonction du temps de vieillissement à cause de la réticulation de la résine et la consommation des groupements époxydes.

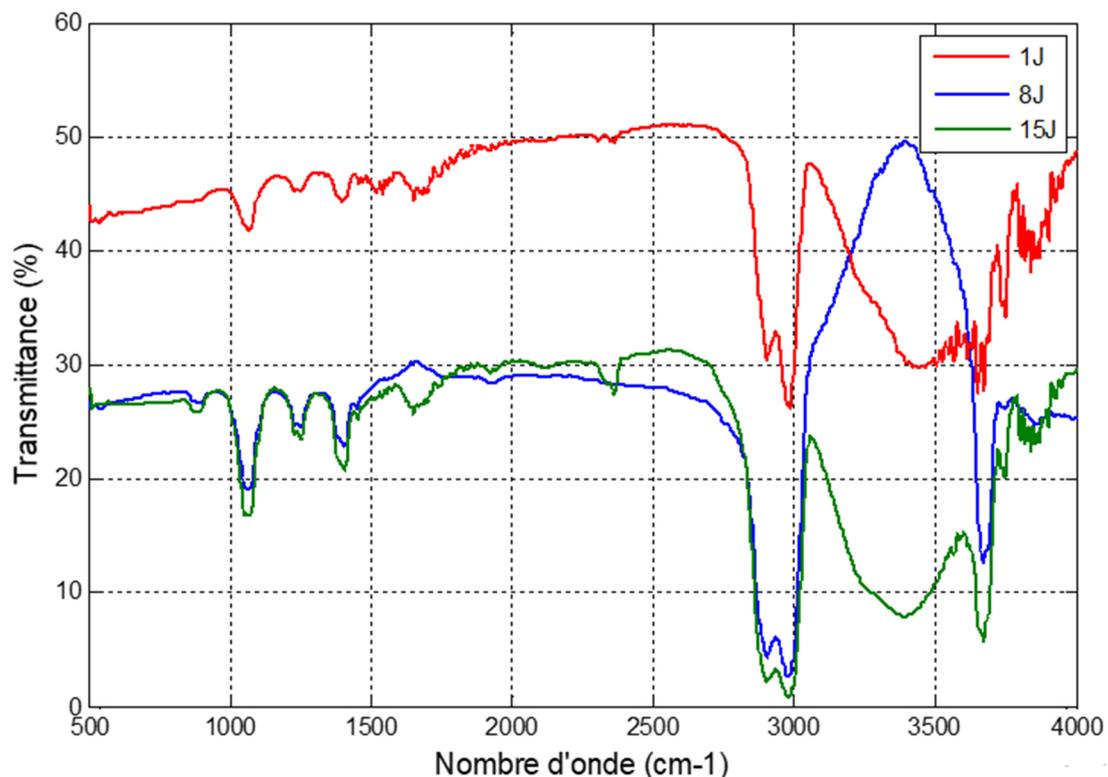


Figure III.24. Spectre FTIR des échantillons de résine époxy vieillissant pendant différentes périodes

III .5. Analyse par spectroscopie d'impédance LCR mètre

Le LCR mètre nous permet de mesurer directement la résistance, la capacité, l'inductance et le facteur de perte diélectrique. Les deux bornes du CSF sont connectées aux deux électrodes, et l'échantillon est inséré entre elles. Le facteur de perte diélectrique sera obtenu par lecture directement sur le compteur LCR, et la constante diélectrique sera calculée à partir de la valeur de capacité obtenue sur le même appareil (Figure III.25).



Figure III.25. Photo du LCR mètre.

- **Mesure des paramètres diélectriques**

La mesure des pertes diélectriques ($\tan \delta$) en fonction de la fréquence à été faite par un LCR mètre. Cet appareil nous donne aussi les valeurs de la résistance R et de la capacité C.

Résistivité

$$\rho = \frac{R.S}{e} \text{ [k}\Omega \cdot \text{cm]} \quad (11)$$

R : la résistance du solide $\text{k}\Omega$

S : la surface de l'électrode en cm^2

e : l'épaisseur de l'isolant en cm

- Permittivité relative:

$$\epsilon_r = \frac{c \cdot e}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (12)$$

Avec la permittivité du vide $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ [F/m]

III.5 .1.résultats de mesure et interprétations

III.5.1.1. La permittivité relative

La figure III.6 donne la variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence, elle montre que cette dernière change avec la fréquence. On remarque que la constante diélectrique diminue avec l'augmentation de fréquence. On constate aussi que la permittivité relative diminue avec l'augmentation de la durée de vieillissement. Cela peut s'expliquer par le réarrangement de la structure moléculaire et la réticulation du matériau .

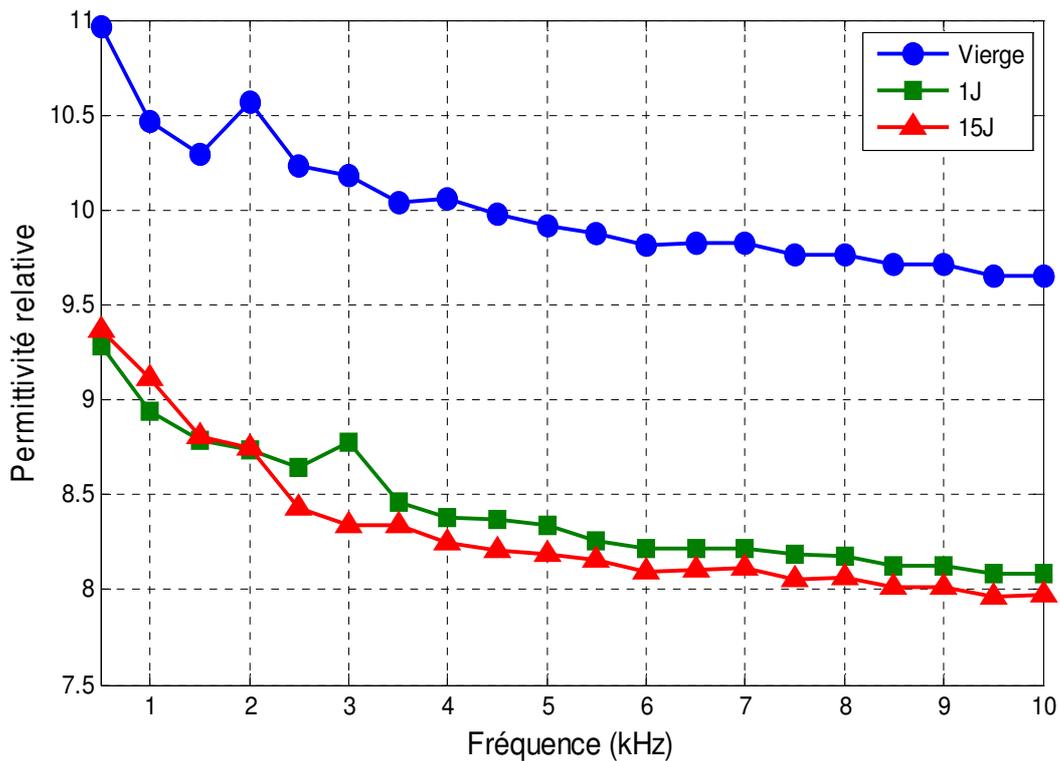


Figure III.26. Variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence

III.5.1.2. Facteur de pertes diélectriques

Le facteur de pertes diélectriques ϵ'' est donné par la formule suivante : $\epsilon'' = \text{tg}\delta \cdot \epsilon'$ ($\text{tg}\delta$ est donné par le LCR mètre)

La figure III.27 représente la variation du facteur de pertes en fonction de la fréquence et de la durée d'application de la contrainte thermique. Nous constatons que ϵ'' diminue avec l'augmentation de la fréquence. Le facteur de pertes diélectriques décrit l'équilibre entre les comportements visqueux et élastique dans un polymère et son évolution pendant le vieillissement montre alors une concurrence de la scission des chaînes et la recombinaison des chaînes comprenant la réticulation.

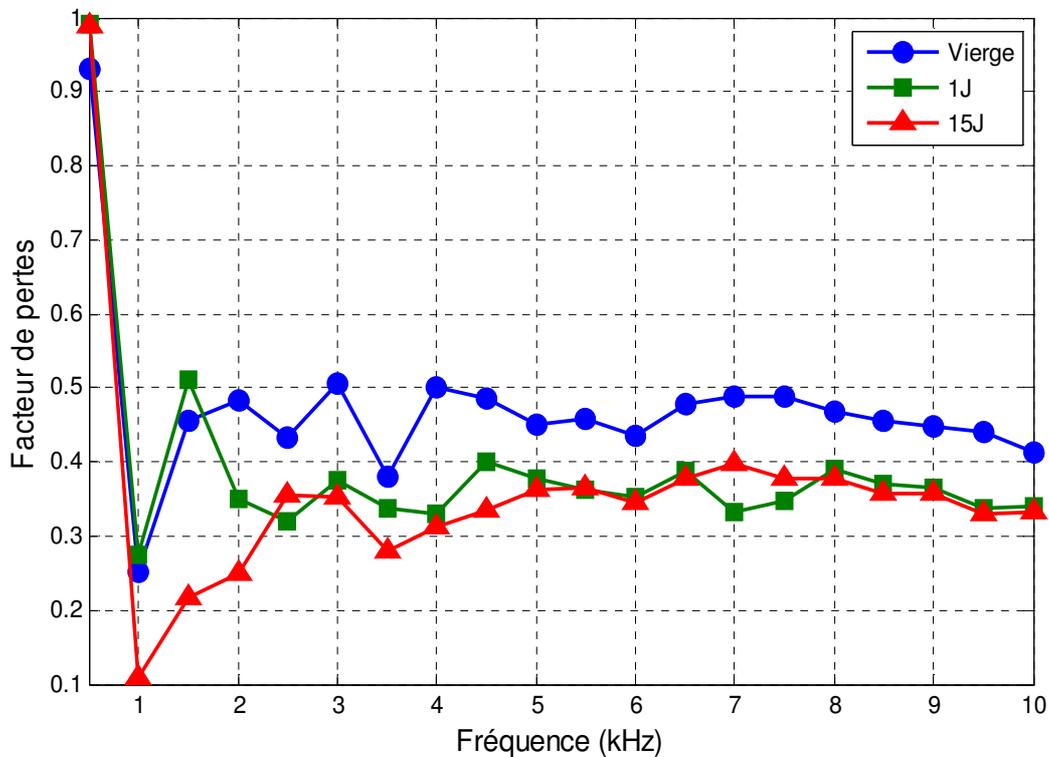


Figure III.27. Variation du facteur de pertes en fonction de la fréquence

III.5.1.3. Facteur de dissipation

Les valeurs de $\text{tg}\delta$ sont relevées directement sur le LCR mètre.

La figure(III.28) représente la variation du facteur de dissipation en fonction de la fréquence.

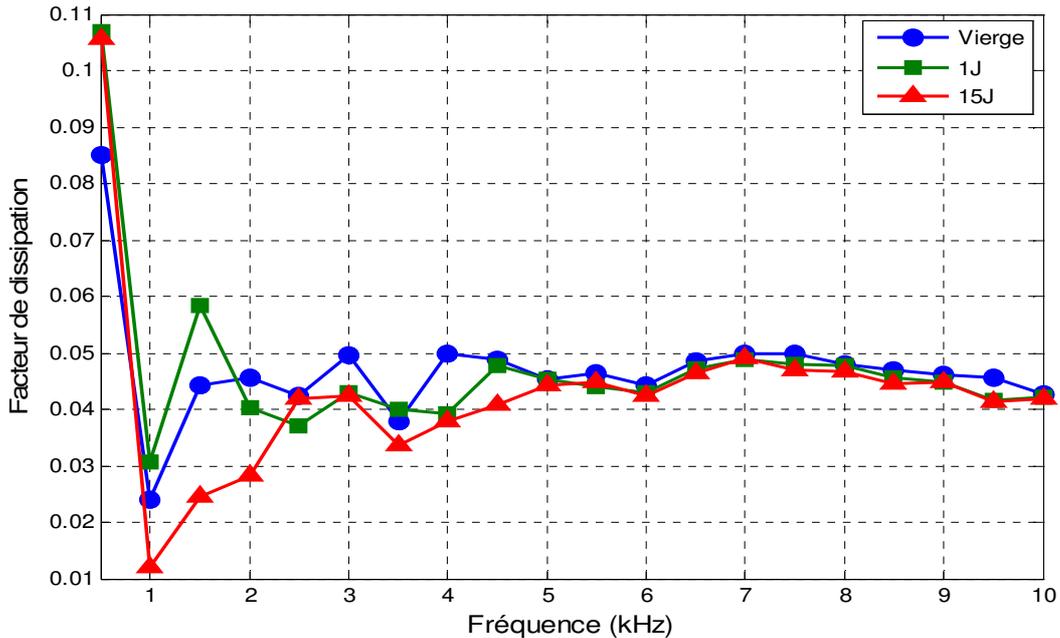


Figure. III.28. Variation du facteur de dissipation de la résine époxy vieillie sous $T=127^{\circ}$ en fonction de la fréquence pour différentes durées de temps.

La figure (III.28) représente la variation du facteur de dissipation en fonction de la fréquence. Nous constatons que $tg\delta$ diminue avec l'augmentation de la fréquence. Cette diminution est plus importante pour les faibles fréquences contrairement aux fréquences élevées. On marque un temps de relaxation pour $f=1\text{kHz}$, puis la courbe croit et décroît à partir de 2kHz mais avec une pente moins importante par rapport aux basses fréquences.

Le facteur de dissipation diminue avec l'augmentation du temps de vieillissement à cause de la réticulation de la résine et le matériau est donc devenu opaque.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'étude de l'évolution des propriétés diélectriques (permittivité relative, facteur de dissipation ainsi que le facteur de pertes diélectrique) en fonction de la fréquence et du temps de vieillissement de la résine époxy vieillie sous contrainte électrique.

L'étude des propriétés chimiques de notre polymère a fait l'objet d'une partie de ce chapitre en se servant des analyses FTIR.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'évolution sans cesse de la technologie impose l'utilisation des isolants les plus performants possible. Notre souhait est d'utiliser l'un des meilleurs parmi le grand nombre se trouvant sur le marché. Le choix n'est jamais été au hasard, une étude des propriétés du matériau s'impose. En effet, l'expérience montre que pour de nombreuses raisons ces isolants ont des défaillances qu'ils soient utilisés sous champs continus ou alternatifs. Plusieurs contraintes peuvent influencer sur leur fiabilité.

Dans ce mémoire, nous avons choisi de travailler sur la résine époxy, un polymère d'une grande importance dans l'industrie.

Nous avons étudié les variations des paramètres diélectriques (permittivité relative, le facteur de pertes diélectriques et facteur de dissipation) en fonction de la fréquence et de la durée de l'application de la contrainte (température), où nous avons remarqué la dégradation subie par le solide isolant sous l'effet de la température.

En effet, nous avons constaté que la permittivité du polymère et son facteur de pertes diélectriques diminuent avec l'augmentation de la fréquence et augmentent avec l'augmentation de la durée de vieillissement. La résistivité diminue aussi à son tour, avec l'augmentation de la fréquence et du temps de vieillissement.

Une analyse FTIR a montré que la résine époxy soumise au vieillissement thermique a subi, sous l'effet de la chaleur, un changement dans ses propriétés chimiques

Bibliographie

[1] Z.Sun , L. Xu, Z. Chen, Y. Wang, R. Tusiime, Chao Cheng, S.i Zhou, Y. Liu, M. Yu and H. Zhang ; " Enhancing the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin via Blending with Thermoplastic Polysulfone "; Polymers 2019, 11, 461; doi:10.3390/polym11030461; 2019

[2] C.Jaworski C, Bronwyn Fox, N. Hameed; " Multifunctionality in Epoxy Resins "; Polymer Reviews, DOI: 10.1080/15583724.2019.1650063; 2019

[3] A. Gourgues, F.Lorenzo et J.Haudin; " Matériaux pour l'ingénieur " ; 2006

[4] J.C.Chaumel, D.Brossard; " pharmacie galénique bonne pratique de fabrication des médicaments " 9^eédition.Elsevier Masson SAS ; 2009.

[5] L.A. Dissado; " Understanding electrical trees in solids: from experiment to theory "IEEE Transactions on Dielectrics Electrical Insulation, vol. 9, pp.483-497, 2002.

[6] R. Coelho et B. Aladenize;" Les diélectriques : propriétés diélectriques des matériaux isolants " Traité des nouvelles technologies, série Matériaux, Hermes, 1999.

[7] D.Bouguedad, " Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) ", thèse, doctorat,UMMTO ;2010

[8] JC. Martin, " Incendies et explosions d'atmosphère "; traité de sécurité intérieure. Presses polytechniques et universitaires romandes ; 2008.

[9] M. Dupeux ; " Aide-mémoire science des matériaux ";2004

[10]P. Marcus; " corrosion mechanisms in theory and practice second edition, revised and Expanded ",New-Yorck:Marcel Dakkler,Corrosion technology.vol.17.2002.

[11] A.K. Jonscher, R. Lacoste, " On a cumulative model of dielectric breakdown in solids ", IEEE, Transaction, on Electrical Insulation, Vol. EI-19, N°6, pp. 567-577, Décembre1984

[12] A.K. Jonscher, R. Lacoste, " On a cumulative model of dielectric breakdown in solids ", IEEE, Transaction, on Electrical Insulation, Vol. EI-19, N°6, pp. 567-577, Décembre1984

[13] O. Gallot-lavallee, " Etude de la charge d'espace et des phénomènes luminescents comme précurseurs du vieillissement électrique d'une résine époxy utilisée dans l'isolation haute tension ", Thèse de Doctorat ès sciences, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2004.

- [14] L. A. Dissado (2002). "Understanding electrical trees in solids: from experiment to theory." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 9(4): 483-497.
- [15] L. Jixiao, Z. Yewen, Z. Feihu, W. Changshun and X. Zhongfu "The structure of XLPE and the distribution of space charge." Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy 46(2): 185-190.
- [16] W. Li, J. Li, X. Wang, S. Li, G. Chen, J. Zhao and B. Ouyang (2014). " Physicochemical origin of space charge dynamics for aged XLPE cable insulation." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 21(2): 809-820.
- [17] M. Abou-Dakka, A. T. Bulinski and S. S. Bamji (2006). " Space Charge Evolution in XLPE with Long-term Aging under DC Voltage - the Effect of Temperature and Polarity Reversals ". 2006 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena.
- [18] T. Seghier (2011). "Etude des décharges partielles et leurs influences sur l'apparition des arborescences dans la couche isolante des câbles haute tension." Thèse de doctorat Université Mohamed Khider, Biskra.
- [19] Y. Namiki, H. Shimanuki, F. Aida and M. Morita (1980). "A Study on Microvoids and Their Filling I Crosslinked Polyethylene Insulated Cables." IEEE Transactions on Electrical Insulation EI-15(6): 473-480.
- [20] L. Markey and G. C. Stevens (2003). "Microstructural characterization of XLPE electrical insulation in power cables: determination of void size distributions using TEM." Journal of physics D: applied physics 36: 2569-2583.
- [21] T. Kalicki, J. M. Braun, J. Densley, N. Fujimoto and H. G. Sedding (1995)." Partial discharge pulse characteristics of electrical trees in XLPE cable insulation. Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics ", 1995. ICSD'95., Proceedings of the 1995 IEEE 5th International Conference.
- [22] Y. Tian, P. L. Lewin, A. E. Davies, G. M. Hathaway, S. J. Sutton and S. G. Swingler (2001)." Acoustic emission measurement of partial discharges during electrical tree growth in XLPE cable insulation". Solid Dielectrics, 2001. ICSD '01. Proceedings of the 2001 IEEE 7th International Conference.
- [23] R. Sarathi, A. Nandini and T. Tanaka (2012). "Understanding electrical treeing phenomena in XLPE cable insulation under harmonic AC voltages adopting UHF technique." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 19(3): 903-909.
- [24] R. Sarathi, K. H. Oza, C. L. G. P. Kumar and T. Tanaka (2015). "Electrical treeing in XLPE cable insulation under harmonic AC voltages." IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 22(6): 3177-3185.

- [25] R. Dai, F. Lv and H. Li (2012). " Partial Discharge Detection in XLPE Cable Joint Based on Electromagnetic Coupling Method. Proceedings of the 2011 International Conference on Electrical, Information Engineering and Mechatronics (EIEM 2011) ". London, Springer London: 1111-1118.
- [26] R. Schwarz, M. Muhr and S. Pack (2005). " Partial discharge detection in oil with optical methods ". IEEE International Conference on Dielectric Liquids, 2005. ICDL 2005.
- [27] S. Gubanski ."Modelling of ageing in electrical insulation systems." Thematic School on Dielectrics France; 2018.
- [28] S. Gubanski , Thematic S."Electrical degradation: treeing and partial discharges." 2018.
- [29] C.E.I 540, " Méthodes d'essais pour les enveloppes isolantes et les gaines des câbles électriques rigides et souples (Mélanges élastomères et thermoplastiques) ", Edition 1983.
- [30] Y. Mecheri, " Influence du vieillissement thermique continu sur les propriétés diélectriques et mécaniques du PRC utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension", Thèse de magister, ENP, Octobre 1998.
- [31] J. Verdu " vieillissement des plastiques", AFNOR Technique, Edition Eyroles, Paris 1984.
- [32] J.P. Trotignon, " Précis de matières plastiques. Structures, propriétés, mis en oeuvre et normalisation", Edition Nathan, Paris, 1982.
- [33] B. Fallou, C Stevens, A.G. Day, " Méthodes complémentaires aux essais d'endurance thermique des matériaux isolants " CIGRE, Group 15-05, Septembre 1982.
- [34] J. Verdu," Vieillissement physique ", Techniques de l'Ingénieur, publication A3150.1980
- [35] J. Verdu, "Effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques ", EDP Sciences,Eechanges physique- Industrie, N°. 5, pp. 19-23, 2000
- [36] D.Saad " effet de la décharge couronnes les surfaces isolantes et les surfaces métalliques ".thèse magistère en électrotechnique de l'université Mouloud MAMMERI tizi ouzou 2011
- [37] J. Rabek, " Photostabilization of Polymers:Principles and Application ", 1990, Elsevier Science Publisher, Angleterre

[38] "Photo-oxidation of electroluminescent polymers studied by core level photoabsorption spectroscopy "[archive] [PDF], American Institute of Physics, 1996 (consulté le 9 février 2011).

[39] Norme EN 16472, Plastics, Method for artificial accelerated photoageing using medium pressure mercury vapour lamps, 2014.

[40] J. Lacoste ,S. Therias" Vieillissement des matériaux polymères et des composites ", Article in L'Actualité chimique · April 2015

[41] H. Ben Romdhane;" Les Méthodes De Synthèse Macromoléculaire " ; Faculté des Sciences de Tunis Département de Chimie.

[42] H.Paqueton; et J. Ruste;" Microscopie électronique à balayage- Principe et équipement"; Technique de l'ingénieur P865V2

[43] N.Kireche; "Etude de l'interaction décharge électrique/surface d'un solide isolant" ; thèses de doctorat en sciences en électrotechnique ; Université tizi ouzzou 2019.

[44] J.MERAD;"Etude par spectroscopie Raman et modélisation d'une résine composite rtm"; Université Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen- Algérie - Doctorat en physique 2010

RESUME

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés diélectriques de la résine époxyde utilisée dans l'isolation des machines électriques. Nous avons d'une part, étudié les variations des paramètres diélectriques (permittivité relative, le facteur de pertes) en fonction de la fréquence et de la durée de l'application de la contrainte (température) et d'autre part, analysé avec les différentes techniques les dégradations subies par le solide isolant sous l'effet de la température.

Nous avons conclu que la résine époxy a des avantages et propriétés importantes et recherchées en raison de caractéristiques uniques , qui sont : l'adhésion excellente et rapide, la faible contraction, la force physique et la résistance, les bonnes propriétés électriques, l'excellente résistance chimique, son absence de résidu volatile pendant l'application

ملخص

في هذا العمل ، كنا مهتمين بتأثير التقادم الحراري على المواد العازلة لراتنج الإيبوكسي المستخدم كمادة عزل للآلات الكهربائية. قمنا بدراسة الاختلافات في المعلمات العازلة (السماحية النسبية ، عامل الخسارة) كدالة لتواتر ومدة تطبيق الضغط (درجة الحرارة) ومن ناحية أخرى ، و قمنا بتحليل التقنيات المختلفة للتحلل الذي تتعرض له المادة الصلبة العازلة تحت تأثير درجة الحرارة. نستنتج أن راتنج الإيبوكسي لها مزايا وخصائص مهمة ومطلوبة بسبب خصائص فريدة ، وهي: التصاق ممتاز وسريع ، تقلص منخفض ، قوة ومقاومة فيزيائية ، خصائص كهربائية جيدة ، مقاومة كيميائية ممتازة ، عدم وجود بقايا متطايرة أثناء التطبيق.