

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -
Tasdawit Akli Muḥend Ulḥağ - Tubirett -



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة أكلي محمد أولحاج
- البويرة -

Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées

كلية العلوم والعلوم التطبيقية

Référence :/MM/2021

المرجع :م / م / 2021

Mémoire de Master

Présenté au

Département : Génie Électrique

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Electrotechnique

Spécialité : Electrotechnique Industrielle

Thème

Traitement des échantillons de styrène-acrylonitrile par une décharge à barrière diélectrique

Soutenu le : 10/07/2024

Devant le Jury composé de :

Mr : S.LADJOUZI	M.C.B	Univ. Bouira	Président
N.KIRECHE	M.C.A	Univ. Bouira	Rapporteur
H.HAOUASSINE	Professeur	Univ. Bouira	Examineur

Réalisé par :

KHELIFI hocine

encadré

Dr.KIRECHE Nora

Année Universitaire: 2023-2024

DÉDICACE

À la mémoire de mon père qui est parti très tôt

À ma mère et À mes frères et sœurs

À toute ma famille en particulier

ma femme et mes enfants

Je dédie ce travail.

Remerciements

Tout d'abord, nous exprimons notre sincère gratitude et notre profonde gratitude au Dieu Tout-Puissant de nous avoir béni des bénédictions de la science.

C'est avec grand plaisir que nous remercions tous ceux qui nous ont inspiré, directement ou indirectement, d'une manière ou d'une autre, pour leur coopération, leur soutien et leurs conseils avisés dans la réalisation de ces travaux.

Nous tenons à exprimer notre gratitude et à exprimer notre profonde gratitude à notre promotrice, le Dr KIRECHE, pour ses précieux conseils, son aide, son orientation et son assistance tout au long de notre travail.

Nous tenons également à remercier tous les membres du jury qui ont eu le privilège de juger notre travail.

Enfin, nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont été impliquées directement ou indirectement dans la réalisation de notre projet.

Résumé

Ce mémoire explore l'influence de la fréquence et de la durée de vieillissement sur les propriétés diélectriques des polymères SAN (styrène-acrylonitrile). Les paramètres principaux analysés sont la permittivité relative, le facteur de pertes diélectriques et le facteur de dissipation. L'étude montre que le vieillissement électrique des isolants affecte chacun de ces paramètres.

L'étude conclut que le vieillissement électrique affecte de manière significative les propriétés diélectriques des polymères SAN. La permittivité relative, le facteur de pertes diélectriques et le facteur de dissipation changent tous en fonction de la durée de vieillissement et de la fréquence appliquée.

Ces résultats sont essentiels pour le développement et l'utilisation de polymères SAN dans des applications nécessitant une grande stabilité diélectrique sous des conditions de vieillissement prolongé.

ملخص

يستكشف هذا البحث تأثير تردد ومدة الشيخوخة على الخصائص الكهربائية للبوليمرات SAN (الستايرين - الأكريلونيترايل). المعلومات الرئيسية المحللة هي الثابت الكهربائي النسبي، ومعامل فقدان الكهرباء، وعامل التشتت. تظهر الدراسة أن الشيخوخة الكهربائية للعوازل تؤثر على كل من هذه المعلمات.

تخلص الدراسة إلى أن الشيخوخة الكهربائية تؤثر بشكل كبير على الخصائص الكهربائية للبوليمرات SAN. يتغير الثابت الكهربائي النسبي، ومعامل فقدان الكهرباء، وعامل التشتت جميعًا اعتمادًا على مدة الشيخوخة والتردد المطبق.

هذه النتائج أساسية لتطوير واستخدام بوليمرات SAN في التطبيقات التي تتطلب استقرارًا كهربائيًا عاليًا تحت ظروف شيخوخة طويلة.

Summary

This thesis explores the influence of frequency and aging duration on the dielectric properties of SAN (styrene-acrylonitrile) polymers. The main parameters analyzed include relative permittivity, dielectric loss factor, and dissipation factor. The study demonstrates that electrical aging of insulators affects each of these parameters.

The study concludes that electrical aging significantly impacts the dielectric properties of SAN polymers. Relative permittivity, dielectric loss factor, and dissipation factor all change depending on aging duration and applied frequency.

These findings are crucial for the development and utilization of SAN polymers in applications requiring high dielectric stability under prolonged aging conditions.

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
Chapitre I: Généralités sur les polymères	
I.1. Introduction	3
I.2. Définition d'un polymère.....	3
I-2-1 Classification selon l'origine Les polymères classés selon l'origine peuvent être:	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 chaines.....	4
I.2.2.1- Polymères monodimensionnels (linéaires) :	4
I.2.2.2- Polymères bidimensionnels :	5
I.2.2.3- Polymères tridimensionnels :	5
I.3- Les différentes structures des polymères	6
I.3.1 Polymères linéaires	6
I.3.2 Polymères ramifiés	7
I.3.3 Polymères réticulés	7
I.3.4 Polymères cristallisés et polymères amorphes	7
I.3.4- Polymères arborescents :	8
I.3.5 Polymères réticulés	9
I.4. Polymérisation	9
I.4.1 La polymérisation en chaîne	10
I.4.2 La polycondensation	10
I.4.3 Polymérisation en masse	10
I.4.4 Polymérisation en solution	11
I.4.5 Polymérisation en suspension	11
I.4.6 Polymérisation en émulsion.....	11
I.4.7 Polymérisation en phase gazeuse.....	12
I.5. Présentation du styrène acrylonitrile (SAN).....	12
I.5.1 Histoire du styrène	12
I.5.2 Définition.....	13
I.5.3- La production du styrène	13
I.5.4 Présentation du styrène acrylonitrile (SAN).....	13
I.5.5. Synthèse du SAN	14

I.5.6. Caractéristiques du SAN	15
I.5.6.1 Propriétés chimiques.....	15
I.6- Récipient de stockage.....	16
I.7- Les risques liés au styrène	17
II.8- Préventions des risques [.	17
I.9 -Mise en œuvre du SAN	18
I.10. Conclusion.....	19

Chapitre 2: Vieillissement des polymères

II-1 Introduction	20
II-2 Différents types de vieillissement	20
II-2-1 Vieillissement électrique.....	20
II-2-1-1 Les phénomènes électriques	20
II-2-2 Vieillissement thermique des polymères.....	24
II-2-2-1 Vieillissement physique	24
II-2-3 Vieillissement sous UV (ultra-violet)	26
II-2-4 Compréhension des mécanismes de dégradation	26
II-2-5 Détection.....	28
II-2-6 Prévention.....	29
II-2-6-1 Pour la protection des UV du rayonnement solaire	29
II.7 Conclusion	31

Chapitre III: Partie expérimentale et mode opératoire

III-1 Introduction	32
III-2 Dispositifs expérimentaux et mode opératoire	32
III-2-1 Montage expérimentale	32
III-2-2 Les décharges à barrière diélectrique.....	33
III-2-4 Préparation des échantillons	38
III-2-5 Résultats expérimentaux et discussions	38
III-2-5-1 Observation visuelle	38
III-2-5-2 Étude des propriétés diélectriques.....	39
III-2-6 Permittivité relative	39
III-2-6-1 Influence de la fréquence sur la permittivité relative du SAN	40
III.2.6.2 Influence du temps de vieillissement sur la permittivité relative	40
III-2-7 Facteur de dissipation	41
III-2-7-1 Définition :.....	41

III-2-7-2 Influence de la fréquence sur le facteur de dissipation du SAN	41
III.2.7.3 Influence du temps de vieillissement sur le facteur de dissipation du SAN	42
III-2-8 Facteur des Pertes diélectriques :.....	43
III.2.8.1. Définition :.....	43
III.2.8.2 Influence de la fréquence sur le facteur des pertes diélectriques	44
III.2.8.3 Influence du temps de vieillissement sur le facteur des pertes diélectriques	45
III.3 Conclusion.....	47
Conclusion Générale.....	48
Référence Bibliographique	49

LISTES DES FIGURES

Fig I.1. Représentation d'une macromolécule de PVC, en mettant en évidence quelques unités constitutives et quelques unités de répétition [2].	4
Fig I.2. Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire	5
Fig I.3. Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel, ici le Carbone graphite	5
Fig I.4. Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel	5
Fig. I.5. Polymères linéaires [3]	6
Fig. I.6. Homopolymère ramifié (a) et copolymère rami(b)	7
Fig. I.7. Polymère réticulé avec ponts disulfures reliant deux chaînes	7
Fig. I.8. Structure moléculaire des polymères amorphes	8
Fig. I.9. Structure moléculaire des polymères semi-cristallins	8
Fig I.10. Polymère arborescent	8
Fig I.11. Polymère réticulé	9
Fig. I.12. Modèle schématique de la synthèse d'un polymère	9
Fig. I.13. Schéma d'une polymérisation en chaîne	10
Fig I.15. Représentation d'une molécule du Styrène	13
Fig I.16. Formule chimique du SAN	14
Fig. I.17. Synthèse du SAN	14
Fig II.1. Charges d'espace dans un PRC (appelé également XLPE) pour différents temps de vieillissement	21
Fig II.2. Observation au MEB des vacuoles dans un PE avant et après 24h de vieillissement dans l'air à 80°C	22
Fi. II.3. Arborescence électrique observée dans le volume d'une résine	23
Fig II.4. Arborescence électrique dans un PRC	24
Fig II.5. Approche physico-chimique pour la compréhension des mécanismes de dégradation des polymères	26
Fig II 6. Mécanisme d'oxydation radicalaire en chaîne d'un polymère (PH)	27
Fig II.7. Biscotrizole : un absorbant UV Benzotriazole-phénol utilisé dans la protection des polymères	30
Fig. III.1. Montage expérimental pour générer la décharge électrique	32
Fig III.2. Système d'électrode pointe-plan	33
Fig III.3. Système d'électrode plan-plan	33
Fig. III.4. Electrode sphère – plan	35
Fig. III.5. Courbes donnant le facteur d'utilisation pour différentes configurations en fonction de p et q	35

Fig.III.6. Electrode pointe – plan	36
Fig.III.7. Electrodes et leurs dimensions	36
Fig.III.8. Transformateur d'essais.....	37
Fig III.9 : Principe de fonctionnement d'une DBD.....	38
Fig.III.10. Observation visuelle des échantillons :	38
Fig III.11 : Impédance-mètre GwInstek LCR-817.....	39
Fig. III.12. Permittivité relative en fonction de la fréquence pour différents temps de vieillissement.....	40
Fig. III.13. Permittivité relative en fonction du temps de vieillissement pour différentes fréquences.....	41
Fig. III.14. Facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour différents temps de vieillissement.....	42
Fig. III.15. Facteur de dissipation en fonction de temps pour différents temps de vieillissement.....	43
Fig III.16 : Circuit équivalent parallèle représentant un diélectrique.....	44
Fig. III.17 Facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour différents temps de vieillissement.....	45
Fig.III.18. Facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement pour différentes fréquences	46

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le rôle des matériaux polymères dans l'industrie est crucial, leur production mondiale augmente chaque jour, atteignant actuellement environ 200 millions de tonnes par an grâce aux nouvelles caractéristiques qu'ils acquièrent. Les propriétés mécaniques des polymères, telles que leur faible densité et leur stabilité chimique, peuvent être observées en comparant les polymères avec les métaux. Ces caractéristiques permettent leur utilisation dans divers domaines tels que l'électrotechnique, la construction, l'industrie chimique et alimentaire, ainsi que dans de nombreux secteurs de l'agroalimentaire. Il est essentiel d'avoir une compréhension des mécanismes de comportement de ces matériaux pour évaluer leurs processus physico-chimiques et leurs caractéristiques lorsqu'ils sont exposés à des conditions d'exploitation déficientes.

Les interactions entre les matériaux et l'environnement extérieur entraînent une transformation significative de leurs caractéristiques complexes et variées. La nature et l'activité de l'environnement externe, tels que les facteurs atmosphériques, les milieux liquides, les différents milieux gazeux, la nature du matériau en lui-même, la température d'action et d'autres facteurs influençant, influencent ces interactions.

Il est rare d'utiliser les polymères seuls, car ils renferment une certaine quantité de stabilisants, de colorants et de plastifiants. Afin d'optimiser leurs caractéristiques, ils sont utilisés dans différents polymères synthétiques tels que les thermoplastes (polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC), polystyrène (PS), styrène-acrylonitrile (SAN) et divers copolymères

Notre objectif est d'étudier l'effet du vieillissement électrique en utilisant une barrière diélectrique sur le polymère SAN (styrène-acrylonitrile). Nous visons à analyser les caractéristiques diélectriques, en particulier la permittivité relative, le facteur de pertes diélectriques et le facteur de dissipation.

Dans la section pratique, nous réaliserons une étude sur les effets de la décharge à barrière diélectrique d'un solide isolant : le Styrène acrylonitrile (SAN). Nous examinerons la méthodologie expérimentale tout en mentionnant les différents éléments scientifiques utilisés dans cette étude. Cette partie de travail sera également consacrée à l'interprétation des divers résultats expérimentaux, obtenus sous forme d'images et de tableaux.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une synthèse sur les polymères.
- Le deuxième chapitre aborde le vieillissement et les différents types de vieillissement des polymères.
- Le troisième chapitre examine l'influence de la fréquence et de la durée de vieillissement sur le polymère SAN en utilisant des barrières diélectriques.

Enfin, nous conclurons par une synthèse générale mettant en avant les principaux résultats de notre travail et proposerons également certaines perspectives ouvertes par cette recherche.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES

POLYMÈRES

I.1. INTRODUCTION

Les polymères sont omniprésents dans notre environnement et notre quotidien, occupant une place essentielle dans divers secteurs : des objets les plus courants aux applications techniques avancées, en passant par les produits d'hygiène et alimentaires, l'industrie automobile et aérospatiale, le domaine médical, ainsi que les secteurs de l'électricité et de l'optique. Souvent fabriqués à partir de matériaux synthétiques, parfois naturels, ces matériaux ont connu une croissance notable grâce à la diversité de leurs caractéristiques. Ils peuvent être solides ou légers, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants ou parfois conducteurs, et plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur utilisation [1].

En général, les matériaux polymères sont employés en raison de leurs caractéristiques mécaniques spécifiques et de leur facilité d'utilisation. Ces caractéristiques sont intimement liées.

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

I.2. DÉFINITION D'UN POLYMÈRE

Le mot polymère est dérivé du grec « polus » (plusieurs) et « meros » (parties). C'est une structure qui présente généralement une architecture linéaire (chaîne de polymère) ou tridimensionnelle, avec des liaisons chimiques de plusieurs unités chimiques répétées.

Un polymère est une macromolécule composée d'un assemblage d'unités fondamentales connues sous le nom de monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes. Un monomère est un ensemble de molécules simples qui peuvent se combiner avec d'autres monomères pour former un polymère.

Ces motifs unitaires (monomères), dérivés du grec « monos » qui signifie « un seul ou une seule » et « meros » qui signifie « partie », sont souvent des composés chimiques à faibles masses molaires ou à faibles 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

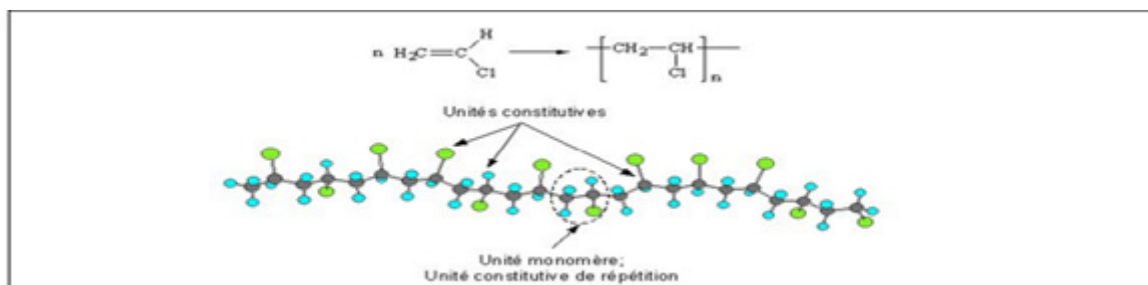


Fig I.1. Représentation d'une macromolécule de PVC, en mettant en évidence quelques unités constitutives et quelques unités de répétition [2].

I-2-1 CLASSIFICATION SELON L'ORIGINE LES POLYMÈRES CLASSÉS SELON L'ORIGINE PEUVENT ÊTRE:

I.2.1.1-Polymères naturels :

Certains premiers matériaux utilisés par l'homme sont basés sur des fibres de bois et de végétaux, du cuir, des tendons d'animaux, de la laine, de la soie, de la cellulose, De nombreux polymères sont présents dans la nature, tels que les protéines, les acides nucléiques, les polysaccharides (comme la cellulose et la chitine), le caoutchouc naturel ou le latex, la lignine ...etc. [2].

I.2.1.2- Polymères artificiels (ou régénérés) :

dont l'élément principal est d'origine naturelle. Ces polymères résultent d'une transformation chimique d'un polymère naturel, modifiant les fonctions des unités monomères, comme la méthylcellulose (les dérivés cellulosiques, dont la molécule de base est la cellulose) [3]

I.2.1.3- Polymères synthétiques :

On observe que les molécules monomères utilisées pour les produire ne se trouvent pas dans la nature. Cependant, les structures obtenues par synthèse ressemblent souvent à celles des polymères naturels. Les plastiques, les élastomères, les fibres et les adhésifs en sont des exemples [3].

I-2-2 CLASSIFICATION SELON LA STRUCTURE DE CHAINES

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

I.2.2.1- Polymères monodimensionnels (linéaires) :

Enchaînement de la chaîne macromoléculaire, constituée d'un nombre potentiellement élevé mais fini d'unités monomères, s'étendant dans une seule direction de l'espace (figure I.2).

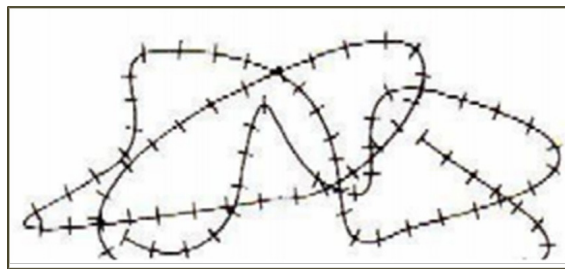


Fig I.2. Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire

I.2.2.2- Polymères bidimensionnels :

Dans deux directions de l'espace, un enchaînement. Ceux-ci sont des feuillets bidimensionnels, d'une épaisseur équivalente à celle des molécules simples. Un exemple Le Carbone Graphite.

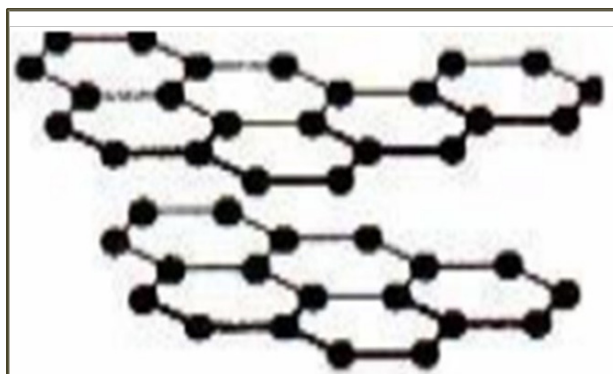


Fig I.3. Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel, ici le Carbone graphite

I.2.2.3- Polymères tridimensionnels :

Par pontage, il est envisageable de convertir des molécules linéaires en molécules 3D. Les réseaux à trois dimensions peuvent être considérés comme infinis en termes de dimension moléculaire, car toutes les unités monomères qui composent un objet sont liées de manière covalente pour former une seule macromolécule (voir figure I.4). Environ 30% des polymères industriels sont composés de ces composés, il est envisageable de convertir des molécules linéaires en molécules 3D grâce à leur pontage.

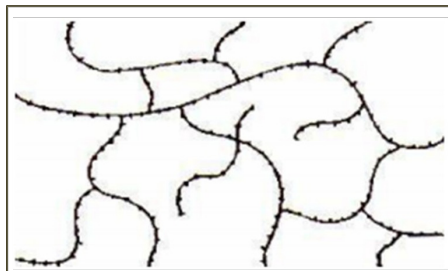


Fig I.4. Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel

I.3- LES DIFFÉRENTES STRUCTURES DES POLYMÈRES

Les propriétés finales du matériau dépendent de la nature des atomes constitutifs, de l'organisation des unités monomères et de la structure spatiale des chaînes [23]. Ainsi, les polymères peuvent adopter diverses architectures, linéaires, ramifiées ou réticulées. Ils sont souvent amorphes, mais peuvent également présenter une structure cristalline ou semi-cristalline.

I.3.1 Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont formés de longues chaînes de monomères reliées entre elles (figure I.5). Les liaisons secondaires entre ces macromolécules assurent la stabilité du polymère, le rendant rigide et solide. À mesure que la température augmente, l'agitation moléculaire entraîne progressivement la rupture de ces liaisons secondaires. Cela permet au matériau de s'écouler sous son propre poids, adoptant ainsi le comportement d'un liquide visqueux. Ce changement se produit à une température spécifique appelée température de transition vitreuse, marquant la transition de l'état vitreux à l'état caoutchouteux caractérisé par des mouvements des segments longs de chaînes.

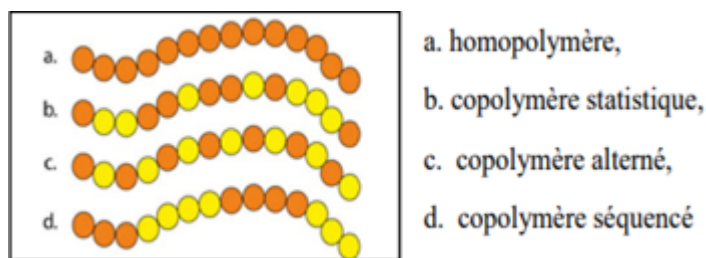


Fig.I.5. Polymères linéaires [3]

Les propriétés mécaniques des copolymères varient selon leur type et leur arrangement. La facilité ou la difficulté des rotations des chaînes dépend de la nature, de l'arrangement et de l'encombrement de chaque monomère.

I.3.2 Polymères ramifiés

Lors de la polymérisation, il est possible que des chaînes d'homopolymères ou de copolymères s'agglomèrent sur d'autres chaînes (voir Figure I.2). À des températures supérieures à la température de transition vitreuse, ces matériaux présentent une viscosité plus élevée que celle des polymères linéaires.

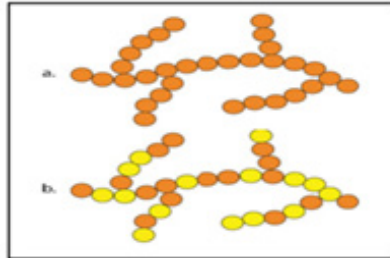


Fig.I.6. Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b) [4]

1.3.3 Polymères réticulés

La formation de liaisons chimiques dans différentes directions de l'espace lors de la polymérisation, de la polycondensation ou de la polyaddition est appelée réticulation, aboutissant à la création d'un réseau (voir figure I.7).

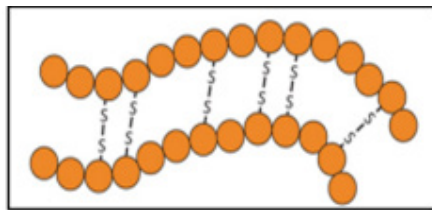


Fig. I.7. Polymère réticulé avec ponts disulfures reliant deux chaînes

1.3.4 Polymères cristallisés et polymères amorphes

a- Structure cristalline:

La composition cristalline se distingue par une distribution régulière des particules qui constituent le matériau, présentant un ordre à grande échelle et formant un réseau cristallin.

b- Structure amorphe :

La structure amorphe se caractérise par sa densité et son absence d'ordre à grande échelle (voir figure I.8). C'est une structure où aucun arrangement régulier n'est perceptible. On rencontre cette configuration dans certains céramiques ainsi que dans de nombreux polymères organiques comme le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le styrène acrylonitrile (SAN) et le polystyrène [5].



Fig.I.8. Structure moléculaire des polymères amorphes [4]

c- Structure semi- cristalline

La figure I.9 illustre le schéma d'une structure semi-cristalline, complexe avec des proportions variables de phases amorphes et cristallines (cristallinité apparente). Cette configuration est typique de nombreux polymères organiques comme le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE) [4].

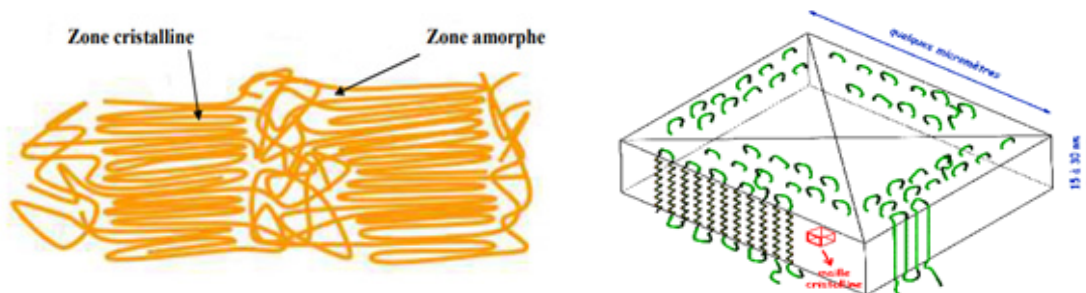


Fig. I.9. Structure moléculaire des polymères semi-cristallins [4]

I.3.4- Polymères arborescents :

En 1991, Tomalia [6], Gauthier et Molle [7] ont décrit les premières synthèses. Les caractéristiques de ces polymères sont celles des dendrimères et des polymères hyperbranchés. Ils sont construits de manière similaire à celle des dendrimères (figure I.10)..

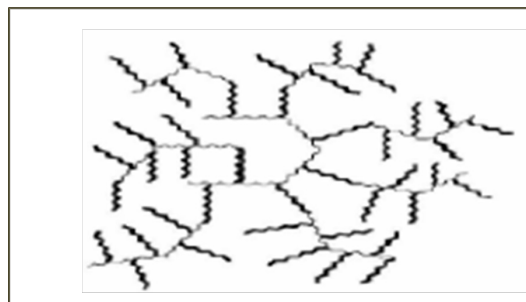


Fig I.10. Polymère arborescent

1.3.5 Polymères réticulés

Dans cette situation, les chaînes polymères se combinent pour former des réticules ou des réseaux tridimensionnels où les liaisons peuvent être de nature covalente ou physique. Les molécules sont formées grâce à cette architecture réticulée particulière, car toutes les chaînes peuvent être liées entre elles (selon le degré de réticulation) (la réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques dans les différentes directions de l'espace lors d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition) [5]. La figure I.8 illustre le dessin d'un polymère réticulé.

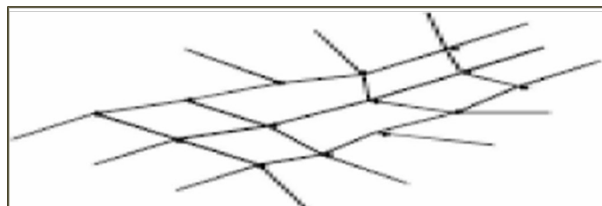


Fig I.11. Polymère réticulé

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.4. POLYMÉRISATION

La polymérisation est le processus de transformation d'un monomère en polymère, tandis que la copolymérisation est le processus de transformation d'un mélange de deux (ou plus) monomères en copolymère. Ainsi, la polymérisation consiste à assembler des monomères pour former des polymères (ou macromolécules) (figure I.12).

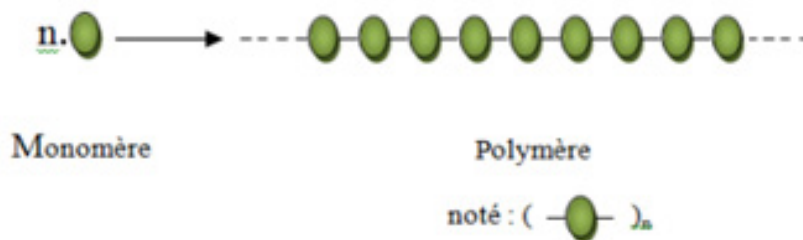


Fig. I.12. Modèle schématique de la synthèse d'un polymère

Le degré de polymérisation est défini par le nombre de monomères constituant le polymère, pouvant atteindre plusieurs centaines de milliers. Il est directement lié à la masse molaire de la macromolécule M , représentant le nombre d'unités répétées dans cette macromolécule...

$$M = nM_0 \quad (\text{I.1})$$

Où M_0 est la masse molaire de l'unité de répétition.

Il existe différents types de polymérisation, parmi lesquels la polymérisation en chaîne et la polycondensation.

I.4.1 La polymérisation en chaîne

Ce type de polymérisation requiert l'utilisation d'amorceurs (radicaux et/ou ioniques) qui activent les monomères, les rendant réactifs entre eux et initiant ainsi des réactions en chaîne qui conduisent à la formation de la chaîne macromoléculaire [8]. Il n'y a pas de réaction d'élimination simultanée entre les monomères. La polymérisation en chaîne est largement employée pour la production de polymères comme le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (Teflon).

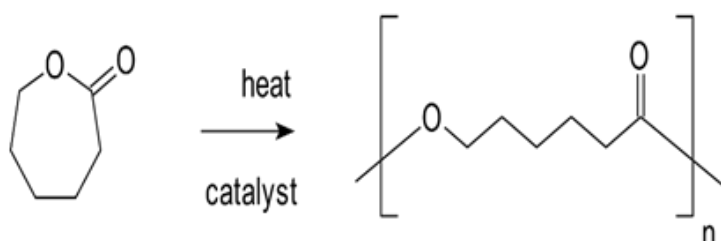


Fig. I.13. Schéma d'une polymérisation en chaîne

Cette polymérisation, comme toute réaction en chaîne, comprend les étapes suivantes :

Amorçage : formation des centres actifs à partir du monomère.

Propagation : croissance des chaînes de polymère par additions successives.

Terminaison : destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes.

I.4.2 La polycondensation

La polycondensation consiste en la création de chaînes macromoléculaires par des réactions successives entre les chaînes en croissance, qui possèdent au moins un groupe réactif à leur extrémité, et les monomères réagissant avec ce groupe. Pendant ce processus, les monomères se lient tout en éliminant simultanément des atomes ou des groupes d'atomes. Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes illustrent bien les polymères obtenus par ce procédé.

I.4.3 Polymérisation en masse

C'est le procédé le plus simple parmi les cinq, car il ne nécessite ni solvant, ni diluant, ni dispersant, utilisant uniquement le monomère pur, sauf si l'ajout d'un catalyseur s'avère

nécessaire (le choix de l'amorceur doit assurer sa solubilité dans le monomère).

La polymérisation peut se dérouler avec ou sans agitation du milieu, en phase homogène ou hétérogène selon la solubilité du polymère dans son propre monomère. Ce procédé est largement employé pour la polycondensation. En phase homogène, la réaction se produit sous gaz inerte, permettant d'obtenir un polymère directement utilisable sans sous-produits. Pour les polymérisations en chaîne, cette méthode assure l'obtention de masses molaires élevées, essentielles pour de bonnes propriétés mécaniques, avec une pureté adéquate du produit final. Toutefois, les longs temps de réaction et la consommation énergétique élevée pour chauffer et sous-vide les réacteurs peuvent être des défis significatifs.

En présence d'un solvant adapté au polymère, la polymérisation en solution est employée pour contrôler la chaleur générée pendant la réaction. Ce procédé varie selon la solubilité du polymère et de l'amorceur dans le milieu réactionnel. Bien que le polymère obtenu soit moins pur que celui produit par polymérisation en masse, la polymérisation en solution est souvent préférée pour les applications nécessitant l'utilisation du polymère sous forme de solution. Par exemple, l'élimination complète des solvants résiduels peut être difficile et coûteuse, notamment dans la production de peintures.

1.4.4 Polymérisation en solution

La polymérisation en solution est employée en présence d'un solvant adapté au polymère pour réguler la libération de chaleur durant la réaction. Les conditions varient selon la solubilité du polymère et de l'amorceur dans le milieu réactionnel. Bien que le polymère résultant soit moins pur que celui obtenu par polymérisation en masse, ce procédé est souvent privilégié pour les applications nécessitant l'utilisation du polymère sous forme de solution. Cependant, l'élimination complète des résidus de solvants peut être ardue et coûteuse, notamment dans la production de peintures.

1.4.5 Polymérisation en suspension

Dans cette méthode de polymérisation, le monomère ne peut pas se dissoudre dans un milieu dispersant tel que l'eau. Chaque gouttelette de la suspension peut être considérée comme un système de polymérisation en masse isolé, car l'amorceur est soluble uniquement dans le monomère. Pour éviter la fusion des gouttelettes (de 10 à 103 micromètres de diamètre) pendant la polymérisation, un agent de suspension est utilisé avec une agitation appropriée maintenue. À la fin de la réaction, la suspension est retirée avec un taux de conversion élevé, et les particules de polymère (de 0,1 à 1 millimètre de diamètre) sont séparées et séchées. Ce procédé est largement utilisé dans l'industrie pour la polymérisation radicalaire du PVC

1.4.6 Polymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion se déroule dans un réacteur vertical à forte agitation,

tout comme la polymérisation en suspension, mais avec un mécanisme différent. Dans ce processus, les micelles d'un tensioactif contiennent le catalyseur, qui est soluble dans l'eau. Le monomère est ajouté progressivement pour former des gouttelettes. En raison de sa faible solubilité, le monomère se diffuse vers les micelles contenant le catalyseur et y subit la polymérisation. Cela résulte en la formation d'une émulsion de particules très fines (de l'ordre du micromètre), qui est impossible à filtrer et est pulvérisée et séchée à l'aide d'un courant d'air chaud. Le tensioactif reste incorporé dans le polymère, agissant comme un stabilisant. Ce procédé permet une polymérisation rapide et efficace, une caractéristique qui n'est pas réalisable avec d'autres méthodes. À la fin de la réaction, le polymère se présente sous forme d'une émulsion stable de fines particules, prête à être utilisée directement. [10]

I.4.7 Polymérisation en phase gazeuse

Ce genre de réaction peut être associé à la polymérisation en masse, dans un environnement hétérogène.

L'introduction du monomère en phase gazeuse sur un catalyseur solide finement divisé est effectuée avec une efficacité suffisante et une concentration suffisante pour éviter de l'extraire ultérieurement du polymère.

En raison de la polymérisation et du contact étroit entre le gaz et la particule solide de polymère, la régulation du dégagement thermique est en plein essor. La mise en place continue du catalyseur solide et le recyclage du monomère résiduel, tandis que l'utilisation directe du polymère soutiré sous forme de poudre après dégazage. La polymérisation de ce genre, utilisée pour les oléfines légères (éthylène, propylène), ne requiert que des températures modérées (80 à 100 °C), avec une faible pression, et de faibles quantités de catalyseur [10].

I.5. PRÉSENTATION DU STYRÈNE ACRYLONITRILE (SAN)

I.5.1 Histoire du styrène [11]

Dans les années 1835. Il a découvert une résine styrax ou «ambre liquide» provenant de l'arbre oriental le styrax benjoin, dans son état naturel. Cette résine est distillée pour obtenir un liquide qu'il nomme le styrène. Le pharmacien, en le chauffant, obtient une nouvelle substance qu'il croit être de l'oxyde de styrène.

La bonne interprétation est donnée en 1866 par le chimiste et homme politique français Marcelin Berthelot :

il s'agit d'une polymérisation. Par la suite, le chimiste allemand Hermann Staudinger, qui a reçu le prix Nobel de chimie dans le domaine de la chimie macromoléculaire, affirme que le chauffage de ce liquide, le styrène, entraîne la formation de macromolécules de polystyrène.

I.5.2 Définition

Le styrène est une substance aromatique organique avec une formule chimique C_8H_8 . Il s'agit d'une substance liquide à température et pression ambiante. On l'emploie dans la production de plastiques, notamment du polystyrène.

Le styrène est un composé chimique incolore, huileux, toxique et inflammable, présent en petites quantités dans certaines plantes et produit industriellement à partir du pétrole. De faibles concentrations de styrène se trouvent également dans les plantes, les fruits, les légumes et la viande [11]. Industriellement, le styrène est principalement produit par la déshydrogénation surchauffée de l'éthylbenzène, catalysée par des oxydes de fer. Autrefois, le styrène était extrait du benjoin, issu du styrax, un arbuste indonésien. Sa structure moléculaire est illustrée dans la figure suivante : [10].

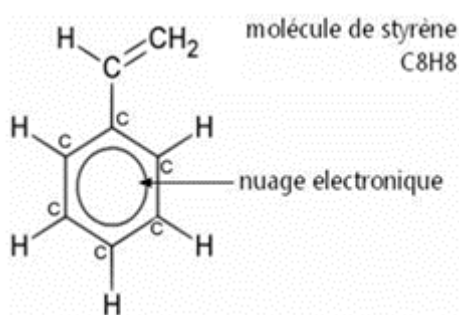


Fig I.15. Représentation d'une molécule du Styrène [11]

I.5.3- La production du styrène [12,13]

Le styrène était initialement obtenu par séparation lors du raffinage du pétrole jusqu'en 1930, après quoi des procédés de fabrication spécifiques ont été développés. De nos jours, il existe principalement deux méthodes industrielles pour produire du styrène.

La première méthode utilise un processus de déshydrogénation catalytique, où le styrène est produit en chauffant l'éthylbenzène (EB) à une température de 600 à 650 °C en présence d'un catalyseur tel que l'oxyde de magnésium ou l'oxyde de zinc. Cette réaction chimique est réversible et endothermique, et travailler sous une pression réduite permet d'améliorer le rendement.

Le deuxième procédé est moins couramment employé, il est réalisé en plusieurs étapes. Premièrement, À 150 °C, l'éthylbenzène est oxydé sous 2 bars de pression. Le produit obtenu (un peroxyde) réagit ensuite avec du propène à 115°C sous pression élevée et en présence de silice pour former de l' α -phényléthanol. Ce dernier subit ensuite une déshydratation à 200°C environ en présence d'alumine pour former le styrène.

I.5.4 Présentation du styrène acrylonitrile (SAN)

Le styrène-acrylonitrile (SAN) est un copolymère composé de styrène et d'acrylonitrile (AN). Ce matériau semi-technique thermoplastique appartient à la famille des

styréniques, tels que le polystyrène homopolymère (PS «cristal»), le «PS-choc» ou copolymère «bloc» styrène butadiène (SB), l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS), l'acrylonitrile styrène acrylate (ASA) [8], etc. Il est extrêmement solide et plus rigide que le PS.

Depuis le début des années 1950, le SAN est fabriqué [14]. Styron, Styrolution et Polimeri Europe sont les principaux fabricants de SAN.

La formule moléculaire du SAN suit le schéma de la figure I.16

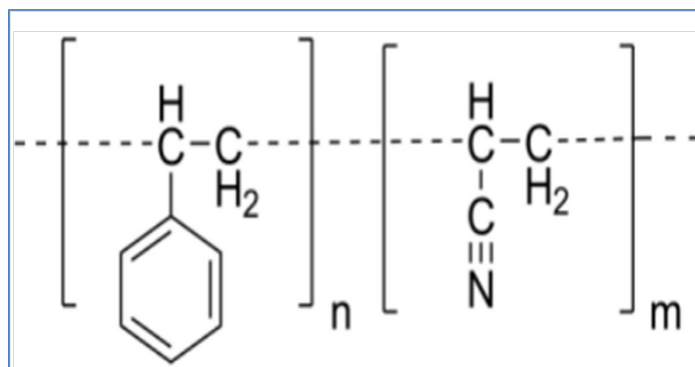


Fig I.16. Formule chimique du SAN [15].

I.5.5. Synthèse du SAN

Les monomères de styrène et d'acrylonitrile sont utilisés pour fabriquer le styrène acrylonitrile. On peut fabriquer du polymère en polymérisant en émulsion, en masse ou en solution.

En général, le styrène acrylonitrile renferme entre 20 et 30 % d'acrylonitrile. Les propriétés finales du SAN sont influencées par la présence d'acrylonitrile dans sa composition, notamment sa résistance à la traction, son élongation, sa température et sa chaleur de déformation. L'augmentation de la quantité d'acrylonitrile dans le copolymère entraîne une augmentation de ces propriétés.

Le copolymère de SAN est un matériau amorphe linéaire qui présente une bonne résistance thermique, tandis que le polystyrène pur est plus résistant. Le SAN, un polymère transparent, peut présenter une certaine transparence. Couleur jaune à mesure que le contenu en acrylonitrile augmente [16]. La synthèse du copolymère de Styrène acrylonitrile suit le schéma de la figure I.17

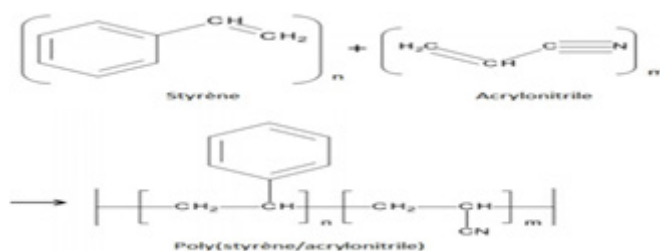


Fig. I.17. Synthèse du SAN

I.5.6. Caractéristiques du SAN

En synthèse organique, le styrène est principalement employé dans la production de matières plastiques et de caoutchoucs, notamment le polystyrène. Il est également utilisé dans la production de copolymères tels que l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), le styrène-acrylonitrile (SAN), le méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène (MBS).

Les différents types de caoutchouc synthétique comprennent le caoutchouc styrène-butadiène (SBR) ; les polyesters insaturés et les polyesters insaturés renforcés, tels que les fibres de verre ou le GRP. [11]

- Il est possible de produire une multitude de produits en polyester stratifié, tels que :
- Les tuyaux et leurs connecteurs, fabriqués à partir de plastique renforcé ;
- Les portes et les fenêtres en plastique renforcé (telles que les portes des garages, les portes extérieures et les portes fenêtres) ;
- Les appareils sanitaires ;
- Les produits pour le bâtiment, fabriqués à partir de plastique renforcé ;
- Les produits électroménagers...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 [16].

I.5.6.1 Propriétés chimiques [11]

Le styrène est une substance réactive qui peut facilement se polymériser et s'oxyder. L'action de la lumière, de la chaleur (surtout au-dessus de 66 °C) ou d'agents chimiques (par exemple : peroxydes, acides forts, sels métalliques...) accélère la réaction de polymérisation, qui est lente à température ambiante. Sa forte exothermie peut entraîner une augmentation dangereuse de la pression dans les récipients solides.

On stabilise le styrène en ajoutant un inhibiteur de polymérisation qui ne fonctionne qu'avec de l'oxygène.

En cas d'insuffisance de la quantité d'inhibiteur (elle diminue au fil du temps) ou d'augmentation de la température, le styrène peut prendre des formes dangereuses.

Le styrène interagit rapidement avec les oxydants, voire de manière explosive. La transformation du styrène en aldéhydes et peroxydes entraîne la création de catalyseurs de polymérisation. Au-dessus de 40°C, le styrène réagit avec l'oxygène pour créer un peroxyde explosif thermosensible. Certains caoutchoucs et matières plastiques sont dissous.

I.5.6.2 - Caractéristiques physiques [17]

Le styrène est un liquide à visqueux, d'un blanc à un jaune. La présence de traces d'aldéhydes (oxydation à l'air) rend son odeur, qui est détectable à 0,15 ppm, douce et plaisante à très faible concentration, désagréable à 100 ppm.

La solubilité du styrène dans l'eau est faible (290 mg/L à 20 °C), mais il est compatible avec de nombreux solvants organiques tels que l'acétone, l'éther, le méthanol, l'éthanol, le benzène, le disulfure de carbone... Sa pureté varie de 99,7 % à plus de 99,9 %, et il est 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/m³.

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

Tableau I.1. Les principales propriétés physiques et chimiques du styrène [5]

Propriétés physiques et chimiques	Détails
Formule chimique	$(C_8H_8)-(C_3H_8N)_m$
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

I.6- 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 [4]. [18] dépression du système nerveux central : fatigue, nausées, perte d'équilibre, maux de tête, changements D'humeur, perte de perception des couleurs, ...etc. [19]. [17].

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 [13].

I.7- LES RISQUES LIÉS AU STYRÈNE

Le styrène est un produit chimique de base utilisé dans la fabrication de plastiques, de latex et de certains types de caoutchoucs. Il est principalement absorbé par inhalation, mais aussi par voie cutanée. Environ 97% du styrène absorbé est excrété dans l'urine, tandis que moins de 3% est éliminé par l'expiration. Les risques associés à l'exposition au styrène sont nombreux, qu'elle soit de courte ou de longue durée, et les effets néfastes peuvent être aigus ou chroniques en fonction de la durée d'exposition. Les symptômes les plus fréquemment signalés incluent une irritation des yeux, des muqueuses et de la gorge. D'autres symptômes courants indiquent une dépression du système nerveux central : fatigue, nausées, perte d'équilibre, maux de tête, changements d'humeur, altération de la perception des couleurs, et autres [19], [10].

II.8- PRÉVENTIONS DES RISQUES [26] [12].

Pour minimiser les risques, il est crucial de suivre plusieurs mesures de précaution, notamment sensibiliser les employés et respecter les normes réglementaires en vigueur. De plus, il est essentiel de vérifier attentivement l'étiquetage et la fiche de données de sécurité du produit, en particulier pour les instructions concernant les précautions d'emploi et de stockage.

Voici quelques recommandations spécifiques :

- Installer des systèmes d'aspiration pour capturer les émissions à la source.
- Mettre en place une ventilation générale des locaux sans recirculation de l'air.
- Utiliser systématiquement des équipements de protection individuelle 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.

I.9 -MISE EN ŒUVRE DU SAN

Avant d'être utilisé, le SAN, qui présente une légère hygroscopicité, doit être étuvé à 100°C pendant 24 heures [20]. Ce matériau peut être façonné par extrusion, injection, thermoformage et soufflage.

Pour l'injection-moulage, les températures recommandées varient de 230°C à 320°C. La température du moule doit quant à elle être maintenue entre 40°C et 70°C.

En extrusion, la température de traitement se situe généralement entre 230°C et 250°C à la sortie de la filière.

I.10. CONCLUSION

Dans la première partie de ce chapitre, nous abordons les polymères utilisés dans le domaine du génie électrique. On a donc effectué une présentation des diverses structures de ces matériaux. Ensuite, nous avons exposé le polymère SAN, qui sera l'objet de notre étude.

CHAPITRE II

Vieillissement des polymères

II-1 INTRODUCTION

Le vieillissement désigne tout processus qui entraîne une évolution lente et irréversible des caractéristiques des matériaux (à l'exception de la pure mécanique, telle que le fluage ou la fatigue).

Le vieillissement n'est pas un processus spécifique. Parmi les contraintes les plus strictes à l'utilisation, on peut mentionner le stress électrique, qui réduira la durée de vie du matériau. Le processus de vieillissement électrique peut entraîner des modifications dans la structure du polymère ainsi que ses caractéristiques diélectriques et mécaniques

II-2 DIFFÉRENTS TYPES DE VIEILLISSEMENT

On distingue trois types de vieillissement :

II-2-1 VIEILLISSEMENT ÉLECTRIQUE

Lorsqu'il y a une décharge partielle dans le matériau, des radicaux libres se forment et réagissent rapidement avec l'oxygène présent. Cela entraîne une détérioration des isolants, manifestée par des arborescences électriques à l'échelle générale ou locale, amplifiée par la température, l'humidité et la présence d'impuretés ioniques. Les réactions électrochimiques peuvent également altérer les propriétés des matériaux.

II-2-1-1 LES PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES

Il existe plusieurs phénomènes électriques :

A- Les charges d'espace

Les porteurs d'énergie peuvent se retrouver piégés à des niveaux d'énergie intermédiaires, souvent influencés par des impuretés, des cavités, des interstices, des dislocations et d'autres défauts de fabrication. Ce phénomène de piégeage des charges est observé notamment dans la région amorphe du polyéthylène, favorisant ainsi l'accumulation de ces charges d'espace indésirables. La littérature scientifique abonde sur l'impact et les méthodes de mesure de ces charges d'espace dans l'isolation des câbles électriques [21,22], soulignant leur contribution à l'augmentation de la conductivité des matériaux diélectriques.

Selon des recherches (Figure II.1) [23], la charge d'espace augmente au fil du vieillissement.

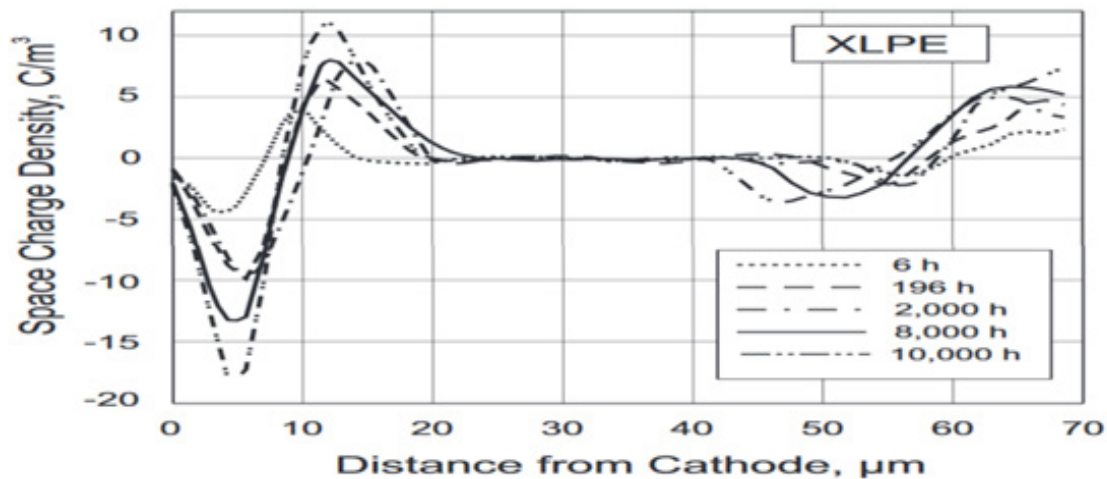


Fig II.1. Charges d'espace dans un PRC (appelé également XLPE) pour différents temps de vieillissement [23].

Les charges d'espace et leurs interactions pourraient servir de paramètres indicateurs du vieillissement électrique sous contrainte continue et alternative, notamment dans des conditions de haute tension électrique ($>10 \text{ kV/mm}$).

B- Les décharges partielles

La décharge partielle est définie par la CEI (Comité d'Électrotechnique Industrielle) [24] comme une décharge électrique qui partiellement court-circuite un isolant entre deux électrodes, sous l'application d'une différence de potentiel. Ces décharges partielles peuvent se produire près des conducteurs ou à l'intérieur de l'isolation. Elles peuvent être classées en plusieurs catégories :

- Les décharges internes se forment dans les cavités telles que des bulles de liquide, des fissures, etc., situées à l'intérieur du volume isolant. Ces cavités d'air peuvent être observées à l'intérieur de l'isolant ou à l'interface entre l'isolant et le semi-conducteur. Une décharge partielle se produit lorsque le champ électrique à travers la cavité dépasse la rigidité diélectrique du gaz présent dans la bulle de liquide, libérant ainsi des électrons libres.

- Les composés gazeux présents dans le matériau, introduits lors du processus de fabrication, font partie des poches d'air. De plus, au cours du vieillissement physique et chimique du matériau isolant, des cavités peuvent se former. Ces défauts peuvent être observés à l'aide de techniques de microscopie électronique telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) [25] ou la microscopie électronique à transmission (MET) [26]. Un exemple est donné par la figure (Figure II. 2)

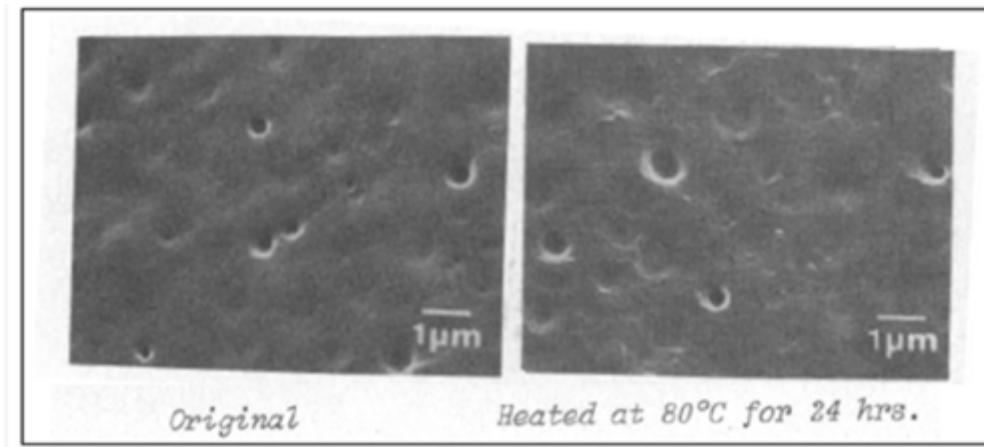


Fig II.2. Observation au MEB des vacuoles dans un PE avant et après 24h de vieillissement dans l'air à 80°C [25].

Ces cavités peuvent varier en taille de 1 à 20 micromètres en fonction des différentes étapes de fabrication telles que l'extrusion, la réticulation, le chauffage, le refroidissement, etc.

Les décharges de surface se produisent lorsque l'isolant présente un champ électrique tangenciel significatif à sa surface. Lorsque ce champ électrique atteint la valeur disruptive de l'air environnant, cela provoque des décharges corona. Ces décharges génèrent principalement de l'ozone et des nitrures d'oxygène, contribuant ainsi à la détérioration de l'isolant.

Les décharges partielles peuvent également se produire au sein des structures électriques [22]. Diverses techniques sont utilisées pour mesurer et évaluer ces décharges partielles, notamment les méthodes acoustiques [27], la radiologie à haute fréquence (UHF) [28, 29], les méthodes électromagnétiques [30], optoélectroniques [27], et électriques [31].

C- Arborescences électrochimique

Dans certaines situations, il est possible d'observer l'apparition d'arbres électrochimiques. Les étapes du processus sont les suivantes (figure II.3) [32].

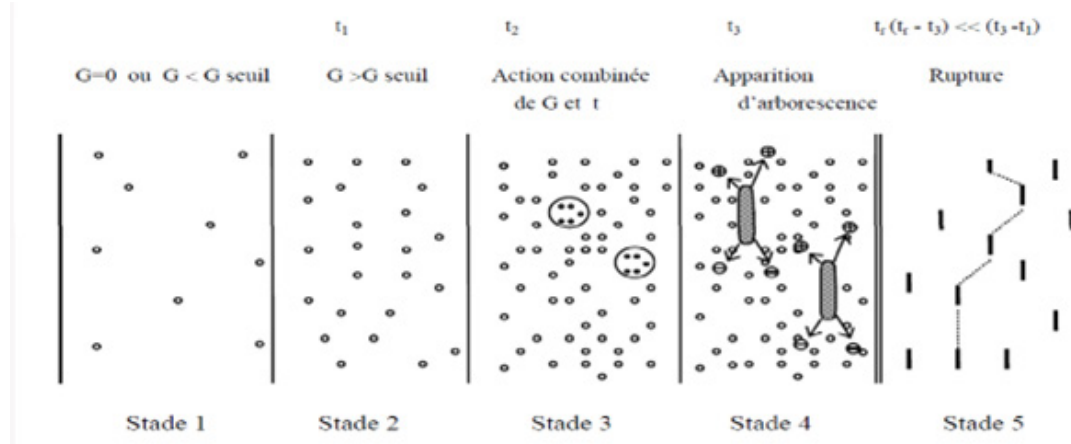
Dans la phase 1, le matériau est en équilibre en présence d'un champ faible ou nul. En règle générale, le champ électrique n'affecte pas la structure : si des défauts se forment, ils se forment sous forme métastable. Ainsi, la structure peut retrouver son état d'origine.

Stade 2 : Le champ est adéquat pour générer de nouveaux défauts irréversiblement à partir des défauts initiaux. Cette procédure provoque une hausse de la densité des charges dans le matériau.

Stade 3 : Lorsque le champ électrique et le temps interagissent, la densité des défauts est telle que la probabilité qu'ils se regroupent en amas est élevée.

Stade 4 : Les porteurs dont le libre parcours moyen est de plus en plus élevé, au sein de ces amas, ont la capacité d'accumuler des énergies significatives, ce qui peut entraîner la formation de défauts de dimensions plus importantes, tels que des arborescences.

La rupture se produit au stade 5 en utilisant un mécanisme de percolation entre les amas de défauts époxy en configuration pointe/plan à laquelle a été superposée la théorie de la percolation de A.K. [33].



Fi.II.3. Arborescence électrique observée dans le volume d'une résine

D- Arborescences électriques

La formation d'arborescences électriques se produit dans les zones où le stress électrique est très élevé, tels que les vacuoles ou les impuretés. Les décharges partielles produisent des ions et des molécules énergétiques qui attaquent les parois de la cavité d'air, ce qui entraîne la création de canaux qui se propagent dans le polymère [34]. Les phénomènes répétés engendrent ce qu'on nomme les arborescences électriques [36] et peuvent entraîner un claquage diélectrique.

On peut observer ces phénomènes arborescents au microscope, mais ils peuvent également être observés à l'œil nu. Ces arborescences sont reliées par des canaux de quelques dizaines de microns de diamètre et par des dizaines de branches de quelques millimètres de long (Figure II.4) [32, 33].

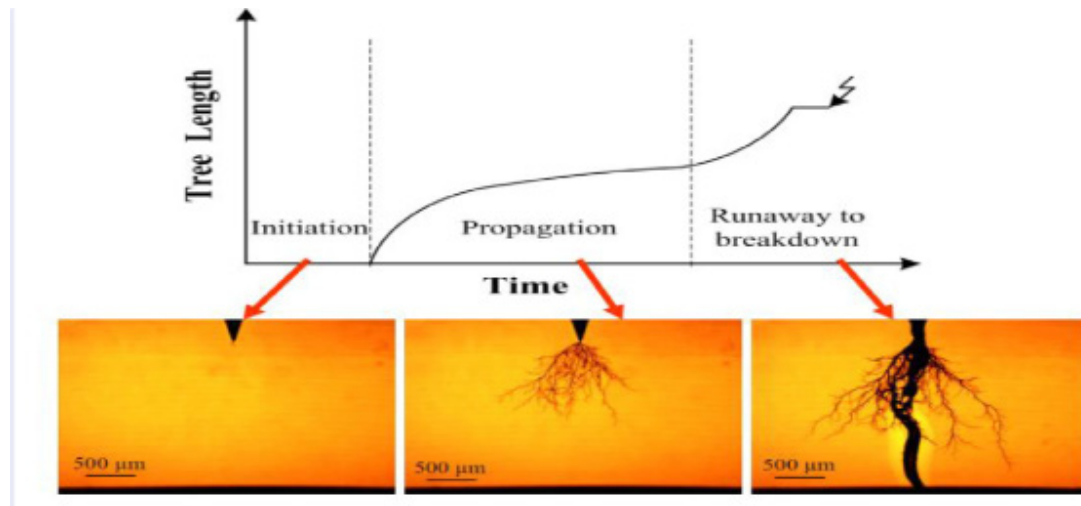


Fig II.4. Arborescence électrique dans un PRC [32, 33].

II-2-2 VIEILLISSEMENT THERMIQUE DES POLYMÈRES

Le vieillissement thermique engendre divers phénomènes physiques tels que le dégazage, la migration des plastifiants, des modifications morphologiques, ainsi que des processus chimiques influencés par l'oxygène atmosphérique. Ces processus peuvent altérer la structure chimique du polymère lui-même, ou parfois seulement celle des additifs, notamment en cas d'incompatibilité entre eux [37, 38].

II-2-2-1 VIEILLISSEMENT PHYSIQUE

Le vieillissement du corps dans son ensemble englobe tous les processus.

La cause du processus physique peut être :

- Changements dans la structure spatiale des macromolécules (cristallines secondaires, détente, ...etc.) ;
- Conditions de surface (fissuration dans un milieu tensioactif) ;
- Événements de transport (transfert de solvant, migration additive)

A- Vieillissement physique sans transfert de masse

Les variations de volume et d'enthalpie sont deux aspects distincts, bien que la structure du réseau macromoléculaire soit similaire dans les deux phénomènes, notamment dans l'état vitreux [35]. Ce phénomène est lié à l'instabilité naturelle des matériaux amorphes en dessous de leur température de transition vitreuse. Dans les polymères semi-cristallins comme le PE, le PP, etc., certains fragments tridimensionnels réguliers sont piégés dans la phase amorphe et dispersés progressivement dans la région cristalline. Avec le vieillissement, le taux de cristallisation tend à diminuer [39].

1- Vieillissement par chocs thermiques

Des ruptures mécaniques peuvent être causées par des chocs thermiques causés par une dilatation différentielle. Il est possible que deux mécanismes interviennent :

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

À moins d'une exception, les matériaux organiques jouent un rôle d'isolant thermique lorsqu'ils sont utilisés. La température de l'environnement varie rapidement, ce qui crée un gradient de température dans l'épaisseur. Ainsi, la zone interne correspond à la surface d'expansion différente du matériau. Lors d'une explosion thermique à grande échelle, une seule différence de température entraînera une rupture. Lors de cycles de faible amplitude, il est possible que des dégâts se produisent dans l'état de l'isolant. Le matériau est soumis à une fatigue prolongée [40, 42].

- **Matériaux hétérogènes**

En présence de variations de température dans les matériaux composites, les dilatations différentielles engendrent des contraintes internes qui peuvent causer des dommages au matériau. C'est un processus de fatigue mécanique. La variation du coefficient de dilatation des phases en présence est donc responsable de la dilatation superficielle [39, 40].

B- Vieillissement physique avec transfert de masse

Le transfert de petites molécules du matériau vers l'environnement (pertes d'adjuvants) ou de l'environnement vers le matériau (absorption de solvants) est classé en deux grandes catégories.

1- Vieillissement par absorption de solvants

Lorsqu'une espèce de faible masse moléculaire (comme la vapeur ou un liquide) présente une solubilité non négligeable, elle a tendance à pénétrer à l'intérieur du polymère. L'eau, en particulier, est le solvant le plus couramment rencontré, ce qui peut poser des défis car les matériaux ne sont pas totalement hydrophobes [36]. La diffusion de ce solvant à travers le polymère suit une loi spécifique qui peut varier en fonction des conditions étudiées.

2- Vieillissement thermique en présence d'oxygène

La présence d'oxygène dans le matériau favorise l'oxydation à des températures modérées, généralement inférieures à 300°C pour effet :

- Favoriser l'utilisation de coupures de chaînes polymères plutôt que la réticulation.
- Réduire la température à laquelle un vieillissement thermochimique anaérobie commence à se produire.
- Induire une exothermicité accrue.

L'utilisation de substances antioxydantes comme le carbone noir peut inhiber ou ralentir le processus d'oxydation. L'oxydation est une catégorie de réactions chimiques complexes et lentes où les hydrocarbures réagissent avec l'oxygène dissous. Initialement, des produits de réaction solubles sont formés, puis ils peuvent se polymériser pour former des produits plus ou moins solubles. Les dépôts résultants sont souvent appelés boues d'oxydation

II-2-3 VIEILLISSEMENT SOUS UV (ULTRA-VIOLET)

S'il est possible d'observer le phénomène de vieillissement à l'aide de méthodes physiques (évolution des propriétés mécaniques, de l'aspect de surface...), comme cela a été le cas de manière exclusive pendant plusieurs décennies, il est possible et nécessaire de le comprendre quant aux phénomènes impliqués. Depuis une vingtaine d'années, une méthode physico-chimique non destructive, utilisant les spectrophotométries infra-rouge et UV-visible, est utilisée en milieu universitaire. Les enceintes de photovieillissement qui ont été développées (aujourd'hui commercialisées sous le nom Atlas SEPAP 12-24) permettent d'obtenir un facteur d'accélération environ trois fois supérieur à celui des tests classiques WOM/ Xeno, grâce à l'utilisation de sources de mercure et à un contrôle rigoureux de la température de l'échantillon. Une norme CEN de janvier 2014 est actuellement en vigueur [43].

II-2-4 COMPRÉHENSION DES MÉCANISMES DE DÉGRADATION

Il est essentiel de comprendre les processus réactionnels de dégradation des polymères afin de pouvoir suggérer des stratégies de stabilisation et prédire les durées de vie en utilisant des tests de vieillissement artificiels accélérés. Pour cela, il est indispensable d'employer des techniques analytiques visant à évaluer la dégradation du polymère à diverses échelles (Figure II.6).

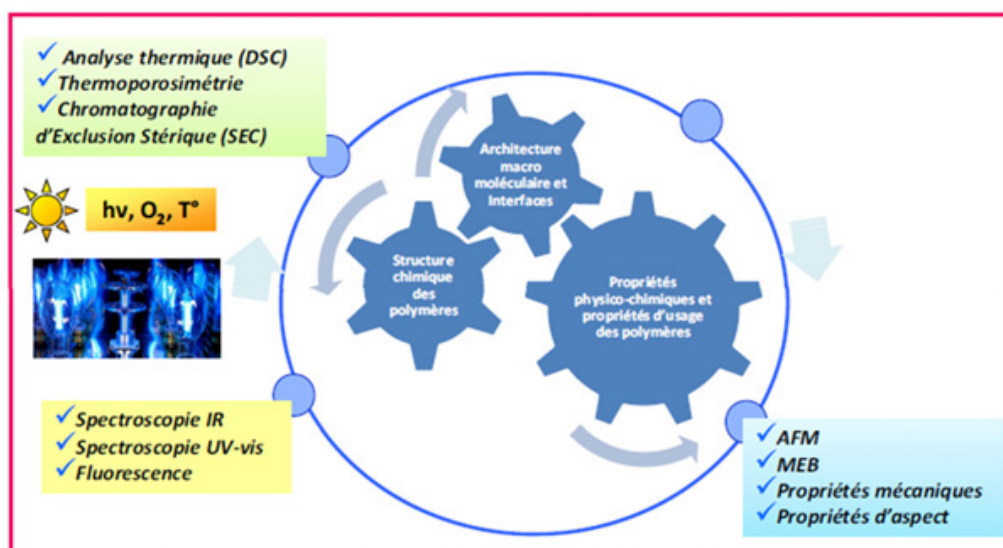


Fig II.5. Approche physico-chimique pour la compréhension des mécanismes de dégradation des polymères.

A-oxydation radicalaire en chaîne d'un polymère

Les matériaux polymères vieillissent en suivant des processus radicalaires qui entraînent la formation de fonctions chimiques oxydées comme les alcools, les cétones et les acides carboxyliques au cours du vieillissement. Le résultat le plus fréquent est la rupture des chaînes macromoléculaires, mais il est possible que certains polymères (en particulier certains élastomères) aient des réactions de réticulation. En présence de rayonnement UV ($\lambda > 300$ nm), le phénomène de coupures de chaînes sera amplifié en raison de la décomposition photochimique des cétones. Les matériaux polymères vieillissent grâce à des contraintes telles que la chaleur, le dioxygène et les UV. Le résultat le plus fréquent est la rupture des chaînes macromoléculaires, mais il est possible que certains polymères (en particulier certains élastomères) aient des réactions de réticulation. Ce processus de vieillissement, qui se produit de manière automatique, entraînera des altérations importantes des caractéristiques d'utilisation du polymère (décoloration, jaunissement, fissures, fragilisation face à toute sollicitation mécanique), qui seront plus ou moins acceptables en fonction des applications. Différentes familles de molécules (stabilisants) ont la capacité de ralentir ou de neutraliser ces processus en intervenant simultanément. Elles permettent 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 [44].

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.7)

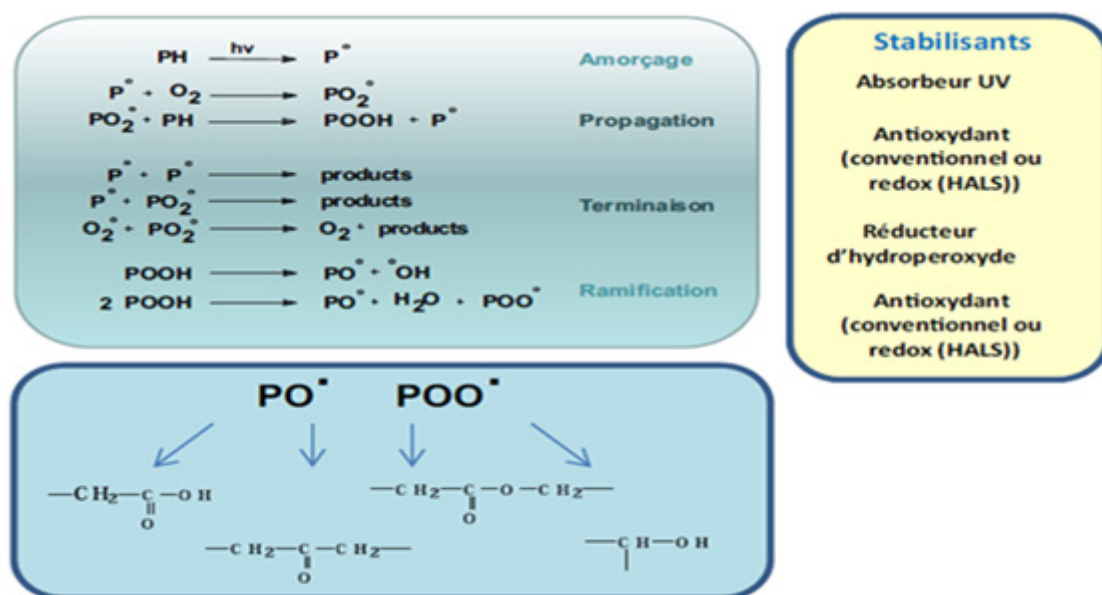


Fig II 6. Mécanisme d'oxydation radicalaire en chaîne d'un polymère (PH).

B- Photodégradation d'un polymère

La détérioration moléculaire du polymère, également connue sous le nom de photodégradation ou simplement photo-oxydation, est causée par l'exposition à des rayonnements ultraviolets (UV). La détérioration du polymère peut entraîner sa fissure ou sa désintégration. Le souci est répandu dans les produits qui sont exposés à la lumière solaire. Le problème de l'exposition continue est plus grave que celui de l'exposition intermittente, car l'impact de l'exposition dépend de l'étendue et du niveau d'exposition.

C- Photo-oxydation

La photo-oxydation survient lorsque les polymères subissent une détérioration de leur surface en présence d'oxygène ou d'ozone sous l'effet d'une énergie radiante telle que les rayons ultraviolets (UV) ou la lumière artificielle. Ce processus joue un rôle crucial dans la transformation des polymères.

Les groupes chromophores présents dans les polymères sont responsables de déclencher les réactions de photo-oxydation, produisant des fonctions telles que les aldéhydes, les cétones ou les acides carboxyliques le long ou à l'extrémité des chaînes polymères. La dégradation thermique peut également être associée à la photo-oxydation, et ces deux phénomènes peuvent s'accélérer mutuellement.

Les diverses réactions de photo-oxydation comprennent la rupture de chaîne, la réticulation et des réactions d'addition oxydative supplémentaires. Les processus suivants sont souvent observés [45]:

a. Initialisation : les radicaux libres sont créés en absorbant des photons ;

b. Diffusion : un radical libre réagit avec l'oxygène afin de générer un radical polymère peroxy ($\text{POO}\cdot$). Il interagit avec un polymère afin de produire de l'hydroperoxyde de polymère (POOH) et un nouveau radical de polymère alkyle ($\text{P}\cdot$) ;

c. Formation des chaînes : la formation des radicaux oxy de polymère ($\text{PO}\cdot$) et des radicaux hydroxy ($\text{HO}\cdot$) est due à la photolyse ;

On déduit que la réticulation est le résultat de la réaction entre divers radicaux libres.

d.conclusion : la réticulation est le résultat de la réaction entre divers radicaux libres.

II-2-5 DÉTECTION

La spectroscopie infrarouge permet de détecter précocement les problèmes dans un produit avant l'apparition de fissures sérieuses. Ce procédé identifie la formation de groupes carbonyle dans les chaînes de polymère, résultant de l'oxydation des liaisons activées par le rayonnement ultraviolet. L'analyse d'un film mince a facilement révélé la présence de ces groupes carbonyle. Le produit en question était un cône de signalisation en LDPE fabriqué par rotomoulage, qui avait prématurément développé des fissures en

service. Cette défaillance a été observée dans plusieurs cônes similaires en raison de l'absence d'un additif anti-UV lors de leur fabrication.

II-2-6 PRÉVENTION

Pour accroître la résistance d'un polymère à l'attaque par la lumière du soleil, on peut ajouter des additifs anti-UV lors du mélange des ingrédients, avant la fabrication du produit par moulage par injection, par exemple. Les stabilisants UV présents dans les plastiques agissent généralement en absorbant sélectivement le rayonnement UV et en dissipant cette énergie sous forme de chaleur à basse température, de manière similaire aux produits de protection solaire qui protègent la peau contre les rayons UV. Différents types de stabilisants UV sont utilisés en fonction du matériau, de la durée de vie prévue et de la sensibilité à la dégradation par les UV.

Les stabilisants UV comme les benzophénones absorbent le rayonnement UV et empêchent la formation de radicaux libres. Le spectre d'absorption UV est ajusté en fonction du type de benzophénone utilisé. Les concentrations typiques varient généralement de 0,05 % à 2 %, avec certaines applications nécessitant jusqu'à 5 %.

Les antioxydants sont également employés pour inhiber la formation d'hydroperoxydes dans le processus de photo-oxydation [46]

Les colorants et les pigments sont intégrés aux matériaux polymères pour apporter des propriétés de modification de couleur, tout en ralentissant également la dégradation causée par les UV des polymères.

II-2-6-1 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 photo isomérisation : 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 $10^5 \text{ L mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

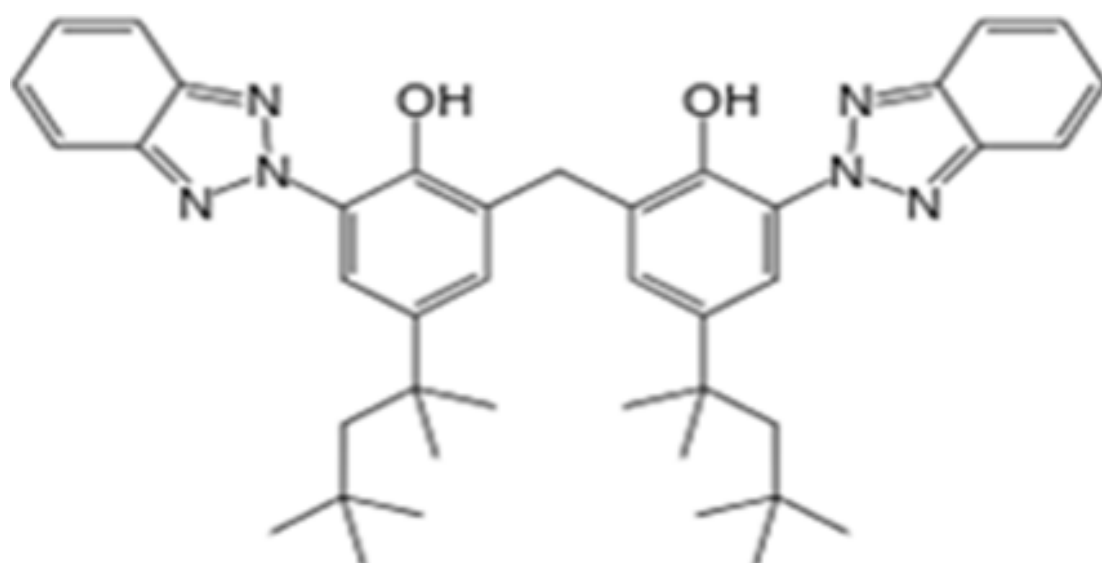


Fig II.7. Biscotrizole :un absorbant UV Benzotriazole-phénol utilisé dans la protection des polymères [46]

II.7 CONCLUSION

Le deuxième chapitre se concentre sur les diverses formes et concepts de dégradation et de vieillissement des polymères, tels que le vieillissement électrique, thermique ainsi que le vieillissement sous l'effet des UV.

CHAPITRE III

PARTIE EXPÉRIMENTALE

III-1 INTRODUCTION

Ce chapitre explore en détail les méthodes expérimentales et les techniques d'analyse utilisées pour étudier l'interaction entre une décharge électrique et la surface d'un matériau isolant. Nous examinons ici les différents aspects du vieillissement électrique, ainsi que les instruments de mesure et d'analyse employés pour évaluer le comportement de nos échantillons avant et après les tests.

III-2 DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MODE OPÉRATOIRE

III-2-1 MONTAGE EXPÉRIMENTALE

La figure III.1 présente le dispositif expérimental employé pour produire les décharges électriques. Il est constitué d'un transformateur d'essai et d'un système d'électrodes sphère-plan. On connecte à haute tension l'électrode sphérique, de 6 mm de rayon, et à la terre l'électrode plane, de 5 cm de diamètre. Le tout est enfermé dans une cage de Faraday. Une pointe peut remplacer l'électrode sphérique lors de l'analyse des courants de décharge.

Afin d'exposer les différents échantillons aux décharges électriques, nous les avons placés sur un disque en verre d'une épaisseur de 0,5 cm et d'un diamètre de 10 cm, préalablement nettoyé. Ce disque en verre joue le rôle d'une barrière diélectrique afin d'éviter la formation d'un diélectrique.

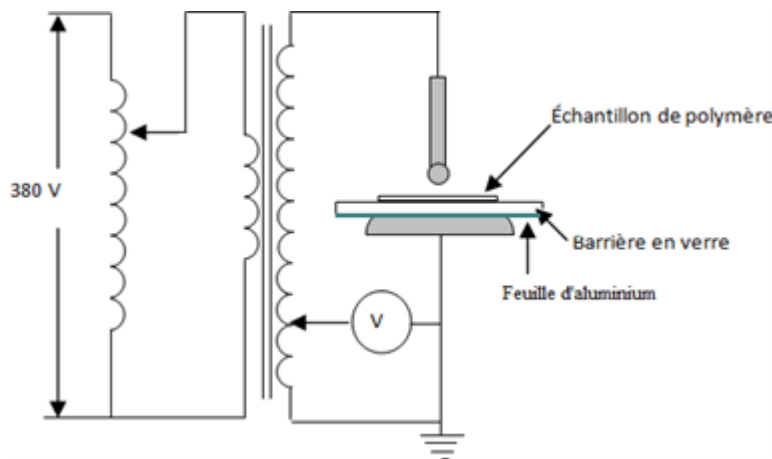


Fig.III.1. Montage expérimental pour générer la décharge électrique

III-2-2 LES DÉCHARGES À BARRIÈRE DIÉLECTRIQUE

La répétition des essais entraîne une dégradation de la surface de l'isolant solide et une diminution partielle de ses propriétés diélectriques. Ainsi, pour une tension donnée, les décharges observées sur un échantillon soumis à des contraintes répétées montrent une longueur finale relativement élevée par rapport à celles observées sur des échantillons neufs. De plus, la multiplication des décharges sur le même échantillon conduit inévitablement à des variations avec des amplitudes de tension assez faibles. La détérioration de la surface est principalement influencée par la rigidité diélectrique du matériau isolant, le nombre de décharges et l'amplitude de la tension.

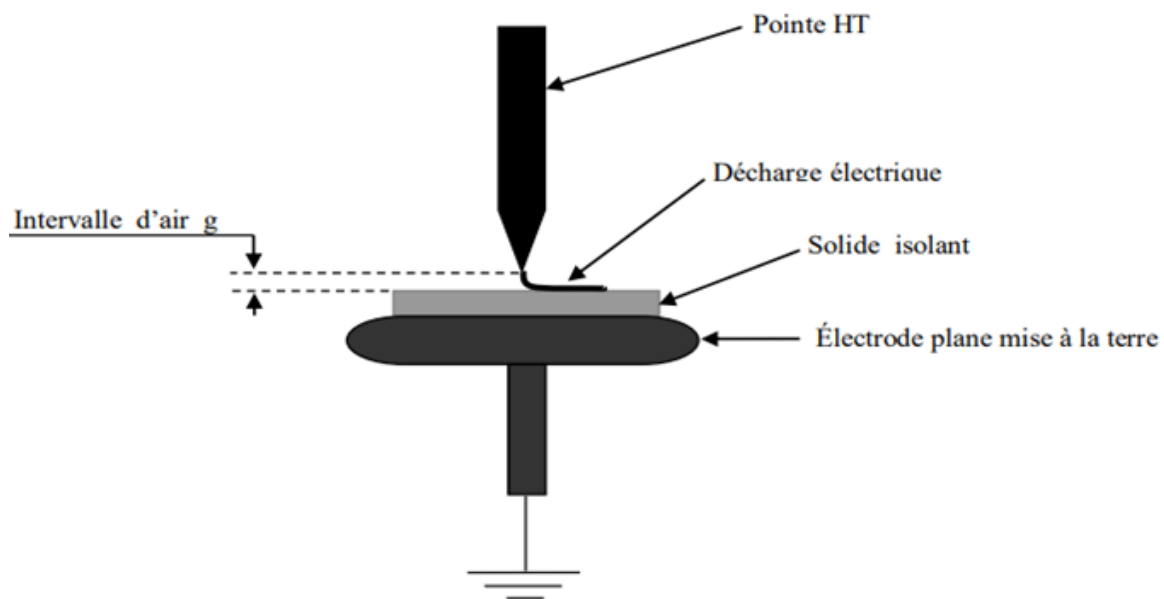


Fig III.2. Système d'électrode pointe-plan

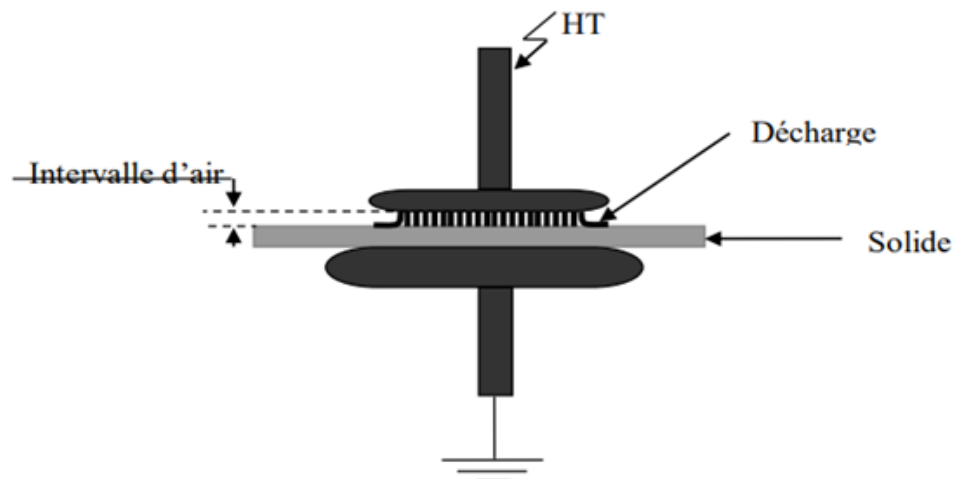


Fig III.3. Système d'électrode plan-plan

A- Les électrodes ;

Notre objectif est de développer un champ divergent aussi uniformément possible afin de traiter nos échantillons avec des décharges couronnes. Dans cette optique, nous em-

ployons la configuration.

L'objectif est de nous situer dans des conditions de champ différentes pour nous placer. Dans l'étude des décharges, on utilise fréquemment des pointes métalliques en raison de l'effet de pointe qui crée localement un champ intense favorisant le claquage électrique des gaz [79]. En approximation hyperbolique, le champ axial (le long de l'axe Z de la pointe) est exprimé par [80] ::

$$E_z = \frac{2U}{R \ln(4d / R)} \quad (\text{III.1})$$

U : tension appliquée aux électrodes ;

d : distance inter électrodes ;

R : rayon de courbure de la pointe

Plus le coefficient R est petit, moins le champ local au niveau de la pointe est élevé et sa distribution devient irrégulière. Cette irrégularité est quantifiée par le facteur d'inégalité β , ou son inverse appelé facteur d'utilisation du champ ou facteur de forme de Schweiger, noté χ . Ce dernier représente le rapport entre le champ moyen dans l'espace entre les électrodes et le champ maximal, c'est-à-dire le champ au niveau de l'électrode pointue (l'électrode ayant le rayon de courbure le plus faible) [81].

Si E_{\max} est la valeur maximale du champ dans l'intervalle, le facteur d'utilisation du champ noté η , est donné par l'équation (III.2):

$$\eta = \frac{E_{\text{moy}}}{E_{\max}} = \frac{U / D}{E_{\max}} = \frac{U}{E_{\max} d} \quad (\text{III.2})$$

$$\eta = 1 / \beta$$

La valeur de η est comprise entre 0 et 1. Plus η est proche de 1, plus le champ sera uniforme. En revanche, lorsque η est suffisamment bas, le champ électrique à proximité de l'électrode acérée est très élevé.

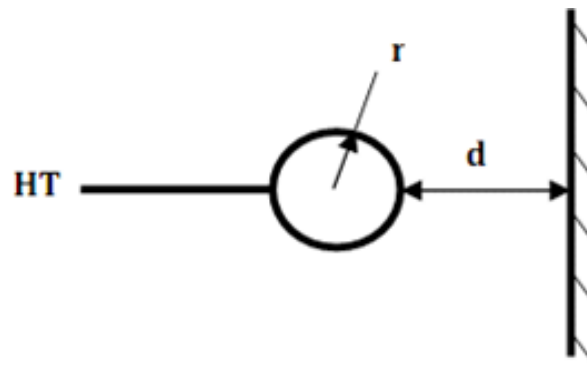


Fig. III.4. Electrode sphère – plan

Les valeurs de η sont déterminées à partir de graphiques illustrant le coefficient d'utilisation du champ en fonction des valeurs de p . Ce facteur p est défini par une équation spécifique.

$$p = \frac{d+r}{r} \quad (\text{III.3})$$

Avec d représentant la distance entre les électrodes et r le rayon de courbure de l'électrode haute tension, la figure III.5 [82] est utilisée pour calculer les valeurs du facteur d'utilisation du champ à l'aide de p pour la configuration sphère-plan..

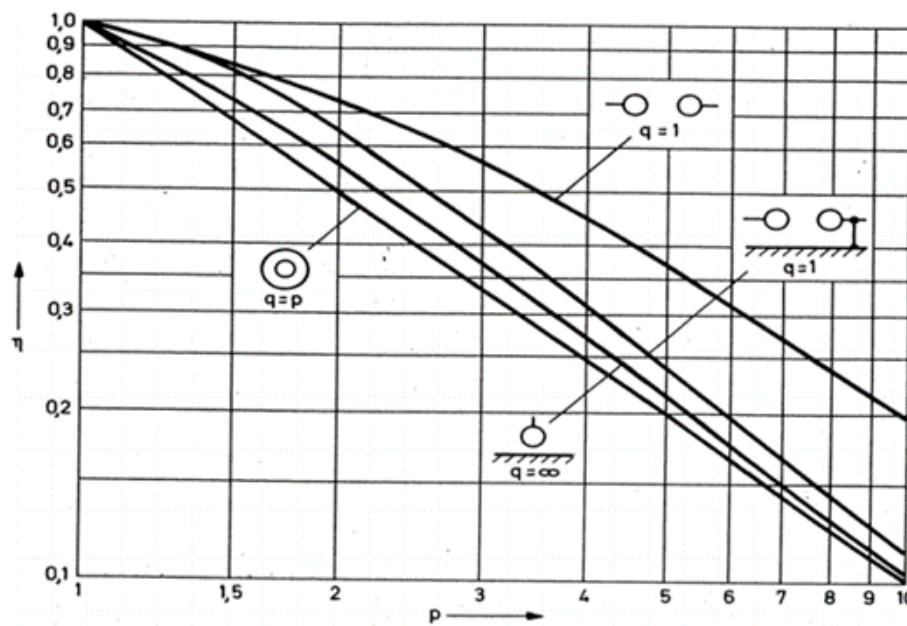


Fig. III.5. Courbes donnant le facteur d'utilisation pour différentes configurations en fonction de p et q [51]

Dans notre système d'électrodes, le rayon de la sphère, comme illustré dans la figure III.4, mesure 6 mm, tandis que celui de la pointe est de 0,5 mm. En appliquant l'équation (III.4) pour un intervalle inter-électrodes de 6 mm, on obtient deux valeurs distinctes pour le coefficient d'utilisation ϵ .

$$\eta = \frac{\ln(\sqrt{p} + \sqrt{p-1})}{\sqrt{p(p-1)}} \quad (\text{III.4})$$

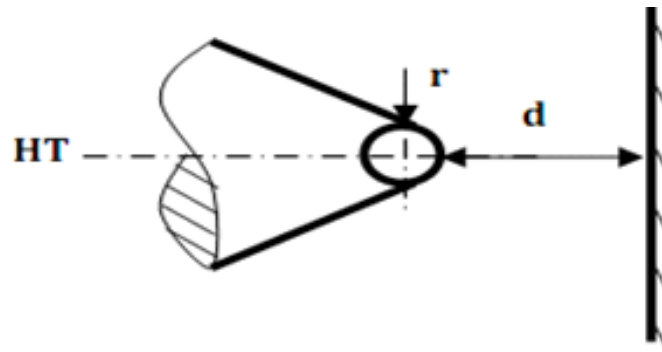


Fig.III.6. Electrode pointe – plan

Le système d'électrodes comporte une sphère dont le rayon, indiqué dans la figure III.4, est de 6 mm, et une pointe de 0,5 mm de rayon. En utilisant l'équation (III.4) pour un espacement inter-électrodes de 6 mm, nous obtenons deux valeurs distinctes pour le coefficient d'utilisation ε :

$\varepsilon = 0.15$ dans le cas de la configuration pointe-plan ;

$\varepsilon = 0.62$ dans le cas de la configuration sphère-plan.

Les valeurs calculées pour ε indiquent clairement que le champ est plus uniforme au niveau de la sphère comparativement à celui observé au niveau de la pointe.

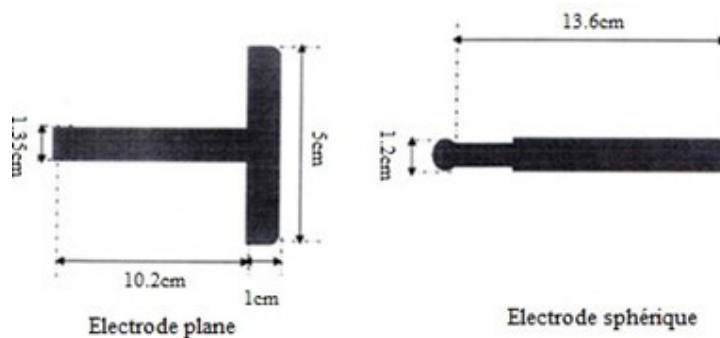


Fig.III.7. Electrodes et leurs dimensions

b- Source de tension (Transformateur d'essai)

Le système d'électrodes est alimenté par une tension alternative fournie par un transformateur haute tension monophasé (100 kV, 50 Hz, 10 kVA), utilisé pour réaliser des essais diélectriques sur les isolants (figure III.8). La tension d'alimentation est ajustée à l'aide de l'autotransformateur situé au pupitre de commande.



Fig.III.8. Transformateur d'essais

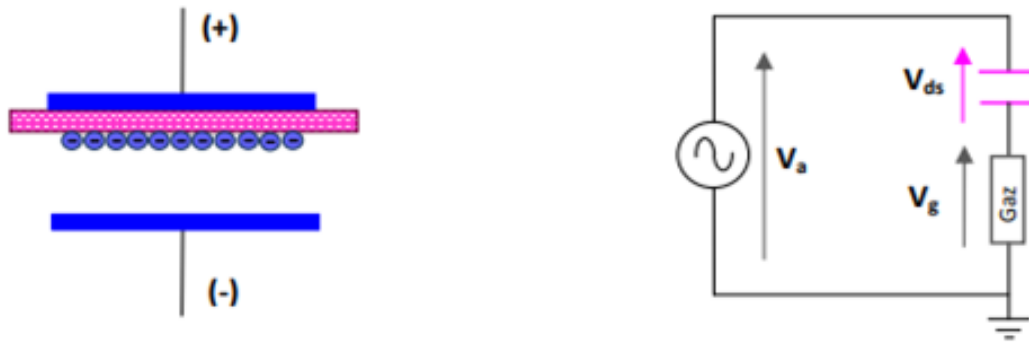
c- Principe de fonctionnement

Suite à l'application d'une tension suffisamment élevée sur les électrodes, le claquage du gaz conduit à la formation d'un canal conducteur appelé micro-décharge (Figure I.18 (a)). Cette micro-décharge peut être représentée par le schéma équivalent de la Figure I.18 (d). Le diélectrique en vis-à-vis de la micro-décharge se comporte comme l'isolant d'un condensateur C_{ds} , dont les armatures sont d'un côté la décharge et de l'autre l'électrode. Notons que ce schéma équivalent n'a de sens que si l'on considère uniquement une seule micro-décharge ou une décharge homogène sur toute la surface des électrodes [94]. Par la suite, nous noterons V_a la tension appliquée sur la cellule de décharge, V_g la tension aux bornes du gaz et enfin V_{ds} la tension aux bornes du diélectrique



(a) Établissement d'une première micro décharge

(b) Extinction de la première microdécharge et amorçage d'une nouvelle



(C) Chargement de la polarité appliquée électrodes

(d) Schéma électrique équivalent d'une micro-décharge

Fig III.9 : Principe de fonctionnement d'une DBD.

III-2-4 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Au cours de nos expériences, nous avons employé des échantillons de SAN sous la forme de carrés d'une épaisseur de 3 mm et d'une surface de 3 cm². Les décharges couronne ont été effectuées sur l'échantillon de SAN, placé en série avec un intervalle d'air de 2 mm, dans un système sphère-plan.

III-2-5 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSIONS

III-2-5-1 Observation visuelle

Grâce à l'analyse des échantillons avant et après vieillissement, nous avons pu observer une modification de la couleur de surface suite à l'exposition aux décharges couronnes, en raison d'un processus d'évolution morphologique. La présence de cette nouvelle teinte blanchâtre témoigne d'une altération de la composition chimique du matériau isolant, indiquant sa détérioration en raison des décharges électriques. Il convient de souligner que cette modification de couleur ne concerne que la zone exposée aux décharges électriques, tandis que la partie non traitée demeure transparente (Figure III.10)..

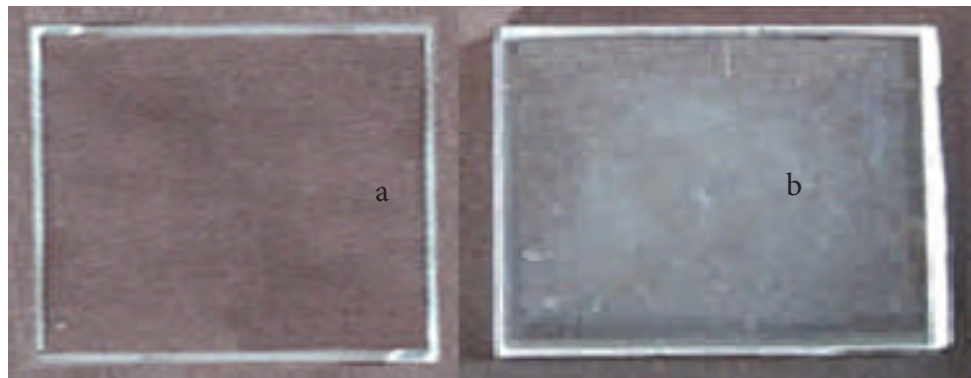


Fig.III.10. Observation visuelle des échantillons :
a. Vierge ; b. vieilli pendant 1h sous 15kV.

III-2-5-2 Étude des propriétés diélectriques

Les propriétés diélectriques des échantillons de SAN ont été étudiées à l'aide d'un LCR-mètre de type Instek-LCR 817. On a mesuré à basse tension (1 V) le facteur de dissipation et l'indice de pertes diélectriques à une fréquence allant de 0,5 à 10 kHz.



Fig III.11 : Impédance-mètre GwInstek LCR-817.

III-2-6 PERMITTIVITÉ RELATIVE

La permittivité diélectrique d'un polymère est une mesure qui évalue sa capacité à conserver de l'énergie électrique dans un champ électrique. Le constant diélectrique relatif est influencé par la polarisation des molécules du matériau, ce qui est crucial pour la conception de condensateurs et d'isolants électriques.

A-Permittivité électrique

La permittivité relative ϵ_r du matériau est définie par la relation

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

Où :

$\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$: La permittivité absolue du diélectrique.

$\epsilon_0 = 8.845 \times 10^{-12} \text{ F/m}$: la permittivité du vide.

On en déduit la valeur de C en fonction des caractéristiques géométriques (Surface d'armatures S et distance entre elles) et la nature du diélectrique du condensateur [52]:

$$C = \epsilon \frac{S}{l}$$

L'augmentation de la capacité C par introduction d'un diélectrique par le mécanisme de polarisation du matériau. Sous l'influence du champ électrique appliqué, il se forme des dipôles perpendiculaires aux armatures. Ces dipôles neutralisent une partie des charges vraies existant sur les surfaces métalliques [53] :

III-2-6-1 Influence de la fréquence sur la permittivité relative du SAN

La figure III.12 illustre l'impact de la fréquence et de la durée de vieillissement sur la permittivité relative du matériau étudié. Comme le montre cette figure, une augmentation de la fréquence entraîne une diminution de la permittivité relative du SAN. Cette réduction est plus prononcée aux fréquences basses. Par exemple, pour l'échantillon initial, la permittivité relative varie de 3,1 à 500 Hz, puis atteint 2,978 à 1 kHz, ce qui représente une diminution de 3,93 %. En revanche, à des fréquences élevées telles que 9,5 kHz et 10 kHz, elle passe de 2,7574 à 2,753, ne montrant qu'une légère diminution de 0,15 %. Cette faible variation aux fréquences élevées pourrait s'expliquer par le phénomène de relaxation diélectrique [57].

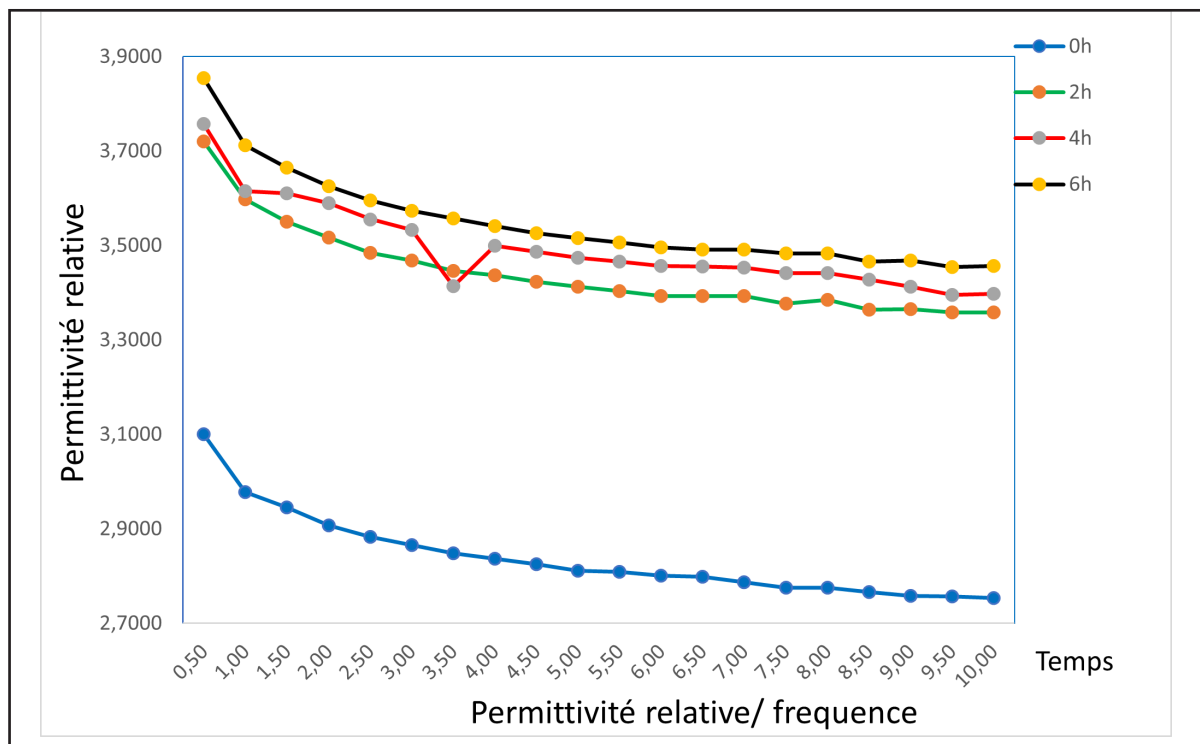


Fig. III.12. Permittivité relative en fonction de la fréquence pour différents temps de vieillissement

III.2.6.2 Influence du temps de vieillissement sur la permittivité relative

La figure III.13 montre l'évolution de la permittivité relative en fonction du temps de vieillissement. On observe une augmentation de cette permittivité au fil du temps. Par exemple, après 6 heures de vieillissement, la permittivité passe respectivement de 3,7202, 3,4132 et 3,3583 à 3,8543, 3,5151 et 3,4571 pour des fréquences de 0,5 kHz, 5 kHz et 10 kHz. Cette augmentation de la permittivité relative pourrait être expliquée par l'expansion du volume du matériau sous l'effet de l'exposition aux décharges électriques [58].

Les dipôles sont confrontés à des chocs en raison de leur agitation et du temps de relaxation qui leur est associé.

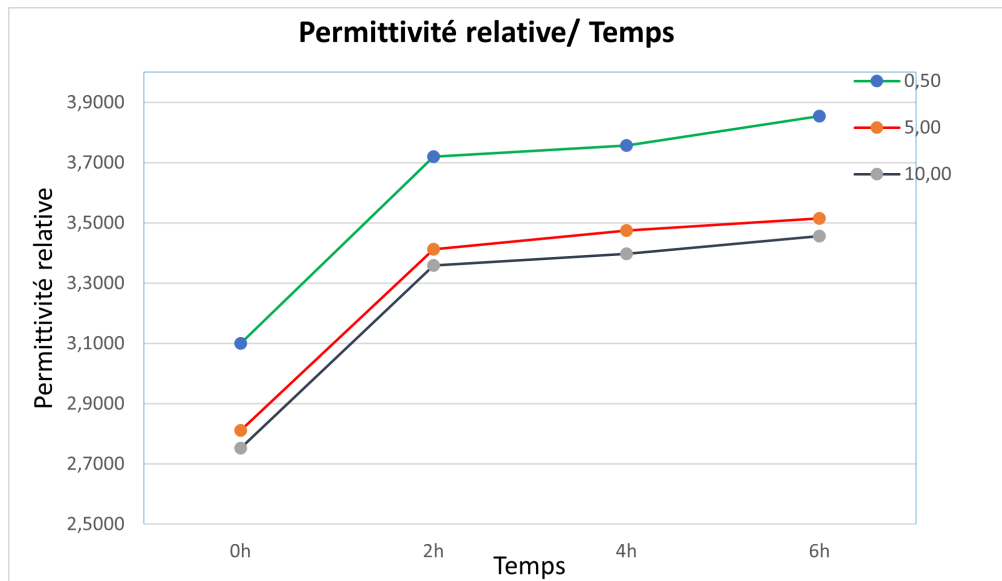


Fig. III.13. Permittivité relative en fonction du temps de vieillissement pour différentes fréquences.

III-2-7 FACTEUR DE DISSIPATION

III-2-7-1 Définition :

La capacité d'un matériau diélectrique à dissiper l'énergie sous forme de chaleur lorsqu'il est exposé à un champ électrique alternatif est mesurée par le facteur de dissipation diélectrique. La mesure directe des pertes d'énergie est cruciale pour évaluer les pertes d'énergie, et est essentiel pour évaluer les performances des matériaux diélectriques à haute fréquence et dans les applications à faible bruit.

III-2-7-2 Influence de la fréquence sur le facteur de dissipation du SAN

La figure III.14 montre l'évolution du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour des durées de vieillissement de 0h, 2h, 4h et 6h.

- À 0h, le facteur de dissipation commence à environ 0,0055 à 0,5 kHz et diminue progressivement jusqu'à environ 0,0026 à 10 kHz.
- À 2h, le facteur de dissipation débute également autour de 0,0055 à 0,5 kHz, mais diminue plus rapidement pour atteindre environ 0,004 à 10 kHz.
- À 4h, le comportement est similaire à celui à 2h, avec une légère diminution du facteur de dissipation plus rapide au début et une stabilisation autour de 0,004 à 10 kHz.
- À 6h, le profil de diminution du facteur de dissipation est également proche de celui observé pour 2h et 4h, finissant autour de 0,004 à 10 kHz.

En résumé, la figure indique que le facteur de dissipation diminue globalement avec

l'augmentation de la fréquence pour toutes les durées de vieillissement. Cependant, pour les échantillons vieillis (2h, 4h et 6h), le facteur de dissipation reste plus élevé qu'à 0h, particulièrement aux basses fréquences, et tend à se stabiliser autour de 0,004 à 10 kHz.

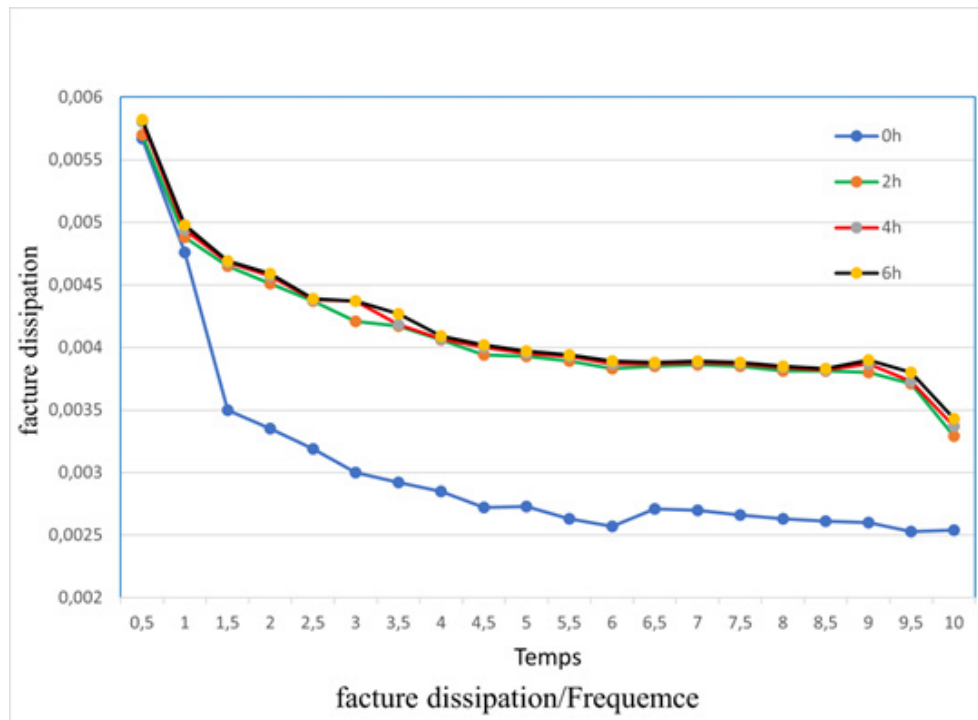


Fig. III.14. Facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour différents temps de vieillissement

III.2.7.3 Influence du temps de vieillissement sur le facteur de dissipation du SAN

La figure III.15 montre la variation du facteur de dissipation en fonction du temps de vieillissement pour trois fréquences différentes : 0,5 kHz, 5 kHz et 10 kHz.

- À 0,5 kHz (ligne verte) : Le facteur de dissipation commence à environ 0,0056 à 0h et reste relativement constant jusqu'à 6h, avec une légère augmentation.
- À 5 kHz (ligne rouge) : Le facteur de dissipation commence autour de 0,003 à 0h. Il augmente rapidement à environ 0,004 à 2h, puis reste stable jusqu'à 6h.
- À 10 kHz (ligne grise) : Le facteur de dissipation commence à environ 0,0025 à 0h. Il augmente progressivement, atteignant environ 0,003 à 2h, et continue d'augmenter légèrement jusqu'à 6h.

En résumé, la figure montre que le facteur de dissipation augmente avec le temps de vieillissement pour les fréquences de 5 kHz et 10 kHz, tandis qu'il reste relativement constant pour la fréquence de 0,5 kHz.

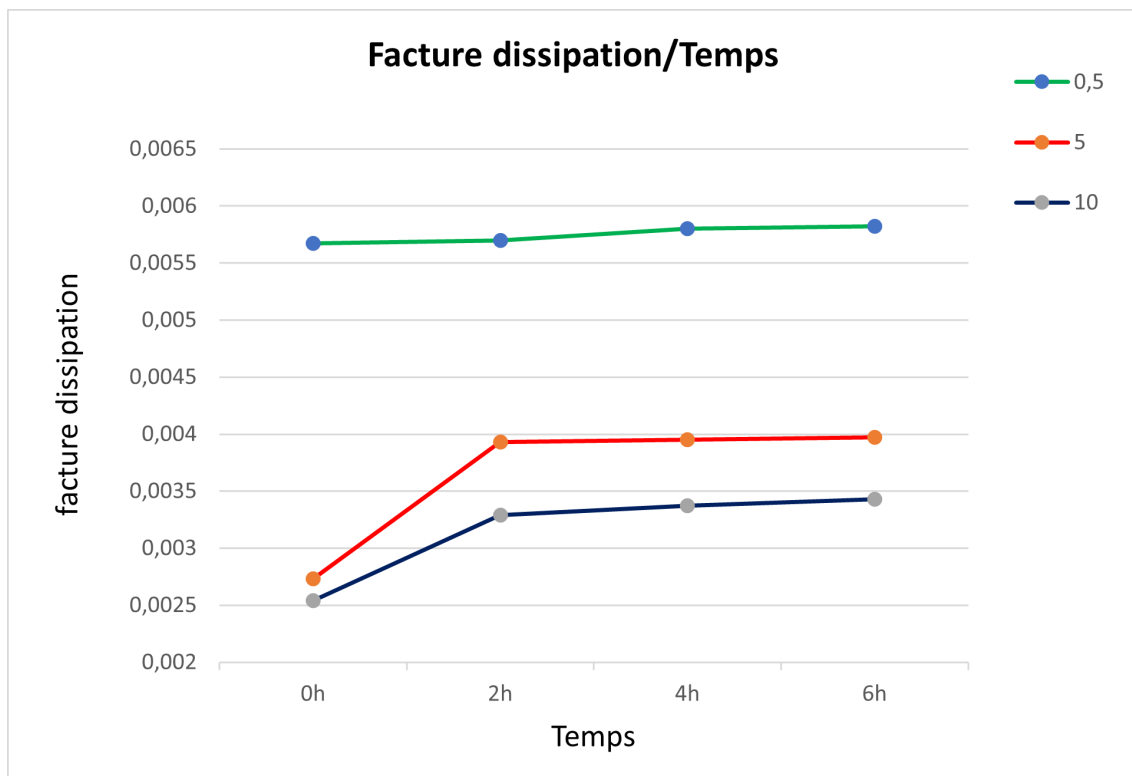


Fig. III.15. Facteur de dissipation en fonction de temps pour différents temps de vieillissement

III-2-8 FACTEUR DES PERTES DIÉLECTRIQUES :

III.2.8.1. Définition :

Le coefficient de pertes diélectriques d'un matériau représente la quantité d'énergie électrique dissipée sous forme de chaleur lorsqu'il est exposé à un champ électrique alternatif. L'évaluation de l'efficacité énergétique des matériaux diélectriques est essentielle et peut être impactée par la composition chimique, la structure chimique et la fréquence du champ électrique.

Différents paramètres physiques externes ou internes, tels que la fréquence, la température, l'intensité du champ électrique, les rayonnements ionisants, l'humidité et la chimie, ont un impact sur la permittivité et le facteur de dissipation diélectriques d'un matériau [54].

A- Pertes diélectriques :

Les pertes diélectriques sont causées par des mécanismes de déformation de la répartition des charges électriques sous l'effet du champ électrique dans un diélectrique imparfait. Dans un champ électrique différent, cette polarisation ne se produit pas de manière immédiate. La relaxation diélectrique entraîne une diminution de l'énergie. Un tel condensateur est représenté dans la figure (I.1) comme un circuit où la résistance est parallèle à la capacité [55] [56].

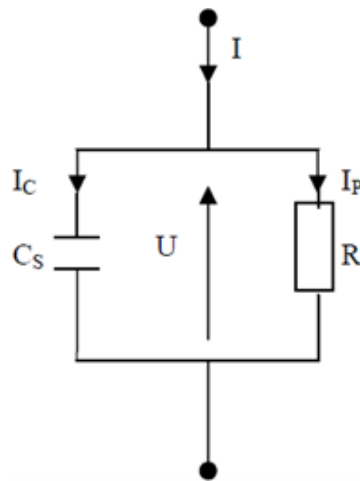


Fig III.16 : Circuit équivalent parallèle représentant un diélectrique

III.2.8.2 Influence de la fréquence sur le facteur des pertes diélectriques

La figure III.17 présente la variation du temps en fonction de la fréquence pour différentes durées (0h, 2h, 4h, 6h). Voici quelques commentaires détaillés sur cette courbe.

- Pour toutes les durées, le temps diminue avec l'augmentation de la fréquence.
- Les courbes montrent des diminutions plus prononcées à des fréquences plus basses (entre 0,5 kHz et 2 kHz) avant de se stabiliser à des fréquences plus élevées (au-delà de 3 kHz).
- 0h (courbe bleue) : La permittivité initiale à 0 heure montre une diminution rapide du temps à des fréquences plus basses, puis se stabilise autour de 0.007 à 0.005 pour des fréquences plus élevées.
- 2h (courbe rouge) : Après 2 heures, la courbe suit une tendance similaire à celle de 0h, mais les valeurs de temps sont légèrement plus élevées aux fréquences basses, montrant un léger décalage vers le haut.
- 4h (courbe verte) : La tendance pour 4 heures montre une diminution du temps légèrement plus uniforme comparée aux courbes de 0h et 2h, avec des valeurs de temps légèrement plus élevées.
- 6h (courbe jaune) : Après 6 heures, la courbe jaune suit de près la courbe verte (4h), avec des valeurs de temps très proches, indiquant une stabilisation après 4

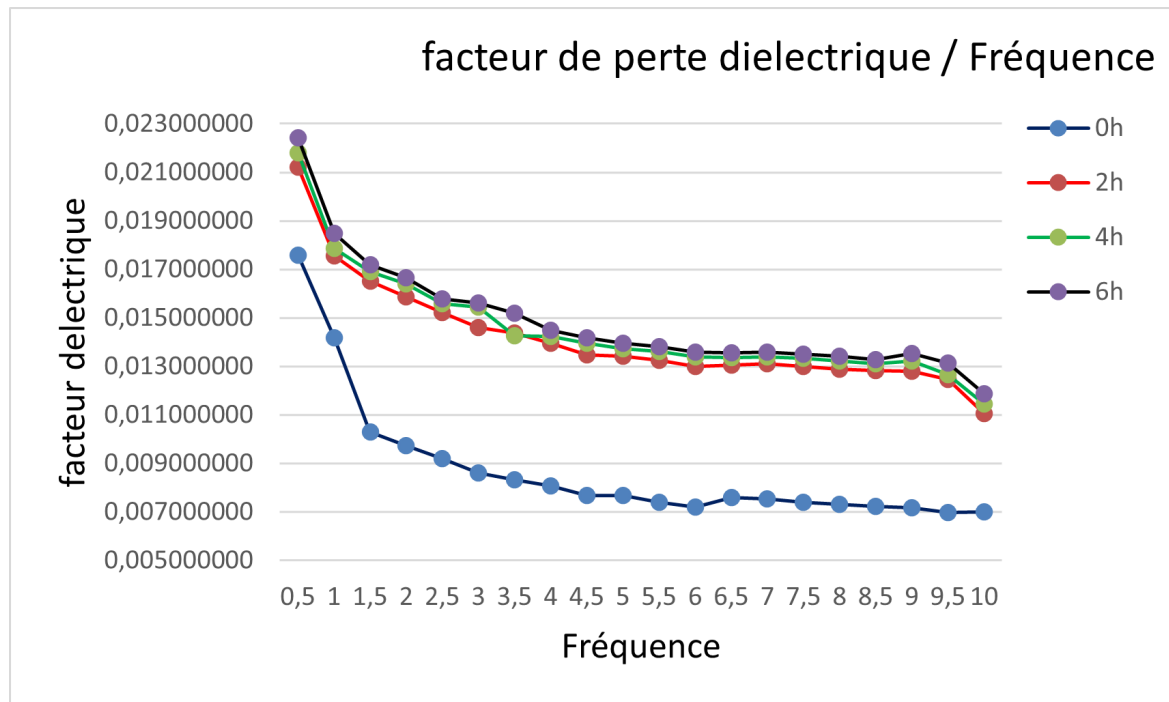


Fig. III.17 Facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour différents temps de vieillissement

III.2.8.3 Influence du temps de vieillissement sur le facteur des pertes diélectriques

La figure III.18 montre la variation du facteur de perte diélectrique en fonction du temps de vieillissement pour trois fréquences différentes : 0,5 kHz, 5 kHz et 10 kHz.

- À 0,5 kHz (ligne rouge) : Le facteur de perte diélectrique commence à environ 0,017 à 0h. Il augmente progressivement pour atteindre environ 0,022 à 2h, puis continue d'augmenter légèrement jusqu'à environ 0,023 à 6h.

- À 5 kHz (ligne verte) : Le facteur de perte diélectrique commence à environ 0,013 à 0h. Il augmente progressivement pour atteindre environ 0,017 à 2h, et reste relativement stable jusqu'à 6h.

- À 10 kHz (ligne bleue) : Le facteur de perte diélectrique commence à environ 0,006 à 0h. Il augmente progressivement pour atteindre environ 0,010 à 2h, et continue d'augmenter légèrement jusqu'à environ 0,011 à 6h.

En résumé, la figure montre que le facteur de perte diélectrique augmente avec le temps de vieillissement pour les trois fréquences, avec une augmentation plus marquée pour les fréquences de 0,5 kHz et 5 kHz par rapport à 10 kHz.

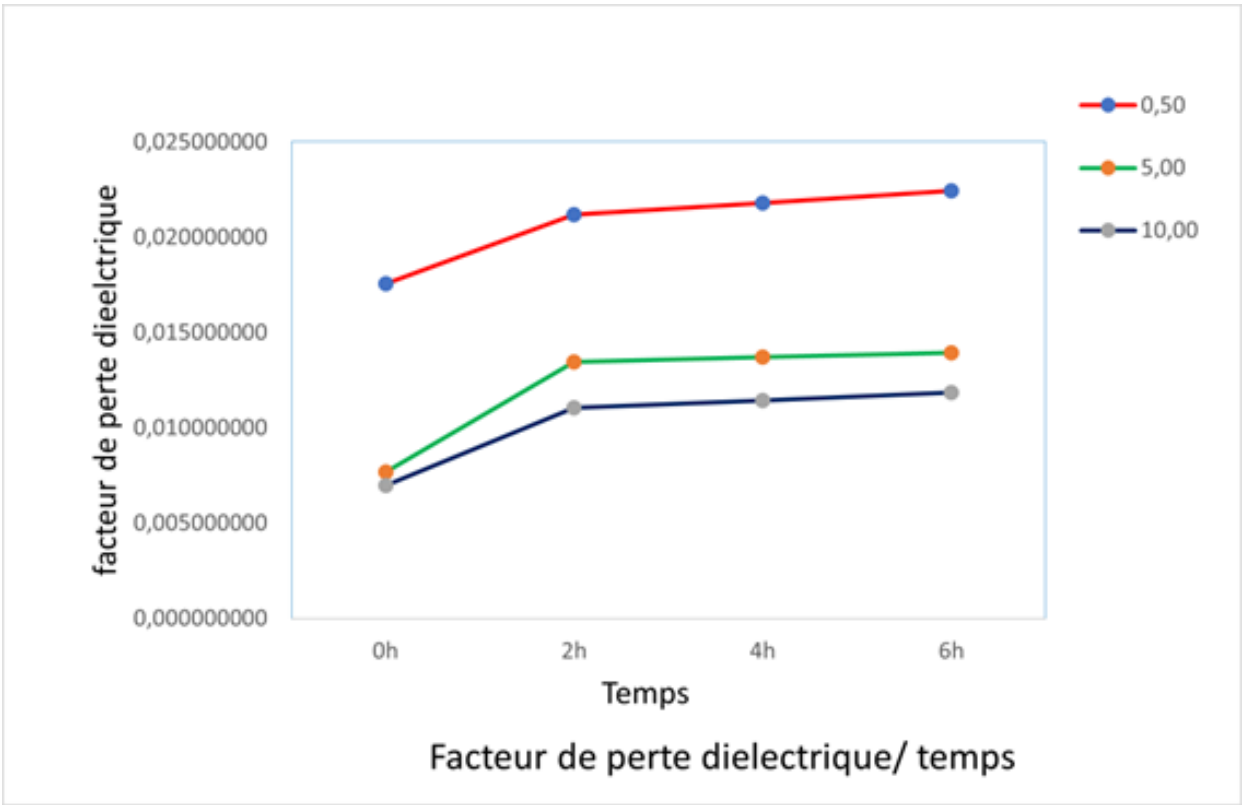


Fig.III.18. Facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement pour différentes fréquences

III.3 CONCLUSION

Ce chapitre examine spécifiquement l'impact de la fréquence et du vieillissement sur les polymères SAN. Nous avons concentré notre étude sur les propriétés diélectriques telles que la permittivité relative, le facteur de pertes diélectriques et le facteur de dissipation. Nos résultats démontrent clairement que le vieillissement électrique des isolants affecte significativement ces paramètres.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'utilisation d'une barrière diélectrique pour étudier les polymères est une méthode cruciale afin de caractériser et de saisir les caractéristiques électriques et structurales de ces matériaux complexes. Des données essentielles sur la structure moléculaire, la morphologie et les interactions intermoléculaires des polymères ont été révélées grâce aux mesures de permittivité et de conductivité à diverses fréquences et températures. Ces informations jouent un rôle essentiel dans la création de nouveaux polymères avec des performances améliorées pour différentes applications technologiques, telles que l'électronique, les matériaux composites et les dispositifs biomédicaux. En poursuivant notre perfectionnement des méthodes de caractérisation électrique et en approfondissant notre compréhension des réactions électriques des polymères, nous ouvrons la voie à des progrès futurs prometteurs dans le domaine des matériaux polymères. En effet une analyse détaillée de l'impact de la fréquence et du temps de vieillissement sur le polymère styrène met en lumière des éléments essentiels concernant sa stabilité et ses caractéristiques physiques. Les mesures de permittivité et de facteur de dissipation ont montré des différences importantes à diverses fréquences, ce qui met en évidence la sensibilité de ce matériau aux variations de conditions électriques. Le vieillissement a également joué un rôle important, avec une modification visible des caractéristiques mécaniques et électriques au fil du temps, souvent due à des processus de dégradation électrique ou physique.

L'importance de sélectionner avec soin les conditions de fonctionnement et de stockage des polymères styrène dans différentes applications industrielles et commerciales est mise en évidence par ces résultats. En ayant une meilleure compréhension de l'impact de la fréquence et du vieillissement sur ces polymères, nous sommes plus en mesure de concevoir et d'entretenir des stratégies qui prolongent leur durée de vie et optimisent leurs performances. Il est crucial de poursuivre des études dans ce domaine afin de soutenir l'innovation et de faire face aux défis grandissants de durabilité et de fiabilité des matériaux polymères dans divers secteurs industriels.

RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] A. Boudet, Support de cours, France, 2005, [en ligne]. Disponible sur : 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] P. Weiss; «La chimie des polymères» ; 2009-
- [4]. A. Kahouli; «Etude des propriétés physico-chimiques et (di)-électriques du parylène C en couche mince»; Thèse de Doctorat en microélectronique et nanoélectronique; Université de Grenoble (France); 2011.
- [5] M. Moudoud; «Etude de la conduction électrique dans les polymères isolants»; Thèse de Doctorat; Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou; 2010
- [6] C. A. Finich, «Structure chimique des polyosides», Exposés de chimie macromoléculaire: 165 pp. Gauthier-Villars : Paris, 1965. Polymer, Vol 7, P: 536(1966).
- [7] D. A. Tomalia, D. M. Hedstrand, M. S. Ferritto, «Macromolecules», 24, p: 1435(1991).
- [8] D. Mu, , J. Q. Li, S. Wang; «MesoDyn simulation study on the phase morphologies of miktoarm PEO-b-PMMA copolymer induced by surfaces»; J Polym.Res.; doi.org/10.1007/s10965-012-9910-9; 2012
- [9] P.J. Flory, «Principles of Polymer Chemistry», Ithaca, NY: Cornell University Press, (1953).
- [10] M. Fontanille, P. Vairon, «Polymérisation; Techniques de l'ingénieur», Traité plastiques et composites; (A3 040), (année).
- [11] Site électronique : <http://www.polymerisation-styrene.tpe.over-blog.com/article-i-le-styrene-64855204.html>
- [12] «Généralités sur les polymères styréniques», Support de cours (chapitre I), (année).
- [13] «Généralités sur les polymères styréniques», Support de cours (chapitre I), (année).
- [14] J. M. Rhee, G. Khang, H. B. Lee; «Surface and Chemical Properties of Surface-Modified UHMWPE Powder and Mechanical and Thermal Properties of Its Impregnated PMMA Bone Cement V. Effect of Silane Coupling Agent on the Surface Modification

of UHMWPE Powder»; *Macromolecular Research*, Vol. 13, No. 2, pp 120-127;2005.

[15] E. R. E. D. Moore, «styrenes polymers» pp 1-246 in « Encyclopedia of Polymer Science and Menges». Eds Wiley. Interscience, New York (1989)

[16] Site électronique : [http:// www.contact @ conceptec. net](http://www.contact@conceptec.net).

[17] 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 styrène et de méthacrylate de méthyle», *European Polymer Journal*, Vol 11, P : 429(1975).

[18] 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).

[19] Site électronique : [https://www.plasturgie-formation.com/article/styrene- dangers-et-risques-a-maitriser.html](https://www.plasturgie-formation.com/article/styrene-dangers-et-risques-a-maitriser.html)

[20] 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).

[21] 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.

[22] 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.

[23] 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.

[24] 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.

[25] 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.

[26] 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.

- [27] 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.
- [28] 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
- [29] 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.
- [30] 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
- [31] S. Gubanski .»Modelling of ageing in electrical insulation systems.» Thematic School on Dielectrics France; 2018
- [32] S. Gubanski , Thematic S.»Electrical degradation: treeing and partial discharges.» 2018.
- [33] 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, Décembre 1984
- [34] 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
- [35] M. Gauthier, M. Moller, «Macromolécules», 24, p : 4548(1991).
- [36] . Y. Tian, P. L. Lewin, A. E. Davies, G. M. Hathaway, S. J. Sutton and S. G. Swin-gler (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.
- [37] 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.
- [38] J. Verdu « vieillissement des plastiques», AFNOR Technique, Edition Eyroles, Paris 1984.
- [39] J.P. Trotignon, « Précis de matières plastiques. Structures, propriétés, mis en oeuvre et normalisation», Edition Nathan, Paris, 1982

- [40] B. Fallou, C Stevens, A.G. Day, « Méthodes complémentaires aux essais d'endurance thermique des matériaux isolants » CIGRE, Group 15-05, Septembre 1982
- [42] J. Verdu, «Effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques », EDP Sciences,Echanges physique- Industrie, N°. 5, pp. 19-23, 2000
- [43] J. Lacoste ,S. Therias» Vieillissement des matériaux polymères et des composites «,Article in L'Actualité chimique · Avril 2015
- [44] H.Paqueton; et J. Ruste;» Microscopie électronique à balayage- Principe et équipement»;Technique de l'ingénieur P865V2
- [45] Photo-oxidisation of electroluminescent polymers studied by core level photoabsorption spectroscopy «[archive] [PDF], American Institute ofPhysics, 1996 (consulté le 9 février 2011).
- [46] Norme EN 16472, Plastics, Method for artificial accelerated photoageing using medium pressure mercury vapour lamps, 2014
- [47] C.Ghirllermin; «vieillissement électrique et thermique d'un composite résine époxyde-silice : étude des charge d'espace et de la conduction»; thèse doctorat; Université Joseph Fourier Grenoble I; 2004.
- [48] V.A.Volokhin, O.S. Gefle, and S.M. Lebedev; «Effect of the melt flow direction on the treeing process in polymeric insulation»; Journal of Applied Mechanics and Technical Physics, Vol.50,No.1, pp. 72–79; 2009.
- [49] M. Auget and M.Ianoz; «haute tension»; volume XXII, presse polytechnique et université Romandes
- [50] D. Kind and H. Kräner; «Voltage Insulation Technology»; Text book for electric Engineers; 1985.
- [51] H. Paqueton and J. Ruste; «Microscopie électronique à balayage-Principe et équipement»; Technique de l'ingénieur P865V2
- [52] A. A. Chernov, O. P. Korobeinichev, C. Modenese, L.G. Kristopa, L. N. Krasno-perov; «Kinetics, products, and mechanism of ethane destruction in corona discharge: Experiments and simulation»; ISSN0023-1584, Kinetics and Catalysis, 2010, Vol.51,No.3, pp.327- 336; 2010.
- [53] F. Liu, W. Wang, W. Zheng, and Y. Wang; «Optical study of radicas (OH, O, H, N) in a needle-plate bi-directional pulsed corona discharge»; Eur.Phys.J.D38, 515-522 (2006); DOI:10.1140/epjd/e2006-00059-5; 2006
- [54] C.Ghirllermin; «vieillissement électrique et thermique d'un composite résine époxyde-silice : étude des charge d'espace et de la conduction»; thèse doctorat; Univer-

sité Joseph Fourier Grenoble I; 2004.

[55] J. Chen, and J. H. Davidson; «A Global Model of Chemical Vapor Deposition of Silicon dioxide by direct-current corona discharges in dry air containing octamethylcyclotetrasiloxane vapor»; *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 24, No. 4; December 2004.

[56] B. Lu, M. Ji, M. Wang, and J. Lu; «Plasma oxidation of benzene using DBD corona discharges»; *JMEPEG* (2008) 17:428-43 DOI:10.1007/epjd/e11665-007-5; 2008

[57] . C. Fothergill, S. J. Dodd, L. A. Dissado, T. Liu, U. H. Nilsson; «The measurement of very low conductivity and dielectric loss in XLPE Cables: A possible method to detect degradation due to thermal aging»; *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 18, No. 5, pp. 1544-1553; 2011.

[58] A. Al-Arainy, N. H. Malik, M. I. Qureshi, M. N. Al-Saati; «The performance of strippable and bonded screened medium-voltage XLPE-insulated cables under long-term accelerated aging»; *IEEE Transactions on Power Delivery*, Vol. 22, No. pp. 2, 744-751; 2007

[59] [5 A. Kahouli; «Etude des propriétés physico-chimiques et (di)-électriques du parylène C en couche mince»; Thèse de Doctorat en microélectronique et nanoélectronique; Université de Grenoble (France); 2011

[60] A. Et Taouil; «Effets des ultrasons haute fréquence sur l'électrosynthèse des polymères conducteurs»; thèse de doctorat en chimie, université de Franche-Comté; 2011

[61] [7] M. Taleb; «Phénomènes aux Interfaces des isolants : Mesure et simulation»; Thèse de Doctorat; UPS Toulouse; 2011

Annexe 1

facteur permitiviter				
F(HZ)	Vierge	2h	4h	6h
0,5	3,1	3,7202	3,7571	3,8543
1	2,978	3,5972	3,6153	3,7127
1,5	2,945	3,5499	3,6108	3,6652
2	2,9077	3,5162	3,5891	3,626
2,5	2,8832	3,4844	3,5555	3,5952
3	2,8653	3,4679	3,5334	3,5733
3,5	2,8478	3,4463	3,4143	3,5575
4	2,8362	3,4371	3,4989	3,5411
4,5	2,8248	3,4229	3,4863	3,5262
5	2,8108	3,4132	3,4742	3,5151
5,5	2,8094	3,4032	3,4657	3,5064
6	2,801	3,3935	3,4566	3,4956
6,5	2,7989	3,3935	3,4558	3,4911
7	2,7874	3,3933	3,4536	3,4916
7,5	2,7759	3,3763	3,4421	3,483
8	2,7758	3,3844	3,442	3,4836
8,5	2,766	3,3644	3,428	3,4659
9	2,7581	3,3652	3,413	3,4678
9,5	2,7574	3,3581	3,3957	3,4539
10	2,753	3,3583	3,398	3,4571

Annexe 2

T _g				
F(HZ)	Vierge	2h	4h	6h
0,5	0,00567	0,0057	0,0058	0,00582
1	0,00476	0,00488	0,00494	0,00498
1,5	0,0035	0,00465	0,00468	0,00469
2	0,00335	0,00451	0,00457	0,00459
2,5	0,00319	0,00437	0,00438	0,00439
3	0,003	0,00421	0,00437	0,00437
3,5	0,00292	0,00417	0,00418	0,00427
4	0,00285	0,00406	0,00407	0,00409
4,5	0,00272	0,00394	0,004	0,00402
5	0,00273	0,00393	0,00395	0,00397
5,5	0,00263	0,00389	0,00393	0,00394
6	0,00257	0,00383	0,00387	0,00389
6,5	0,00271	0,00385	0,00387	0,00388
7	0,0027	0,00386	0,00388	0,00389
7,5	0,00266	0,00385	0,00387	0,00388
8	0,00263	0,00381	0,00384	0,00385
8,5	0,00261	0,00381	0,00382	0,00383
9	0,0026	0,0038	0,00387	0,0039
9,5	0,00253	0,00371	0,00373	0,0038
10	0,00254	0,00329	0,00337	0,00343

Annexe 3

Facteur de perte diélectrique				
Fréquence (Hz)	0h	2h	4h	6h
0,5	0,017577	0,02120514	0,02179118	0,022432026
1	0,01417528	0,017554336	0,017859582	0,018489246
1,5	0,0103075	0,016507035	0,016898544	0,017189788
2	0,009740795	0,015858062	0,016402187	0,01664334
2,5	0,009197408	0,015226828	0,01557309	0,015782928
3	0,0085959	0,014599859	0,015440958	0,015615321
3,5	0,008315576	0,014371071	0,014271774	0,015190525
4	0,00808317	0,013954626	0,014240523	0,014483099
4,5	0,007683456	0,013486226	0,0139452	0,014175324
5	0,007673484	0,013413876	0,01372309	0,013954947
5,5	0,007388722	0,013238448	0,013620201	0,013815216
6	0,00719857	0,012997105	0,013377042	0,013597884
6,5	0,007585019	0,013064975	0,013373946	0,013545468
7	0,00752598	0,013098138	0,013399968	0,013582324
7,5	0,007383894	0,012998755	0,013320927	0,01351404
8	0,007300354	0,012894564	0,01321728	0,01341186
8,5	0,00721926	0,012818364	0,01309496	0,013274397
9	0,00717106	0,01278776	0,01320831	0,01352442
9,5	0,006976222	0,012458551	0,012665961	0,01312482
10	0,00699262	0,011048807	0,01145126	0,011857853