

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
*Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique*



*Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira*  
*Faculté des sciences et des sciences appliquées*  
*Département de génie électrique*

# Mémoire de fin d'étude

*En vue d'obtention du diplôme de master en génie électrique.*  
*Option : Réseaux électriques.*

## THEME

*Etude comparative du polyméthacrylate de méthyle  
(PMMA) soumis aux différents vieillissements*

*Soutenu, publiquement, le 02 octobre 2018 devant le jury composé de :*

*Président : Mr TOUAFEK Mohamed Yaakoub*

*Promotrice : M<sup>lle</sup> KIRECHE Nora*

*Examineurs : Mr BERRAG Amine                      M<sup>me</sup> YASSA Nacira*

*Présenté par: M<sup>r</sup> BOUCHENAK  
Abdelhak*

*Année 2017/2018*



# Remerciements

*Tout d'abord je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir accordé la santé et le courage d'arriver au terme de ce travail.*

*Je remercie mon encadreur Mademoiselle Kireche Nora,*

*pour avoir encadré mon projet, et pour le soutien, le suivi, et l'aide sans oublier sa disponibilité et ses conseils précieux, tout au long de ce travail.*

*Je remercie également le jury de bien vouloir examiner mon projet.*

*En fin ...un grand merci pour mes parents qui m'ont toujours encouragé dans ma vie et mes études moralement et affectivement.*

**MERCI**

# *Dédicaces*

*Avec tous mes sentiments de tendresse, Je dédie ce*

*modeste travail :*

*- A mes très chers parents qui m'ont toujours aidé.*

*- A mes sœurs: Bassma, Rekia.*

*- A mes frères: Abdessamia, Chamssedine, Mohamed.*

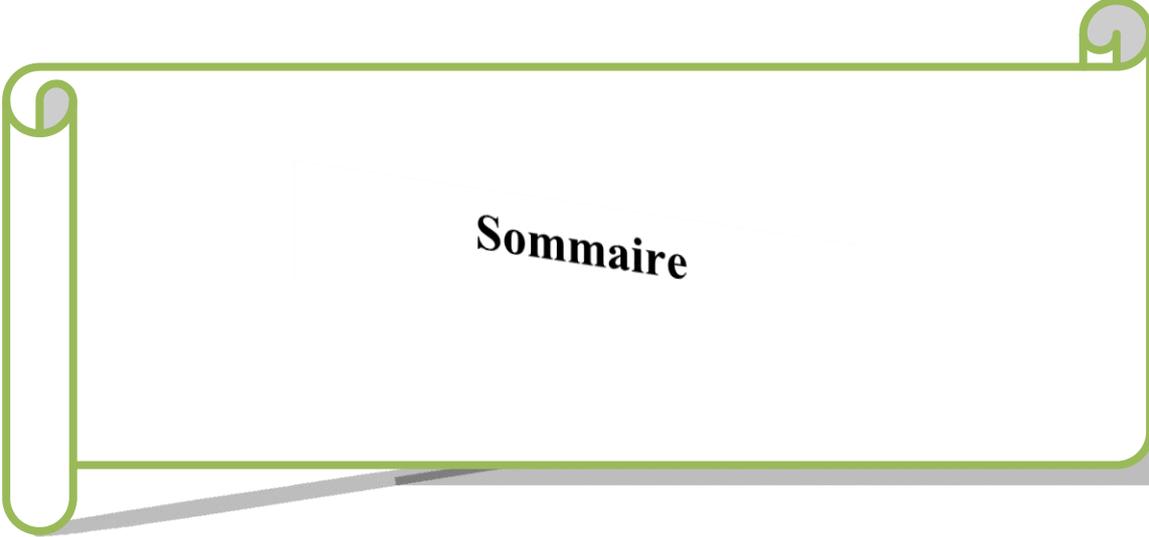
*- A mes cousins; Hamid, Cherif, Razika, Fatma,  
Nadia, Nassima.*

*- A toute la famille Bouchenak sans exception.*

*- A tous mes amis.*

*- A tous mes enseignants.*

*Bouchenak Abdelhak*



**Sommaire**

INTRODUCTION GENERALE .....	1
<i>Chapitre I</i> .....	2
GENERALITES SUR LES POLYMERES ET PRESENTATION DU DIELECTRIQUE ETUDIE .....	2
I. Généralités sur les polymères.....	2
I.1. Introduction.....	2
I.2. Notions sur les polymères.....	2
I.3. Définition d'un polymère.....	2
I.4. Différentes structures d'un polymère .....	2
I.4.1. Structure cristalline.....	2
I.4.2. Structure amorphe .....	2
I.4.3. Structure semi- cristalline.....	3
I.5. Classification des polymères .....	3
I.5.1. Type de polymères selon le comportement avec la température.....	3
a. Polymères thermoplastiques .....	3
b. Polymères thermodurcissables .....	4
c. Élastomères entrant dans la composition de plastiques .....	4
I.5.2. Type de polymère selon les unités .....	5
a. Homopolymères .....	5
b. Copolymères .....	5
b.1. Les copolymères statistiques .....	4
b.2. Les copolymères alternés .....	5
b.3. Les copolymères séquencés et greffés .....	6
I.5.3. Classification selon l'origine.....	6
a. Polymères naturels .....	6
b. Polymères artificiels (ou régénérés) .....	6
c. Polymères synthétiques .....	6
I.5.4. Selon leur structure.....	6
I.5.5. Selon leur nature chimique.....	7
I.5.6. Type de polymères selon l'importance économique.....	7
I.6. Polymérisation .....	7
I.6.1. Polymérisation en chaîne.....	8
I.6.2. La polycondensation.....	8
I.7. Propriétés des polymères .....	9
I.7.1. Propriétés physiques des polymères.....	10
I.7.2. Propriétés thermiques.....	10
I.7.3. Autres propriétés .....	10
I.8. Utilisation des polymères dans l'isolation électrique .....	11

I.9. Applications des polymères .....	11
I.10. Les propriétés diélectriques des polymères .....	14
I.10.1. Résistivité superficielle .....	14
I.10.2. Rigidité électrique .....	14
I.10.3. Permittivité et facteur de pertes diélectriques .....	15
II. Présentation du diélectrique étudié (PMMA) .....	16
II.1. Introduction .....	16
II.2. Notions sur PMMA .....	16
II.3. Synthèse du PMMA .....	16
II.4. Caractéristique du PMMA.....	17
II.4.1. Propriétés électriques .....	17
II.4.2. Propriétés physiques .....	18
II.4.3. Propriétés chimiques.....	18
II.4.4. Propriétés thermiques.....	19
II.4.5. Propriétés optiques.....	19
II.4.6. Propriétés mécaniques.....	19
II.5. Combustion du PMMA .....	20
II.6. Dégradation du PMMA .....	20
II.7. Utilisation du PMMA .....	21
III. Conclusion .....	21
<i>Chapitre II</i> .....	22
VIEILLISSEMENTS DES POLYMERES .....	22
II.1. Introduction .....	22
II.2. Définitions des isolants.....	22
II.3. Définition d'un vieillissement .....	22
II.3.1. Vieillissement physique .....	23
II.3.2. Vieillissement chimique.....	24
II.4. Notions sur le claquage des diélectriques .....	26
II.4.1. Rupture à court terme.....	26
II.4.2. Rupture à long terme.....	27
II.5. Vieillissement électrique .....	27
II.5.1. Généralités sur le vieillissement électrique.....	28
II.5.2. Vieillissement électrique selon le scénario standard.....	28
II.5.3. Exemple d'un scénario alternatif de vieillissement au niveau d'un matériau composite ..	29
II.6. Vieillissement thermique.....	30
II.6.1. Vieillissement à température constante.....	30

II.6.2. Vieillessement sous cycle thermique .....	30
II.6.2.1. Principe.....	30
II.6.2.2. Cycles thermiques .....	31
II.6.3. Dégradation thermique du PMMA .....	31
II.6.3.1. Dégradation thermique du PMMA sous gaz inerte .....	31
II.6.3.2. Dégradation thermique du PMMA sous air .....	32
II.6.4. Endurance thermique .....	32
II.6.4.1. Détermination de l'endurance thermique des isolants solides .....	32
II.6.4.2. Choix des températures de vieillissement .....	33
II.6.4.3. Durée de vie.....	34
II.6.4.4. Vitesse de dégradation .....	34
II.7. Vieillessement sous UV .....	35
II.7.1. Principe fondamental de la photo-dégradation .....	35
II.7.2. Mécanisme du vieillissement par photo-oxydation .....	37
II.7.3. Spectrophotométrie UV-Visible .....	37
II.8. Conclusion.....	38

### *Chapitre III* ..... 39

#### TESTS ET RESULTATS ..... 39

III.1. Introduction.....	39
III.2. Préparation des échantillons.....	39
III.3. Conditions d'essais.....	40
III.4. Description du dispositif expérimental utilisé lors du vieillissement électrique.....	40
III.5. Appareils d'analyse .....	42
III.5.1. Dispositif d'analyse aux rayons infrarouges .....	42
III.5.2. Dispositif d'analyse par la spectroscopie d'impédance (RLC mètre).....	42
III.6. Résultats expérimentaux et discussion.....	43
III.6.1. Observation visuelle .....	43
III.6.2. Spectres FTIR/ATR .....	44
III.6.2.1. Spectre FTIR/ATR du PMMA vierge.....	44
III.6.2.2. Spectre FTIR/ATR du PMMA vieilli électriquement .....	45
III.6.2.3. Spectre FTIR/ATR du PMMA vieilli thermiquement puis électriquement.....	46
III.6.2.4. Spectre FTIR/ATR du PMMA vieilli thermiquement puis sous UV puis électriquement.....	47
III.6.2.5. Comparaison des spectres.....	48
III.6.3. Propriétés diélectriques.....	51
III.6.3.1. Influence de la fréquence sur la permittivité relative du PMMA .....	51
III.6.3.2. Influence de la fréquence sur la résistivité volumique du PMMA .....	53
III.6.3.3. Influence de la fréquence sur le facteur de dissipation du PMMA .....	54
III.6.3.4. Influence de la fréquence sur l'indice de pertes diélectriques du PMMA.....	55
III.7. Conclusion.....	56

CONCLUSION GENERALE ..... 57

*Références bibliographiques* ..... 58

*Annexes*

*Résumé*

Figure I.1 : Structure moléculaire des polymères amorphes.....	3
Figure I.2 : Structure moléculaire des polymères semi-cristallins.....	3
Figure I.3 : Représentation schématique d'un polymère thermoplastique.....	4
Figure I.4 : Structure d'un élastomère .....	5
Figure I.5 : Modèle schématique de la synthèse d'un polymère.....	8
Figure I.6 : Molécule de DCP .....	9
Figure I.7 : Quelques applications des polymères .....	14
Figure II.1 : Synthèse du PMMA.....	17
Figure II.2 : Le dipôle du PMMA .....	17
Figure II.3 : Dépolymérisation du PMMA en monomères .....	20
Figure II.1 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère .....	24
Figure II.2 : Processus de coupure de chaînes (a), processus de soudure de chaînes (b) .....	25
Figure II.3 : Allure générale de la dépendance en température de la rigidité diélectrique. ....	27
Figure II.4 : Schéma représentant le scénario standard de vieillissement .....	29
Figure II.5 : Schéma du scénario alternatif de vieillissement .....	29
Figure II.6 : Variation de la propriété P en fonction du temps de vieillissement pour différentes températures .....	33
Figure II.7 : Principe de détermination de l'endurance thermique. ....	33
Figure II.8 : Promotion d'une molécule à l'état excité par l'absorption d'un photon .....	35
Figure II.9 : Principe d'un transfert d'énergie .....	36
Figure III.1 : Etuve pour le vieillissement thermique .....	39
Figure III.2 : Chambre des radiations sous Ultra-Violet.....	40
Figure III.3 : Schéma du dispositif expérimental.....	41
Figure III.4 : Electrodes utilisées .....	41
Figure III.5 : Appareil infrarouge FTIR/ATR.....	42
Figure III.6 : Impédance-mètre Gw Instek LCR-817 .....	43
Figure III.7 : Echantillons de PMMA vierge et soumis aux différents vieillissements .....	44
Figure III.8 : Spectre FTIR/ATR du PMMA vierge .....	45
Figure III.9 : Spectre FTIR/ATR du PMMA vieilli électriquement .....	46
Figure III.10 : Spectre FTIR/ATR du PMMA vieilli thermiquement puis électriquement .....	47
Figure III.11 : Spectre FTIR/ATR du PMMA vieilli thermiquement puis sous UV puis électriquement .....	48
Figure III.12 : Aperçu des longueurs d'ondes d'absorption pour les molécules organiques.....	49
Figure III.13 : Spectres infrarouge de PMMA pour différents vieillissements .....	50

Figure III.14 : Variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence pour différents vieillissements (vierge, électrique, thermique +électrique, thermique +sous UV+ électrique)..... 52

Figure III.15 : Variation de la résistivité volumique en fonction de la fréquence pour différents vieillissements ..... 53

Figure III.16 : Variation du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour différents vieillissements..... 54

Figure III.17 : Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour différents vieillissements..... 55

Tableau I.1 : Exemples d'utilisation des isolants organiques solides .....	11
Tableau I.2 : Les domaines d'application des polymères .....	13
Tableau II.1 : Caractéristiques électriques du PMMA.....	18
Tableau II.1 : Quelques ordres de grandeur de coefficients de dilatation thermique .....	31
Tableau III.1 : Absorptions caractéristiques des groupements fonctionnels du PMMA vierge .....	45
Tableau III.2 : Bandes d'absorption des groupements caractéristiques du PMMA.....	49

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle.

SAN : Styène acrylonitrile.

PS : Polystyrène.

PP : Polypropylène.

PE : Polyéthylène.

PVC : Polychlorure de vinyle.

DCP : Peroxyde de dicumyl.

UV : Ultra-Violet.

T<sub>g</sub> : Température de transition vitreuse.

T<sub>f</sub> : Température de fusion.

CD : Disque Compact.

PR : Polyéthylène réticulé.

PET : Polyéthylène téréphtalate.

PEN : Polyéthylène naphtalène.

PEEK : Polysulfones, polyéther-éther-cétones.

HT : Haute tension.

HF : Haute fréquence.

THT : Très haute tension.

BT : Basse tension.

EUPC : Européen Plastiques Converties.

LDPE : Polyéthylène basse densité.

PEHD : Polyéthylène haute densité.

DVD : Disque numérique polyvalent.

MAM : Méthacrylate de méthyle.

CC : Court-circuit.

DP : Décharges partielles.

MLI : Modulation de la largeur d'impulsion.

CTE : Coefficient d'expansion thermique.

CEI : Commission électromagnétique internationale.

FTIR/ATR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier à réflectance totale atténuée.



**Introduction générale**

Aujourd'hui, les matières plastiques sont présentes dans presque tous les secteurs de l'activité humaine, grâce à leurs diversités et à leurs nombreuses propriétés intéressantes : le bâtiment, l'agriculture, les transports, l'électroménager, l'électronique, l'électricité... etc, utilisent ces matériaux couramment [1].

Dans le processus de l'exploitation des matériaux polymères, le problème d'action du milieu extérieur influe sur les propriétés de ces derniers. C'est la raison pour laquelle la connaissance des mécanismes de comportement de ces matériaux est important afin d'évaluer les processus physico-chimiques et de ce fait ouvrir un large éventail pour la prédiction et l'évaluation des propriétés de ces matériaux polymères soumis à des conditions d'exploitation difficiles [2].

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de son nom commercial le Plexiglas, objet de notre étude, en est un exemple. Transparent, présentant une grande rigidité élastique, il est utilisé pour des applications aussi diverses que variées, telles que les pare-brise ou encore pour les blindages...etc. C'est dans cet esprit que nous nous proposons, au cours de ce travail, nous avons effectué une étude comparative du PMMA soumis aux différents vieillissements.

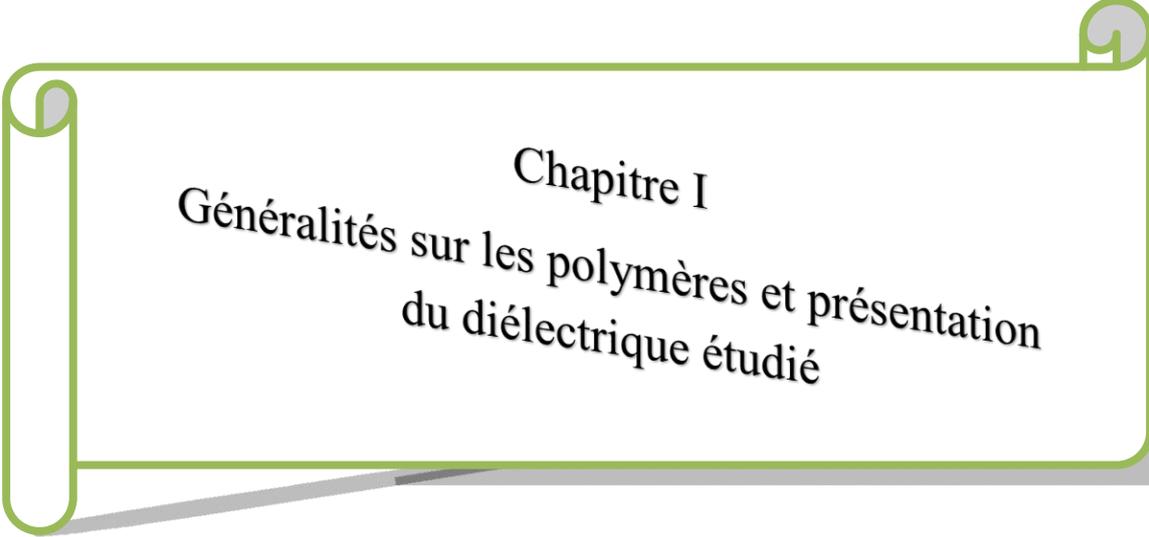
Le travail présenté dans ce mémoire se présente sous forme de trois chapitres :

-le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique dans laquelle on présentera en premier lieu des généralités sur les polymères, leurs classifications et leurs propriétés. En second lieu on présentera la définition du PMMA, son historique, son élaboration, son mode de polymérisation, ses propriétés ainsi que son cadre d'utilisation.

- le deuxième chapitre est consacré à une étude des différents types de vieillissements des polymères à savoir le vieillissement électrique, le vieillissement thermique, le vieillissement sous Ultra-violet ainsi que l'endurance thermique.

-Le troisième chapitre est la partie expérimentale du travail qui a été réalisée au niveau du laboratoire de chimie (Université de Bouira) et laboratoire d'électrotechnique (Université de Tizi-Ouzou), et couvre la discussion et les interprétations des résultats obtenus.

Le mémoire se termine par une conclusion générale, une liste des références bibliographiques et une liste des annexes.



Chapitre I  
Généralités sur les polymères et présentation  
du diélectrique étudié

Dans ce chapitre, nous rappellerons quelques notions concernant les matériaux polymères, et notamment quelques propriétés élémentaires, puis on présentera le PMMA, Polyméthacrylate de méthyle, en donnant des généralités concernant son élaboration et sa caractérisation.

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

### **I.1. Introduction**

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

### **I.2. Notions sur les polymères [3 ,4]**

Il s'agit d'un terme utilisé dès 1866 par Berthelot qui, dans un article publié dans le Bulletin de la société chimique de France, notait que « le styrolène (le styrène), chauffé à 200° pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux ». Il désignait ainsi probablement le premier polymère synthétique reconnu. Mais c'est Hermann Staudinger, dans les années 1920, qui fut le premier à proposer la notion de polymère dans le sens que nous lui donnons aujourd'hui. Il obtint le prix Nobel en 1953 pour ses travaux qui sont à la base de toute la science des macromolécules.

Le développement industriel consécutif de la science macromoléculaire a été accéléré ensuite par la seconde guerre mondiale. Les États-Unis ont été privés lors de leur entrée en guerre de leur approvisionnement en caoutchouc naturel en provenance d'Asie du Sud-est. Ils ont alors lancé un immense programme de recherche visant à trouver des substituts de synthèse.

### **I.3. Définition d'un polymère**

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, et meros : partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes [5].

### **I.4. Différentes structures d'un polymère**

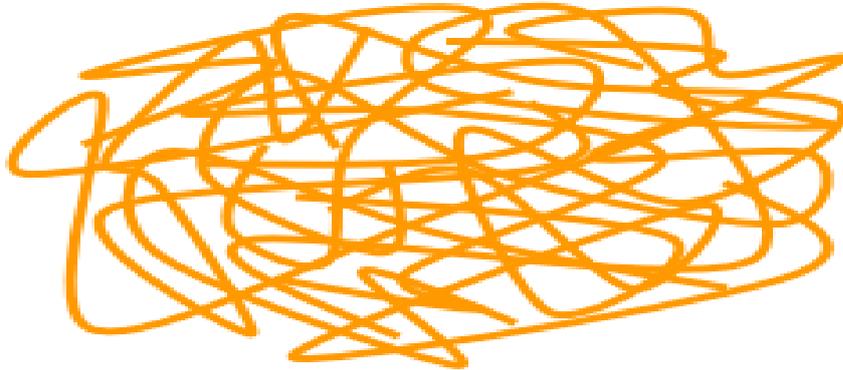
#### **I.4.1. Structure cristalline**

La structure cristalline est caractérisée par une distribution périodique régulière de particules constituant le matériau (ordre à longue distance, réseau cristallin).

L'ensemble des matériaux métalliques et un grand nombre de céramiques ont une structure cristalline [6] (le nylon, le verre, le polypropylène isotactique, le polycétones et le polystyrène syndiotactique).

#### **I.4.2. Structure amorphe**

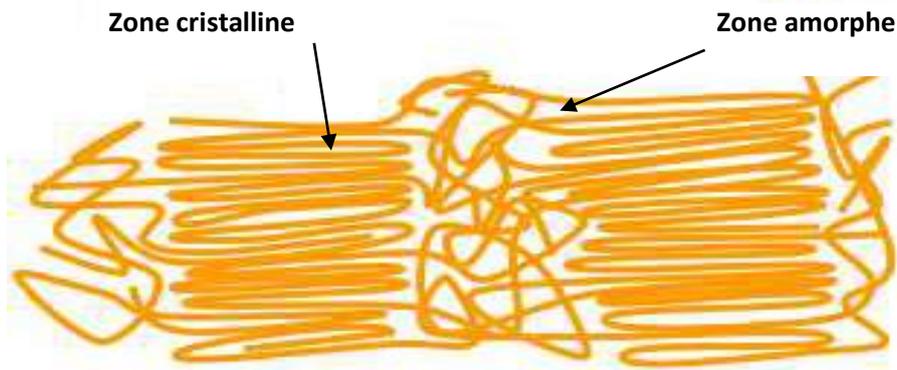
La structure amorphe est une structure dense et peu ordonnée. Elle est de type pelote statique dans laquelle on ne distingue aucun ordre à grande échelle. Cette structure est rencontrée dans certaines céramiques ainsi que dans de nombreux polymères organiques tels que le polyméthyl méthacrylate (PMMA), le styrène acrylonitrile (SAN) et le polystyrène (PS) [6].



**Figure I.1** : Structure moléculaire des polymères amorphes [7].

#### **I.4.3. Structure semi- cristalline**

Cette structure est une structure complexe caractérisée par la coexistence de phases amorphes et cristallines en proportion variable (présence de cristallinité). Cette structure est rencontrée dans de nombreux polymères organiques tels que le Polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE) [6].



**Figure I.2** : Structure moléculaire des polymères semi-cristallins [7].

#### **I.5. Classification des polymères**

Il existe plusieurs modes de classification des polymères. Ils peuvent être classés selon divers critères :

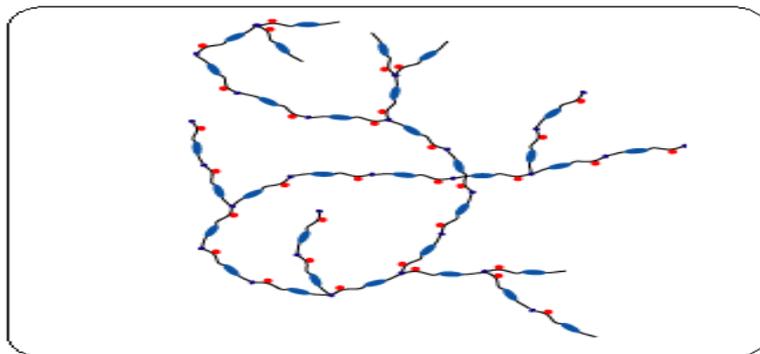
##### **I.5.1. Type de polymères selon le comportement avec la température**

###### **a. Polymères thermoplastiques**

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique.

Ils sont constitués de chaînes indépendantes : la cohésion entre macromolécules est assurée uniquement par les liaisons faibles, qui se dissocient au passage de la température de transition vitreuse, permettant un mouvement relatif des chaînes et un comportement visqueux à chaud. Les thermoplastiques sont le plus souvent obtenus par polyaddition [8].

Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement.



**Figure I.3 :** Représentation schématique d'un polymère thermoplastique.

### **b. Polymères thermodurcissables**

Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermodurci.

Leurs chaînes sont fortement réticulées par des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace : ces liaisons résistent à l'agitation thermique jusqu'à la température de pyrolyse ou de combustion. Ces polymères ne présentent donc ni transition vitreuse marquée, ni fusion [8].

La mise en œuvre des thermodurcissables est donc moins aisée que celle des thermoplastiques car il faut impérativement effectuer la mise en forme en même temps que la réaction chimique de réticulation. Cependant, les thermodurcissables possèdent une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevées que les thermoplastiques.

### **c. Élastomères entrant dans la composition de plastiques**

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifié transformé par vulcanisation (consiste à incorporer du soufre au caoutchouc afin d'améliorer la résistance tout en maintenant l'élasticité) en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble.

Les élastomères constituent une famille particulière de « hauts polymères » et se distinguent des plastiques (quelquefois appelés plastomères) par des comportements différents du point de vue, en particulier, rigidité, déformabilité et résilience. Contrairement aux plastiques, les élastomères ont une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante [8].

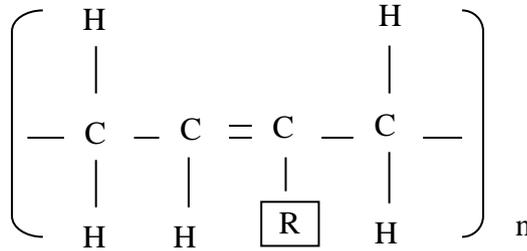


Figure I.4 : Structure d'un élastomère.

**Remarque :** le radical R est soit H, CH<sub>3</sub> ou Cl.

**I.5.2. Type de polymère selon les unités**

**a. Homopolymères**

Sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont de longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes.

Il existe au sein des homopolymères différentes familles :

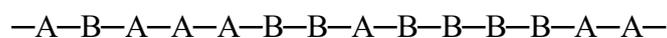
- Les homopolymères linéaires.
- Les homopolymères branchés.
- Les homopolymères étoilés.

**b. Copolymères**

Sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles :

**b.1. Les copolymères statistiques**

Les unités constitutives A et B se répartissent le long de la chaîne en suivant une statistique [8].



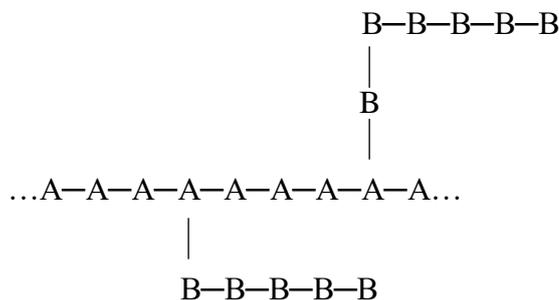
**b.2. Les copolymères alternés**

Les unités constitutives A et B sont disposées en alternance le long de la chaîne [8].



### b.3. Les copolymères séquencés et greffés [8]

L'exemple le plus simple est celui d'une chaîne d'un homopolymère principal sur lequel des chaînes secondaires d'un autre polymère sont greffées. Par exemple :



### I.5.3. Classification selon l'origine

#### a. Polymères naturels

Issus des règnes végétal, animal ou minéral, leur rôle économique et le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux leur a assuré une place de premier choix depuis une trentaine d'années [4].

A cette catégorie, appartiennent toutes les familles de polysaccharides par exemple : cellulose, amidon...etc. et des protéines (laine, soie, etc.), le caoutchouc naturel...etc.

#### b. Polymères artificiels (ou régénérés)

Sont obtenues par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés. Par exemple [4] :

- Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...etc.)
- Les ébonites (caoutchouc fortement réticulé par le soufre).

#### c. Polymères synthétiques

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par la synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels [4].

### I.5.4. Selon leur structure [9]

#### ➤ Les polymères linéaires (ou monodimensionnels)

Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères.

#### ➤ Les polymères bidimensionnels

Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels d'épaisseur comparable à celle des molécules simples.

➤ **Les polymères tridimensionnels**

Qui résultent de la polymérisation de monomère dont la valence moyenne est supérieure à deux ou de la réticulation de chaînes de polymères. Leur dimension peut être considérée comme infinie.

**I.5.5. Selon leur nature chimique [4]**

On distingue trois types :

➤ **Les polymères minéraux**

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre...etc, ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile).

➤ **Les polymères organiques**

C'est la classe la plus riche comme : les polydiène, les polyacryliques, les polyamides et les polyvinyliques.

➤ **Les polymères mixtes**

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique ( $\sim 300^{\circ}\text{C} - 350^{\circ}\text{C}$ ) comme les silicones.

**I.5.6. Type de polymères selon l'importance économique**

Pour les polymères, comme pour tous produits industriels, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix, ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

➤ **Les polymères de grande diffusion**

Dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Comme : PE, PP, PS, PVC.

➤ **Les polymères à hautes performances**

Dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.

➤ **Les polymères techniques**

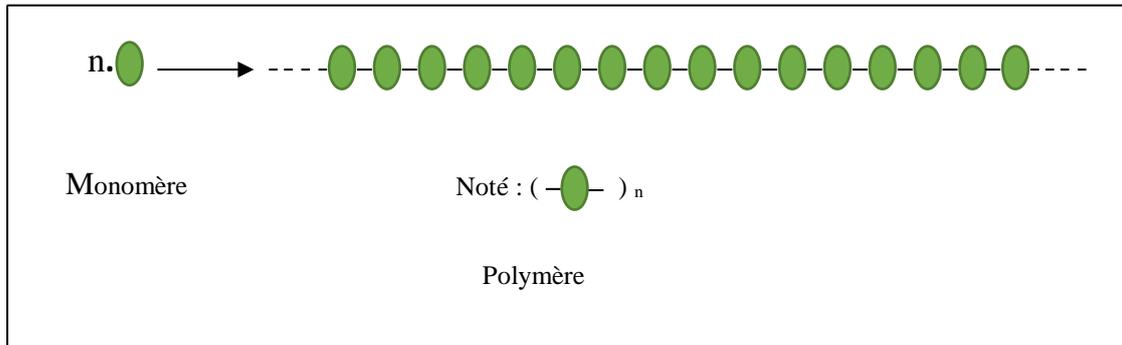
Dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes, comme le polyamides et polyéthylène.

**I.6. Polymérisation**

Procédé de transformation d'un monomère en un polymère (polymérisation) ou d'un mélange de deux (ou plus) monomères en un copolymère (copolymérisation).

La réaction qui conduit à la formation des polymères est la polymérisation. Il existe de multiples types de polymérisation. Nous nous contenterons d'expliquer deux sortes importantes.

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants. (Figure.I.5) [4].



**Figure I.5 :** Modèle schématique de la synthèse d'un polymère.

Le nombre de monomères formant le polymère représente le degré de polymérisation. Il peut atteindre plusieurs centaines de milliers.

Une macromolécule est caractérisée par sa masse molaire  $M$  qui est en rapport avec le degré de polymérisation  $n$  représentant le nombre d'unités de la répétition dans la macromolécule par la relation suivante :

$$M = n.M_0 \tag{I.1}$$

Où  $M_0$  est la masse molaire de l'unité de la répétition (g/mol).

**I.6.1. Polymérisation en chaîne**

Nécessite la présence d'amorceurs (radicalaires et/ou ioniques) qui vont activer les monomères pour les rendre réactifs les uns vis-à-vis des autres et permettre les réactions en chaîne menant à la formation de la chaîne macromoléculaire [10].

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

- L'amorçage (formation des centres actifs à partir du monomère).

- La propagation (croissance des chaînes de polymère par additions successives).
- La terminaison (destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes).

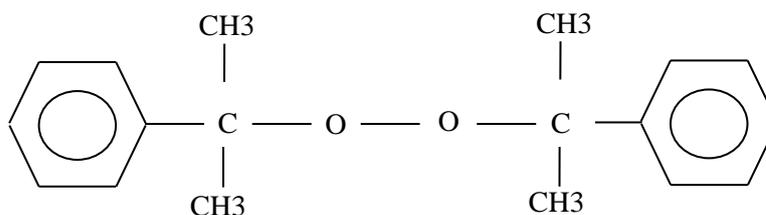
### I.6.2. La polycondensation

Consiste en la formation des chaînes macromoléculaires à partir de réactions successives entre les chaînes en croissance présentant à leur extrémité au moins un groupement réactionnel, et les monomères réactifs vis-à-vis de ce groupement [10].

Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation.

Les polymères "purs" sont fragiles et sensibles à beaucoup d'agents extérieurs tels que la chaleur, la lumière, l'humidité ...etc. Pour y remédier, les fabricants ajoutent diverses substances qui modifient et renforcent leurs propriétés. Les substances utilisées sont [6] :

- Les antioxydants pour prévenir la dégradation du polymère par oxydation en fixant la majeure partie de l'oxygène
- Les agents de réticulation pour avoir une meilleure stabilité mécanique et thermique en formant des ponts intermoléculaires. L'agent de réticulation le plus usuel est un agent organique : le peroxyde de dicumyl (DCP) dont la molécule est représentée par la figure I.6.



**Figure I.6 :** Molécule de DCP [6]

- Les adjuvants : De nombreux additifs entrent dans la composition finale des matières plastiques pour améliorer ou adapter plus finement leurs propriétés à leur utilisation. Ces adjuvants sont multiples avec des rôles spécifiques, fonctions de la quantité incorporée [11].

### I.7. Propriétés des polymères

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques [4].

### I.7.1. Propriétés physiques des polymères

Il existe une grande variété de matières plastiques et un grand nombre d'alliages métalliques. L'une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

- **La masse volumique**

La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus souvent contribué à leur diffusion.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone).

### I.7.2. Propriétés thermiques [4]

La température de transition vitreuse "Tg" et la température de fusion "Tf" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement.

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

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

### I.7.3. Autres propriétés [12]

#### ➤ Propriétés optiques

La propriété optique donne au polymère les caractéristiques suivantes : transparence (étuis de CD, bouteilles d'eau), translucidité, opacité, coloration.

#### ➤ Propriétés électriques et électro-optiques

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

#### ➤ Propriétés de protection physique et chimique

Ces propriétés englobent des caractéristiques diverses : imperméabilité aux liquides et aux gaz, résistance chimique aux solvants, résistance aux rayons ultraviolet.

### I.8. Utilisation des polymères dans l'isolation électrique

Le Tableau I.1 représente quelques exemples d'utilisation d'isolants organiques solides dans les systèmes de génie électrique.

**Tableau I.1** : Exemples d'utilisation des isolants organiques solides [3].

Exemples de polymères isolants	Applications
Polyéthylène (PE)	Câbles HT, HF
Polyéthylène réticulé (PR)	Câbles THT
Polychlorure de vinyle (PVC)	Câbles BT
Polypropylène (PP)	Condensateurs de puissance
Polyéthylène téréphtalate (PET)	Condensateurs de puissance
Polyéthylène naphtalène (PEN)	Câbles, condensateurs
Polysulfones, polyéther-éther-cétones (PEEK)	Accessoires électriques automobiles
Polyépoxy	Électrotechnique : entretoise, moteurs, isolateurs
Polyamides	Câbles BT des alimentations des avions

Les câbles de la haute tension, 400 kV, sont principalement utilisés pour assurer l'évacuation de la puissance de certaines centrales électriques, lorsqu'il n'est pas possible de faire par lignes aériennes [3].

Pour d'autres utilisations, surtout en basse tension, les matériaux isolants sont aussi choisis en fonction de propriétés thermomécaniques propres à une application. Par exemple, dans les transformateurs et les grandes machines tournantes, les conducteurs isolés sont maintenus en place par un matériau organique qui doit être isolant bien sûr, mais surtout thermostable (160 °C en permanence) et mécaniquement résistant aux efforts électromagnétiques sur les conducteurs, particulièrement élevés en cas de court-circuit accidenté [3].

### I.9. Applications des polymères

Les applications des polymères selon Européen Plastics Demand by Resin (2009) sont :

Emballage 34%, Bâtiment et Construction 23%, Électricité et Électronique 9%, Automobile 8%, Sport et Loisirs 3%, L'agriculture 2%, Autres 21%.

Ces six marchés représentent environ 80% des plastiques utilisés en Europe. Les 20% restants sont dans de nombreux autres marchés. En effet, même si leur poids économique est faible, ils sont des

opportunités à forte valeur ajoutée potentielle comme le marché de la santé, comprenant notamment le boom du secteur biomédical.

Selon EUPC, cinq familles de plastiques représentent 75% de tous les plastiques utilisés en Europe : PE (LDPE - PEHD), PP, PVC, PS - polystyrène expansé, PET [13].

Le Tableau I.2 représente quelques domaines d'application des polymères ainsi que quelques exemples.

**Tableau I.2:** Les domaines d'application des polymères [4]

Domaine	Exemples
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des plan chaires et des plafonds, revêtement du sol.
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boites aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo.
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie
Articles ménagers	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
Matériel électrique et électronique et les communications	Tension d'isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, radio et télévision, téléphone.
Industrie automobile	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, Façades de téléviseurs, gainage de câbles.
Industrie textile	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, ski, similicuir, non tissés.
Dans le domaine agricole	Colles, vernis, mousses.
Sports-loisirs	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, Files de pêche et les cordons utilisés, piscines, coques de bateaux.
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements.
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boites à œufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers)...
Le matériel de maison	Meuble, vaisselle, accessoires... ; Utilisés en industrie pour maintenir le matériel d'une violente collision.



**Figure I.7 :** Quelques applications des polymères [14].

## **I.10. Les propriétés diélectriques des polymères**

### **I.10.1. Résistivité superficielle**

En tension continue la résistivité d'un diélectrique  $\rho_s$  est le quotient du gradient de potentiel en surface par le courant par unité de largeur.

### **I.10.2. Rigidité électrique**

Pour que les polymères puissent être utilisés comme isolants ils doivent avoir une résistivité élevée, supérieure à  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ .

La rigidité électrique d'un isolant représente la valeur maximale du champ (V/m) que l'isolant peut supporter avant le déclenchement d'un arc électrique (donc un court-circuit) conduisant à la destruction de l'isolant. Cette valeur maximale de la tension appliquée aux bornes de l'isolant est appelée tension de claquage  $U_c$  (rupture du diélectrique). La rigidité du milieu est définie par l'équation suivante :

$$E = \frac{U_c}{d} \quad (\text{I.2})$$

Où  $d$  : c'est l'épaisseur de l'isolant (m) placé entre les électrodes d'essais auxquelles est appliquée la tension  $U_c$  [15].

$U_c$  : la tension de claquage (V).

La rigidité intrinsèque du polymère peut atteindre plusieurs centaines de kV/mm, mais leur rigidité pratique est souvent limitée, elle varie pour les polymères les plus utilisés de 10 à 24 kV/mm.

Divers paramètres ont une influence sur la rigidité diélectrique tels que la forme de la tension appliquée, la température et l'épaisseur du solide isolant, ainsi que les caractéristiques électriques et thermique du milieu ambiant comme par exemple :

- Des décharges superficielles qui peuvent se produire dans l'air.
- La permittivité et la résistivité du milieu ambiant modifiant la répartition du champ électrique.

### **I.10.3. Permittivité et facteur de pertes diélectriques**

La permittivité relative  $\epsilon_r$  d'un isolant est le rapport de la capacité  $C_x$  d'un condensateur dans lequel l'espace entre les électrodes et autour d'elles est entièrement et exclusivement rempli de l'isolant en question à la capacité  $C_0$  de la même disposition d'électrodes dans le vide [15].

$$\epsilon_r = C_x/C_0 \quad (I.3)$$

La permittivité absolue  $\epsilon$  est le produit de la permittivité relative  $\epsilon_r$  par la permittivité du vide  $\epsilon_0$ :

$$\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \quad (I.4)$$

$$(\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m})$$

La permittivité absolue définit la possibilité qu'un courant traverse un diélectrique, sous l'action du champ électrique. Ceci résulte de diverses contributions de déplacements des charges : déplacement des électrons, déplacements des atomes et des ions, orientation des dipôles électriques et déplacement des charges d'espace.

Les pertes diélectriques sont représentées par le facteur de dissipation  $tg\delta$

$$tg\delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (I.5)$$

Avec :  $\delta$  angle de pertes, c'est l'angle complémentaire du déphasage entre la tension appliquée au diélectrique et le courant qui en résulte.

## II. Présentation du diélectrique à étudier (PMMA)

### II.1. Introduction

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) appelé plexiglas par la compagnie chimique est un polymère thermoplastique dont le monomère est le méthacrylate de méthyle (MAM).

Le PMMA est un matériau exceptionnel utilisé par un grand nombre d'industries (bâtiment, automobile, énergie photovoltaïque...etc.). Sa stabilité environnementale est supérieure à la plupart de celle d'autres matières plastiques courantes.

Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) est le principal polyméthacrylate utilisé dans des applications rigides car il a une excellente transparence, Il est doté d'une bonne résistance aux chocs thermiques et aux UV (mieux que la plupart des autres plastiques).

### II.2. Notions sur le PMMA [12]

Historiquement Redtembacher a isolé en 1843 l'acroléine qui, en fixant de l'oxygène, donne l'acide acrylique. La première fabrication d'un méthacrylate, le méthacrylate de méthyle (ou MAM), remonte à 1865. Elle a été réalisée par Francland par déshydratation de l'hydroxyisobutyrate d'éthyle. Sept ans après, a été mise au point la préparation de plusieurs acrylates (Caspary et Tollens, 1873), en particulier l'acrylate d'allyle qui a une aptitude à la polymérisation. Quelques années plus tard, Kahlbaum (1880) a reporté la polymérisation de l'acrylate de méthyle. A la même période, Fittig (1879 et 1880) a préparé l'acide méthacrylique et à noter que certains de ses dérivés ont tendance à se polymériser. En 1901, O.Röhm a étudié le méthacrylate de méthyle et son polymère. En 1927, Röhm et Hass ont commencé une production limitée de poly (méthacrylate de méthyle).

### II.3. Synthèse du PMMA

Le polyméthacrylate de méthyle est un polymère thermoplastique rigide, cassant et à structure amorphe dont le monomère est le méthacrylate de méthyle (MAM).

Le PMMA est essentiellement produit par le méthyle, grâce aux réactions de polymérisation. Il se polymérise à l'aide de radicaux libres qui amorcent une polymérisation radicalaire en chaîne. La cohésion est assurée par des enchevêtrements de chaînes ainsi que des liaisons faibles de type Van der Waals. Le PMMA est une matière plastique légère et transparente, il est parfois utilisé pour remplacer le verre. Le polyméthacrylate de méthyle PMMA, à l'instar des autres polymères, présente, par rapport aux isolants classiques, l'avantage d'avoir des propriétés mécaniques meilleures, une mouillabilité plus faible, d'être plus légers et mis en œuvre plus facilement [16].

La figure suivante nous montre le phénomène de polymérisation du PMMA.

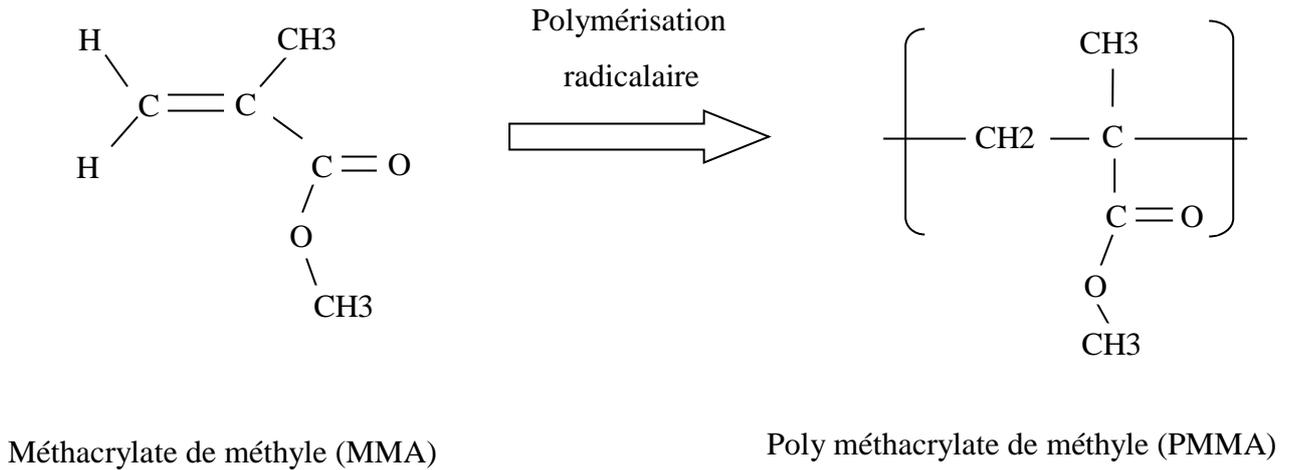


Figure II.1 : Synthèse du PMMA [16].

Le PMMA comprend un groupe ester ( $\text{COOCH}_3$ ) et un groupe méthyle ( $\text{CH}_3$ ). La présence du groupement ester rend le polymère très polaire et son dipôle est la chaîne latérale flexible [6].

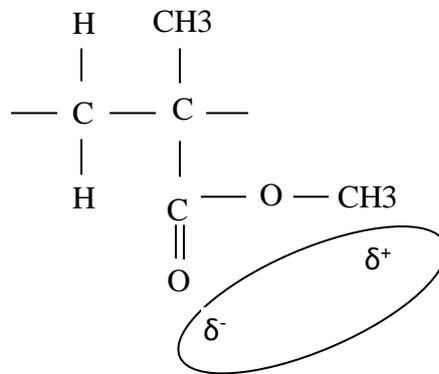


Figure. II.2 : Le dipôle du PMMA.

## II.4. Caractéristique du PMMA

### II.4.1. Propriétés électriques [6]

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du PMMA pur est de  $85.5\text{ }^\circ\text{C}$ , mais peut atteindre  $129.2\text{ }^\circ\text{C}$  avec un ajout de dopant.

Les caractéristiques électriques du PMMA sont données par le tableau II.1.

**Tableau II.1** : Caractéristiques électriques du PMMA.

<b>Permittivité relative <math>\epsilon_r</math></b>	50 ou 60 Hz	3.0 à 4.0
	1 kHz	3.0 à 3.5
	1 MHz	2.7 à 3.2
<b>Angle de pertes <math>\text{tg}\delta</math></b>	50 ou 60 Hz	$4 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$
	1 kHz	$3 \cdot 10^{-2}$ à $5 \cdot 10^{-2}$
	1 MHz	$2 \cdot 10^{-2}$ à $3 \cdot 10^{-2}$
<b>Rigidité diélectrique</b>		15 à 20 kV/mm
<b>Résistivité superficielle</b>		$10^{15}$ à $10^{16} \Omega$
<b>Résistivité transversal</b>		$10^{15}$ à $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$

#### II.4.2. Propriétés physiques [17]

Le PMMA possède les propriétés physiques suivantes :

- Masse volumique :  $1,19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (beaucoup plus léger que le verre).
- Coefficient de dilatation thermique :  $70\text{-}77 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .
- Indice de réfraction : 1,49.
- Conductivité thermique à  $23^\circ\text{C}$  :  $0,17\text{-}0,19 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .
- Température de transition vitreuse ( $T_v$ ) : comprise entre  $46^\circ\text{C}$  pour un PMMA isotactique et  $159^\circ\text{C}$  pour un PMMA syndiotactique.
- Très grande transparence, très limpide avec un aspect.
- Propriété optique exceptionnelle (transmission lumineuse supérieure à celle du verre juste dans le proche UV, transparence, limpidité, brillance).
- Excellente résistance aux agents atmosphériques.

#### II.4.3. Propriétés chimiques

- Le PMMA est insipide et sans odeur et reconnu pour ses qualités alimentaires.
- Jusqu'à  $60^\circ\text{C}$ , le PMMA résiste assez bien aux acides organiques et minéraux dilués ainsi qu'aux solutions alcalines diluées mais il est attaqué par les produits courants comme : l'acétone, l'alcool, le pétrole, le phénol, le carburant d'avion...etc.
- Le PMMA peut être exposé à l'extérieur sans problème.

- La résistance aux intempéries est très bonne.

#### II.4.4. Propriétés thermiques [18]

- Le PMMA est combustible et brule lentement sans fumée excessive.
- La température maximale d'utilisation est faible, inférieure à 80 °C.
- La température de fusion est de 110 à 240 °C.
- La température de transition vitreuse est 110 à 135 °C.
- La température de résistance continue est de 85 °C.
- La conductivité thermique : 0,19 W/m.K.
- Le coefficient de dilatation thermique :  $0,7 - 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

#### II.4.5. Propriétés optiques [18]

- L'angle de réflexion totale sur une surface intérieure est de 41 à 42 °C, ce qui permet la réalisation de « conducteurs » de lumière, fibres optiques.
- Son indice de réfraction (pour  $\lambda = 587,7 \text{ nm}$ ) est de 1,491 ce qui en fait un matériau adapté à la fabrication optique.
- La transparence : 92% de lumière transmise pour une épaisseur de 3 mm.

#### II.4.6. Propriétés mécaniques

Le PMMA est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse est de 110 - 135 °C, c'est à dire qu'à température ambiante, il est dur, rigide, cassant avec un faible allongement.

Le thermoformage n'est possible que si le module est suffisamment faible pour permettre une déformation aisée sous efforts modérés. Au-dessus de la température de transition vitreuse, le module d'un polymère amorphe chute considérablement et demeure pratiquement constant. Son module d'élasticité en traction est de 7,7 à 13 GPa [19].

- Dureté : le PMMA se raye et les entretiens répétés peuvent altérer la qualité de surface mais inversement il se polit très facilement.
- Il présente une excellente tenue aux ultra-violets d'où une bonne résistance au vieillissement.
- Fluage : son fluage est assez limité. Au-delà des contraintes critiques, le PMMA est sujet au fendillement.

**II.5. Combustion du PMMA**

La combustion du PMMA se traite en général comme celle de n'importe quel autre thermoplastique. Il ne libérera son monomère sous forme gazeux que lorsqu'il sera soumis à un flux de chaleur qui provoquera sa dépolymérisation totale (en méthacrylate de méthyle) et sa dégradation thermique.

L'étude de la combustion du PMMA se ramènera à celle des conditions de la dégradation thermique (pyrolyse) du polymère et à celle de la décomposition du mélange gazeux combustible produit. La combustion du PMMA est une sorte de cycle fermé, dans lequel une flamme cause la dépolymérisation du polymère au niveau de la phase condensée, ce qui produit des gaz combustibles qui vont réagir avec l'oxygène au niveau de la phase vapeur. La combustion est alors réalisée par la production de chaleur et l'entretien de la flamme [20].

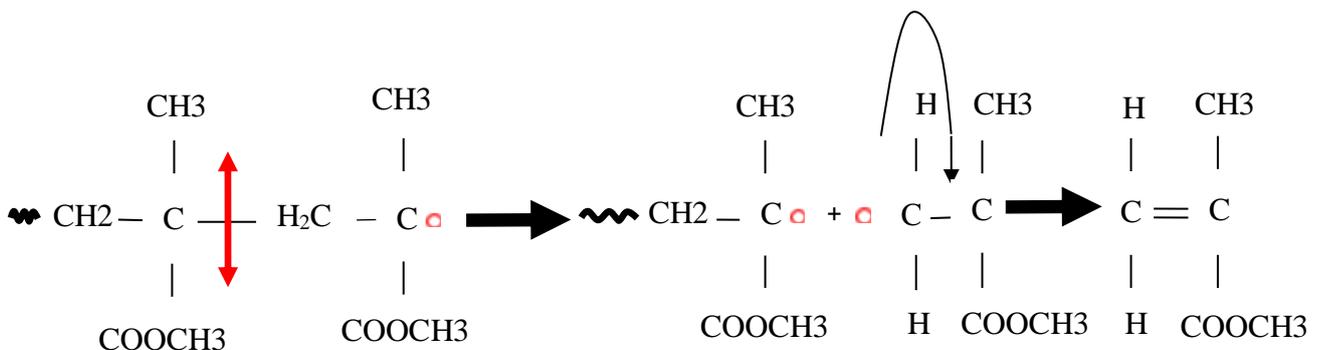
**II.6. Dégradation du PMMA [19]**

Le PMMA présente, par rapport aux isolants classiques, l'avantage d'avoir des propriétés mécaniques meilleures et une mouillabilité plus faible. Néanmoins, il présente l'inconvénient d'être plus vulnérable à l'action des décharges de surface qui provoquent sa dégradation.

Le PMMA est sujet à une dépolymérisation, produisant ainsi près de 100% du monomère MAM dans un intervalle de températures de 423 à 773°C.

Il a été montré que des facteurs tels que la tacticité, les groupements de bout de chaîne, la concentration en Co-monomères, le rapport du mélange, le poids moléculaire initial et la microstructure des chaînes, influencent la vitesse et le taux de dépolymérisation.

La rupture d'une liaison C-C est la première étape de la dépolymérisation, suivie par un réarrangement du monomère insaturé et de la nouvelle chaîne de faible masse moléculaire (figure II.3).



**Figure II.3:** Dépolymérisation du PMMA en monomères.

### II.7. Utilisation du PMMA [18]

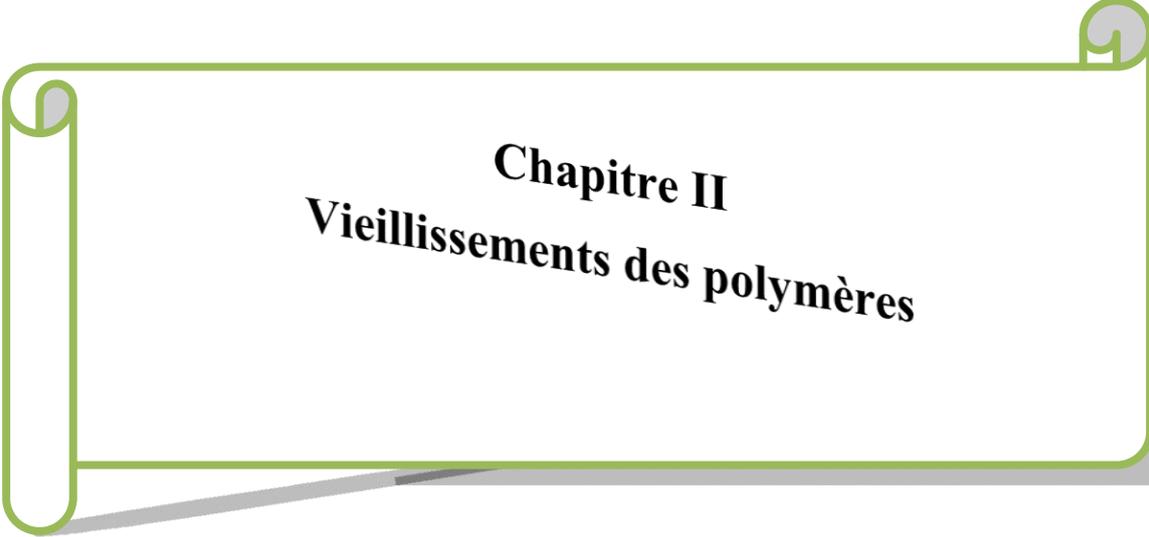
Le PMMA est utilisé dans de multiples domaines allant des loisirs au bâtiment et à l'aéronautique. Ses principales utilisations sont les suivantes:

- **Les applications industrielles** : Cadrans, hublots et capots de machines à laver, chaînes Hi-fi, portes de fours à micro-ondes, les écrans de contrôle industriel, les synoptiques de contrôle du trafic routier et ferroviaire.
- **L'ameublement et décoration** : Salons, tables, ébénisterie, escaliers, mobiliers hospitaliers, couveuses.
- **Le sanitaire** : Baignoires, bacs à douche, lavabos (pièces thermoformées et colorées).
- **Le bâtiment concernant tout particulièrement** : Les parties transparentes des immeubles modernes (garde-corps de balcon, parasoleil, brise vent).
  - L'éclairage : dômes, couples, voûtes, survitrage.
  - La réalisation de toitures, vérandas, parois de locaux industriels, pour lesquels on utilise le PMMA extrudé.
- **Les loisirs** : Articles de publicité : enseignes, présentoirs, affiches . . .
- **L'optique et l'électronique** : Les fibres optiques (l'automobile, aviation, l'informatique, les connections industrielles). En optique, le PMMA est utilisé pour les lentilles, les épiscopos...etc.
- **L'électrotechnique** : Pour des applications telles que les condensateurs, enrobage de composants, supports divers.
- **La médecine** : Le PMMA à une bonne compatibilité avec le tissu humain :
  - Chirurgies cosmétiques pour réduire de manière permanente des rides.
  - Objectifs intraoculaires de rechange dans l'œil : verre de contact, lentilles.
- **L'aéronautique** : Il est utilisé dans les verrières, les hublots ainsi que les capots d'avions.

### III. Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous avons donné quelques rappels sur les polymères. En effet, nous avons donné les définitions des différentes structures permettant de différencier entre un matériau cristallin et les polymères amorphes ou semi-cristallins.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous avons présenté le matériau choisi pour ce projet (PMMA). En effet, la structure, les caractéristiques, dégradation de PMMA et quelques exemples de leurs applications dans l'industrie du génie électrique ont été présentés.



**Chapitre II**  
**Vieillissements des polymères**

## II.1. Introduction

Au cours de leurs utilisations, les matériaux subissent de manière générale les agressions du milieu environnant. Dans la plupart des cas, cela engendre une dégradation de l'architecture de ces derniers. Ce phénomène est appelé vieillissement ; il conduit à une perte des propriétés requises pour le matériau.

Le vieillissement des matières plastiques se manifeste par une dégradation, souvent lente mais toujours irréversible. Des effets de cette dégradation, découle la notion de « durée de vie » du matériau c'est à dire le temps nécessaire pour qu'une propriété (physique, chimique, ou électrique) atteigne un seuil au – dessous duquel le matériau devient inutilisable.

Dans ce chapitre, nous étudions quelques vieillissements des polymères à savoir : Le vieillissement électrique, le vieillissement thermique et le vieillissement sous UV (Ultra-Violet).

## II.2. Définitions des isolants

Les isolants ou diélectriques sont des matériaux ayant une résistivité très élevée :  $10^8$  à  $10^{10}$   $\Omega.m$ , car ils contiennent très peu d'électrons libres. Un isolant est caractérisé par ses propriétés électriques, mécaniques, chimiques et thermiques. Un bon isolant ne devrait pas laisser passer de courant lorsqu'il est soumis à une tension continue. Autrement dit, sa résistance en CC doit être infiniment grande. Cependant, en pratique, un courant de fuite très faible circule dans tous les matériaux isolants utilisés en haute tension (HT) continue. Le courant passant à travers un isolant en HT continue est également constant et est appelé courant résiduel. En HT alternative, n'importe quel matériau isolant laisserait passer un courant capacitif [3].

## II.3. Définition d'un vieillissement

Le vieillissement est un phénomène irréversible qui provoque des changements de la structure physique et/ou chimique des matériaux au cours du temps. Il en résulte une modification des propriétés mécaniques et physico-chimiques du matériau. Il peut également provoquer la modification de la morphologie et de la composition des matériaux, selon l'échelle de temps du processus et la source d'énergie pour le vieillissement [21], pour toutes conditions extérieures (comme la température, les agents chimiques, les radiations UV ...etc.). Le polymère subit ces contraintes, au cours de la mise en forme et pendant l'usage.

Les différents mécanismes responsables du vieillissement des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : physique et chimique.

### II.3.1. Vieillessement physique

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface [13].

Le vieillissement physique des polymères peut être résumé en deux mécanismes principaux :

- La relaxation structurale
- L'absorption / désorption

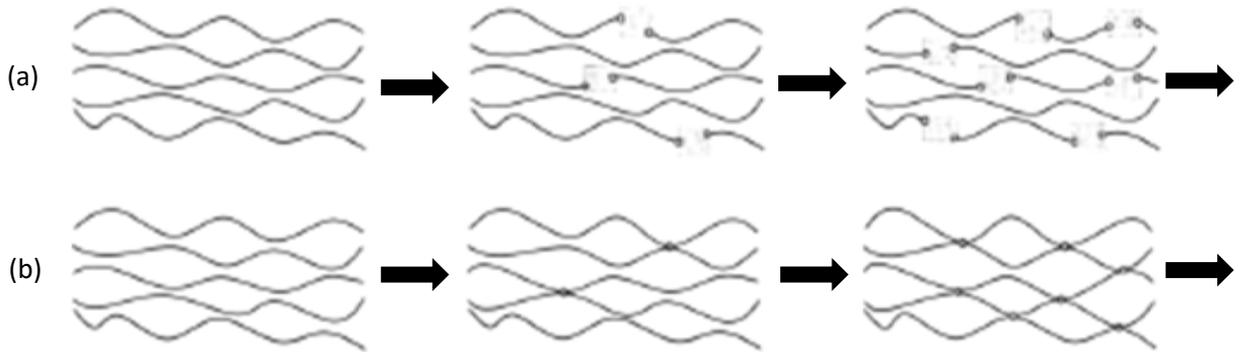
Les processus de relaxation structurale sont causés par l'instabilité propre du matériau. De manière générale, ces phénomènes n'impliquent pas d'interactions avec l'environnement, ils ne dépendent que des paramètres thermodynamiques. Pour les polymères amorphes, ce phénomène peut être décrit comme l'évolution progressive des conformations de chaînes les moins stables vers les conformations les plus stables. Il en résulte une variation de la mobilité moléculaire [22].

Les processus d'absorption / désorption dépendent eux-aussi de paramètres thermodynamiques mais ils sont également fortement dépendants des interactions environnementales (composition du milieu). Ces phénomènes englobent à la fois la migration d'adjuvants vers l'environnement et l'absorption et diffusion d'espèces miscibles avec le polymère (jusqu'à l'équilibre des potentiels chimiques). La migration d'adjuvants induit l'altération des propriétés qu'ils conféraient au matériau et les conséquences principales de l'absorption de solvant sont la plastification et le gonflement du polymère [22].

Le vieillissement physique est un phénomène qui ne touche que la partie amorphe du matériau. L'origine de ce vieillissement est qu'à une température supérieure à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), le polymère amorphe a une grande mobilité moléculaire, son volume libre et son enthalpie varient avec la température. Quand on refroidit le polymère de la  $T_g$  à une température  $T_a$  ( $T_a < T_g$ ), cette situation entraîne l'instabilité du système du polymère, les molécules restent figées et le volume ne change pas. Si on maintient la température  $T_a$ , le polymère cherche à revenir dans un état plus stable. On observe donc une diminution du volume avec le temps [21].

La figure suivante (fig.II.1) schématise le phénomène de pénétration d'un solvant dans un polymère.





**Figure II.2 :** Processus de coupure de chaînes (a), processus de soudure de chaînes (b).

Un processus de coupure de chaînes induit une diminution de la masse molaire et affecte donc l'ensemble des propriétés du matériau. Il donne lieu à une modification des températures de transition ainsi qu'à une modification des propriétés mécaniques

On rencontre les différents modes de dégradation, tels que thermochimique, radiochimique, hydrolytique ou photochimique.

- **Le vieillissement thermochimique** qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermo oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse [13].

- **Le vieillissement radiochimique** qui se manifeste par des radiations ionisantes de forte énergie ( $X, \alpha, \beta, \gamma$ , neutrons) [23].

- **Le vieillissement hydrolytique** s'accompagnant d'une hydrolyse qui entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau [23].

- **Le vieillissement photochimique** c'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante  $A$  à l'état excité  $[A]^*$ , c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule d'une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental [23].



Avec :

$h\nu$  : L'énergie du photon (J).

$h$ : Constante de planck =  $6.625 \cdot 10^{-34}$  (J.s).

$\nu$ : Fréquence du photon (Hz).

Ce type de vieillissement est souvent accompagné par la coupure des chaînes et la diminution de la masse molaire du matériau. On peut cependant observer dans le matériau une réaction de réticulation pendant le vieillissement qui rend le polymère fragile.

Au niveau microscopique, le vieillissement chimique commence par la scission des liaisons chimiques. Quand l'environnement fournit assez d'énergie (sous forme de chaleur, rayonnement etc...), la coupure des chaînes aura lieu dans le polymère.

Le vieillissement chimique peut avoir différentes origines. Il entraîne dans tous les cas une coupure des macromolécules.

- la chaleur (dégradation thermique) : les molécules d'un polymère sont constituées de liaisons chimiques qui chacune possède une énergie donnée. Si la température est suffisante, une liaison peut être détruite entraînant la rupture des chaînes moléculaires : la matière est peu à peu dégradée [25].

- la lumière (photo-dégradation) : Un rayon lumineux est porteur d'énergie, celle-ci dépendant de la longueur d'onde associée. Si elle est suffisamment élevée, elle peut être à l'origine de la dégradation du polymère. Le rayonnement UV qui possède de faibles longueurs d'onde et donc une énergie élevée est particulièrement néfaste [25].

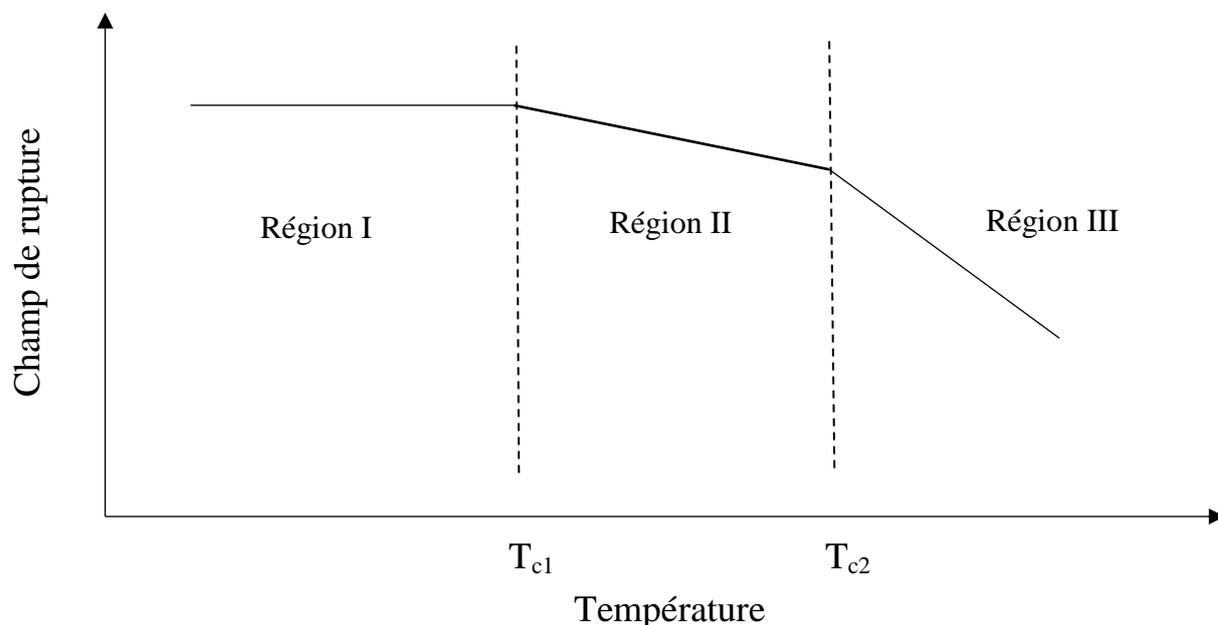
- l'oxygène (oxydation) : lorsque les liaisons se rompent sous une action mécanique, thermique ou photochimique, des radicaux libres très réactifs se créent. Par combinaison avec l'oxygène, ces radicaux conduisent à la formation de peroxydes et d'hydroperoxydes. Les hydroperoxydes sont des produits instables se décomposant sous l'effet des UV ou de la chaleur et qui vont ensuite provoquer la scission des chaînes du polymère [25]. Ce processus d'oxydation est lent et a pour conséquences, la formation de produits acides qui augmentent la conductivité, ainsi que la coupure des chaînes qui est responsable d'une diminution de la charge de rupture [26].

## II.4. Notions sur le claquage des diélectriques

### II.4.1. Rupture à court terme

La rupture est un phénomène localisé. L'introduction d'électrons chauds dans la structure des polymères s'accompagne d'une dégradation du matériau résultant de l'impact de ces porteurs de charges sur les molécules du milieu. Sous des champs de 1 à 10 MV/cm, les temps de rupture restent inférieurs à la seconde : c'est la rupture diélectrique à court terme [26]. L'effet de la charge d'espace est important dans les phénomènes de claquage. Cette dernière dépend de la morphologie du matériau. La rigidité diélectrique des polymères polaires est plus importante que celle des polymères non polaires [3].

L'allure générale de la dépendance de la température de la rigidité diélectrique en courant continu pour des polymères non polaires est montré dans la figure II.3 suivante.



**Figure II.3 :** Allure générale de la dépendance en température de la rigidité diélectrique [3].

On observe une décroissance de la rigidité diélectrique des basses températures vers les hautes températures.

#### II.4.2. Rupture à long terme

Il est difficile de faire une distinction entre le claquage à court terme et le claquage à long terme. Il n'est pas aisé de définir cette frontière temporelle. Dans le cas de la rupture à long terme, on parle plutôt de vieillissement électrique du matériau. En effet, le vieillissement d'un isolant est en général tout phénomène qui se traduit par une évolution lente et irréversible de ses propriétés avec le temps. Les mécanismes qui interviennent sont: l'oxydation, l'hydrolyse, la photoxydation. La rupture à long terme peut être différée dans le temps, de quelques secondes à quelques heures voire quelques années [3].

Le problème de la rupture se résume à un transfert d'énergie entre le champ électrique et les porteurs de charge, une théorie de rupture à long terme doit pouvoir expliquer comment sous un champ relativement faible, les porteurs peuvent gagner l'énergie de quelques électron-volts nécessaires à la rupture des liaisons dans un isolant. Dans la littérature, il n'existe pas à proprement parler de théorie de rupture à long terme [26].

#### II.5. Vieillissement électrique

Un matériau isolant soumis à une contrainte électrique peut voir ses propriétés changer avec le temps sous l'influence de l'ensemble des contraintes de fonctionnement (champ électrique, mais aussi température, contraintes mécaniques, irradiations, etc.).

Nous détaillons les différentes étapes d'un scénario de vieillissement électrique d'un matériau homogène au sens où il ne contient pas de renfort dispersé, Nous proposerons ensuite un scénario alternatif de vieillissement électrique.

### II.5.1. Généralités sur le vieillissement électrique

Lors de contraintes dues à l'application d'un champ électrique, plusieurs modes de vieillissement peuvent apparaître. On distingue deux types de vieillissements : le vieillissement extrinsèque, qui se fait sous décharges partielles (DP), et le vieillissement intrinsèque, lié à l'injection et au déplacement de charges ainsi qu'à la présence de dipôles permanents. Dans le premier cas, les décharges électriques répétées dégradent progressivement le matériau et finissent par provoquer sa perforation. Dans le second cas, dans certaines conditions (typiquement champ électrique continu de plusieurs dizaines de kV/mm), l'injection de charges d'espace peut conduire à des renforcements locaux de champ électrique qui est à l'origine d'arborescences électriques et finalement de ruptures d'isolation. Dès lors, les contraintes seront différentes selon le niveau du champ, le niveau de la tension et la forme de l'onde de tension (signaux sinusoïdaux ou à fronts raides comme en Modulation de la Largeur d'Impulsion (MLI) [27].

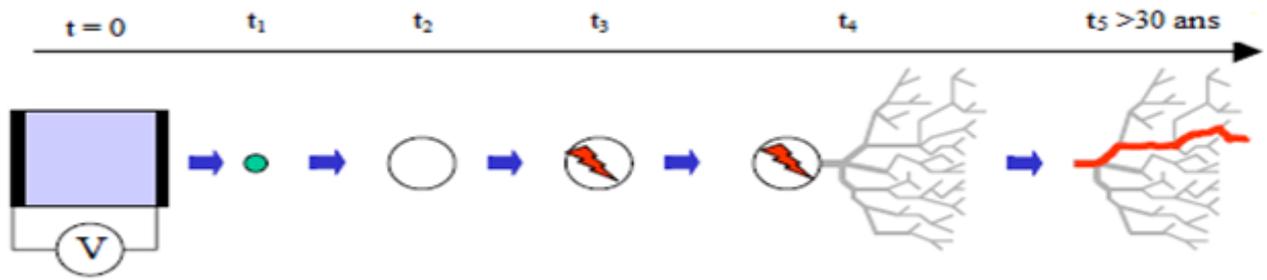
Le débat est encore ouvert pour savoir si, lorsqu'il n'y a pas de charges d'espace ni de décharges partielles, l'impact du champ électrique a vraiment un effet sur la dégradation des isolations dans la pratique industrielle [27].

On distingue deux types de décharges :

- Les décharges surfaciques : dues à un renforcement du champ, à la géométrie du système, à une contamination...etc. Cette décharge est établie entre au moins deux électrodes placées de part et d'autre d'un diélectrique [15].
- Les décharges volumiques : situées à l'intérieur du système d'isolation (cavités, délaminations...) et qui se produisent généralement après une première dégradation des matériaux suite à un premier vieillissement non électrique, les décharges à barrières diélectriques volumiques utilisent généralement des tensions alternatives à valeur moyenne nulle, elles s'établissent entre deux électrodes séparées l'une de l'autre par un isolant [15].

### II.5.2. Vieillissement électrique selon le scénario standard

Un scénario classique de vieillissement électrique (Figure II.4) est proposé ci-dessous selon les théories bien connues sur lesquelles nous nous appuyerons pour expliquer les différentes phases de ce processus [28].



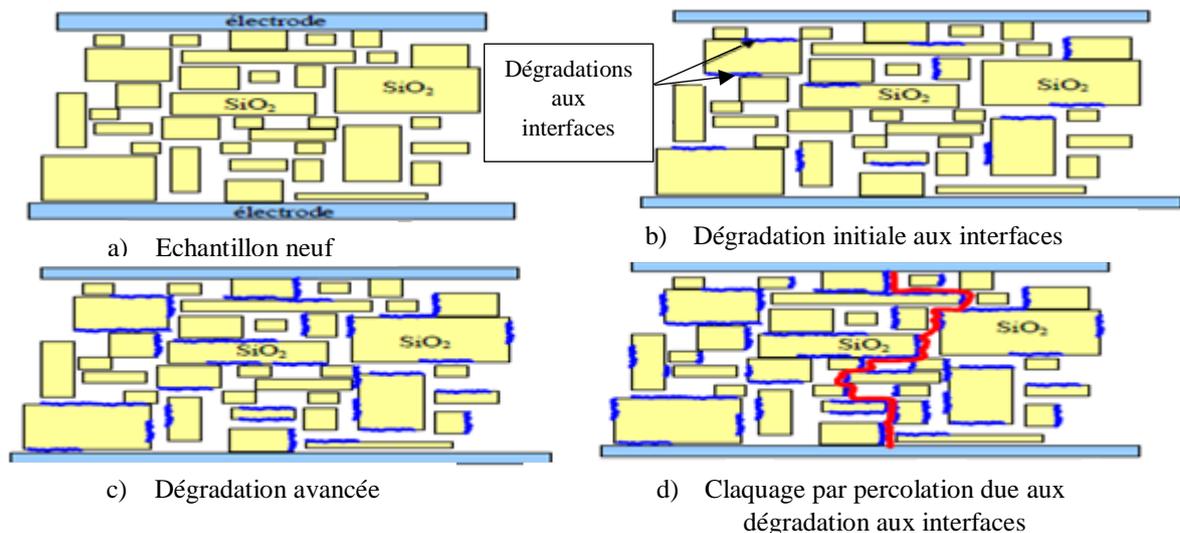
**Figure II.4 :** Schéma représentant le scénario standard de vieillissement [28].

Le vieillissement électrique conduit à la perte des propriétés d'isolation des diélectriques. Selon le scénario standard (Figure II.4), la rupture électrique à long terme se fait suite à un processus lent dans l'évolution des propriétés physico-chimiques du diélectrique. L'arborescence ( $t_4$ ) est la dernière phase du vieillissement électrique. C'est un phénomène lent qui se propage à partir d'un point faible du matériau ou bien d'une électrode jusqu'à l'électrode opposée. Les canaux d'arborescence sont des canaux creux, sièges de décharges électriques [28].

L'apparition de la première branche peut être due soit à un défaut concentrant le champ électrique, soit à l'existence d'une cavité gazeuse interne à l'isolant, siège de décharges partielles ( $t_3$ ). Les électrons générés dans ces décharges ont suffisamment d'énergie pour briser des chaînes macromoléculaires sur les surfaces internes de la vacuole.

**II.5.3. Exemple d'un scénario alternatif de vieillissement au niveau d'un matériau composite**

Cette proposition de scénario s'applique à des matériaux contenant des renforts introduits dans le but d'améliorer les performances des polymères utilisés. On considère des cheminements autres que les arborescences, que pourraient constituer des imperfections à l'interface de la matrice et des particules comme l'illustre la Figure II.5.



**Figure II.5 :** Schéma du scénario alternatif de vieillissement [28].

Le scénario alternatif de vieillissement considère une dégradation à l'interface polymère - particule (Figure. II.5-b). Ces dégradations sont le produit d'une densité importante de courant qui se localise aux points faibles de la structure, dus par exemple, à une non imprégnation en cas de la résine ou à des fissures à cette interface. Ces défauts d'interface pourraient exister en différents points du composite. Le courant aurait tendance à se localiser le long d'un chemin de percolation ce qui contribuerait à la dégradation progressive des interfaces (Figure. II.5-c). Lorsque celles-ci viennent à être suffisamment proches les unes des autres, une rupture de type claquage thermique surviendrait (Figure II.5-d). Selon ces hypothèses, les zones les plus sensibles sont les interfaces entre la matrice et les particules [28].

## II.6. Vieillissement thermique

### II.6.1. Vieillissement à température constante

La température n'est pas une contrainte qui dégrade à elle seule le matériau, à moins de se placer à une valeur telle que la thermolyse prendrait place. Lorsqu'elle est constante, la température va catalyser les différentes réactions chimiques. Les processus d'oxydation, on parlera alors de thermo-oxydation, et les processus liés à l'eau, on parlera de vieillissement hygrothermique, seront notamment à considérer dans la dégradation des isolants [27].

### II.6.2. Vieillissement sous cycle thermique

#### II.6.2.1. Principe [27]

Lorsque des cycles de températures sont imposés, on parlera de vieillissement thermomécanique. Ce type de vieillissement est essentiellement dû aux différences de coefficients de dilatation thermique des constituants du système d'isolation. Pour les matériaux isotropes, le coefficient d'expansion thermique, ou CTE en anglais pour Coefficient of Thermal Expansion, s'exprime de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{\Delta L}{\Delta T * L_0} (\text{°C}^{-1}) \quad (\text{II.2})$$

Avec  $L_0$  la longueur initiale (m).

Ci-dessous quelques exemples de valeurs de ce coefficient pour différents matériaux :

**Tableau II.1** : Quelques ordres de grandeur du coefficient de dilatation thermique [27].

Matériaux	Coefficient d'expansion thermique ( $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
Acier	12
Cuivre	16,6
Epoxy (non chargée)	60 - 110
Epoxy (chargée à 60 % en masse en silice)	30 - 35
Kapton (polyimide)	50
Mylar (polyester téréphtalate)	28-35
Polyester	80
PMMA	70-77

Ces différences de dilatation thermique entraînent des contraintes quelle que soit la température (en conditions stabilisées isothermes) excepté à une température donnée, généralement celle du moulage, où les contraintes sont nulles. Ces contraintes peuvent être accentuées lors de cycles thermiques. En effet, la température des différents matériaux ne va pas varier au même rythme. Par exemple, l'évolution de la température du cuivre se fera plus rapidement, pouvant accentuer les différences de dilatations. Ces dernières entraînent des contraintes de cisaillement entre les matériaux pouvant amener de la délamination. Celle-ci dégrade l'isolation et peut conduire à la création de cavités, facilitant l'apparition de décharges partielles et donc une diminution progressive de l'isolation.

### II.6.2.2. Cycles thermiques

L'élévation de la température tend à accroître l'amplitude des courants de conduction suite à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges. En effet l'action combinée du champ et de la température facilite le déplacement des charges dans la bande de conduction [27].

### II.6.3. Dégradation thermique du PMMA

#### II.6.3.1. Dégradation thermique du PMMA sous gaz inerte [20]

Beaucoup d'études ont été consacrées à la dégradation thermique du PMMA et ont montré qu'il se dépolymérise à 99 % en libérant le monomère (MAM). La dégradation thermique du PMMA polymérisé par voie radicalaire, se déroulerait en trois étapes:

- La première étape (autour de  $165 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) serait initiée par la rupture des liaisons "tête- tête", dont l'énergie de dissociation doit être estimée inférieure à celle de la liaison normale (C-C) du squelette de la macromolécule à cause d'une gêne stérique importante et de l'effet inductif des groupements esters concernés.

- La deuxième étape (autour de 270 °C) correspondrait à la scission des doubles liaisons aux extrémités des chaînes (résultant de terminaison de dismutation).
- La dernière étape (autour de 350 °C) serait initiée par une scission aléatoire de la chaîne de polymère.

### II.6.3.2. Dégradation thermique du PMMA sous air [20]

Malgré les nombreuses études effectuées sur la dégradation thermo-oxydante du PMMA, les mécanismes de dégradation du PMMA sous air sont comparativement moins bien connus que sous atmosphère inerte. L'oxygène jouerait un rôle de stabilisant sur les radicaux issus des scissions tête-tête lors de la première étape de dégradation.

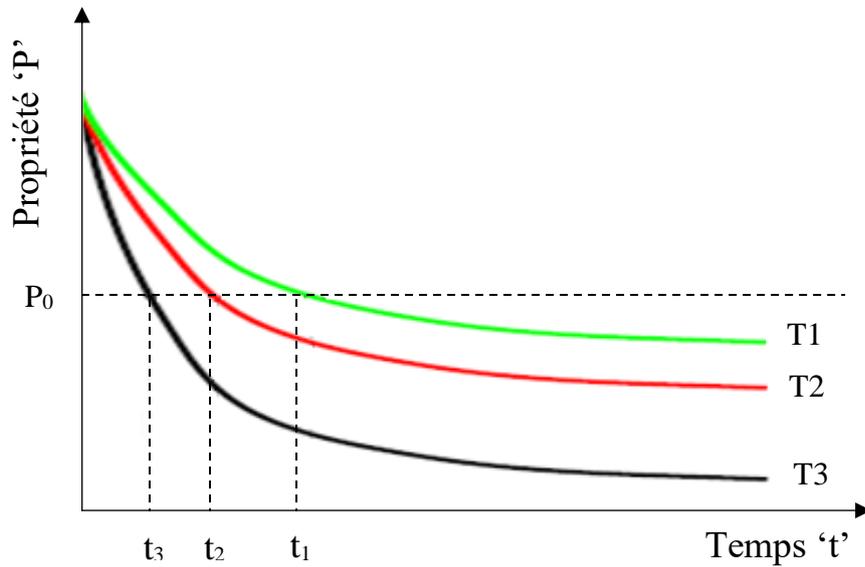
Toutefois ce phénomène de stabilisation ne serait plus vérifié à plus haute température pour les scissions aléatoires de la chaîne polymérique, qui semblent même être favorisées par l'oxygène. Les radicaux ainsi formés réagiraient avec l'oxygène pour donner des radicaux peroxydes  $ROO^{\bullet}$  qui capteraient un hydrogène conduisant à la formation de ROOH. Ensuite la disparition de ROOH conduirait à la formation de deux radicaux  $RO^{\bullet}$  et  $^{\bullet}OH$ , très réactifs, qui pourraient donc réagir sur d'autres chaînes polymériques et accélérer la dégradation.

## II.6.4. Endurance thermique

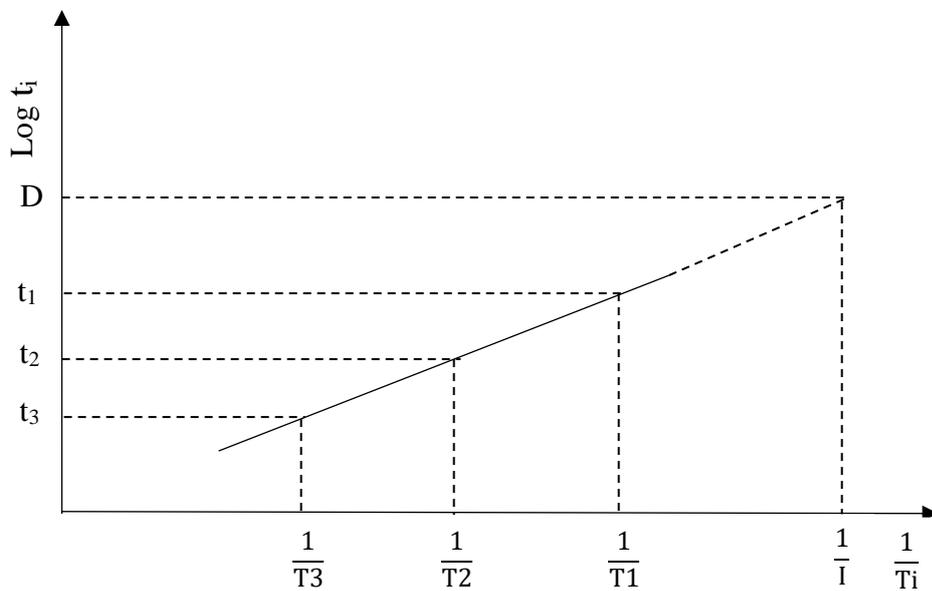
### II.6.4.1. Détermination de l'endurance thermique des isolants solides

Les travaux relatifs à l'endurance thermique des matériaux isolants solides ont pour objet la mise au point de méthodes générales de détermination de leur stabilité. Le but de ces essais est de simplifier les résultats et de les exploiter sous formes d'indices de températures attribués aux matériaux pour leurs propriétés mécaniques d'une part et pour leurs propriétés électriques d'autre part [18]. La grande règle de base servant à l'établissement de la connaissance de l'endurance thermique repose sur le fait que la dégradation peut être considérée comme une réaction chimique qui s'opère à une vitesse d'autant plus grande que la température est élevée [26].

En ce qui concerne les essais, on soumet les matériaux à l'action prolongée de la chaleur. On détermine par la suite, l'évolution d'une ou plusieurs de leurs propriétés en fonction du temps de vieillissement. Ce qui permet de tracer les caractéristiques  $P = f(t)$  (figure II.6) [18].



**Figure II.6 :** Variation de la propriété P en fonction du temps de vieillissement pour différentes températures [18].



**Figure II.7 :** Principe de détermination de l’endurance thermique [26].

**II.6.4.2. Choix des températures de vieillissement**

La norme CEI 60216.1 décrit les conditions générales dans lesquelles sont effectuées les essais d’endurance thermique des matériaux isolants [26]. La C. E. I. 216-1 fixe un minimum de 3 températures différent chacune de la plus voisine de 20°C et tel que le critère de dégradation soit atteint [18]:

- en un temps inférieur à 100 heures pour la température la plus élevée.
- en un temps inférieur à 5000 heures pour la température la plus basse.

### II.6.4.3. Durée de vie

La durée de vie est le temps nécessaire pour qu'une propriété techniquement importante atteigne une valeur limite telle que le matériel puisse encore fonctionner de façon satisfaisante. La durée de vie  $t$  d'un matériau isolant solide en fonction de la température de vieillissement est donnée par une relation de type ARRHENIUS [18] :

$$\ln(t) = A + E/RT \quad (\text{II.3})$$

Avec :

A : Constante caractéristique du matériau.

R : Constante des gaz parfaits ( $R=8.31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

T : Température absolue (K).

E : Energie d'activation du phénomène ( $\text{J.mol}^{-1}$ ).

### II.6.4.4. Vitesse de dégradation

Dans un domaine expérimental restreint, on peut considérer que la vitesse de dégradation  $v$  des polymères varie avec la température de vieillissement  $T$  selon la loi d'ARRHENIUS. Cette vitesse est donnée par la relation suivante [18] :

$$v = v_0 \exp(-E/RT) \quad (\text{II.4})$$

Avec :

E : Énergie d'activation du phénomène ( $\text{J.mol}^{-1}$ ).

R : Constante des gaz parfaits ( $R=8.31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

$V_0$  : Constante de la vitesse initiale (m/s).

T : Température absolue (K).

La vitesse de dégradation est aussi donnée par une relation similaire à l'expression [18] :

$$\ln v = (-A/T) + B \quad (\text{II.5})$$

Avec :

A, B : Constantes caractéristiques du polymère.

T : Température absolue (K).

La dégradation est d'autant plus rapide que la température est élevée. Dans certains cas, cette caractéristique est une droite qui peut avoir une cassure [26].

D'une manière générale, on peut admettre pour le matériel des durées de vie de 25 à 30 ans pour une utilisation annuelle de 2000 à 7500 h environ. Pour du matériel plus petit, des durées de vie de 20000 à 100000 h sont probablement plus réalistes [26].

## II.7. Vieillessement sous UV

L'irradiation UV peut être utilisée comme prétraitement sur des surfaces de polymères afin d'incorporer des fonctions réactives. L'irradiation crée des radicaux en surface qui, en contact avec des gaz, engendre de nouvelles fonctions.

### II .7.1. Principe fondamental de la photo-dégradation

L'acte primaire de tout processus de photo-dégradation est l'absorption d'une énergie lumineuse dans l'UV ou dans le visible. Cette absorption est due à la présence de chromophores dans le matériau (Impuretés, défauts, produits d'oxydation...etc.). La molécule est alors portée en un temps très court dans un état excité, l'énergie potentielle de cet état excité peut atteindre une valeur très élevée de l'ordre de 400 kJ/mol (en comparaison, une élévation de température permet seulement d'atteindre une énergie potentielle inférieure à 100 kJ/mol). Ainsi la photo-oxydation autorise certains processus inexistantes en thermo-oxydation [29].

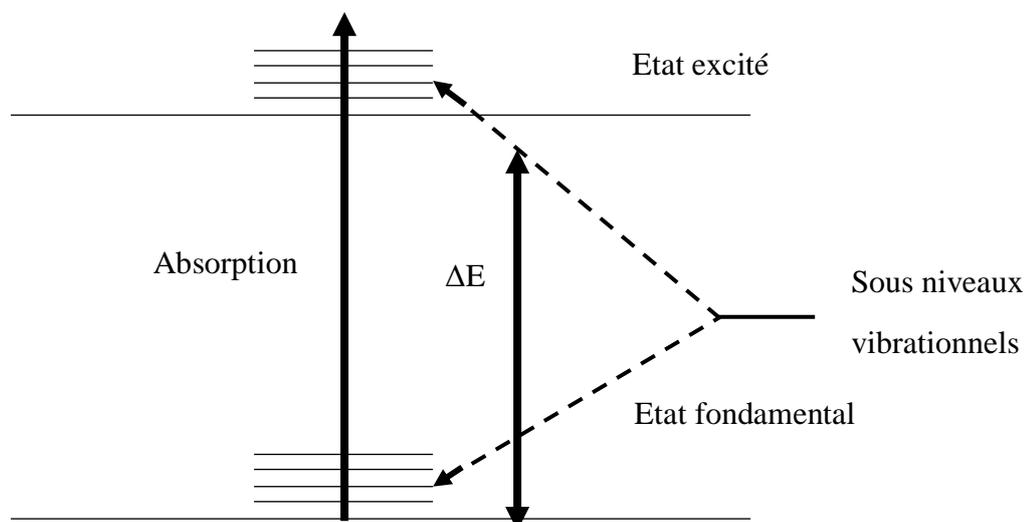
La seule condition pour l'initiation du processus de photo-oxydation est que la radiation puisse promouvoir la molécule à l'état excité (figure II.8) [30].

$$\text{D'après la loi [29] :} \quad \Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad (\text{II.6})$$

Avec  $E$  l'énergie (J),  $h$  la constante de Planck ( $6.625 \cdot 10^{-34}$  J.s),  $\nu$  la fréquence (Hz),  $c$  la vitesse de la lumière ( $3 \cdot 10^8$  m/s) et  $\lambda$  la longueur d'onde (m).

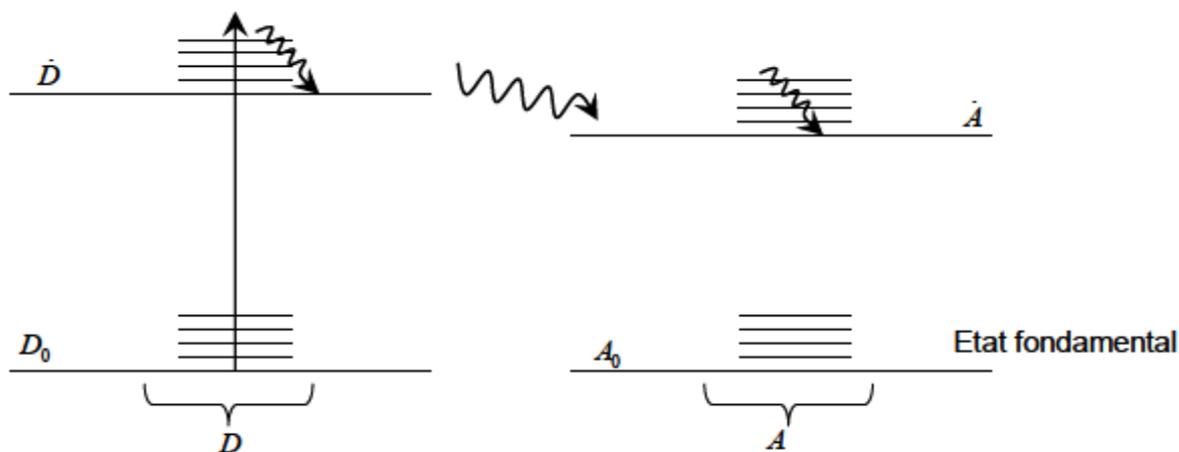
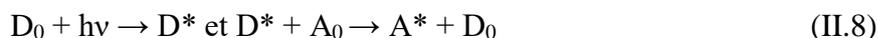
Il faut que la longueur d'onde du photon incident soit telle que :

$$\lambda < hc / \Delta E \quad (\text{II.7})$$



**Figure II.8 :** Promotion d'une molécule à l'état excité par l'absorption d'un photon [30].

Dans certain cas, une molécule absorbante peut transférer l'énergie à une molécule non absorbante et lui donner la possibilité de réagir à partir de son état excité, ce qui lui aurait été impossible si elle était isolée. Si D est la molécule donneuse et A la molécule accepteuse, la réaction peut être écrite comme ceci [30]:



**Figure II.9 :** Principe d'un transfert d'énergie [29].

Le rayonnement ultraviolet (UV) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde intermédiaire entre celle de la lumière visible et celle des rayons X. Le rayonnement UV est l'un des principaux facteurs à l'origine de la dégradation des polymères. Lorsque les matériaux sont exposés au rayonnement ultraviolet sous atmosphère neutre, ils peuvent se dégrader en raison de l'absorption de l'énergie lumineuse par des groupes chimiques présents, soit dans le polymère même, soit dans ses additifs ou ses impuretés. Cette absorption peut provoquer une photolyse qui correspond à la rupture des liaisons chimiques et à la création de radicaux libres. C'est le vieillissement photochimique. Il existe assez peu de cas où des mécanismes photolytiques purs, en atmosphère neutre, altèrent de façon importante les propriétés de polymères [30].

Par définition, le vieillissement par photo-oxydation se développe sous l'action conjointe des ultraviolets et de l'oxygène, ce qui en fait une des principales causes du vieillissement des polymères. Il appartient à la classe des vieillissements chimiques associés aux phénomènes d'oxydation [29].

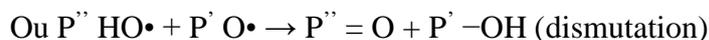
Contrairement au vieillissement physique, le vieillissement par photo-oxydation entraîne des modifications chimiques des chaînes macromoléculaires, de façon préférentielle en surface des échantillons. L'épaisseur dégradée étant fonction décroissante de la capacité d'absorption du matériau. Le facteur limitant de ce processus est donc la capacité de l'oxygène à diffuser dans le matériau [30].

### II.7.2. Mécanisme du vieillissement par photo-oxydation

Les processus de photo-oxydation sont des processus radicalaires, en chaînes. Pour décrire les réactions mises en jeu lors de la photo-oxydation, il est possible de se baser sur un schéma composé essentiellement de trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison [29,30].

- Amorçage : Polymère ou impureté  $\rightarrow P\bullet$
- Propagation :  $P\bullet + O_2 \rightarrow PO\bullet_2$   
 $PO\bullet_2 + PH \rightarrow PO_2 H + P\bullet$
- Terminaison :  $PO\bullet_2 + PO\bullet_2 \rightarrow$  produits inactifs.

Divers mécanismes de terminaison peuvent être envisagés :



La formation de produits tels que les hydroperoxydes ( $PO_2 H$ ), les peroxydes ( $PO_2 P$ ), les cétones ou les aldéhydes ( $P' = O$ ) ou les alcools ( $POH$ ) est donc envisageable avec ce processus standard.

Les phénomènes de dégradation mis en jeux lors de la photo-dégradation sont communs à tous les autres vieillissements chimiques et regroupent principalement les mécanismes de rupture de chaîne et de réticulation [29].

### II.7.3. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible consiste à soumettre une solution à un rayonnement de photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine des ultraviolets (de 190 à 400 nm) et dans celui du visible (de 400 à 700 nm). Sous l'effet de ce rayonnement, les composés en solution sont susceptibles de subir l'excitation de certains de leurs électrons de valence. Il en résulte une absorption à une longueur d'onde donnée. Cette absorption peut être directement reliée à la concentration de l'espèce absorbante par la loi de Beer Lambert [22]:

$$A_\lambda = \varepsilon_{\lambda.C.d} \quad (II.9)$$

Avec :

- $\lambda$  : La longueur d'onde (nm).
- A : L'absorbance.
- $\varepsilon$  : Le coefficient d'absorption molaire (en  $M^{-1} cm^{-1}$ ).

- $C$  : La concentration molaire de l'espèce absorbante (en M).
- $d$  : L'épaisseur de la cuve de mesure (en cm).

### **II.8. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté quelques vieillissements de polymères. Nous nous sommes intéressés à la définition et l'origine de chaque vieillissement, ainsi que les différents mécanismes responsables de ce phénomène, et leurs modes d'action.

Les résultats de ces vieillissements seront détaillés dans le chapitre suivant.



**Chapitre III**  
**Tests et résultats**

### III.1. Introduction

Cette partie de travail est dédiée aux différents travaux expérimentaux effectués au laboratoire de l'université de Tizi Ouzou et le laboratoire de l'université de Bouira. Ces travaux se résument aux essais de vieillissement (électrique, thermique et sous ultraviolets) sur le polyméthacrylate de méthyle PMMA.

Nous exposons en premier lieu, la préparation des échantillons et les conditions d'essais. En deuxième lieu, nous présentons les différents dispositifs expérimentaux utilisés, ensuite nous effectuerons les essais nous permettant de relever les propriétés diélectriques du polymère. Enfin et en dernier lieu, nous donnerons les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

### III.2. Préparation des échantillons

Nous avons découpé les échantillons de forme carrée, à l'aide d'une découpeuse, de 3\*3cm de cotés et 3mm d'épaisseur.

Avant de procéder aux essais, chaque échantillon est bien nettoyé à l'éthanol puis séché dans le but de réduire les poussières et les impuretés fixées sur la surface de l'isolant. Quatre échantillons ont été utilisés (un vierge, un deuxième vieilli électriquement, un troisième vieilli thermiquement puis électriquement et le dernier échantillon vieilli thermiquement puis sous ultra-violet puis électriquement).

Le vieillissement thermique de nos échantillons s'est effectué dans une étuve sous une température fixée à 90 °C pendant 24 heure (figure III.1).



**Figure III.1** : Etuve pour le vieillissement thermique.

Le vieillissement sous Ultra-Violet a été réalisé dans une chambre des radiations pendant 24 heures (figure III.2).



**Figure III.2 :** Chambre des radiations sous Ultra-Violet.

### III.3. Conditions d'essais

-Vieillissement électrique : L'échantillon de PMMA a été vieilli pendant 30 minutes sous une tension de 16 KV, avec un intervalle d'air séparant l'électrode HT et la surface de l'échantillon.

-Vieillissement thermique puis électrique : L'échantillon a été vieilli dans une étuve pendant 24 heures à 90 °C, puis électriquement sous 16 KV.

-Vieillissement thermique puis sous Ultra-Violet puis électrique : L'échantillon a été vieilli thermiquement (même conditions que le cas précédent) puis irradié sous Ultra-Violet pendant 24 heures, puis électriquement (même conditions que le cas précédent).

### III.4. Description du dispositif expérimental utilisé lors du vieillissement électrique

Le dispositif expérimental utilisé dans notre étude est montré dans la figure III.3. L'alimentation haute tension est assurée par un transformateur d'essai monophasé, placé dans une cage de Faraday, dont les caractéristiques sont :  $U = 100 \text{ kV}$ ,  $f = 50 \text{ Hz}$ ,  $P = 10 \text{ kVA}$ . La variation de la tension se fait à l'aide d'un autotransformateur qui se trouve au niveau du pupitre de commande. Les décharges glissantes sont obtenues à l'aide de deux électrodes, l'une sphérique et l'autre plane (figure III.4). L'électrode sphérique

est reliée à la borne haute tension du transformateur d'essai, et l'électrode plane reliée à la terre. L'ensemble est placé à l'air libre.

Pour éviter les effets de bord, nous avons utilisé une électrode plane à bords arrondis . L'électrode haute tension est un cylindre qui se termine par une sphère de 1.44 cm de diamètre.

Les échantillons de solide isolant que nous avons utilisé sont de forme carrée (3cm×3cm) en poly méthacrylate de méthyle (PMMA). Pour chaque essai, nous avons utilisé un échantillon différent.

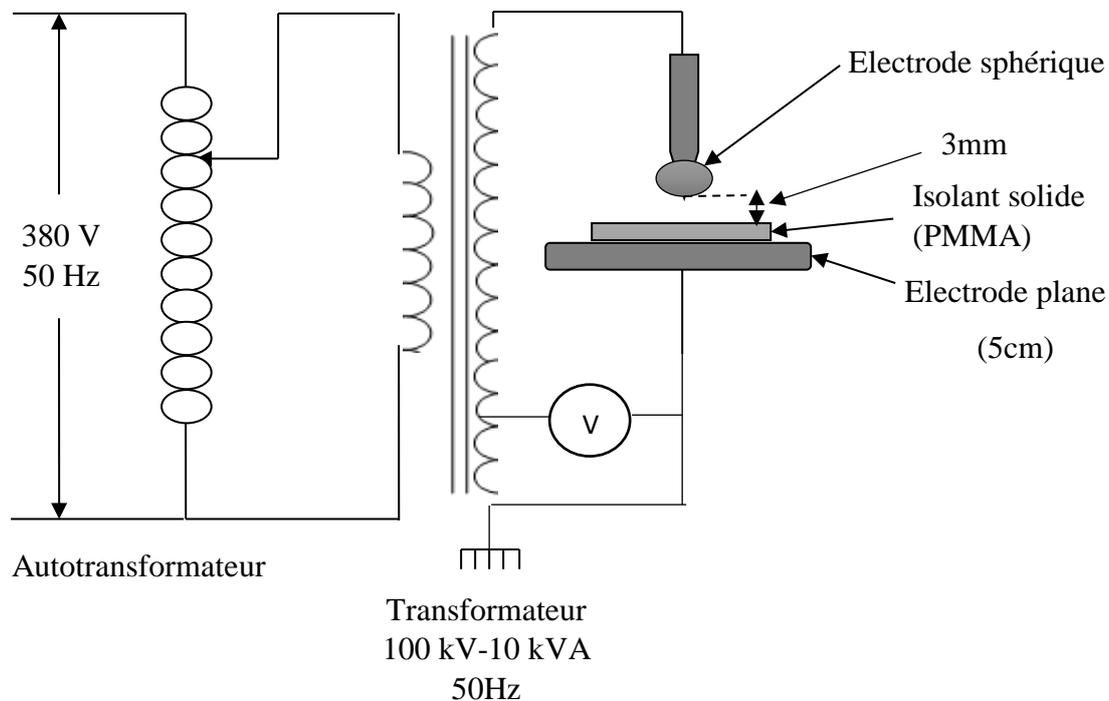


Figure III.3 : Schéma du dispositif expérimental

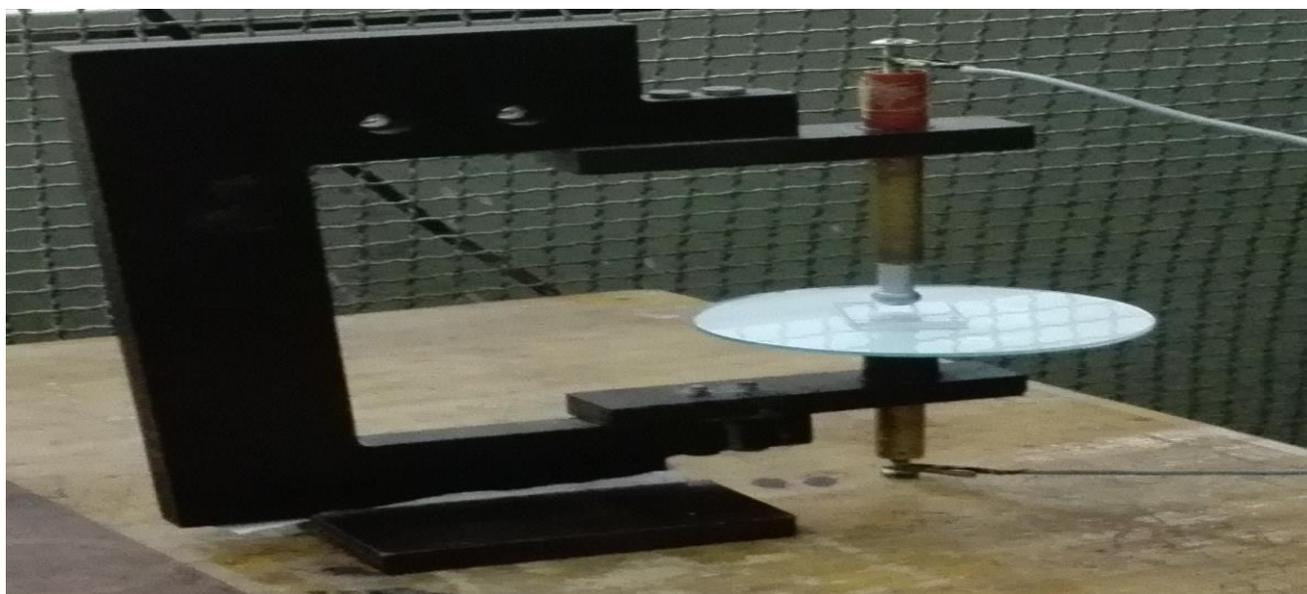


Figure III.4: Electrodes utilisées.

### III.5. Appareils d'analyse

#### III.5.1. Dispositif d'analyse aux rayons infrarouges

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption de rayonnements infrarouges par le matériau étudié. Chaque longueur d'onde absorbée est caractéristique d'un mode de vibration fondamentale (élongation et/ou déformation) mais il peut y avoir aussi des bandes de combinaison ou des harmoniques caractéristiques d'une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes du matériau étudié [31].



**Figure III.5:** Appareil infrarouge FTIR/ATR.

Nos analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été faites à l'aide d'un appareil de type Jasco 4200 ayant une puissance égale à 170 VA. Elles nous donnent les transformations chimiques subies par l'échantillon de PMMA.

#### III.5.2. Dispositif d'analyse par la spectroscopie d'impédance (RLC mètre)

Nous avons étudié la variation de la permittivité relative  $\epsilon'$ , la résistivité volumique, le facteur de dissipation  $\text{tg}\delta$  (angle de pertes) et l'indice de perte diélectrique  $\epsilon''$  en fonction de la fréquence, en utilisant un analyseur d'impédance modèle Gw Instek LCR-817. Cet appareil nous permet de mesurer la résistance  $R$  ( $K\Omega$ ), le facteur de dissipation  $\text{tg}\delta$  et la capacité  $C$  (pF) en fonction de la fréquence qui peut varier entre 0.5 KHz et 10 KHz (Figure. III.6).



**Figure III.6 :** Impédance-mètre Gw Instek LCR-817.

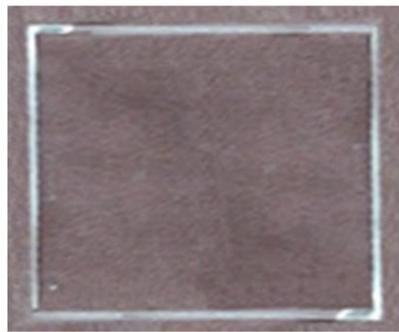
Concernant la procédure de mesure, l'analyseur dispose de deux schémas équivalents correspondant respectivement à un mode parallèle (circuit parallèle  $C_p$ - $R_p$ ) et un mode série (circuit série  $C_s$ - $R_s$ ). Dans nos essais, nous utiliserons le deuxième mode qui est le mieux adapté à nos échantillons.

## **III.6. Résultats expérimentaux et discussion**

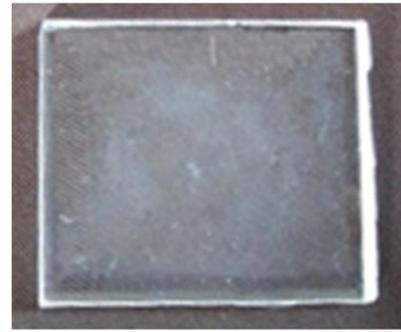
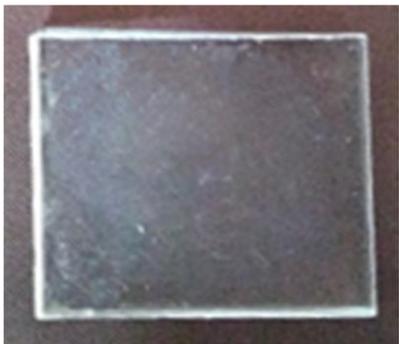
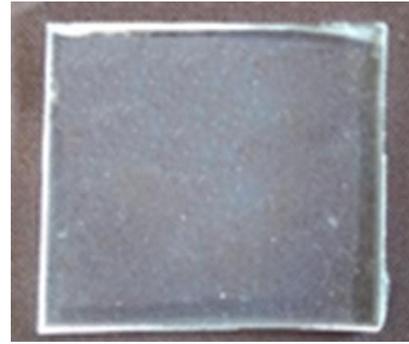
### **III.6.1. Observation visuelle**

L'observation visuelle des échantillons a montré un changement de couleur des régions soumises aux différents vieillissements de nos échantillons. L'échantillon vierge présente une surface lisse et bien transparente, homogène exempte de toute dégradation, tandis que les échantillons soumis au vieillissement montrent des zones ayant subi des dégradations.

La figure suivante représente les quatre échantillons du PMMA utilisés.



Echantillon vierge

Echantillon vieilli  
électriquementEchantillon vieilli  
thermiquement puis  
électriquementEchantillon vieilli  
thermiquement puis sous UV  
puis électriquement

**Figure III.7 :** Echantillons de PMMA vierge et soumis aux différents vieillissements.

### III.6.2. Spectres FTIR/ATR

#### III.6.2.1. Spectre FTIR/ATR du PMMA vierge

La figure III.8 montre le spectre FTIR/ATR du PMMA vierge. Les bandes significatives et leurs longueurs d'ondes correspondantes sont indiquées par le tableau III.1.

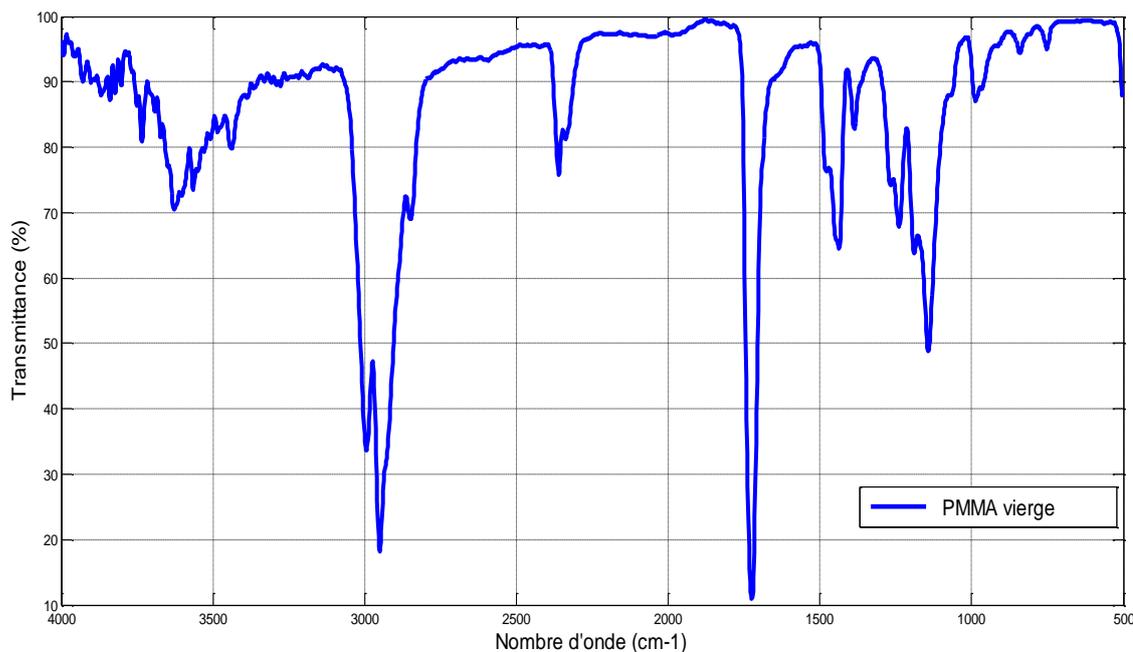


Figure III.8 : Spectre FTIR/ATR du PMMA vierge.

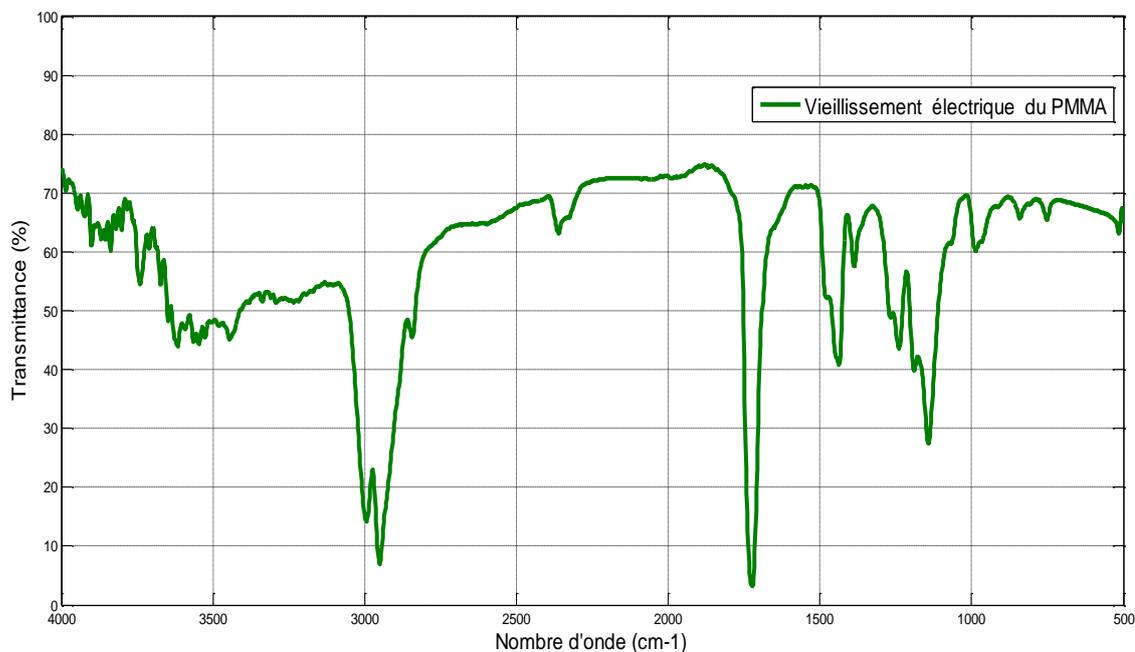
Tableau III.1 : Absorptions caractéristiques des groupements fonctionnels du PMMA vierge.

Fréquence de vibration $\text{cm}^{-1}$	Vibration caractéristique (bande)
4000 à 3200 $\text{cm}^{-1}$	O-H
3100 à 2800 $\text{cm}^{-1}$	C-H
2380 $\text{cm}^{-1}$	CO <sub>2</sub>
1800 $\text{cm}^{-1}$ à 1500 $\text{cm}^{-1}$	C=O
1500 $\text{cm}^{-1}$ à 900 $\text{cm}^{-1}$	C-C C-O

On remarque la présence de CO<sub>2</sub> qui est une impureté pour l'échantillon.

### III.6.2.2. Spectre FTIR/ATR du PMMA vieilli électriquement

La figure III.9 montre le spectre FTIR/ATR du PMMA vieilli électriquement. On remarque que la transmittance de ce spectre a diminué, en passant de 97% pour l'échantillon vierge à 74% pour l'échantillon vieilli électriquement. On remarque aussi la diminution de l'intensité de tous les pics.



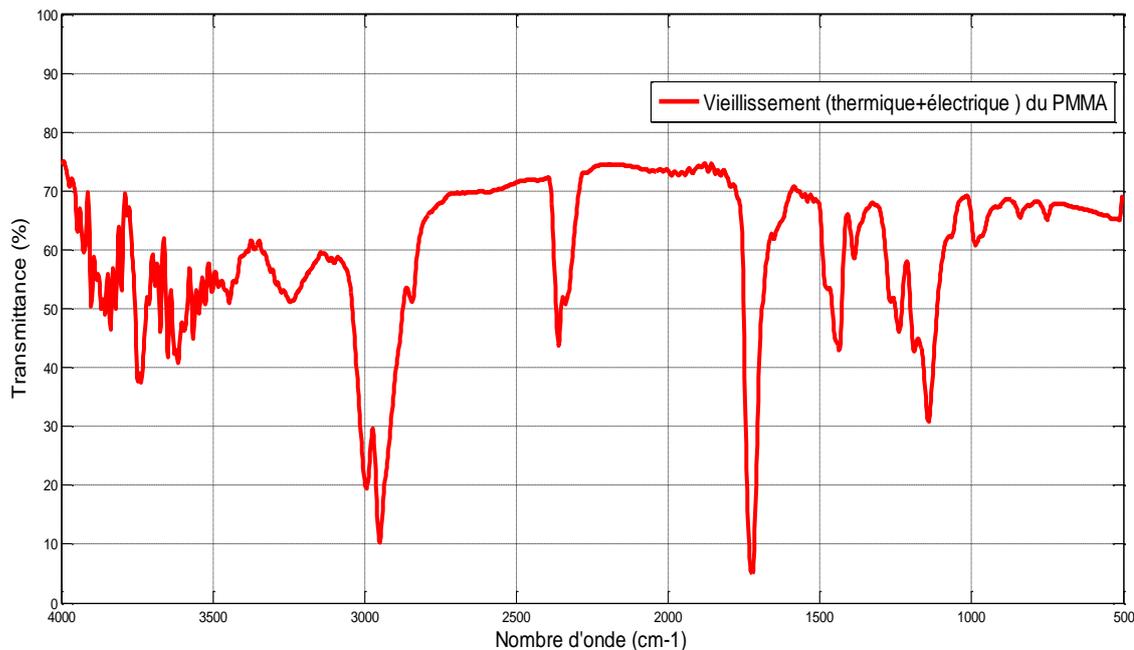
**Figure III.9:** Spectre FTIR/ATR du PMMA vieilli électriquement.

- La diminution de l'intensité des pics appartenant aux bandes suivantes : ( $900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1500\text{ cm}^{-1}$ ), ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1800\text{ cm}^{-1}$ ), ( $2800\text{ cm}^{-1}$ ,  $3200\text{ cm}^{-1}$ ) et ( $3200\text{ cm}^{-1}$ ,  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) correspondent à la rupture des liaisons chimiques (C-C, C-O), (C=O), (C-H) et (O-H), respectivement.

La diminution de la transmittance traduit la dégradation du PMMA.

### III.6.2.3. Spectre FTIR/ATR du PMMA vieilli thermiquement puis électriquement

La figure III.10 montre le spectre FTIR/ATR du PMMA vieilli thermiquement puis électriquement. Nous remarquons que la transmittance est plus importante pour le spectre de l'échantillon vieilli thermiquement puis électriquement par rapport à la transmittance du spectre précédent.

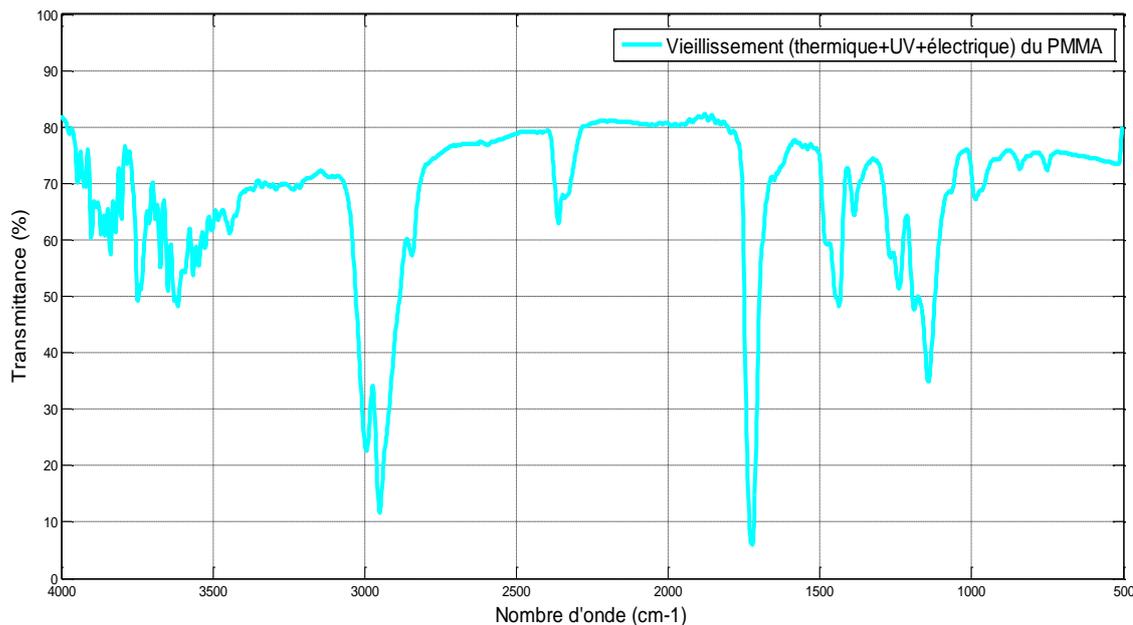


**Figure III.10** : Spectre FTIR/ATR du PMMA vieilli thermiquement puis électriquement.

- La diminution de l'intensité des pics attribués aux bandes ( $900\text{cm}^{-1}$ ,  $1500\text{ cm}^{-1}$ ), ( $1500\text{cm}^{-1}$ ,  $1800\text{ cm}^{-1}$ ) correspondent respectivement à la rupture des liaisons chimiques (C-C, C-O) et (C=O).
- L'intensité des pics correspond aux longueurs d'onde  $2800\text{ cm}^{-1}$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$  reste constante.
- L'augmentation de l'intensité des pics attribués à la bande ( $3200\text{ cm}^{-1}$ ,  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) correspond à la formation des groupements chimiques OH.

#### **III.6.2.4. Spectre FTIR/ATR du PMMA vieilli thermiquement puis sous UV puis électriquement**

La figure III.11 montre le spectre FTIR/ATR du PMMA vieilli thermiquement puis sous UV puis électriquement. La transmittance dans ce cas a augmenté pour atteindre 82 %.



**Figure III.11** : Spectre FTIR/ATR du PMMA vieilli thermiquement puis sous UV puis électriquement.

-L'intensité des pics correspond aux longueurs d'onde  $900\text{ cm}^{-1}$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  reste constante.

-L'augmentation de l'intensité des pics attribués aux bandes ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1800\text{ cm}^{-1}$ ), ( $2800\text{ cm}^{-1}$ ,  $3200\text{ cm}^{-1}$ ) correspond à la formation des liaisons chimiques C=O et C-H, respectivement.

-Les pics correspondant aux groupements hydroxyde O-H attribué à la bande située entre  $3200\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  ont diminués ce qui dénote de la dissociations (détachement) des groupements chimiques OH.

L'augmentation de la transmittance peut correspondre à la formation de nouvelles liaisons chimiques.

### III.6.2.5. Comparaison des spectres

De manière générale, les groupements chimiques d'une molécule absorbèrent les rayons infrarouges à des fréquences caractéristiques. En traçant les spectres du PMMA et en se référant à des tables (figure III.12), il est possible d'obtenir des informations sur les groupements fonctionnels du matériau particulièrement ceux qui disparaissent et ceux qui se forment après vieillissement.

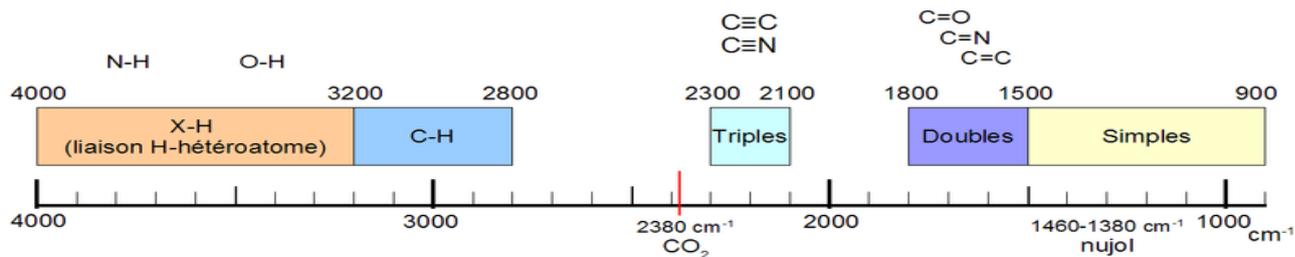


Figure III.12. Aperçu des longueurs d'ondes d'absorption pour les molécules organiques [32].

Tableau III.2. Bandes d'absorption des groupements caractéristiques du PMMA [32].

Groupement fonctionnel	Liaison	Fréquence [cm <sup>-1</sup> ]	Type de vibration
Acide	O-H	3725-3500	élongation
-CH <sub>2</sub> -	C-H	2925	élongation asymétrique
Esters	C=O	1780	élongation
Esters	C-O	1300-1000	élongation
Alcane	C-C	1000-1250	élongation
Alcène	C=C	1645	élongation
Aromatiques	C-H	900-700	déformation

On observe principalement des bandes en rapport avec deux modes de vibrations [33]:

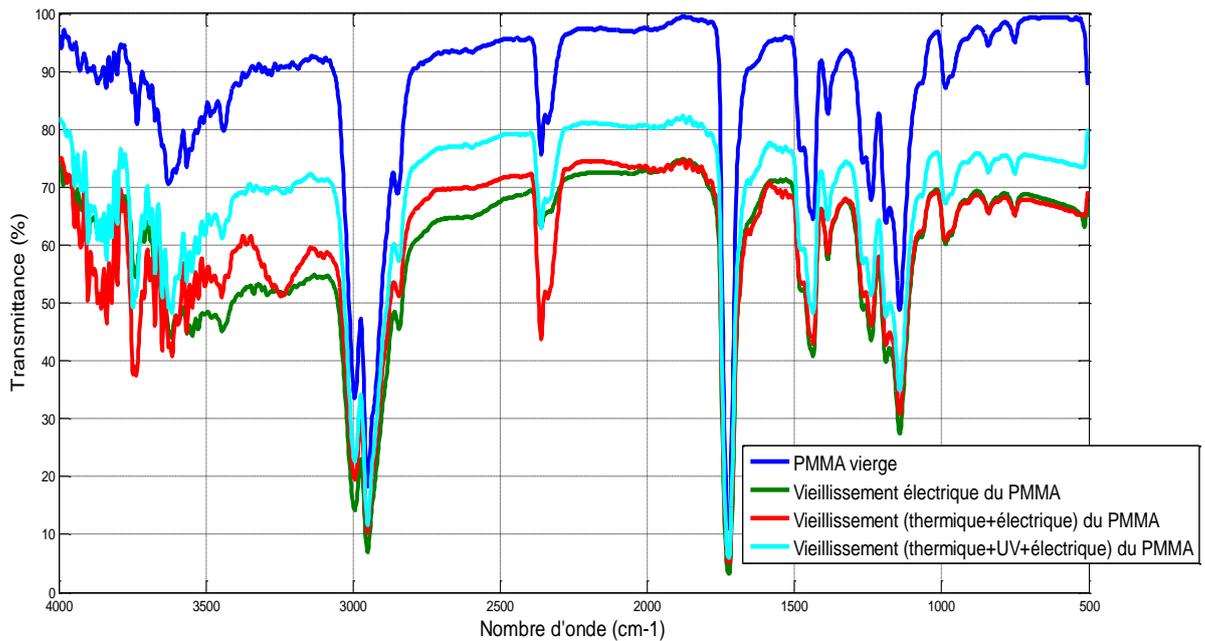
- vibration d'élongation (onde valence) : oscillation de deux atomes liés dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance.

-vibration de déformation : oscillation de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle de deux liaisons.

En divisant n'importe spectre en deux parties [33]:

-Région comprise entre 4000 et 1500 cm<sup>-1</sup> : cette région représente le domaine des vibrations de valence caractéristiques des fonctions principales.

-Région située entre 1500 et 500 cm<sup>-1</sup> : appelée zone des empreintes digitales utilisés le plus souvent pour les comparaisons des spectres des produits avec des témoins. Cependant cette région peut être utilisée avec profit dans certains cas par exemple les composés aromatiques, éther...etc.



**Figure III.13** : Spectres infrarouge de PMMA pour différents vieillissements.

L'analyse FTIR montre une diminution du taux de transmission après vieillissement (électrique, thermique et photo chimique). Ceci dénote de la dégradation du matériau. Les atomes de surface du polymère sont particulièrement actifs à cause de la présence de liaisons chimiques non saturées résultant des terminaisons soudaines des structures des chaînes [34].

Nous avons regroupé les résultats de nos essais dans la figure III.13 :

- On remarque que la transmittance a diminuée en passant de l'échantillon vierge (presque 100%) à l'échantillon vieilli électriquement (74%). A noter que les pics survenant entre  $900\text{ cm}^{-1}$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à la liaison C-C et à la liaison C-O et le pic entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la double liaison C=O. La diminution des pics attribués à la liaison C-H entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$  et les pics attribués au groupement OH située entre  $3200\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  dénotent la rupture de ces liaisons chimiques, et donc la dégradation du PMMA.

-En comparant le spectre de l'échantillon vieilli électriquement et celui de l'échantillon vieilli électriquement et thermiquement. On remarque que la transmittance a augmenté de 74% à 75%. La diminution de l'intensité des pics appartenant aux bandes allant de  $900\text{ cm}^{-1}$  à  $1500\text{ cm}^{-1}$  et de  $1500\text{ cm}^{-1}$  à  $1800\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la rupture des liaisons chimiques (C-C, C-O) et (C=O), respectivement.

- On remarque aussi que la transmittance a augmenté en passant de l'échantillon vieilli thermiquement puis électriquement (75%) à l'échantillon vieilli thermiquement puis sous Ultra-Violet puis électriquement (82%). L'intensité des pics appartenant à la bande ( $900\text{ cm}^{-1}$ ,  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) reste constante. L'intensité des pics survenant aux bandes ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1800\text{ cm}^{-1}$ ) et ( $2800\text{ cm}^{-1}$ ,  $3200\text{ cm}^{-1}$ ) qui a augmenté, nous informe sur la formation des liaisons chimiques C=O et C-H, respectivement. On remarque aussi que l'intensité des pics correspondant aux groupements hydroxyde OH entre  $3200$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  a diminué et donc détachement de ces derniers.

### III.6.3. Propriétés diélectriques

Les échantillons soumis aux différents vieillissements ont été analysés à l'aide d'un spectromètre dans le but de déterminer leurs propriétés diélectriques. Ce qui nous a permis de mesurer la capacité, la résistance et le facteur de dissipation  $\text{tg}\delta$  puis calculer d'autres caractéristiques de chaque échantillon.

Plusieurs facteurs peuvent influencer sur les caractéristiques diélectriques d'un polymère. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à l'influence de la fréquence sur ces dernières, et ce pour différents vieillissements.

#### III.6.3.1. Influence de la fréquence sur la permittivité relative du PMMA

La permittivité relative est déduite de la mesure de la capacité à l'aide de la relation suivante [35]:

$$\epsilon_r = \frac{e \cdot C}{S \cdot \epsilon_0} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

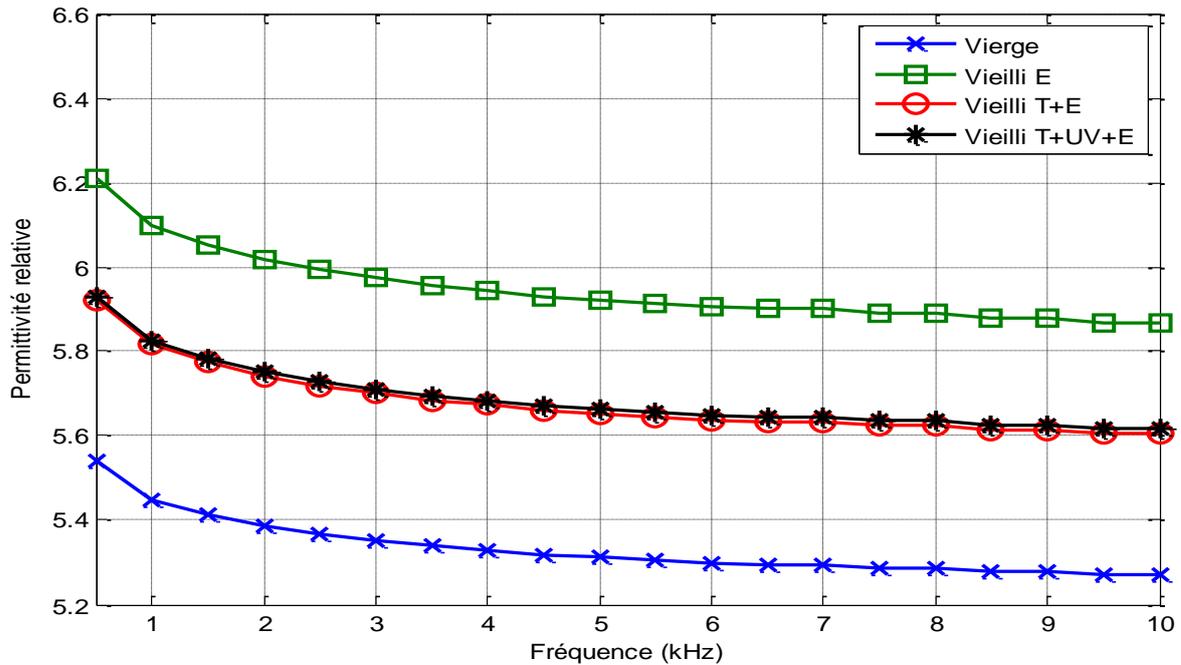
$e$ : l'épaisseur de l'échantillon (m).

$C$  : la capacité entre les deux électrodes (F).

$S$ : la surface de l'échantillon ( $\text{m}^2$ ).

$\epsilon_0$ : la permittivité du vide,  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}\text{ F/m}$ .

La figure. III.14 montre l'évolution de la permittivité relative en fonction de la fréquence pour différents vieillissements de nos échantillons.



**Figure III.14 :** Variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence pour différents vieillissements (vierge, électrique, thermique + électrique, thermique + sous UV+ électrique).

Avec :

E : Vieillissement électrique.

T+E : Vieillissement thermique puis électrique.

T+UV+E : Vieillissement thermique puis sous Ultra-Violet puis électrique.

Nous remarquons que la constante diélectrique diminue avec l'augmentation de la fréquence, les courbes ont la même allure. Cela peut être expliqué par le réarrangement de la structure moléculaire et le phénomène de réticulation [35]. L'effet des liaisons de réticulation est de diminuer les mouvements des chaînes de polymères et donc d'abaisser les fréquences des maximums de pertes [36].

Le vieillissement électrique de cet isolant induit l'augmentation de la valeur de la permittivité relative qui est très importante par rapport aux autres vieillissements, cette allure diminue en fonction de la fréquence de la même façon avec les autres vieillissements. Cela peut être expliqué par le réarrangement du monomère insaturé et de la nouvelle chaîne de faible masse moléculaire [19].

Nous remarquons ainsi que l'allure de vieillissement (thermique +électrique) se confond avec l'allure de vieillissement (thermique +UV +électrique), la valeur de la permittivité relative pour ces deux derniers vieillissements est inférieure à celle du cas du vieillissement électrique. Cela est expliqué par les radiations qui créent des changements structuraux et introduisent des groupements oxydés et donc provoquent également les réticulations [36].

### III.6.3.2. Influence de la fréquence sur la résistivité volumique du PMMA

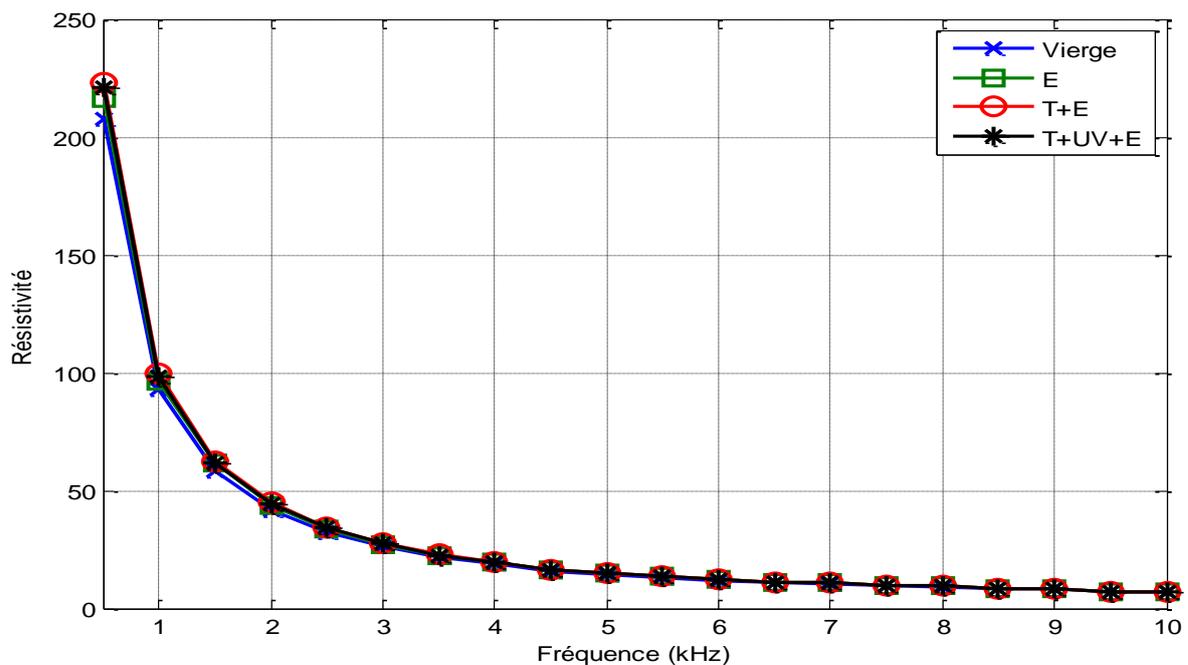
Nous avons calculé la résistivité volumique d'après la relation suivante [35] :

$$\rho = \frac{R \cdot S}{e} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

$R$  : la résistance du solide ( $\Omega$ ).

La figure. III.15 montre l'évolution de la résistivité volumique en fonction de la fréquence pour différents vieillissements de nos échantillons.

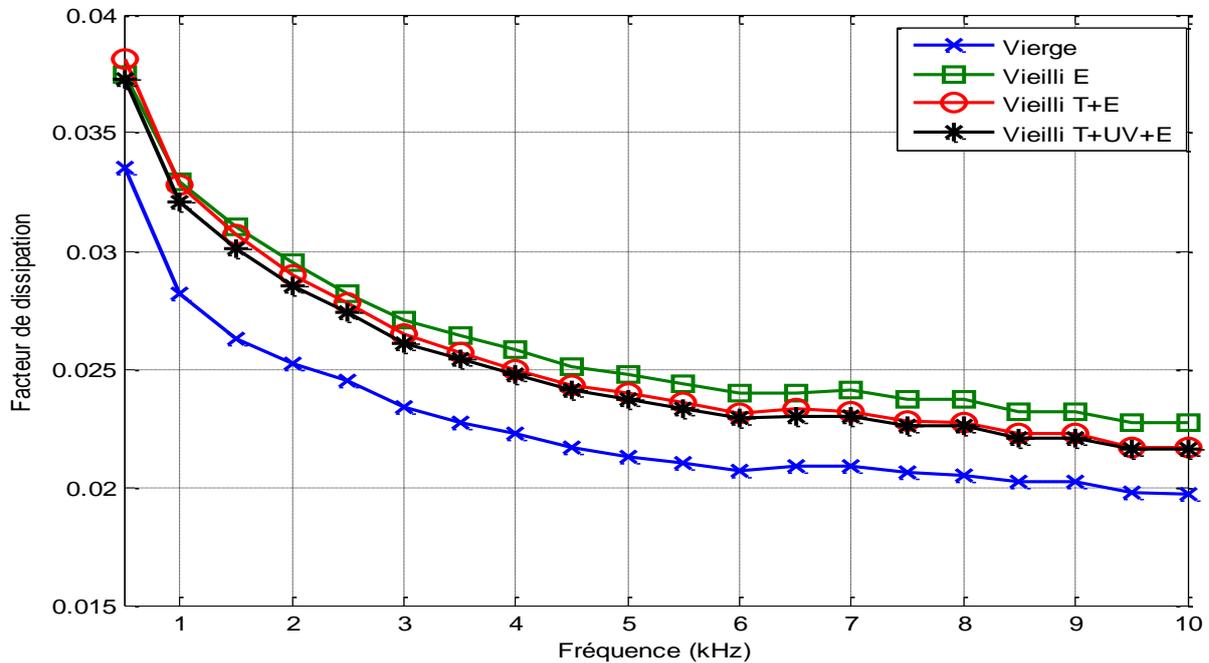


**La figure III.15 :** Variation de la résistivité volumique en fonction de la fréquence pour différents vieillissements.

Nous constatons que les différents vieillissements s'accompagnent d'une diminution de la résistivité volumique en fonction de la fréquence dont la valeur en basse fréquence est plus importante que celle enregistrée en haute fréquences. Nous remarquons aussi que toutes les allures des courbes des différents vieillissements sont presque confondues. Elles présentent presque toutes le même point de départ, c'est-à-dire la résistivité volumique n'est pas affectée par les différents vieillissements. Cela peut être expliqué par l'injection des porteurs de charge par les électrodes sur la surface de notre matériau.

### III.6.3.3. Influence de la fréquence sur le facteur de dissipation du PMMA

Les valeurs de  $\text{tg}\delta$  sont relevées directement sur l'analyseur d'impédance-mètre, la figure III.16 représente la variation du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour différents vieillissements de nos échantillons.



**Figure III.16 :** Variation du facteur de dissipation en fonction de la fréquence pour différents vieillissements.

Nous constatons que  $\text{tg}\delta$  diminue avec l'augmentation de la fréquence. Les différents vieillissements influent sur le facteur de dissipation. En effet, l'augmentation de la valeur du facteur de dissipation caractérise une augmentation de la mobilité macromoléculaire due aux scissions de chaîne [32]. Cette diminution pourrait s'expliquer par le fait qu'en faibles fréquences, les dipôles permanents suivent facilement la direction du champ et en hautes fréquences les dipôles permanents ne se réorientent plus assez vite, donc induit à une polarisation d'orientation nulle. En fréquences intermédiaires les dipôles suivent aussi difficilement [35].

D'après la figure ci-dessus, on remarque que :

-le facteur de dissipation est plus important lors du vieillissement électrique.

-les courbes du vieillissement (thermique +électrique) et du vieillissement (thermique +UV+ électrique) sont presque confondues et sont placées au-dessous de la courbe du vieillissement électrique sur le graphe, ce qui justifie la diminution de la valeur de  $\text{tg}\delta$  pour ces deux vieillissements.

Ceci peut être interpréter avec cette relation :

$$\text{tg}\delta = \frac{1}{C.w.R} \tag{III.3}$$

Avec:  $w = 2\pi f$  (rad/s).

Quand  $f$  augmente  $\text{tg}\delta$  diminue. Et quand la fréquence diminue  $\text{tg}\delta$  augmente.

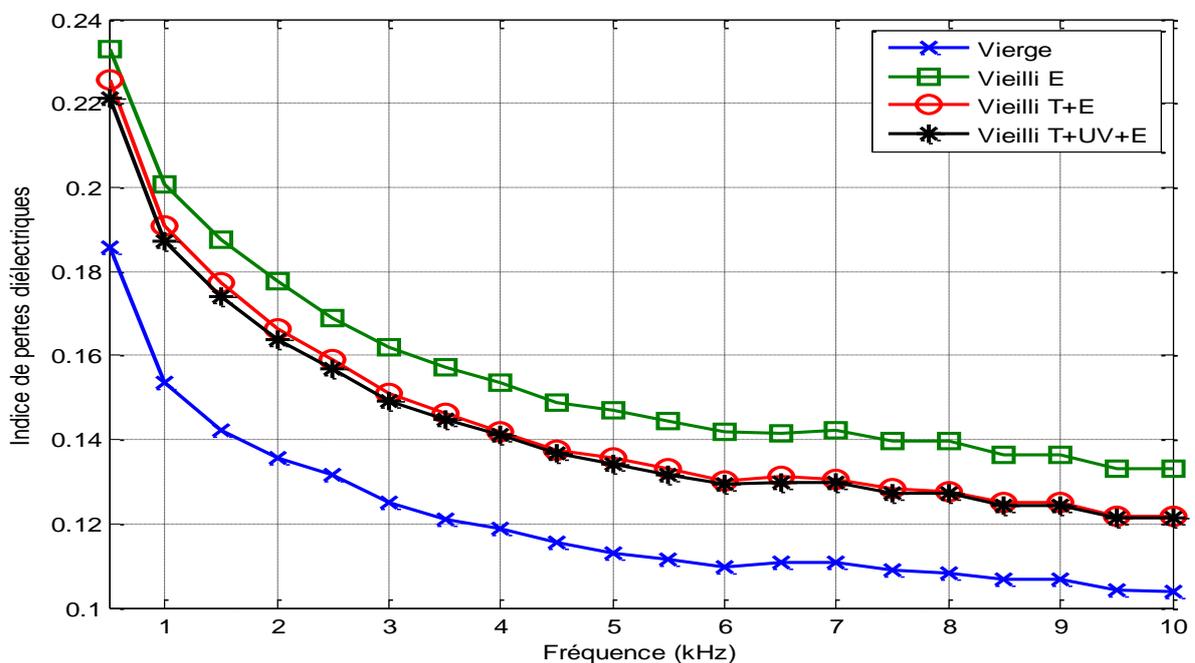
**III.6.3.4. Influence de la fréquence sur l'indice de pertes diélectriques du PMMA**

L'indice de pertes diélectriques se déduit du calcul de la permittivité relative et de la mesure de facteur de dissipation à l'aide de la relation suivante :

$$\text{tg}\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \tag{III.4}$$

Alors :  $\epsilon'' = \text{tg}\delta * \epsilon'$  (III.5)

La figure. III.17 montre l'évolution de l'indice de perte diélectrique  $\epsilon''$  en fonction de la fréquence pour différents vieillissements de nos échantillons.



**Figure III.17 :** Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour différents vieillissements.

Nous constatons que l'indice de pertes diélectriques diminue avec l'augmentation de la fréquence.

Nous remarquons aussi que le vieillissement électrique induit une augmentation de la valeur de l'indice de perte qui est très importante par rapport aux autres vieillissements, cette allure diminue en fonction de la fréquence de la même façon avec les autres vieillissements.

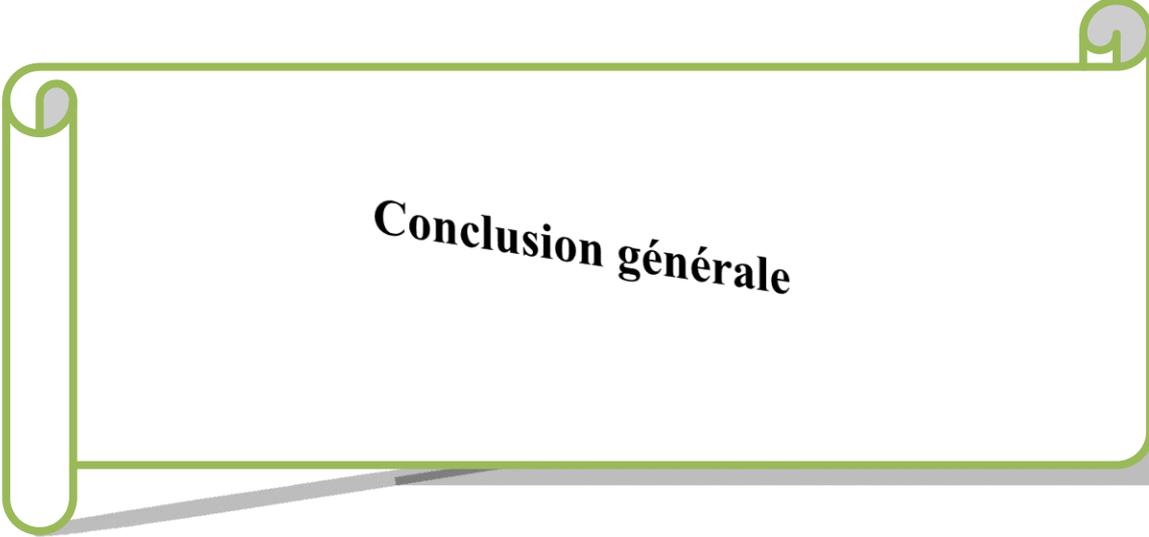
L'évolution de l'indice de perte diélectrique nous renseigne sur la puissance perdue dans le polymère, donc toute augmentation ou diminution de l'indice de pertes correspond à une augmentation ou diminution de la puissance perdue dans le matériau [37], et donc ce comportement reflète le mécanisme de relaxation dipolaire. Cette évolution peut s'expliquer aussi par la diminution de la viscosité du polymère, donc à une grande mobilité des porteurs de charges d'une part et au phénomène d'oxydation qui conduit à la formation de composés carbonylés [35].

Le facteur de pertes diélectriques décrit l'équilibre entre les comportements visqueux et élastique dans un polymère et son évolution pendant le vieillissement montre alors une concurrence de la scission des chaînes et la recombinaison des chaînes comprenant la réticulation.

### III.7. Conclusion

Le but de ce chapitre était d'étudier le comportement de notre polymère soumis aux différents vieillissements. Ainsi, après avoir donné une vue générale sur les dispositifs expérimentales et d'analyses utilisés pour faire vieillir et analyser nos échantillons, nous avons exposé les différents résultats obtenus. Ces derniers ont montré que le PMMA soumis aux différentes contraintes de vieillissement subit une dégradation qui se manifeste par l'apparition de quelques groupements fonctionnels et la disparition d'autres comme le montre les analyses FTIR/ATR. Cette dégradation se manifeste aussi par un changement des propriétés diélectriques.

Une étude comparative nous a montré qu'un échantillon de polyméthacrylate de méthyle vierge soumis au vieillissement électrique se comporte différemment par rapport à un échantillon vieilli thermiquement au paravent ou même thermiquement puis sous UV. L'état de l'échantillon influe donc sur le vieillissement électrique de nos échantillons.



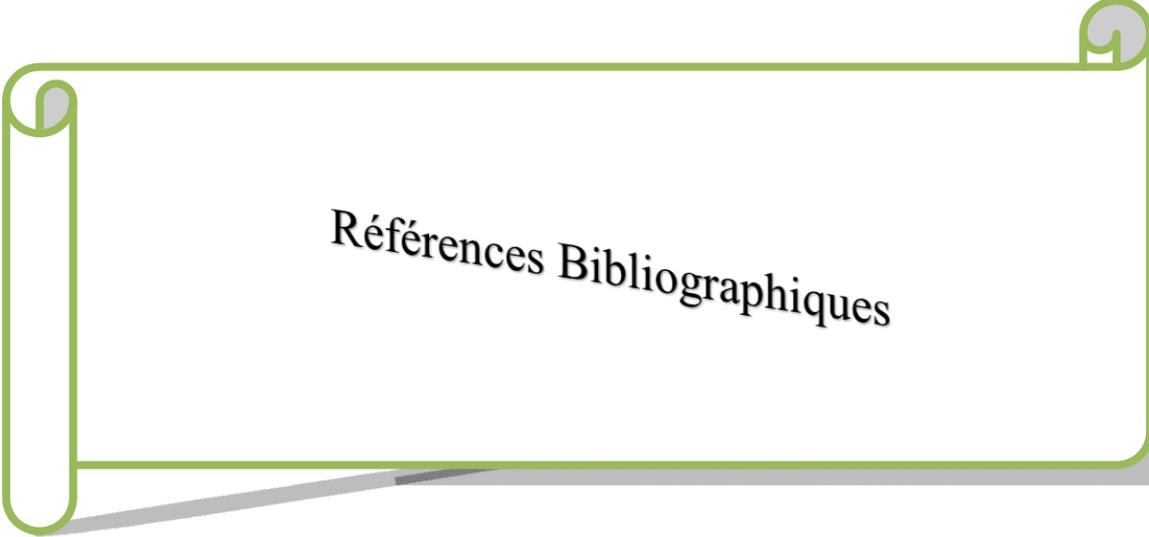
**Conclusion générale**

Le travail présenté a été consacré à l'étude comparative du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) soumis aux vieillissements électrique et thermique mais aussi radiophonique.

Le travail s'inscrit dans le cadre de l'évaluation du comportement de notre polymère soumis aux différents vieillissements. Pour commencer donc, nous avons donné une vue générale sur les polymères, le polyméthacrylate de méthyle en particulier, avant d'entamer une étude bibliographique sur quelques vieillissements à savoir : le vieillissement électrique, le vieillissement thermique et le vieillissement sous UV auxquels nous avons soumis nos échantillons.

L'analyse effectuée sur les résultats de vieillissement, montre que le PMMA soumis aux différentes contraintes subit une dégradation qui se manifeste par l'apparition de quelques groupements fonctionnels et la disparition d'autres comme le montre les analyses FTIR/ATR. Cette dégradation se manifeste aussi par un changement des propriétés diélectriques.

Une étude comparative nous a montré qu'un échantillon de polyméthacrylate de méthyle vierge soumis au vieillissement électrique se comporte différemment par rapport à un échantillon vieilli thermiquement au paravent ou même thermiquement puis sous UV. L'état de l'échantillon influe donc sur le vieillissement électrique de nos échantillons.

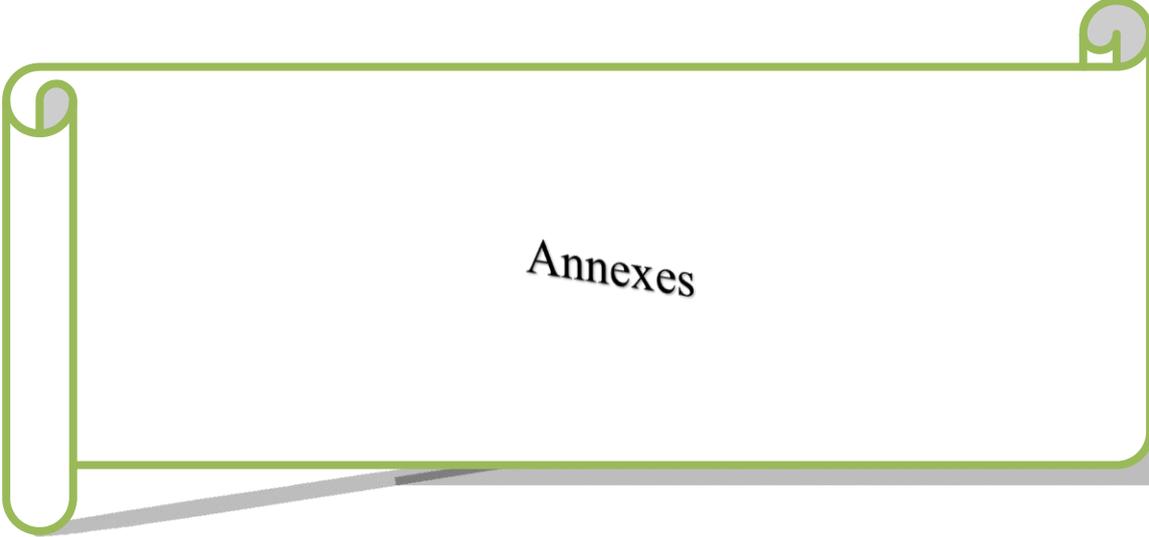


Références Bibliographiques

- [1] L. Djoudi, « Etude de la stabilisation polychlorure de vinyle (PVC) et les phénomènes de dégradation », Mémoire de Magister en chimie, Université de Biskra, 2007.
- [2] Youcef Lakhdar, « Etude de la stabilité et de la dégradation de polymères et mélanges de polymères à base de styrène », Thèse de Doctorat en sciences : chimie, Université de Biskra, 2015.
- [3] Zerkak Mounir, Souami Islam, « Etude de la tenue diélectrique du matériaux polyéthylène utilisé dans l'isolation électrique », Mémoire de Master en Electrotechnique, Université de Bejaia, 2016/2017.
- [4] Sellami Yousri, « Contribution à l'étude d'impact des effets néfastes de la résine époxy et de son durcisseur sur la santé des travailleurs », Mémoire de Master en génie mécanique, Université d'Annaba, 2016/2017.
- [5] Chabane Fouad, « Contribution à la modélisation de transfert de chaleur lors du remplissage d'un moule », Mémoire de Magister en mécanique, Université de Batna, 2009.
- [6] Moudoud Mustapha, « Etude de la conduction électrique dans les polymères isolants », Thèse de Doctorat en Electrotechnique, Université de Tizi-Ouzou, 2010.
- [7] Abdelkader 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.
- [8] Bouzid Latifa, « Modélisation moléculaire des copolymères PMMA-PS », Mémoire de Magister en physique, Université d'Oran, 2011/2012.
- [9] Ghorzi Wissam, « Etude de la diffusion des molécules de baspoints moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques », Mémoire de Licence en physique, Université de Tlemcen, 2011/2012.
- [10] Abdeslam Et Taouil, « Effets des ultrasons haute fréquence sur l'électrosynthèse des polymères conducteurs », Thèse de Doctorat en chimie, Université de Franche-Comté, 2011.
- [11] Sadoun Sofiane, « Contribution à l'étude expérimentale d'un polyéthylène à haute densité (PEHD)- Effet de la température et de la vitesse de déformation », Mémoire de Magister en physique, Université d'Annaba, 2007.
- [12] Sabah Boutabia, « Etude comparative de modèles appliqués en physique des polymères (Application PMMA) », Mémoire de Magister en physique, Université d'Annaba, 2009.
- [13] Maharbi Abdelkader, « Etude du comportement des films polymériques à base de polystyrène et des mélanges (PVC/PS), Mémoire de Master en chimie, Université de Biskra, 2013/2014.

- [14] Zoubir Ibtissam, « Elaboration et caractérisation d'un matériau composite polymère-ZnO », Mémoire de Master en physique, Université de Tlemcen,2017.
- [15] Hamouimeche Kaissa, « Etude de l'interaction entre une barrière de papier et une décharge couronne en géométrie pointe-plan », Mémoire de Magister en Electrotechnique, Université de Tizi-Ouzou.
- [16] Zedek Rezika, « Etude d'un transistor organique transparent avec PMMA comme isolant de grille », Mémoire de Magister en électronique, Université de Tizi-Ouzou.
- [17] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A9thacrylate\\_de\\_m%C3%A9thyle#Synth%C3%A8se](https://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A9thacrylate_de_m%C3%A9thyle#Synth%C3%A8se)
- [18] Azzi Nadia, « Effet du vieillissement thermique sur la rigidité diélectrique du polyméthacrylate de méthyle », Mémoire de Magister en électrotechnique, Université de Tizi-Ouzou,2017.
- [19] Benabid Zouai Fatma Zohra, « Etude des mélanges PVDF/PMMA et de leurs nanocomposites PVDF/PMMA/Maghnite en vue d'application comme revêtement », Thèse de Doctorat en sciences, Université de Sétif ,2015.
- [20] Abdelghani Laachachi, « Polyméthacrylate de méthyle (PMMA): Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nanocharges minérales. Recherche de synergies avec des montmorillonites et des composés phosphorés », Thèse de Doctorat en chimie, Université de Metz,2005.
- [21] Yingying Dong, « Vieillissement des cordes d'assurance utilisées dans les équipements de protection contre les chutes de hauteur », Mémoire d'Ingénieur de la maîtrise en génie mécanique, Université de Québec (Canada),2013.
- [22] Bastien Pellengrin, « Analyse multi-échelle de la dégradation de membranes d'ultrafiltration en polyethersulfone / poly (N-vinyl pyrrolidone) en conditions d'usage », Thèse de Doctorat en génie des procédés et de l'environnement, Université de Toulouse,2013.
- [23] Methia Akli, Rezzoug Mohamed Amine, « Etude de la diffusion de l'irganox 1076 dans un polymère recyclé à base de PEHD », Mémoire de Master en génie des procédés, Université de Bejaia ,2016/2017.
- [24] Maou Samira, « Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC et PVC-PEHD et les phénomènes de dégradation », Mémoire de Magister en chimie des matériaux, Université de Ouargla,2012.
- [25] Zaidi Latifa, « Etude de la dégradation thermique de polymères soudables : Cas des réseaux de distribution de gaz naturel », Mémoire de Magister en génie mécanique, Université d'Annaba,2011.

- [26] Bouguedad Djaffar, « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) », Thèse de Doctorat en Electrotechnique, Université de Tizi-Ouzou,2009/2010.
- [27] Florian Loubeau, « Analyse des phénomènes de vieillissement des matériaux d'isolation électrique de machines de traction électrique », Thèse de Doctorat en génie électrique, Université Grenoble Alpes ,2016.
- [28] Eddy Aubert, « Diagnostic optique du vieillissement électrique des résines époxydes sous faible champ électrique », Thèse de Doctorat en génie électrique, Université de Toulouse,2008.
- [29] Ludovic Douminge, « Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence », Thèse de Doctorat en sciences des matériaux, Université de la Rochelle,2010.
- [30] Nguyen Thanh Hoi, « Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre », Thèse de Doctorat en chimie-matériaux, Université du Sud Toulon Var,2013.
- [31] Leila Lamiri, « Analyse des propriétés électrochimiques et spectroscopiques des films de polymères conducteurs issus de l'électrocopolymérisation d'hétérocycles pentagonaux (thiophène, pyrrole, furanne) », Mémoire de Magister en génie des procédés, Université de Setif,2011.
- [32] Mohammed Ettayib Meguireche, « Influence du vieillissement électrique sur les propriétés d'un polymère isolant utilisé dans le transport d'énergie électrique », Mémoire en Master en génie électrique, Université de M'sila, 2015/2016.
- [33] Bouchareb Youcef, « Etude comparative électrochimique et computationnelle de dérivés d'azométhines », Mémoire de Magister en chimie, Université de Constantine,2012.
- [34] M. A. Handala, N. Kireche, S. Rondot, E. Belhiteche, « Etude de la dégradation du PMMA soumis à une décharge couronne », third international meeting on dielectric materials, IMDM'3, Monaster-Tunisia, December 14-18,2011.
- [35] M. Belhiteche El Hadi, « Etude de la dégradation d'un solide isolant soumis aux décharges électriques de surface », Mémoire de Magister, 2012.
- [36] Abid Djamilia, « Caractérisation des polymères par la méthode des courants thermiquement simulés », Mémoire de Magister en Electrotechnique, Université d'Oran,2010.
- [37] M. Nedjar, « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l'isolation des câbles de H.T », Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou,1991.



Annexes

**Tableau I :** Propriétés diélectriques du PMMA vierge.

Fréquence(KHZ)	C (PF)	Tg a (D)	R (KΩ)	$\epsilon'=\epsilon_r$	$\epsilon''$	Résistivité(KΩ.m)
0,5	14,707	0,0335	692	5,5394	0,1856	207,6
1	14,461	0,0282	310,7	5,4467	0,1536	93,21
1,5	14,369	0,0263	195,4	5,4121	0,1423	58,62
2	14,306	0,0252	139,6	5,3883	0,1358	41,88
2,5	14,254	0,0245	108,1	5,3687	0,1315	32,43
3	14,21	0,0234	87,6	5,3522	0,1252	26,28
3,5	14,175	0,0227	72,33	5,3390	0,1212	21,699
4	14,148	0,0223	62,56	5,3288	0,1188	18,768
4,5	14,119	0,0217	53,07	5,3179	0,1154	15,921
5	14,103	0,0213	48,19	5,3119	0,1131	14,457
5,5	14,086	0,021	43,71	5,3055	0,1114	13,113
6	14,067	0,0207	39,1	5,2983	0,1097	11,73
6,5	14,058	0,0209	35,57	5,2949	0,1107	10,671
7	14,058	0,0209	35,55	5,2949	0,1107	10,665
7,5	14,039	0,0206	31,16	5,2878	0,1089	9,348
8	14,04	0,0205	31,09	5,2881	0,1084	9,327
8,5	14,017	0,0202	26,74	5,2795	0,1066	8,022
9	14,017	0,0202	26,71	5,2795	0,1066	8,013
9,5	13,992	0,0198	22,46	5,2701	0,1043	6,738
10	13,992	0,0197	22,5	5,2701	0,1038	6,75

**Tableau II :** Propriétés diélectriques du PMMA vieilli électriquement.

Fréquence(KHZ)	C (PF)	Tg a (D)	R (KΩ)	$\epsilon'=\epsilon_r$	$\epsilon''$	Résistivité (KΩ.m)
0,5	16,485	0,0375	720,1	6,2090	0,2328	216,03
1	16,194	0,0329	321,4	6,0994	0,2007	96,42
1,5	16,072	0,031	204,5	6,0535	0,1877	61,35
2	15,978	0,0295	146,4	6,0181	0,1775	43,92
2,5	15,915	0,0282	112,5	5,9944	0,1690	33,75
3	15,861	0,0271	90,48	5,9740	0,1619	27,144
3,5	15,816	0,0264	75,08	5,9571	0,1573	22,524
4	15,783	0,0258	64,85	5,9446	0,1534	19,455
4,5	15,745	0,0251	54,89	5,9303	0,1489	16,467
5	15,724	0,0248	50,04	5,9224	0,1469	15,012
5,5	15,703	0,0244	45,23	5,9145	0,1443	13,569
6	15,679	0,024	40,54	5,9055	0,1417	12,162
6,5	15,666	0,024	36,73	5,9006	0,1416	11,019
7	15,665	0,0241	36,7	5,9002	0,1422	11,01
7,5	15,64	0,0237	32,08	5,8908	0,1396	9,624
8	15,64	0,0237	32,08	5,8908	0,1396	9,624
8,5	15,611	0,0232	27,59	5,8798	0,1364	8,277
9	15,612	0,0232	27,59	5,8802	0,1364	8,277
9,5	15,579	0,0227	23,18	5,8678	0,1332	6,954
10	15,579	0,0227	23,18	5,8678	0,1332	6,954

**Tableau III** : Propriétés diélectriques du PMMA vieilli thermiquement puis électriquement.

Fréquence(KHZ)	C (PF)	Tg a (D)	R (K $\Omega$ )	$\epsilon'=\epsilon_r$	$\epsilon''$	Résistivité (K $\Omega$ .m)
0,5	15,722	0,0381	744,3	5,9217	0,2256	223,29
1	15,442	0,0328	333,2	5,8162	0,1908	99,96
1,5	15,329	0,0307	208,6	5,7736	0,1773	62,58
2	15,243	0,029	149,3	5,7412	0,1665	44,79
2,5	15,18	0,0278	114,9	5,7175	0,1589	34,47
3	15,134	0,0265	91,98	5,7002	0,1511	27,594
3,5	15,092	0,0257	75,94	5,6844	0,1461	22,782
4	15,063	0,025	65,45	5,6734	0,1418	19,635
4,5	15,028	0,0243	55,37	5,6603	0,1375	16,611
5	15,01	0,024	50,36	5,6535	0,1357	15,108
5,5	14,99	0,0236	45,53	5,6460	0,1332	13,659
6	14,96	0,0231	40,7	5,6347	0,1302	12,21
6,5	14,956	0,0233	36,8	5,6331	0,1313	11,04
7	14,958	0,0232	36,79	5,6339	0,1307	11,037
7,5	14,934	0,0228	32,16	5,6249	0,1282	9,648
8	14,935	0,0227	32,15	5,6252	0,1277	9,645
8,5	14,908	0,0223	27,61	5,6151	0,1252	8,283
9	14,908	0,0223	27,62	5,6151	0,1252	8,286
9,5	14,879	0,0217	23,14	5,6041	0,1216	6,942
10	14,88	0,0217	23,11	5,6045	0,1216	6,933

**Tableau IV** : Propriétés diélectriques du PMMA vieilli thermiquement puis sous UV puis électriquement.

Fréquence (KHZ)	C (PF)	Tg a (D)	R (K $\Omega$ )	$\epsilon'=\epsilon_r$	$\epsilon''$	Résistivité (K $\Omega$ .m)
0,5	15,74	0,0373	737,2	5,9284	0,2211	221,16
1	15,466	0,0321	328,3	5,8252	0,1870	98,49
1,5	15,354	0,0301	206,5	5,7831	0,1741	61,95
2	15,27	0,0285	147,9	5,7514	0,1639	44,37
2,5	15,21	0,0274	113,9	5,7288	0,1570	34,17
3	15,162	0,0261	91,18	5,7107	0,1491	27,354
3,5	15,122	0,0254	75,45	5,6957	0,1447	22,635
4	15,09	0,0248	65,08	5,6836	0,1410	19,524
4,5	15,057	0,0241	54,98	5,6712	0,1367	16,494
5	15,038	0,0237	50,01	5,6640	0,1342	15,003
5,5	15,019	0,0233	45,22	5,6569	0,1318	13,566
6	14,997	0,0229	40,42	5,6486	0,1294	12,126
6,5	14,987	0,023	36,57	5,6448	0,1298	10,971
7	14,987	0,023	36,65	5,6448	0,1298	10,995
7,5	14,964	0,0226	32,03	5,6362	0,1274	9,609
8	14,964	0,0226	32	5,6362	0,1274	9,6
8,5	14,939	0,0221	27,47	5,6267	0,1244	8,241
9	14,939	0,0221	27,48	5,6267	0,1244	8,244
9,5	14,91	0,0216	23,04	5,6158	0,1213	6,912
10	14,911	0,0216	23,02	5,6162	0,1213	6,906

## Résumé

Dans ce travail expérimental, nous avons réalisé une étude comparative du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), un polymère très utilisé dans le domaine de l'industrie, soumis aux différents vieillissements. A cet effet, trois types de vieillissement ont été réalisés : électrique, thermique et photochimique. Nous nous sommes intéressés à l'étude du polymère soumis à une série de vieillissements, en l'occurrence un vieillissement électrique, un vieillissement thermique suivi d'un vieillissement électrique et un vieillissement sous UV suivi d'un vieillissement thermique puis électrique. Ainsi, nous avons étudié l'effet de ces contraintes sur les propriétés du solide isolant. Le comportement chimique a été évalué en utilisant une technique en spectroscopie infrarouge FTIR/ATR. En plus, pour étudier le comportement de l'isolant avant et après son exposition aux contraintes de vieillissement, nous avons effectué la mesure des propriétés diélectriques telles que la permittivité relative, le facteur de pertes diélectriques, le facteur de dissipation et la résistivité volumique qui ont tous évolués avec l'évolution des contraintes de vieillissement et la morphologie surfacique a connu une dégradation.

**Mots clés** : Vieillissement électrique, vieillissement thermique, vieillissement sous UV, PMMA, FTIR/ATR, propriétés diélectriques.

## Abstract

Through this experimental work, we realized a comparative study of polymethyl methacrylate (PMMA), a polymer widely used in the field of industry, affected by different aging. For this purpose, three types of aging are realized : electrical, thermal and photochemical. We are interested then in the study of polymer affected to a series of aging, in this case an electrical aging, a thermal aging followed by an electrical aging and a UV aging followed by a thermal and then electrical aging. Thus, we studied the effect of these constraints on the properties of the insulating solid. The chemical behavior was evaluated using a technique in FTIR / ATR infrared spectroscopy. In addition, to study the behavior of the insulator before and after its exposure to aging constraints, we measured the dielectric properties such as the relative permittivity, the dielectric loss factor, the dissipation factor and the volume resistivity have all evolved with the evolution of aging constraints and the surface morphology has deteriorated.

**Key words** : Electrical aging, thermal aging, UV aging, PMMA, FTIR / ATR, dielectric properties.