

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT GENIE ELECTRIQUE
N° D'ORDRE: RES-02



DOMAINE :SCIENCES ET TECHNOLOGIES

FILIERE: ELECTROTECHNIQUE

OPTION : RESEAUX ELECTRIQUES

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Réalisé Par : Salim BOUAFOU

Mohamed BENAMER

Intitulé

**Caractérisation d'un polymère isolant soumis à un
vieillissement thermique accéléré**

Soutenu devant le jury composé de :

| | | |
|------------------------|-------------------------------------|--------------|
| Dr. Khaled BELHOUCHE | Université Mohamed Boudiaf - M'sila | Président |
| Dr. El'hadi BELHITECHE | Université Mohamed Boudiaf - M'sila | Encadreur |
| Dr. Hani ENGUESMIA | Université Mohamed Boudiaf - M'sila | Co-Encadreur |
| Dr. Fayssal OUAGUENI | Université Mohamed Boudiaf - M'sila | Examineur |

Année Universitaire: 2021/2022

Remerciements

Notre premier remerciement va tout d'abord à Dieu, le miséricordieux, pour nous avoir donné la foi, le courage et la patience qui nous ont permis de réaliser et de finir ce travail.

Nous tenons à remercier particulièrement, Monsieur, EL Hadi BELHITECHE et, Monsieur Hani BENGUESMIA Docteurs à l'Université de M'sila et encadreurs du présent mémoire, pour avoir proposé, suivi et dirigé ce travail, mais aussi pour le respect dont nous fûmes témoins. Nous les remercions pour nous avoir fait partager de leurs expériences de chercheurs, pour leurs encouragements et leurs orientations constructives qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nous tenons aussi, à remercier profondément tous les enseignants, qui nous ont donné de leurs savoir, et pour leur soutien au long de notre parcours universitaire.

Que les membres de jury trouvent ici nos hautes considérations pour avoir accepté d'évaluer notre travail dont leurs jugements nous seraient certainement d'un grand profil.

Nous adressons aussi ces remerciements aux membres de nos familles, pour l'incalculable soutien et encouragement que nous avons toujours reçus de leur part.

Dédicaces

Nous dédions ce Projet de Fin d'Etudes

- A nos très chers grands parents, chers parents, pour leurs soutien permanent dans tous les côtés.
- A nos chères sœurs,
- A nos chers frères,
- A toute la famille,
- A tous nos copains de chambre de la résidence universitaire,
- A tous nos amis.

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....1**CHAPITRE I : Généralités sur les polymères isolants**

| | | |
|------------|---|-----------|
| I.1 | Introduction..... | 2 |
| I.2 | Définition d'un isolant | 2 |
| I.3 | Types d'isolants utilisés dans l'industrie électrique..... | 3 |
| I.3.1 | Les isolants naturels..... | 3 |
| I.3.2 | Les isolants synthétiques | 4 |
| I.3.3 | Les isolants solides | 4 |
| I.4 | Types d'isolants | 4 |
| I.4.1 | Matériaux isolants liquides | 4 |
| I.4.2 | Matériaux isolants gazeux | 5 |
| I.4.3 | Matériaux isolants solides | 6 |
| I.4.4 | Classifications thermiques des isolants | 7 |
| I.4.5 | Les polymères | 10 |
| I.5 | Conclusion..... | 23 |

CHAPITRE II : Vieillessement thermique des polymères

| | | |
|--------------|---|-----------|
| II.1. | Introduction : | 24 |
| II.2. | Principes du vieillissement des polymères..... | 24 |
| II.2.1. | Vieillessement physique..... | 24 |
| II.2.2. | Vieillessement chimique | 24 |
| II.3. | Mécanismes de vieillissement des polymères | 25 |
| II.3.1. | Vieillessement thermique des polymères..... | 25 |
| II.3.2. | Vieillessement photochimique des polymères | 25 |
| II.3.3. | Vieillessement hydrolytique des polymères..... | 26 |
| II.4. | Méthodes de prédiction de la durée de vie | 29 |
| II.4.1. | Méthode "Arrhenienne" | 29 |

| | |
|---|-----------|
| II.4.2.Superposition temps-température | 30 |
| II.4.3.Méthode à facteur d'accélération | 31 |
| II.5.Conclusion | 32 |

CHAPITRE III: Matériaux et méthodes

| | |
|---|-----------|
| III.1.Introduction : | 33 |
| III.2.Les silicones | 33 |
| III.2.1.Les élastomères silicones | 33 |
| III.2.2.Caractéristiques principales de silicone | 35 |
| III.2.3.Utilisation de silicone..... | 35 |
| III.3.Dispositifs expérimentaux | 36 |
| III.3.1.Etude de vieillissement thermique | 36 |
| III.4.Mesure des paramètres diélectriques..... | 36 |
| III.5.Mesure de perte de masse | 37 |
| III.6.Caractérisation physico-chimique | 38 |
| III.6.1.Microscope électronique à balayage (MEB)..... | 38 |
| III.6.2.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) | 40 |
| III.7.Conclusion | 41 |

CHAPITRE IV : Résultats et interprétations

| | |
|---|-----------|
| IV.1 Introduction | 42 |
| IV.2 Mesures des propriétés diélectriques..... | 42 |
| IV.2.1 Facteur de pertes | 42 |
| IV.2.2 Permittivité relative..... | 43 |
| IV.2.3 Résistivité Transversale | 43 |
| IV.3 Essai de perte de masse | 44 |
| IV.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)..... | 45 |
| IV.5 La spectroscopie Infrarouge a transformée de Fourier..... | 46 |
| IV.5.1 Mécanisme de changement chimique de la silicone | 46 |
| IV.5.2 Analyse de la spectroscopie infrarouge | 47 |

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| IV.6 Conclusion..... | 48 |
| Conclusion générale: | 50 |
| Résumé..... | 52 |
| Bibliographie..... | 53 |

CHAPITRE I

Figure I.1:Câble électrique 2 fils + terre avec isolant plastique..... 2

Figure I.2:Isolateur céramique utilisé pour supporter les câbles hauts tension..... 2

Figure I.3:isolants liquides pour transformateurs..... 5

Figure I.4:bien choisir ses matériaux isolants 6

Figure I.5:Isolation solide 7

Figure I.6: la formation de polyéthylène par polymérisation des monomères de l'éthylène.
..... 11

Figure I.7:Structure moléculaire d'un copolymère statistique 14

Figure I 8:Structure moléculaire d'un copolymère alterné 15

Figure I.9:Structure moléculaire d'un copolymère séquencé 15

Figure I.10: Structure moléculaire d'un copolymère greffé..... 15

Figure I.11: Facteur de pertes diélectriques $\text{tg } \delta$ en fonction de la température 19

Figure I.12:Variation de la propriété P en fonction du temps de vieillissement pour
différentes températures 22

Figure I 13: Variation du logarithme de la durée de vie des polymères en fonction de
l'inverse de la température. 22

CHAPITRE II

Figure II.1: Mécanismes d'hydrolyse des aramides catalysée par des bases ou par des
acides..... 28

Figure II.2:Évolution d'une propriété (par exemple mécanique) d'un polymère 29

Figure II 3:Principe de l'extrapolation arrhenienne [20] 30

Figure II 4:Schématisation du principe de superposition temps-température (STT)..... 31

Figure II.5:Principe de la prédiction de la durée de vie par une méthode à facteur
d'accélération..... 31

CHAPITRE III

Figure III.1:la formule chimique de silicone..... 33

Figure III.2:l'hydrophobicité de silicone 34

Figure II.3:Une chaine d'isolation avec la gaine en silicone 35

Figure III.4:Etuve universelle et stérilisateur série 5000 36

Figure III.5:LCR metre 37

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| Figure III.6:Balance électronique..... | 37 |
| Figure III.7:Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB)..... | 38 |
| Figure III.8:Signaux produits par l'interaction d'un électron primaire avec l'échantillon..... | 39 |
| Figure III.9:Domaines de l'infrarouge | 40 |
| Figure III.10:Principe de base de la spectroscopie IR-FT..... | 41 |

CHAPITRE IV

| | |
|---|----|
| Figure IV.1: Variations du facteur de pertes diélectriques en fonction de la variation du temps de vieillissement. | 42 |
| Figure IV.2: Variations de la permittivité relative en fonction de la variation du temps de vieillissement..... | 43 |
| Figure IV.3:Variation de la résistivité transversale en fonction de la variation de temps de vieillissement..... | 44 |
| Figure IV.4: Variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement | 45 |
| Figure IV.5: Micrographies MEB des échantillons | 46 |
| Figure IV.6: Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (ATR-FTIR)..... | 47 |

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

| | |
|---|----|
| Tableau I.1:Résistivité transversale de quelques polymères apolaires..... | 21 |
|---|----|

CHAPITRE IV

| | |
|--|----|
| Tableau IV.1: Nombre d'ondes des pics et leurs groupes fonctionnels..... | 48 |
|--|----|

Introduction générale

Grâce à leur facilité de mise en œuvre, à leur faible coût de production et leur faible densité, l'application des matériaux polymères industriels a considérablement augmenté au cours des dernières décennies. En effet, on les trouve utilisés pratiquement dans tous les secteurs de l'industrie, soit comme matériaux de structure (aéronautique, automobile, . . .) ou alors comme matériaux isolants (électronique et électrotechnique). On les retrouve à titre indicatif, dans des systèmes allant du composant microélectronique aux systèmes haute tension en passant par l'électronique de puissance et les machines électriques. Ils sont aussi utilisés dans la réalisation des matériaux composites, dont ils constituent la matrice [1].

Pour mieux cerner le comportement de ces matériaux, notamment en milieux agressifs, ils suscitent de nos jours un intérêt sans cesse grandissant dans le monde de la recherche. Car, ils peuvent évoluer dans des milieux où règnent de forts gradients de température et ou de forts taux d'humidité. Et ce, sans faire fi des contraintes mécaniques. Ces différentes contraintes peuvent conduire à la réduction de la durée de vie suite au vieillissement du matériau [2]. C'est dans ce contexte que s'inscrit le présent travail.

Une isolation électrique doit supporter, sans défaillance, des contraintes électriques, thermiques et chimiques pendant une durée de vie pouvant aller jusqu'à 40 ans [3]. Pour cela, les essais d'endurance électrique pour avoir une prévision de la durée de vie des matériaux sont recommandés. Ces essais sont destinés à déterminer les changements irréversibles d'importantes propriétés des matériaux isolants en fonction de la contrainte thermique et du temps de vieillissement.

L'objectif de notre travail est, d'étudier l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés physiques de la silicone rubber.

Pour ce faire, nous avons soumis des échantillons du matériau à un vieillissement thermique à différentes températures. Celui-ci, le vieillissement thermique, a été réalisé au Laboratoire de Génie Electrique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

. Notre présent travail s'articule autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une présentation des généralités sur les isolants et les polymères.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons les différents types de vieillissement.

Dans le troisième chapitre, nous expliquerons les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de la silicone rubber soumis à un vieillissement thermique accéléré. Le dernier chapitre est réservé à l'interprétation des résultats obtenus dans la partie expérimentale. Nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

I.1 Introduction

Le premier polymère entièrement synthétique, la Bakélite, a été synthétisé la première fois en 1909 par L. Baekeland. Il faut attendre 1922 pour que H. Staudinger découvre que les polymères étaient des macromolécules composées d'unités monomériques liées entre elles par des liaisons covalentes. Il existe des polymères naturels comme l'ambre, l'ADN et les protéines. Le développement industriel de la science macromoléculaire a été accéléré par la seconde guerre mondiale et a connu une très forte évolution depuis les années 60. Il existe actuellement plusieurs centaines de polymères différents et leur domaine d'application s'étend de la microélectronique à la médecine en passant par l'aéronautique et spatiale.

L'utilisation des matériaux polymères nous offre de grands avantages. Par exemple dans le cas d'un câble haut tension, ils sont moins polluants et plus économiques par rapport aux papiers imprégnés et surtout leur principal avantage est leur facilité de production.

L'objectif de ce chapitre est de donner des généralités sur les isolants et les polymères et également l'influence de la température sur les propriétés diélectriques de ces derniers.

I.2 Définition d'un isolant

En électricité comme en électronique, un isolant électrique est une partie d'un composant ou un organe ayant pour fonction d'empêcher le passage de tout courant électrique entre deux parties conductrices soumises à une différence de potentiel électrique. Un isolant est constitué d'un matériau diélectrique qui possède peu de charges libres.



Figure I.1: Câble électrique 2 fils + terre avec isolant plastique



Figure I.2: Isolateur céramique utilisé pour supporter les câbles hauts tension

La faculté isolante d'un matériau s'explique par la notion de bandes d'énergie. Dans un solide constitué de N atomes, les niveaux d'énergies se répartissent en intervalles dits bandes d'énergies qui seront donc occupées par les électrons.

Parmi ces bandes, deux seulement sont intéressantes car ils déterminent les propriétés électriques du solide, ces deux bandes sont la bande de valence (BDV) et la bande de conduction, séparées par une bande dite interdite car ne pouvant être occupée par les électrons.

Dans un isolant les électrons dans la bande de valence ne peuvent pas la quitter pour occuper la bande de conduction à cause de la largeur de la bande interdite très élevée, ainsi les électrons restent emprisonnés dans la bande de valence [4].

L'isolation électrique est rattachée à une propriété physique du matériau utilisé 'la résistivité' exprimée en ohmmètre (symbole $\Omega \cdot m$), associée à une grandeur physique mesurable 'la résistance' qui s'exprime en ohms (symbole : Ω).

I.3 Types d'isolants utilisés dans l'industrie électrique

La liste des isolants électriques est nombreuse. Ils peuvent aussi bien être naturels, synthétiques ou solides [5].

I.3.1 Les isolants naturels

On trouve dans la nature de nombreux isolants. Toutefois, ces éléments peuvent rapidement changer et, par conséquent, perdre leur caractéristique isolante :

L'air contient des molécules électriquement neutres, notamment l'azote et l'oxygène, ce qui la rend en partie isolante. Par contre, une fois la tension de claquage atteinte, un phénomène d'ionisation se déclenche et engendre un arc électrique. C'est notamment ce qui arrive lors des orages.

L'eau est un isolant électrique, mais à une seule condition : elle doit être pure. Dans ce cas, elle est très faible en ions et le courant électrique ne passe pas. À l'inverse, elle peut être conductrice si elle est impure.

Le bois sec rentre aussi dans la famille des isolants électriques naturels. Attention car le bois peut devenir un conducteur s'il devient humide :

Le latex naturel possède de très bonnes caractéristiques diélectriques. On le trouve par exemple dans les gants de protection.

I.3.2 Les isolants synthétiques

Aujourd'hui, la majeure partie des isolants utilisés dans le milieu industriel, domestique, ou encore des réseaux électriques sont artificiels. Parmi eux, on trouve :

- le plastique, isolant indispensable pour entourer les gaines des fils électriques.
- le verre, qui a été utilisé jusqu'au milieu des années 1970 pour les isolateurs en verre pour les lignes électriques.
- la porcelaine et l'émail, utilisés avant le verre pour fabriquer ces mêmes isolateurs.
- le caoutchouc, utilisé pour fabriquer des tapis isolants électriques et empêcher ainsi les professionnels, comme les soudeurs, de subir une électrocution sur leurs postes.
- le papier qui, placé entre deux feuilles d'aluminium, servait d'isolant électrique pour les condensateurs. Aujourd'hui, on l'utilise pour les dispositifs électriques, des tableaux de commutation, des moteurs, etc.
- le carton, notamment utilisé pour éviter les courts-circuits sur les batteries.
- le polyéthylène est un matériau très répandu. Il est à la fois léger et robuste, abordable et durable. C'est ce matériau qui recouvre les gaines électriques.
- le polyimide est un matériau très fin (épaisseur de 1 mm) mais qui offre une grande résistance face à l'électricité. Il est appliqué dans certains domaines comme l'aérospatial ou dans le milieu militaire.

I.3.3 Les isolants solides

Généralement, tous les matériaux solides sont des isolants électriques. On trouve par exemple des matériaux de construction comme le béton, la pierre ou le plâtre.

La stéatite est une roche très tendre et qui s'effrite très facilement. Elle offre une très grande résistance électrique et peut être remodelée sous plusieurs formes. Toutes ces caractéristiques lui assurent une polyvalence dans de nombreux domaines, comme les systèmes industriels, les appareils électroménagers, les avions ou les voitures.

I.4 Types d'isolants

I.4.1 Matériaux isolants liquides

Usuels l'usage d'isolants liquides s'impose lorsqu'il faut remplir des interstices et évacuer des quantités importantes de chaleur à travers des canaux de dimensions réduites. Ils jouent le rôle d'imprégnant d'isolants solides et permettent d'augmenter très sensiblement la sollicitation diélectrique. L'isolation des transformateurs consiste en papiers et cartons

(boards) soigneusement séchés sous vide et imprégnés à cœur au moyen de produits de raffinage du pétrole et du charbon

(Hydrocarbures) purs ou de produits de synthèse.

Toute la partie active du transformateur (circuit magnétique et enroulements) est maintenue en permanence dans l'isolant liquide contenu dans la cuve.

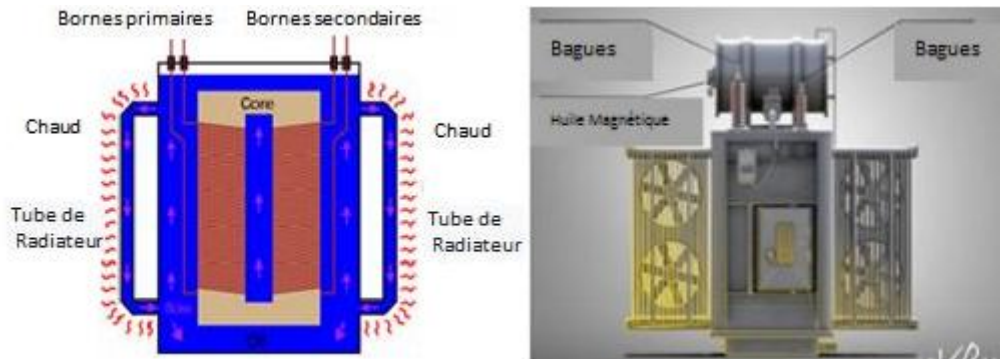


Figure I.3:isolants liquides pour transformateurs

I.4.2 Matériaux isolants gazeux

Ans les conditions normales, un des meilleurs isolants connus est l'air qui nous entoure. Ses caractéristiques thermiques sont supérieures à celles des porcelaines ; il peut aussi agir comme agent de refroidissement et ne coûte absolument rien .Cependant, à des températures élevées, l'air devient bon conducteur par suite du phénomène d'ionisation [4].

Ces isolants gazeux ayant des propriétés particulières :

- ✓ Rigidité diélectrique variable suivant la nature de gaz.
- ✓ Permittivité faible, les gaz sont auto-générateurs.
- ✓ Phénomène d'ionisation des gaz.
- ✓ Légers et inflammables.

Les principaux isolants gazeux sont : l'air atmosphérique, l'azote, gaz rares de l'air, l'hydrogène.

Les gaz sont utilisés normalement comme fluide caloporteur pour la ventilation des machines électriques. Par certaines de leurs propriétés physiques, ils interviennent toutefois également dans la tenue diélectrique du matériel. Dans les machines électriques autres que les turbo-alternateurs et compensateurs synchrones de grandes puissances, le refroidissement est assuré par une circulation d'air.

Entre les conducteurs sous tension et la masse, l'isolement est assuré par des matériaux isolants solides et par de l'air, souvent en couches minces.

Vu la faible permittivité de l'air, la contrainte diélectrique peut dépasser souvent le seuil d'effluves et provoquer, par ionisation, la formation d'ozone.

Il appartient au constructeur d'éliminer par des dispositions adéquates (traitement anti-effluves) le risque de destructions locales, du fait de l'apparition d'effluves et d'un agent chimique aussi actif que l'ozone.

Le refroidissement par circulation d'hydrogène est utilisé pour toutes les machines de grandes puissances il faibles polarités (turbo-alternateurs à 2 et 4 pôles, compensateurs synchrones) afin de réduire les pertes par frottement et ventilation grâce à la faible masse volumique de ce gaz et d'augmenter la puissance spécifique de la machine grâce à l'amélioration sensible des échanges thermiques par conduction et convection forcée, par rapport à un refroidissement par air.

L'azote est utilisé exceptionnellement pour le refroidissement de certaines machines fonctionnant dans des atmosphères à haut risque d'explosion. [4]



Figure I.4: bien choisir ses matériaux isolants

I.4.3 Matériaux isolants solides

Le rôle principal des isolants solides est de s'opposer au passage du courant électrique, mais ils servent aussi à maintenir mécaniquement les conducteurs dans des conditions bien déterminées (par exemple : isolateurs de ligne).

Le taux d'utilisation de ces isolants varie selon le besoin. Dans certains cas la quantité d'isolants solides utilisée est très réduite (lignes aériennes en conducteurs nus).

Mais la préoccupation de réduire l'encombrement des systèmes électriques, conduit à rapprocher les conducteurs, et par conséquent à augmenter leurs isolation et les maintenir rigidement en place pour éviter qu'ils se mettent en contact sous l'effet de leurs propres poids, des déformations, ou des forces extérieures.

Les isolants solides peuvent être employés seuls (câble à isolation synthétique extrudée), en association de plusieurs solides (bobinage réalisé en fil émaillé imprégné de résine thermodurcissable) ou en association d'un solide et d'un liquide (isolation en papier imprégné d'huile minérale pour les transformatrices hautes tensions).

Afin d'assurer l'isolation des différents systèmes électriques, divers isolants solides sont utilisés (verre, porcelaine, matériaux composites, ..., etc.), dont on s'intéresse aux polymères qui possèdent des propriétés physicochimiques (comme l'hydrophobicité) meilleures que celles du verre ou la porcelaine) [4].



Figure I.5:Isolation solide

I.4.4 Classifications thermiques des isolants

Par définition, un isolant thermique est un matériau offrant une faible conductivité thermique. En s'opposant aux flux thermiques qui tendent à traverser les surfaces d'interaction entre deux milieux, il contribue au maintien de la température désirée dans un édifice.

Concrètement, l'isolant thermique permet de garder la chaleur en hiver et le frais en été.

De l'isolation de sol à l'isolation de toit en passant par les murs et les ouvrants, les isolants thermiques confèrent au bâtiment une efficacité thermique maximale source d'économies importantes. Une bonne isolation thermique en maintenant plus longtemps la température de confort souhaitée retarde et diminue le nombre de mise en route des systèmes de chauffage et de climatisation. La facture énergétique et les émissions de gaz à effet de serre diminuent [6].

I.4.4.1 Les isolants naturels ou bio sources

Constitués de fibres végétales ou animales, ils valorisent des produits issus de l'agriculture ou de l'industrie du bois. Outre leur contribution au développement durable, leur perméabilité à la vapeur en fait un excellent moyen de régulation du taux d'humidité ambiant

particulièrement intéressant à la rénovation thermique de l'habitat ancien. Il en existe plusieurs, les plus importants sont :

➤ **La ouate de cellulose**

Elaborée à partir de papier recyclé, elle se présente sous forme de flocons. Offrant un excellent rapport coût/efficacité, elle est aujourd'hui un produit phare de l'isolation des combles perdus. Installée par soufflage, la ouate de cellulose est parfaite pour renforcer l'isolation de ces derniers dans le cadre de travaux d'amélioration thermique.

➤ **La laine de coton**

Composée de coton naturel et recyclé provenant des déchets de l'industrie textile, elle constitue un excellent régulateur hygrométrique. Disponible en vrac, en plaque ou en rouleau. Outre ses qualités thermiques, elle offre une bonne isolation phonique.

➤ **Le liège**

L'écorce du chêne liège offre de bonnes performances thermiques lorsqu'il a été aggloméré ou expansé. Imputrescible et affichant une excellente durabilité, il constitue un isolant parfait pour les combles ou les murs. Disponible en vrac (granulés) et en panneaux.

➤ **La laine de bois**

Fabriquée à partir des copeaux de bois issus de l'industrie et liés par un produit minéral, cette laine se présente sous forme de panneaux ou de rouleaux. S'ils offrent une excellente résistance mécanique, ceux-ci restent sensibles à l'humidité et doivent être associé à un matériau hydrofuge.

➤ **La laine de lin**

Produite à partir des fibres de lin utilisées par l'industrie textile. Commercialisée sous forme de rouleaux ou de panneaux on l'utilise pour l'isolation de toutes les surfaces, horizontales comme verticales.

➤ **La laine de chanvre**

Issue des fibres naturelle de la plante, cet isolant offre des performances très proches de celles la laine de verre. Composée selon le fabricant de de 40 à 80% de fibres de chanvre, elle est complétée par de la jute ou du coton ainsi qu'un liant polyester. Disponible en rouleaux ou panneaux semi-rigides.

➤ **La laine de textile**

Issue du recyclage des vieux textiles, cette laine contient environ 70% de coton, 15% de textiles synthétiques et 15% d'un liant polyester. Disponible en panneaux ou en rouleaux.

I.4.4.2 Les isolants minéraux

Cette catégorie regroupe la laine de verre et le verre cellulaire élaborés à partir de sable ou de verre recyclé ainsi que la laine de roche produite à partir du basalte. Ces isolants sont encore aujourd'hui les plus utilisés en France [6].

➤ **La laine de verre**

Cette laine est obtenue par fusion de sable et de verre recyclé. Imputrescible et hydrophobe, elle est généralement associée à un pare-vapeur pour éviter la condensation dans la paroi. Disponible en vrac, en rouleaux ou en panneaux (semi-rigides et rigides).

➤ **La laine de roche**

Cet isolant est issu de la fusion du basalte, une pierre volcanique. Hydrophobe, elle est à la fois un excellent isolant thermique et phonique. Souple ou semi-rigide, vendue en rouleaux ou en panneaux.

➤ **Le verre cellulaire**

Cette mousse de verre est obtenue par fusion et expansion de ce dernier. De fait sa structure renferme un gaz inerte qui contribue aux qualités isolantes. Etanche à l'eau, à l'air et à la vapeur, il est disponible en panneaux ou en vrac (granulés).

➤ **La perlite expansée :**

Obtenu par concassage et expansion de la rhyolite, un verre naturel volcanique. Les granulés et panneaux obtenus offrent une bonne isolation thermique et phonique. Hydrophile, la perlite doit être associée à un film hydrofuge.

➤ **La vermiculite**

Elaborée à partir de mica expansé, cet isolant est disponible sous forme de panneaux et de granulés. En vrac, les granulés peuvent être incorporés directement dans le béton des dalles de sol, d'entresol ou des combles.

➤ **L'argile expansée**

Ce granulat léger est obtenu par expansion à forte température de l'argile. Disponible en vrac, ces billes d'argiles sont idéales pour réaliser une isolation sous dalle. Incorporable dans le béton et les mortiers, l'argile expansée contribue à donner des propriétés isolantes à ces matériaux de construction.

I.4.4.3 Les isolants synthétiques

Elaborés à partir de produits dérivés du pétrole, les isolants synthétiques se distinguent par leur insensibilité à l'humidité. Une caractéristique qui les rend particulièrement indiqués pour l'isolation des dalles béton ou les parois soumises à une forte humidité [6].

➤ **Le polyuréthane**

Cet isolant alvéolaire se compose de petites cellules renfermant un gaz inerte. L'ensemble offre une faible conductivité thermique. Disponible sous forme de mousse ou de panneaux. La mousse de polyuréthane est idéale pour parfaire l'isolation dans les endroits difficiles d'accès tandis que les panneaux de polyuréthane sont couramment utilisés pour l'isolation des parois.

➤ **Le polyisocyanurate**

Cette mousse solide est une amélioration du polyuréthane de plus en plus utilisée pour l'isolation des murs creux, des toitures, des combles et des sols. On notera que ses propriétés isolantes s'annihilent au contact du froid. Cet isolant ne convient donc pas aux l'isolation par l'extérieur.

➤ **Le polystyrène expansé**

Ce polymère renferme une multitude de billes compressées et moulées qui emprisonnent des molécules d'air. Léger et affichant de bonnes performances thermiques, le polystyrène expansé doit être associé à un matériau hydrofuge, le plus souvent une plaque de plâtre. Economique, le polystyrène expansé est massivement utilisé à la construction pour l'isolation des dalles et des murs. Non perspirant, il est déconseillé à la rénovation thermique des bâtiments anciens.

➤ **Le polystyrène extrudé**

Proche du polystyrène expansé, le polystyrène extrudé diffère de ce dernier par son mode de fabrication. L'injection de CO₂ ou de gaz HFC lors de la compression des billes de styrènes renforce les propriétés isolantes. Plus dense, il nécessite une épaisseur moindre pour le même niveau de performance thermique.

➤ **La mousse phénolique**

Issue de l'émulsion d'un phénoplaste, on la trouve sous forme de panneaux. Sa structure cellulaire fermée offre d'excellentes propriétés isolantes. De fait elle affiche un très bon rapport épaisseur/performance. Sensible à l'humidité, la mousse phénolique doit être associée à un pare-vapeur.

I.4.5 Les polymères

I.4.5.1 Définition d'un polymère

Le mot « polymère » vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » parties ou unités. En effet, un matériau macromoléculaire ou polymère est constitué de longues chaînes ou les unités de répétition sont toutes les mêmes (homopolymère) ou de nature différente (copolymère). La cohésion des atomes sur une même chaîne est assurée par des liaisons chimiques fortes, tandis que les liaisons inter chaînes sont plus faibles. La présence de liaisons

faibles et fortes apporte aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques particulières [7].

La figure I.6 présente la formation de polyéthylène par polymérisation des monomères de l'éthylène.

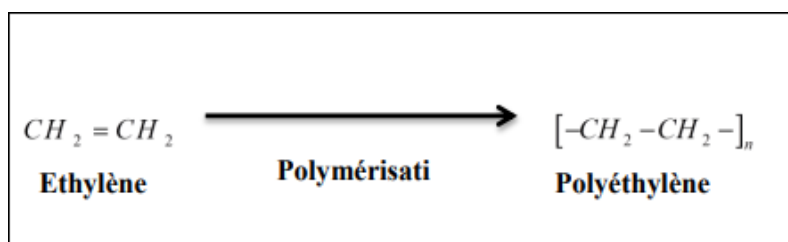


Figure I.6: la formation de polyéthylène par polymérisation des monomères de l'éthylène.

I.4.5.2 Polymérisation

La polymérisation est l'association des monomères sous l'action de la chaleur, de la pression, ou de rayons UV ou de amorceur (catalyseur) qui sont les plus souvent des peroxydes. Cette association peut aussi se produire sans intervention extérieure, mais il faut un temps beaucoup plus long (cela explique que la conservation prolongée de certains monomères est difficile) On distingue deux types de réaction de polymérisation :

- ✓ La polymérisation par étape pour laquelle la formation des macromolécules résulte de réaction par étapes, entre les fonctions chimiques réactives portées par les molécules monomères ou polymères. Chaque molécule peut croître par réaction avec n'importe quelle autre molécule (monomère, dimère, trimère, tétramère...etc.).
- ✓ La polymérisation en chaîne où un centre actif initial unique (ion, radical ou complexe organométallique) provenant d'un initiateur permet la formation d'une chaîne de polymère. La chaîne polymère ne peut croître que par réaction d'un monomère avec la fonction chimique réactive située à l'extrémité de la chaîne en croissance.

I.4.5.2.1 La polymérisation par étape (polycondensation)

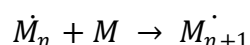
Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes : la macromolécule est construite suite aux réactions successives entre les groupements terminaux de molécules intervenir successivement les deux types monomères. La poursuite du processus jusqu'à l'obtention d'un polymère peut avoir lieu par ajouts progressifs d'autres molécules monomères ou par réaction entre d'oligomères. Une des particularités de la polycondensation est l'élimination, au cours de la réaction d'un tiers constituant.

Il s'agit le plus souvent de molécules d'eau ou d'alcool. Le nombre de groupes fonctionnels qui peuvent réagir pour donner le polycondensat est appelé fonctionnalité f . Il est bien évident qu'avec des composés monofonctionnels, on ne peut pas obtenir de polymères, on obtient un composé normal. Pour que cela soit possible il faut que les monomères aient une fonctionnalité égale ou supérieure à 2. Lorsqu'un monomère ou un mélange de monomère possède une fonctionnalité moyenne égale à 2, on obtient des polymères linéaires thermoplastiques, fusibles et solubles dans les solvants organiques.

Si la fonctionnalité moyenne est supérieure à 2, la polymérisation conduit à des structures d'abord ramifiées, puis réticulées, d'où la formation de réseaux tridimensionnels infinis. Chaque molécule de monomère de fonctionnalité supérieure à 2 génère un point de réticulation chimique reliant plusieurs chaînes de polymères entre elles [7].

I.4.5.2.2 La polymérisation en chaîne

Une réaction en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule de monomère M_n est additionnée sur un centre actif porté par la chaîne en cours de croissance. Si l'on appelle I_n une chaîne comportant n unités constitutives et munie d'un centre actif, la polymérisation peut être schématisée par la réaction suivante :



Le point \cdot indique le site d'un électron non apparié (qui n'entre pas dans une liaison covalente) se trouvant sur la chaîne moléculaire et avec lequel une nouvelle muni de cet électron non apparié constitue le centre actif. Les réactions en chaîne se font en 3 étapes :

- L'initiation.
- La propagation (ou croissance).
- La terminaison.

Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des unités constitutives (mères), on classe la polymérisation en chaîne dans l'un des groupes suivants :

- Polymérisation radicalaire.
- Polymérisation ionique.
- Polymérisation amorcée par des complexes de métaux de transition.

I.4.5.3 Techniques de polymérisation

Quel que soit le type de polymérisation (polymérisation par étapes ou en chaînes) auquel elles se rattachent, les réactions de synthèse industrielle des polymères sont effectuées selon les techniques suivantes : polymérisation en masse, en solution, en suspension, en émulsion ou en phase gazeuse [7].

I.4.5.3.1 Polymérisation en masse

La réaction chimique est effectuée à partir du monomère pur (ou de plusieurs monomères pour les réactions par étapes) auquel l'initiateur est ajouté directement. Il est donc soluble dans le monomère. Le polymère formé précipite ou non dans le milieu réactionnel, suivant la solubilité du polymère dans son propre monomère. Le contrôle de la réaction est parfois délicat ; pour maîtriser le dégagement thermique dans le milieu réactionnel et le degré de polymérisation, on effectue la réaction en deux étapes : l'après polymérisation jusqu'à 30 à 40 % de la conversion, puis la polymérisation final dans un réacteur adapté au contrôle thermique de la réaction chimique [7].

I.4.5.3.2 Polymérisation en solution

Comme son nom l'indique, la réaction se fait en présence d'un solvant du monomère, dont le rôle est de contrôler la température du milieu réactionnel et donc de maîtriser la réaction chimique. Cette méthode est utilisée pour la polymérisation de l'éthylène. Elle pose le problème du coût, de la toxicité et de l'élimination des déchets produits [7].

I.4.5.3.3 Polymérisation en suspension

Elle est très utilisée pour les polymérisations radicalaires, le monomère est insoluble et dispersé en gouttelettes par agitation mécanique dans un liquide (en général de l'eau) à la fois non solvant du monomère et polymère. Chaque gouttelette de la suspension peut être considérée comme un milieu indépendant qui est le siège de polymérisation en masse. L'initiateur de la réaction est soluble dans le monomère.

Compte tenu de cette dispersion, les échanges de chaleur entre le liquide et les parois du réacteur chimique sont bons tout au long de la polymérisation. En fin de réaction, le polymère est recueilli sous forme de « perles » qui sont lavées et séchées. Elles peuvent être utilisées directement comme poudre pour le moulage par exemple.

I.4.5.3.4 Polymérisation en émulsion

Cette polymérisation est différente de la précédente ; elle se fait par l'intermédiaire de micelles (agrégats de molécules) et d'un agent émulsifiant.

I.4.5.3.5 Polymérisation en phase gazeuse

Le monomère introduit en phase gazeuse sur un catalyseur solide finement divisé. Les particules de catalyseur sont en suspension dans le courant gazeux. Il se produit alors des réactions comme dans la polymérisation en masse. Cette méthode utilisée pour le

polypropylène et pour le polyéthylène de haute densité, a permis des réductions d'investissements intéressants [7].

I.4.5.4 Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon divers critères qui ne s'excluent pas les uns des autres. On peut classer les polymères en trois groupes :

I.4.5.4.1 Selon l'origine

➤ Les polymères naturels

On est entouré de polymères naturels, tels que la cellulose le caoutchouc et les résines.

➤ Les polymères artificiels

Dérivés des polymères naturels : nitrate et acétate de cellulose, ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre).

➤ Les polymères synthétiques

Produits dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation [8].

I.4.5.4.2 Selon types de polymères :

Il existe deux types de polymères :

✓ Les homopolymères.

✓ Les copolymères.

➤ Homopolymères

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité (monomères). Si seulement un type de monomère est utilisé, le polymère résultant est appelé un homopolymère [9]

➤ Copolymères

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se présenter en plusieurs structures différentes qui sont les suivantes [9] :

A. Copolymères statistiques

Ils sont caractérisés par l'alternance aléatoire des monomères A et B (figure I.7)

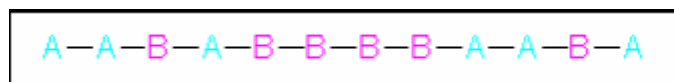


Figure I.7: Structure moléculaire d'un copolymère statistique

B. Copolymères alternés

C'est un cas limite du copolymère statistique est le copolymère alterné qui est également un matériau homogène à une phase (figure I.8)

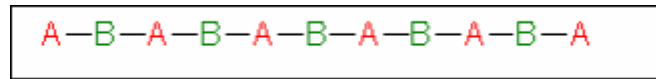


Figure I 8:Structure moléculaire d'un copolymère alterné

C. Copolymères séquencés

Ce sont des molécules linéaires ou radiales, constituées d'une alternance de longues séquences homogènes (figure I.9).

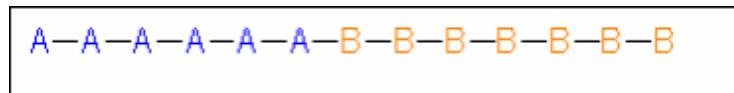


Figure I.9:Structure moléculaire d'un copolymère séquencé

D. Copolymères greffés

Les copolymères greffés sont des copolymères dans lesquels les branches ont une structure chimique différente de celle de la chaîne principale (figure I.10) :

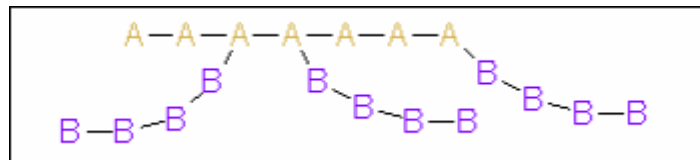


Figure I.10: Structure moléculaire d'un copolymère greffé

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

- Les polymères polaires

Les polymères polaires sont généralement des matériaux isolants possèdent dans leur molécules en plus du carbone et de l'hydrogène, des atomes généralement électronégatifs tels que : le fluor, le chlore, l'oxygène, l'azote, qui fournissent des dipôles. Ils ont à un degré plus ou moins grand, une permittivité élevée (3,5 à 10) et un indice de pertes élevé de 10^{-2} à 10. Parmi ces polymères on peut citer :

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

- Les polymères apolaires

Contrairement aux polymères polaires, ces polymères présentent un indice de pertes diélectriques faibles, de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} et une permittivité quasi constante (2,5 à 3) dans un large domaine de température et de fréquence. Leur formule chimique ne contient que du carbone et de l'hydrogène et s'ils contiennent des atomes électronégatifs tels que le fluor, ces atomes sont placés symétriquement le long de la chaîne carbonée.

Parmi ces polymères on peut citer :

- Le polyéthylène PE.
- Le polypropylène PP.
- Le poly (tétra fluor éthylène) PTFE.

I.4.5.4.3 Selon les propriétés

Une des propriétés mises en cause est l'influence d'une élévation de température. Une autre est le comportement élastique. Il en résulte qu'on distingue trois grandes familles : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères [7].

➤ Les thermoplastiques

Sont malléables et fusibles à températures élevée. Les plus courant sont le polyéthylène, le plexiglas, les textiles de type nylon. Chauffés, ces plastiques fondent, se vaporisent et brûlent [10].

➤ Les thermodurcissables

Se solidifient à température élevée et gardent leur forme lorsque celle-ci décroît. Les plus utilisés sont le polyuréthane, les résines phénoliques. Exposé à la chaleur, ces plastiques, ne fondent pas ; ils se décomposent en dégageant des produits volatiles accompagnés de résidus carbonisés [10].

➤ Les élastomères

Ils comprennent, le caoutchouc naturel, le caoutchouc synthétique et le caoutchouc de silicones. Tous doivent subir dans leur préparation une vulcanisation qui a pour but de diminuer leur plasticité et d'augmenté leur élasticité. Les caoutchoucs synthétiques sont en général plus résistants au vieillissement et plus imperméables aux gaz et à la vapeur d'eau. Ils résistent mieux aux solvants et leur composition est plus constante [11].

I.4.5.4.4 Selon l'importance économique

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

-les polymères de grande diffusion, dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Exemples : Polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polystyrène (PS), polychlorure de vinyle (PVC).

- les polymères à hautes performances, dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.

- les polymères techniques, dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes.

Exemples : polyamides (PA), polyéthylène téréphtalate (PET)

I.4.5.5 Matières thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des plastiques à base de polymères qui, ayant subi une réaction chimique (amorcée par la chaleur, par les catalyseurs ou par la lumière UV), se transforment en un produit relativement infusible, intraitable et insoluble. Le composant polymère du produit est à l'état réticulé. Les thermodurcissables se comportent donc comme le béton: après la réticulation, on ne peut plus les fondre ou les mouler à nouveau. Les plastiques thermodurcissables typiques sont les phénoliques, les alkydes, les polyuréthanes, les mélamines et les urées formaldéhydes (urée-formols) et ceux à base de résines époxydes.

Ces matières deviennent dures et infusibles sous l'effet de la chaleur, et subissent une modification de leur structure moléculaire, le phénomène étant irréversible.

Les matières thermodurcissables sont élaborées par des réactions de polycondensation et sont formées de macromolécules tridimensionnelles.

Elles sont livrées par le fabricant à un stade d'élaboration intermédiaire. Lors de la mise en forme, sous l'effet de la chaleur et de la pression, le matériau thermodurcissable se plastifie épouse la forme du moule puis devient dur progressivement.

Ce durcissement est dû à la réaction de polycondensation qui se poursuit jusqu'à l'achèvement de la formation du réseau macromoléculaire tridimensionnel. Les thermodurcissables (7 % de la production française de matières plastiques) sont donc formables à chaud avec modification chimique. Les phénoplastes, aminoplastes et les résines époxydes sont des thermodurcissables [12].

➤ **Les thermodurcissables**

Se solidifient à température élevée et gardent leur forme lorsque celle-ci décroît. Les plus utilisés sont le polyuréthane, les résines phénoliques. Exposé à la chaleur, ces plastiques, ne fondent pas ; ils se décomposent en dégageant des produits volatiles accompagnés de résidus carbonisés [11].

I.4.5.6 Influence de la température sur les propriétés diélectriques des polymères

I.4.5.6.1 Tenue des matériaux isolants solides aux contraintes thermiques

L'une des contraintes les plus importantes auxquelles sont soumis les matériaux isolants dans les matériels électriques est, après la contrainte électrique, celle qui résulte des échauffements. L'effet de la contrainte thermique revêt deux aspects :

- Le premier concerne le comportement instantané des isolants aux températures élevées.
- Le second est relatif à la dégradation qui s'opère progressivement au cours du temps et affecte leur comportement à long terme.

Les principales caractéristiques thermiques des isolants sont donc généralement assez différentes suivant la catégorie à laquelle ceux-ci appartiennent. Parmi les caractéristiques thermiques, le coefficient de dilatation thermique linéaire, la conductivité thermique et la capacité thermique.

Pour de nombreux polymères utilisés dans l'isolation électrique, la permittivité relative et le facteur de pertes diélectriques ont été mesurés dans une large gamme de température ou de fréquence. L'évolution de ces propriétés en fonction de la température, pour une fréquence donnée, présente généralement ce qu'on appelle les pics de relaxation diélectrique. K. Jonscher a mentionné que des milliers de publications contiennent le mot relaxation diélectrique dans leurs titres ou résumés. Ceci signifie que l'étude de la relaxation diélectrique a pris un grand champ d'intérêt pour les chercheurs. Comme la plupart des polymères semi-cristallins, le polyéthylène présente quatre maximums, dont certains peuvent être absents pour plusieurs types de polyoléfines, sur la courbe représentative de la tangente de l'angle de pertes en fonction de la température, à une fréquence fixe [13].

Un exemple est présenté sur la figure I.11

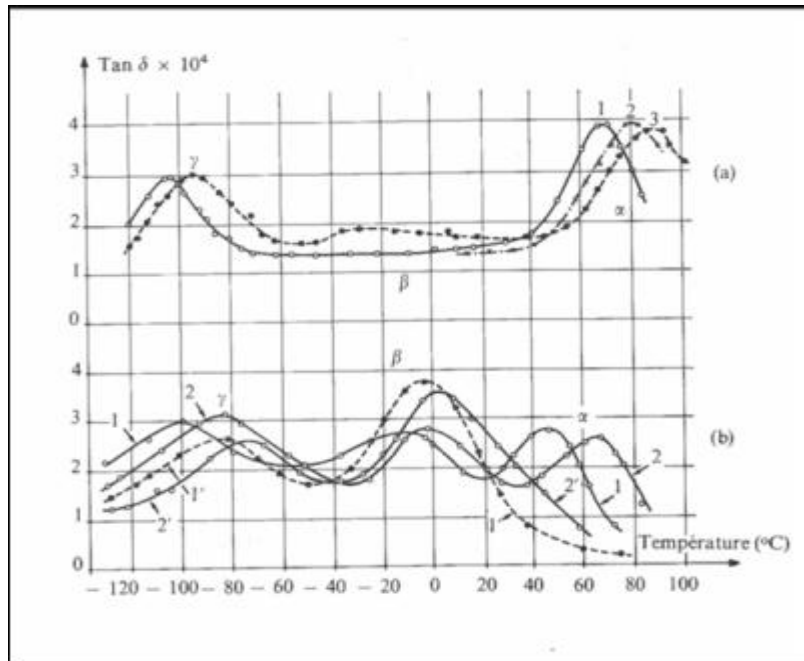


Figure I.11: Facteur de pertes diélectriques $\text{tg } \delta$ en fonction de la température

a) Polyéthylène oxydé à haute densité : les courbes 1, 2 et 3 correspondent aux fréquences 1, 5 et 10kHz.

b) Polyéthylène oxydé à basse densité : les courbes 1 et 2 correspondent aux fréquences 1 et 10kHz pour un matériau recuit ; les courbes 1' et 2' correspondent aux fréquences 1 et 10kHz pour un matériau trempé. On appelle ces quatre pics de relaxation (α , β , γ et δ) par température décroissante.

Ces pics sont dus à des mouvements (rotations, vibrations, translations,...) des segments plus ou moins longs des chaînes principales ou latérales. Le pic α peut être attribué aux mouvements de la chaîne dans la phase cristalline.

Le pic β est dû à des mouvements des chaînes latérales et de parties (50 à 100 carbones) de la même chaîne principale.

Plusieurs chercheurs ont mentionné que le pic de relaxation β qui apparaît à des températures plus ou moins faibles correspond à la température de transition vitreuse. Le pic γ correspond à des segments limités (4 à 6 carbones). Il est assigné à la contribution de la partie amorphe du matériau. Enfin le pic δ est dû aux mouvements de rotation des groupements méthyle. D'après J.F. May et G. Vallet, les relaxations diélectriques peuvent être comparées aux relaxations mécaniques. En effet l'examen des caractéristiques diélectriques effectué par ces chercheurs sur des polyoléfinés a révélé un parallélisme des comportements mécanique et électrique de ces polymères, ce qui implique nécessairement la mise en cause des mêmes mécanismes moléculaires pour l'interprétation des résultats. Dans les travaux effectués par G.

Boiteux et al. , il a été démontré par une analyse mécanique dynamique que les deux relaxations, α diélectrique et α mécanique ont la même origine, c-à-d la coopération des mouvements de la chaîne principale du matériau. Dans le même contexte, J P. Crine a démontré dans une étude sur la relaxation diélectrique et mécanique du polyéthylène, que la relaxation mécanique exige dans son apparition plus d'énergie que la relaxation diélectrique. Plusieurs chercheurs ont montré que les temps de relaxation peuvent être bien décrits par le modèle d'Arrhenius :

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\left(\frac{\Delta H}{KT}\right)}$$

Avec : τ_0 : constante.

ΔH : l'énergie d'activation de la relaxation.

K : constante de Boltzmann.

T : température absolue.

Des travaux récents de J.P. Crine [13,14 ,15] ont abouti à l'existence d'une relation de type Eyring dans la relaxation diélectrique, tel que :

$$\tau(T) = \frac{h}{KT} e^{\left(\frac{\Delta G}{KT}\right)}$$

Avec : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ est l'énergie d'activation de Gibbs

ΔH : l'enthalpie d'activation.

ΔS : l'entropie d'activation.

h : constante de Planck.

k : constante de Boltzmann.

Les valeurs de ΔH et ΔS sont déduites de la représentation graphique (qui est généralement une droite) de $\log(\tau T)$ en fonction de $1/T$. Ces travaux ont mis en évidence aussi l'existence d'une relation linéaire entre ΔH et ΔS pour toute sorte de polyéthylène et polypropylène étudiés. Cette linéarité explique l'existence d'une sorte de compensation entre ΔH et ΔS . Plusieurs techniques ont été utilisées pour la mesure des différents processus de relaxation. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer :

- La méthode de la spectroscopie diélectrique
- La méthode d'analyse mécanique dynamique
- La méthode du courant de dépoliarisation stimulé thermiquement

Les polymères apolaires (polyéthylène, polypropylène,...) sont de très bon isolants. Dans le Tableau I.1, on rapporte leur résistivité transversale [13].

| Polymères | Résistivité transversale ($\Omega.cm$) |
|---------------------------------|--|
| Polytetrafluoréthylène (Téflon) | 10^{18} |
| Polyéthylène | $10^{17} - 10^{19}$ |
| Polypropylène | $10^{15} - 10^{17}$ |
| Polystyrène | $10^{17} - 10^{21}$ |
| Polyuréthane | 10^{11} |
| Silicone | $10^{14} - 10^{15}$ |
| Epoxy | $10^{12} - 10^{15}$ |

Tableau I.1: Résistivité transversale de quelques polymères apolaires

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'influer sur la résistivité transversale. Parmi eux, la température qui est liée à la résistivité par la loi d'Arrhenius :

$$\rho = \rho_{\infty} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}$$

Avec : ρ_{∞} : résistivité limite du polymère à la température infinie.

E (J/mol) : énergie d'activation. Pour le polyéthylène, par exemple, l'énergie d'activation est de 125 kJ/mol.

T : température absolue.

R : constante des gaz parfaits (R=8.314 J/K.mol)

L'humidité est également un facteur déterminant pour la qualité de l'isolation, elle influence notablement la résistivité surfacique des polymères solides. Enfin, la résistivité peut subir de grandes variations lorsque le polymère contient des impuretés ou des additifs. Pour les polyéthylènes, certains auteurs ont mis en évidence l'évolution de la rigidité diélectrique en fonction de la température. Cette évolution a pour origine : d'une part, les électrons mobiles liés à la structure chimique du polymère, et d'autre part, les contraintes des forces de Coulomb. Ces deux phénomènes, électrique et électromécanique, expliquent la variation de la rigidité en fonction de la température.

I.4.5.7 Principe de la détermination de l'endurance thermique des isolants solides

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 [16].

Les travaux relatifs à l'endurance thermique des isolants solides ont pour objet la mise au point de méthodes générales de détermination de leur stabilité.

Les essais consistent à soumettre les matériaux à l'action prolongée de la chaleur, puis à déterminer la variation d'une ou plusieurs de leurs propriétés en fonction du temps de vieillissement, ce qui permet de tracer les caractéristiques $P = f(t)$ [9] (figure I.12).

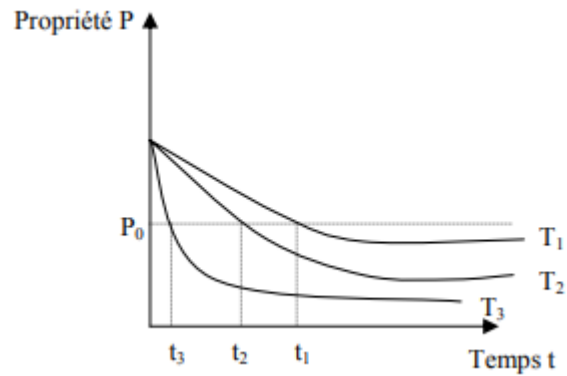


Figure I.12: Variation de la propriété P en fonction du temps de vieillissement pour différentes températures

Imite est atteinte ou durée de vie, et ceci pour plusieurs températures de vieillissement. En répétant les essais on peut tracer la courbe d'endurance thermique ou durée de vie $t = f(T)$ [16] (figure I.13).

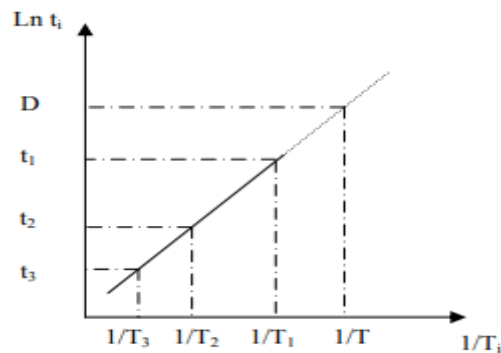


Figure I.13: Variation du logarithme de la durée de vie des polymères en fonction de l'inverse de la température.

Certains chercheurs font des vieillissements très accélérés (VTA) qui se font en un temps de 500h au lieu de 5000h soit une division par 10. Le but de ces essais est de simplifier les résultats et de les exploiter sous formes abrégées représentant le comportement thermique du matériau. Deux formules sont proposées [16], il s'agit :

- d'une part du profil d'endurance thermique ; celui-ci est composé de deux nombres égaux aux températures, exprimés en °C, qui correspondent sur le graphique d'endurance thermique à 20000h et 5000h.
- d'autre part, dans une formule encore plus abrégée, de l'indice de température ; celui-ci est le nombre égal à la température, exprimé en °C, qui correspond sur le graphique d'endurance thermique, à un temps donné, normalement égal à 20000h. Certains chercheurs prennent ce

temps égal à 25000h et même 40000h [16]. Les matériaux isolants solides sont classés suivant leur indice de température.

I.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné quelques généralités sur les polymères qui sont des isolants solides présentant de bonnes propriétés physico-chimiques qui les rendent plus utilisés dans les domaines de l'industrie. En pratique aucun isolant n'est parfait, c'est pourquoi il est nécessaire de définir certaines propriétés comme la résistivité diélectrique, ainsi que les différents types de vieillissement, c'est l'objet du chapitre suivant.

II.1.Introduction :

On appelle vieillissement toute altération lente et irréversible des propriétés d'un matériau, résultant de son instabilité propre ou d'effet de l'environnement et qui ne fait intervenir que le matériau, l'atmosphère et la température .Il peut faire intervenir aussi des phénomènes purement physiques (dégazages, migration de plastifiants, évolution de la morphologie), ou des phénomènes chimiques. Ces phénomènes peuvent affecter la structure chimique des polymères ou dans certains cas concerner seulement les additifs [1].

II.2.Principes du vieillissement des polymères

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication [17]. Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie. Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique.. etc) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu,...).

II.2.1.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.

II.2.2.Vieillessement chimique

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage.

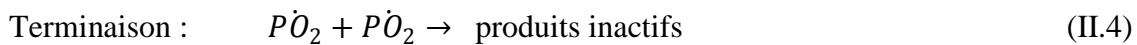
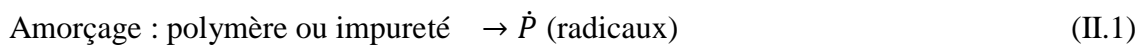
Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent [18].

II.3.Mécanismes de vieillissement des polymères

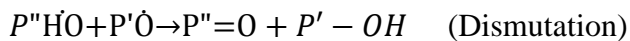
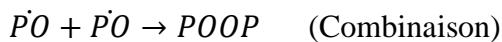
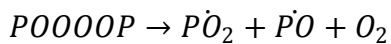
II.3.1.Vieillessement thermique des polymères

La thermo oxydation est une réaction en chaine amorcée par la chaleur en présence d'oxygène. Pour décrire cette réaction, il existe ce que l'on appelle un "schéma standard" des mécanismes

La thermo oxydation est une réaction en chaine amorcée par la chaleur en présence d'oxygène. Pour décrire cette réaction, il existe ce que l'on appelle un "schéma standard" des mécanismes d'oxydation des polymères, composé essentiellement de trois étapes et qui peut être écrit comme suit [17].



Divers mécanismes de terminaison sont possibles :



On peut donc s'attendre à ce que des hydro peroxydes (PO₂H), des peroxydes (PO₂P), des cétones ou des aldéhydes (P'=O) et des alcools (POH) soient formés par ce processus standard.

La réaction (II.2) correspondant à la transformation des radicaux primaires P^\bullet en radicaux pyroxyles (PO_2^\bullet) est extrêmement rapide et ne va pas contrôler la cinétique globale sauf si l'oxygène fait défaut (cinétique contrôlée par la diffusion de O₂). La réaction (II.3) gouverne donc la vitesse de propagation du processus, il s'agit de l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur le polymère. Le classement de la stabilité vis-à-vis de l'oxydation correspond donc à celui des énergies de liaisons C-H contenues dans le squelette macromoléculaire et prend en compte des critères d'encombrement stérique lié à l'accessibilité de l'atome d'hydrogène.

II.3.2.Vieillessement photochimique des polymères

La photo oxydation est aussi une réaction en chaine, similaire à la réaction de thermo oxydation mais en diffère par la première étape puisque l'énergie nécessaire à l'amorçage n'est pas apportée par la chaleur mais par un photon. La cinétique de la photo dégradation des

matériaux polymères est déterminée par différents paramètres tels que la température, la pureté du polymère, l'épaisseur ou la section du matériau et la présence d'agents anti-UV.

Lorsque les matériaux polymères sont exposés au rayonnement UV, ils peuvent se dégrader en raison de l'absorption de l'énergie lumineuse par des groupes chimiques présents soit dans leur structure moléculaire, soit dans les additifs ou les impuretés. Cette absorption du matériau peut provoquer la scission des chaînes moléculaires et la création de radicaux libres.

La progression de la photo dégradation dépend de la perméabilité du polymère à l'oxygène : elle est très faible dans les parties cristallines, faible dans les parties amorphes et élevée dans les parties caoutchoutiques [18,19] Généralement, la photo dégradation se manifeste dans un premier temps à la surface directement soumise à l'action du rayonnement et de l'oxygène. Dans le cas des fibres polymères synthétiques, le rapport surface/volume est très élevé; le phénomène de la photo dégradation est donc très important. De plus, l'efficacité des agents anti-UV déposés à la surface du matériau peut être diminuée par son extraction lors du lavage.

II.3.3.Vieillessement hydrolytique des polymères

On connaît depuis longtemps les effets d'un milieu humide sur la corrosion des métaux, mais en ce qui concerne les matériaux polymères, les effets sont moins bien connus car ils peuvent se manifester de différentes manières est à long terme sur plusieurs années.

Au contact d'un matériau polymère, l'eau peut avoir un effet physique lié essentiellement à l'hydrophilie du polymère et se manifestant par la diffusion des molécules d'eau à l'intérieur du matériau avec éventuellement une modification de sa structure macromoléculaire de celui-ci (plastification, gonflement...) et/ou un effet chimique se caractérisant par des coupures de chaînes (hydrolyse) [17].

II.3.3.1.Vieillessement physique des polymères par absorption d'eau

L'effet physique de l'eau sur les propriétés des matériaux polymères est lié essentiellement à l'hydrophilie du polymère. La molécule H₂O, du fait de sa polarité élevée, est capable d'établir des liaisons hydrogène relativement fortes avec les groupes polaires portés par le polymère. Il est donc important de faire quelques rappels sur le caractère hydrophile des polymères afin de mieux comprendre les mécanismes physiques qui se produisent au sein du matériau en contact de l'eau.

II.3.3.2.Vieillessement chimique des polymères en présence d'eau : l'hydrolyse

Dans certains cas, le polymère ne se contente pas de fixer des molécules d'eau, il réagit plus ou moins rapidement avec elles. L'hydrolyse peut intervenir sur des liaisons latérales (par exemple esters acryliques), mais le cas le plus fréquent et le plus important sur le plan pratique est celui des

coupures statistiques du squelette macromoléculaire, qui entraînent une diminution de la masse molaire et une perte des propriétés mécaniques, d'où son importance au plan du vieillissement. L'hydrolyse peut être schématisée comme suit [19].



Les effets de l'hydrolyse se superposent à ceux résultant de l'interaction physique entre le polymère et l'eau.

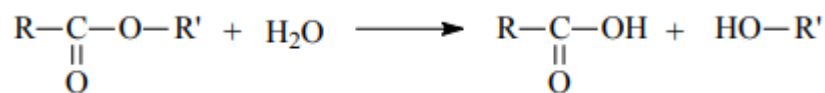
Les principales caractéristiques des phénomènes d'hydrolyse sont les suivantes :

- Ils sont généralement très lents à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlé par la diffusion, également lente, de l'eau dans le matériau. Les effets de l'hydrolyse se manifestent donc à long terme (plusieurs mois ou plusieurs années).

- L'hydrolyse est une réaction activée thermiquement : elle devient très rapide aux températures de mise en œuvre, d'où l'importance d'une dessiccation des poudres et granulés de polymère avant la mise en œuvre du matériau.

- L'hydrolyse est une réaction susceptible d'être catalysée par des agents chimiques divers: ions H⁺, métaux de transition, d'où l'importance de la composition du milieu réactionnel sur le vieillissement. Les principaux groupements chimiques hydrolysables dans les polymères sont :

- Les groupes ester :



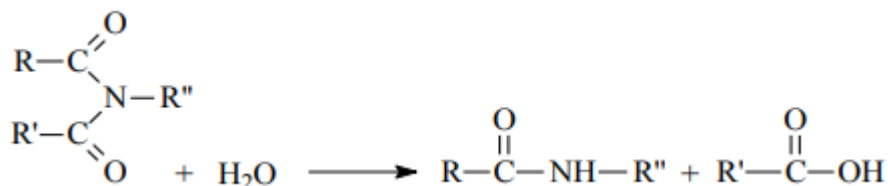
On les trouve dans les polyesters linéaires (polyéthylène téréphtalate (PET), polybutylène téréphtalate (PBT), polycaprolactone, polycarbonate et polyesters aromatiques), les polyesters tridimensionnels (polyesters insaturés, poly-(phtalate de diallyle), résines alkydes...), les aramides, les époxydes réticulés par des anhydrides.

- Les groupes amide :



Ils se trouvent dans les polyamides et les poly (amides-imides).

- Les groupes imide :



Ils se trouvent dans les polyimides et poly (amides-imides).

D'autres groupes sont également réactifs vis-à-vis de l'eau, mais à un degré moindre que les précédents, comme par exemple les liaisons silicones (Si-O-), les polyéthers (C-O-) ou les polyuréthanes (---NH---C---O---)



(températures élevées, présence de catalyseurs...).

Les aramides sont susceptibles de subir une hydrolyse catalysée par des bases ou par des acides selon les mécanismes réactionnels suivants (figure II.1) [19].

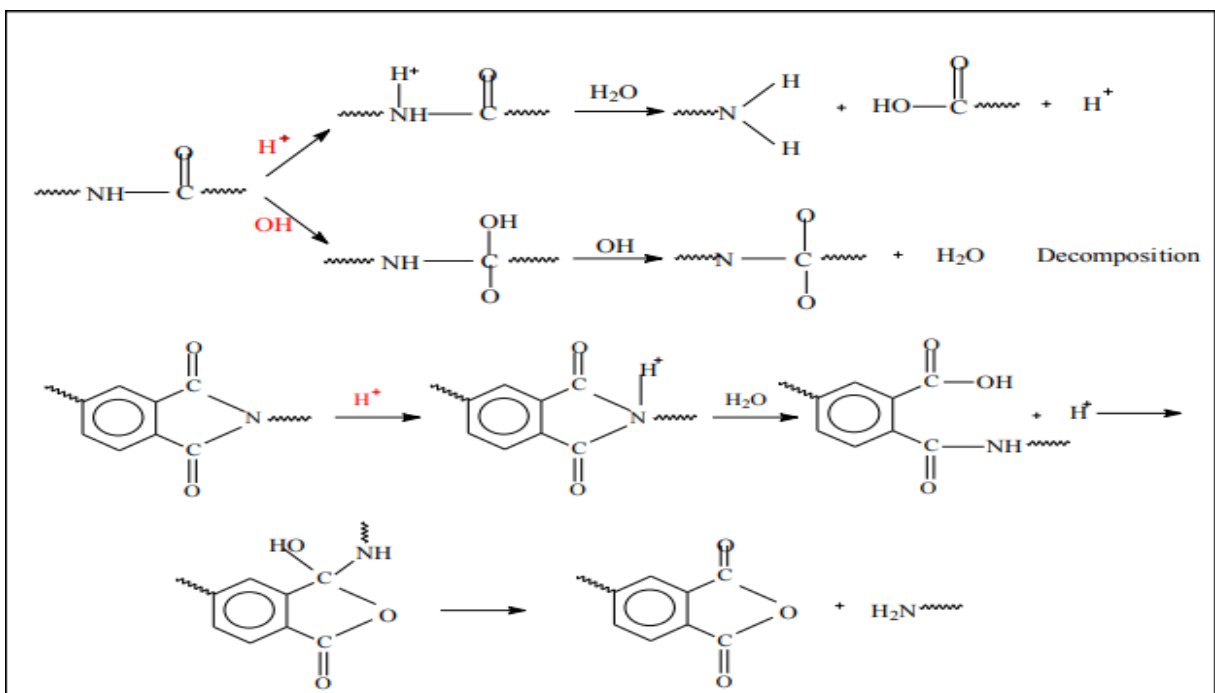


Figure II.1: Mécanismes d'hydrolyse des aramides catalysée par des bases ou par des acides

Les effets de l'hydrolyse se superposent aux effets physiques de l'absorption d'eau décrits précédemment. Dans le cas des effets physiques en l'absence d'endommagement, les propriétés se stabilisent après saturation du matériau) [19]. Cependant, les effets chimiques entraînent la disparition du palier de stabilisation dans les courbes d'évolution des propriétés physiques (figure II.2)

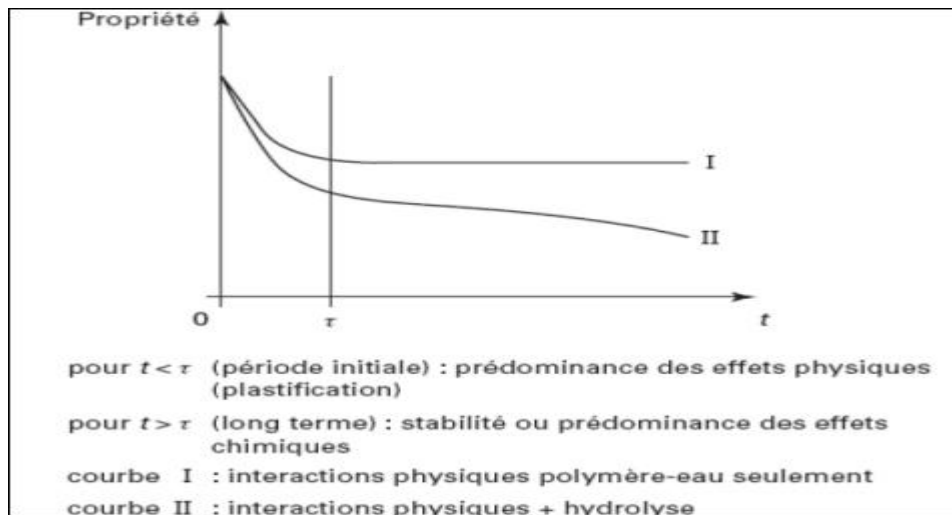


Figure II.2:Évolution d'une propriété (par exemple mécanique) d'un polymère Hydrophile en fonction du temps d'exposition en milieu humide

II.4.Méthodes de prédiction de la durée de vie

II.4.1.Méthode "Arrhenienne"

C'est une approche de prédiction de la durée de vie basée sur l'exploitation des essais de vieillissements thermiques accélérés et sur l'hypothèse que les durées de vie t obéissent à la loi d'Arrhenius:

$$t = t_0 e^{(-E/RT)}$$

Où :

t_0 : est un coefficient pré-exponentiel (même unité que t).

E : est l'énergie d'activation (en $J.mol^{-1}$).

R : est la constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1} .K^{-1}$).

T : est la température absolue (en K).

Les essais de vieillissement accéléré visent alors à déterminer les paramètres t_0 et E .

Le principe est illustré par la figure II.3. Le critère de fin de vie est choisi arbitrairement. Il s'agit généralement d'une propriété mécanique PM , par exemple 50% de perte de la valeur initiale de la propriété mesurée PMF .

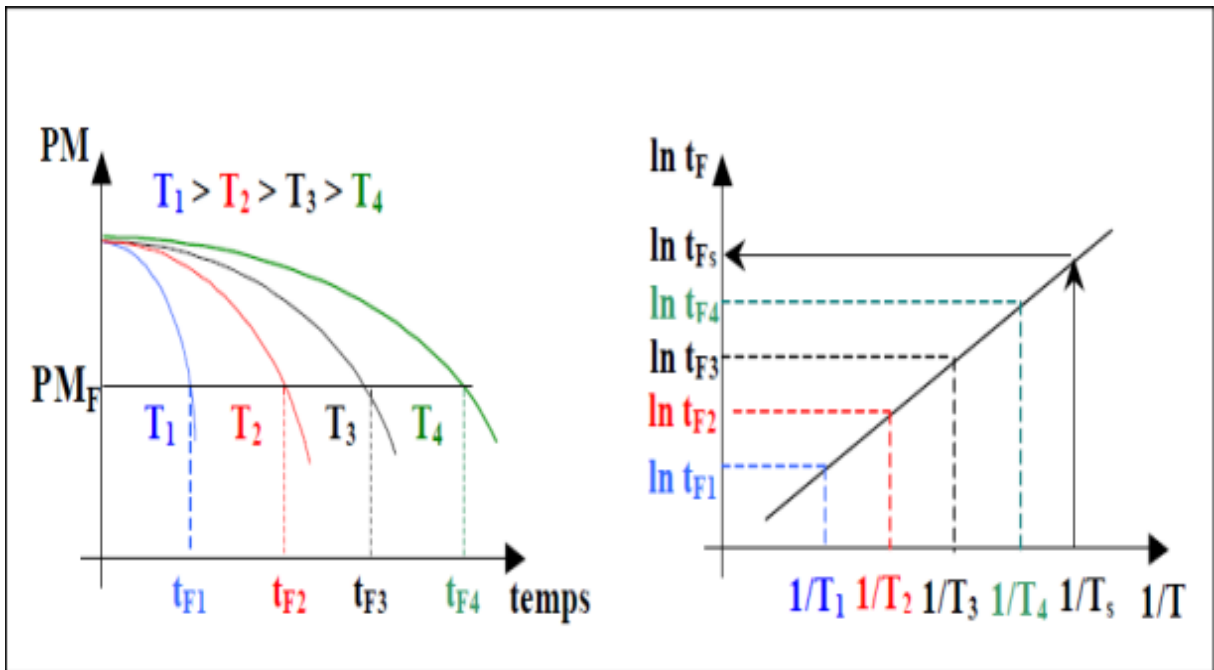


Figure II 3:Principe de l'extrapolation arrhenienne [20]

Pour les deux autres cas de vieillissement (photochimique et hydrolytique), les expressions les plus fréquemment utilisées pour la prédiction des temps de vie sont:[17] vieillissement photochimique :

$$t = t_0(I)^a e^{(-E/RT)}$$

vieillissement par humidité :

$$t = t_0(I)^b e^{(-E/RT)}$$

Dans les équations précédentes t_0 , a et b sont des constants propres du matériau, HR est l'humidité relative, et I est l'intensité lumineuse mesurée en W/m^2 .

II.4.2.Superposition temps-température

Pour mettre en évidence le caractère arrhenien ou non du comportement d'un matériau au vieillissement, l'approche de superposition temps-température (TTS) est utilisée par plusieurs auteurs. Cette approche ne permet pas seulement de calculer la durée de vie du matériau mais aussi de réaliser une simulation de son vieillissement dans les conditions d'utilisation.

Le principe de superposition temps-température consiste à décaler horizontalement les courbes dans le diagramme de façon à construire une courbe unique dite courbe maîtresse, correspondant à une température de référence (T_0). On désigne par a_T le facteur de glissement (figure II.3) [20].

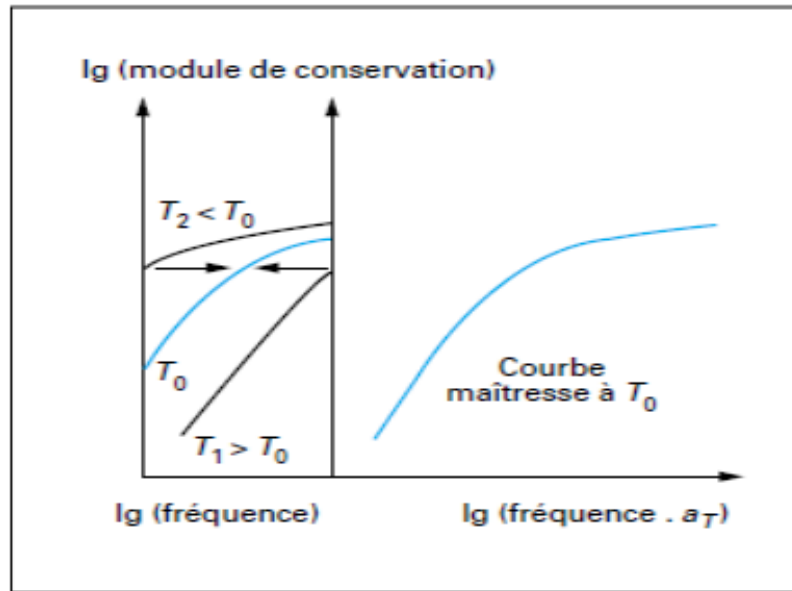


Figure II 4:Schématisation du principe de superposition temps-température (STT)

II.4.3.Méthode à facteur d'accélération

Cette approche est résumée par la figure 1.10 : à x heures de vieillissement accéléré correspondent FA.x heures de vieillissement naturel, FA étant le facteur d'accélération [21]

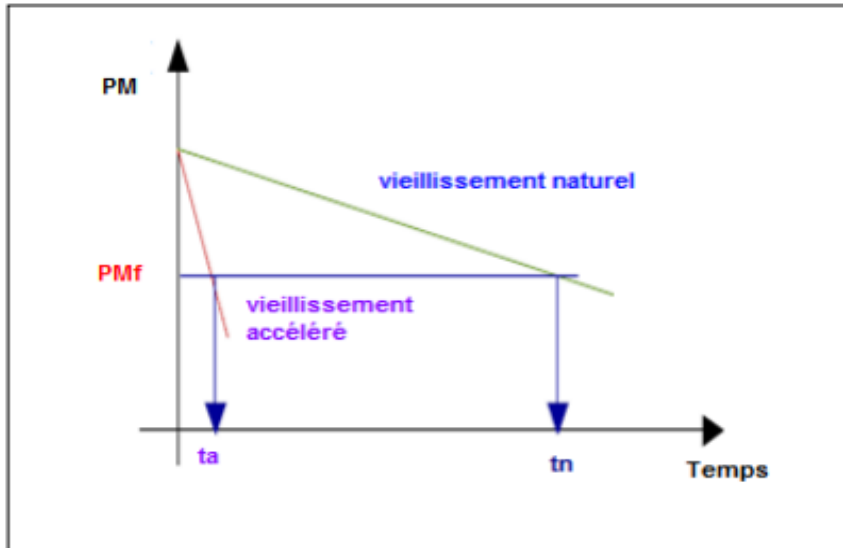


Figure II.5:Principe de la prédiction de la durée de vie par une méthode à facteur d'accélération

L'hypothèse principale de cette approche est la suivante : si les conditions de vieillissement accéléré sont convenablement choisies, alors les courbes cinétiques de vieillissement accéléré et naturel sont homothétiques, et l'on peut définir un facteur d'accélération FA caractéristique des

conditions de vieillissement accéléré choisies, telles que les durées de vie en vieillissement naturel (t_n) et accéléré (t_a), liées par une relation de proportionnalité :

$$t_n = F_A \cdot t_a$$

II.5.Conclusion

Nous avons fait une synthèse bibliographique des différents types de vieillissement des matériaux polymères, à savoir le vieillissement thermique, photochimique et hydrolytique. Nous avons donné quelques méthodes de prédiction de la durée de vie des polymères.

III.1.Introduction :

Tout matériau électrique est susceptible de subir plusieurs contraintes, il en résulte la dégradation et par fois la détérioration des propriétés de ce matériau (électrique, thermique, chimique....), pour ces raisons, dans chaque étude d'une installation électrique le choix et la détermination des paramètres des dispositifs (appareillages, matériaux,.....) et leurs propriétés électriques est indispensable. Dans ce chapitre nous allons présenter le matériau étudié : la silicone, et les dispositifs expérimentaux ainsi que les appareils utilisés pour réaliser les différents essais électriques.

III.2.Les silicones

Les silicones, polymères structurés autour de la liaison siloxane Si-O, sont très utilisés dans les biens de consommation domestique, mais aussi à l'échelle industrielle. En fonction de leurs degrés de polymérisation et des groupements chimiques greffés au squelette siloxane, on les trouve sous forme de fluides (dans les cosmétiques, les détergents par exemple), sous forme d'élastomères (comme joints dans de nombreux domaines d'application), mais également sous forme de résines. Environ 4 millions de tonnes de silicones sont produites chaque année dans le monde. Pour notre travail on s'intéresse aux élastomères silicones.

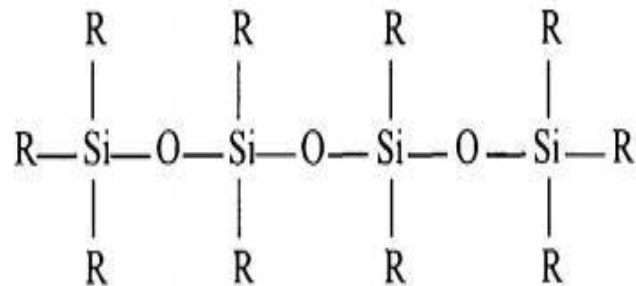


Figure III.1:La formule chimique de silicone

III.2.1.Les élastomères silicones

Les élastomères se distinguent des matériaux métalliques et plastiques par leur élasticité, c'est-à-dire la possibilité de subir de grandes déformations, puis de revenir à des dimensions proches de celles d'origine.

Les élastomères silicone forment le plus grand groupe de production de silicone.

III.2.1.1. Propriétés des silicones

➤ Hydrophobicité

Les silicones se distinguent par un très haut pouvoir imperméabilisant à long terme, appelé hydrophobicité : l'eau ne pénètre pas dans les pièces d'isolation en élastomères silicones, mais perle à la surface, même au bout de nombreuses années. Ils minimisent les courants de cheminement et évitent les décharges dues au contournement électrique, même si la surface est fortement polluée. L'application d'un revêtement silicone a posteriori sur les isolateurs en verre ou en porcelaine permet d'obtenir le même effet et supprime les opérations de nettoyage difficile, jusqu'à présent nécessaires.



Figure III.2: L'hydrophobicité de silicone

➤ Élasticité

La très haute élasticité des isolants silicones facilite le montage et permet l'utilisation de nouvelles techniques de montage, comme par exemple la rétraction à froid pour les accessoires de câble - par ailleurs, les silicones conservent leurs élasticité jusqu'à -45°C [22], et conviennent de ce fait aux applications en haut altitude ou dans les régions polaires.

➤ Tenue aux UV et aux intempéries

La stabilité de la chaîne Si-O confère aux silicones une haute résistance au spectre ultraviolet de la lumière solaire. Par comparaison aux autres matériaux, les élastomères silicones sont très résistants au rayonnement UV. Même les climats agressifs des régions côtières ou désertiques n'altèrent pratiquement pas leurs propriétés.

III.2.2. Caractéristiques principales de silicone

- ✓ Légèreté alliée à une résistance mécanique très élevée Poids réduit (jusqu'à 80% par rapport aux types traditionnels [22]).
- ✓ Non-fragilité et résistance aux chocs: sécurité contre les actes de vandalisme.
- ✓ Gaine en silicone monolithique: protection impénétrable de l'axe Stabilité à la pollution ambiante, chimique ou naturelle.
- ✓ Résistance au vieillissement et donc bonne durée de vie éprouvée par 30 ans d'expérience (La gaine en silicone est la responsable de toutes les caractéristiques électriques, d'isolation et de résistance au cheminement et à l'érosion qui assurent à l'isolateur une longue durée vie.
- ✓ Propriété clé: hydrophobicité de la silicone.
- ✓ Émission et toxicité des fumées extrêmement basse.
- ✓ Faible coût d'emballage, de transport et d'installation.
- ✓ La combinaison optimale entre : Qualité, prix et délai de livraison.
- ✓ Ils peuvent opérer à plus hautes températures que d'autres matières isolantes, permettre mieux utilisation de capacité du transformateur.

III.2.3. Utilisation de silicone

- ✓ Utiliser la silicone pour assurer que pendant un feu, les systèmes électriques continuent à fonctionner.
- ✓ Utilisation de la silicone dans les chaînes d'isolation (figure III.3).

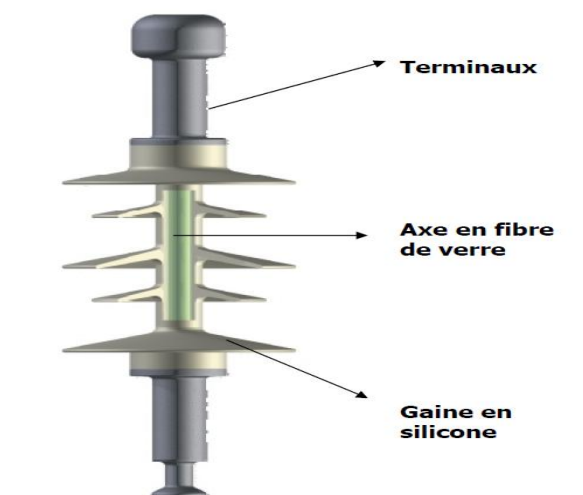


Figure III.3: Une chaîne d'isolation avec la gaine en silicone

- ✓ Utilisés dans les revêtements : Constitué d'un caoutchouc élastomère silicone de haute qualité, il offre à l'isolateur une remarquable résistance aux différentes sollicitations atmosphériques aux intempéries climatiques. Une gaine intermédiaire réalisée par une matière isolante assurant la liaison entre le revêtement et le noyau.

- ✓ Utilisés dans des disjoncteurs et des transformateurs de mesure.
- ✓ pour l'isolation électrique haute tension.
- ✓ pour fabriquer une gamme complète d'accessoires de chaînes pour lignes moyenne et haute tension.

III.3. Dispositifs expérimentaux

III.3.1. Etude de vieillissement thermique

Cette partie expérimentale a été réalisée à l'université de Tizi-Ouzou. Nous avons utilisé des échantillons de la silicone en forme carrée de 3.0 cm et 2 mm d'épaisseur, fabriqués spécialement pour la recherche.

Nous avons soumis ces échantillons au vieillissement thermique dans une étuve (figure III.4) à une température de 180°C pendant des périodes différentes.

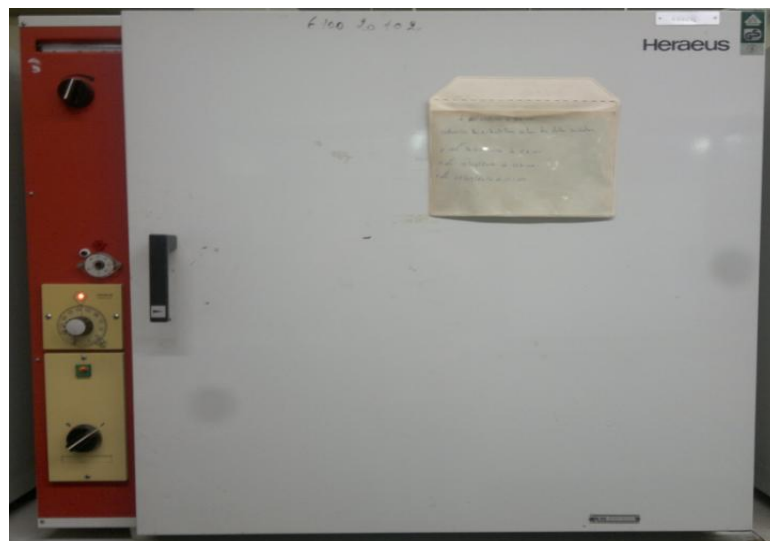


Figure III.4: Etuve universelle et stérilisateur série 5000

III.4. Mesure des paramètres diélectriques

Après les essais thermiques nous avons mesuré les propriétés diélectriques des échantillons de la silicone à savoir : la capacité, la résistance, et le facteur de pertes diélectriques. À partir des équations III.1 et III.2, nous avons calculé la permittivité relative et la résistivité. Avec l'appareil LCR mètre (figure III.5).

- Résistivité

$$\rho = \frac{R.S}{e} [\text{k}\Omega \cdot \text{cm}] \quad (\text{III.1})$$

R : la résistance du solide kΩ

S : la surface de l'électrode en cm²

e : l'épaisseur de l'isolant en cm.

- **Permittivité relative**

$$\epsilon_r = \frac{C.e}{\epsilon_0 S} \quad (\text{III.2})$$

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



Figure III.5:LCR metre

III.5.Mesure de perte de masse

Nous avons utilisé une balance électronique de marque KERN ABT 100-5M d'une précision de 10^{-5} g, pour peser les échantillons avant et après vieillissement.



Figure III.6:Balance électronique

La perte de masse d'un échantillon soumis aux différentes contraintes est donnée par la relation suivante :

III.6.Caractérisation physico-chimique

Après avoir fait tous les essais sur les différents échantillons, nous avons remis ces derniers au laboratoire de physique et chimie de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour les analyses MEB et FTIR.

III.6.1.Microscope électronique à balayage (MEB)

III.6.1.1. Constitution d'un microscope électronique à balayage (MEB)

La figure.III.7 montre les différentes parties constitutives du MEB et qui sont :

- Une colonne maintenue sous vide.
- Une source d'électrons.
- Un dispositif haute tension pour l'accélération des électrons.
- Un ensemble de lentilles électroniques pour former le pinceau fin et intense.
- Un condenseur final (objectif) et un diaphragme de petit diamètre qui permet de focaliser le pinceau fin sur la surface à examiner.
- Un dispositif de réflexion piloté par un générateur de balayage.
- Un platine porte objet mobile.
- Un détecteur d'électrons et un dispositif d'amplification du signal rapide et à faible bruit.
- Un système de visualisation d'image.
- Un détecteur d'électrons rétro diffusés et d'un détecteur de rayons X.

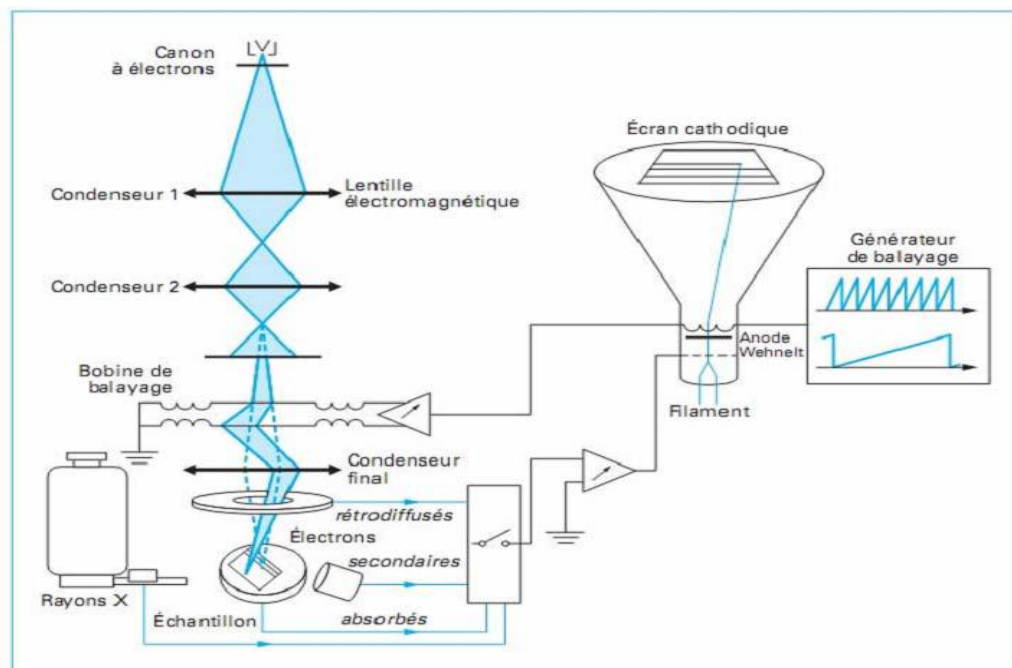


Figure III.7:Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB)

III.6.1.2. Principe de fonctionnement du MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique pour l'observation de la surface. Elle est basée sur le principe des interactions électrons-matière (Figure.III.8). Un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau incident d'électrons primaires et l'échantillon génère principalement trois types d'émissions qui apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon :

➤ **Les électrons secondaires**

Ce sont des électrons peu liés de la bande de conduction de l'atome, éjectés lors de leur choc avec les électrons primaires du faisceau. Ce sont des particules de basse énergie. Ils sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Ainsi, en balayant le faisceau sur l'échantillon, on obtient une cartographie de la zone balayée.

➤ **Les électrons rétrodiffusés**

Ce sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ils permettent de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et son analyse qualitative.

➤ **Les rayons**

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome à une couche interne. La désexcitation, le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique, se produit avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.

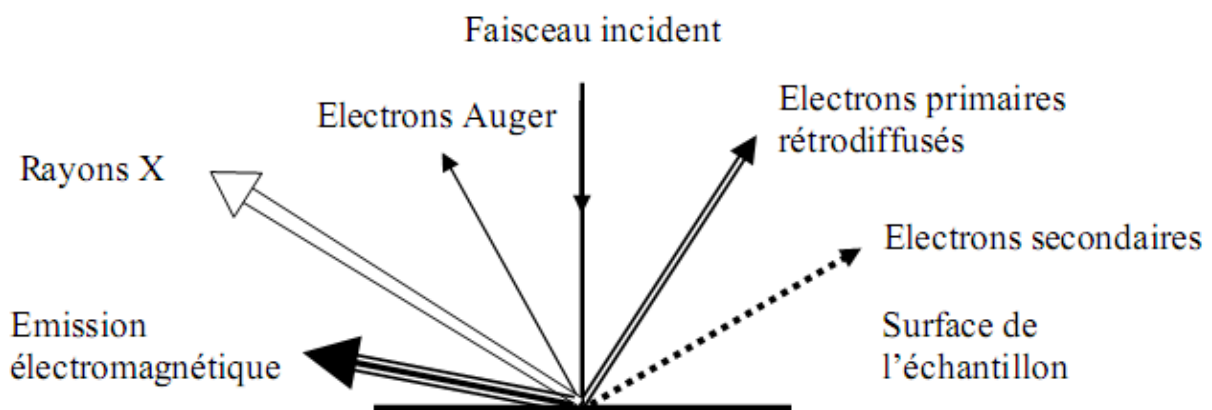


Figure III.8: Signaux produits par l'interaction d'un électron primaire avec l'échantillon

Le MEB que nous avons utilisé est un appareil dit environnemental dans lequel l'échantillon reste à la pression atmosphérique. L'avantage que présente le microscope environnemental par rapport au microscope électronique ordinaire est de permettre l'analyse des surfaces isolantes sans qu'elles soient métallisées.

III.6.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

III.6.2.1. Domaines Infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT) est une technique d'analyse utilisant un rayonnement de longueur d'onde variant entre $0.7 \mu\text{m}$ et $50 \mu\text{m}$ (ou 14000 cm^{-1} et 200 cm^{-1} en nombre d'onde) (voir figure III.9). Le domaine IR est divisé en trois sous-domaines [23] :

- IR proche (nIR) ; $0.7 - 2.5 \mu\text{m}$ ($14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).
- IR moyen (mIR) ; $2.5 - 25 \mu\text{m}$ ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$).
- IR lointain (fIR) ; $25 - 50 \mu\text{m}$ ($400 - 200 \text{ cm}^{-1}$).

Le sous domaine le plus utilisé est le mIR.

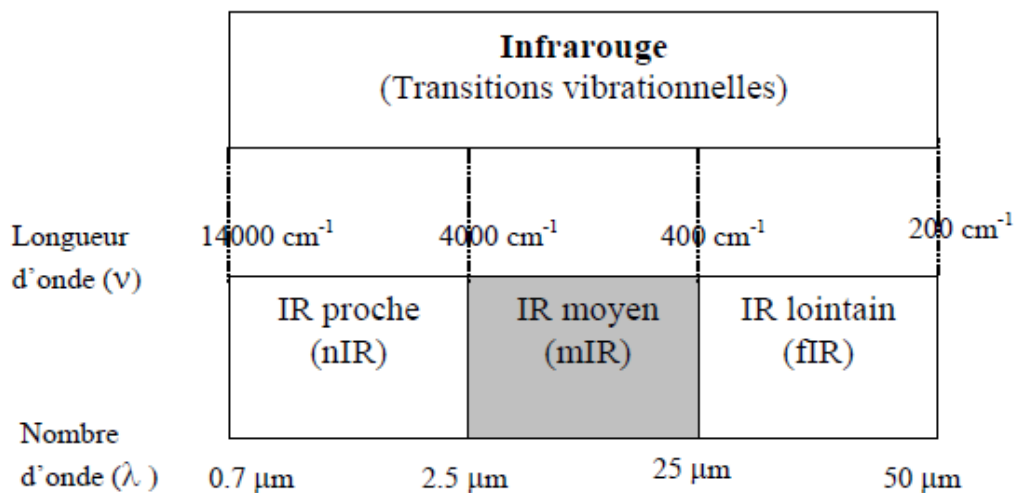


Figure III.9: Domaines de l'infrarouge

III.6.2.2. Principe de fonctionnement du spectromètre à transformée de Fourier

Le schéma de principe du spectromètre IR-FT est illustré par la figure III.10. Le rayonnement émis par la source (rayonnement IR) est focalisé sur l'interféromètre puis arrive à la séparatrice qui le divise en deux parties égales, l'une orientée sur le miroir fixe et l'autre sur le miroir mobile.

Les deux faisceaux se recombinent sur la séparatrice et passent par la suite vers l'échantillon, où les absorptions interviennent avant d'atteindre le détecteur. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. L'interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

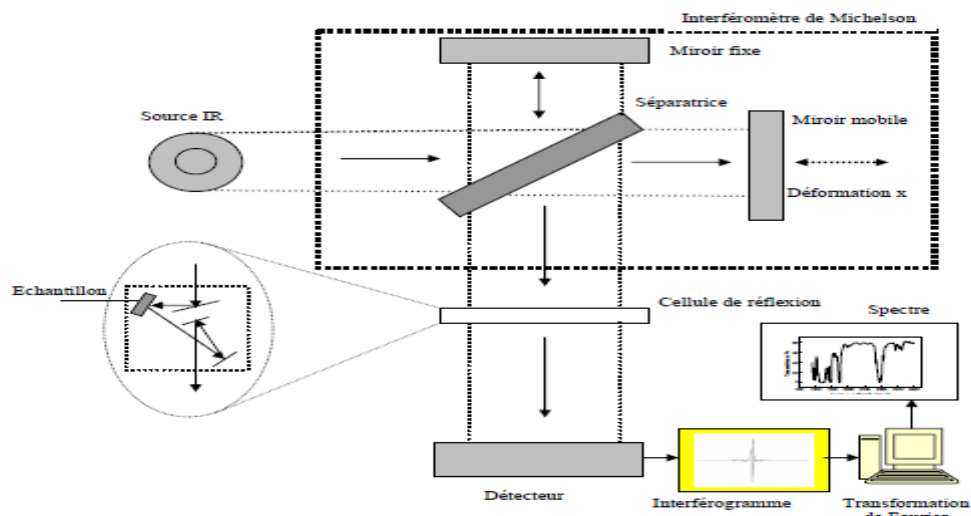


Figure III.10:Principe de base de la spectroscopie IR-FT.

III.7.Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné un aperçu sur les élastomères silicones, ensuite nous avons présenté le matériau étudié, et avons décrit les deux types de vieillissements réalisés : thermique et électrique.

Par la suite nous avons exposé les différentes méthodes de caractérisation pour les mesures diélectriques (permittivité, résistivité et perte diélectriques) et physico-chimiques (perte de masse, MEB et FTIR). Dans le chapitre suivant, nous allons donner et interpréter les différents résultats de notre étude.

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter et interpréter les différents résultats obtenus de notre étude expérimentale sur les effets des vieillissements électrique et thermique sur les propriétés diélectrique (permittivité relative, pertes diélectriques et résistivité) de la silicone.

Nous allons également évaluer l'état de la dégradation de ce matériau par des caractérisations physico-chimiques en faisant des observations par MEB et des analyses FTIR ainsi les résultats de pertes de masse.

IV.2. Mesures des propriétés diélectriques

A l'aide du LCR mètre, on a mesuré le facteur de pertes diélectriques, la capacité et la résistance transversale du diélectrique.

IV.2.1. Facteur de pertes

La figure (IV.1) illustre les variations du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement et en fonction de la variation de fréquence.

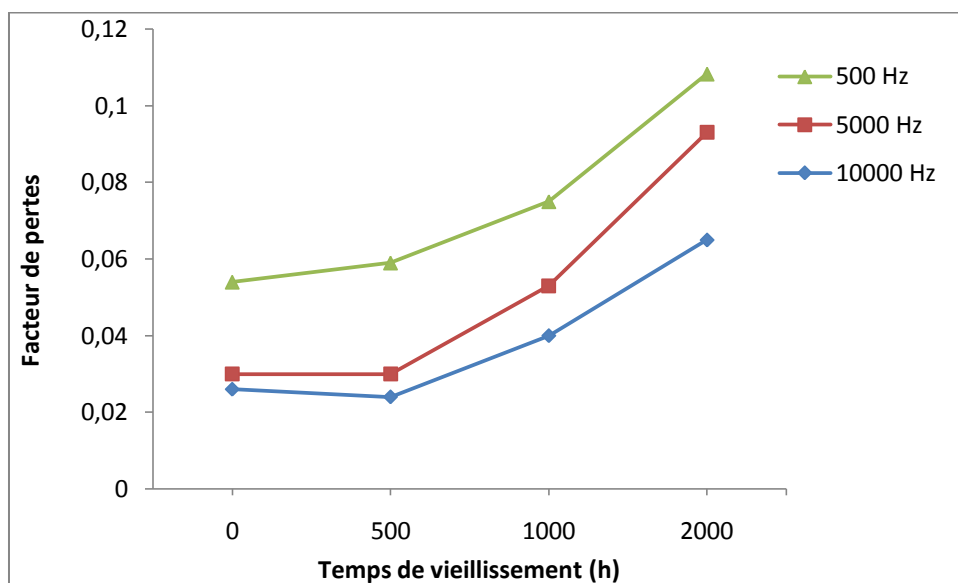


Figure IV.1 : Variations du facteur de pertes diélectriques en fonction de la variation du temps de vieillissement.

Le facteur de pertes présente des variations en fonction du temps de vieillissement sous une allure croissante pour les différents temps de vieillissement. On peut interpréter la croissance par l'effet de l'oxydation, cette dernière conduit à la formation des composés carbonylés électriquement dissymétriques qui souvent jouent un rôle très important dans la perturbation des propriétés diélectriques du matériau [24].

IV.2.2. Permittivité relative

La permittivité relative ϵ est calculée à l'aide de la relation (III.1) du troisième chapitre. La figure (IV.2) illustre les variations de la permittivité relative en fonction du temps de vieillissement et en fonction de la de fréquence.

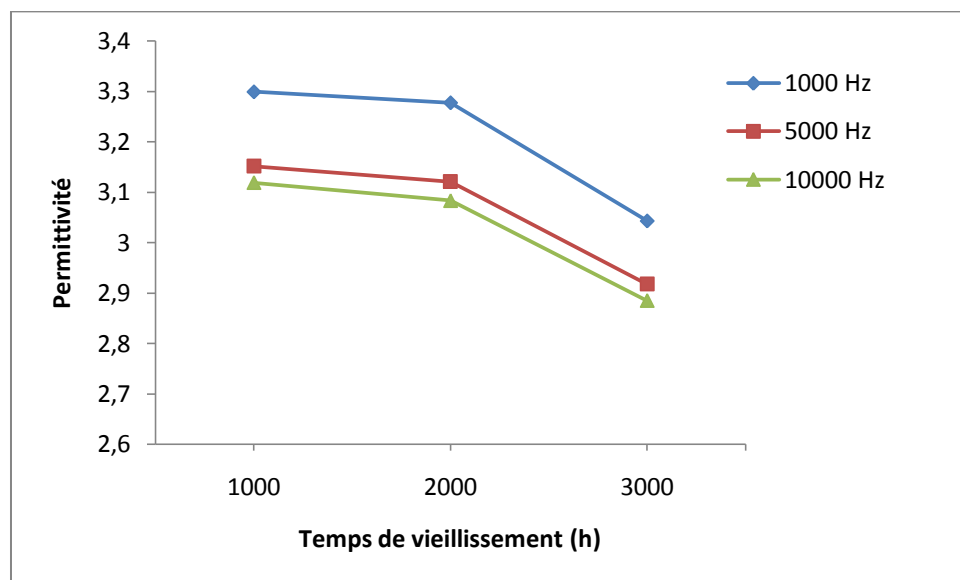


Figure IV.2 : Variations de la permittivité relative en fonction de la variation du temps de vieillissement.

Les variations de la permittivité relative en fonction de temps présente des décroissances en fonction du temps de vieillissement, elle diminue avec l'augmentation de la fréquence. On explique ça par le réarrangement de la structure moléculaire et le phénomène de réticulation, car il est connu que le vieillissement thermique entraîne l'augmentation ou la diminution du degré de réticulation et de la structure chimique dans les polymères [25].

IV.2.3. Résistivité Transversale

Nous présentons les résultats de la variation de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement et en fonction de la variation de fréquence sur la figure (IV.3).

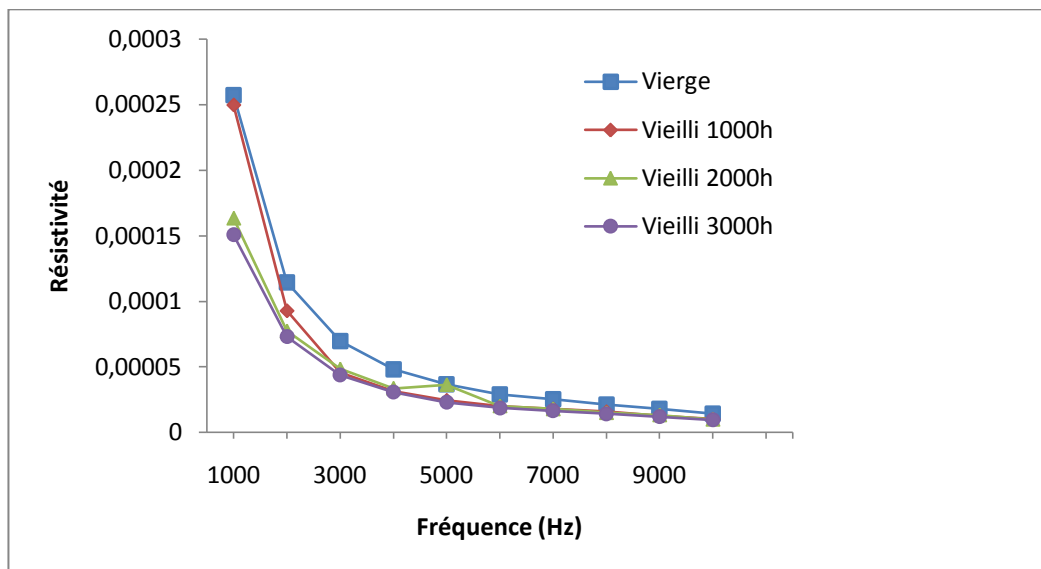


Figure IV.3 : Variation de la résistivité transversale en fonction de la variation de temps de vieillissement

Nous constatons que la résistivité transversale présente des diminutions sous une allure décroissante en fonction du temps de vieillissement. Ces diminutions sont d'autant plus importantes que la fréquence augmente.

Pour les variations en fonction de la fréquence on constate que la résistivité transversale diminue aussi avec l'augmentation de la fréquence,

La décroissance de la résistivité (augmentation de la conductivité) serait due à la génération des porteurs de charges causées par la réaction de dégradation, et à l'augmentation de la mobilité de ces porteurs au cours du temps [26].

IV.3. Essai de perte de masse

Les essais ont été effectués sur les échantillons vieillis à une température de 180° C. Nous avons pesé chaque échantillon avant et après vieillissement. Les essais ont été effectués dans les conditions atmosphériques.

Nous avons représenté à la figure (IV.4) la variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement. Nous constatons que la perte de masse augmente considérablement en fonction du temps de vieillissement.

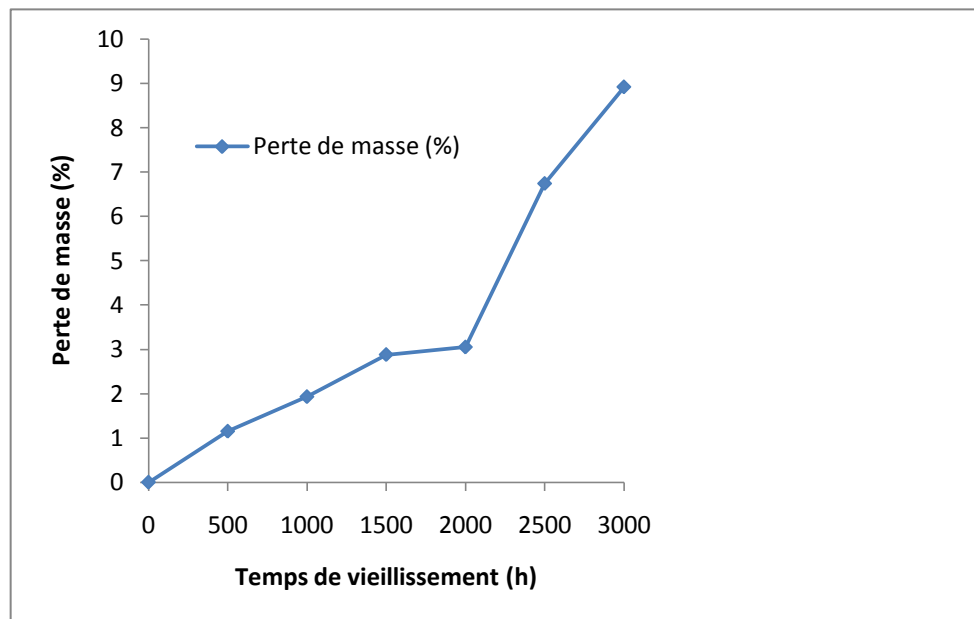


Figure IV.4 : Variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement

IV.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Pour l'analyse de la surface, et afin de comprendre et d'identifier l'origine et les changements des propriétés électriques et physico-chimiques du matériau soumis à la contrainte thermique, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage qui est un dispositif de microscopie électronique pour l'observation des surfaces. Les micrographies des échantillons avant et après vieillissement sont représentées sur la figure (IV.5).

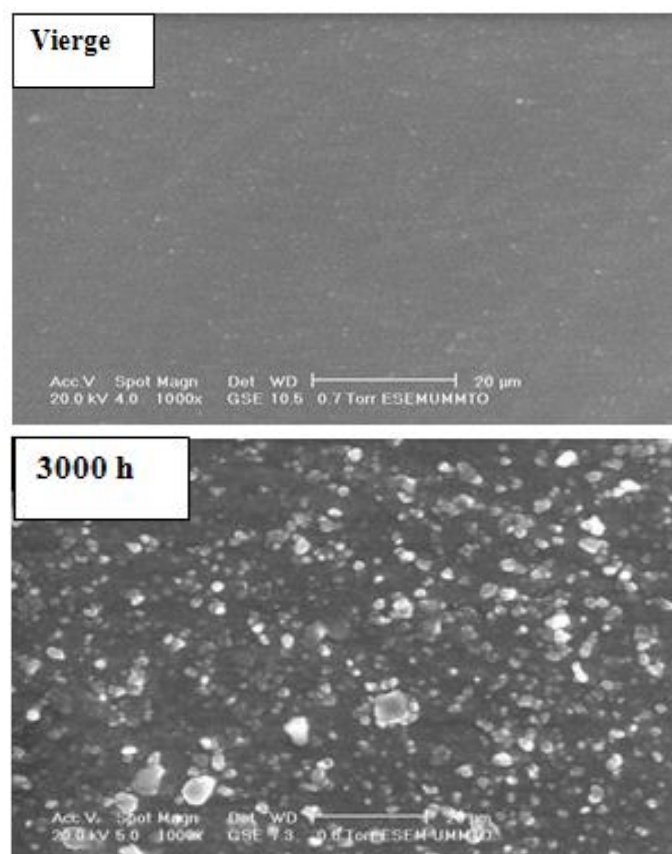


Figure IV.5 : Micrographies MEB des échantillons

La figure (IV.5) montre les micrographies d'échantillons de la silicone. L'échantillon vierge présente une surface lisse, homogène exonéré de toute dégradation, tandis que les échantillons soumis au vieillissement montrent des zones ayant subi des dégradations qui sont affecté plus grièvement, des fissures prennent naissance et se développent à la surface de l'échantillon. On remarque aussi la présence de points blancs qui dénonce la dégradation du matériau.

IV.5. La spectroscopie Infrarouge a transformée de Fourier

IV.5. 1. Mécanisme de changement chimique de la silicone

Le vieillissement thermique de la silicone a 180°C conduit à la modification dans le temps de composition et de morphologie de la surface de ce polymère.

Il s'agit essentiellement de trois processus physico-chimique à savoir l'oxydation thermique, la polycondensation, la dégradation thermique et le craquage. Dans l'air, les groupes latéraux de la silicone rubber sont oxydées avec de l'oxygène, puisque la liaison Si O à caractéristique à la fois covalentes et ionique.

La structure Si O a entraîné une dégradation du silicone sous haute condition de température, la réaction de la fissure thermique conduit à la rupture de la molécule chaîne en petites molécules cycliques.

La réaction de craquage thermique s'est produite à des températures plus élevées et des temps de vieillissement plus long que l'oxydation thermique.

IV.5.2. Analyse de la spectroscopie infrarouge

La figure (IV.6) montre la spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR) de la silicone .cette figure montre les spectres de transmittance du silicone vierge, et vieilli sous contrainte thermique pendant 1500h et 3000h enregistré dans la gamme de nombre d'onde de 4000-500 cm^{-1} .

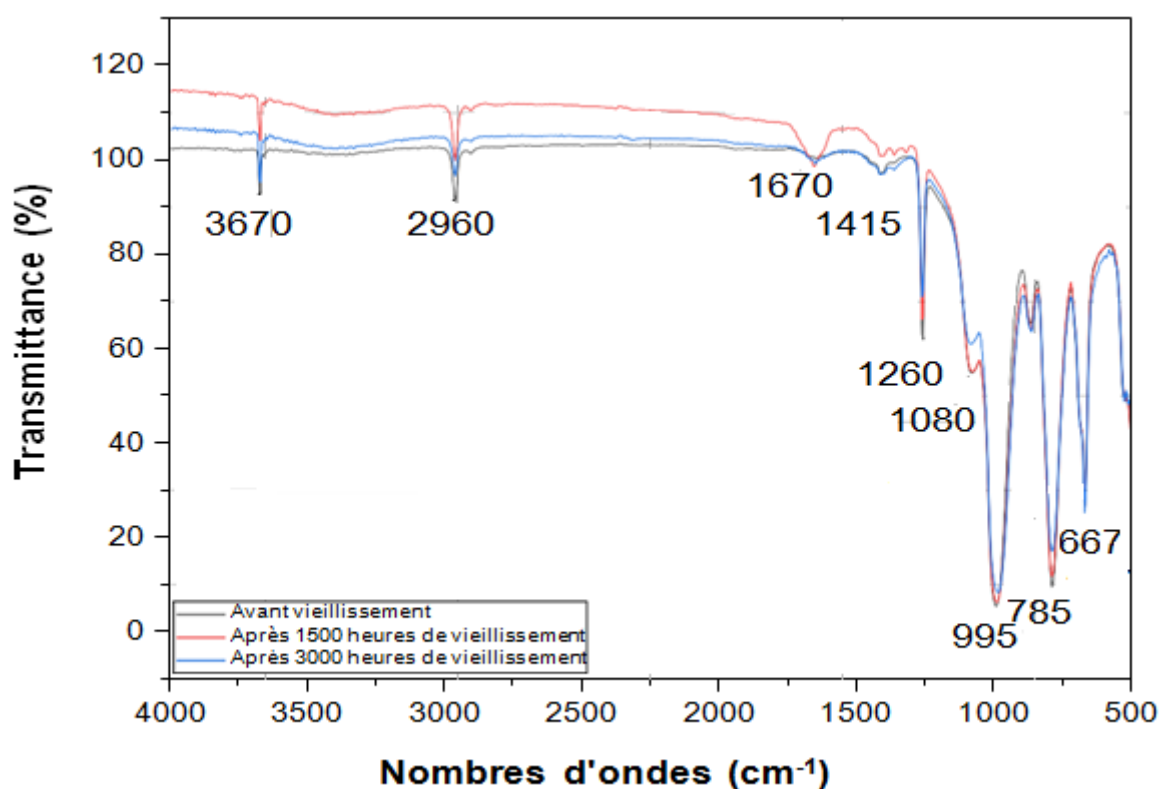


Figure IV.6 : Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (ATR-FTIR).

La technique FTIR a été utilisée pour identifier l'évolution des principales liaisons chimiques au cours de vieillissement du silicone comme illustré dans la figure .comme les spectres correspondant aux deux types de vieillissement (thermique et électrique) sont identiques, nous n'ont présenté qu'un seul spectre (le vieillissement thermique) dans cette figure.

Pour l'identification FTIR, les numéros d'ondes et leur groupe fonctionnel correspondant lié aux matériaux étudiés est indiqué dans le tableau 1.

L'évolution des intensités normalisées des différents pics au cours de vieillissement thermique s'explique par leur mécanisme d'action [27].

Le groupe 3670 cm^{-1} correspond aux groupes OH liés par une liaison hydrogène introduite dans le polymère comme charge (ignifuge) d'une part et l'eau absorbée par le polymère d'autre part. Cette bande comprend également le mode d'étirement de liaison Si OH dont l'intensité devrait augmenter en raison des groupes Si OH formés suite à l'oxydation. [27]

Le pic à 1670cm^{-1} correspond à la liaison OH de l'eau de cristallisation (d'hydratation) est caractéristique des vibrations d'élongations des liaisons C=O.

Le pic d'intensité 786cm^{-1} correspondant à la liaison Si-C attribué à la forte vibration d'étirement $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$.

Le pic 2960cm^{-1} est caractérisé par des vibrations d'élongation des groupements CH_3 .

| Nombre d'onde (cm^{-1}) | Groupes fonctionnels |
|------------------------------------|--------------------------------|
| 3670 | OH |
| 1260 | Si CH_3 |
| 785 | Si $(\text{CH}_3)_3$ |
| 1080 | Si O Si |
| 1670 | OH de l'eau de cristallisation |

Tableau IV.1 : Nombre d'ondes des pics et leurs groupes fonctionnels

IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les effets du vieillissement électrique et thermique sur un élastomère silicone, nous avons montré que la fréquence et la durée de vieillissement sont des paramètres influant sur les propriétés diélectriques de la Silicone.

Une dégradation significative des valeurs de la résistivité et la permittivité ainsi que le facteur de pertes en fonction de la fréquence pour les échantillons de la silicone utilisés.

Cependant, nous avons remarqué l'augmentation du facteur de pertes et la diminution de la résistivité et la permittivité en fonction de temps de vieillissement.

La dégradation du matériau à été analysé par le microscope optique, des fissures et cratères apparaissent à la surface des échantillons vieillis. Et la perte de masse augmente avec l'augmentation de la durée de vieillissement.

La détérioration de l'état de surface du polymère étudié a été mise en évidence par la technique d'analyse MEB et de FTIR. Les micrographies obtenues confirment bien que la surface de la silicone a subi des dégradations après vieillissement, car il y'a eu apparition de surfaces rugueuses et de fissures dont la présence n'a pas été marqué à l'état vierge.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au comportement électrique et physicochimique de la silicone rubber. On a effectué une évaluation de ce comportement après un vieillissement thermique sous une température de 180°C pendant 3000h avec un prélèvement de 500h. Dans une part, nous avons étudié les propriétés diélectriques, et dans une autre part analysé avec les différentes techniques physico-chimiques les dégradations subies par le polymère sous l'action de la contrainte thermique.

Dans la première partie (recherche bibliographique), nous avons donné quelques généralités sur les isolants solides, nous avons parlé du vieillissement des polymères.

Dans la deuxième partie (partie expérimentale), nous avons présenté le matériau étudié : la silicone rubber, ensuite nous avons décrit les différentes méthodes de caractérisation pour les mesures diélectriques et physico-chimiques (perte de masse, MEB et FTIR). Enfin nous avons présenté et discuter les résultats obtenus de ces mesures. Nous avons d'une part étudié les variations des paramètres diélectriques (permittivité relative, le facteur de perte, et la résistivité transversale) en fonction de la fréquence et la durée de l'application sous contrainte (température), d'autre part nous avons analysé les dégradations subies par le polymère avec les différentes techniques de caractérisation (visualisation avec microscope électronique à balayage, l'essai de pertes de masse et l'analyse par FTIR).

Les résultats obtenus par cette étude expérimentale ont permis de comprendre le comportement de ce matériau à l'échelle moléculaire et de corrélérer celui-ci à son comportement électrique, ce qui nous a permis de tirer des conclusions intéressantes sur le comportement physico-chimique de la silicone, que nous résumons comme suit :

- Le vieillissement de la silicone, sous l'effet de la contrainte thermique, affecte ces performances électriques.
- La dégradation de la silicone se manifeste par une diminution de sa capacité (permittivité électrique) et de la résistivité transversale et par une augmentation de son facteur de perte en fonction de temps.
- Cette dégradation est liée à la fragilisation de la silicone à l'échelle microscopique due au changement de phase d'un état cristallin à l'état amorphe de certaines zones du matériau.

- La détérioration de l'état de surface du polymère étudié a été mise en évidence par la technique d'analyse MEB et de FTIR. Les micrographies obtenues confirment bien que la surface de la silicone a subi des dégradations après vieillissement, car il y'a eu apparition de surfaces rugueuses et de fissures dont la présence n'a pas été marqué à l'état vierge.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au comportement électrique et physicochimique de la silicone rubber soumise à un vieillissement thermique accéléré. L'influence du vieillissement thermique sur les propriétés du SIR utilisé dans les chaînes d'isolateurs a été mise en évidence. Nous avons montré que la durée de l'application de la température a une influence directe sur les propriétés diélectriques du SIR. L'augmentation de la durée de vieillissement engendre l'augmentation du facteur de pertes diélectriques et la diminution de la permittivité relative et de la résistivité transversale. La contrainte thermique a engendré un changement de la surface des échantillons, ce qui dénote la dégradation du matériau. Cette dégradation a été confirmée par la mesure de perte de masse et par les analyses MEB et FTIR.

Mots clés : Dégradation, Propriétés diélectriques, FTIR , SIR, MEB, Vieillissement thermique

Abstract

In this work, we were interested in the electrical and physicochemical behavior of silicone rubber subjected to accelerated thermal aging. The influence of thermal aging on the properties of SIR used in insulator chains has been demonstrated. We have shown that the duration of the temperature application has a direct influence on the dielectric properties of the SIR. The increase in the aging time leads to an increase in the dielectric loss factor and a decrease in the relative permittivity and the transverse resistivity. The thermal stress caused a change in the surface of the samples, which indicates the degradation of the material. This degradation was confirmed by the mass loss measurement and by the SEM and FTIR analyses.

Keywords: Degradation, Dielectric properties, FTIR, SIR, SEM, Thermal aging

Références bibliographiques

- [1] Mme. AZZI Nadia, « Effet du vieillissement thermique sur la rigidité diélectrique du polyméthacrylate de méthyle », Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou, 2017
- [2] B.J.P. Adohi. Claquage électrique de films d'oxyde de polyphénylène réalisé par voie électrochimique. Thèse de Doctorat, Institut National de Grenoble, Juillet 1989.
- [3] B. Fallou, C. Stevens, A.G. Day, « Méthodes complémentaires aux essais d'endurance thermique des matériaux isolants », CIGRE, Groupe 15-05, Septembre 1982
- [4] M.A. HANDALA « Etude de la décharge de surface sous tension alternative 50 Hz – Effets sur une interface isolante air/solide » Thèse de Doctorat d'Etat, soutenue le 30 décembre 2007, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.
- [5] <https://www.choisir.com>
- [6] <https://www.effy.fr>
- [7] Combette. P, Ernoult. I ; "Physique des polymères, «Organisation des cellules du bois» provenant du livre «Des matériaux» Presses internationales polytechniques, Canada, Edition 2000".
- [8] A-f. Gourgues-Lorenzo et J-M. Haudin. Matériaux pour l'ingénieur, 2006
- [9] J.C.Chaumel, D.Brossard, A. Le Hir « pharmacie galénique bonne pratique de fabrication des médicaments » 9^{ème} édition.Elsevier Masson SAS, 2009.
- [10] D.Bouguedad, « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) », thèse de doctorat, UMMTO, 2010.
- [11] Jean Claud Martin, « Incendies et explosions d'atmosphère », traité de sécurité intérieure. Presses polytechniques et universitaires romandes ,2008.
- [12] LASSAS Boualem, influence du vieillissement thermique et chimique sur les propriétés du PVC utilisé dans un mélange de gainage pour câbles électriques, Thèse présentée pour l'obtention du grade de MAGISTER, Soutenue le 20 juin 2002, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene.
- [13] S. Luzuriaga, J. Kovarova, I. Fortelny, "Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability", Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, Issue 6, pp. 1226-1232 , June 2006.

- [14] A. Boubakeur, L. Boukezzi, M. Lallouani, D. Abdesselam, "Thermal aging influence on the electrical and mechanical behaviour of XLPE", 12th International Symposium on High Voltage Engineering, 12th ISH, pp. 959-962, Bangalore, India, 2001.
- [15] Verdu, J. (2000). "Action de l'eau sur les plastiques." techniques de l'ingénieur (AM3165).
- [16] L. BOUKEZZI « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du Polyéthylène Réticulé Chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension », thèse de doctorat, ENP 2007.
- [17] Rachid El Aidani « effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en e-ptfe/nomex® utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies » 'à l'obtention du doctorat en génie PHD., Montréal, Canada, le 5 mai 2012.
- [18] Verdu, J. (2002b). "Différents types de vieillissement chimique des plastiques." techniques de l'ingénieur (AM3152).
- [19] Verdu, J. (2002a). "Vieillissement chimique des plastiques." Techniques de l'ingénieur (AM 3152)
- [20] Richaud. E. (2006). Durabilité des géotextiles en polypropylène. Paris, École nationale supérieure d'arts et métiers - mécanique et matériaux 179.
- [21] Appert, D. (2007) <http://www.plasturgie-formation.com/jt/091007cr.pdf>
- [22] N Duc Hoang, " Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisé pour l'isolation électrique ", Université Joseph Fourier Grenoble 1, thèse 2005.
- [23] E. Belhiteche « Etude de la dégradation d'un isolant solide soumis à une décharge électrique de surface », mémoire de Magister, juin 2012, université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.
- [24] J. Verdu, " Effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques ", EDP Sciences, Echanges physique-Industrie, N°. 5, pp. 19-23, 2000.
- [25] M. Katz, R.J. Theis, "New high temperature polyimide insulation for partial discharge resistance in harsh environments", IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol.13, No. 4, pp. 24-30, 1997.
- [26] A.Motori, F. Sandrolini, G.C. Montanari, "Chemical, physical and microstructural properties of thermally aged XLPE cable models", IEEE, Conference Record of the International Symposium on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp. 764-768, Beijing, China, September 12-16 1988.
- [27] E. Belhiteche, S. Rondot, M. Moudoud, P. Dony, O. Jbara "Electrical insulation properties of silicone rubber under accelerated corona and thermal aging" Polymer Engineering & Science, Volume **61**, 5, pp 706-715, 2021.