

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Faculté de Génie électrique et Informatique

Département d'Electrotechnique



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du
Diplôme d'Ingénieur d'état en Electrotechnique
Option : Réseau électrique

Thème

*Analyses FTIR et observation au MEB du
PMMA soumis à une décharge couronne*

Présenté par :

M .TAHRAOUI MUSTAPHA

M .ZENIA KARIM

Dirigé par :

M .M.A. HANDALA

Promotion : 2010/2011

REMERCIEMENTS

Nous tenions à remercier au premier lieu le bon DIEU qui nous a accordé la force et le courage durant toutes nos années d'études, et en deuxième lieu notre promoteur M.M.A.HANDALA pour son encadrement, son orientation de notre travail, ainsi que pour sa gentillesse.

Nous voudrions exprimer aussi notre sincère gratitude aux membres du jury qui ont accepté de valoriser notre travail.

D'autre part, nous voudrions remercier tout les enseignants du département d'électrotechnique qui ont contribué à notre formation.

Nos remerciements vont également à toute personne, qui d'une manière ou d'une autre, nous a aidé et encouragé pour l'aboutissement de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à toutes les personnes qui me sont chères :

✚ *A ma très chère mère et mon défunt père.*

✚ *A mes frères et mes sœurs.*

✚ *A tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de ce travail.*

✚ *A toute ma famille*

✚ *Sans oublier toute la promotion 2011, département d'électrotechnique.*

Mustapha.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à toutes les personnes qui me sont chères :

✚ *A mes très chers parents.*

✚ *A mes frères et mes sœurs.*

✚ *A tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de ce travail.*

✚ *A toute ma famille*

✚ *Sans oublier toute la promotion 2011, département d'électrotechnique.*

Karim.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Présentation de Poly méthacrylate de méthyle	
I.1 Introduction.....	3
I.2. Définition d'un isolant.....	3
I.3. Type d'isolants.....	3
I.3.1. Les isolants organiques et les isolants inorganiques.....	3
I.3.2. Les isolants solides.....	4
I.4. Introduction aux polymères.....	4
I.5. Définition des polymères.....	5
I.6 Structure chimique d'un polymère.....	5
I.7 Structure physique d'un polymère.....	7
I.8. Classification des polymères.....	8
I.8.1. Les thermodurcissables.....	8
I.8.2. Les élastomères.....	8
I.8.3 Les thermoplastiques.....	9
I.9. Description générale de polyméthacrylate de méthyle.....	10
I.9.1. Monomères constitutifs.....	11
I.9.2 Différents PMMA.....	12
a) PMMA choc	12
b) PMMA chaleur.....	12
I.9.3. Production du polyméthacrylate de méthyle.....	12
I.9.4.Procédés de polymérisation.....	13
a) Polymérisation radicalaire en suspension.....	13

b) Polymérisation radicalaire en masse.....	14
I.10 Propriétés de polyméthacrylate de méthyle.....	15
I.10.1 Propriétés physiques	16
I.10.2 Propriétés mécaniques	16
I.10.3 Propriétés chimiques.....	17
I.10.4 Propriétés électriques	17
I.10.5 Propriétés thermiques	18
I.10.6 Autres propriétés.....	18
a) Propriétés dimensionnelles.....	18
b) Charges et renforts	18
c) Comportement au feu	18
I.11 Les avantages et les inconvénients.....	18
I.11.1. Avantages de PMMA	18
I.11.2. Inconvénients de PMMA.....	19
I.12 Recyclage.....	19
I.13 Applications	19
I.14 Conclusion.....	19

Chapitre II : Notion sur la dégradation des isolants solides

II.1 Introduction	20
II.2 Les différentes décharges électriques.....	20
II.2.1 Définition d'une décharge électrique.....	20
II.2.2 Les décharges partielles.....	20
II.2.2.1 Les décharges internes.....	21
II.2.2.2 La décharge couronne.....	22
II.3 Processus de décharge de surface dans l'isolant solide	23

II.4 Lois de Toepler.....	24
II.5. Figure de Lichtenberg.....	26
II.6 Tension d'apparition de décharges glissantes.....	27
II.7 Propagation des décharges glissantes.....	27
II.7.1 Décharges glissantes positives.....	28
II.7.2 Décharges glissantes négatives.....	29
II.8 Paramètres influent sur les décharges de surface.....	30
II.8.1 La résistivité superficielle.....	30
II.8.2 La permittivité relative.....	30
II.8.3 Paramètres géométriques.....	32
II.8.3.1 L'état de surface de l'isolant solide.....	32
II.8.3.2 Le diamètre de l'électrode haute tension	32
II.8.3.3 L'épaisseur de l'isolant	33
II.8.3.4 Rayon de courbure de la pointe	34
II.8.3.5 Influence de la forme de l'électrode	36
II.9 Le vieillissement.....	36
II.9.1 Le vieillissement chimique.....	36
a) Oxydation.....	37
b) Dépolymérisation.....	37
c) Réticulation.....	37
d) Vieillissement électrique.....	37
e) Vieillissement climatique.....	37
f) Vieillissement thermique.....	38
II.9.2 Le vieillissement physique.....	38

a) Vieillessement physique avec transfert de masse	38
b) Vieillessement physique sans transfert de masse	38
II.10 La rigidité diélectrique.....	39
II .10.1 Influence des divers paramètres sur la rigidité diélectrique.....	39
II. 11 Conclusion.....	39
 Chapitre III : Techniques d'études et d'analyse de la dégradation superficielle de solide isolant.	
III.1 Introduction.....	40
III.2 Les objectifs assignés à l'analyse pour résoudre les problèmes de surface.....	40
III.3 Microscopie électronique à balayage.....	40
III.3.1 Histoire.....	41
III.3.2 Principe	43
III .3.3 Le balayage.....	44
III 3.4 La mise au point.....	44
III.3.5 Préparation de l'échantillon.....	45
III.4 Différents types d'imageries.....	45
III.5 Spécificités du MEB.....	47
III.6 La spectroscopie infrarouge à transformée de fourier «FTIR».....	47
III.6.1 Généralités sur la spectroscopie FTIR.....	47
III.6.2 Rayonnement infrarouge.....	48
III .6. 3 Source de rayonnement infrarouge.....	48
III.6.4 Principe.....	48
III.6.5 Détecteur d'infrarouge.....	49
III.6.6 Applications.....	49
III.7 La spectroscopie infrarouge de réflexion à absorption par modulation de polarisation PM-IRRAS.....	49

III.8 Angle de contact.....	51
III.8.1 Introduction.....	51
III.8.2 Principe.....	51
III.8.3 Calcul de l'énergie de surface.....	51
III.9 Conclusion.....	53
Chapitre IV : Etude expérimentale	
IV.1 Introduction.....	54
IV.2 Préparation des échantillons	54
IV.3 Conditions d'essais.....	54
a) Essai à l'état humide	54
b) Essai à l'état sec.....	55
IV.4 Description du dispositif expérimental.....	55
IV.5 Appareils d'analyse.....	57
IV.6 Résultats expérimentaux et discussion.....	59
IV.6.1 Observation visuelle.....	59
IV.6.2 Topographie de la surface de l'échantillon Topographie de la surface de l'échantillon vieillis sous décharges couronne ($V=12\text{kV}$) d'intervalle d'air ($e=5\text{mm}$).....	60
a) A l'état humide.....	60
b) A l'état sec.....	61
IV.6.3 Spectres FTIR.....	63
IV.7 Discussion des résultats	67
IV.7.1 A l'état humide	67
IV.7.2 A l'état sec.....	68
Conclusion générale.....	69

Introduction Générale

Dans les systèmes haute tension les matériaux isolants solides sont les plus employés à cause de leurs propriétés diélectriques, thermiques et mécaniques.

Avec l'avancement et le développement de nouvelles techniques de production d'isolant, les chimistes ont créé une large palette d'isolants (polymères, verre, céramique, bois, papier, carton, huile, vide, gaz...). La fonction d'isolation électrique est primordiale en ce sens qu'elle est l'une des conditions fondamentales du fonctionnement des matériels de production, de transport et de distribution d'énergie électrique.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des polymères isolants qui sont largement utilisés dans les équipements électriques en particulier le PMMA.

Les essais de vieillissements accélérés, qui ont été réalisés en laboratoire, fournissent des indications sur la tenue des isolants et permettent d'effectuer une sélection efficace qui répond à la conjoncture actuelle :

- Baisses des courants ;
- Faibles pertes diélectriques ;
- Faible poids ;
- Esthétique.

Certaines contraintes telles que la température, l'humidité, la pression, le champ électrique appliqué et les impuretés peuvent affecter les propriétés et faire perdre ses qualités au polymère, ce qui cause sa dégradation.

Le phénomène de la décharge superficielle a un grand intérêt du point de vue scientifique, car les décharges superficielles sont très nuisibles aux systèmes d'isolation haute tension. Pour y remédier, plusieurs recherches ont été menées en utilisant la méthode optique de LICHTENBERG.

Le présent travail porte sur le vieillissement du PMMA soumis à des décharges couronnes.

Ce mémoire comporte deux parties :

La première partie sera consacrée à l'étude théorique qui comporte trois chapitres

- Ø Rappel sur les propriétés des isolants solides (différentes caractéristiques) plus particulièrement le PMMA.
- Ø Les décharges électriques et leurs développements à la surface d'un isolant solide et du vieillissement de l'isolant, dont on a présenté les notions de dégradation.
- Ø Le troisième chapitre décrit quelques techniques d'analyses de surface.

La deuxième partie est réservée à l'observation expérimentale de l'effet de la décharge sur la surface d'un isolant solide le PMMA.

Dans cette partie nous présentons les matériaux utilisés, le schéma de montage ainsi que les résultats suivis d'une discussion.

Nous terminons notre étude par une conclusion générale.

Chapitre I

Présentation du Poly méthacrylate de méthyle

I.1 Introduction

Ce chapitre sera consacré a quelques rappels sur les notions fondamentales, et nous étudierons les isolants solides en particulier le PMMA.

I.2 Définition d'un isolant

Un isolant, appelé aussi *matériau diélectrique*, est une partie d'un composant ou un organe ayant pour fonction d'interdire le passage de tout courant électrique entre deux parties conductrices portées à des potentiels différents.

I.3 Types d'isolants

Les isolants sont groupés dans deux grandes classes :

I.3.1 Les isolants organiques et les isolants inorganiques

En général, les isolants organiques tels que le caoutchouc, le papier l'huile, le coton, les matériaux thermoplastiques, etc.....sont composés de longues chaines moléculaires de carbone et d'hydrogène. Ils ne peuvent pas supporter des températures élevées sans se décomposer.

Par ailleurs, les isolants inorganiques tels que le mica, la porcelaine, l'air, peuvent tolérer des températures dépassant parfois 1000°C.

Le nombre d'isolants disponibles est impressionnant, de sorte qu'il est difficile aujourd'hui d'en dresser une liste complète.

Cette diversité est due à l'arrivée sur le marché des isolants synthétique (parfois appelés plastiques) inventés et développées par les chimistes. Possédant des propriétés thermiques, électriques et mécaniques bien supérieures à celles des isolants naturels, ces isolants synthétiques ont grandement modifié la fabrication des fils, des câbles et des appareils électriques de toutes sortes.

D'après leurs états, on trouve les isolants liquides, solides et gazeux.

I.3.2 Les isolants solides

Tout matériel électrique ou électronique est constitué d'un agencement judicieux de matériaux conducteurs qui servent à transporter l'énergie électrique (ou l'information) là où elle doit être utilisée, et de matériaux isolants qui permettent d'empêcher celle-ci de se perdre en empruntant le plus « court » chemin d'un potentiel à un autre. Outre leur fonction première qui est de s'opposer au passage du courant entre conducteurs, les isolants solides ont également le rôle de maintenir mécaniquement les conducteurs dans des conditions prédéterminées.

Dans certains cas, la quantité de matériaux isolants solides utilisée est réduite à l'extrême : par exemple pour les lignes électriques aériennes en conducteurs nus.

Mais dès que l'on cherche à réduire l'encombrement d'un matériel (préoccupation permanente aujourd'hui), on est amené à rapprocher les conducteurs, et par conséquent à les maintenir rigidement en place pour éviter qu'ils ne viennent en contact sous l'effet de leur propre poids, de déformations, de forces extérieures au matériel ou des efforts électrodynamiques internes. Les matériaux isolants solides peuvent être employés seuls (comme, par exemple, dans le cas d'un 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 transformateurs à haute tension). Dans ces deux derniers cas, on parle de système d'isolation.

Le rôle essentiel des isolants étant de servir de barrière. Parmi les isolants solides on trouve les polymères.

I.4 Introduction aux polymères

Les polymères appelés communément "les plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités, des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires. Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, Ils doivent cet essor à leur large gamme de caractéristiques, durs, mous ou élastomères, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers.

C'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaînes, ainsi que la variété des modes d'assemblages qu'elles adoptent, qui est à l'origine de cette diversité.

I.5. Définition des polymères

La famille des polymères regroupe un ensemble de matériaux caractérisé par une structure chimique similaire. Ils sont composés d'une molécule élémentaire, appelée monomère, qui se répète n fois pour former une macromolécule. Ils ont des matériaux synthétiques de commodité utilisée dans les applications les plus diverses de la vie quotidienne : transport d'énergie électrique, isolation d'appareils électriques, fabrication de condensateur, etc.

I.6 Structure chimique d'un polymère

L'élaboration d'un polymère se fait en reliant entre elles les unités de répétition appelées monomères $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ (provenant elles mêmes de l'ouverture d'une liaison dans le monomère) par des liaisons covalentes. La chaîne carbonée est appelée squelette du polymère. Lors de la polymérisation, les monomères peuvent s'additionner de manière linéaire, ou en se ramifiant. La formation préférentielle d'une de ces deux types de configurations est liée à l'accrochage de chaînes latéralement au squelette de la macromolécule.

La synthèse d'un polymère peut se faire de différentes manières : polymérisation anionique, cationique, radicale, en émulsion... Le point commun de ces synthèses est souvent la présence d'agents amorceurs de réaction et/ ou de catalyseurs, qui sont ajoutés pour augmenter la vitesse de polymérisation. Dans la pratique, les polymères purs ne peuvent pas être utilisés directement dans l'industrie, car ils sont très fragiles, et ils peuvent subir, sous l'action de diverses sources (chaleur, humidité, lumière...) des dégradations qui se traduisent par une modification de leur structure chimique, et entraînent une altération des propriétés physiques. Lors de leur élaboration, les fabricants ajoutent diverses substances qui modifient et renforcent leurs propriétés :

- des antioxydants, permettant aux polymères de ne pas réagir en présence de l'oxygène de l'air;

- des agents de réticulation, qui, après réaction chimique, peuvent se lier aux chaînes de polymère pour former des ponts inter- moléculaires. Ces agents permettent la formation d'un réseau macromoléculaire qui confère au matériau une meilleure stabilité mécanique et thermique ;
- d'autres additifs, comme des plastifiants, des colorants..., en fonction des propriétés recherchées.

Tous ces additifs, lors de l'élaboration du polymère, peuvent réagir avec d'autres molécules, et on retrouve dans la matrice solide des traces de ces substances, ou des produits de dégradation de celles-ci.

Il est impossible de mettre en évidence tous les types d'impuretés, ni de mesurer leur quantité dans la matrice, mais il existe bien un certain désordre dans ces matériaux. Nous appellerons ce désordre de type chimique, car il est dû essentiellement à des résidus liés à la synthèse du polymère.

La figure I. 1 montre les différentes structures de polymères

Les polymères sont constitués d'un enchainement d'entités chimiques répétitives, les monomères (a), enchainés dans différentes configurations réseau (d).

La longueur de la molécule et le nombre de monomère sont symbolique. En réalité les monomères sont bien plus nombreux, de l'ordre de 100 à 20 000 ou plus.

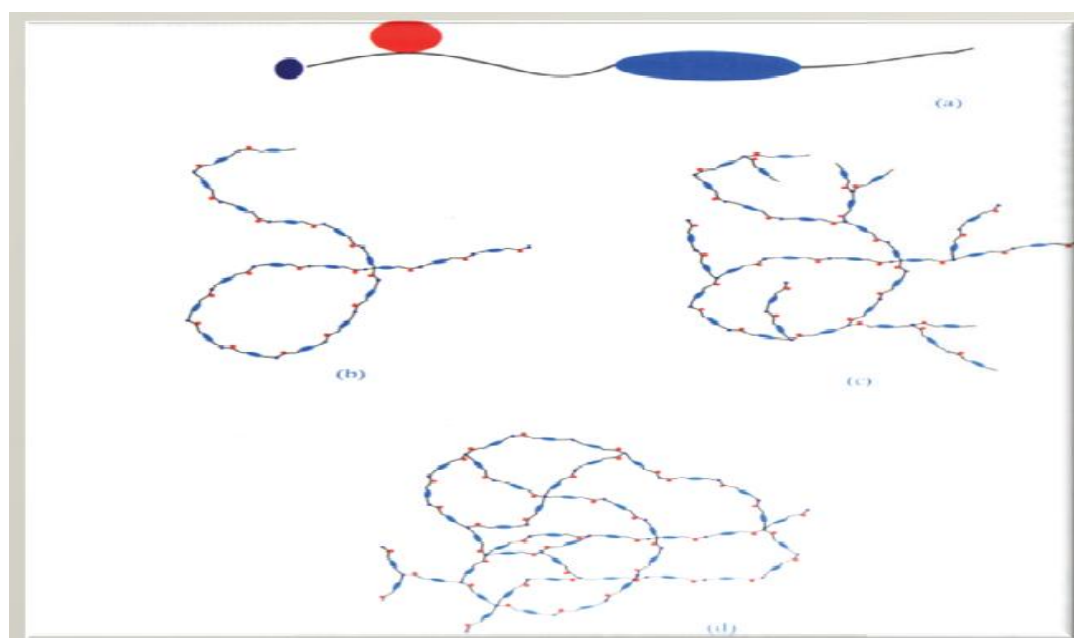


Figure I.1 : Différentes structures de polymères

I.7 Structure physique d'un polymère

On entend par structure physique l'architecture de la chaîne lors de l'élaboration du polymère.

L'arrangement le plus simple est la disposition des atomes ou des groupes d'atomes les uns par rapport aux autres. Ceux-ci peuvent s'arranger en tournant autour des liaisons covalentes simples, afin d'adopter la conformation qui demande le moins d'énergie (Figure I.2.). L'ADN (polymère de nucléotides) par exemple, qui est une macromolécule, a une conformation hélicoïdale, mais d'autres peuvent opter pour une conformation plus simple.

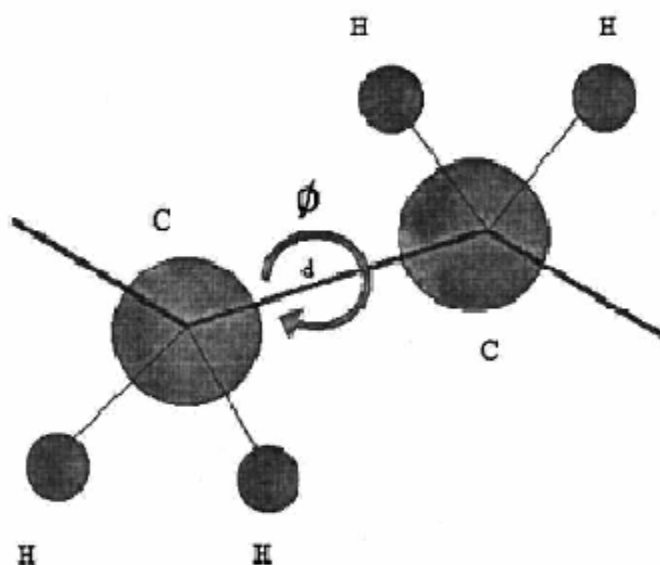


Figure I.2. Représentation schématique de l'arrangement des atomes les uns par rapport aux autres rotations ϕ autour de l'axe d (exemple d'un groupement $-C_2H_4-$).

La cristallinité qualifie le caractère ordonné à longue distance de molécules ou d'atomes. Les polymères se cristallisent lorsqu'ils ont une structure régulière (condition non suffisante). Il existe souvent des irrégularités, comme des ramifications, et le polymère ne se cristallise que partiellement. Il est dit semi - cristallin. Il comporte deux phases, une phase cristalline, très ordonnée, et une autre amorphe. S'il n'existe aucun arrangement, le polymère est amorphe.

Les impuretés chimiques évoquées au paragraphe précédent altèrent, elles aussi, la structure physique du polymère, puisqu'elles distordent la maille cristallographique.

Toutes ces distorsions de structure physique créent un désordre au sein de la matrice polymère solide, on l'appelle désordre physique ou conformationnel.

I.8 Classification des polymères

Une classification des matières plastiques est rendue nécessaire par le nombre très important de composés macromoléculaires actuellement commercialisés et par le développement extrêmement rapide de leurs applications dans presque tous les secteurs d'activité. Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermomécaniques. Citons notamment :

I.8.1 Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des plastiques qui prennent une forme définitive au premier refroidissement. La réversibilité de forme est impossible car ils ne ramollissent plus, une fois moulés.

Sous de très fortes températures, ils se dégradent et brûlent (carbonisation). Les molécules de ces polymères sont organisées en de longues chaînes dans lesquelles un grand nombre de liaisons chimiques solides et tridimensionnelles ne peuvent pas être rompues et se renforcent. Quand le plastique est chauffé, la matière garde toujours sa forme en raison de ces liaisons croisées et des pontages très résistants qui empêchent tout glissement entre les chaînes.

I.8.2 Les élastomères

Les polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc. Un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes.

Le caoutchouc naturel est un polyisoprène provoquant de la saignée d'un arbre originaire d'Amazonie (figure I. 2). Sa température de transition vitreuse est de -73°C et sa température de fusion est de 25°C .

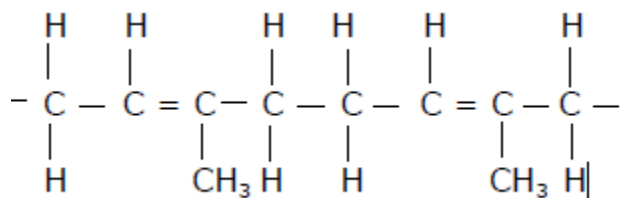


Figure I. 3 : Polyisoprène.

Sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer.

Les élastomères sont employés dans la fabrication des coussins, de certains isolants, semelles de chaussures ou de pneus.

I.8.3 Les thermoplastiques

Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur. Ils deviennent souples malléables .et durcissent à nouveau quand on les refroidit.

Comme cette transformation est réversible, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables.

Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires, reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou d'une forte contrainte. La température d'utilisation est inférieure à 100 °C.

Les macromolécules peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leur nouvelle forme.

Il existe une très grande gamme de polymères, dans l'industrie de plasturgie:

- Le polystyrène(PS) : il est utilisé sous forme de feuilles étirées à chaud dans la fabrication de condensateur à diélectrique enroulé. L'inconvénient du polystyrène est son prix relativement élevé.

- Le polyéthylène(PE) : le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) est utilisé comme isolant dans les câbles à haute tension (jusqu'à 220 kV). Il possède une grande rigidité diélectrique et une bonne résistance au cheminement des décharges superficielles
 - Le polypropylène(PP) : il présente de bonnes propriétés électriques et mécaniques. Il est utilisé dans la fabrication de manchons de raccordement de câbles et aussi, en combinaison avec le papier, dans les condensateurs de puissance permettant ainsi de compenser la composante réactive du courant. La rigidité diélectrique de feuilles minces peut atteindre 300kV.
- Ø Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) que l'on étudiera dans ce qui suit.

I.9 Description générale du polyméthacrylate de méthyle

Le polyméthacrylate de méthyle (abréviation PMMA) connu sous le nom commercial d'Altuglas ou plexiglas, est un polymère thermoplastique rigide, cassant et à structure amorphe dont le monomère est le méthacrylate de méthyle (MAM) .Sa température de transition vitreuse est de 105 °C .À cause de sa transparence et de sa brillance, il est souvent employé en vitre dans les bâtiments (parois, brise- vent, toiture), dans les enseignes publicitaires...etc.

Sa chaîne macromoléculaire est linéaire, avec des groupements latéraux volumineux (figure I. 4).

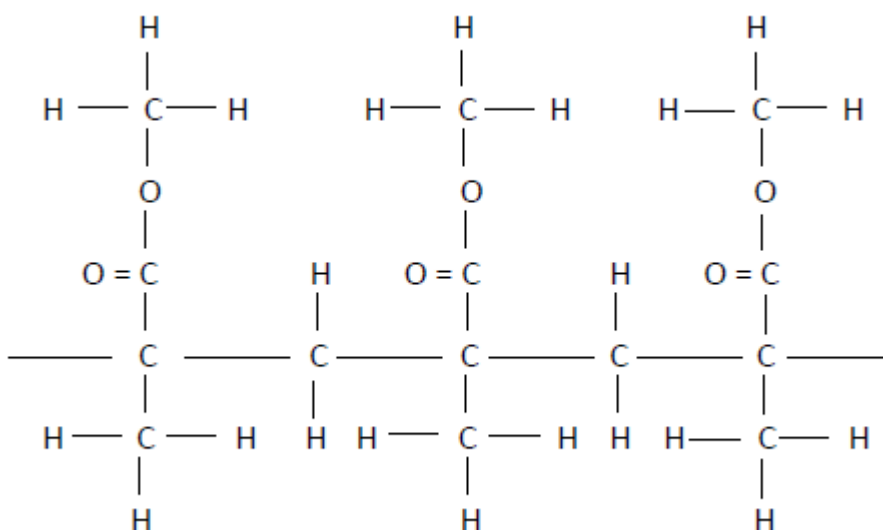


Figure I. 4 : Chaîne macromoléculaire de PMMA.

I.9.1 Monomères constitutifs

Le méthacrylate de méthyle est le monomère principal des polymères méthacryliques.

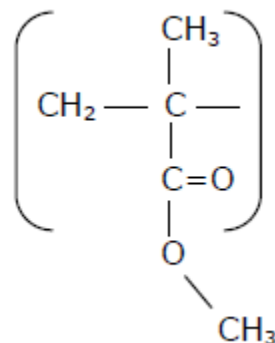
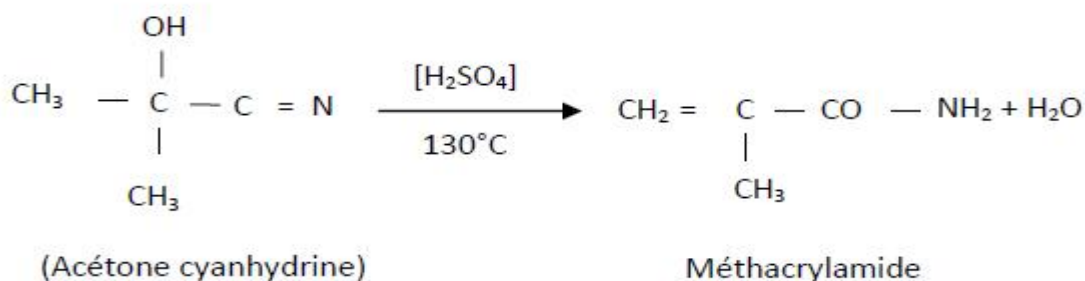
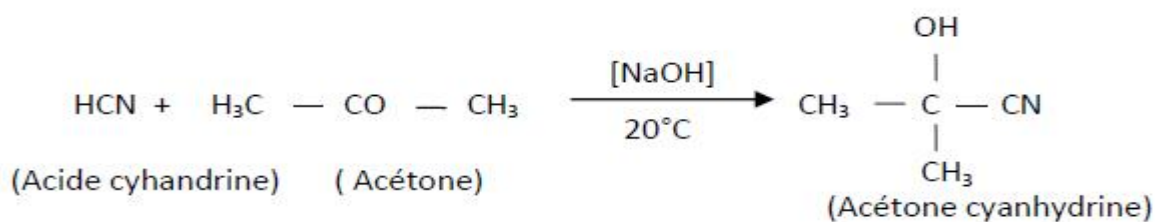


Figure I.5 : (Méthacrylate de méthyle)

Il est préparé par deux procédés principaux :

- Transformation de la cyanhydrine de l'acétone en milieu sulfurique en sulfate de méthacrylamide, puis estérification après hydrolyse en présence de méthanol.
- Oxydation de l'isobutène en méthacroleine puis en méthacrylate de méthyle.

Les réactions suivantes montrent le principe du procédé de production du méthacrylate de méthyle (figure I.6).



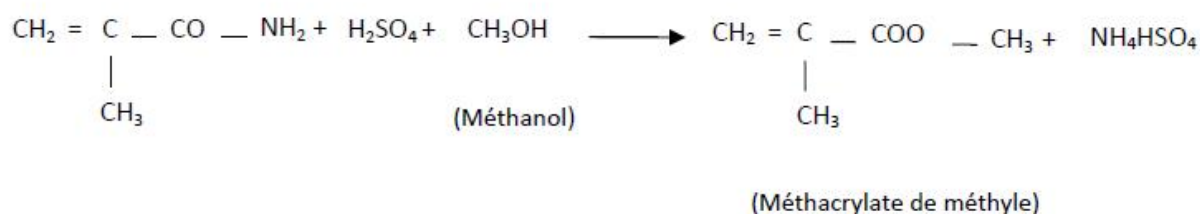


Figure I.6 : le principe du procédé de production de méthacrylate de méthyle.

Comonomères classiques :

L'acrylate de méthyle ou l'acrylate de l'éthyle sont utilisés à faible teneur ($\leq 1\%$) pour améliorer la stabilité de polyméthacrylate de méthyle. À forte teneur (1 % à 10 %), outre l'amélioration de la stabilité thermique, les comonomères permettent d'ajuster les conditions de transformation (injectabilité) et les propriétés mécaniques. L'acrylate de butyle peut également être utilisé dans certains cas. La polymérisation de ces comonomères conduit à des polymères méthacryliques, amorphes, transparents mais cassants.

I.9.2 Différents PMMA

a) PMMA choc

Pour renforcer les propriétés choc du PMMA tout en restant transparent, on ajoute un élastomère à base d'acrylate de butyle préparé en polymérisation en émulsion dont l'indice de réfraction est proche de celui du PMMA.

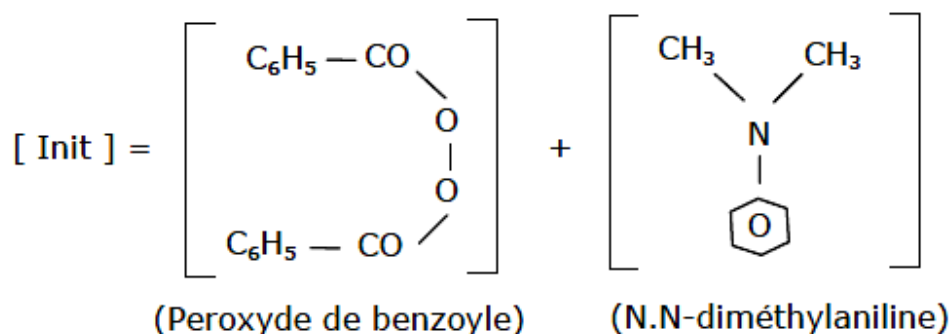
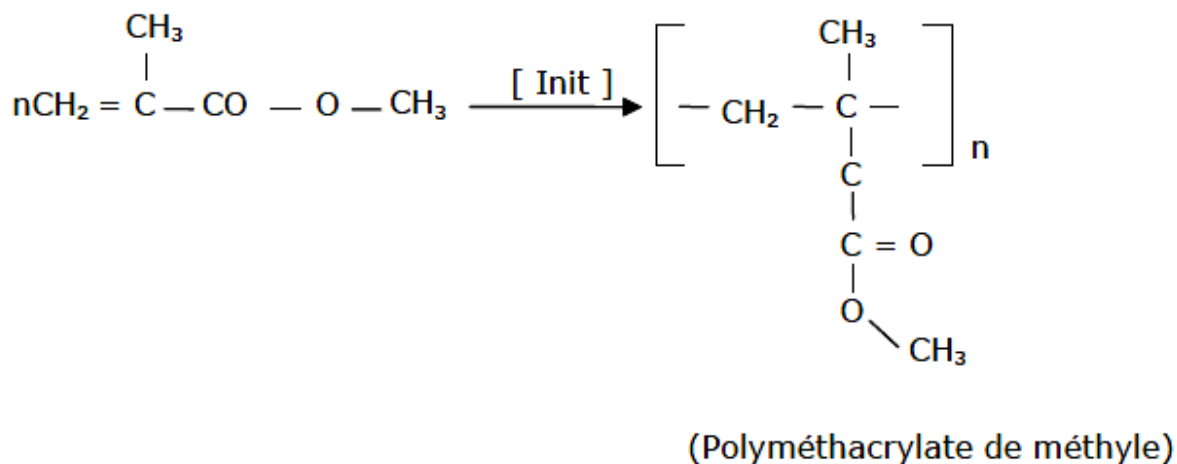
b) PMMA chaleur

Autres comonomères que ceux cités précédemment comme maléimide de cyclohexyle, l'anhydride maléique, ou l'acide méthacrylique sont utilisés pour améliorer la tenue thermique de la pièce finie.

I.9.3. Production du polyméthacrylate de méthyle

Le méthacrylate de méthyle sert essentiellement à produire le polyméthacrylate de méthyle (PMMA). La réaction de polymérisation est une polymérisation radicalaire amorcée par des radicaux libres formés dans le milieu à partir de composés tels que le peroxyde de

benzoyle dont la décomposition peut être accélérée par la présence de certains réducteurs tels que la N, N- diméthylaniline. On a :



Cette polymérisation se fait selon trois procédés classiques.

I.9.4 Procédés de polymérisation

Le polyméthacrylate a été synthétisé pour la première fois vers 1900 par le Docteur Otto Röhm en Allemagne et a été introduit à l'échelle industrielle aux Etats Unis dans les années 1930.

Trois procédés sont actuellement utilisés :

a) Polymérisation radicalaire en suspension

La polymérisation a lieu en suspension dans l'eau et permet l'obtention de poudre. C'est un procédé discontinu qui impose la manipulation et le traitement d'importantes quantités d'eau, mais qui est toujours utilisé par certaines sociétés ayant apporté des

améliorations (réticulation des eaux de filtrage). Il a été remplacé par les procédés masse pour la fabrication du PMMA et de ces copolymères.

b) Polymérisation radicalaire en masse

Il faut distinguer le procédé plaques coulées et procédé masse coulée :

ü Procédé plaques coulées

C'est l'un des procédés de fabrication du PMMA permettant d'obtenir des plaques ou des bacs de PMMA. La polymérisation s'effectue en deux étapes :

- Prépolymérisation du méthacrylate de méthyle (10 à 20 % conversion) pour obtenir un sirop ;
- Polymérisation du sirop entre deux glassés de verre dans une étuve ou dans une piscine. On obtient ainsi des plaques (2m x 3m) dont l'épaisseur varie de 1 mm à 20 mm.

ü Procédé en masse continu

Ce procédé est l'un des plus utilisés. Les étapes en sont les suivantes :

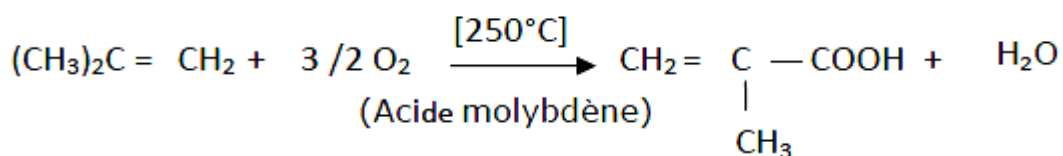
- Préparation d'un mélange de MMA et de ses comonomères et ajout d'amorceur et d'autres ingrédients ;
- Refroidissement de la solution entre -20 et -40 °C ;
- Polymérisation en général dans un réacteur agité continu où le taux de conversion est amené entre 50 et 60 % ;
- Dévolatilisation par réchauffage rapide de la solution vers 210 °C et évaporation des monomères n'ayant pas réagi.
- la dévolatilisation peut se faire grâce à une extrudeuse ou un "dévolatiliseur flash".

On obtient des granulés en fin de procédé. Les monomères évaporés sont condensés puis recyclés ou distillés pour alimenter le réacteur de mélange.

d) Autres procédés de production

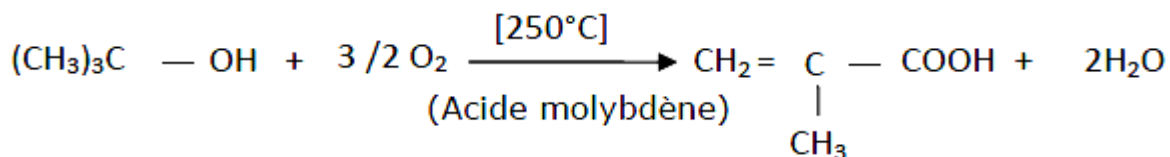
- **Procédé de concurrent**

Un procédé concurrent de production de méthacrylate de méthyle a été mis au point et est exploité au Japon par différentes firmes. La matière première de départ est soit l'isobutane, soit l'alcool tertiobutylique, on a :



(Isobutène)

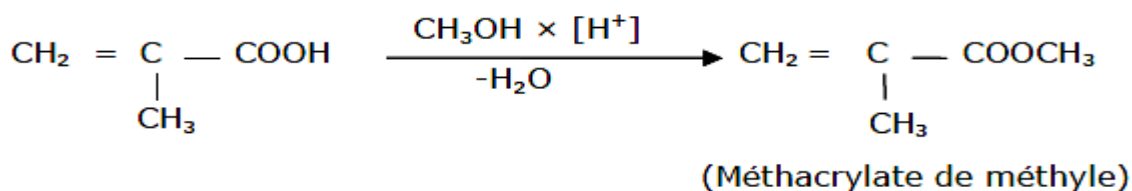
(Acide méthacrylique)



(Alcool tertiobutylique)

(Acide méthacrylique)

Le catalyseur est un oxyde de molybdène, la température est de l'ordre de 250°C. L'acide méthacrylique est transformé en méthacrylate de méthyle par estérification par méthanol en présence d'acide sulfurique. Cette méthode est intéressante puisqu'elle permet de l'affranchir de l'emploi d'ammoniac qui conduit à du sulfate d'ammonium comme coproduit. L'acide méthacrylique est transformé en méthacrylate de méthyle (MAM) par estérification par le méthanol en présence de l'acide sulfurique suivant la réaction :



I.10 Propriétés de polyméthacrylate de méthyle

I.10.1 Propriétés physiques

- Le PMMA est un polymère amorphe aux excellentes propriétés optiques et d'une transparence remarquable. (92 % de transmission lumineuse), dans le visible 380 à 780 nm (nm longueur d'onde λ).
- L'absorption de lumière n'atteindrait que 50% pour une épaisseur de 3 mètres (si celle-ci était possible). L'angle de réflexion totale sur une surface intérieure est de 41 à 42° (ce qui permet la réalisation de « conducteurs » de lumières, fibres optiques ...).
- Les plaques extrudées et donc non isotropes présentent un indice de réfraction différent suivant l'orientation de la lumière.
- Le PMMA peut aisément se colorer y compris dans des teintes fumées pour vitrages.

I.10.2 Propriétés mécaniques

- Le PMMA est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse est de 110 à 135 °C (pour les hautes masses molaires), c'est à dire qu'à température ambiante, il est dur, rigide, cassant avec faible allongement.
 - Le PMMA est hygroscopique et dans des conditions extrêmes, l'eau absorbée agira comme un plastifiant et modifiera les propriétés du matériau.
 - Fluage: son fluage est assez limité. Au-delà de contrainte critique, le PMMA est sujet au fendillement. Ce phénomène est même accentué en présence d'agent agressif (alcools, essences.....).
 - Choc: la résistance au choc est relativement faible et le polymère est cassant. Celle – ci peut être améliorée par l'adjonction d'agent antichoc.
 - Dureté: le PMMA résiste bien à la rayure dans des conditions normales d'usage. Cependant, lors de nettoyages fréquents ou d'utilisation en milieu poussiéreux, il peut se rayer. Le PMMA se polisse facilement.
- Ø Le PMMA est caractérisé par les caractéristiques mécaniques suivantes :
- Contrainte maximale à la traction: 65 à 70 MPa.
 - Allongement à la rupture: 5 à 6%.

- Contrainte maximale à la flexion: 97 à 103 MPa.
- Module d'élasticité en flexion: 2900 à 3300 MPa.
- Contrainte maximale de compression: 97 à 117 MPa.

I.10.3 Propriétés chimiques

- Le PMMA est insipide et sans odeur et peut, dans certains cas, être reconnu de qualité alimentaire.
- Jusqu'à 60 °C le PMMA résiste assez bien aux acides organiques et minéraux dilués ainsi qu'aux solutions alcalines diluées mais il est attaqué par les produits courants et quelques agents agressifs (acétone, benzène, carburant d'avion...etc.).
- Sa résistance au vieillissement lumière est très bonne.

I.10.4 Propriétés électriques

- Les propriétés électriques peuvent être nettement affectées par la reprise d'humidité.
 - Sa résistance à l'arc est excellente.
 - Le PMMA est électrostatique, ce qui peut nuire à sa présentation (attraction de poussière) ;on peut pallier cet inconvénient en utilisant des produits antistatiques.
- Ø Le PMMA est caractérisé par les caractéristiques électriques suivantes :
- Rigidité diélectrique: 19, 7 MV/m.
 - Constante diélectrique sous 50 Hz: 3,7.
 - Résistivité superficielle: $>10^{14} \Omega$.
 - Résistivité volumique: $>10^{15} \Omega/\text{cm}$.

I.10.5 Propriétés thermiques

- Le PMMA est combustible et brûle sans fumée excessive.
- Son retrait au moulage est faible (0,4 % à 0,7 %) comme pour les polymères amorphes.
- Son coefficient de dilatation linéaire étant très différent de celui des métaux et son élasticité faible, il sera déconseillé de prévoir des inserts métalliques dans une pièce en PMMA injecté.
- La température maximale d'utilisation est faible $< 80^\circ\text{C}$.

I.10.6 Autres propriétés

a) Propriétés dimensionnelles

- La reprise d'humidité reste néanmoins lente.
- Même si l'absorption d'eau du PMMA reste minime, une pièce peut présenter des variations dimensionnelles importantes.

b) Charges et renforts

Le PMMA n'est ni chargé (sauf antistatique et colorant) ni renforcé pour conserver sa transparence.

c) Comportement au feu

Les polyméthacryliques sont facilement combustibles, mais ils peuvent être additivés par des agents ignifugeants pour des applications dans le bâtiment notamment. Même s'ils sont combustibles, leur combustion se fait sans dégagement de gaz nocifs (et cette combustion se fait sans goutter).

I.11 Les avantages et les inconvénients

I.11.1. Avantages de PMMA

- Transparence exceptionnelle.
- Bonne tenue aux rayons ultra-violets.
- Surface brillante.
- Thermoformage aisé.
- Possibilité de coulé.
- Facile à coller.

I.11.2. Inconvénients de PMMA

- Cassant, fragile, rayable.
- Tenue en température limitée (80°C).
- Résistance chimique très moyenne.

I.12 Recyclage

Le PMMA peut être fondu puis remoulé, mais c'est surtout par dépolymérisation qu'on peut le recycler facilement par chauffage. Le PMMA redonne son monomère de départ : le MAM. Celui-ci peut alors être réutilisé pour une nouvelle polymérisation.

I.13 Applications

- Plaques pour vitres, hublots, vitrines, coulées pour présentation d'objets inclus, appareil de dessin (équerres), matériaux pour faire de grands aquariums, cadran téléphonique, fibres optiques, lentilles d'appareils photos, meubles modernes et plusieurs applications dans les différents domaines :
- L'électrotechnique : pour des applications telles que les condensateurs, supports divers...etc.
- L'optique et l'électronique : les fibres optiques (l'automobile, avion, l'informatique...etc).
- L'aéronautique : utilisé dans les verrières, hublots, capots d'avion.

I.14 Conclusion

Le rôle essentiel des solides isolants est de servir de barrière au courant électrique et ce chapitre nous a permis de prendre connaissance de l'importance de l'utilisation des polymères comme matériaux diélectriques surtout le PMMA sur lequel notre étude s'est basée, dans les équipements électriques.

Chapitre II

Notion sur la dégradation des isolants solides

Chapitre III

Techniques d'étude et d'analyse

de la dégradation superficielle de solide isolant

III.1 Introduction

Les surfaces des matériaux isolants solides subissent des modifications de leurs propriétés physico-chimiques sous les décharges surfaciques. Pour une meilleure précision on utilise différentes techniques d'analyse grâce à la microscopie et à la spectroscopie qui nous permettent d'avoir des informations en particulier sur :

- La topographie de la surface (MEB)
- La nature des liaisons, le degré d'oxydation, les groupements fonctionnels (IRTF)
- La constitution élémentaire et quantitative des couches superficielles du nanomètre à quelques dizaines de micromètres (EDS analyse spectroscopique à énergie dispersive).

III.2 Les objectifs assignés à l'analyse pour résoudre les problèmes de surface

- Analyse élémentaire et analyse des fonctionnalités chimiques et moléculaires,
- Analyse quantitative,
- Analyse structurale, cristallographie,
- Répartition spatiale tri dimensionnelle et microscopie,
- Profil de distribution en profondeur et imagerie dimensionnelle,
- Energie, forces de surface, propriétés thermodynamiques et viscoélastiques,
- Une caractérisation de tout type d'échantillon solide, poudres et isolants compris.

III.3 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM pour scanning electron microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules.

Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

III.3.1 Histoire

Les premiers travaux décrivant le principe du microscope électronique à balayage remontent à 1935 et sont dus à l'ingénieur allemand Max Knoll (1897-1969). Par la suite, le scientifique allemand Manfred Von Ardenne construisit en 1938 la première microscopie électronique à balayage par transmission en ajoutant des bobines de balayage au microscope électronique en transmission.

En 1942 le physicien et ingénieur russe Vladimir Zworykin a utilisé le premier microscope électronique à balayage pour examiner la surface de l'échantillon.

Au début de l'histoire du MEB, le canon à électrons se situait en bas du microscope pour que la chambre d'analyse puisse se trouver à la bonne hauteur pour le manipulateur. Mais ceci avait une mauvaise conséquence car l'échantillon risquait ainsi de tomber dans la colonne du microscope.

A cette époque, le microscope électronique en transmission se développait assez rapidement et en comparaison des performances de ce dernier, le MEB suscitait beaucoup moins de passion et son développement fut donc ralenti.

A la fin des années 40, Sir Charles Oatley alors maître de conférences dans le département d'ingénieur de l'université de Cambridge au Royaume-Uni s'intéressa au domaine de l'optique électronique et décida de relancer des études sur le MEB, en complétant des travaux effectués sur le TEM par Ellis Cosslett, et il a construit le premier MEB appelé SEMI en 1952, cet instrument avait atteint une résolution de 50 nm mais ce qui était le plus important était qu'il rendait enfin ce stupéfiant effet 3 dimensions, caractéristique de MEB modernes.[29]

- Description

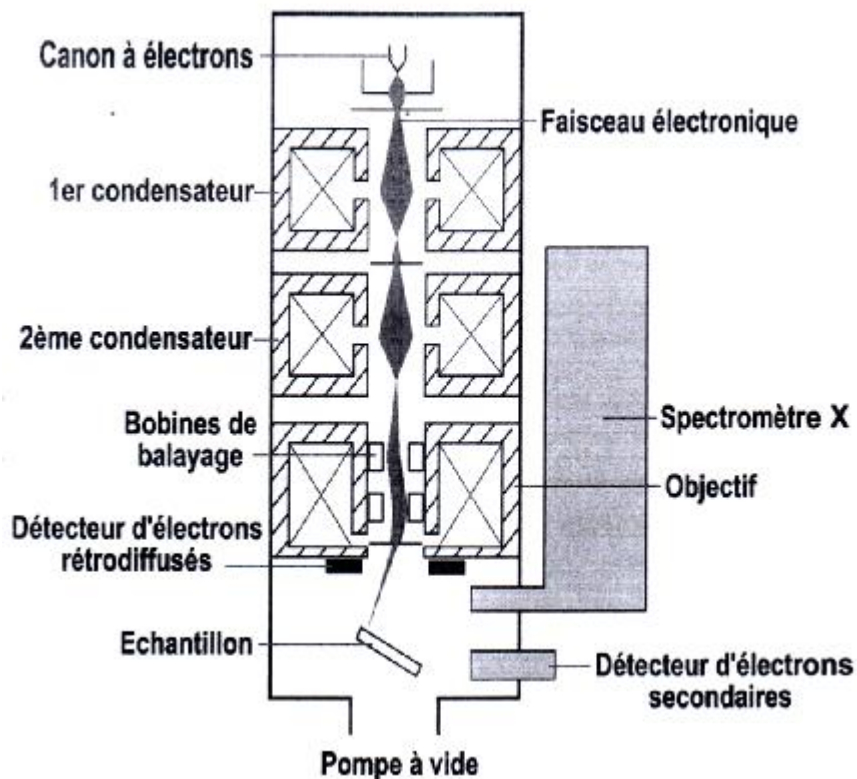


Fig. III .1 :Microscope électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage est composé :

- d'un système de pompe à vide.
- d'un système de refroidissement.
- d'un canon à électrons composé d'une source d'électrons, d'un système de focalisation et d'un accélérateur d'électrons.
- d'une colonne optique électronique contenant :

Les lentilles magnétiques ;

- Les diaphragmes;
 - Les bobines de balayage ;
- d'un platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions.
- de détecteurs :
- d'électrons secondaires ;
 - d'électrons rétrodiffusés ;
 - d'électrons Auger ;
 - de rayon X ;

Eventuellement d'autres éléments électroniques de mesure.

III.3.2 Principe[29]

Un canon à électrons envoie un faisceau d'électrons sur l'échantillon. En contact avec la matière, ces électrons interagissent de différentes façons.

Elles peuvent se produire par effet thermoélectronique à partir d'un filament à une forme d'épingle à cheveux pour localiser l'émission par effet de pointe afin d'obtenir une source plus ponctuelle et plus brillante.

Les terres rares, et en particulier l'hexa borure de Lanthane (LaB_6) remplace souvent les filaments de Tungstène, car il possède des caractéristiques thermoélectroniques assez bonnes et une pression de vapeur suffisamment faible.

Dans les instruments les plus récents, les électrons sont émis par effet de champ : on utilise une pointe métallique très aiguë, dont l'extrémité ne comporte qu'un ou quelques atomes. Le champ électrique local extrêmement intense car lié à l'inverse du rayon de courbure, est suffisant pour extraire les électrons avec fort rendement (brillance) à partir d'une surface très faible.

Les électrons qui sont produits par les deux méthodes (par le filament de tungstène ou la pointe métallique), sont accélérés par une différence de potentiel produite par une source haute tension continue, constituée d'un transformateur et d'un redresseur. Les tensions d'accélération classique (10 à 50 kV) fixent l'énergie des électrons qui forment un faisceau presque monocinétique.

Pour dévier la trajectoire d'un électron en mouvement on utilise habituellement dans le microscope électronique, des bobines magnétiques qui introduisent moins d'accélérations.

III.3.3 Le balayage

Le contrôle du balayage de la surface de l'échantillon est assuré par des bobines de déflexion, alimentées par une source électrique délivrant un courant en dents de scie (déviations en x) et un courant en escalier (déviations en y).

Un oscilloscope cathodique est synchronisé avec ce balayage : on applique un courant provenant de la même source aux bobines de déflexion de la colonne et de l'oscilloscope. Le grossissement obtenu peut atteindre 400 000 sur les instruments récents.

III.3.4 La mise au point

Une bobine finale permet de contrôler la conicité du faisceau d'électrons afin de la focaliser exactement sur la surface de l'échantillon, et pour corriger l'astigmatisme ou les aberrations, on trouve des bobines supplémentaires.

Le faisceau d'électrons qui vient du canon à électrons est appelé faisceau d'électrons primaires.

Suivant le mode de fonctionnement du microscope différents détecteurs sont utilisés et différents types de particules sont analysés (Fig. III.2).

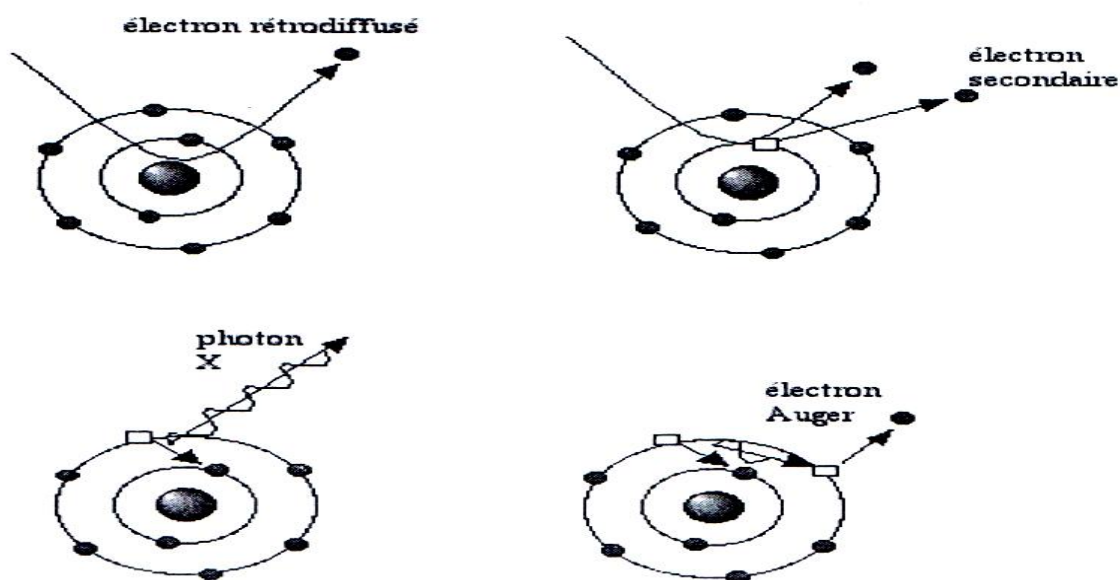


Fig. III .2 : Rayonnements produits par les atomes sous l'action du faisceau d'électrons

- **Electrons secondaires**

Certains électrons primaires pendant l'interaction cèdent une partie de leur énergie cinétique aux atomes qui sont alors ionisés par éjection d'un électron dit «secondaire». Ces électrons ont une très faible énergie (quelques dizaines d'év) et seuls ceux provenant des couches superficielles (profondeur < 10 nm) ressortent de la matière. Ils permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

- **Electrons rétrodiffusés** (ou back-scattered en anglais),

Ce sont les électrons primaires qui sont entrés en interaction avec le noyau d'atome de l'échantillon, cette interaction est élastique (pas de recul du noyau), les électrons sont dispersés dans toutes les directions avec un angle de déviation très important et peu de perte d'énergie. Ces électrons rétrodiffusés récupérés peuvent provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires.

- **Electrons Auger**

L'atome se désexcite par une transition électronique : Un électron périphérique descend et vient occuper la place laissée vide. Cette transition provoque l'éjection d'un électron périphérique.

III.3.5 Préparation de l'échantillon

L'interaction électron-matière conduit à des effets d'accumulation de charges à la surface. Ces charges sont évacuées vers la masse dans le cas d'un échantillon conducteur. Par contre dans le cas d'un isolant, leur accumulation déforme le faisceau d'électron et modifie son énergie effective. Il faut donc déposer une couche mince de métallisation à la surface (or, orparalladium, carbone).

Les MEB environnementaux ne nécessitent pas de métallisation.

III.4 Différents types d'imageries

Un microscope électronique à balayage peut avoir plusieurs modes de fonctionnement suivant les particules analysées :

- **Imagerie en électrons secondaires**

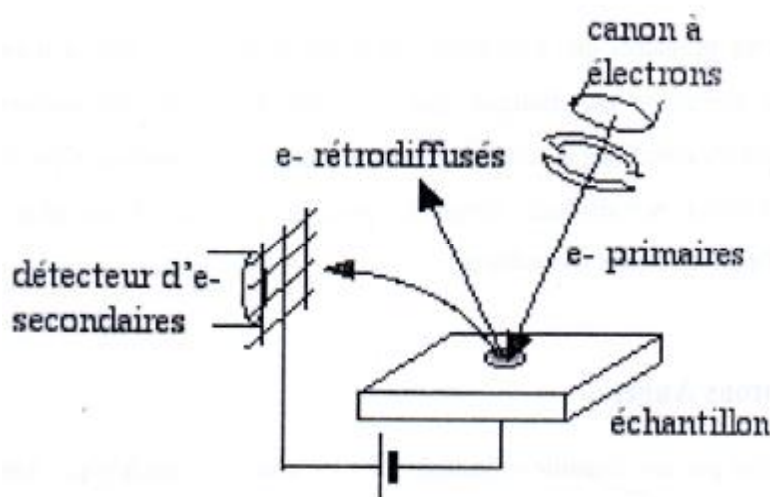


Fig. III. 3 : Détecteur d'électrons secondaires

La détection des électrons secondaires (d'énergie d'environ quelques dizaines d'eV) est le mode classique d'observation de la morphologie de la surface.

Les électrons secondaires captés proviennent d'un volume étroit (environ 10 μ m). Une grille placée positivement (200 - 400 V), attire les électrons. La majorité de ces électrons sont détectés de cette manière.

La quantité d'électrons secondaires produite ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon, mais de l'angle d'incidence du faisceau primaire avec la surface.

- **Imagerie en électrons rétrodiffusés**

Les électrons rétrodiffusés ont une énergie de l'ordre de grandeur de celle des électrons incidents (elles se déplacent donc en ligne droite), traversent une épaisseur importante (d'ordre de 400 nm) de la matière avant de ressortir.

La qualité d'électrons capturés par les atomes rencontrés et donc la qualité d'électrons

rétrodiffusés qui ressortent dépend de la nature chimique des couches traversées. Le taux d'émission électronique augmente avec le numéro atomique.

Les détecteurs d'électrons rétrodiffusés sont placés au dessus de l'échantillon, dans l'axe du faisceau primaire, ce qui permet de récupérer le maximum de signal.

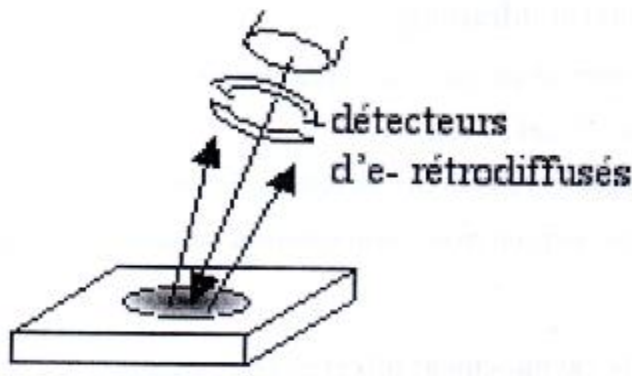


Fig.III.4. Détecteur d'électrons rétrodiffusés

III.5 Spécificités du MEB

- Utilisation simple, peu de contraintes pour la préparation de l'échantillon ;
- Grande profondeur de champ en comparaison avec le microscope optique (dans la gamme des grossissements où une telle comparaison peut être faite),
- Très efficace pour la détection de défauts tels que trous, fissures, amas,
- Donne accès à la microanalyse.

Toutes les méthodes d'analyse sont utilisées pour apprécier une mise en œuvre correcte, ou l'état de dégradation. Signalons, notamment le spectromètre d'absorption infrarouge qui révèle les modifications de structure chimique.

III.6 La spectroscopie infrarouge à transformée de fourier «FTIR»

III.6.1 Généralités sur la spectroscopie FTIR

FTIR : fourrier transformed infrared

L'infrarouge a été découvert par l'astronome anglais William HERSHEL en 1800 à partir de réchauffement produit par le soleil.

III.6.2 Rayonnement infrarouge

Le rayonnement infrarouge est une onde électromagnétique, il recouvre le domaine de longueur d'onde de 0,76 μm à 1 mm.

Les rayons infrarouges sont classés en trois régions ; infrarouge proche, moyen et lointain. Le nom d'infrarouge : infra est un mot latin signifiant «en dessous» par rapport à la fréquence.

III.6.3 Source de rayonnement infrarouge

Tous les corps émettent de l'infrarouge, dans des proportions plus ou moins importantes suivant leur température.

On cite : le soleil, la terre, le corps humain, les sources d'éclairage et les sources de signaux (les diodes émettrices d'infrarouge).

La spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier est une technique d'analyse physicochimique qui sonde les liaisons entre noyaux atomiques et leur arrangement Cette technique d'analyse nous permet d'accéder directement à la formation moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation.

III.6.4 Principe [30]

La spectrométrie IRTF est basée sur l'obtention dans le domaine temporel d'un interférogramme à l'aide d'un interféromètre du Michelson. Et on obtient le spectre désiré par transformer de Fourier de cet interférogramme. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

Sous l'effet de rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire, et cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et peut être quantitative. Les spectromètres mesurent les nombres d'onde (cm^{-1}) et la diminution de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe. Ils nous donnent les caractérisations de tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique en surface.

III.6.5 Détecteur d'infrarouge

La sensibilité de l'œil humain à l'infrarouge est nulle. L'homme peut détecter seulement l'infrarouge lointain, grâce à la sensation de chaleur sur la peau. Pour détecter l'infrarouge proche il utilise,

- La pellicule photographique ;
- Détecteur thermique ;
- Détecteur de signal ;
- Matrice de détecteur : pour pouvoir constituer des images thermiques en deux dimensions.

III.6.6 Applications

Les infrarouges sont utilisés dans de nombreux domaines,

- Pyrométrie optique
- Thermographie
- Photographie infrarouge
- Chauffage, séchage et cuisson
- Transmission à l'air libre
- Télécommunications

La spectroscopie IRTF peut être inutilisable dans les couches ultraminces $< 500 \text{ \AA}$ et pour cela on utilise une méthode de réflectivité différentielle qu'est la spectroscopie infrarouge de réflexion à absorption par modulation de polarisation.

III.7 La spectroscopie infrarouge de réflexion à absorption par modulation de polarisation PM-IRRAS

Le dispositif expérimental de la technique PM-IRRAS, est constitué d'un spectromètre IRTF Nicolet / 850 et du montage optique de modulation de polarisation implanté à l'extérieur du spectromètre (figure III 4).

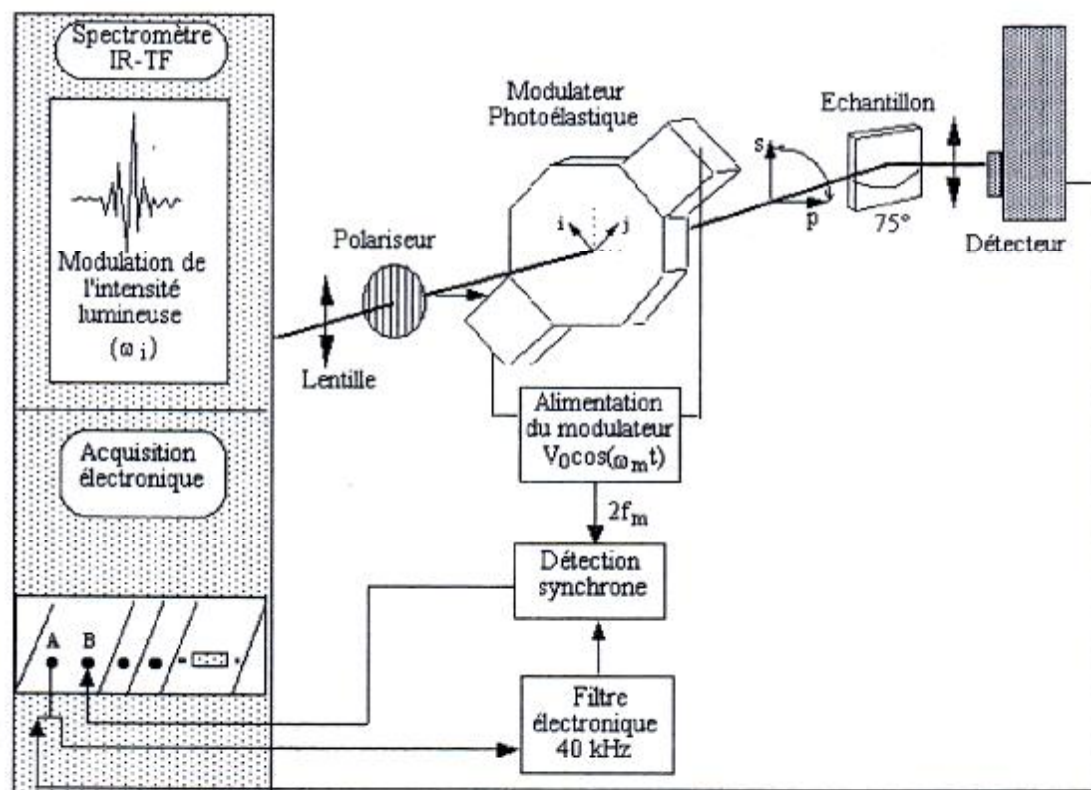


Fig.III.5 : schéma du montage optique en PM-IRRAS

ø Application

La PM-IRRAS peut être utilisée dans de nombreux secteurs :

- La micro électronique,
- Optique,
- La macro informatique,
- Les bâtiments,
- La métallurgie,
- L'aéronautique,
- L'automobile,
- Les biotechnologies.

Cette méthode peut être appliquée sur les substrats suivants :

Couches mince organique ou inorganique déposées sur des substrats diélectriques, semi

conducteurs ou métalliques : polymères (cristaux, liquide, oxydes).

III.8 Angle de contact

III.8.1 Introduction

L'hydrophobicité de la surface d'un isolant solide est évaluée à l'aide de la mesure de l'angle de contact.

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelée angle de contact θ . La mesure de cet angle nous donne une bonne indication sur l'état de l'hydrophobicité de la surface du solide.

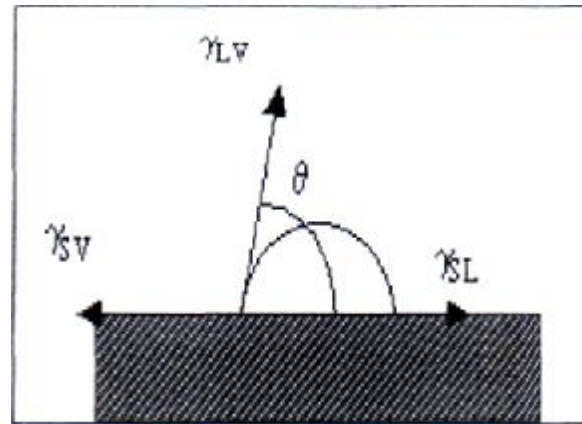
L'hydrophobicité est l'une des propriétés les plus importantes en présence de l'humidité et de pollution.

III.8.2 Principe

La mesure de l'angle de contact nous donne trois types d'informations : -Si on utilise l'eau comme liquide, on peut déduire deux caractères : hydrophobe (faible énergie de surface), hydrophile (grande énergie de surface) ;

- La mesure de l'hystérésis entre l'angle de l'avancée de la goutte et au retrait de la goutte renseigne sur la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface ;
- Si on utilise plusieurs liquides de références différents on peut accéder à l'énergie libre de la surface, tout en discriminant les composantes polaires ou apolaires de cette énergie.

III.8.3 Calcul de l'énergie de surface



$$\gamma_l (1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d} \sqrt{\gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\gamma_l^p}$$

Soit

γ_{sl} : La tension inter faciale solide-liquide.

γ_{sv} : La tension inter faciale solide-vapeur.

γ_{lv} : La tension inter faciale liquide-vapeur.

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young :

$$\gamma_{sv} + \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta = 0$$

Tel que:

γ_{lv} et θ sont mesurables et pour déterminer les autres inconnues on utilise les modèles suivants :

- **Modèle de Neumann** : L'équation reliant les composantes à l'angle de contact s'écrit :

$$\cos \theta_{\gamma_{sl}} = \frac{(0,015\gamma_s - 2) \cdot \sqrt{\gamma_s \gamma_l} + \gamma_l}{\gamma_l (0,015\sqrt{\gamma_s \gamma_l} - 1)}$$

- **Modèle d'Owens et Wendt** : L'énergie de surface s'exprime sous la forme suivante :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{nd}$$

γ_s^d : Composante dispersive ;

γ_s^p : Composante non dispersive.

L'équation reliant les composantes à l'angle de contact s'écrit alors :

- **Modèle de good Van Qss** : L'énergie de surface s'écrit comme suit :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-}$$

Telle que :

γ_s^+, γ_s^- : Composantes polaires

La relation qui relie tout les composantes de l'énergie de surface du solide, du liquide et l'angle de contact s'écrit alors :

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_s^-})$$

III.9 Conclusion

Nous avons consacré notre étude dans ce chapitre aux différentes techniques d'études et d'analyses utilisés pour caractériser l'état de surface et on a centré notre étude sur les deux techniques d'analyses (FTIR et MEB) qu'on utilisera dans le chapitre qui suit.

Chapitre IV

Etude expérimentale

IV.1 Introduction

Ce chapitre est consacré aux travaux expérimentaux effectués sur le PMMA au niveau du laboratoire haute tension et aux analyses par MEB (Microscope à balayage électronique) et FTIR réalisés respectivement aux laboratoires de physique et de chimie de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou.

L'objectif est d'étudier l'influence du vieillissement électrique par décharges couronne sur les propriétés physico-chimique du PMMA.

IV.2 Préparation des échantillons

Pour nos essais, nous avons préparé des plaques et des films de PMMA. Les plaques utilisées ont une épaisseur de 3mm et ont été découpées en rondelles de 3cm de diamètre à l'aide d'un laser. Pour les films, nous avons dissout des morceaux de PMMA d'épaisseur 3mm dans l'acétone (C_3H_6O) jusqu'à l'obtention d'une solution (gel transparent). Ensuite nous avons étalé la solution obtenue sur des disques en verre à l'aide d'une lame.

Après quelques heures, l'acétone s'est évaporée et nous avons obtenu un film de PMMA ayant une épaisseur de l'ordre de quelques micromètres.

IV.3 Conditions d'essais

On essuie d'abord les surfaces de nos échantillons avec de l'alcool pour enlever les impuretés puis on les laisse sécher.

Nos échantillons sont alors soumis à des décharges couronnes dans un système sphère-plan qui se trouve à l'intérieur de la boîte isolante dans deux environnements différents :

a) Essai à l'état humide

On prend les échantillons de PMMA (film, plaques), on humidifie légèrement à l'aide de coton mouillé la surface sur laquelle on appliquera la décharge de $V = 12$ kV pour les plaques et de 10 kV pour les films, pour des durées de : 30mn, 1h, 2h, 4h. On relève la température et le taux d'humidité avant et après l'essai avec un appareil (Thermo-Hygromètre).

b) Essai à l'état sec

On a réussi à assécher l'air dans la boîte d'isolation grâce au silicagel qu'on a mis à l'intérieur de celle-ci. Le silicagel nous permet d'absorber l'humidité de l'air qui se trouve à l'intérieur de l'enceinte, où sont placés les échantillons de PMMA pendant 48h. Avant de commencer nos essais on relève la température et le taux d'humidité à l'intérieur et à l'extérieur de notre enceinte d'essais puis on réalise les mêmes essais ceux effectués à l'état humide.

IV.4 Description du dispositif expérimental

Le schéma et le montage du dispositif expérimental utilisé dans cette étude sont représentés sur la figure IV.1. et figure IV.2. Les décharges électriques ont été obtenues en alimentant les deux électrodes à l'aide d'une tension alternative délivrée par un transformateur d'essai dont les caractéristiques sont :

$U = 100 \text{ kV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $S = 10 \text{ kVA}$, la variation de la tension se fait à l'aide d'un autotransformateur qui se trouve au niveau du pupitre de commande.

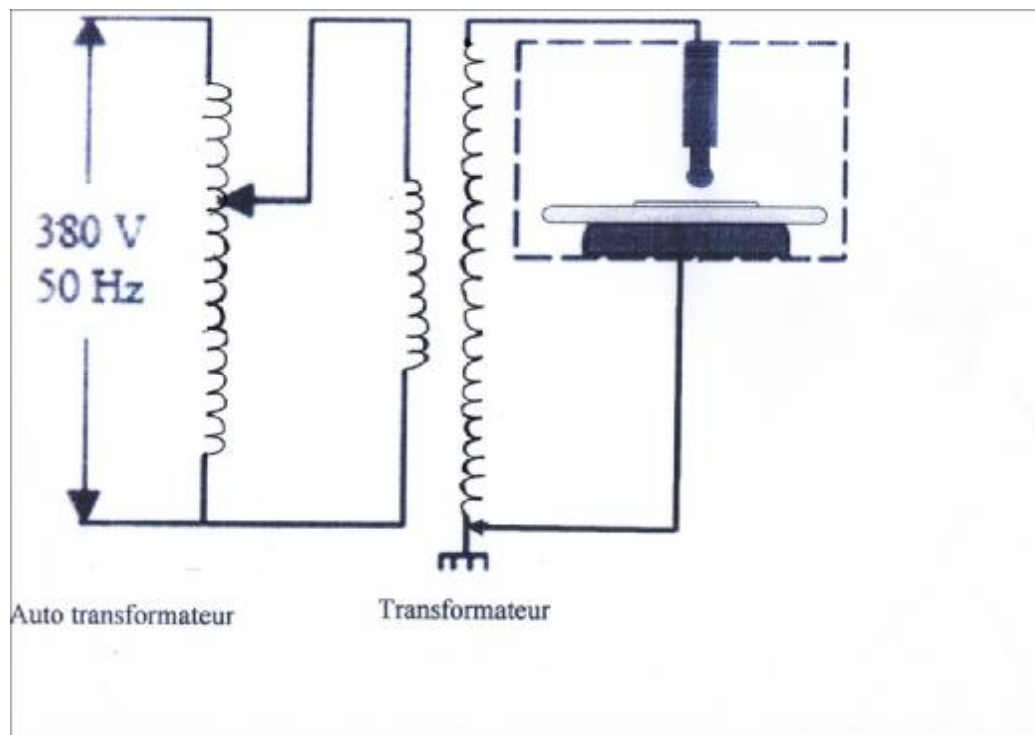


Fig.IV.1 : Schéma du Montage expérimental

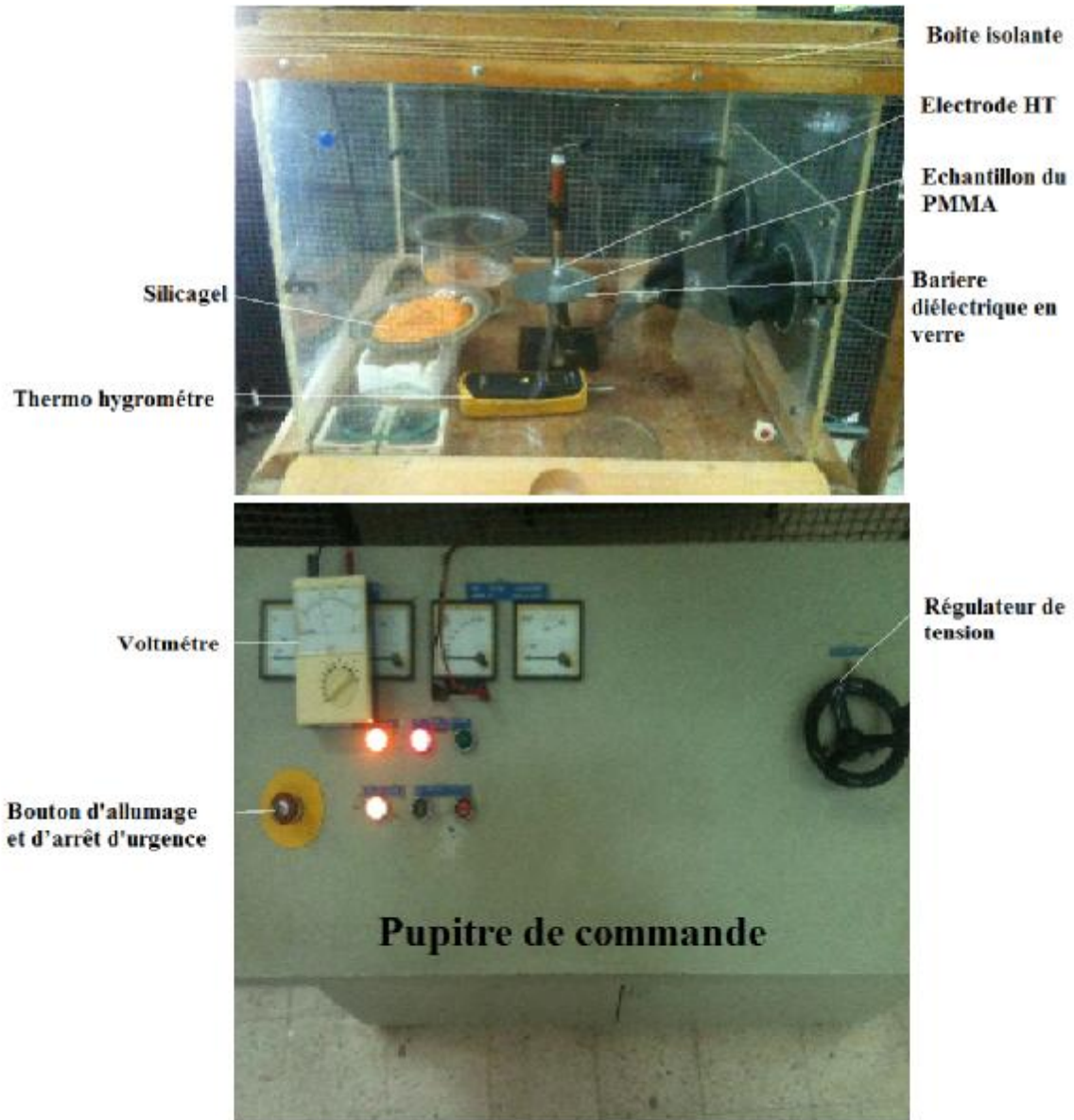


Fig.IV.2 : Montage expérimental

Ø Les électrodes

L'électrode plane en cuivre de diamètre 5 cm est reliée à la terre. L'électrode haute tension est une tige se terminant par une sphère de diamètre égal à 1,44 cm (Fig.IV.3). Les deux électrodes sont portées par un support en bakélite F conçu de manière à avoir l'axe de l'électrode haute tension perpendiculaire à l'électrode plane. Un système vis-écrou permet de régler la distance inter électrodes.

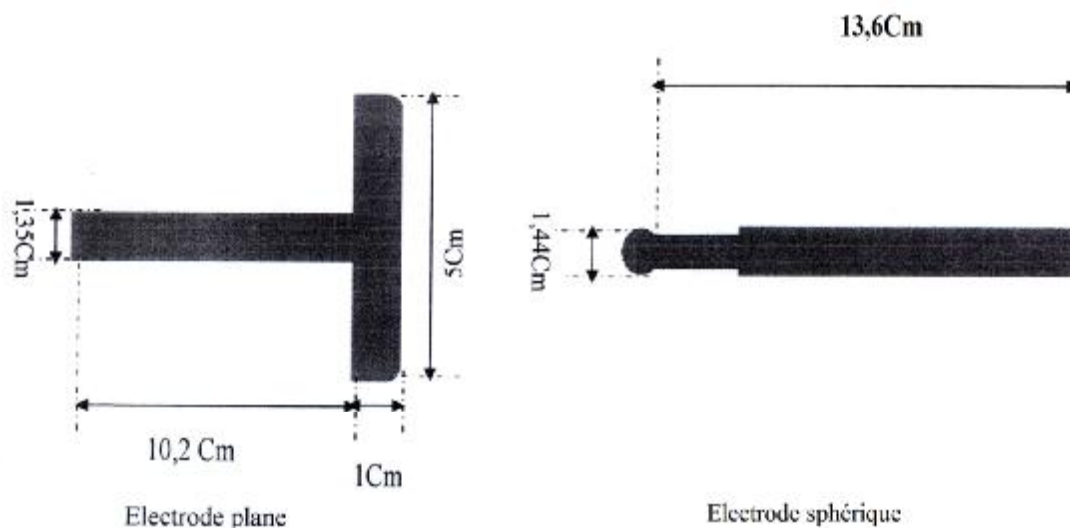


Fig.IV.3 : Dimensions des électrodes

IV.5 Appareils d'analyse

Après avoir terminé nos essais, nous avons pris nos échantillons aux laboratoires de physique et de chimie de l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour analyses MEB et FTIR. Les échantillons vieillis à l'état sec ont été transportés dans un dessicateur en verre rempli de silicagel pour garder les échantillons toujours à l'état sec Fig. (IV.4).



Fig.IV.4 Dessicateur en verre

Ø Microscope électronique à balayage

Nous avons analysé la topographie de la surface de l'échantillon soumis aux décharges couronne à l'aide d'un microscope à balayage électronique environnemental (ESEM) de marque Philips JOËL XL30 à filament de tungstène (figIV.4). C'est un appareil qui peut travailler dans deux milieux différents :

1. Mode conventionnel pour l'analyse des échantillons conducteur,
2. Mode environnemental qui est réservé à l'analyse des échantillons isolants (céramique, polymère,...) ou biologique (vivants).

Il fonctionne à des tensions d'accélération du faisceau électronique que nous pouvons faire varier de 0,2 à 30 kV. L'appareil est couplé à un système complet de micro analyse par dispersion d'énergie (EDS) qui permet de donner les éléments atomiques se trouvant à la surface de l'échantillon.

L'agrandissement peut atteindre 3000 fois.

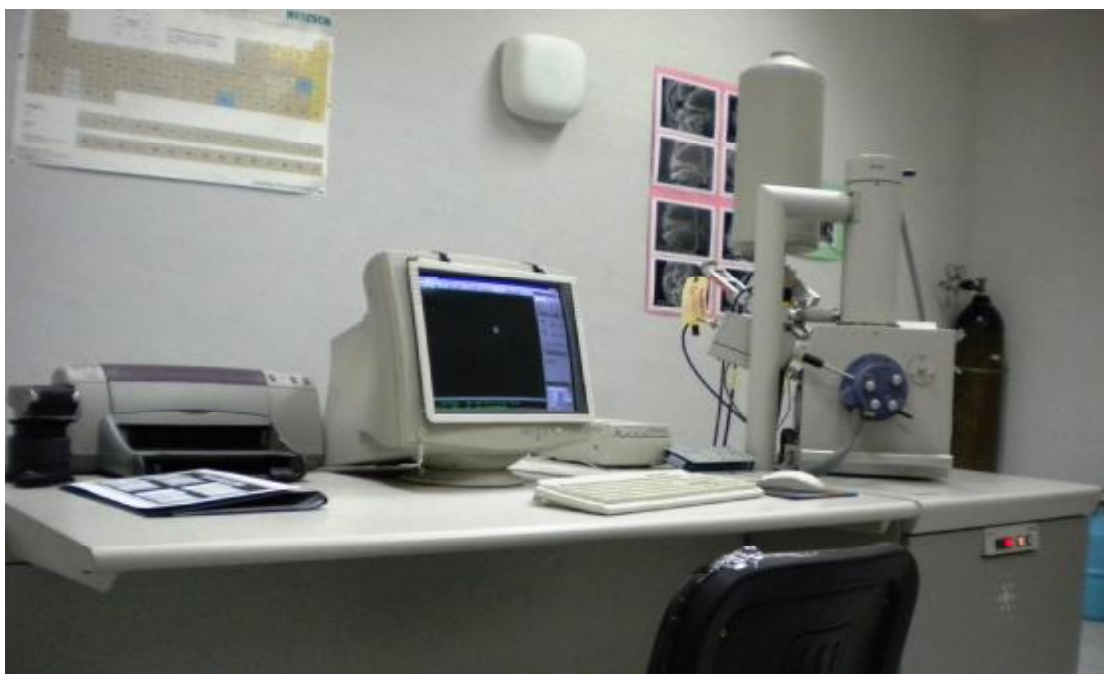


Fig .IV.5: ESEM Philips XL3

Ø Dispositif d'analyse aux rayons infrarouges

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été faites à l'aide d'un appareil de type Shimadzu -8400 (Fig.IV.6) disponible au niveau du laboratoire de chimie (LCAGC) de l'université Mouloud Mammeri. Elles nous donnent les transformations chimiques subies par l'échantillon de PMMA : apparition ou disparition de groupements fonctionnels sous l'effet des décharges couronne.

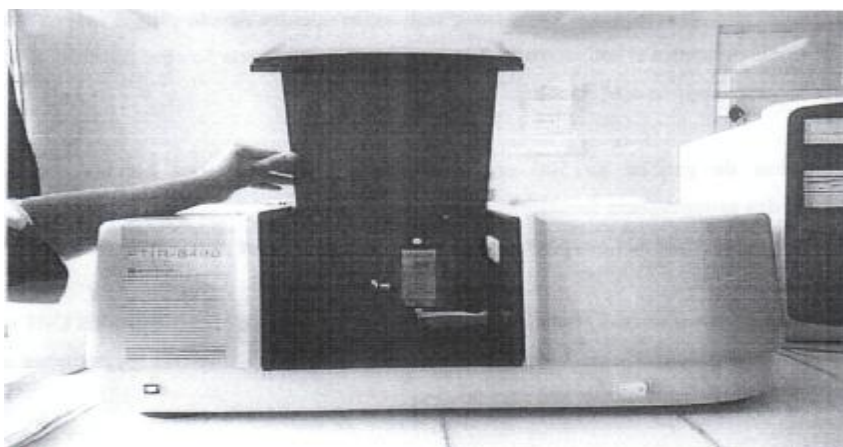


Fig.IV.6: FTIR-Shimadzu 8400

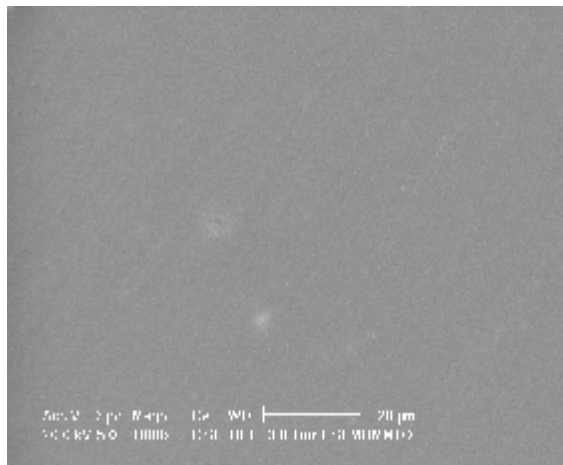
IV.6 Résultats expérimentaux et discussion

IV.6.1 Observation visuelle

Un changement de couleur est observé sur une surface de forme circulaire. La partie soumise aux décharges couronne est devenue blanchâtre alors que la partie non traitée est transparente.

IV.6.2 Topographie de la surface de l'échantillon vieillis sous décharges couronne (V=12kV) d'intervalle d'air (e=5mm)

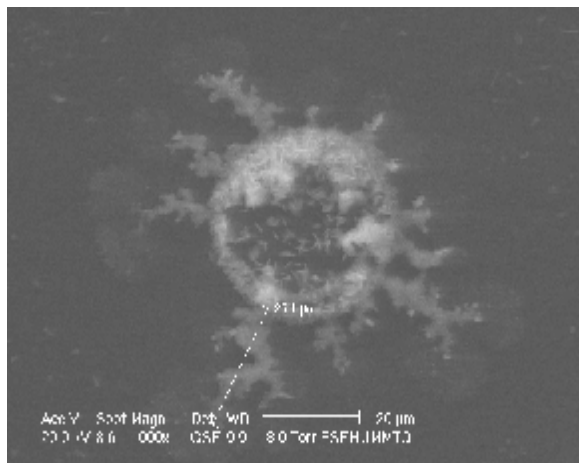
a) A l'état humide



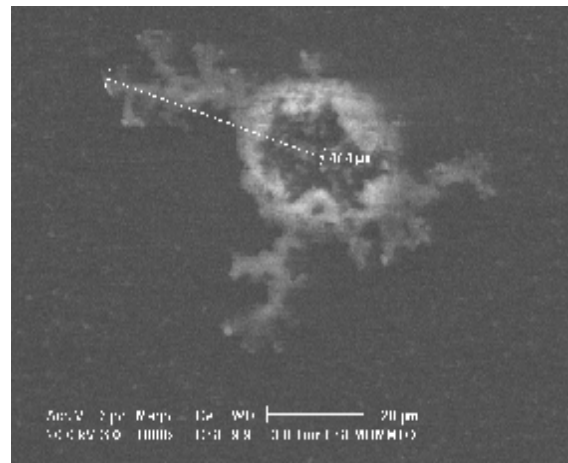
(a) Echantillon vierge



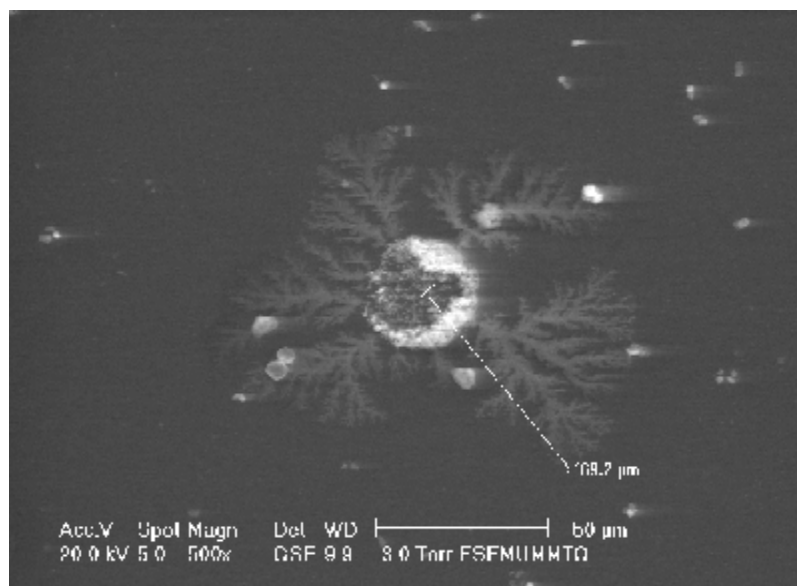
(b) Echantillon vieilli pendant 30mn
($Rh_d=51\%$; $Rh_f=54\%$)



(c) Echantillon vieilli pendant 1h
($Rh_d=49.9\%$; $Rh_f=55\%$)

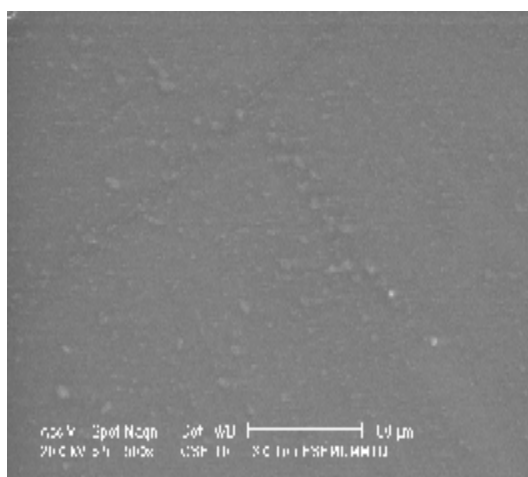


(d) Echantillon vieilli pendant 2h
($Rh_d=51.2\%$; $Rh_f=54.3\%$)

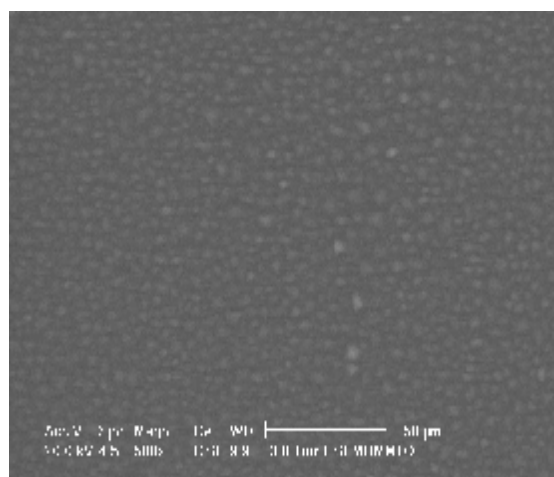


(e) Echantillon vieilli pendant 4h
($Rh_d=50.6\%$; $Rh_f=56.2$)

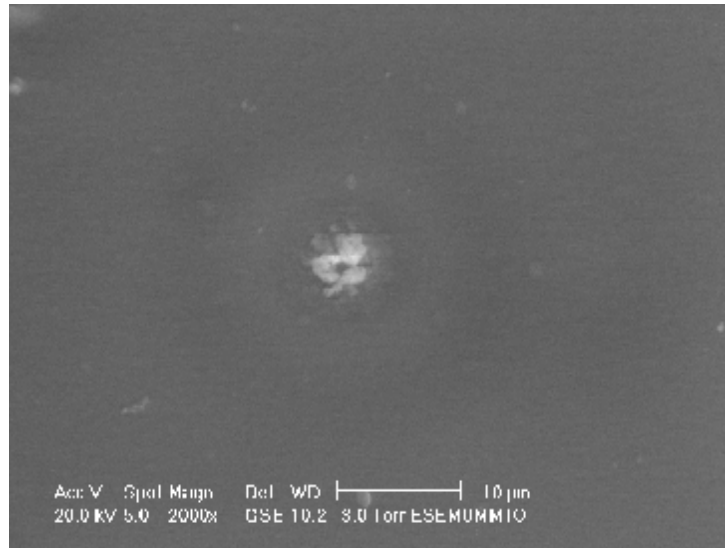
b) A l'état sec



(f) Echantillon vieilli pendant 30mn
($Rh_{inter(d)}=44.9\%$; $Rh_{inter(f)}=46\%$)



(g) Echantillon vieilli pendant 2h
($Rh_{inter(d)}=40.6\%$; $Rh_{iner(f)}=45\%$)



**(h) Echantillon vieilli pendant 4
($Rh_{inter(d)}=42.5\%$; $Rh_{inter(f)}=45\%$)**

Fig. IV .7 Micrographes de la surface du PMMA à l'état humide et sec

- Rh_d : Taux d'humidité au début de l'expérience
- Rh_f : Taux d'humidité à la fin de l'expérience
- $Rh_{inter(d)}$: Taux d'humidité à l'intérieur de l'enceinte fermée au début de l'expérience
- $Rh_{inter(f)}$: Taux d'humidité à l'intérieur de l'enceinte fermée à la fin de l'expérience

La figure IV.7 montre avec un agrandissement de 250x à 2000x des micrographes des échantillons : vierge (a) qui présente une surface lisse et homogène, échantillons vieillis électriquement à l'état humide (b), (c), (d) et (e) et à l'état sec (f), (g) et (h).

Pour l'échantillon soumis pendant 30mn aux décharges superficielles à l'état humide Fig.IV.7.(b), nous pouvons observer, pour des profondeurs d'analyse correspondant aux tensions 20 kV et 15 kV la topographie des zones ayant subi des dégradations. Des arborescences de l'ordre de $4.75\mu m$ prennent naissance et se développent à partir des microcavités existant à la surface de l'échantillon, ces microcavités pourraient êtres des vacuoles, des particules organiques ou minérales Fig.IV.7.(c,d,e).

Pour l'échantillon soumis pendant 1 heure aux décharges couronnes à l'état humide, on remarque que le nombre des arborescences est un peu plus important et elles se développent sur une surface beaucoup plus grande. Les canaux des arborescences ont un diamètre de l'ordre de 26.1 micromètre. Pour l'échantillon soumis aux décharges pendant 2h Fig.IV.7 (d), les arborescences grandissent et prennent de l'ampleur et la longueur est plus importante elle est de l'ordre de 47.7 μm .

Pour 4 heures de vieillissement Fig.IV.7.(e), on voit clairement que les canaux des arborescences sont plus importants ils sont de l'ordre de 69.2 μm même si l'agrandissement a été fait à 500x on peut observer que la surface de l'échantillon est parsemée d'arborescences. Pour les échantillons qui ont subis des décharges couronnes à l'état sec on remarque des dégradations mais pas d'arborescences même si l'agrandissement des images varie entre 1500 x à 2000 x.

IV.6.3 Spectres FTIR

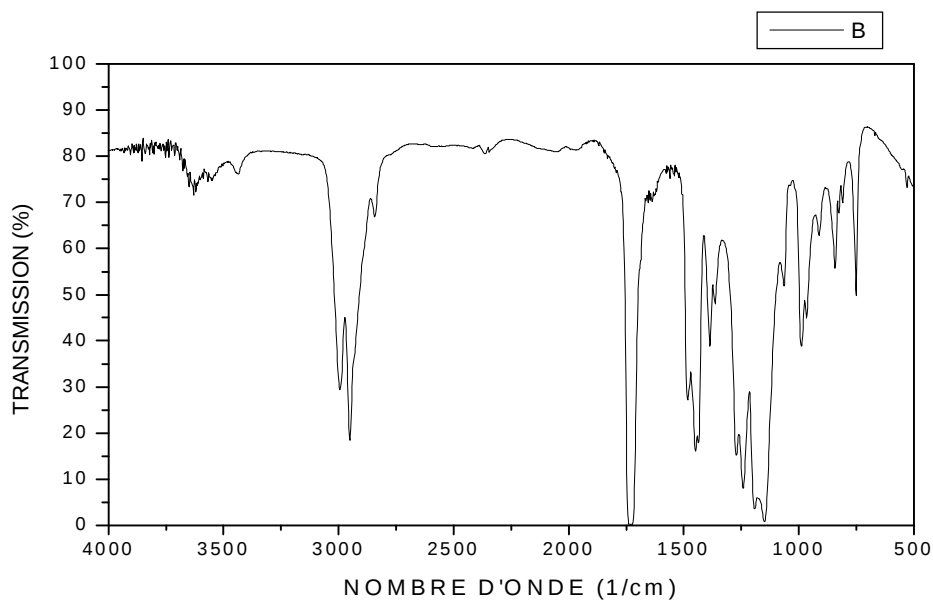
Pour interpréter les spectres infrarouges on divise généralement le spectre en deux parties :

La section de droite ($<1500\text{ cm}^{-1}$) est appelée empreinte digitale parce qu'elle comporte un très grand nombre de bandes aux formes variées. Si toutes les bandes de cette région se retrouvent dans deux spectres infrarouges aux mêmes positions et même intensité relative, on peut conclure avec confiance qu'il s'agit de spectres du même composé. Le nombre important rend cependant l'analyse de cette section passablement ardue. De plus, la nature des bandes qui se retrouvent dans cette région du spectre révèle plus d'informations structurales. C'est pourquoi il est recommandé initialement d'ignorer le côté droit du spectre et concentrer l'analyse sur le côté gauche.

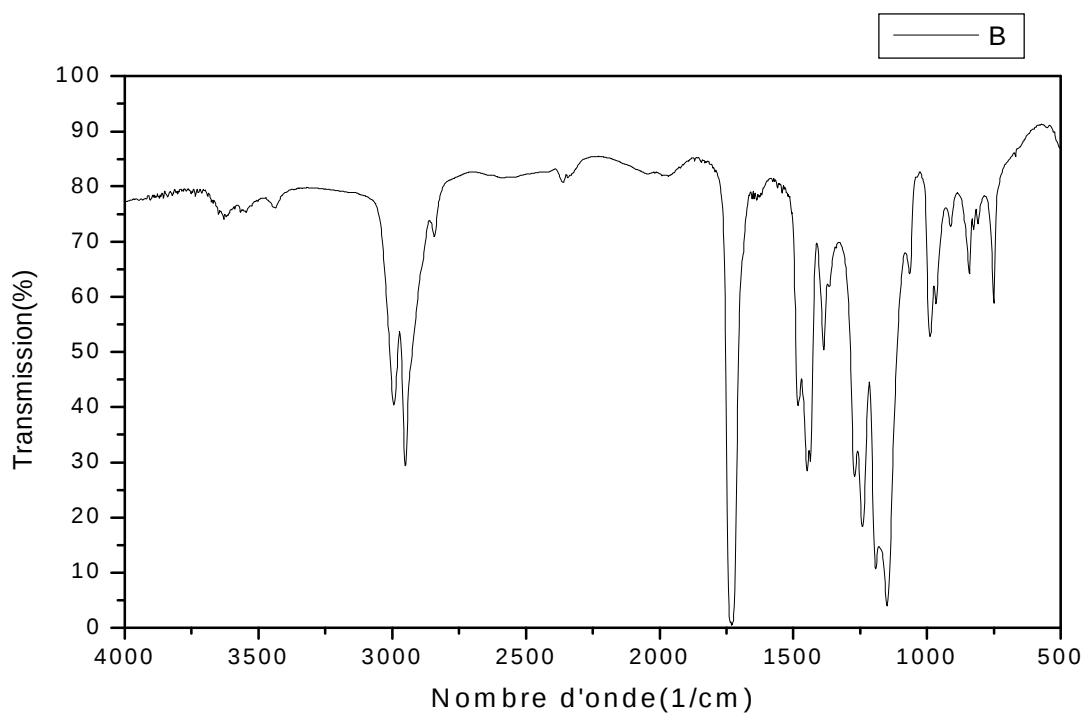
La section de gauche ($>1500\text{ cm}^{-1}$) comporte la plupart des bandes qui sont caractéristiques des groupements fonctionnels.

La présence ou l'absence de ces bandes est généralement évidente et procure des informations structurales importantes.

Notons qu'il est souvent inutile d'analyser d'une façon très détaillée les absorptions C-H vers les nombres d'onde de 3000 cm^{-1} du moment que tous les composés organiques ont pratiquement des absorptions dans cette région.



SPECTRE FTIR DU PMMA vierge relevé sur l'échantillon de 4HEURES (état humide)



Spectre FTIR DU PMMA vierge relevé sur l'échantillon 4heures (état sec)

Fig.IV.7 : Spectres du PMMA vierge à l'état humide et sec

Groupelement	liaison	Nombre d'onde	vibration	intensité
Acides	O-H	3550-3500	élongation	intense et très large
-CH ₂ -	C-H	2925	élongation asymétrique	forte
Esters	C=O	1750-1730	élongation	forte
Esters	C-O	1300-1050	élongation deux bandes	

Tableau 1 : Bandes d'absorptions des fonctions caractéristiques du PMMA

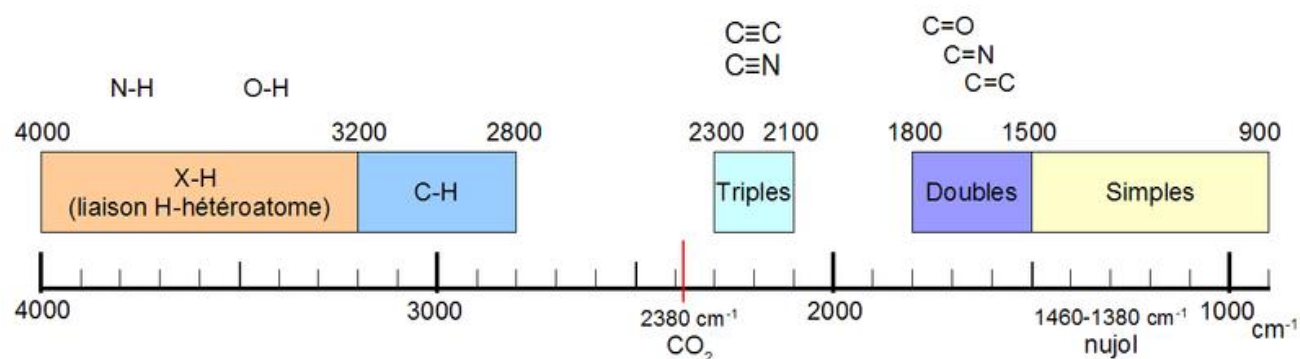
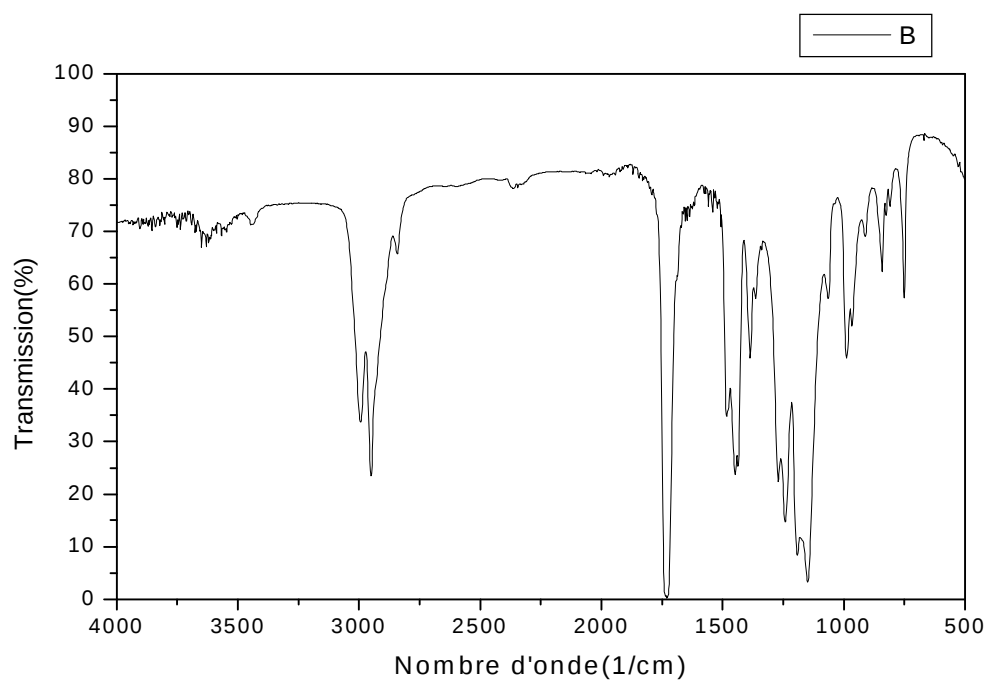
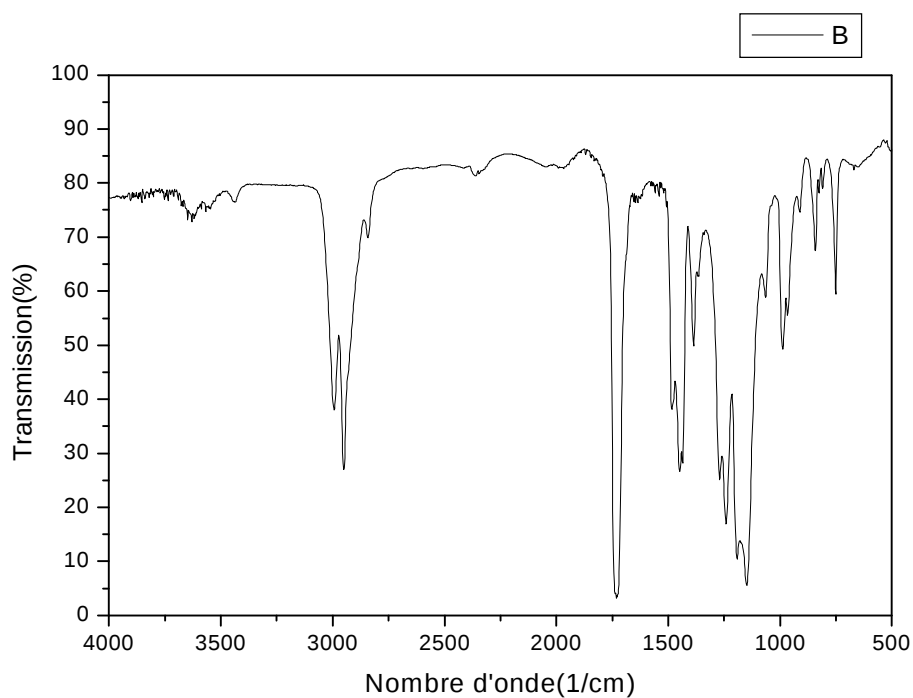


Fig.IV.8 : Aperçu des longueurs d'ondes d'absorption pour les molécules organiques

Les spectres FTIR des échantillons vierge de PMMA en forme de film que nous avons fabriqués sont donnés dans la figure IV.7. Dans le tableau 1 et la figure IV.8, nous donnons les bandes d'absorption de l'échantillon et les groupements fonctionnels caractéristiques du matériau.



PMMA vieilli électriquement pendant 4heures (état humide)



spectre FTIR du PMMA vieilli électriquement pendant 4heures (état sec)

Fig.IV.9 : PMMA vieilli électriquement pendant 4h à l'état humide et sec

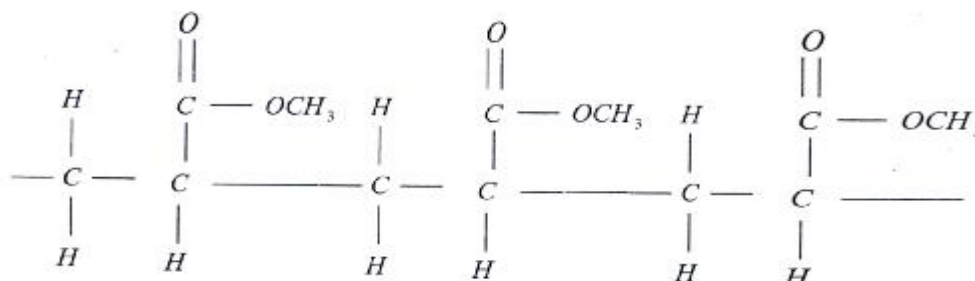
La figure (IV.9) montre les spectres de deux échantillons de PMMA l'un soumis aux décharges durant 4h à l'état humide et l'autre à l'état sec pendant la même durée . En comparant ces spectres à celui des échantillons neufs, nous constatons une diminution de l'intensité d'absorption des liaisons C- C, C-H et C=C indiquant une réduction des groupements fonctionnels, donc une dégradation du diélectrique.

Le taux d'absorption du faisceau a diminué de 82% pour le vierge humide à 72% pour l'échantillon vieilli pendant 4heures état humide, cela signifie que l'échantillon est devenu opaque.

Pour l'échantillon vieilli pendant 4heures à l'état sec le taux d'absorption n'a pas changé vraiment par rapport à l'état vierge. Cela signifie que l'échantillon n'a pas eu de vieillissement.

Ø Structure du PMMA

La structure du PMMA est représentée sous dessous



IV.7 Discussion des résultats

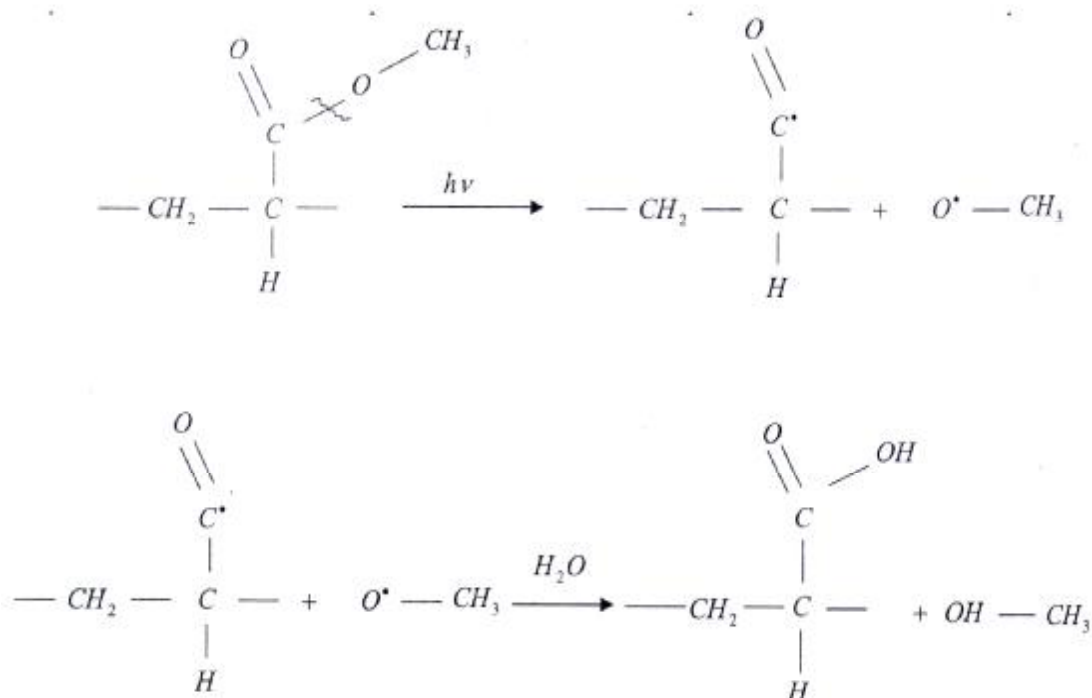
IV.7.1 A l'état humide

- **Disparition de l'ester et formation de l'acide carboxylique**

Le spectre de la figure IV.9 à l'état humide montre la disparition du pic à 3750cm^{-1} sous l'action des décharges électriques aux quelles est soumis l'échantillon durant 4h. ceci s'explique par la séparation du groupement fonctionnel C-O-CH₃ de l'ester et la formation d'un acide carboxylique OH-CH₃ .

Dans la bande $[3750 - 3450] \text{ cm}^{-1}$, l'acide carboxylique s'est formé en plusieurs étapes :

- 1^{er} étape : la rupture de liaison C-O-CH₃ de l'ester qui se trouve au niveau des branches sous l'action de la décharge électrique.
- 2^{ème} étape : formation de l'ozone O₃
- 3^{ème} étape : l'ozone produit dans la décharge électrique arrache les atomes d'hydrogène des groupements méthyle (C-H) pour former des groupements d'acide carboxylique avec la participation de l'humidité ambiante, ces étapes sont représentées par les réactions ci-dessous.



IV.7.2 A l'état sec

A première vue les deux spectres, vierge et vieilli électriquement pendant 4 heures à l'état sec se superposent, à part qu'au voisinage de [4000-3750]cm⁻¹ y'a un peu plus de pics sur l'échantillon vieilli que sur l'échantillon vierge due à l'apparition de l'humidité au bout de 4 heures même en présence de silicagel, ce qui voudrait dire que le PMMA a résisté au vieillissement électrique.

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du vieillissement électrique accéléré des échantillons du PMMA de faible épaisseur ce qui nous a permis de comprendre l'effet du vieillissement sur les propriétés physicochimique du PMMA utilisé dans l'isolation.

L'étude du vieillissement électrique nous a permis de constater :

- L'importance de savoir l'état de surface d'un isolant solide ; plus la surface a des impuretés plus elle risque de vieillir rapidement.
- Que l'humidité est un facteur important qui accélère la dégradation de l'isolant solide PMMA.
- l'analyse par MEB nous montre que le développement des arborescences dans les polymères est important aux essais réalisés à l'état humide par rapport à l'état sec. Le phénomène est considéré comme dangereux, car une fois qu'elles sont formées, il semble que rien ne peut les empêcher de se développer jusqu'au claquage. C'est pourquoi il est nécessaire avant tout d'empêcher leur formation.

Durant toutes nos expériences, un dégagement gazeux (ozone) et un changement de couleur accompagnent le vieillissement des échantillons, tout ceci est une conséquence de la dégradation progressive et irréversible de l'isolant.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] WILDI .S, Electrotechnique ; 4^{ème} édition.
- [2] ALAIN BOUDET, « voyage au cœur de la matière plastique », les microstructures des polymères, CNRS , PARIS ,2003.
- [3] Traité des matériaux, « Matériaux polymères », propriétés mécaniques et physiques. Vol14, Lausanne : presses polytechniques et universitaires Romande, 2001.
- [5] FENEK .H « Effet des décharges superficielles et du vieillissement thermique sur les propriétés électriques » mémoire de fin d'étude 2006/2007.
- [6] M. CARREGA, M .BRION , C.DUVAL,J-F.AGASSANT,O.DENIZART
« matériaux polymères », édition Dunod , Avril 2007.
- [7] ROBERT.PERRIN, JEAN.PIERRE.SCHAREF, « chimie industrielle », 2eme édition, PARIS, 1999.
- [8] J.P.TROTIGNON.J.VERDU.A.DOBRAZYNSKI.M.PIPRAUD, « précis, matières plastiques », structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation, édition Nathan, 2006.
- [9] N.AZZI, M.BOUKSIL « étude du vieillissement thermique du PMMA », mémoire d'ingénieur 2008.
- [10] M.AGUET, M. LANOZ ; « traité d'électricité » ;Haute Tension Edition Vol XXII ;2001.
- [11] Mr. A.VINCENT « conception et simulation d'un réacteur fil-cylindre à décharge couronne avec barrière diélectrique adaptée au traitement des oxydes d'azote dans des efflu marqués par un isotrope » Thèse de doctorat U.P.M.C année 2002.

- [12] M.A. HANDALA « étude de la décharge de surface sous tension alternative 50Hz » Thèse de doctorat d'état, 2007.
- [13] S. LARIGALDI , « étude expérimentale et modélisation des mécanismes physiques de l'étincelle glissante » ; Office national d'études et de recherches aérospatiales français.
- [14] G.C.LICHTENBERG, Novi comm. Soc , Reg , Sci , Goh.1777.
- [15] A.T. MORRIS , « Heat developed » and « powder LICHTENBERG figures and the ionization of dielectric surfaces produced by electrical impulses » British journal of applied physics, Vol.21, pp.98-109, 1951.
- [16] Y.KASHIWAGUI and H.ITOH « Synchronization of positive surface streamers triggered by vacuum ultraviolet in atmosphere » J-Phys-D : Appl. phys-vol 39, pp-113-118 ; 2006.
- [17] « Lichtenberg figures ».
- [18] G, M. SOMMERMAN, C.J.BUTE, and E.L.C.LARSON, « impulse ionization in liquid dielectrics », AIEE transactions, vol 73, pp.147-59, 1954.
- [19] S.S.HAKIM and J.B. HIGHAM, « Phenomenon in n-hexane prior to its electric breakdown », Nature, Vol 189, PP-966, 1961.
- [20] A.AMROUNI, A.MOHAND OUSAID ; « contribution à l'étude des décharges superficielles en tension alternative 50Hz », mémoire de fin d'étude UMMTO, 2001.
- [21] A.OUMOKHTAR et R.BOUARABA , « développement de la décharge superficielle en tension alternative 50Hz », mémoire d'ingénieur dirigé par Mr.M.A. HANDALA, 2004.

[22] Cours haute tension (4^{ème} année) assurés à l'université UMMTO, dirigés par Mr.M.A. HANDALA.

[23] PHILIPPE ROBERT, « matériaux d'ETH », Vol ,Edition Dunod.

[24] Technique de l'ingénieur D2 11va, « alliages fer-silicium » par Jean-Claude Bavay et Jean-Verdun, responsables de développement tôles magnétiques, aciers électriques.

[25] MICHEL AUGUET et MICHEL LANOZ « traité d'électricité haute tension » Vol XXII , Edition Georgie ,1982.

[26] M. MOUDOUD , « contribution à l'étude d'une isolation solide/air soumise à une tension alternative 50Hz »,mémoire de magistère dirigé par Mr.M.A.HANDALA.

[27] Artificial pollution testing of HVCD and insulators, « Analysis of factors influencing performance », Task force 04-04 of study comunital 33.

[28] « Actes de la deuxième conférence nationale sur la H.T », CNHT 1997 organisé par UMMTO.

[29] Wikipédia.