

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT D'ELECTROTECHNIQUE

Mémoire de Fin d'Etudes De MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie Electrique

Spécialité : RESEAUX ELECTRIQUES

Présenté par :

Idir BRAHIMI

Lyes AKKOUCHE

Thème

Caractérisation électrique et physico-chimique de polymères isolants utilisés dans le transport d'énergie électrique

Mémoire soutenu publiquement le 28 septembre 2015 devant le jury composé de:

M Ahmed CHALLAL

Maitre Assistant, UMMTO, Président

M Mohand Amokrane HANDALA

Maitre de Conférences, UMMTO, Rapporteur

Melle Nora KIRECHE

Maitre Assistante, Université de Bouira, Examinatrice

M El Hadi BELHITECHE

Maitre Assistant, Université Mohamed BOUDIAF Msila, Examineur

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au laboratoire haute tension au Département d'électrotechnique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Tout d'abord louange à Dieu, L'infiniment Miséricordieux, le très Miséricordieux pour la volonté et le courage qu'il nous a donné pour mener à terme ce travail.

Nous tenons à exprimer notre sincère reconnaissance à notre promoteur Mr M.A.Handala Maître de Conférences à l'université de Tizi Ouzou, pour son aide et ses conseils précieux, pour sa grande disponibilité et ses qualités humaines.

Nos sincères remerciements vont également à Mr Ahmed Challal Maître Assistant à l'université de Tizi Ouzou pour l'honneur qu'il nous fait d'avoir accepté d'être Président du jury de soutenance de ce mémoire.

Nous exprimons nos vifs remerciements à Mr Elhadi Blhiteche Maître-assistant à l'université de Msila à pour

l'honneur qu'il nous fait en acceptant d'être membre de ce jury de soutenance de ce mémoire.

Nous remercions vivement aussi Melle Nora Kireche Maitre assistante à l'université de Bouira, pour l'honneur qu'elle nous fait d'avoir acceptée d'être membre de jury de soutenance de ce mémoire.

Monsieur Sébastien Rondot, Maitre de conférences HDR a l'Université de Reims Champagne Ardenne, qui a met à notre disposition le matériel nécessaire à la réalisation des expériences. Qu'il soit assuré de notre profonde reconnaissance pour l'aide scientifique et l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de notre travail de recherche.

Enfin, nous tenons à remercier nos parents, nos frères et sœurs, ainsi nos amis pour leur soutien et leurs encouragements au cours de notre cursus.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

*A notre Prophète (Paix et bénédictions d'Allah soient sur
lui).*

*A mes chers parents qui ont sacrifié leur vie pour donner
un sens à la mienne.*

A mes chers frères et chères sœurs.

A toute ma famille.

A tous mes amis.

Aux garants de l'indépendance contre tout usurpateur.

Aux défenseurs des valeurs humaines.

Aux syndicalistes honnêtes de l'UMMTO.

Idir

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à:

Ma très chère mère,

Mon très cher père,

Mes très chers frères,

Mes très chères sœurs,

Toute ma famille,

Et à tous mes amis.

Toute la promotion 2015,

Lyes

"Il y a quelque chose de plus haut que l'orgueil, et de plus noble que la vanité, c'est la modestie ; et quelque chose de plus rare que la modestie, c'est la simplicité."

- Antoine de Rivarol -

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale.....	01
Chapitre I : Généralités sur les polymères	
I.1.Introduction	03
I.2.Historique.....	03
I.3.Définition d'un polymère.....	04
I.4.Classification des polymères	04
I.4.1.Selon l'origine	04
I.4.2.Selon les propriétés	04
I.4.3. Selon leur domaine d'application	05
I.5.Structure moléculaire des polymères	05
I.6.Propriété des polymères	07
I.7.Synthèse des polymères	08
I.7.1.La polymérisation en chaîne.....	09
I.7.2.Polymérisation par étapes	10
I.8.Domaine d'utilisation des polymères	10
I.9. Utilisation des polymères dans les câbles électriques.....	11
I.10.Exemple des polymères la plus utilisés dans l'isolation.....	12
I.10.1.Polyéthylène (PE)	12
I.10.2.Polystyrène (PS)	13
I.10.3.Polychlorure de vinyle (PVC)	13
I.10.4.Silicone rubber	13
Conclusion	14
Chapitre II : Différentes types de caractérisation de polymères	
II.1.Introduction	15
II.2.Vieillessement des polymères	15
II.2.1. Vieillessement chimique	15
II.2.2. Vieillessement physique.....	16
II.2.3. Vieillessement thermique.....	17
II.2.4. Vieillessement électrique	17
II.3. Rupture diélectrique des polymères (claquage)	17

II.3.1. Différents mécanismes de claquage.....	18
II.4 Les propriétés diélectriques des polymères	19
II.4.2. La rigidité diélectrique	20
II.4.3. La permittivité.....	20
II.4.4. Les pertes diélectriques.....	21
II.4.1. La Résistivité superficielle	21
II.5. La caractérisation physico-chimique	21
II.5.1. Analyses par spectroscopie infrarouge (FT-IR)	21
II.5.2. Analyse microscopique.....	23
II.6. L'hydrophobicité de la surface d'un polymère	25
II.6.1.Principe	26
II.6.2.Mesure de l'angle de contact	26
II.6.3. Energie libre d'une surface et tension de surface.....	27
Conclusion	28

Chapitre III : Matériaux et méthodes

III. Introduction.....	29
III.2.Présentation des matériaux utilisés.....	29
III.2.1.Le polychlorure de vinyle (PVC)	29
III.2.1.2.Formule molécule de PVC.....	29
III.2.1.3.Caractéristiques et propriétés d'usage du PVC.....	30
III.2.1.4.Fabrication du PVC	32
III.2.1.5.Utilisation de PVC	32
III.2.1.6.Préparation des échantillons	33
III.2.2 .Les silicones rubber	35
III.2.2.1.Les élastomères silicone.....	35
III.2.2.2.Propriétés des silicones rubber	35
III.2.3.Caractéristiques principales de silicone rubber.....	37
III.2.4.Utilisation de silicone rubber	37
III.2.5.Comparaison de la chaîne d'isolateur en silicone à une chaîne en verre	38
III.3.1.Préparation des échantillons.....	39
III.3.2.Présentation de laboratoire de haute tension.....	40
III.3.3.Les électrodes.....	41
Conclusion	43

Chapitre IV: Résultats et interprétations

IV.1.Introduction	44
IV.2.Propriétés diélectriques de PVC	44
IV.2.1.La permittivité diélectrique	44
IV.2.2.Facteur de perte diélectrique	45
IV.2.3.La résistivité superficielle	47
IV.2.4. Analyse microscopique	47
IV.2.5. Analyse FTIR	49
IV.3.Propriétés de silicone rubber	51
IV.3.1.l'hydrophobicité.....	51
IV.3.2.La résistivité volumique.....	54
IV.3.3.La résistivité superficielle.....	56
IV.3.4. Analyse FTIR	56
Conclusion	58
Conclusion générale.....	59

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

Les polymères sont parmi les produits chimiques ayant le plus d'applications industrielles. Ce sont des macromolécules obtenues par la combinaison d'un grand nombre de molécules plus petites (monomère).

Ces macromolécules sont aujourd'hui très largement utilisées dans le monde industriel. On les retrouve comme matériaux d'isolation dans les équipements et dispositifs électriques (générateurs, transformateurs, instruments haute tension, gaine de câblage, enrobage décomposant...).

L'isolation électrique est un élément critique dans les appareils fonctionnant sous haute tension. La durée de vie d'un matériel étant souvent liée à la durée de vie de son isolation, beaucoup de travaux ont pour objet la compréhension des mécanismes de vieillissement des matériaux utilisés comme isolants électriques. La rupture de l'isolation, communément appelée claquage, correspond au passage d'un arc électrique entre une partie sous tension et une autre partie, généralement à la terre. La grande quantité d'énergie mise en jeu au passage de l'arc provoque la destruction irréversible de l'isolant, et donc celle du matériel.

Parmi ces matériaux, le PVC et la silicone rubber qui fait l'objet de la présente étude.ils présentent un intérêt croissant en recherche, comme en industrie, pour leurs propriétés électriques et diélectriques intéressantes, bonne résistance aux contraintes thermiques, chimiques et électriques. Dans le domaine de l'isolation électrique plus particulièrement, Une décharge qui se produit dans le matériau constitue un facteur de vieillissement responsable de la dégradation des propriétés de l'isolant et abrège sa durée de vie, dont les processus physico-chimiques responsables de cette dégradation ne sont pas encore bien connus.

Ce travail présente l'analyse de l'évolution de ces propriétés en fonction de la fréquence et de temps d'application de la contrainte électrique.il s'articule autour de quatre chapitre

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les polymères, et leur classification.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les différents modèles de vieillissement des polymères. En suite leurs propriétés diélectrique et leur caractérisations diélectriques et physico-chimique.

Les méthodes et les matériaux utilisés (PVC et la silicone rubber) en suite nous allons donner quelque propriété ainsi que les techniques expérimentales de chaque matériau seront représenté dans le troisième chapitre.

Dans le dernier chapitre on se focalise sur les résultats des essais et leurs interprétations.

CHAPITRE I

Généralités sur les Polymères

I.1. Introduction

Après avoir utilisé les matériaux naturels dans les temps préhistoriques (bois, pierre, peau, laine, etc.), et avoir extrait les métaux des minerais, en suit la création des alliages métalliques, l'homme commencé à créer des matériaux de synthèse à partir de composants organiques. C'est ainsi que sont apparus les premiers polymères de synthèse (fin XIXe siècle).

L'objectif de ce chapitre est de donner des généralités sur les polymères et également les définitions des différentes structures de ces derniers. Nous allons aussi classer les polymères selon leur caractéristique.

I.2. Historique

Bien que l'homme ait depuis longtemps utilisé des polymères naturels, comme les fibres textiles par exemple, il faut attendre 1830 pour que la science s'y intéresse. Au départ, on a transformé chimiquement des polymères naturels pour générer des polymères artificiels. La vulcanisation du caoutchouc en 1844 par Goodyear et la production de nitrocellulose pour remplacer la soie en sont les deux grands exemples.

Le terme polymère est utilisé en 1866 par Berthelot. Il résulte qu'on distingue trois grandes familles : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères qui sont des polymères présentant des propriétés élastiques, obtenues après réticulation. Ils supportent de très grandes déformations avant rupture et sont déformables de manière réversible. Une étape importante est franchie avec la production de polymères synthétiques, comme la bakélite en 1910.

Même si la notion de macromolécule est présagée au début du XIXe siècle, de nombreux chercheurs ne voient là que des agrégats ou micelles. Cette notion n'apparaît que tardivement dans l'histoire de la chimie, dans les années 1920, avec les travaux d'Hermann Staudinger. Il est le premier à proposer la notion de polymère comme connue aujourd'hui, il a ainsi ouvert la voie à la science et à la technologie des polymères. Il a obtenu le prix Nobel en 1953 pour ses travaux [6].

Le développement industriel consécutif de la science macromoléculaire a été accélérée ensuite par la seconde guerre mondiale. Les Etats-Unis a été privé lors de leur entrée en guerre approvisionnement en caoutchouc naturel en provenance d'Asie du Sud-est. Ils sont alors lancé un immense programme de recherche visant à trouver des substituts de synthèse [7].

I.3. 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 longue chaîne où 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 une liaison chimique forte, tandis que les liaisons interchaîne sont plus faibles. La présence de liaisons faibles et fortes apporte aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques particulières. [3]

I.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.4.1 Selon l'origine

➤ **Les polymères naturels**

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

➤ **Les polymères artificiels**

Dérivés des polymères naturels nitrate et acétate de cellulose, ébonite.

➤ **Les polymères synthétiques**

Produits dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation.

I.4.2 Selon les propriétés

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

➤ **Les polymères thermoplastiques**

Ils sont aussi appelés thermoplastes, ils sont constitués de chaînes plus ou moins linéaires liées entre elles par des forces de Van Der Waal, sont malléables et fusibles à la température élevée. Les plus courants sont les polyéthylènes, le plexiglas, les textiles de type nylon chauffés, ces plastiques fondent, se vaporisent et brûlent. [1]

➤ **Les polymères thermodurcissables**

Ils se solidifient à température élevée et gardent leur forme lorsque celle-ci décroît. Les plus utilisés sont les polyuréthanes, les résines phénoliques. Exposés à la chaleur, ces plastiques, ne fondent pas ; ils se décomposent en dégageant des produits volatiles accompagnés de résidus carbonisés. [1]

➤ **Les élastomères**

Ils comprennent, le caoutchouc naturel, le caoutchouc synthétique et le caoutchouc de silicones. Tous doivent subir dans leur préparation une vulcanisation qui pour but de diminuer leur plasticité et d'augmenter 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 constante. [3]

I.4.3 Selon leur domaine d'application

➤ **Les polymères de grande diffusion**

Dont la production annuelle s'évalue en millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien. Le polyéthylène, le polystyrène, le polychlorure de vinyle et quelques autres sont à classer dans cette catégorie ; ils présentent une importance économique considérable. [4]

➤ **Les polymères techniques**

Ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramique...) dans de nombreuses applications ; les polyamides, les polyacétals ...font partie de cette famille ; [4]

I.5. Structure moléculaire des polymères [7]

Les procédés modernes utilisés pour la synthèse des polymères permettent de leur conférer des structures variées.

➤ **Polymères à molécules linéaires**

Les macromolécules sont formées de joint bout à bout en chaîne simple (figure I.4-a). comme exemple de tel polymère ; nous pouvons citer : le polyéthylène (PE), le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène (PS)...

Les molécules linéaires peuvent être flexibles et souples ; elles sont souvent enchevêtrées et forment des nœuds physiques de réticulation qui peuvent disparaître soit par élévation de la température soit sous contrainte mécanique.

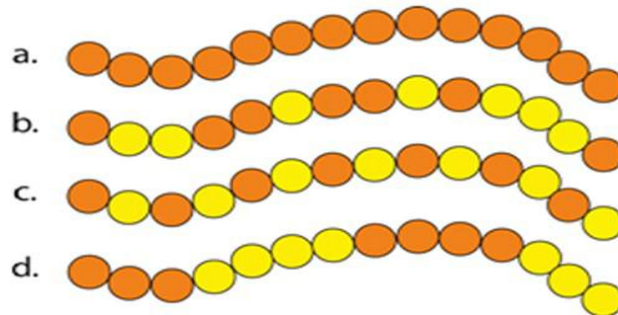


Fig. I.4-a : Polymère à molécule linéaire

➤ **Polymère à molécule ramifiées**

Ils se caractérisent par la présence de branche latérales, c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale, ce sont les ramifications (figure I.4-b)

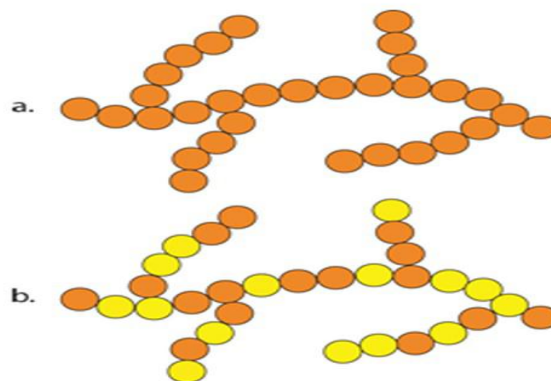


Fig. I.4-b : Homopolymère ramifiée (a) et copolymère ramifiée(b)

➤ **Polymère à molécule réticulés**

On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles. Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation (nœud chimique) ; ces polymères sont dit réticulés, ce sont en générale Les élastomères et les thermodurcissables. (figureI.4-c)

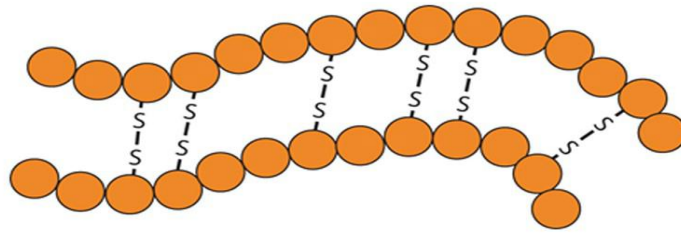


Fig. I.4-c : Polymère réticulé

I.6. Propriété des polymères

➤ Propriétés chimiques des polymères

La teneur en eau affecte les propriétés mécaniques des polyamides. La présence d'eau peut favoriser l'hydrolyse des polyesters (ainsi que la rupture des fibres de verres qu'ils contiennent éventuellement).

Mais généralement les polymères sont peu affectés par les solutions salines, les acides faiblement dosés. En revanche ils sont pour la plupart sensibles aux solvants organiques (dérivés du pétrole...).

Compte-tenu de la diversité des polymères, il faut toujours spécifier au fabricant (via le fournisseur éventuellement) les conditions d'utilisation de son produit et l'associer au choix du meilleur produit ou compromis. [8]

➤ Propriétés physiques des polymères

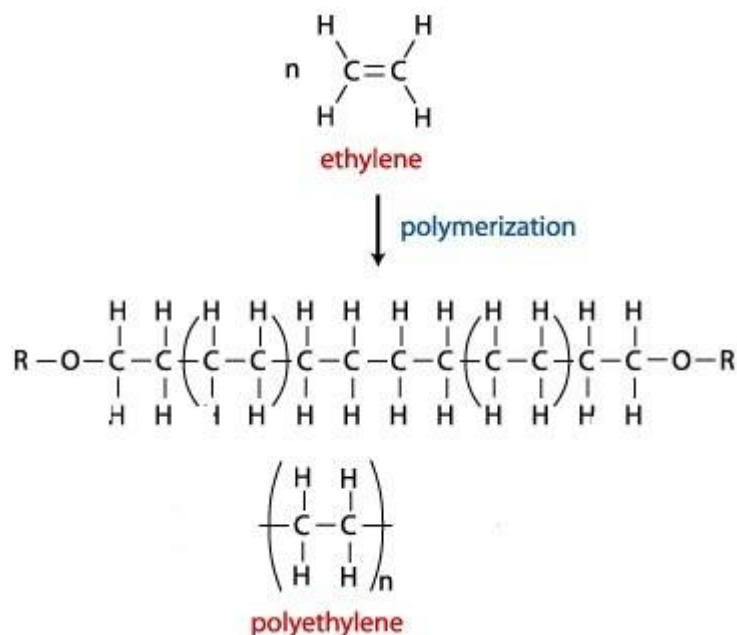
Si l'on considère l'usage des matériaux polymères, on distingue deux classes : les polymères techniques et les polymères à usage structural. Les polymères techniques sont généralement produits en petites quantités pour leur propriété optique, électronique, physico-chimique, pharmaceutique, etc. Les polymères à usage structural sont formulés pour adapter leurs propriétés mécaniques à un usage donné. C'est essentiellement la rigidité et l'amortissement qui sont concernés. Bien sûr plusieurs propriétés peuvent être concernées simultanément, par exemple dans le cas des polymères transparents où de bonnes propriétés optiques et une moindre fragilité sont exigées. Les polymères sont de bons, voire très bons, isolants électriques et des isolants thermiques de qualité moyenne tant qu'ils ne forment pas de mousse. [8]

➤ Propriétés mécaniques des polymères

Les polymères thermoplastiques, à température ambiante, sont proches de leur température de ramollissement (T_g , T_f) et leur comportement mécanique est sensiblement affecté par la vitesse de sollicitation et la température. Ceci est lié à la thermo-activation et à la coopérativité des mouvements moléculaires. Tous les polymères thermoplastiques se rigidifient à basses température et retrouvent un comportement fragile. Une température basse relativement correspond à une sollicitation rapide, une haute température relativement correspond à une vitesse de sollicitation lente – il s'agit de l'équivalence temps-température [8].

I.7. Synthèse des polymères

La réaction chimique, ou le procédé, permettant la synthèse de polymères à partir de molécules réactives qui peuvent être des monomères est dite polymérisation.



FigI.6: Exemple de polymérisation (polyéthylène)

On distingue deux types de réaction chimiques qui permettant la polymérisation :

I.7.1. La polymérisation en chaîne

La polymérisation radicalaire suit un mécanisme de réaction en chaîne. L'espace active est un radical libre, elle s'applique à un grand nombre de monomère. Cette polymérisation comporte trois étapes essentielles : [9]

- **L'amorçage (ou initiation) :** Décomposition de l'amorceur : la décomposition d'une molécule conduit à des radicaux R^* . Cette réaction est lente et se produit tout au long de la polymérisation. Les amorceurs comportent une liaison faible susceptible de rompre sous l'action de la chaleur d'un rayonnement par dissociation homolytique. Il existe deux grande familles d'amorceurs : peroxydes souvent symétriques et produisant alors deux radicaux identiques par dissociation ; addition du radical (R^*) sur le monomère M : cette réaction conduit à la formation du centre actif RM^* . [9]

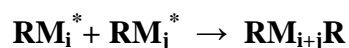


- **La propagation :** La propagation est la séquence des réactions d'addition du monomère M sur un centre actif RM^* , conduisant ainsi à la croissance de la chaîne macromoléculaire.



La formule générale : $RM_i^* + M \rightarrow RM_{i+1}^*$

- **La terminaison :** les réactions de terminaisons sont celles qui conduisent à la destruction des centres actifs et à la fin des réactions de la croissance des chaînes



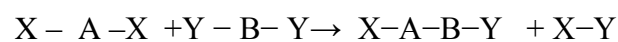
I.7.2. Polymérisation par étapes

La polymérisation par étapes pour laquelle la formation de macromolécule résulte de réaction par étapes, entre les formations chimique réactives portée par les molécules monomère ou polymère. Chaque molécule peut croître par réaction avec n'importe quelle autre molécule (monomère, dimère ...)

La formation de macromolécule résulte de réaction successive entre deux formation chimique (X, Y) portées par des molécules comportant au moins deux fonction chimique. Les réactions se produisent par des simples chauffages ou en présence de catalyseur ; elle s'arrêtant lorsque l'un des réactif ou lorsque l'un des réactifs initiaux est consommé par la réaction chimique. [10]

Les réactions qui éliminent à chaque étape des petites molécules comme H₂O un alcool ou HCL..., sont appelées réaction de polycondensation.

Les réactions ou les monomères réagissent sans élimination de molécules, sont appelées réactions de polyaddition.



monomère + monomère → dimère bifonctionnel

(n) mère +(m) mère → (n+m) mère (polymère)

I.8. Domaine d'utilisation des polymères

Les polymères ont envahi tous les domaines de notre vie quotidienne. Ils sont la base de plusieurs matériaux et sont utilisés dans différents domaines, tel que : [2]

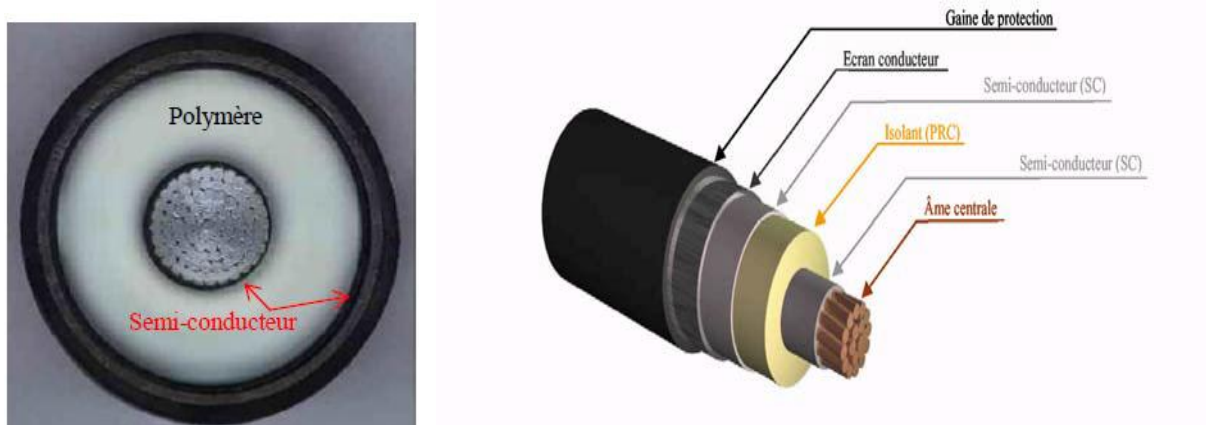
➤ Electriques

- ✓ les connecteurs pour puits de forage
- ✓ gainage des câbles
- ✓ fibre optique
- ✓ cellules photovoltaïques

- **Automobile**
 - ✓ les segments
 - ✓ les tiges de soupapes
 - ✓ réservoirs d'essence
 - ✓ les pistons ultralégers
- **Ingénierie**
 - ✓ les joints hydrauliques
 - ✓ les brides de tubes
 - ✓ les plaques de valve de compresseur
 - ✓ verres de lunettes
- **Aéronautique**
 - ✓ les connecteurs
 - ✓ les turbines
 - ✓ les roulements à bille
 - ✓ les bagues
- **Bâtiment-travaux publique**
 - ✓ peintures
 - ✓ isolation
 - ✓ revêtement de sol
 - ✓ tuyauteries

I.9. Utilisation des polymères dans les câbles électriques

La technique d'isolation des câbles de puissance à basse de papier imprégné d'huile sous pression, a permis à partir des années soixante-dix de transporter de l'électricité sous haute tension .Cependant des inconvénients propre au matériel employé, comme le cout d'entretien et la surveillance des lignes, a toujours entravé son utilisation à grande échelle. Les progrès dans la fabrication des polymères, pouvant supporter des champs électriques intenses associés à une méthode d'extrusion des câbles par une combinaison de polymère et d'écran semi-conducteur, a permis de remplacer définitivement le procédé à papier imprégné (figureI.7.1)



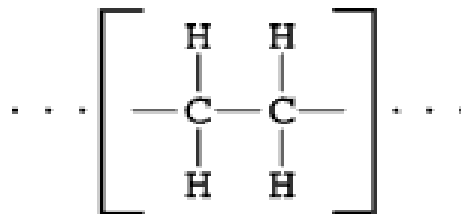
FigI.7.1 : Schéma d'un câble électrique isolé par un polymère

I.10. Exemples des polymères la plus utilisés dans l'isolation

Ces isolants occupent une place intéressante dans l'isolation du matériel électrique et dans notre vie quotidienne.

I.10.1. Polyéthylène (PE)

Le polyéthylène est polymère thermoplastique formé chimiquement par la polymérisation de l'éthylène C_2H_4 . La molécule de polyéthylène se présente sous forme d'une chaîne d'atomes de carbone comme schématise la figure I.10.1. Les valences libres des atomes de carbone sont occupées par des atomes d'hydrogène. Cette chaîne contient de 1000 à 20000 monomères. La densité du polyéthylène à l'état amorphe est de $0.855g/cm^3$ et à l'état cristallin est égale à $1g/cm^3$. sa température de transition vitreuse est de $8^\circ C$. [10]



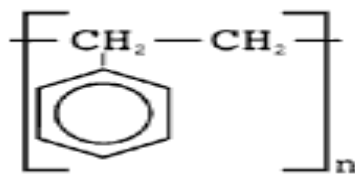
FigI.10.1: La forme chimique de polyéthylène

Il existe différents polyéthylènes classés en fonction de leur densité. On distingue deux familles principales : le Polyéthylène Basse Densité (PEBD) et le Polyéthylène Haute Densité (PEHD). Le polyéthylène est utilisé comme isolant dans les câbles à haute fréquence et les

câble à haute tension jusqu'à 200 kV .Le PEHD est également utilisé pour fabriqué d'objet rigide.

I.10.2. Polystyrène (PS)

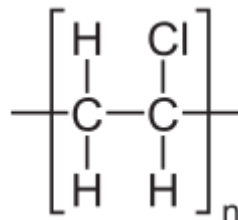
Le polystyrène est un plastique dur, cassant et transparent. C'est un produit industriel courant largement diffusé, offrant très nombreux usages. Sa molécule se présent comme une molécule d'éthylène dans laquelle un atome hydrogène est remplacée par un anneau benzénique (figure I.10.2) .[10]



FigI.10.2 : Forme chimique de polystyrène

I.10.3. Polychlorure de vinyle(PVC)

Le PVC est un polymère thermoplastique élaboré à partir du chlorure de vinyle dont la forme chimique est donnée sur la figure I.10.3. Le PVC essentiellement amorphe et sa teneur en chlore est de 56,7%, c'est un plastique très un instable il se brise facilement. [4]



FigI.10.3 : La forme chimique de PVC

I.10.4. Silicone rubber

Les silicones sont déjà largement utilisés dans l'isolation électrique extérieure grace à la bonne tenue aux contraintes climatiques. Ils commencent aujourd'hui à être utilisés dans l'isolation volumique pour des applications haute tension. Les silicones ont une structure chimique basée sur une alternance d'atomes de silicium et d'oxygène tel que c'est représenté sur la figure (I.10.4). C'est par la présence de silicium et par l'existence de la liaison Si-O que les silicones se distinguent des autres polymères organiques. Les isolants à base de silicone

actuels sont généralement obtenus à partir d'un moule dans lequel la matière est injectée à une température élevée.

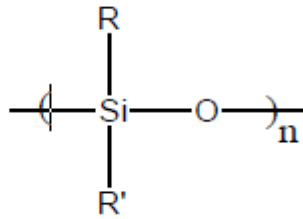


Fig I.10.4 : La formule générale des polymères silicones

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre les généralités sur les polymères, tel que des définitions et les classifications des polymères en suite, les domaines d'utilisation et leurs propriétés.

A la fin on a cité quelques exemples des polymères. Dans le chapitre suivant on va se focaliser sur les différents types de caractérisation des polymères.

CHAPITRE II

Différentes types de caractérisations des polymères

II.1. Introduction

Pour l'utilisation des polymères dans l'isolation électrique, plusieurs travaux ont été réalisés dans différents laboratoires de recherche, ce qui a permis de connaître leur caractéristique spécifique.

Dans ce chapitre on présentera les différents types de vieillissement des polymères, ainsi que les techniques de leurs caractérisations : électriques, mécaniques, physiques, thermiques et physico-chimiques.

II.2. Vieillissement des polymères

Le vieillissement pose des problèmes de plus en plus importants dans l'utilisation grandissante des polymères. Il se traduit au niveau des matériaux par des modifications de structure et par des coupures de chaînes macromoléculaires. On distingue quatre types de vieillissement : le vieillissement chimique qui est irréversible et le vieillissement physique réversible, vieillissement thermique et électrique.

II.2.1. Vieillissement chimique

Au cours de leur utilisation, les polymères sont en contact avec des gaz ou des liquides avec lesquels ils sont susceptibles de réagir. L'utilisation abondante des polymères dans l'emballage, le transport de fluides divers, la protection contre la corrosion, le génie chimique, etc.; crée une variété infinie de cas dont il est pratiquement impossible d'avoir une vue exhaustive. On peut cependant remarquer que pour la grande majorité, le vieillissement chimique découle

- ✓ de l'hydrolyse en présence ou non de bases, d'acides ou de sels susceptibles d'avoir un rôle catalytique ;
- ✓ des oxydations : (thermo-oxydation, photo-oxydation (UV)) qui induisent une évolution irréversible du matériau inhérente au pontage entre chaînes ou à la rupture de liaisons ;
- ✓ de l'ozonolyse : l'ozone réagit avec les matériaux organiques, en particulier insaturés, selon des mécanismes relativement complexes faisant probablement intervenir certaines étapes ioniques et d'autres radicalaires, ces dernières (oxydation en chaîne) devenant importantes à température supérieure à l'ambiante. Le résultat est une perte des propriétés à la rupture pouvant aller jusqu'à une fissuration sous le seul effet des contraintes internes.

II.2.2. Le vieillissement physique

Par opposition au vieillissement chimique, le vieillissement physique (ou relaxation structurale) est un phénomène réversible qui concerne la phase amorphe des polymères. Il se manifeste par une densification et une augmentation de la rigidité (fragilisation) du polymère lorsqu'il est maintenu à des températures de l'ordre de $(T_g - 60) ^\circ\text{C}$ à T_g [11]. Nous distinguerons essentiellement deux mécanismes importants de vieillissement physique :

- **Les processus de relaxation structurale (au sens large)** : la cause de ces processus est l'instabilité propre du matériau, le vieillissement pouvant être décrit comme une évolution vers l'équilibre. Ces phénomènes n'impliquent pas nécessairement une interaction avec l'environnement ; leur cinétique ne dépend que des paramètres thermodynamiques et mécaniques (température, contraintes, ...) ; le matériau n'est pas le siège de transferts de masse, seule la configuration spatiale des macromolécules est modifiée. On peut distinguer trois cas :
 - ✓ les relaxations d'orientation (les matériaux tendent spontanément à se « désorienter »)
 - ✓ la relaxation structurale dans les polymères amorphes à l'état vitreux ;
 - ✓ les post-cristallisations (pour les polymères semi-cristallins incomplètement cristallisés au départ).
- **Les processus d'absorption-désorption** : Lorsque l'environnement contient une espèce miscible au polymère, ce dernier l'absorbe jusqu'à ce que l'équilibre des potentiels chimiques soit atteint. S'il s'agit d'une espèce peu soluble, ce qui est généralement le cas des gaz permanents (O_2 , N_2), les conséquences sont négligeables. Par contre, lorsqu'il s'agit d'une espèce relativement soluble (solvants, y compris l'eau), les effets sur le comportement mécanique peuvent être importants. Si les phénomènes de vieillissement, qu'ils soient physiques ou chimiques, sont préoccupants, c'est parce qu'ils peuvent entraîner la variation de propriétés d'utilisation au-delà d'un seuil acceptable. Il faut alors avoir recours aux expériences de vieillissement accéléré pour pouvoir « prédire » le comportement du polymère à long terme. Bien entendu se poseront alors les problèmes de la représentativité des conditions de vieillissement accéléré, de la pertinence et de la validité de ce genre d'expérience. Quoiqu'il en soit, des modifications subtiles de la structure des polymères peuvent suffire à les fragiliser. La fragilisation est donc le sujet de préoccupation majeur pour les spécialistes du vieillissement des polymères

II.2.3. Vieillissement thermique des polymères

Les études du comportement thermique des polymères, particulièrement leur dégradation thermique, sont d'une importance capital inséparable de leurs transformations et de leurs applications. La dégradation thermique revient à l'évolution de la structure chimique liée à l'exposition des polymères à des températures élevées conduisant souvent à la diminution de la masse moléculaire et au dégagement de produits gazeux à faible poids moléculaire [12].

II.2.4. Vieillissement électrique

Un matériau isolant soumis à une contrainte électrique peut voir ses propriétés changer avec le temps sous l'influence de l'ensemble des contraintes du champ électrique. Au sens du Génie Electrique, le vieillissement électrique est défini comme tout changement des propriétés du matériau qui affecte ses fonctions d'isolation. Il peut donc s'agir d'une modification de nature chimique ou physique induisant une modification des propriétés électriques dans un sens défavorable pour la pérennité des fonctions isolantes. Evidemment, la durée de vie d'un matériau diélectrique dépend de l'intensité de la contrainte électrique subie par celui-ci mais également de la durée d'application de cette contrainte. Cette durée de vie dépend également de la configuration des contacts électriques qui contrôlent en partie les phénomènes de décharges électriques et d'injection de charges qui peuvent être impliqués dans les mécanismes de dégradation. Le vieillissement électrique est un grand problème pour les industries car tous ces paramètres ne sont bien évidemment pas contrôlés.

II.3. Rupture diélectrique des polymères (claquage)

La rupture diélectrique d'un isolant correspond à la création d'un arc électrique traversant l'isolant se produisant soit par une perforation ou un contournement. Lorsqu'un isolant est soumis à une tension suffisamment élevée pour générer un champ capable de créer des décharges à la surface, l'érosion de l'isolant débute. Au-delà de cette tension, le champ électrique devient plus intense, l'isolant perd ses propriétés isolantes et permet le passage de l'arc électrique et le claquage se produit. La tension à laquelle la rupture diélectrique se produit présente la tension de claquage.

II.3.1. Différents mécanismes de claquage

➤ Claquage intrinsèque

Il s'agit du mécanisme le plus simple parmi les différents mécanismes de claquage existants. Ce type de claquage appelé parfois «claquage purement électrique» ne dépend pas des électrodes ni de l'épaisseur de l'isolant. Sous l'effet du champ électrique, des électrons de la bande de conduction entrent en collision avec les particules de l'isolant produisant le claquage.

➤ Claquage thermique

Le claquage thermique se produit lorsque la chaleur fournie par effet joule lors du passage du courant, dans un isolant, dépasse celle qui doit être évacuée. La température de l'isolant augmente entraînant une augmentation de sa conductivité donnant la possibilité de rupture par emballement thermique.

➤ Claquage par décharge partielle

L'inhomogénéité dans un isolant qui se présente sous forme de vides ou défauts dans la structure d'un isolant peut être la cause principale d'une défaillance à long terme. Les décharges partielles apparaissent dans les isolants solides lorsque le champ électrique dépasse la valeur critique (valeur d'amorçage d'une décharge). Tant que l'isolant est soumis à des dégradations par décharge partielles, des cratères vont être formés à travers l'isolant causant la destruction de l'isolant.

➤ Claquage électromécanique

En plus des contraintes électriques, ce type de claquage dépend fortement des propriétés mécaniques notamment le module de Young (Dissado, 1992) [13]. Il est la résultante de l'effet des deux contraintes électriques et thermiques. Lorsque l'isolant est assujéti à un champ électrique intense, son épaisseur tend à diminuer sous l'effet de l'attraction électrostatique entre les électrodes. Cela entraîne un renforcement du champ électrique menant à sa rupture.

À l'équilibre, la pression créée par les forces électrostatiques est égale à la réponse élastique de l'isolant. Ainsi, on peut écrire :

$$\epsilon_0 \epsilon_r \left(\frac{v}{d} \right)^2 = Y \log \left(\frac{d_0}{d} \right) \quad (\text{II.1})$$

Y est le module de Young, **d₀** est l'épaisseur initiale de l'isolant et **d** représente l'épaisseur finale de l'isolant après l'application de la tension **V**.

D'où :

$$V = d \left(\frac{2Y}{\epsilon_r \epsilon_0} \log \left(\frac{d_0}{d} \right) \right)^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

Où ϵ_r est la permittivité relative et ϵ_0 représente la permittivité du vide qui est égale à $8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$.

II.4. Les propriétés diélectriques des polymères

II.4.1. La Résistivité superficielle

La résistivité superficielle ρ_s [Ω] est rapport entre l'intensité du champ électrique continu et la densité linéaire du courant qui parcourt la couche superficielle d'un matériau isolant. La résistivité superficielle numériquement égale à la résistance de surface entre deux côtés opposés d'un carré de certaines dimensions.

La résistivité superficielle est calculée par la relation suivante :

$$\rho_s = R_s * \frac{P}{g} \quad (\text{II.3})$$

- ✓ $P = \pi(D_0 + g)$ est le périmètre moyen entre l'électrode et la contre électrode.
- ✓ R_s [Ω] la résistance de surface : est le rapport entre la tension continue appliquée entre deux électrodes appliquées sur la surface d'un échantillon et le courant entre les deux électrodes.

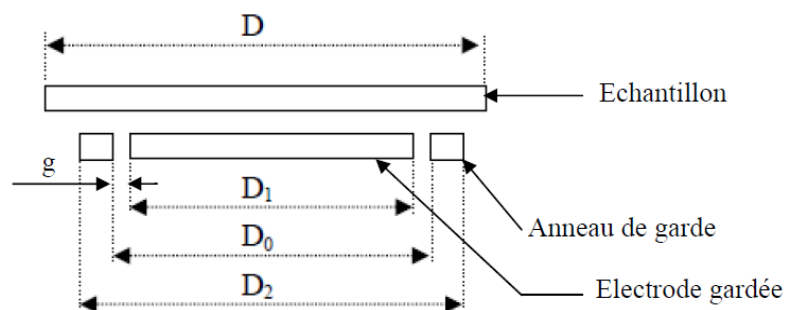


Fig II.1 : Dimension des électrodes

Pour que les polymères soit utilisés comme isolant ils doivent avoir une résistivité élevée, supérieure à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. [14]

II.4.2. La rigidité diélectrique

La rigidité diélectrique est définie comme étant la valeur maximale du champ électrique que l'on peut appliquer à un isolant sans que se produise un claquage ou une perforation diélectrique rendant impossible une nouvelle application de la tension.

La rigidité intrinsèque des polymères et des solides isolants en général peut atteindre plusieurs centaines de kV/mm, mais leur rigidité pratique est souvent limitée à quelques dizaines de kV/mm. Elle varie pour les polymères les plus utilisés de 10 à 24 kV/mm. En pratique, le claquage se produit à partir de points faibles tels que les inclusions de gaz, les défauts à la surface des électrodes ou les surfaces de séparation gaz/solide. La rigidité diélectrique est influencée par certains facteurs tels que la forme de la tension, la température et l'épaisseur du solide isolant. Elle dépend également de la tension des caractéristiques électriques et thermiques du milieu ambiant :

- ✓ des décharges superficielles peuvent se produire dans ce milieu, en particulier quand il s'agit de l'air.
- ✓ la permittivité et la résistivité du milieu ambiant modifient la répartition du champ électrique.

II.4.3. La permittivité

Un diélectrique est caractérisé par sa permittivité relative ou constante diélectrique ϵ_r . Dans le cas d'un diélectrique parfait, ϵ_r est le quotient de la capacité C_x entre deux électrodes, supposées noyées dans ce diélectrique, par la capacité C_v de la même configuration d'électrodes dans le vide

$$\epsilon_r = C_x / C_v \quad (\text{II.4})$$

La permittivité absolue ϵ est le produit de la permittivité relative ϵ_r par la permittivité du vide ϵ_0 :

$$\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \quad (\text{II.5})$$

- ✓ $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$

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

II.4.4. Les pertes diélectriques

Les diélectriques réels présentent toujours des pertes diélectriques dues à la conduction ohmique, même très faible dans la plupart des isolants, mais surtout à la relaxation qui peut être importante en tension alternative. En effet, le retard à la polarisation du diélectrique provoque des pertes diélectriques représenté par le facteur de dissipation $\text{tg}\delta$:

$$\text{tg}\delta = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_o} \quad (\text{II.6})$$

- ✓ Avec: δ angle de pertes, c'est l'angle complémentaire du déphasage entre la tension appliquée ou diélectrique et le courant qui résulte.

Les pertes diélectriques augmentent avec l'intensité du champ électrique appliqué, surtout à partir du moment où le seuil d'ionisation de gaz contenu dans les vacuoles incluses dans les polymères est atteint. Elles dépendent également de la fréquence de la tension appliquée.

Les facteurs de dissipation des polymères les plus utilisés varient de 10^{-4} à $2 \cdot 10^{-2}$ à 50 Hz, même si en terme de pertes diélectriques sont très faible elles peuvent provoquer un échauffement de l'isolant qui peut conduire, à plus au moins long terme, à une diminution de la qualité de l'isolant de façon générale, les pertes diélectrique nous renseigne sur la qualité de l'isolant. [15]

II.5. La caractérisation physico-chimique

Les caractéristiques fondamentales des solides isolants sont déterminées par leurs structures intrinsèques, mais les phénomènes superficiels sont intimement liés aux conditions de l'interface. Les processus physico-chimiques responsables de la dégradation de ces isolants sous contraintes électriques ne sont pas encore bien connus.

II.5.1. Analyses par spectroscopie infrarouge (FT-IR)

Les applications de la spectroscopie sont très diverses; elles se situent dans de nombreux

domaines: physique fondamentale, astrophysique, physique nucléaire, physique des plasmas, physique de l'état solide, science des matériaux, métrologie, microélectronique, nouvelles sources de lumières, séparation isotopique par laser, etc. [16].

Lorsqu'une radiation infrarouge traverse une molécule, on constate pour certaines longueurs d'onde une absorption sélective à la lumière correspondant aux fréquences de vibrations caractéristiques des différentes liaisons chimiques. Le spectre d'absorption infrarouge d'un composé est donc constitué d'un certain nombre de bandes dont l'identification fournit des renseignements précis sur la structure de ce produit [17]. La spectroscopie infrarouge peut être utilisée pour caractériser les polymères à longue chaîne car l'infrarouge active les groupements, présents le long de la chaîne, chacun absorbe comme si c'était un groupement localisé dans une molécule simple. La technique a été utilisée pour éclaircir certains aspects de la microstructure du polymère comme branchement cristallinité, tacticité et isomérisation cis-trans. [16].

➤ Principe

La spectroscopie infrarouge (IR) permet de solliciter des transitions d'énergie, dans le domaine de l'infrarouge correspond aux énergies de vibration de la molécule, vibrations de valence ou vibrations de déformation (élongation, rotation ou torsion). A partir d'un spectre IR, on peut obtenir des renseignements structuraux sur les groupes chimiques fonctionnels en présence dans le composé [18]. Une source infrarouge émet un faisceau de lumière s'étalant sur toute une gamme de fréquence, le faisceau est partagé en deux parties d'égales d'intensités par une lame séparatrice. Une partie est réfléchi sur un miroir fixe et part vers le détecteur; la seconde partie se réfléchit sur un miroir animé d'un mouvement à vitesse imposée avant de se combiner avec l'autre partie du rayonnement puis d'entrer dans le détecteur. L'intensité observée à la détection est modulée par la différence de chemin optique qui varie à cause du mouvement du miroir mobile [19].

Le spectre se présente sous forme d'un spectre de bandes qui pointent vers le bas chaque bande se caractérise par :

- ✓ La valeur du nombre d'onde ν au maximum d'absorption (donc au plus bas de la bande),
- ✓ Son intensité relative (F : forte, m: moyenne, f: faible),
- ✓ Sa longueur (fine ou large) : une bande est fine si l'absorption se fait sur un domaine restreint de nombre d'ondes [20].

Les spectromètres IRTF sont moins chers que les spectromètres conventionnels, de plus, la mesure d'un spectre est plus rapide en IRTF car l'information à toutes les fréquences est collectée simultanément; Cela permet à de nombreux échantillons d'être analysés et moyennés ensemble, ces spectromètres sont auto-calibrés et ne nécessitent jamais de calibration par l'utilisateur ce qui améliore leur sensibilité. En raison de ces nombreux avantages, la très grande majorité des spectromètres infrarouges modernes sont des instruments IRTF.

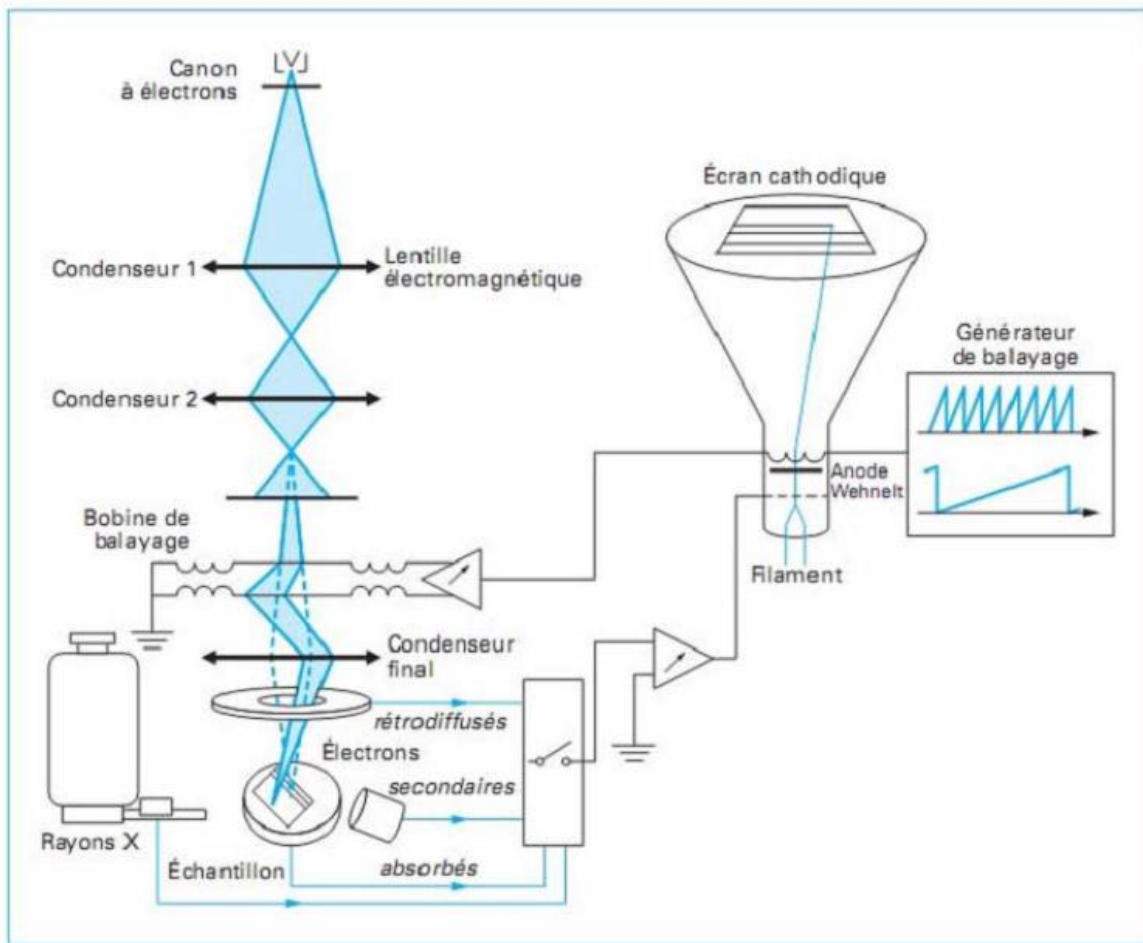
L'appareil utilisé pour l'analyse infrarouge est un spectromètre infrarouge modèle SHIMADZU du type FTIR 8400S. Le balayage a été effectué de 650 à 4000 cm^{-1} . Les films minces de polymères ont été analysés en transmission entre deux faces de NaCl et les produits friable analysés en transmission à l'aide de pastilles de KBr.

II.5.2. Analyse microscopique

➤ Constitution d'un microscope électronique à balayage (MEB)

La figure II.2 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 électronique pour former le pinceau fin et intense ;
- ✓ Un condensateur final (objectif) et un diaphragme de petit diamètre qui permet focaliser le pinceau 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 rayon X.



FigII.2 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB)[21]

➤ Principe de fonctionnement du MEB

La microscopie électrique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de la surface. Elle est basée sur le principe des interactions électrons-matière (figureII.2). 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.

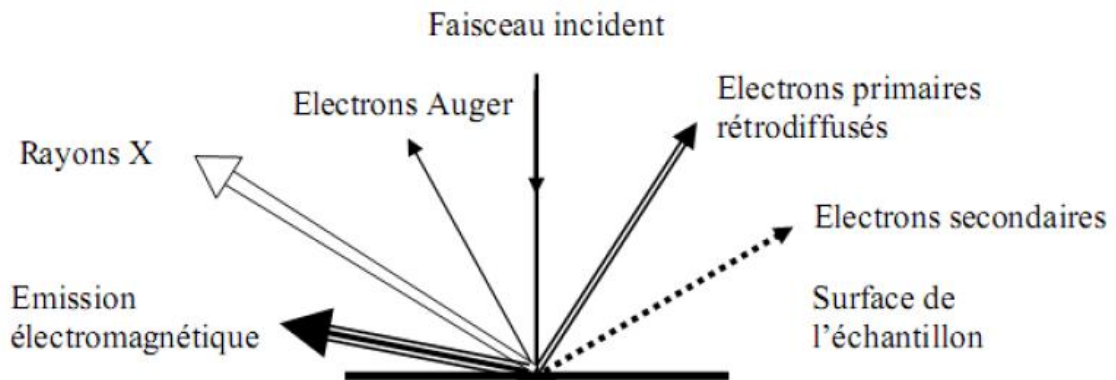
A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact de la topographie de l'échantillon au point considéré. Ainsi, en balayant le faisceau sur l'échantillon, on obtient une cartographie de la zone balayée.

- **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 X**

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 rayon X l'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.



FigII. 3: Signaux produit par l'interaction d'un électron primaire avec l'échantillon

II.6. L'hydrophobicité de la surface d'un polymère

Une surface hydrophobe est une surface sur laquelle l'eau forme des gouttes individuelles plutôt qu'un film d'eau continu. Cette propriété est intéressante, parce qu'en présence d'humidité une surface pouvant maintenir un haut niveau d'hydrophobicité aura des courants de fuites faibles ce qui réduit des arcs superficiels.

L'étude de l'hydrophobicité des surfaces revêt un grand intérêt dans le domaine de l'isolation électrique que dans les applications industrielles. Elle est mesurée à l'aide de la mesure de l'angle de contact, qui est entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide (figure II.4).

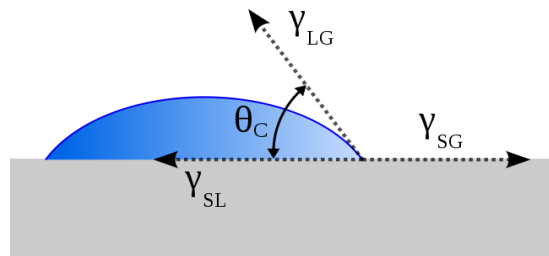


Figure II.4 : Angle de contact d'une goutte d'eau avec un isolant solide.

II.6.1. Principe

La mesure de l'angle de contact nous procure trois types d'informations :

- En utilise l'eau comme liquide, on peut déduire deux caractères :
 - ✓ Surface hydrophobe correspondant à une faible énergie de surface (grand angle de contact).
 - ✓ Surface hydrophile correspondant à une grande énergie de surface (petit angle de contact).
- La mesure d'hystérésis entre l'angle de l'avancée et au retrait de la goutte renseigne sur le non homogénéité physique 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.

II.6.2. Mesure de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface solide plane et dépend des interactions entre le solide et le liquide. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat avec sa surface. Elle permet de calculer l'énergie de surface du liquide ou du solide.

La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre de la surface. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire et apolaire des interactions solide/liquide, on peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

II.6.3. Energie libre d'une surface et tension de surface

➤ Energie de surface

Les molécules d'une phase condensée (liquide / solide) sont en effet soumises à des forces cohésives avec leur voisines. Créer une interface revient donc à perdre une partie de cette énergie de cohésion. Cette énergie à payer est l'énergie de surface E_s , elle est proportionnelle à l'aire de l'interface A et à un coefficient de proportionnalité γ dénommé tension de surface :

$$E_s = A \cdot \gamma \quad (\text{II.7})$$

La tension de surface est une propriété de la surface d'un liquide qui lui permet de résister à une force externe, et qui est due à la cohésion des molécules similaires et responsable de la plupart des comportements des liquides.

Elle est donnée en [N /m] ou [J /m²].

La combinaison de la tension de surface d'un liquide et de l'énergie libre de la surface d'un solide génère un angle de contact. Le mouillage total est obtenu lorsque l'énergie de surface est égale ou supérieur à la tension de surface, c'est-à-dire le pouvoir de l'hydrophobicité est nul. [22].

➤ Calcul de l'énergie de surface

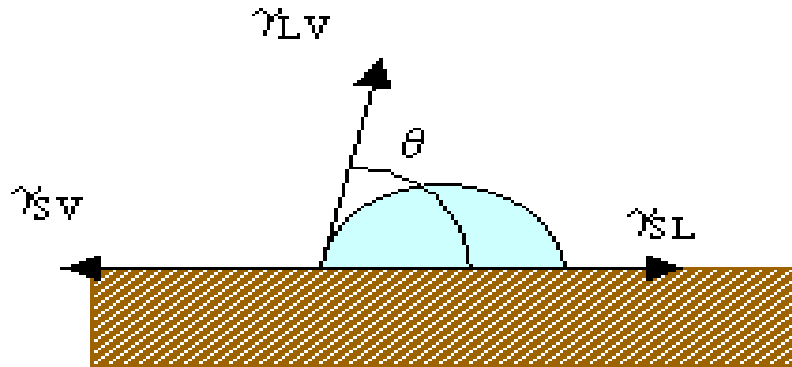
L'analyse de surface par la technique de l'angle de contact consiste alors à trouver l'énergie de surface du solide γ ou de ces composantes à partir de la mesure de l'angle de contact de différents liquides dont l'énergie de surface γ ou ces composantes sont connus [22]

La forme d'une goutte au solide est régit par 3 paramètres :

- ✓ la tension interfaciale solide-liquide γ_{sL} .
- ✓ la tension interfaciale solide-vapeur γ_{sv} .
- ✓ la tension interfaciale liquide-vapeur γ_{Lv} .

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

$$-\gamma_{sv} + \gamma_{sL} + \gamma_{Lv} \cdot \cos\theta = 0 \quad (\text{II.8})$$



FigII.5: Formation d'un angle de contact sur une surface solide d'après Young.

Seules γ_{LV} et θ sont mesurables. Par conséquent, il est nécessaire d'avoir des relations supplémentaires pour estimer les inconnues γ_{SL} et γ_{LV} . Plusieurs modèles ont été développés pour déterminer ces inconnues.

Conclusion

Dans ce chapitre en a présenté les différents types de vieillissement et les claquages, en suite les méthodes d'analyse tel que la spectroscopie diélectrique, la spectroscopie infrarouge (FT-IR), un microscope électronique à balayage (MEB), mesure de l'angle de contact et le principe de fonctionnement de ces méthodes.

CHAPITRE III

Méthodes et matériaux

III.1. Introduction

Dans notre travail on s'intéresse à deux polymères essentiels, le polychlorure de vinyle (PVC) et la silicone qui sont largement utilisés dans le monde industriel notamment en génie électrique comme isolants.

Dans ce chapitre nous présentons ces deux matériaux, ainsi que les montages expérimentaux utilisés pour les mesures lors des essais.

III.2. Présentation de matériaux utilisés

III.2.1. le polychlorure de vinyle (PVC)

La première découverte de PVC par E. Baumanne date de 1872 [23]. Ce polymère est largement utilisé dans le monde industriel, il se classe en deuxième position après le polyéthylène. La large utilisation du PVC dans la fabrication des câbles moyenne tension, comme isolant et matériau de gaine de protection revient, d'une part à son faible coût de revient et d'autre part à ses bonnes qualités d'isolation électrique. Son utilisation comme un isolant dans les câbles HT.

III.2.1.2. Formule molécule de PVC

Le PVC a pour formule chimique $(\text{CH}_2\text{-CHCl})_n$ (figure III.1). Il est obtenu par polymérisation radicalaire du monomère chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCl}$. [24]

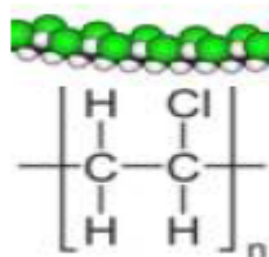


Figure III.1 : polychlorure de vinyle

III.2.1.3. Caractéristiques et propriétés d'usage du PVC :

➤ **Caractéristiques**

Le PVC offre une excellente résistance au vieillissement, aux agressions chimiques, aux rayons ultraviolets, à la corrosion, aux chocs et à l'usure ; il est léger et a de bonnes propriétés d'isolation électrique, thermique et phonique. Grâce à cette résistance, 65% des articles fabriqués en PVC ont des durées de vie supérieures à 15 ans, 24% entre 2 et 15 ans, 12% de moins de 2 ans. [25].

➤ **Comportement au feu :**

Le PVC se décompose dans une flamme en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux mais il est auto extinguable. Les PVC plastifiés brûlent plus facilement. [26]

➤ **Propriétés physico-chimiques**

Le PVC est un polymère atactique donc essentiellement amorphe, mais il arrive que, localement sur de courts segments de chaînes, le PVC soit syndiotactique et puisse s'organiser en phase cristalline, mais le taux de cristallinité ne dépasse jamais 10 à 15%. [27].

- ✓ La masse volumique des compositions de PVC varie entre 1 et 2 g/cm³ à la température ambiante. [28].
- ✓ Le PVC transmet mal la flamme, mais sa combustion entraîne le dégagement de gaz corrosifs et de fumées.
- ✓ Il résiste au fluage à température élevée mais il reste aux basses températures.
- ✓ La température de transition vitreuse du PVC est élevée, elle se situe entre 75 °C et 80°C ce qui le rend impropre à de nombreuses applications (câble par exemple) sans l'adjonction de plastifiants. Avec l'emploi de plastifiants, la température de transition vitreuse se situe entre -10 °C et - 5 °C. [28].

➤ **Propriétés électriques :**

Le PVC a de bonnes propriétés isolantes mais les pertes électriques dans les matériaux sont suffisamment importantes pour permettre le soudage par haute fréquence. [7].

- ✓ Le facteur de pertes diélectriques à 50Hz et 20 °C est de l'ordre de 15×10^{-3} . [7]
- ✓ La constante diélectrique à 50Hz et 20°C est de l'ordre de 3.4. [7]
- ✓ La résistivité transversale est de l'ordre de $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ [6].

➤ **Propriétés mécaniques [7]**

- ✓ Le PVC a une bonne résistance à la traction qui est de l'ordre de 5.5 à 6 kgf/mm².
- ✓ L'allongement à la rupture est de l'ordre de 100% pour les produits non plastifiés et 200 à 400% pour les produits plastifiés.

➤ **Propriétés chimiques**

Le PVC sans plastifiant possède une bonne résistance aux produits chimiques : Acides, bases, huiles, alcools, hydrocarbures aliphatiques. Par contre, il est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés. Le PVC souple est beaucoup plus sensible aux agents chimiques.

➤ **Propriétés thermiques [29]**

- ✓ Conductivité thermique : elle est d'environ $0,2 \text{ w} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$.
- ✓ Capacité thermique massique : elle est d'environ $1046 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$
- ✓ Pouvoir calorifique : il est de 17 kJ/kg environ, pour les PVC non plastifiés et de valeur supérieure mais variable suivant la formulation pour les PVC plastifiés.
- ✓ Température de ramollissement Vicat : La température de ramollissement Vicat pour les PVC non plastifiés se situe entre 65 et 85 °C. pour des mélanges de PVC et de PVC chlorés, elle peut atteindre des valeurs supérieures à 100°C ;
- ✓ Température de fléchissement sous charge : elle ne s'applique qu'aux PVC non plastifiés. Elle varie de 55 à 70 °C ;
- ✓ selon les formulations et peut atteindre 90°C.

III.2.1.4. Fabrication du PVC

- Le PVC est fabriqué à la fois à partir d'éthylène issu du pétrole et de chlore récupéré de l'électrolyse du sel (Na Cl). Un sous-produit est créé lors de la réaction entre le chlore et l'éthylène : l'acide chlorhydrique. Cette réaction donne naissance au monomère de chlore de vinyle. La polymérisation s'effectue systématiquement en autoclave

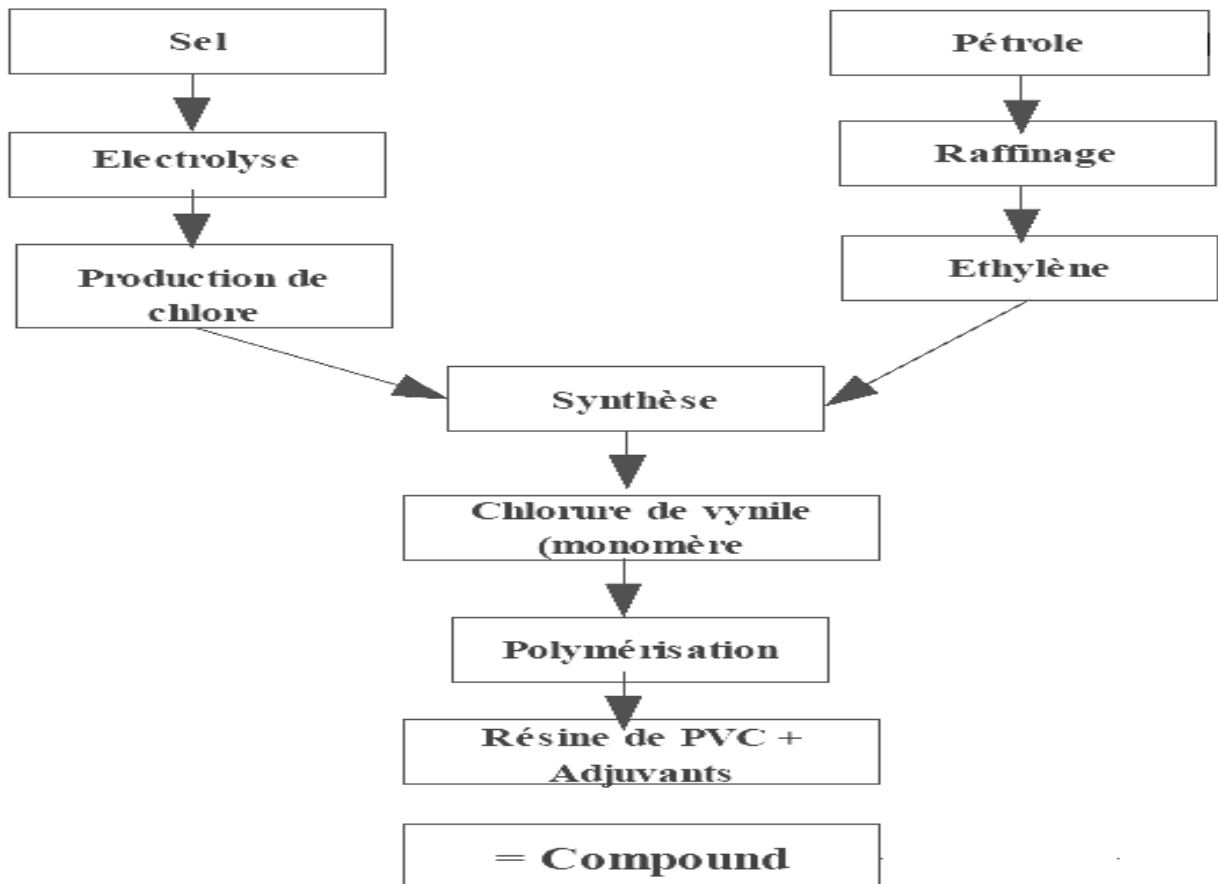


Fig.III.2 : Tableaux de fabrication du PVC

III.2.1.5. Utilisation du PVC

Le poly (chlorure de vinyle) connaît encore un taux d'expansion élevé. Dans sa forme rigide, il est très utilisé pour la fabrication de tuyauteries, aisément assemblées au moyen d'un collodion dans le tétrahydrofurane. Cette application est liée à son faible cout, son inertie chimique et sa très bonne résistance au vieillissement à la température ambiante. Il est aussi très utilisé pour l'emballage alimentaire [3].

Depuis quelques décennies, le PVC trouve de nombreuses applications dans le bâtiment (huisseries) ou il apporte son caractère ignifuge. Les fibres de PVC ; obtenues par filage à sec à partir de collodions dans le tétrahydrofurane, servent à faire des tissus d'ameublement imputrescibles et auto-ignifuges [3].

Enfin, le caractère qui nous intéresse dans notre travail est l'isolation électrique. Le PVC est utilisé comme gainage et isolant de câbles d'énergie électrique.

III.2.1.6. Préparation des échantillons

Dans nos essais, nous avons utilisé des échantillons du PVC en forme de disque de 6 cm de rayon et 4 mm d'épaisseur, fabriqués spécialement pour la recherche par l'entreprise ENICAB de Biskra.

Le schéma du dispositif expérimental plan-plan utilisé dans cette étude est représenté sur la figure 1. 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.

Les échantillons ont été vieillis sous un champ électrique de 6 kV/mm

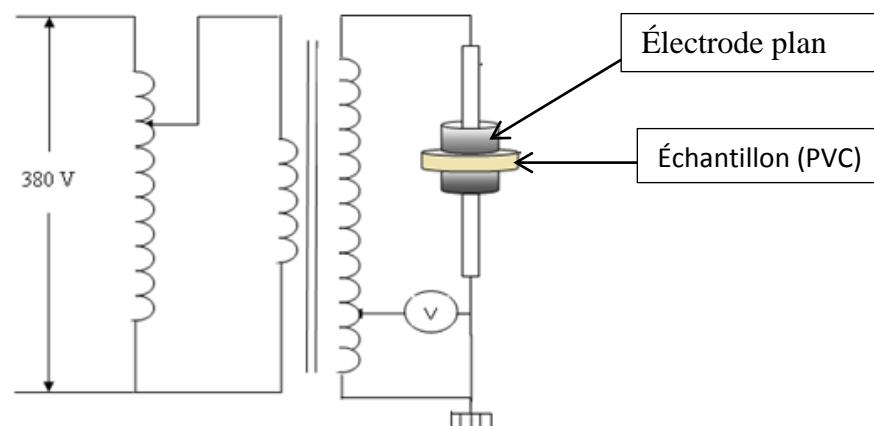


Fig.III.3. Dispositif expérimental pour le PVC

Nous avons étudié la variation de la résistivité, de la permittivité relative ϵ_r et le facteur de dissipation $tg\delta$ (angle de pertes) du polymère en fonction de la durée de la contrainte appliquée (champ électrique uniforme) et de la fréquence. En utilisant un LCR mètre, nous avons mesuré le facteur de dissipation $tg\delta$, la capacité C et la résistance R en fonction de la fréquence.



Fig.III.4 : la spectroscopie d'impédance (LCR mètre)

Nous avons calculé la permittivité relative et la résistivité d'après les équations suivantes :

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

Avec :

e : épaisseur de l'échantillon (m)

C : la capacité entre les deux électrodes (C)

ϵ_0 : la permittivité du vide, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m

S : la surface de l'échantillon (m²)

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

R : la résistance du solide (k Ω)

III.2.2. Les silicones rubber

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.

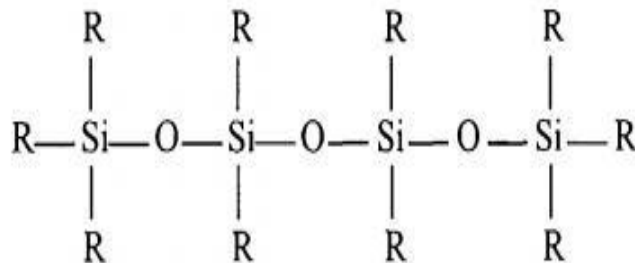


Fig.III.5 : La formule chimique de silicone

III.2.2.1. Les élastomères silicones rubber

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.2.2.1.1. Propriétés de la silicone rubber

➤ 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.



Fig.III.6 : L'hydrophobicité de silicone

➤ **Elasticité**

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 [10], 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.

➤ **Tenue au feu**

Le point d'inflammation des silicones se situe au-delà de 340°C [10], d'où leur haute sécurité de fonctionnement. Et en cas d'inflammation, ils ne dégagent pas de gaz toxiques. C'est pourquoi on les utilise principalement dans les applications exigeant une haute protection anti-incendie, comme par exemple dans le métro ou dans les tours d'immeubles.

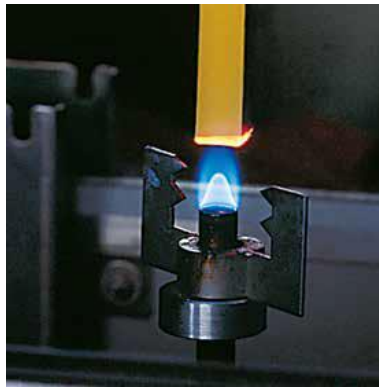


Fig.III.7: Tenue au feu de silicone

III.2.3. Caractéristiques principales de silicone rubber

- ✓ Légèreté alliée à une résistance mécanique très élevée Poids réduit (jusqu'à 80% par rapport aux types traditionnels).[30].
- ✓ 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.2.4.Utilisation de la silicone rubber

- ✓ 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.8).

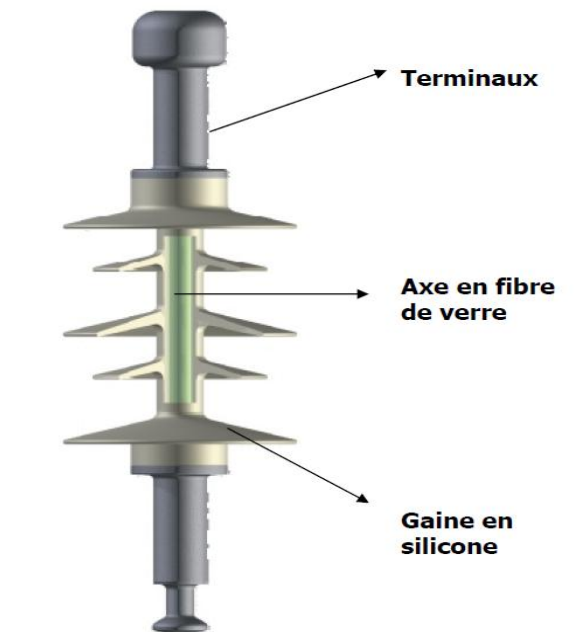
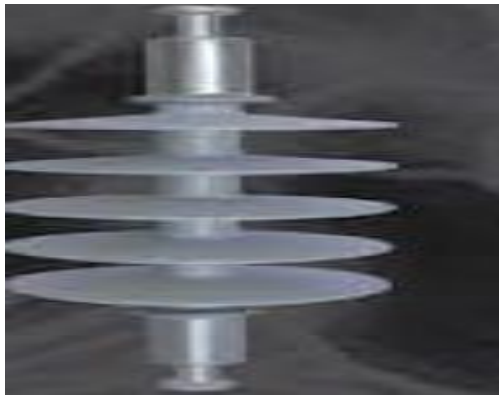


Figure III.8 : une chaîne d'isolation avec la gaine en silicone

- ✓ 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.
- ✓ Utilisation des bornes en silicone des autotransformateurs monophasés.

III.2.5. Comparaison de la chaîne d'isolateur en silicone à une chaîne équivalente en verre

- ✓ Légèreté des matériaux utilisés et le profil réduit : 4 à 6 fois par rapport à chaîne équivalente en verre trempé
- ✓ Moins coûteux par rapport à une chaîne équivalente en verre trempé : 36 à 44 % [31].
- ✓ Moins coûteux pendant l'installation avec un gain de 37% [31].



Une chaîne de silicone



Une chaîne en verre

- ✓ Rapidité d'installation.
- ✓ Bonne performance sous pollution.
- ✓ Moins vulnérable aux effets de la corrosion (moins de ferrures)
- ✓ Un coût d'entretien réduit.
- ✓ Une ligne de fuite spécifique constante.
- ✓ Une longueur de chaîne réduite à même ligne de fuite par rapport au verre trempé permettant un angle limite de distance à la masse suffisante.

III.3.1. Préparation des échantillons

Dans nos essais, nous avons utilisé des échantillons de la silicone en forme carrée de 2.5 cm et 6mm d'épaisseur, fabriqué spécialement pour la recherche.

Le schéma du dispositif expérimental sphère-plan utilisé dans cette étude est représenté sur la figure III.9. Les décharges électriques ont été obtenues en alimentant les deux électrodes à l'aide d'une tension alternative de 12 kV délivrée par le transformateur d'essai.

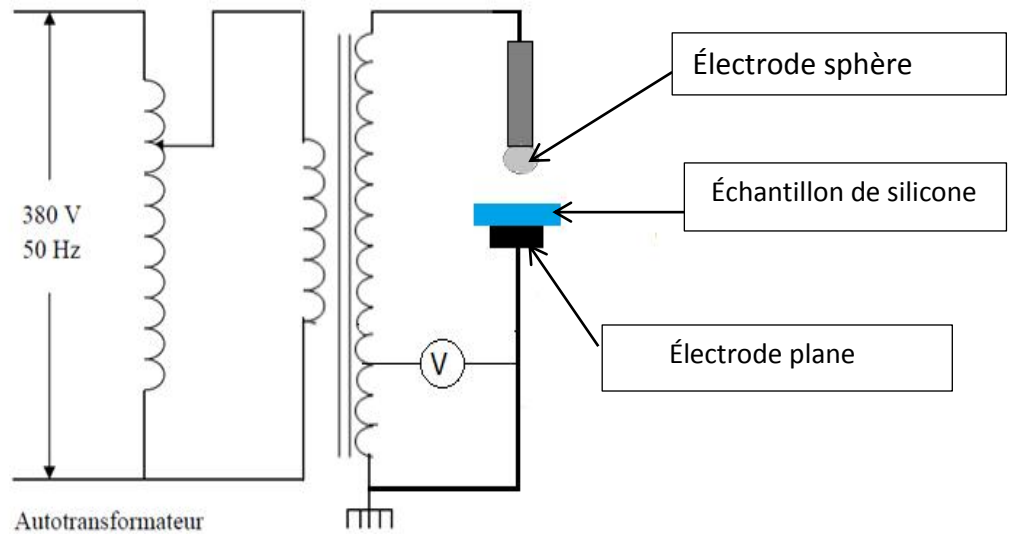


Fig III.9: Dispositif expérimentale pour la silicose

III.3.2. Présentation du laboratoire de haute tension

Nous avons réalisé nos essais au laboratoire de haute tension du département d'électrotechnique de l'université mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou. Le laboratoire est équipé d'une cage de Faraday, d'un transformateur d'essai figure (III.10), dont les caractéristiques sont les suivantes : $U = 100\text{kV}$, $f = 50\text{Hz}$, $S = 10\text{kVA}$. La variation de la tension se fait à l'aide d'un autotransformateur qui se trouve au niveau du pupitre de commande.



Fig.III.10 : Laboratoire haut tension

III.3.3. Les électrodes

L'électrode plane en cuivre de diamètre 5cm est reliée à la terre, et l'électrode haute tension est une tige se terminant par une sphère de diamètre égal à 1.44 cm (figure III.11).

Les deux électrodes sont portées par un support en bakélite conçu de façon à avoir l'axe de l'électrode haut tension perpendiculaire à l'électrode plane.



(a)



(b)

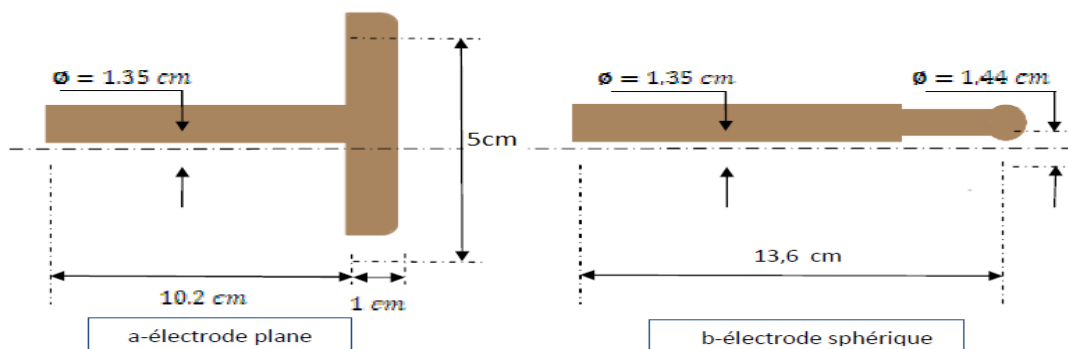


Fig.III.12 : Dimensions des électrodes

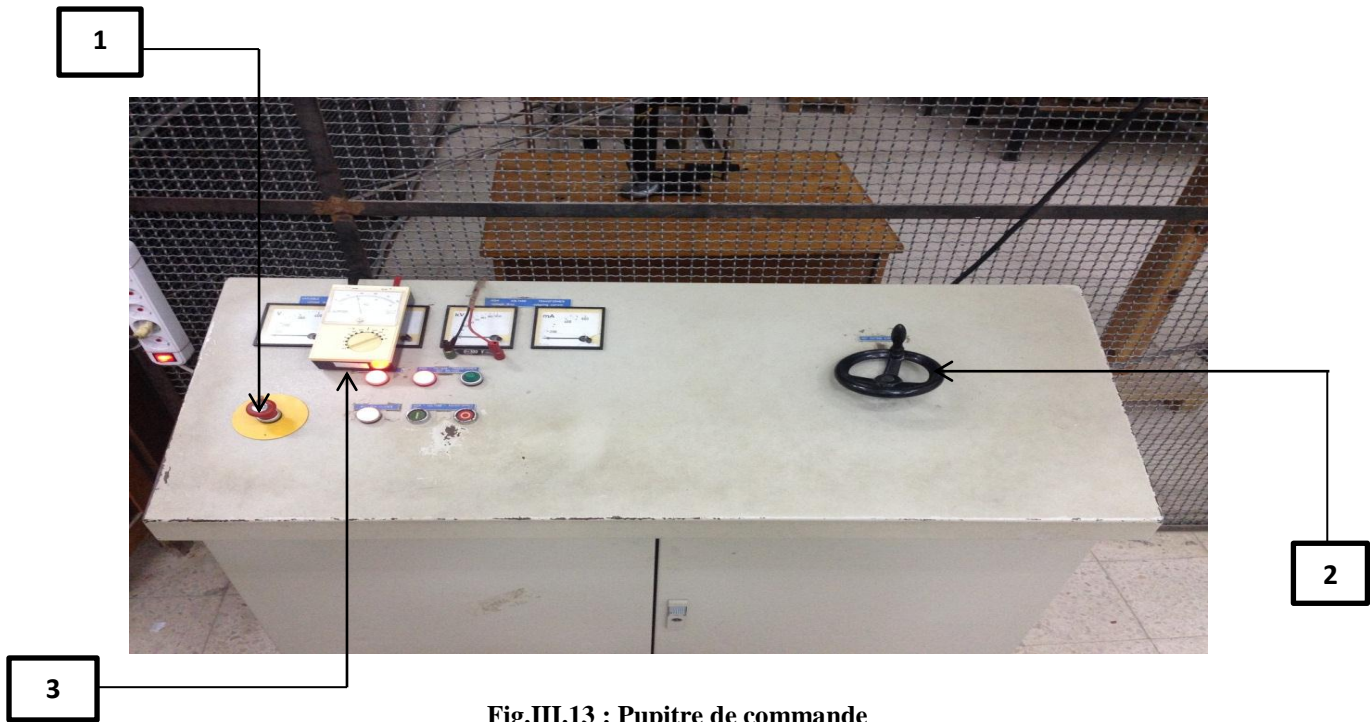


Fig.III.13 : Pupitre de commande

- 1 Bouton d'allumage et d'arrêt d'urgence
- 2 Curseur pour régler la tension
- 3 Voltmètre



Fig.III.14 : Transformateur d'essai



Fig.III.15 : Dispositif expérimental

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les matériaux utilisés (PVC, SILICONE), et leurs propriétés ainsi que les différents montages expérimentaux. Dans le chapitre qui suit nous donnerons les différents résultats obtenus.

CHAPITRE IV

Résultats et Interprétation

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats de notre étude expérimentale sur les effets de vieillissement électrique sur les propriétés diélectriques de PVC et de la Silicone rubber. Nous avons également évalué l'état de la dégradation de ces isolants par des observations MEB et par des analyses FTIR ainsi les résultats de l'hydrophobicité pour la silicone, en suite on donnera les différentes interprétations de ces résultats.

IV.2. Propriétés diélectriques du PVC

IV .2.1. La permittivité diélectrique

Les variations de la permittivité relative en fonction de la fréquence et du temps de vieillissement sont représentées sur la figure IV.1.

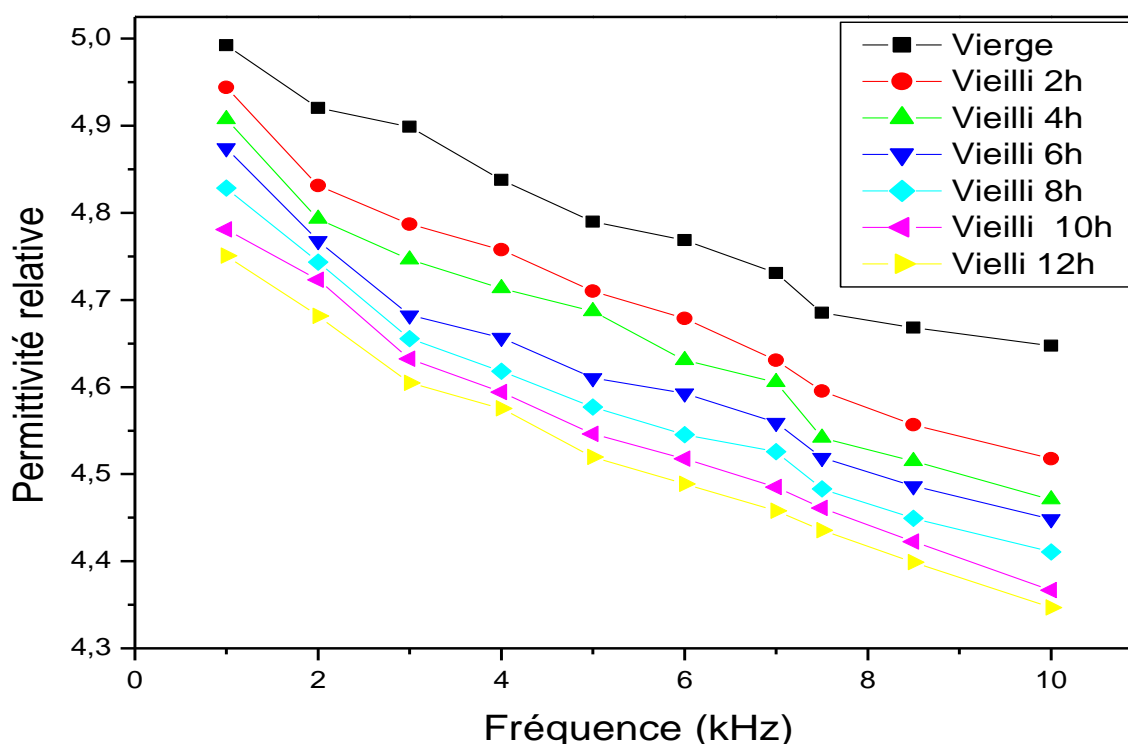


Fig.VI.1 : La variation de la permittivité relative du PVC en fonction de la fréquence et de temps de vieillissement.

La figure IV.1 montre l'influence de la fréquence et de la durée de vieillissement sur les propriétés diélectriques du PVC. L'augmentation de la fréquence et de la durée d'application

de la contrainte électrique induit à la diminution de la permittivité relative. Les courbes ont les mêmes allures.

Cela peut être expliqué par le réarrangement de la structure moléculaire et le phénomène de réticulation. [32]

IV.2.2. Facteur de pertes diélectriques

Les valeurs de $\text{tg}\delta$ sont relevées directement sur LCR mètre, la figure IV.2 représentent respectivement la variation du facteur de perte en fonction de la fréquence et en fonction de temps de vieillissement.

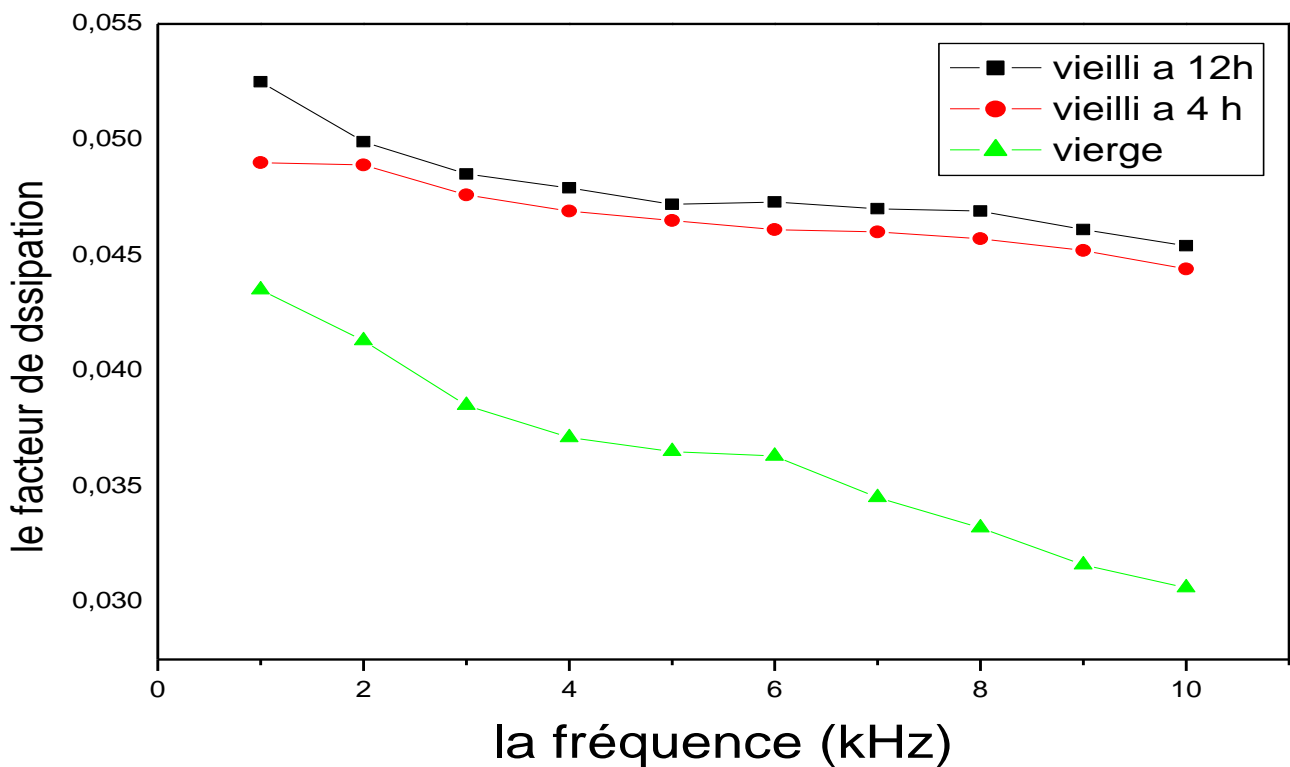


Fig.IV.2 : La variation de pertes diélectriques du PVC en fonction de la fréquence et de temps de vieillissement.

Nous constatons que $\text{tg}\delta$ diminue avec l'augmentation de la fréquence et il augmente avec la durée d'application de la contrainte (champ électrique).

Cette diminution pourrait s'expliquer par le fait qu'en faibles fréquences les dipôles permanents suivent facilement la variation du champ électrique. Le facteur de dissipation tend à s'annuler.

Avec l'augmentation de la fréquence le facteur de dissipation augmente jusqu'à une valeur maximum. Puis il marquera une diminution aussi en augmentant la fréquence. En hautes fréquences les dipôles permanents ne se réorientent plus assez vite, donc induit à une polarisation d'orientation nulle. En fréquences intermédiaires les dipôles suivent aussi difficilement. Dans notre étude nous avons pu varier la fréquence de 1 à 10 kHz, situant ainsi dans une zone haute fréquence après le seuil [33].

Ceci peut être interpréter avec cette relation :

$$\mathbf{tang\delta} = \frac{1}{C\omega R} \quad (\text{IV.1})$$

Avec, $\omega = 2\pi f$ (rd/s)

Quand f augmente $tg\delta$ diminue. Et quand la fréquence tend vers les hautes fréquences le facteur de dissipation tend à s'annuler.

Pour de différentes valeurs de fréquence, les valeurs de la permittivité et la résistivité diminuent avec l'augmentation de la durée de l'application de la contrainte électrique.

Le vieillissement électrique de cet isolant résulte une augmentation du facteur de pertes, ceci est dû à la présence de vacuoles d'air qui se sont formé aux cours de son élaboration au laboratoire.

IV.2.3 Résistivité superficielle

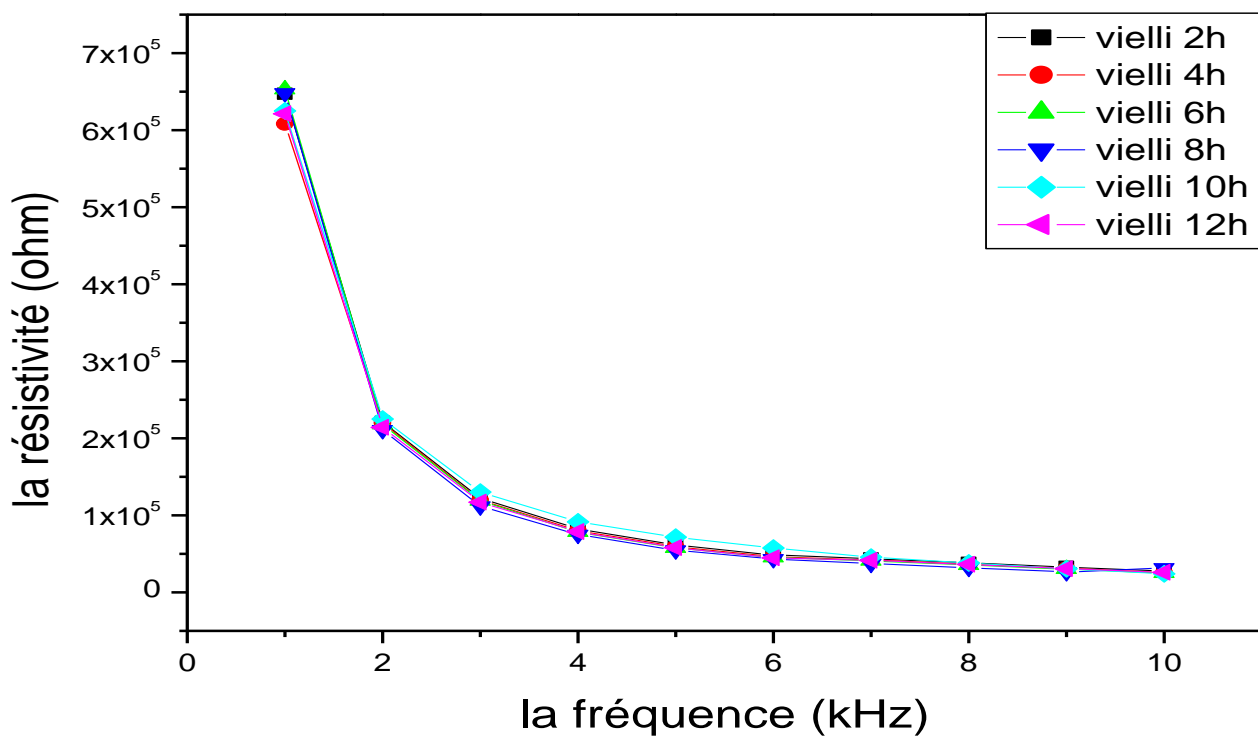


Fig.IV.3 : La variation de la résistivité en fonction de la fréquence et du temps de vieillissement

La figure IV. 3 représente la variation de la résistivité en fonction de la fréquence et du temps de vieillissement. On remarque que l'augmentation de la fréquence induit une diminution dans les valeurs de la résistivité. , plus le matériau est vieilli plus il perd sa caractéristique isolante.

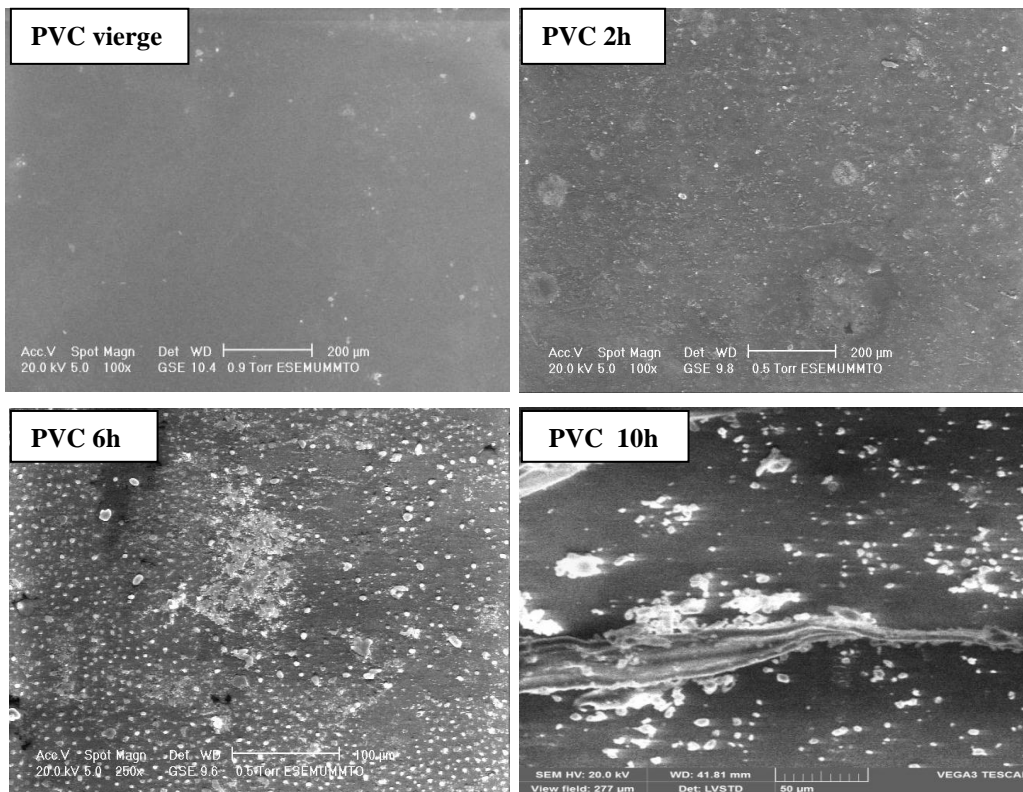
IV.2.4 Analyse microscopique

Nous avons analysé la topographie de la surface des échantillons soumis à un vieillissement électrique à l'aide d'un microscope à balayage électronique environnemental (ESEM) de marque Philips JOËL XL30 à filament de tungstène, relié à un ordinateur (figureIV.4).



Fig.IV.4 : Microscope optique de marque Philips JOËL XL30

Les images obtenues pour des échantillons de PVC (vierge, vieillis 2h, 6h et 10h), sont données par les figures ci-dessous



FigIV.5: Micrographie MEB du PVC

La figure.IV.5 montre les micrographies d'échantillons du PVC. L'échantillon vierge présente une surface lisse, homogène exempte de toute dégradation, tandis que les échantillons soumis au vieillissement montrent des zones ayant subi des dégradations. Des

cratères prennent naissance et se développent à la surface de l'échantillon. On remarque aussi la présence de points blancs qui dénote la dégradation du matériau.

IV.2.5 Analyse FTIR

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été faites à l'aide d'un appareil de type Shimadzu 8400s (figureIV.6), qui se trouve au laboratoire Ingénierie et sciences des Matériaux,EA4695LISM université de Reims Champagne Ardenne. Elles nous donnent les transformations chimiques subies par l'échantillon: apparition ou disparition de groupements fonctionnels sous l'effet du champ électrique (figureIV.7).



Fig.IV.6: FTIR – 8400s shimadzu

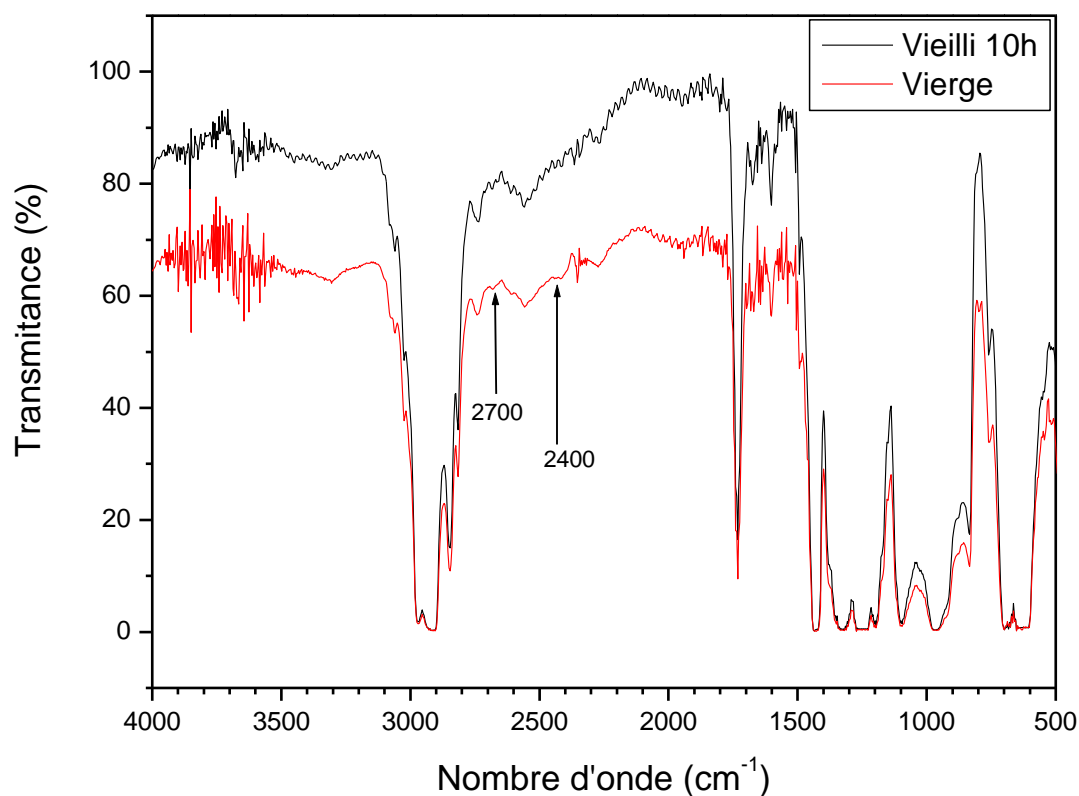


Fig.IV.7: Spectre FTIR du PVC

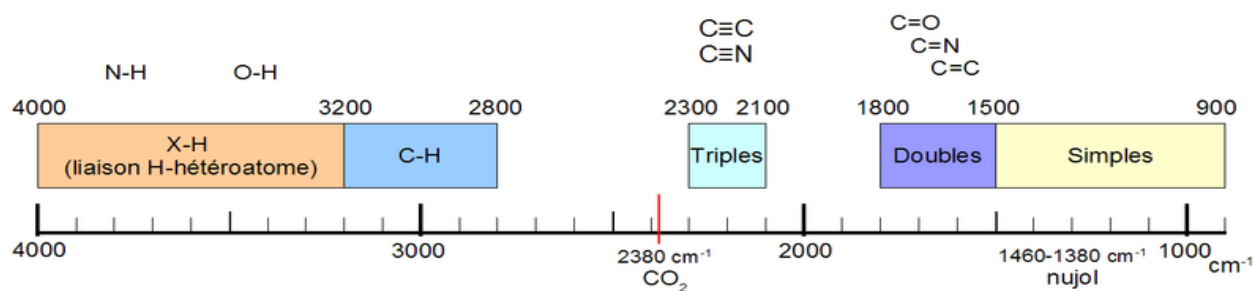


Fig.IV.8 : Aperçu des longueurs d'ondes d'absorption pour les molécules organique

La figure IV.7 et IV.8 montrent qu'après 10 heures de vieillissement, on constate la disparition du pic 1 (2700 cm^{-1}) qui correspond au groupement intermoléculaire C-H et du pic 2 (2400 cm^{-1}) qui correspond au groupement intermoléculaire CO_2 . Après 10 heures, la structure chimique du PVC a changé : disparition des pics 1 et 2 sous l'effet des décharges électriques.

IV.3. Propriétés de silicone rubber

IV.3.1. L'hydrophobicité

➤ Mesure de l'angle de contact

Après chaque quatre heures de vieillissement des échantillons de silicone sous décharges couronne, on procède à la mesure de l'angle de contact. Nous avons fixé le volume de la goutte d'eau déposée à l'aide d'une micro seringue sur la surface de l'échantillon à analyser entre 4 et 5 μl afin d'éviter l'effet de la gravitation sur la valeur de l'angle de contact. Entre 2 et 8 μl , l'angle de contact d'une goutte d'eau distillé est indépendant du volume de la goutte d'eau [34]. Des photos de la goutte d'eau (figureIV.10) sont prises à l'aide d'une caméra numérique (figureIV.9) et un traitement par un logiciel Autocad sur l'ordinateur nous permet de déterminer l'angle de contact. Il s'agit d'une procédure conforme au principe de fonctionnement d'un goniomètre

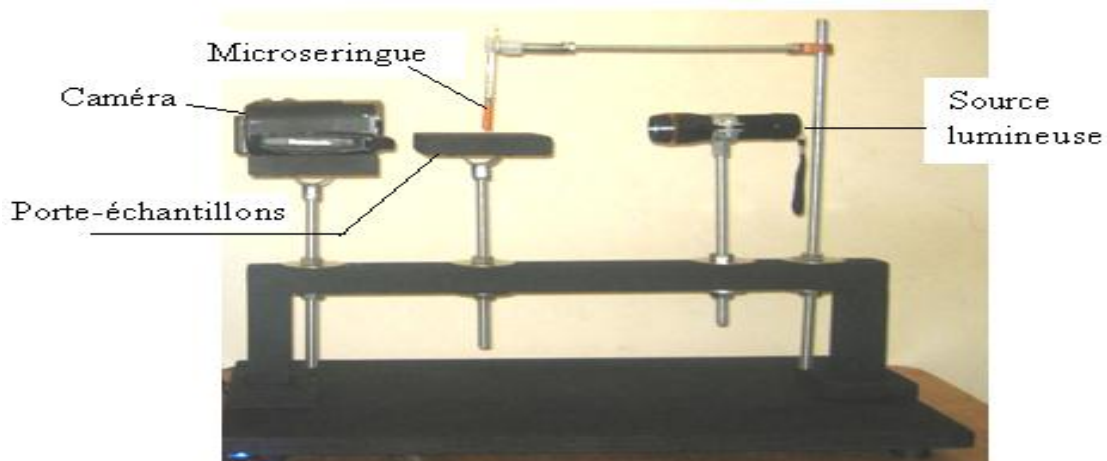
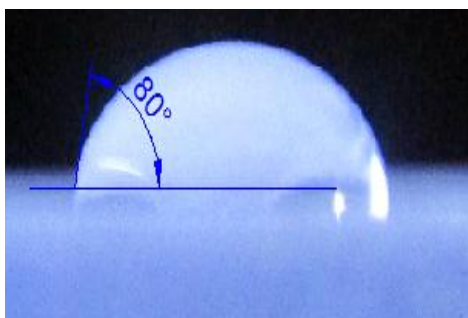
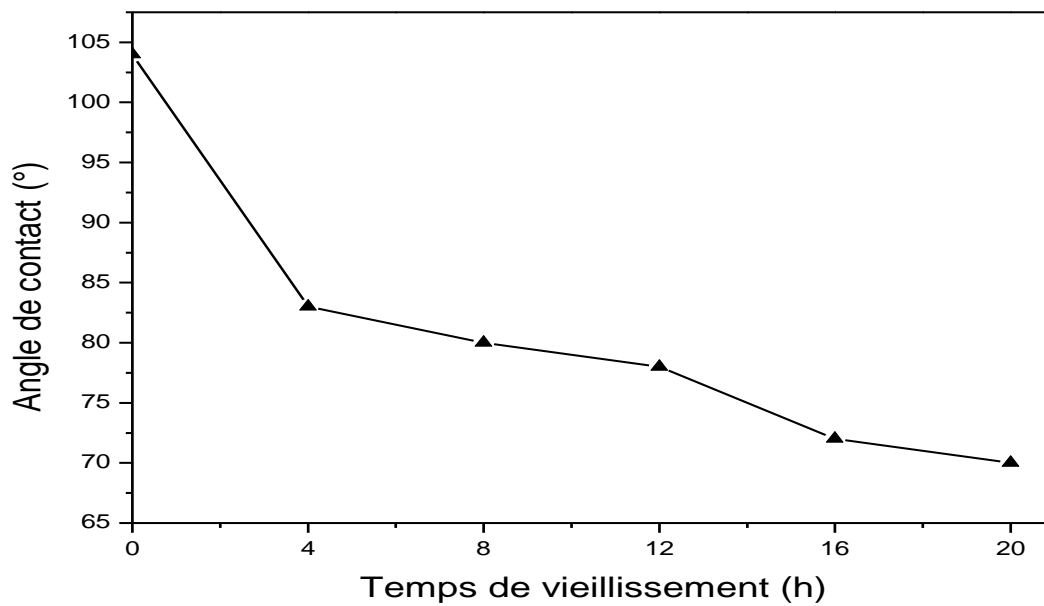


Fig.IV.9: Dispositif de mesure de l'angle de contact (goniomètre)



FigIV.10: Des photos d'une goutte d'eau disposée sur la surface de la silicone rubber

Les valeurs obtenues sont représentées sur la figure IV.11 :



FigIV.11 : Variation de l'angle de contact en fonction de temps de vieillissement

La figure IV.11 montre que l'angle de contact de l'eau décroît significativement avec le temps de vieillissement, passant de 105 degrés pour un film non traité à 70 degrés après 20 heures sous décharges.

L'augmentation de la mouillabilité avec le temps de traitement est expliquée par une modification de la surface du polymère silicone rubber sous l'effet de la décharge électrique.

La décharge réagit avec la surface de l'échantillon pour créer des entités chimiques fonctionnelles responsables de l'augmentation de la mouillabilité [35].

➤ **Travail d'adhésion**

La notion de travail d'adhésion ou l'énergie d'adhésion W_{SL} a été introduite par Dupré [35] en 1869. Elle est basée sur une approche thermodynamique de l'adhésion. L'équation de Dupré donne l'énergie par unité de surface qu'il faut fournir pour séparer un liquide L de la surface S qu'il mouille :

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (IV.2)$$

En injectant l'équation 1 dans la relation de Dupré, on obtient:

$$W_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (IV.3)$$

γ_{LV} : Énergie superficielle correspondant à l'interface liquide gaz (pour l'eau :

($\gamma_{LV} = 72,8 \text{ mJ/m}^2$).

Cette expression donne donc une relation directe entre l'angle de contact et l'énergie d'adhésion. Une mouillabilité totale correspond au maximum du travail d'adhésion.

Les valeurs obtenues sont représentées sur la figure suivante :

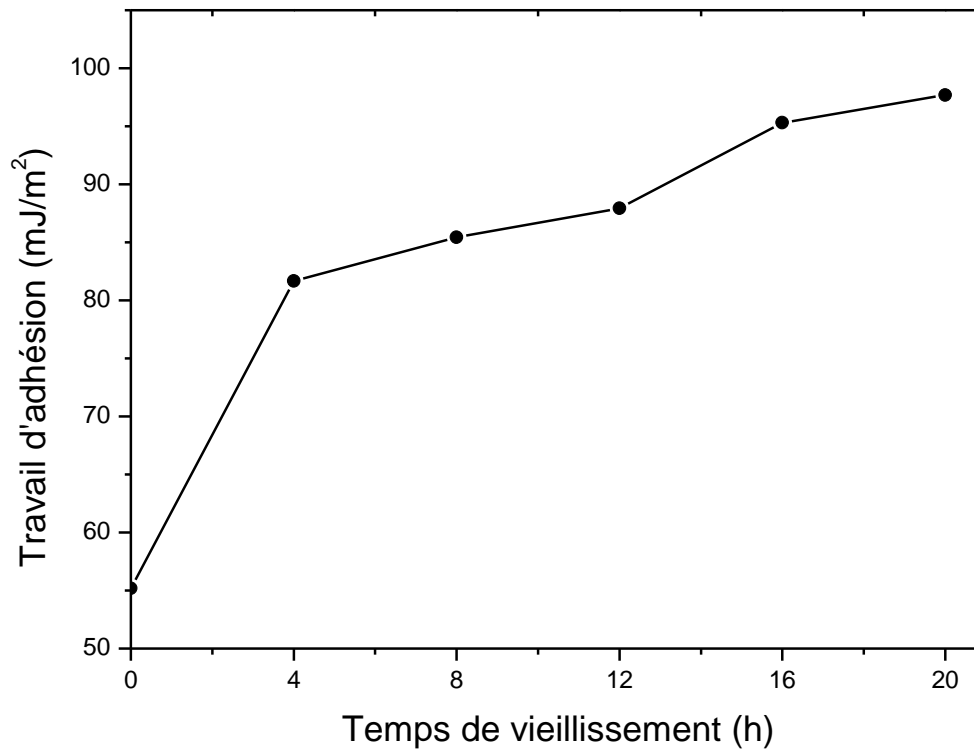
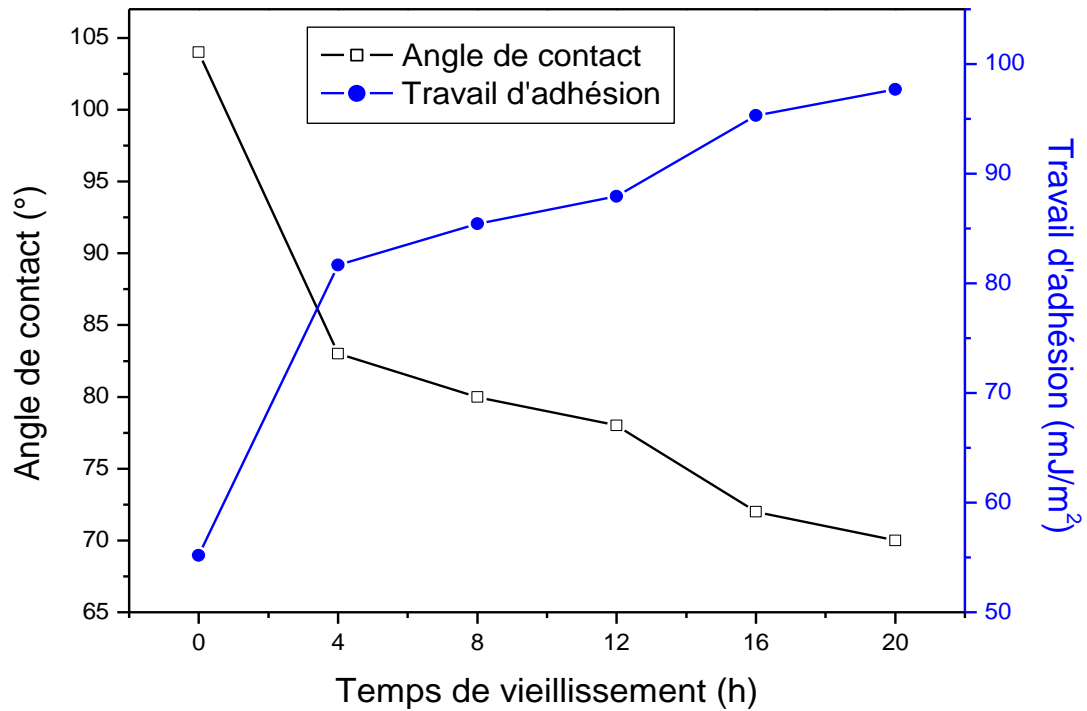


Fig IV.12 : Variation de l'énergie d'adhésion en fonction de temps de vieillissement

La figure IV.12 montre la variation du travail d'adhésion en fonction du temps de vieillissement, on remarque que plus le temps de vieillissement augmente le travail d'adhésion augmente. La diminution de l'angle de contact θ implique l'augmentation de $\cos \theta$, donc de l'énergie d'adhésion, D'un autre côté, la décharge entraîne la formation des charges libres qui augmentent la conductivité superficielle. C'est ce qu'on remarque sur la figure IV.13.



FigIV.13: La variation de l'angle de contact et de travail d'adhésion en fonction de temps de vieillissement

IV.3.2. La résistivité volumique

La résistivité volumique et surfacique est déduite à l'aide de la relation suivante :

$$R_s = \frac{U}{I_s}$$

$$R_s = \frac{\rho_s}{2\pi} \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)$$

$$\rho_s = R_s \frac{2\pi}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} = R_s * K \quad (IV.4)$$

R_s : la résistance mesurée en Ohms.

R_1 : diamètre extérieur de bague intérieure.

R_2 : diamètre intérieur de bague externe.

$R_1 = 4 \text{ mm}$

$R_2 = 9,82 \text{ mm}$

$K = 7$

Les figures IV(15,16) montrent les résultats des essais qui ont été réalisés au laboratoire Ingénierie et sciences des matériaux EA4695 LISM, de l'université de Reims Champagne Ardenne, à l'aide d'une appareil de mesure montré sur la figure IV.14.

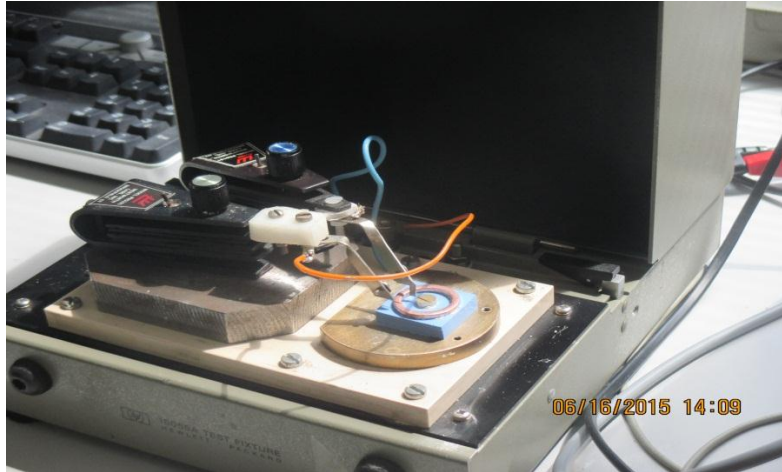


Fig.IV.14 : L'appareil de mesure de la résistivité volumique et superficielle

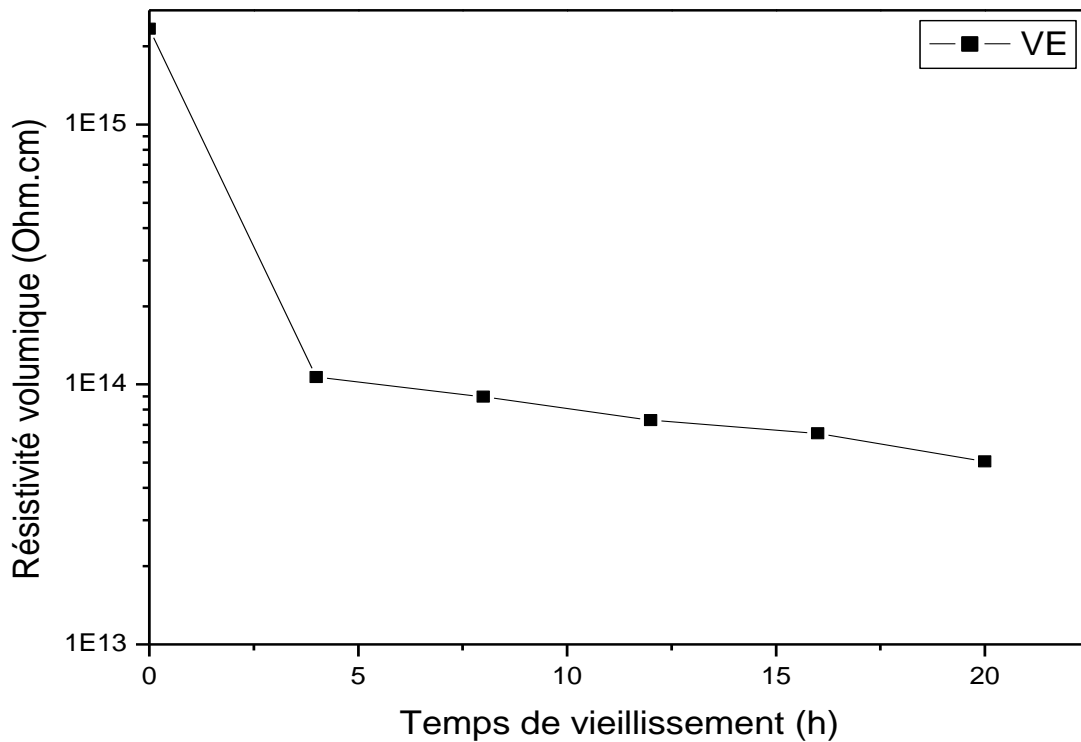


Fig.IV.15 : La variation de résistivité volumique en fonction temps de vieillissement

IV.3.3. Résistivité superficielle

La figure IV.16 représente les différentes valeurs de la résistivité superficielle en fonction du temps de vieillissement.

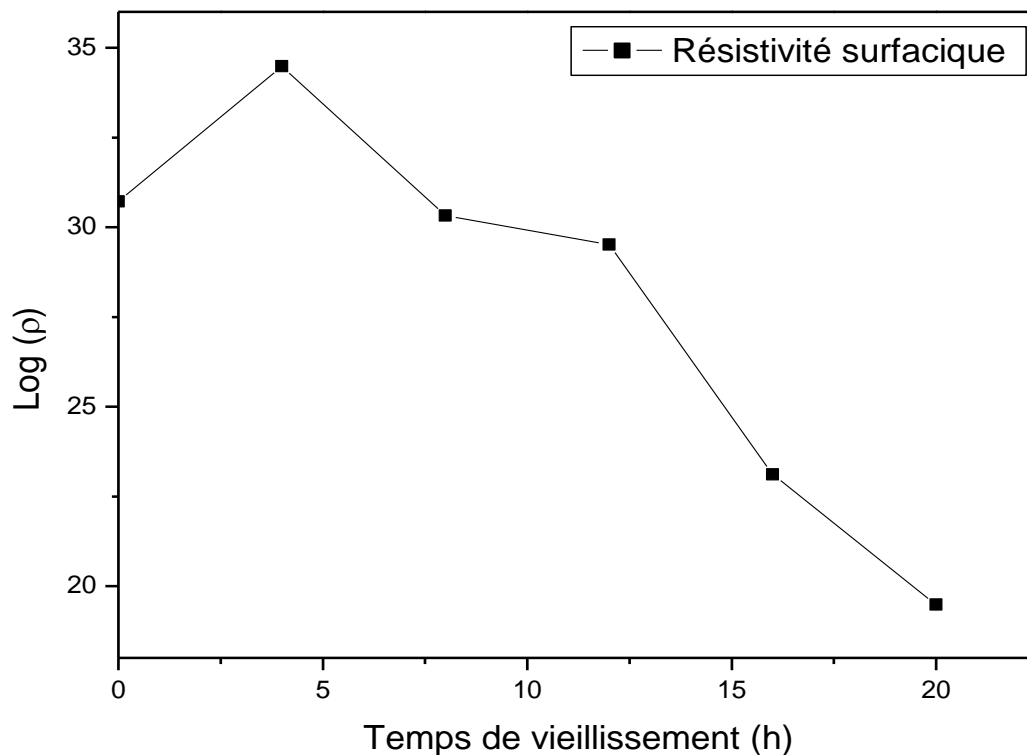


Fig.IV.16 : La variation de résistivité superficielle en fonction temps de vieillissement

➤ Interprétation des résultats

Les figures précédentes représentent la variation de la résistivité (volumique, superficielle) en fonction du temps de vieillissement. On remarque que l'augmentation du temps de vieillissement induit une diminution dans les valeurs de la résistivité.

La durée de la contrainte électrique (champ électrique) influe sur la résistivité, plus le matériau est vieilli, plus il perd sa caractéristique isolante. Cela peut être expliqué par l'injection des porteurs de charge par les électrodes. [32]

IV.3.4. FTIR de la silicone rubber

La figure IV.18 représente les résultats de le FTIR obtenus pour la silicone rubber :

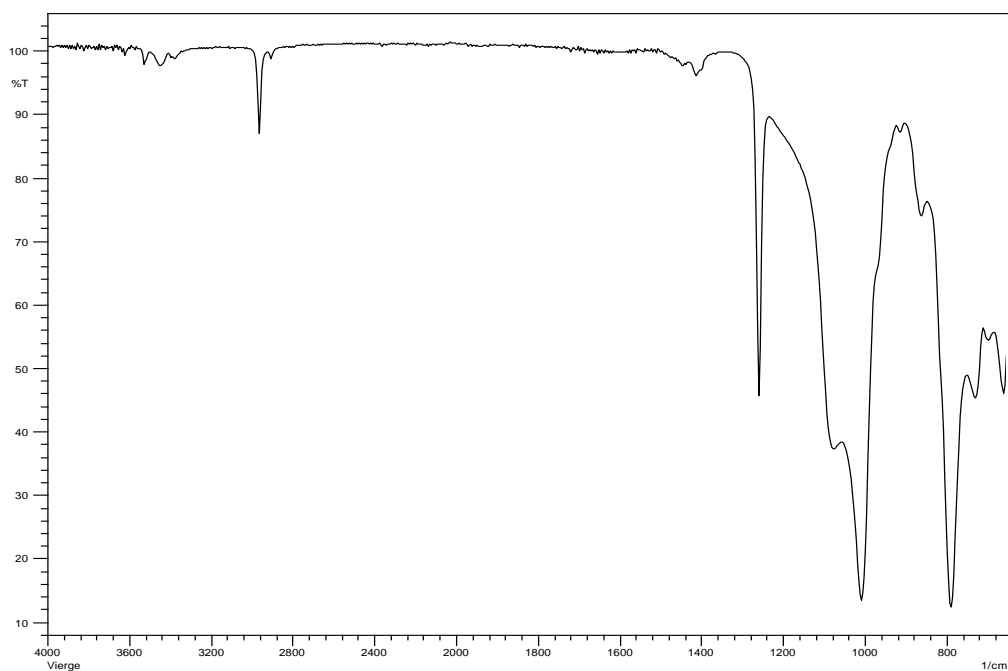
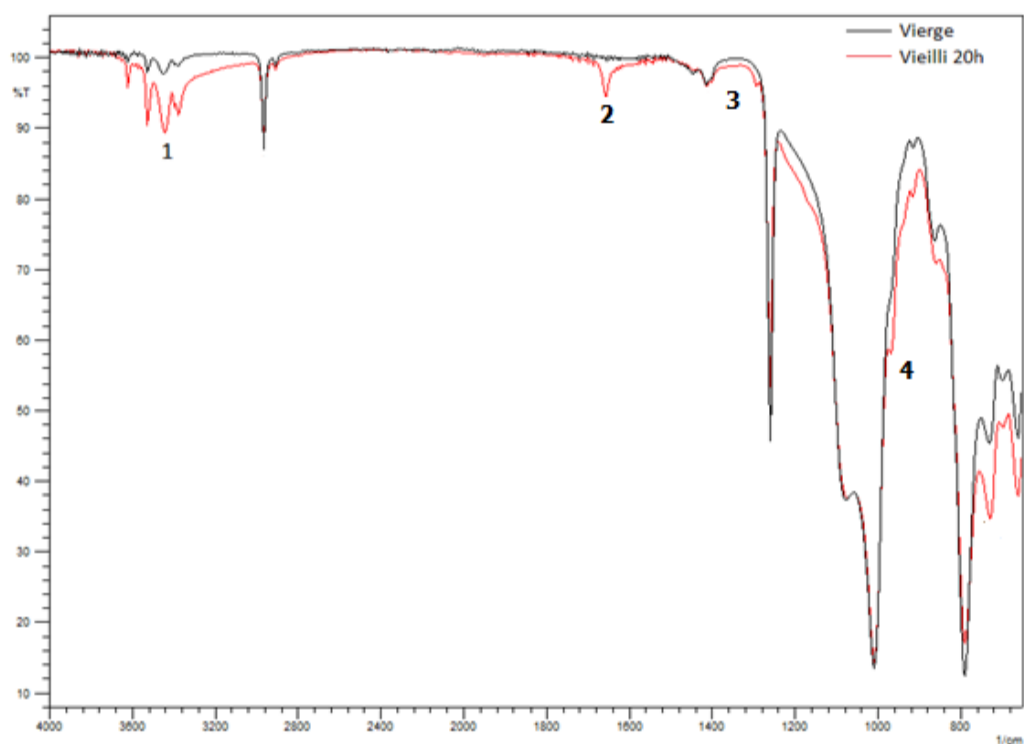


Fig.IV.17 : FTIR de la silicone (SR) vierge



FigIV.18 : FTIR de la silicone vierge et vieillie (20h)

Les figures IV.17 et IV.18 montrent qu'après 20 heures de vieillissement, on constate l'augmentation significative du pic1 (3440cm^{-1}) qui correspond au groupement

intermoléculaire OH et l'apparition des pics 2 (1600 cm^{-1}), 3 (1200-1400) et 4 (800-1000) qui correspondent respectivement aux liaisons C=O, Si-CH₃ et Si-O.

La structure chimique de la Silicone Rubber a changé : apparition des pics 2, 3 et 4 sous l'effet des décharges électriques.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que la fréquence et la durée de vieillissement sont des paramètres influant sur les propriétés diélectriques de la Silicone rubber et du PVC.

Une dégradation significative pour les matériaux utilisés (Silicone rubber, PVC) dans les valeurs de la résistivité et la permittivité relative ainsi que le facteur de dissipation, en fonction de fréquence. Cependant, nous avons remarqué l'augmentation du facteur de dissipation et la diminution de la résistivité (volumique, superficielle) et la permittivité relative, en fonction de la durée de l'application de la contrainte électrique.

Les résultats de MEB, l'hydrophobicité et FTIR montrent la dégradation de la surface et le changement de la composition chimique des polymères étudiés sous l'influence de la contrainte électrique.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'effet du vieillissement électrique sur les propriétés diélectriques et physico-chimique de PVC et la Silicone rubber utilisée dans l'isolation électriques. D'une part, Nous avons étudié les variations des paramètres diélectriques en fonction de la fréquence et de la durée d'application de la contrainte (champ électrique) et d'autre part, on a analysé les dégradations subies par le solide isolant sous l'effet du champ électrique.

L'analyse des mesures de spectroscopie d'impédance nous a montré l'évolution de la permittivité, la résistivité et le facteur de pertes, en fonction de la fréquence ainsi que la durée d'application du champ électrique.

La représentation de la variation de ces paramètres indique une diminution significative de ϵ_r , $\text{tg } \delta$ et ρ , avec l'accroissance de la fréquence, ce qui n'est pas le cas avec l'augmentation du temps de vieillissement pour ϵ_r et ρ , dont ils diminuent progressivement. Ce qui engendre aussi une augmentation de facteur de pertes.

Des cratères prennent naissance et se développent à la surface des échantillons vieillis c'est qu'on a observé par l'analyse MEB.

L'analyse FTIR montre que la structure chimique des polymères change sous l'influence de la contrainte électrique.

L'hydrophobicité pour la silicone rubber est influencée par la durée d'exposition du polymère à la décharge couronne.

La durée de vie de ces matériaux est liée à la fréquence et à la durée pendant laquelle ils sont exposés à la contrainte électrique.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

Bibliographie

- [1] Djammal Fouozi « Introduction à la physique » 2^{ème} et 3^{ème} édition. Ecole de l'ingénieur, paris en 2008.
- [2] A-f. Gourgues-Lorenzo et J-M.Haudin.Matériaux pour l'ingénieur ; 2006.
- [3] D.Bouguedad, « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM), thèse, doctorat,UMMTO ;2010.
- [4] JeanClaud Martin, « Incendies et explosions d'atmosphère » ; traité de sécurité intérieure..Presses polytechniques et universitaires romandes ; 2008.
- [5] J.C.Chaumel, D.Brossard, A.le Hir « pharmacie galénique bonne pratique de fabrication des médicaments » 9^eédition.Elsevier Masson SAS ; 2009.
- [6] Michel Foutanile etYves Gnanou« Chimie et physico-chimie des polymères » C311, paris ;2010.
- [7] M. Nedjar, “Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l'isolation des câbles de H.T”, Thèse de Magister, UMMTO ; Décembre 1991.
- [8] Mohammed Adnane DOUAR « Recherche de matériaux isolants pour la conception d'une nouvelle génération de connecteurs électriques Haute Tension – Influence de la pollution sur les phénomènes de décharges partielles du contournement et de claquage » thèse doctorat, L'école centrale de Lyon ; 2014.
- [9] L'indispensable en polymères. Cycle universitaire scientifique. Geneviève M.L. Dumas et Roger I. Bien-aimé ; 2008.
- [10] Hermann Etiteurs, physique des polymères, I. Structure, Fabrication, Emploi Patrick Combette, Isabelle Ernoult ; 2005.
- [11] Hazar Medhioub Rekik « caractérisation structurale et suivi du vieillissement par diffusion X aux petits angles d'un polymère epoxyde-constribution à l'étude des propriétés électrique », thèse doctorat ; 2009.
- [12] W.L.Hawkins « polymers degradation and stabilization »Ed spring. Venlage, Belin heidel Berg ; 1984.
- [13] L.A. Dissado and J.C. Fothergill, « Electrical degradation and breakdown in polymers», Ed. Peter Peregrinus Ltd., London, 1992.
- [14] J. C. Dubois, « propriétés diélectriques des plastiques » Technique de l'ingénieur ; Traité plastiques et composites, AM3140, 2001.

Bibliographie

- [15] M.A.Handala « contribution à l'étude de la propagation des arborescences » thèse de MAGISTER, université des sciences de la Technologie HAOUARI BOUMEDIENE, 1982.
- [16] J.M.G .Cowie, « polymers chemistry and physics of modern materials ».Ed spring Keithhead.M.A.A phil, 1973.
- [17] Moudod Mustafa, « Etude de la Conduction Electrique Dans les Polymères Isolants », thèse de doctorat, UMMTO, 21 /12/2010.
- [18] V.Gousseny-Vafiades, « caractérisation microstructurale et mécanique de mousses de Nickel.ouvertes pour la batterie de véhicule hybride », thèse de doctorat, Ecole de Mines de paris 2004.
- [19] D.Remi F.Grard. « Introduction aux matériaux polymères », Ed Technique et documentation-Lavoisier-1997.
- [20] P.Frajman, J.M.Urbain « chimie organique et polymères », Ed Nathan, 2007.
- [21] H.Paqueton et J. Ruste « Microscopie électronique à balayage-Principe et équipement » Techniques de l'ingénieur P865v2, 2006.
- [22] <http://doc.goole.com/angle.pdf>.de contact.
- [23] J. W. Summers, "A review of Vinyl technology", Journal of Vinyl & Additive Technology, Vol. 3, N° 2, pp. 130-139, June 1997.
- [24] D.AUSSEUR, « polychlorure de vinyle », les Techniques de l'Ingénieur, traité plastique et composite, référence AM3325.
- [25] dspace.univ-biskra.dz:8080/jspui/bitstream/.../4326/.../chapitre%2002.pdf.
- [26] J. Dupuy. « Synthèse de nouveaux catalyseurs pour la polymérisation de l'éthylène », Thèse de doctorat, Université Lyon 1, 171,1994.
- [27] www.ines-max.com,pdf,2009-2010.
- [28] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans «Evaluations Globales de la Cancérogénicité pour l'Homme, Groupe 3 : Inclassables quant à leur cancérogénicité pour l'Homme» sur [http : //monographs. Iarc. Fr](http://monographs.Iarc.fr), CIRC,16 janvier 2009. Consulté le 22 août 2009.
- [29] MAOU SAMIRA, « Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC et PVC- PEHD et les phénomènes de dégradation » Mémoire de Magister, Faculté des Sciences et de Technologie et des Sciences de la Matière, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012.

Bibliographie

- [30] [www .bega.com/download/datenblaettes/Fr/6787.pdf](http://www.bega.com/download/datenblaettes/Fr/6787.pdf).
- [31] www.grte.dz / IMG/PDF/ARELEC.Composite23-02-2012.
- [32] E. Belhiteche*, M.A. Handala*, F. Zeboudj*, H. Goudjil*, N. Kireche « Evaluation of surface degradation of PVC under electrical aging using Dielectric Spectroscopy, SEM and FTIR analysis» article ; october, 21,23 anaba-algeria.
- [33] P. V. Notingher, M. Plopeanu, S. Grigorescu, Cristina Stancu« The influence of water trees on permittivity and loss factor of medium voltage cables polyethylene insulation» International Conference on Solid Dielectrics, Potsdam, Germany, July 4-9, 2010.
- [34] W. D. Doyle, «Magnetization reversal in films with biaxial anisotropy», in 1987 Proc. INTERMAG Conf., pp. 2.2-1–2.2-6.
- [35] N. Sellin, C. Campos, .Surface composition analysis of PP films treated by corona discharge., Materials Research, Vol. 6, No 2, pp. 163-166. 2003.

Résumé

L'objectif de ce travail était l'effet de la contrainte électrique sur les propriétés des solides isolants: le PVC et la Silicone rubber.

Pour cela on a donné des généralités sur les polymères à savoir: leurs classifications, leurs domaines d'utilisation, leurs architecture, et en fin nous avons donné les différents types de polymères. Une connaissance des différents types de caractérisations des polymères était nécessaire, que soient: la caractérisation électrique, physico-chimique, mécanique, et en fin thermique.

Par la suite, nous avons fait l'étude expérimentale qui consistait à soumettre des polymères, le PVC et la Silicone rubber dans notre cas, à la contrainte électrique (champ électrique).une analyse topographique a été faite sur les échantillons ainsi vieillis, par le biais du microscope électronique à balayage et l'analyse FTIR.

Une analyse par la spectroscopie électrique d'impédance (LCR METRE) est faite pour voir l'influence de la fréquence sur la permittivité relative, le facteur de dissipation, et enfin la résistivité volumique et surfacique des deux polymères et ce pour différentes durées.

La représentation de la variation de ces paramètres indique une diminution significative de $\tan \delta$ et ρ , avec l'accroissance de la fréquence, ce qui n'est pas le cas avec l'augmentation du temps de vieillissement pour ϵ_r et ρ , dont ils diminuent progressivement. Ce qui engendre aussi une augmentation de facteur de pertes.

Des cratères prennent naissance et se développent à la surface des échantillons vieillis c'est qu'on a observé par l'analyse MEB.

L'analyse FTIR montre que la structure chimique des polymères change sous l'influence de la contrainte électrique.

L'hydrophobicité pour la Silicone rubber est influencée par la durée d'exposition du polymère à la décharge électrique.

Les mots clés

- La PVC(polychlorure de vinyle)
- La Silicone rubber (caoutchouc)
- Les polymères
- Type des polymères
- Classification des polymères