

Université Amar Telidji - Laghouat



Faculté de Technologie

THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Génie Electrique

Présentée et soutenue publiquement
le 06/02/2019

Présenté par :
Benabed Fadila

THEME

Contribution à l'amélioration des techniques de diagnostic des isolants solides utilisés dans les équipements de puissance

JURY :

- Monsieur :** Zegnini Boubakeur , **Président du jury, Professeur, UAT Laghouat**
- Monsieur :** Boukezzi Larbi, **Examineur, Professeur , Université Ziane Achour Djelfa.**
- Madame :** M'ziou Nassima , **Examineur , Professeur , université de Boumerdes**
- Monsieur :** Mahi Djilali , **Examineur , Professeur , UAT Laghouat**
- Monsieur :** Mimouni Abdenbi , **Examineur , Professeur , Université Ibn Khaldoun- Tiaret**
- Monsieur :** Seghier Tahar **Rapporteur , Professeur, UAT Laghouat**

*« La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste
n'est que de l'information ».*

Albert Einstein, Physicien

A ma famille ;

Pour son amour et son soutien

Remerciements

Je souhaite remercier, en premier lieu, l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse. Je tiens à remercier **Prof. Zegnini Boubakeur** qui m'a fait l'honneur de présider ce jury. Mes remerciements s'adressent aux membres du jury pour l'intérêt porté à mon travail, au **Prof. M'ziou Nassima**, **Prof. Boukezzi Larbi**, **Prof. Mahi Djilali** et le **prof. Mimouni Abdenbi**, merci d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Ce travail est avant tout un travail d'équipe. Ainsi, mes sincères remerciements sont adressés à mon directeur de thèse le Professeur **Seghier Tahar** qui m'a beaucoup appris, et énormément aidé pour l'aboutissement de ce travail.

Messieurs le **Prof. Chabira Salam Fouad** et **Dr. Taouti Mohamed Ben Abdallah** pour m'avoir aidé surtout dans le domaine de la chimie des polymères aussi bien sur des aspects de la physico-chimie que de la mécanique. Je vous remercie pour vos remarques intéressantes ainsi que pour les discussions fortes bénéfiques que nous avons eues.

Mes remerciements vont également au **Dr. Boudraa Saliha** pour tous ces conseils et son aide précieuse et ses encouragements.

Je remercie encore une fois le **Prof. Chabira Salam Fouad**, pour son aide précieuse en cinétique chimique et en vieillissement des polymères. Au **Dr. Benmilloud Nour el Houda**, pour son aide précieuse, dans les essais de vieillissement et caractérisation chimique, vraiment tu as été patiente et tu as utilisé de ton temps et tes efforts pour m'aider. J'adresse mes sincères remerciements au **Prof. Sebaa Mohamed** pour ses conseils et pour m'avoir donné la permission de travailler au sein du laboratoire de mécanique dont il est le responsable. C'était un vrai plaisir de travailler avec vous et je serais honorée de pouvoir continuer notre

collaboration. Je tiens à remercier le **Prof. Saidat Boubaker** , pour tous ces efforts pour m'aider. J'ai, en particulier, énormément apprécié vos conseils avisés et surtout pour le temps que vous m'avez consacré. Votre sympathie et votre gentillesse m'ont été précieux !

Ce travail de thèse a nécessité la réalisation de nombreuses expérimentations dispersées : au la boratoire d'études et développement des matériaux semi-conducteurs et diélectriques (LeDMaSD), à l'université Amar Telidji – Laghouat ; à la chaire de recherche du Canada (CRC) sur les isolants liquides et mixtes en Electro-technologie, Université de Québec à Chicoutimi (UQAC), CANADA ; au Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie(Laplace) de Toulouse dans le groupe« Matériaux Diélectriques dans la Conversion de l'Energie (MDCE) » ; au laboratoire de sciences fondamentales à l'université Amar Telidji – Laghouat, pour les analyses aux rayons X sur diffractomètre, et aussi au Laboratoire mécanique, équipe de RFME, université Amar Telidji – Laghouat pour le vieillissement thermique et la caractérisation physico-chimique, Pour cela je tiens à adresser mes remerciements à toutes les personnes qui ont pris de leur temps pour me permettre la réalisation de mes analyses.

Je remercie également mes amies qui ont, en quelque sorte, chacun à leur manière, contribué à l'aboutissement de ce travail. Je pense évidemment : **Rekeia** et **Saliha**, votre amitié me donne la force et votre amour me pousse toujours vers l'avant, merci.

Plus que tout, je remercie ma famille qui m'a toujours soutenue dans mes choix de parcours et a toujours su me donner du réconfort quand j'en avais besoin.

Un grand merci à mes chers parents en témoignage de ma profonde affection et mon éternelle reconnaissance pour leur soutien inconditionnel pendant toutes mes études et leur présence, durant ces années.

MERCI A TOUS !

Résumé

Les isolants solides sont utilisés dans divers équipements électriques, ils assurent plusieurs fonctions, la plus importante c'est l'isolation électrique. La plupart de ces isolants sont des substances organiques ou des polymères. Les causes des défaillances de ces appareils électriques sont étroitement liées aux problèmes survenues au niveau de l'isolation électrique, ce qui nécessite des recherches sur les mécanismes de dégradation et de vieillissement des matériaux isolants.

Le présent travail, vise la recherche de moyens rapides et moins coûteux mais à la fois fiable pour le diagnostic des isolants solides. Quatre (04) matériaux ont été choisis à savoir : le PEHD, le PEN, le PI et le papier Kraft. Nous avons réalisés des tests physico-chimiques et diélectriques sur ces matériaux. Nous avons expliqué les différents mécanismes de relaxation diélectrique de ces matériaux pour mieux comprendre leur comportement sous champ électrique. Nous avons effectué des tests de vieillissement thermique sur deux matériaux : le PEHD et le papier Kraft. Les analyses de corrélation entre les propriétés chimiques et diélectriques de ces deux matériaux montrent qu'il existe un lien entre l'évolution de ces propriétés. Nous n'avons conclu que les deux méthodes : la spectroscopie diélectrique et l'IRTF, peuvent donner un aperçu sur l'état réel des matériaux isolants au cours du vieillissement et constituent un moyen moins onéreux pour le diagnostic des matériaux isolants solides.

Mots clefs : polymères, vieillissement, relaxation diélectrique, spectroscopie diélectrique, spectroscopie infrarouge.

Abstract

Solid insulators are used in various electrical equipment, they provide several functions, the most important is the electrical insulation. Most of these insulators are organic substances or polymers. The causes of failures of these electrical devices are closely related to problems with electrical insulation, which requires research into the mechanisms of degradation and aging of insulating materials.

The present work aims at finding fast and less expensive means but at the same time reliable for the diagnosis of solid insulators. Four (04) materials were selected namely: HDPE, PEN, PI and Kraft paper. We performed physicochemical and dielectric tests on these materials. We have explained the different dielectric relaxation mechanisms of these materials to better understand their behavior in the electric field. We performed thermal aging tests on two materials: HDPE and Kraft paper. The correlation analyzes between the chemical and dielectric properties of these two materials show that there is a link between the evolutions of these properties. We concluded only two methods: dielectric spectroscopy and FTIR can provide insight into the actual condition of insulating materials during aging and provide a less expensive means for diagnosing solid insulating materials.

Key words: polymers, aging, dielectric relaxation, dielectric spectroscopy, infrared spectroscopy.

ملخص

تستخدم العوازل الصلبة في مختلف المعدات الكهربائية ، فإنها توفر العديد من الوظائف ، والأكثر أهمية هو العزل الكهربائي. معظم هذه العوازل هي المواد العضوية أو البوليمرات. ترتبط أسباب فشل هذه الأجهزة الكهربائية ارتباطاً وثيقاً بالمشاكل المتعلقة بالعزل الكهربائي ، الأمر الذي يتطلب البحث في آليات التدهور والشيخوخة للمواد العازلة.

يهدف هذا العمل إلى إيجاد وسائل سريعة وأقل تكلفة ولكن في الوقت نفسه يمكن الاعتماد عليها لتشخيص العوازل الصلبة. تم اختبار أربعة (04) مواد وهي: HDPE ، PEN ، PI ، و ورق الكرافت. أجرينا اختبارات على الخواص الفيزيوكيميائية والكهربائية لهذه المواد. لقد أوضحنا آليات الاسترخاء المختلفة لهذه المواد لفهم سلوكهم في المجال الكهربائي بشكل أفضل. أجرينا اختبارات التشخيص الحراري على مادتين: HDPE وورق الكرافت. استخلصنا انه يوجد ارتباط بين الخواص الفيزيوكيميائية والكهربائية في هاتين المادتين و أنه هناك علاقة بين تطور هذه الخواص.

لقد توصلنا إلى أن : التحليل الطيفي الكهربائي و FTIR يمكن أن توفر نظرة ثاقبة على الحالة الفعلية للمواد العازلة أثناء التشخيص وتوفر وسيلة أقل تكلفة لتشخيص المواد العازلة الصلبة.

الكلمات الدالة: البوليمرات ، التشخيص (التقدم في السن) ، استرخاء العازل ، التحليل الطيفي الكهربائي ، التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء FTIR.

Liste des tableaux

Tableau I.1	Développement des câbles DC XPLE au Japan	P.14
Tableau I.2	Classement des matériaux isolants solides selon leurs rôles dans les appareils électriques	P.16
Tableau I.3	Les principaux isolants solides utilisés dans l'industrie électrique.	P.16
Tableau I.4	Définition des classes thermiques d'isolation selon la norme CEI 60085 (2007)	P.17
Tableau I.5	Quelques données pour des isolants utilisés sous fort champ électrique.	P.25
Tableau II.1	Quelques exemples d'utilisation d'isolants organiques solides (polymères) dans les systèmes de génie électrique	P.29
Tableau II.2	Carré de l'indice de réfraction et la constante diélectrique de quelques matériaux	P.36
Tableau II.3	La notation des pics de relaxation	P.43
Tableau III.1	Illustration des types de contraintes subies par les matériels électriques	P.54
Tableau III.3	Valeurs des énergies de dissociation des liaisons covalentes du PEHD	P.75
Tableau IV.1	Les domaines d'application des matériaux étudiés	P.83
Tableau IV.2	Propriétés des plaques en PEHD utilisés	P.85
Tableau IV.3	Caractéristiques du Kapton étudié	P.87
Tableau IV.4	Propriétés des films en PEN utilisés	P.88
Tableau IV.5	Caractéristiques du papier utilisé	P.89
Tableau V.1	Les principales vibrations obtenues sur le spectre IRTF pour le PEHD	P.104
Tableau V.2	Caractéristiques de la maille cristalline obtenues dupolyéthylène	P.105
Tableau VI.1	Synoptique de l'évolution des bandes d'absorption IR caractéristiques du papier kraft au cours du vieillissement	P.154
Tableau VI.2	Le nombre moyen de scissions en chaîne pour chaque échantillon de papier Kraft avec différents temps de vieillissement.	P.155
Tableau VI.3	Corrélation entre le nombre moyen de scissions en chaîne et le groupe fonctionnel / élément chimique du papier isolant de transformateur	P.159
Tableau VI.4	Corrélation entre le nombre moyen de scissions en chaîne et les propriétés diélectriques du papier isolant de transformateur	P.161
Tableau VI.5	Synoptique de l'évolution des bandes d'absorption IR caractéristiques du PEHD au cours du vieillissement	P.165
Tableau VI.6	La concentration totale des produits carbonyles (C=O) pour chaque échantillon PEHD avec différentes températures de vieillissement.	P.165

Liste des figures

Figure I.1	Évolution dans le temps du papier et de l'isolation polymère en fonction de la tension d'application	P.12
Figure I.2	Progrès dans la tension de claquage des matériaux isolants	P.13
Figure I.3	Historique des isolants utilisés pour les machines tournantes-comparaison avec le champ moyen supporté par ces isolants (données constructeur)	P.15
Figure I.4	Bobinage formé et composition de son système isolant	P.18
Figure I.5	Système d'isolation d'un moteur électrique (isolation de gauche à droite : d'encoches, entre spires, entre phases, des fils de liaison bornier-phases)	P.19
Figure I.6	Structure d'un câble haute tension	P.21
Figure I.7	Représentation d'un câble électrique unipolaire (a) et tripolaire (b)	P.21
Figure I.8	Isolation solide dans les transformateurs	P.23
Figure I.9	Différent type de papier d'isolation : (a) Papier Press-board, (b) Papier Kraft, (c) Papier Diamant et (d) Aramid (Nomex)	P.24
Figure II.1	La formation d'un polymère : Polystyrène	P.30
Figure II.2	Polymères linéaires, ramifiés et réticulés	P.31
Figure II.3	Régions cristallines (A) et amorphes (B) en polyéthylène	P.31
Figure II.4	Les différents types de polarisations	P.33
Figure II.5	Contribution des différents types de polarisation à la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique complexe en fonction de la fréquence du champ électromagnétique	P.33
Figure II.6	Evolution des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité diélectrique complexe en fonction de la fréquence suivant le modèle de Debye	P.39
Figure II.7	Exemples d'évolution des pics de pertes diélectriques en fonction de la température pour des isofréquences dans le cas du PET amorphe (a) et en fonction de la fréquence pour des isothermes dans le cas du DGEBA (b)	P.42
Figure II.8	Schéma des transitions de phase dans les polymères semi-cristallins. Il peut être appliqué aux spectres diélectriques et mécaniques	P.43
Figure II.9	Représentation de chaînes avec un composant dipolaire orienté parallèlement (type A, exemple: cis-1,4-polyisoprène) et perpendiculaire à la chaîne (type B, exemple: poly (chlorure de vinyle). Pour les polymères de type C, le dipôle est situé dans un groupe latéral plus ou moins flexible (exemple: poly (méthacrylate de méthyle))	P.44
Figure II.10	Perte diélectrique normalisée en fonction de la fréquence pour le PET semi-cristallin (cercles ouverts) et amorphe (cercles remplis) à T = 203 K.	P.47
Figure II.11	Evolution du facteur de pertes diélectriques du polyéthylène (HDPE et LDPE) en fonction de la température à 10kHz	P.49

Figure II.12	Evolution (a) de la conductivité AC en fonction de la fréquence et pour différentes températures et (b) de la conductivité DC en fonction de la température dans des films de polyethylene terephthalate	P.50
Figure II.13	Influence de la dispersion basse fréquence sur la réponse diélectrique (a) et sur la conductivité en régime AC	P.51
Figure III.1.	Présentation d'un possible scénario du phénomène de vieillissement sous champ électrique	P.57
Figure III.2	Synthèse des différents phénomènes de dégradation et de rupture et de l'hypothèse du vieillissement électrique, répertoriés selon le temps et le champ électrique	P.58
Figure III.3	Exemple de mécanismes de vieillissement possible en fonction du temps	P.59
Figure III.4(a)	Causes de défaillance des alternateurs dans les centrales hydro-électriques	P.60
Figure III.4(b)	Causes des défaillances de l'isolation. Etude sur 1199 appareils	P.60
Figure III.5	Les différents défauts dans l'isolation d'une machine tournante	P.61
Figure III.6	Aperçu des mécanismes de vieillissement du système d'isolation des barres de stator du générateur	P.61
Figure III.7	Facteurs de vieillissement extrinsèques et intrinsèques	P.62
Figure III.8	Structure du câble d'alimentations montrant les éventuels défauts rencontrés en service	P.63
Figure III.9	Statistiques des défaillances de composants de transformateur de puissance	P.63
Figure III.10	Interaction entre les différentes contraintes dans le système d'isolation du transformateur	P.64
Figure III.11	Synthèse du mécanisme de dégradation des isolants électriques dans un transformateur de puissance	P.64
Figure III.12	Processus de dégradation de l'isolation huile/papier dans les transformateurs de puissance à l'air libre	P.65
Figure III.13	Réaction homolytique	P.66
Figure III.14	Schéma standard des mécanismes d'oxydation	P.67
Figure III.15	Schéma de décarboxylation de la fonction amide-acide	P.68
Figure III.16	Mécanisme principal de la dégradation du PI	P.68
Figure III.17	Dégradation pyrolytique du Kapton	P.69
Figure III.18	Dégradation par l'oxygène de la fonction imide	P.69
Figure III.19	Pyrolyse du Polyimide	P.70
Figure III.20	Influence de l'eau sur la permittivité du PI et sites « d'accroche » de l'eau par liaison hydrogène.	P.71
Figure III.21	Hydrolyse du PI	P.71
Figure III.22	Scission oxydative des liaisons ester dans le PEN	P.72
Figure III.23	Mécanisme homolytique de base pour la dégradation thermique du PEN	P.73
Figure III.24	Dépolymérisation chimique du poly(téréphtalate d'éthylène) et le poly(éthylène-2,6-naphtalate) dans l'eau.	P.74
Figure III.25	Voie de réaction pour la dépolymérisation du PEN dans de l'eau	P.74
Figure III.26	Mécanisme simplifié de l'oxydation thermique du polyéthylène	P.76
Figure III.27	Dégradation thermique du polyéthylène	P.77

Figure III.28	Vue microscopique de a) papier neuf avec valeur élevée du DP b) papier vieilli avec faible valeur du DP	P.77
Figure III.29	Résumé de différents processus de dégradation de la cellulose	P.78
Figure III.30	Hydrolyse d'une liaison glucosique	P.78
Figure III.31	Réduction de l'oxygène conduisant à la génération de peroxyde d'hydrogène	P.79
Figure IV.1	Molécule d'éthylène	P.83
Figure IV.2	Polymérisation (a) Création de radicaux (b) Déplacement du centre actif	P.84
Figure IV.3	La structure du polyéthylène	P.84
Figure IV.4	La synthèse du PI	P.86
Figure IV.5	Structure chimique du PEN	P.87
Figure IV.6	Structure chimique du glucose et de la cellulose	P.88
Figure IV.7	a) schéma du principe du Sputtering. b) photo de la cellule utilisée	P.90
Figure IV.8	Photographie des échantillons préparés : a) PEHD, b) PI, c) PEN	P.90
Figure IV.9	Séchage et imprégnation de papier	P.91
Figure IV.10	Technique de déshumidification et dégazage de l'huile	P.91
Figure IV.11	Photographie des différents échantillons préparés : a) Kraft sans imprégnation, b) Kraft sans imprégnation, c) Pressboard sans imprégnation, d) Pressboard sans imprégnation	P.91
Figure IV.12	Principe de la FTIR	P.92
Figure IV.13	Schéma de principe d'un spectromètre FTIR	P.92
Figure IV.14	Domaines d'absorption correspondant à différents types de liaisons chimiques	P.93
Figure IV.15	photographie du dispositif FTIR (Laboratoire de chimie Laghouat)	P.94
Figure IV.16	photographie du dispositif FTIR (Laboratoire de mécanique Laghouat)	P.94
Figure IV.17	Le diffractomètre de type X'Pert Philips installé au Laboratoire de Sciences Fondamentales de l'Université de Laghouat	P.95
Figure IV.18	Circuit équivalent et vue de l'échantillon	P.96
Figure IV.19	Schéma de principe de la spectroscopie diélectrique (a) et formes d'onde des signaux (b).	P.96
Figure IV.20	Description du dispositif Novacontrol Alpha-a pour la spectroscopie diélectrique	P.98
Figure IV.21	Schéma de principe de la mesure dans le domaine fréquentiel	P.99
Figure IV.22	Cellule d'essai de type 2914 pour la mesure des propriétés électriques d'un isolant solide	P.99
Figure IV.23	Représentation schématisée du système de vieillissement	P.100
Figure V.1	Spectre Infra rouge du Polyéthylène	P.103
Figure V.2.	Le diffractogramme XRD du PEHD	P.104
Figure V.3	la partie réelle de la permittivité ϵ' du HDPE en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.106
Figure IV.4	Facteur de pertes $\tan(\delta)$ du HDPE en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.107
Figure V.5	Facteur de pertes $\tan(\delta)$ du PEHD en fonction de la température pour $f=15$ Hz et 95 Hz	P.107
Figure V.6	Evolution du facteur de perte diélectrique du PEHD à haute fréquence pour différentes températures	P.108

Figure V.7	Evolution du facteur de perte diélectrique du PEHD à basse fréquence pour différentes températures	P.108
Figure V.8	la partie réelle de la conductivité du PEHD en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.111
Figure V.9	la partie réelle de la conductivité du PEHD en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.112
Figure V.10	Spectre infra rouge du PI	P.112
Figure V.11	Le diffractogramme XRD du polyimide	P.113
Figure V.12	la partie réelle de la permittivité ϵ' du PI en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.114
Figure V.13	Facteur de pertes Tan(δ) du PI en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.115
Figure V.14	Facteur de pertes Tan(δ) du PI en fonction de la température pour différentes fréquences	P.116
Figure V.15	Facteur de pertes Tan(δ) du PI en fonction de la température et de la fréquence	P.116
Figure V.16	la partie réelle de la conductivité $\sigma'(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ du PI en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.119
Figure V.17	la partie réelle de la conductivité $\sigma'(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ du PI en fonction de la fréquence et de la température	P.119
Figure V.18	La Variation du facteur exposant n(T) avec la temperature	P.120
Figure V.19	La Variation du pre-exposant A(T) avec la temperature	P.121
Figure V.20	Spectre infra rouge du PEN	P.122
Figure V.21	Le diffractogramme XRD pattern du PEN	P.123
Figure V.22	Facteur de pertes Tan(δ) du PEN en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.124
Figure V.23	la partie réelle de la permittivité ϵ' du PEN en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.125
Figure V.24	Facteur de pertes Tan(δ) du PEN en fonction de la température pour différentes fréquences	P.126
Figure V.25	Facteur de pertes Tan(δ) du PI en fonction de la température et de la fréquence	P.126
Figure V.26	la partie réelle de la conductivité $\sigma'(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ du PEN en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.129
Figure V.27	La Variation du facteur exposant n(T) avec la temperature	P.130
Figure V.28	La Variation du pre-exposant A(T) avec la temperature	P.131
Figure V.29	Spectre infra rouge du papier Kraft	P.131
Figure V.30	Structure chimique de la cellulose	P.132
Figure V.31	la partie réelle de la permittivité ϵ' du papier Kraft en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.133
Figure V.32	la partie réelle de la permittivité ϵ' du pressboard en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.133
Figure V.33	Facteur de pertes Tan(δ) du papier Kraft en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.134

Figure V.34	Facteur de pertes $\tan(\delta)$ du pressboard en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.135
Figure V.35	la partie réelle de la conductivité $\sigma'(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ du papier Kraft en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.135
Figure V.36	la partie réelle de la conductivité $\sigma'(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ du pressboard en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.136
Figure V.37	Facteur de pertes $\tan(\delta)$ du pressboard en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.137
Figure V.38	Facteur de pertes $\tan(\delta)$ du papier Kraft en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.137
Figure V.39	la conductivité du pressboard vieilli en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.138
Figure V.40	la conductivité du papier Kraft vieilli en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.138
Figure V.41	la partie réelle de la permittivité ϵ' du pressboard en fonction de la fréquence pour différentes températures	P.139
Figure V.42	la partie réelle de la permittivité ϵ' du papier Kraft fonction de la fréquence pour différentes températures	P.139
Figure V.43	Facteur de perte des papiers à 50 Hz en fonction de la température	P.141
Figure V.44	Facteur de perte des papiers à 100°C en fonction de la fréquence	P.141
Figure V.45	Conductivité des papiers à 50 Hz en fonction de la température	P.142
Figure V.46	Conductivité des papiers à 100°C en fonction de la fréquence	P.143
Figure V.47	la partie réelle de la permittivité à 100°C en fonction de la fréquence	P.144
Figure V.48	la partie réelle de la permittivité à 50 Hz en fonction de la température	P.144
Figure VI.1	Photos des échantillons de papier Kraft imprégné d'huile minérale avant et après vieillissement : a) neuf, b) après 250 h, c) après 500 h, d) après 750 h, e) après 1000 h	P.148
Figure VI.2	Spectres IRTF du papier Kraft sans imprégnation et imprégné d'huile minérale avant et après vieillissement.	P.149
Figure VI.3	Spectres FTIR à 3700–3000 cm^{-1} du papier Kraft neuf et vieilli dans de l'huile minérale à la température de 115°C pendant plusieurs périodes.	P.149
Figure VI.4	Clivage de la chaîne de cellulose	P.150
Figure VI.5	Spectres FTIR à 3000–2800 cm^{-1} du papier Kraft neuf et vieilli dans de l'huile minérale à la température de 115°C pendant plusieurs périodes.	P.151
Figure VI.6	Spectres FTIR à 1800–1500 cm^{-1} du papier Kraft neuf et vieilli dans de l'huile minérale à la température de 115°C pendant plusieurs périodes.	P.152
Figure VI.7	Un carboxylate d'un acide carboxylique	P.153
Figure VI.8	Spectres FTIR à 1800–1600 cm^{-1} du papier Kraft neuf et vieilli dans de l'huile minérale à la température de 115°C pendant plusieurs périodes.	P.153
Figure IV.9	Spectres FTIR à 1500–900 cm^{-1} du papier Kraft neuf et vieilli dans de l'huile minérale à la température de 115°C pendant plusieurs périodes.	P.153
Figure IV.10	Intensité des pics d'absorbance des groupes fonctionnels C=O à 1745 en fonction du nombre moyen de scissions en chaîne	P.156
Figure VI.11	Intensité des pics d'absorbance des groupes fonctionnels C–H à 2854 en fonction du nombre moyen de scissions en chaîne	P.157

Figure VI.12	Intensité des pics d'absorbance des groupes fonctionnels C–H à 2922 en fonction du nombre moyen de scissions en chaîne	P.157
Figure VI.13	Intensité des pics d'absorbance des groupes fonctionnels O–H à 3329 en fonction du nombre moyen de scissions en chaîne	P.158
Figure IV.14	Intensité des pics d'absorbance des différents groupes fonctionnels en fonction du nombre moyen de scissions en chaîne	P.158
Figure IV.15	Facteur de pertes diélectriques Tan δ en fonction du nombre moyen de scissions en chaîne	P.160
Figure VI.16	Facteur de pertes diélectriques Tan δ en fonction du nombre moyen de scissions en chaîne	P.160
Figure VI.17	Spectres IRTF des échantillons PEHD avant et après vieillissement	P.161
Figure VI.18	Les différents groupes qui peuvent se former au cours du vieillissement du polyéthylène	P.162
Figure IV.19	Spectres IRTF à 1500-1800 cm ⁻¹ correspondant aux fonctions carbonyles	P.163
Figure IV.20	Représentation schématique du mécanisme de scission à chaîne aléatoire	P.164
Figure VI.21	Spectres IRTF 3000-3700 cm ⁻¹ correspondant aux fonctions hydroxyles	P.164
Figure VI.22	Accumulation des espèces carbonyles (C=O) au cours du vieillissement thermique du PEHD en fonction de la température	P.166
Figure VI.23	Courbe de corrélation entre la valeur du facteur des pertes diélectriques à 50 Hz et l'indice carbonylé calculé suivant [213] au cours du vieillissement thermique du PEHD	P.166
Figure IV.24	Courbe de corrélation entre la valeur du facteur des pertes diélectriques à 50 Hz et la concentration des espèces carbonyles (C=O) au cours du vieillissement thermique du PEHD	P.167

Glossaire

DC	Courant continu (direct current)
AC	Courant alternatif (alternatif current)
XPLE	Polyéthylène réticulé
HVAC	Haute tension à courant alternatif
HVDC	Haute tension à courant continu
HT	Haute tension
HF	Haute fréquence
THT	Très haute tension
BT	Basse tension
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène téréphtalate
PVC	Polychlorure de vinyle
EPDM	Ethylène –propylène-diène monomère
PP	Polypropylène
PPP	Poly-Para-Phenylene-Copolymer
EPR	Ethylène Propylène Ruber
PEN	Polyéthylène naphtalate
PEHD	Polyéthylène Haute Densité
PI	Polyimide
P_e	Polarisation électronique
P_a	Polarisation atomique
P_d	Polarisation d'orientation ou de Debye
P_i	Polarisation d'interface
α_e	Polarisabilité électronique
α_a	Polarisabilité atomique
α_d	Polarisabilité dipolaire
ε	Permittivité ou constante diélectrique
ε_r	Permittivité relative
ε'	Partie réelle de la permittivité
ε''	Partie imaginaire de la permittivité
tanδ	Facteur de pertes diélectriques
σ_{ac}	Conductivité en courant alternatif
σ_{dc}	Conductivité en courant continu
IRTF	Infra rouge à transformée de fourier
DRX	Diffraction par rayons X

Sommaire

Liste des tableaux	i
Liste des figures	ii
Glossaire	viii
Introduction générale	p.2
Problématique	p.6
Objectifs	p.8
Chapitre I : Généralités sur les isolants solides	
I.1.Introduction.....	p.11
I.2.L’histoire du développement des isolants électriques	p.11
I.3.Classification des isolants solides	p.15
I.4. Domaines d’application des isolants solides	p.17
I.4.1.Applications dans des machines rotatives	p.17
I.4.2.Applications dans les câbles	p.20
I.4.3.Les transformateurs de puissance	p.22
I.4.4.Applications dans condensateurs de puissance	p.24
I.4.5.Applications dans les disjoncteurs	p.24
I.5.Conclusion.....	p.25
Chapitre II : Physique des polymères solides	
II.1.Introduction	p.28
II.2.Polymères isolants et applications électriques.....	p.28
II.2.1.Définition d’un polymère	p.30
II.2.2.Les différents types de polymères	p.30
II.3.Mécanismes de relaxation et conduction électrique.....	p.32
II.3.1.Polarisation diélectrique	p.32
II.3.2.Permittivité et facteur de dissipation diélectrique.....	p.35
II.3.3.Loi de Kramers-Kronig.....	p.38
II.3.4.Mécanismes de relaxation diélectrique sous polarisation sinusoïdale.....	p.39
II.3.5.Relaxations multiples dans les polymères	p.42
II.3.6. Conduction électrique dans le domaine fréquentiel.....	p.49
II.4. Conclusion.....	p.51
Chapitre III : Vieillessement des polymères isolants	
III.1.Introduction.....	p.54
III.2.Vieillessement des isolants solides polymères	p.56
III.2.1.Vieillessement physique.....	p.56
III.2.2.Vieillessement chimique.....	p.56
III.2.3.Vieillessement électrique.....	p.57
III.3.Défaillances des isolants solides.....	p.59
III.3.1. Dans les machines tournantes.....	p.59
III.3.2. Câbles de transport d’énergie électrique.....	p.62
III.3.3. Dans les transformateurs.....	p.63
III.4.Mécanismes de dégradation solides des polymères utilisés comme isolants.....	p.65
III.4.1.Dégradation des matériaux solides étudiés.....	p.66
III.5. Conclusion.....	p.80
Chapitre VI : Approche expérimentale	
VI.1. Introduction.....	p.82
VI.2.Matériaux d’étude.....	p.83
VI.2.1.Le polyéthylène haute densité PEHD.....	p.83
VI.2.2.Polyimide PI.....	p.86
VI.2.3.Le polyéthylène naphthalate PEN.....	p.87

VI.2.4.Papier cellulose.....	p.88
VI.3. Préparation des échantillons.....	p.89
VI.3.1. Préparation des échantillons : PEHD, PI et PEN.....	p.89
VI.3.2. Préparation des échantillons de papier Kraft et pressboard.....	p.90
VI.4.Méthodes de caractérisation des matériaux	p.92
VI.4.1.Caractérisation physico-chimique	p.92
VI.4.2.Caractérisation diélectrique.....	p.96
Chapitre V : Mesure des propriétés physico-chimiques des isolants solides.....	
V.1.Introduction.....	p.103
V.2.Le polyéthylène haute densité PEHD.....	p.103
IV.2.1. Les propriétés chimiques.....	p.103
IV.2.2.Les propriétés diélectriques.....	p.105
IV.3.Polyimide PI.....	p.112
IV.3.1. Les propriétés chimiques.....	p.112
IV.3.2.Les propriétés diélectriques.....	p.114
IV.4.Le polyéthylène naphtalate PEN.....	p.122
IV.4.1. Les propriétés chimiques.....	p.122
IV.4.2.Les propriétés diélectriques.....	p.124
IV.5.Le papier cellulose.....	p.131
IV.5.1. Les propriétés chimiques.....	p.131
IV.5.2.Les propriétés diélectriques.....	p.132
Chapitre VI : Analyse de corrélation entre propriétés chimiques et diélectriques.....	
VI.1.Introduction.....	p.148
VI.2. Vieillissement thermique du papier Kraft : cellulose.....	p.148
VI.2.1. Analyse des spectres IRTF.....	p.149
VI.2.2. Analyse de corrélation.....	p.154
VI.3. Vieillissement thermique du PEHD.....	p.161
VI.3.1. Analyse des spectres IRTF.....	p.162
VI.3.2. Analyse de corrélation.....	p.166
VI.4. Conclusion.....	p.168
Conclusion.....	p.171
Bibliographie.....	p.173

Contribution scientifique

Publications internationales

1. **Fadila Benabed**, Tahar Seghier, Saliha Boudraa, et al. "Study of relaxation and dielectric response of polyimide films", European Journal of Electrical Engineering, VOL 18/1-2 - 2016 - pp.79-93 - doi:10.3166/ejee.18.79-93.
2. T. Seghier, **F. Benabed** "Dielectric Properties and Relaxation Behavior of High Density Polyethylene (HDPE)", Applied Mechanics and Materials ISSN: 1660-9336, Vols. 799-800 (2015) pp 1319-1324, doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.799-800.1319

Publications Nationales

1. Tahar Seghier, **Fadila Benabed**, Mohammed Belkheiri and Hayat Belmecheri " Dielectric Properties Measurement for Classification of Insulation Paper State Using Neural Net work", An International Publication of Engineering Science, Algerian journal of Technology, 10^{ème} Conférence Nationale sur la haute tension, Alger 24-26 avril 2016, ISSN 1111-357X.
2. **Fadila Benabed**, Zegnini Boubakeur, Tahar Seghier, "Measurement of Full-Field de Formation During Propagation of Creeping Discharges over Solid/Liquid Interfaces", Revue des Sciences et Sciences de l'Ingénieur, ISSN 2170 – 0737, Vol.03, n01, pp. 06-12, 2013, université de Laghouat.
3. T. Seghier, **Benabed Fadila**, "Influence of Ageing onto the Dielectric Response in Frequency Domain of Oil Impregnated Paper Insulation Used in Power Transformers" An International Publication of Engineering Science, Algerian journal of Technology, 9^{ème} Conférence Nationale sur la haute tension, Laghouat 9-11 avril 2013, ISSN 1111-357X, pp 81-86, 2013.

Communications internationales

1. **Fadila Benabed**, Tahar Seghier, Hayat Belmecheri « Study of Dielectric Behavior of PEN (polyethylene-Naphtalate) by Dielectric Spectroscopy », First International Symposium On Dielectric Materials and Applications, Kenitra-Rabat, Maroc, 04-06 May 2016.
2. Hayat Belmecheri, Tahar Seghier, **Fadila Benabed** "Experimental Investigation into Dielectric Properties Dependence of Oil Insulation Used in Power Transformer", First International Symposium On Dielectric Materials and Applications Kenitra-Rabat, Maroc, 04-06 May 2016.
3. T. Seghier, **F. Benabed**, I. Fofana, S. Boudraa, B. Zegnini "Low Frequency Dielectric Properties Study of Oil Impregnated Paper Insulation Used in Power Transformers" 9^{ème} conférence de la Société Française d'Electrostatique, 27-29 août 2014, Toulouse, France.
4. **Fadila Benabed**, Tahar Seghier « Dielectric Properties and Relaxation Behavior of High Density Polyethylene (HDPE) », 3th International Conference on Power Science and Engineering, Barcelona, Spain, 2014.

5. **Fadila Benabed**, T. Seghier, S.Boudrâa, A. Seghiour “Dielectric Proprieties and Relaxation Behavior of Polyimide Films (PI)“, Conférence internationale en sciences et technologies électriques au Maghreb, Novembre 2014, Tunis- Tunisie.

Introduction générale

Introduction Générale

L'équipement électrique peut être décrit de façon simple comme une combinaison de conducteurs, de composants structuraux et d'isolation électrique. La conception, la fabrication et l'utilisation de chacun de ces composants comprennent la nécessité de développer, de sélectionner, de tester et de contrôler les propriétés des matériaux utilisés. La normalisation des méthodes d'essai pour les propriétés et les spécifications associées aux matériaux isolants a été et continue d'être absolument nécessaire.[1]

Il existe trois grandes catégories de matériaux isolants, gaz, liquides et solides. Les isolants solides sont les plus utilisés et ils trouvent des applications dans un grand nombre de dispositifs de production, de transport, de distribution et d'utilisation de l'énergie électrique, ils sont utilisés dans presque tous les équipements haute, moyenne et basse tension, et dans une variété d'applications en génie électrique, tels que les câbles, les générateurs, les transformateurs, les condensateurs, et plusieurs composants électroniques.

En termes d'investissement, ces équipements sont très coûteux, n'importe quelle panne ou mise hors service imprévisible de ces éléments peut entraîner non seulement de gros dommages, mais aussi une interruption de l'alimentation électrique jusqu'à ce que des arrangements alternatifs ou des réparations fastidieuses soient entrepris ce qui peut conduire à d'immenses pertes financières.

La plupart des pannes des équipements électriques sont généralement survenues au niveau de l'isolation électrique, c'est pour cette raison que les performances des équipements et dispositifs électriques est essentiellement déterminés dans une large mesure par les propriétés de leurs matériaux isolants. Dans les systèmes électriques et les appareils électriques, les matériaux isolants doivent fonctionner dans des circonstances extrêmes pouvant inclure des différences de température très élevées, un rayonnement intense et de forts champs électriques, de telles conditions exigent des matériaux isolants de haute qualité avec des propriétés électriques, thermiques et mécaniques pouvant supporter toutes ces contraintes ainsi que d'autres contraintes environnementales.[2]

Dans les années 1950, quand les premières dégradations de "matières plastiques" furent observées en conditions d'usage extérieur, on construisit dans l'urgence des appareils de laboratoire[3]. Les recherches sur les propriétés des matériaux isolants sont devenues alors, une priorité et peuvent aider à comprendre les mécanismes de détérioration de ces derniers, ce qui aboutit à découvrir des méthodes permettant d'améliorer les performances des appareils électriques, et amener à proposer de nouvelles investigations et méthodes de diagnostic pour développer des matériaux isolants encore meilleurs et/ou détecter les signes de défaillances avant conséquences graves. C'est pour ces raisons que l'étude des phénomènes de vieillissement et de dégradation des polymères isolants est d'un intérêt fondamental pour les chercheurs, les ingénieurs de conception, les fabricants et les clients.

Dans l'application pratique des diélectriques solides, leurs propriétés thermiques et mécaniques jouent un rôle très sensible puisque ceux-ci affectent considérablement les propriétés électriques. La période de temps pendant laquelle un diélectrique solide peut continuer à fournir une isolation satisfaisante sans défaillance sous des contraintes thermiques, mécaniques et électriques combinées est connue sous le nom de "durée de vie d'un diélectrique". Ceci est un aspect très important à prendre en considération pour l'application de diélectriques solides dans un système d'alimentation[3].

Le vieillissement des isolants est le résultat d'une détérioration graduelle due à des réactions physiques et chimiques affectant la tenue mécanique et diélectrique du système d'isolation. Ces réactions entraînent la rupture des macromolécules de matériaux isolant et réduisent le degré de polymérisation ou le degré de cristallisation. Par ailleurs, ces réactions sont accélérées par toute augmentation de la température, de la concentration en oxygène et du taux d'humidité[4].

Dans la littérature, il existe une variété de méthodes de diagnostic et de caractérisation des isolants solides, il y a les méthodes qui se basent sur l'étude de l'évolution des propriétés chimiques et d'autres qui traitent les changements sur les propriétés mécaniques et électriques. Notre étude portera principalement sur la compréhension et l'interprétation de la réponse diélectrique de l'isolation, les mesures diélectriques pour le diagnostic des matériaux isolants sont relativement aisées et demandent un équipement peu compliqué seulement la difficulté repose souvent sur l'interprétation des résultats.

Dans la présente étude, des tests de spectroscopie infrarouge, de diffraction par rayon X RDX et par spectroscopie diélectrique ont été effectués sur les échantillons polymères neufs,

afin de donner une caractérisation physico-chimique et diélectrique de ces matériaux. La possibilité d'établir une corrélation entre les méthodes qualitatives et quantitatives sera étudiée.

Un vieillissement thermique accéléré a été réalisé sur le papier Kraft et le papier Pressboard et sur des échantillons de polyéthylène haute densité PEHD, et le comportement de ces deux matériaux durant le processus de vieillissement a été étudié, aussi les mécanismes possibles de dégradations.

Ce manuscrit est présenté en quatre(04) chapitres.

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les différents isolants solides utilisés en électrotechnique et leurs applications ainsi qu'à leurs propriétés.
- Le deuxième chapitre donne une synthèse générale sur les mécanismes de polarisation et de relaxation des différents polymères utilisés comme isolants solides.
- Le troisième chapitre traite les phénomènes de vieillissement et de dégradation des polymères et met le point sur les mécanismes et les méthodes de diagnostics et de mesures de différentes propriétés des isolants solides. Ce chapitre tente de faire une comparaison sur les méthodes de diagnostics existantes et de trouver une démarche simplifiée et fiable pour mesurer les différents propriétés des isolants solides.
- Le quatrième chapitre aborde les matériaux utilisés dans cette étude et le protocole expérimental des méthodes de caractérisations choisis.
- La présentation des principaux résultats expérimentaux obtenus fera l'objet d'un cinquième chapitre. Dans cette partie, une discussion de ces résultats sera présentée afin de mieux comprendre les différentes propriétés chimiques et électriques des matériaux étudiés.
- Le sixième chapitre détaillera les résultats expérimentaux pour les échantillons PEHD et le papier Kraft vieillis, et les corrélations observées entre les propriétés physico-chimiques et diélectriques des différents matériaux, dans le but d'expliquer les défaillances observées au cours de service.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale dans laquelle nous synthétiserons les principaux résultats auxquels nous avons abouti concernant les propriétés et les limites

d'utilisation des polymères dans les différents types d'isolations et dans différentes contraintes thermiques et électriques et présenterons les éventuelles perspectives quant à la continuation de ce travail.

Problématique

Depuis près d'un siècle, l'isolation solide constitue la partie la plus importante dans les équipements électriques. Ces isolants trouvent des applications dans un grand nombre de dispositifs de production, de transport, de distribution et d'utilisation de l'énergie électrique, ils sont utilisés dans presque tous les équipements haute, moyenne et basse tension, et dans une variété d'applications en génie électrique, tels que les câbles, les générateurs, les transformateurs, les condensateurs, et plusieurs composants électroniques[1].

Cependant, les polymères qui représentent la partie solide de l'isolation des équipements électriques possèdent de nombreuses faiblesses. En effet le vieillissement de l'isolation solide est accéléré par l'humidité, l'oxygène, les catalyseurs métalliques, la température, le champ électrique, etc. Ce qui a pour conséquence l'augmentation du risque de défaillances [2][5] . Les recherches sur les propriétés des matériaux isolants sont devenues une priorité et s'avèrent très utiles et peuvent aider à comprendre les mécanismes de détérioration de ces derniers, ce qui aboutit à découvrir des méthodes permettant d'améliorer les performances des appareils électriques, et amener à proposer de nouvelles investigations et méthodes de diagnostic pour développer des matériaux isolants encore meilleurs.

Ces dernières années, un certain nombre d'études sur le comportement du vieillissement de l'isolation électrique, impliquant plusieurs paramètres de dégradation, ont été réalisées pour prédire la vie restante des équipements. Cependant, les résultats sont loin d'être satisfaisants, puisqu'ils ne simulent pas les conditions de vie réelle des équipements électriques. Ainsi, une compréhension complète des phénomènes de vieillissement est indispensable pour réaliser une prévision plus fiable de la durée de vie et pour développer des méthodes plus efficaces de surveillance et de diagnostic de l'isolation. Un gain économique énorme sera réalisé en gardant les équipements électriques en service au-delà de leur fin de vie, on disposant des systèmes de surveillance et de diagnostic très performants.

Une question se pose ici: qu'est ce qui pousserait une compagnie ou une institution à consulter un laboratoire pour la surveillance, le diagnostic et la maintenance de ses équipements électriques, surtout que le prix de ses services sont très élevé vue le nombre de tests et des mesures utilisées? Là, l'incitatif fondamental de client serait, de lui fournir et assurer un outil de diagnostic moins couteux et efficace permet d'intervenir avant qu'une défaillance majeure

ne se produise. Ainsi, il est possible d'éviter, en premier lieu, les couvertures d'assurance que cette intervention précoce rend inutiles et, en second lieu, les pertes de production qui résulteraient inévitablement du sinistre ne sont généralement pas couvertes par les assurances. S'il est possible de prédire les pannes, il devient possible de les éviter !

De ce fait, la compréhension, l'interprétation et la modélisation de la réponse diélectrique de l'isolation peut fournir un outil de diagnostic très efficace et moins onéreux. Les mesures diélectriques pour le diagnostic des matériaux isolants sont relativement aisées et demandent un équipement peu compliqué seulement la difficulté repose souvent sur l'interprétation des résultats.

Répondant aux points ci-dessus, nos objectifs ont été tracés comme suit :

Objectifs de l'étude

Cette étude rentre dans le cadre des recherches sur les matériaux isolants, celles-ci s'articulent autour de quelques thèmes, dans le but d'améliorer la fiabilité et la sûreté des outils de surveillance et de diagnostic des équipements électriques par l'étude des comportements des systèmes d'isolation utilisés dans les équipements.

Le but de ce travail est d'améliorer l'interprétation de la spectroscopie diélectrique pour en faire un outil de diagnostic capable de donner des informations fiables et précises sur l'état de la dégradation de l'isolation solide. Les informations qui découleraient de ces études permettront de prévenir les pannes et d'évaluer la durée de vie résiduelle des appareils électriques installés.

Les objectifs spécifiques de ce travail peuvent ainsi être résumés comme suit :

- **L'étude comparative des phénomènes de relaxation des différents matériaux isolants neufs**

L'analyse des phénomènes de relaxation due aux champs électrique et thermique des polymères, est parmi les méthodes de mesures de qualité des isolants solides. La comparaison de plusieurs types de solides isolants, notamment ceux qui sont connues comme des « *isolants hautes performances* », est dans le but d'identifier les phénomènes fondamentaux qui y sont impliqués, et d'établir la relation entre le vieillissement de l'isolation et les paramètres de relaxation de chaque type de solide isolant selon sa composition chimique et son mécanisme de vieillissement. De telles informations jouent un rôle principal dans la détermination précoce des causes des pannes des équipements électriques dues à l'utilisation de tel ou tel type de matériau isolant, et donc, de savoir d'avance le comportement de leur isolant neuf, et de choisir, lequel est le meilleur.

- **Analyse physico-chimique et électrique de deux matériaux isolants solides : Le polyéthylène haute densité et le papier Kraft.**

Le moyen d'analyse du vieillissement de l'isolation solide le plus utilisée est d'arrêter l'appareil électrique et de prélever des échantillons de solide isolant afin de les analyser en laboratoire. Cette méthode est très dispendieuse pour l'industrie et cause des arrêts importants.

Une nouvelle perspective qui pourra résoudre les problèmes d'analyse de vieillissement de l'isolation solide, a été proposée par des chercheurs dans différents laboratoires[4][6][7]. L'idée consistait à effectuer des mesures en ligne des paramètres diélectriques: résistivité, permittivité et facteur de dissipation ($\tan \delta$) en implantant des capteurs capacitifs. Le capteur renverra alors des informations dynamiques sur l'état général de l'isolation et donc fournir des informations réelles sur l'état de vieillissement de l'appareil, les propriétés diélectriques des matériaux isolant peuvent ensuite être corrélées avec les propriétés physico-chimiques pour déterminer et prédire la durée de vie de ces matériaux.

- Le but de ces objectifs est de trouver une corrélation entre ces mesures, et les mesures par spectroscopie infrarouges qui indique l'état des groupes fonctionnels de matériaux isolants. Cette analyse des corrélations, peut à la fois construire un outil de mesure très fort, et réduire les frais et le temps d'analyse des isolants.

Chapitre I : Généralités sur les isolants solides

I.1 Introduction

Les isolants électriques sont étudiés depuis de nombreuses années. La plupart d'entre eux sont de nature organique. Toutes sortes de polymères sont utilisés: des thermodurcissables tels que le polyester ou la résine époxy dans les appareillages, des thermoplastiques comme le polyéthylène pour le transport de l'énergie dans les câbles, des élastomères silicones pour des applications extérieures. L'étude des isolants électriques concerne donc une large gamme de matériaux dont les propriétés sont très différentes[8].

Ce chapitre rassemble des informations générales sur les différents isolants solides utilisés comme isolants électriques ainsi qu'à leurs domaines d'application.

Les principaux matériaux utilisés comme isolants solides dans différents appareils haute tension tel que : les transformateurs de puissance, les câbles de transport, les machines tournantes et d'autres composants sont présentés ainsi que les caractéristiques des matériaux les plus fréquemment utilisés.

I.2.L'histoire du développement des isolants électriques

Le développement de l'isolation électrique est étroitement associé au développement des appareils électriques. Au début des années 1900, après la guerre dite « des courants », Edison (et General Electric) a perdu la lutte contre Westinghouse ; et le courant alternatif (AC) a triomphé sur le courant continu (DC), il était nécessaire de développer des matériaux isolants électriques pour des tensions plus élevées. Jusqu'à environ 1925, seuls des produits naturels tels que l'asphalte, le caoutchouc, le mica, le fil de coton ou le tissu étaient généralement utilisés. L'huile et papier imprégné, gainé de plomb, était utilisé pour le câble souterrain à 13,8 kV et même jusqu'à 69 kV[9].

Ensuite, les premiers matériaux isolants synthétiques, à savoir les résines phénoliques (Bakelite®) et alkyde (polyester saturé), ont été utilisés dans les vernis isolants. Bien que "Bakelite" fût autrefois un nom commercial, dans l'usage contemporain, il décrit la grande variété de produits de condensation de phénols et de crésols avec des formaldéhydes. D'autres matériaux synthétiques précoces pour l'isolation ont été introduits dans les années 1920 et 1930, telle que les résines alkydes en 1926 pour les bases électriques[10].

Au début des années 1930, l'isolation du papier kraft a commencé à être utilisée en combinaison avec de l'huile isolante dans les transformateurs, il était considéré comme le matériau diélectrique de choix pour les transformateurs à haute tension. Le chlorure de

polyvinyle a été introduit en 1936 pour remplacer le caoutchouc naturel dans le câblage souterrain et le câblage domestique, mais en dépit d'énormes progrès dans la composition du chlorure de polyvinyle PVC, pour améliorer ses propriétés, les pertes électriques ne pouvaient pas être suffisamment réduites. Il était limité aux applications BT jusqu'à quelques kilovolts[11].

Les types de polymères synthétiques et de résines introduits au cours des années 1940 et 1950 ont connu une forte augmentation. Les polyester et les polyéthylènes datent de 1942, les fluorocarbones et les silicones de 1943 et les époxydes de 1947. Dans les années 50, on a introduit le polyuréthane, le polypropylène et le polycarbonate.[12]

Les matériaux diélectriques synthétiques qui se sont développés lentement à la fin des années 1950, ont commencé à remplacer l'isolation cellulosique dans les câbles d'alimentation et les condensateurs. Des mélanges de matériaux cellulosiques et synthétiques sont maintenant utilisés dans de nombreuses applications d'isolation des transformateurs[11]. La figure I.1 montre l'évolution de la tension d'utilisation au cours des années pour le papier et les polymères comme isolants électriques[10]

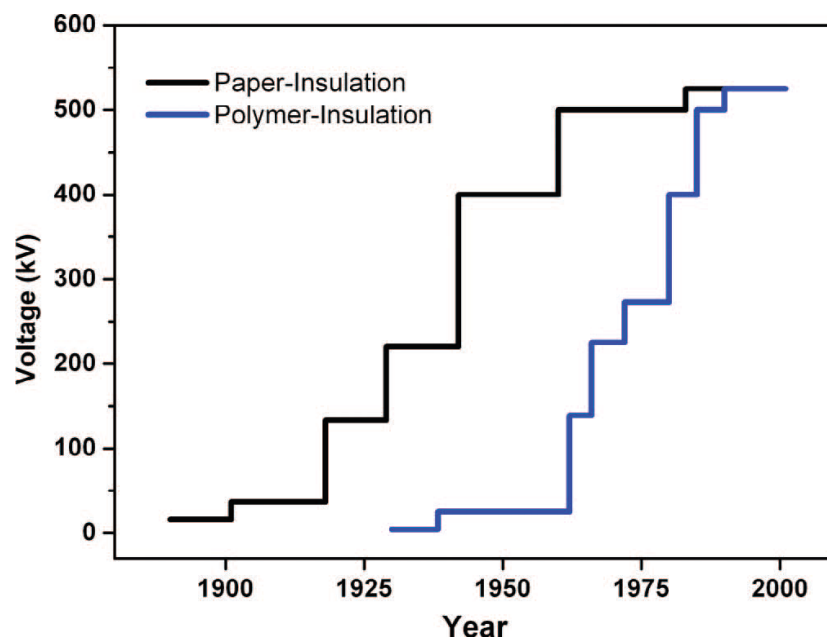


Figure I.1. Évolution dans le temps du papier et de l'isolation polymère en fonction de la tension d'application.[10]

De 1960 à 1970, ce sont les premiers jours de l'isolation polymère synthétique moderne. Certains polymères ayant une excellente résistance diélectrique comme le

polyéthylène réticulé (XLPE) ont été inventés et des études fondamentales ont été mises en évidence[10].

La figure.I.2 illustre le développement dans la création de matériaux polymères isolants à haute résistance électrique.

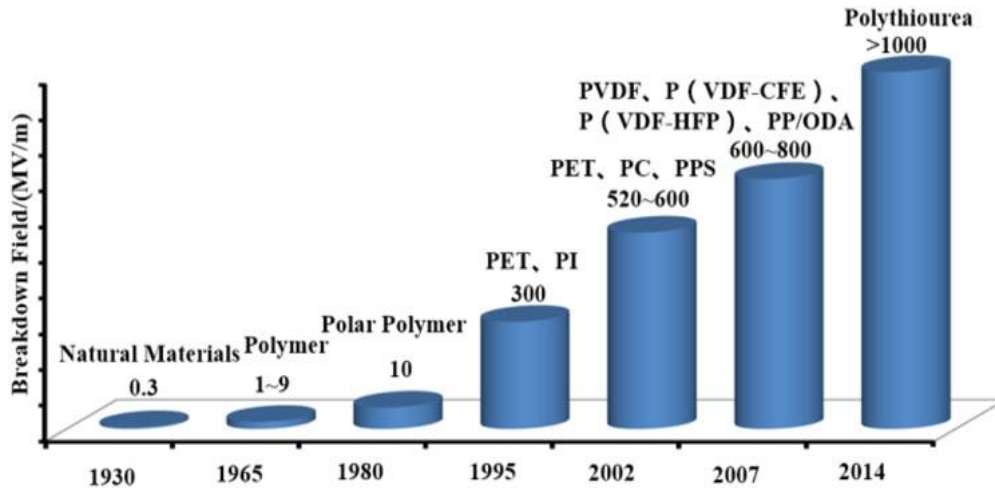


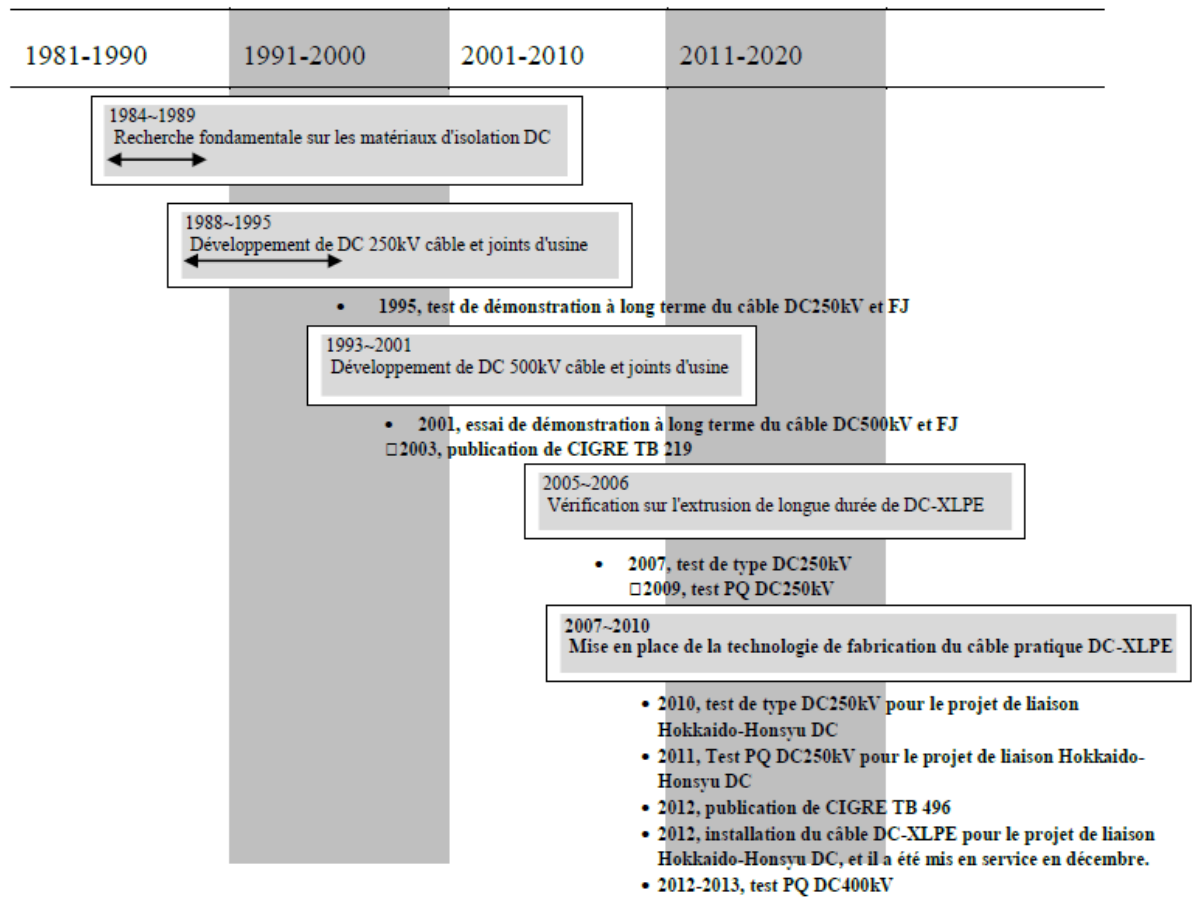
Figure I.2. Progrès dans la tension de claquage des matériaux polymères isolants [2]

Les matériaux d'isolation POLYMÈRES ont été utilisés avec beaucoup de succès dans la transmission souterraine par câble à courant alternatif haute tension (HVAC) extrudé pendant une longue période. Le premier câble HVAC extrudé polymérique de 110 kV a été développé dans les années 1950 et depuis lors, les isolants polymères ont été largement utilisés dans les câbles HVAC et remplacent graduellement les câbles remplis d'huile traditionnels[13].

Les tensions ont été augmentées à environ 500 kV par le début des années 1980 lorsque l'huile synthétique et les films plastiques ont été introduits [9].

Le premier câble HVAC extrudé de 500 kV a été utilisé au Japon en 1988[13]. L'utilisation des polymères comme isolants électriques est devenue une nécessité, et le développement de nouveaux matériaux a conduit à augmenter les tensions de claquages ce qui mène à améliorer la tenue de ces isolants sous des champs électriques élevés.

De 1990 à 2000, les isolations polymériques dédiées aux applications HVDC sont apparues comme un nouveau besoin. Les matériaux isolants pour les câbles HVDC ont été étudiés en profondeur, tels que XLPE[14]. Le tableau 1 présente l'historique du développement de câbles DC-XLPE au Japon.

Tableau.I.1 : Développement des câbles DC XPLE au Japan[15].

Auparavant, pour les machines rotatives HT, les matériaux isolants thermoplastiques étaient très courants. Ensuite, des matériaux thermodurcissables ont émergé comme matériau isolant principal, ce qui améliore non seulement les niveaux de tension de fonctionnement mais également la stabilité mécanique et thermique par rapport aux matériaux thermoplastiques. Mica est la base composant pour les deux systèmes. De plus, les tendances se dirigent vers des matériaux sans solvant en raison du mouvement "vert" et du début des réglementations en matière de santé, de sécurité et d'environnement[16].

L'évolution des isolants pour les machines tournantes selon leurs classes thermiques est donnée sur la figure I.3.

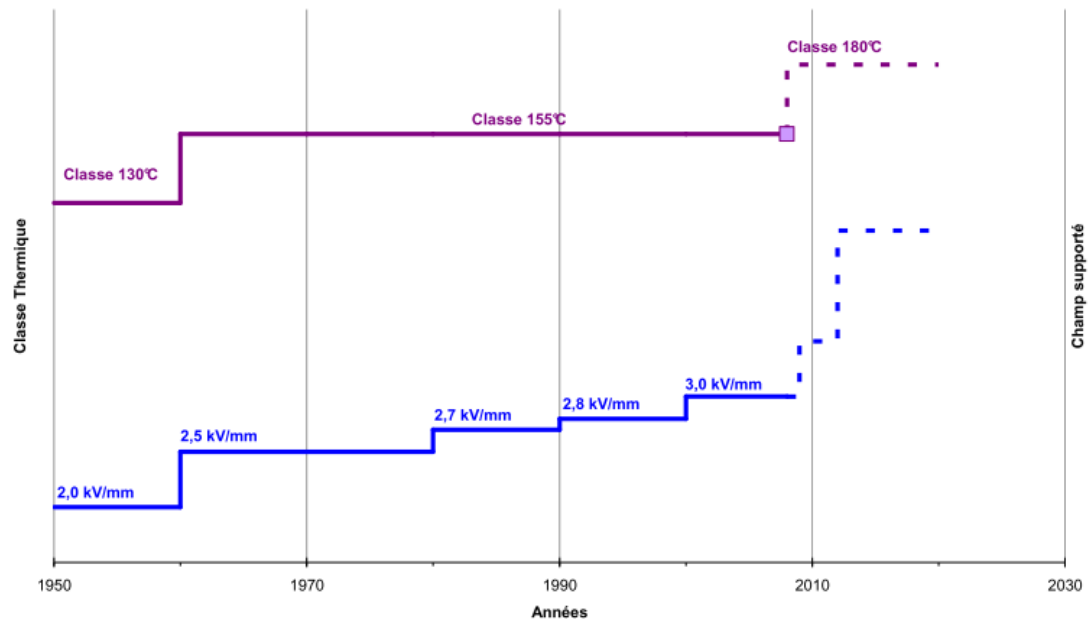


Figure.I.3. Historique des isolants utilisés pour les machines tournantes- comparaison avec le champ moyen supporté par ces isolants (données constructeur) [17]

De 2000 à aujourd'hui, est venu le nano. L'essor de l'étude sur les matériaux nano-composites marque clairement la décennie. De plus, les leçons apprises des mesures de charges spatiales, par exemple la nature bipolaire du transport et l'injection significative de supports électroniques, et des mesures d'électroluminescence, par exemple la recombinaison de charge, ont été utilisées pour fournir une description complète des polymères isolants[10].

I.3 Classifications des isolants solides

Un grand nombre de matériaux isolants solides sont utilisés dans l'ingénierie électrique. Avec l'invention de matériaux isolants modernes, de nombreux matériaux conventionnels antérieurs ont été mis au rebut, en particulier dans le cas des machines électriques, les condensateurs et câbles d'alimentation. De leur point de vue d'application, les matériaux isolants solides peuvent être divisés en quatre grandes catégories suivantes comme le montre le tableau I.2 ci-dessous: [18]

Tableau.I.2 : Classement des matériaux isolants solides selon leurs rôle dans les appareils électriques [18].

Rôle	Matériaux	Forme
1. Matériaux de moulage	céramique, verre (verre trempé), fibre de verre renforcé, plastiques et résines époxy	isolateurs, bagues.
2. Matériaux de gainage	le polyéthylène (PE), le polychlorure de vinyle (PVC), le caoutchouc naturel et synthétique (éthylène-propylène)	Gaines, isolantes extrudées
3. Matériaux de remplissage	les huiles, la cire	Imprégnant
4. Support mécanique isolant	Le papier dur, le bois, l'ébonite, le Bakélite	Plaques, tuyaux, supports

La méthode la plus courante de classification des matériaux solides utilisés comme isolants est basée sur leurs compositions chimiques, distinguant principalement entre inorganique, organique et les composites. Le tableau I.3, regroupe les principaux isolants solides utilisés dans l'industrie électrique.

Tableau I.3. Les principaux isolants solides utilisés dans l'industrie électrique[19].

Isolants minéraux	Isolants organiques				
	Naturels	Synthétiques			
		Polymères		Composites et divers	Caoutchoucs synthétique et élastomère
		Thermoplastiques	Thermo-durcissables		
Verre. Quartz. Céramiques. Mica et dérivées. Amiante et dérivée.	Caoutchoucs Cire et paraffine Ébonite Gomme laque Kraftboard Papier pour Condensateur	Polyéthylène (basse, moyenne et haute densité) Polyamides Polyamide aromatiques (aramide) Polyéthylène naphhténate Polyéthylène téréphtalate Polyimide Polypropylène Polystyrène	Aminoplastes . Époxyde Phénoplaste Polyester Polyimide Polyuréthane Silicon	Émaux et vernis Stratifiés divers. Compound et adhésifs.	Caoutchoucs : — butyl — éthylène propy- Lène — nitrile — polychloro- prène — silicone — styrène buta- diène Élastomère poly- uréthane

		Polyesters linéaires Polyvinylyles Polycarbonate Polymères fluorés Dérivés de la cellulose			
--	--	---	--	--	--

Les isolants électriques sont aussi classés selon leur tenue à la température, ce classement est défini comme : « Classe Thermique ». La Norme CEI 60085 (2007) définit différentes classes thermiques, chacune associées à l'endurance thermique relative du matériau (RTE). Cette endurance thermique, correspond à la température pour laquelle le matériau peut être utilisée pendant au moins 20000h sans avoir atteint sa fin de vie[17].

Tableau I.4 : Définition des classes thermiques d'isolation selon la norme CEI 60085 (2007)[17].

Indice d'endurance thermique relative (ATE ou RTE)		Classe Thermique	Désignation
≥ 90	< 105	90	Y
≥ 105	< 120	105	A
≥ 120	< 130	120	E
≥ 130	< 155	130	B
≥ 155	< 180	155	F
≥ 180	< 200	180	H
≥ 200	< 220	200	N
≥ 220	< 250	220	R
≥ 250	< 275	250	-

I.4.Domainses d'application des isolants solides

I.4.1.Applications dans des machines rotatives

Les machines tournantes sont généralement divisés en deux catégories : ceux qui ont des cotes de tension inférieure à 6 600 V sont appelés machines basse tension, et les autres sont des machines à haute tension. En raison de la difficulté d'isoler des hautes tensions, des machines au-dessus de 22 kV ne sont pas construits sauf dans des conditions particulières. Les isolants solides de Classe E, qui ont été largement utilisé dans les machines basse tension

depuis plus de 20 ans sont maintenant remplacés par d'autres appartenant à la classe F qui est destiné aux machines à haute tension.[20]. Ainsi, la classe F semble être l'isolement du futur. Des progrès considérables ont été réalisés ces dernières années, en réduisant la taille des machines pour une valeur donnée en utilisant des matériaux de classe H, en particulier pour les petites machines. Cependant, le coût des matériaux de classe H (silicones, téflon) est très élevé et ils ne sont donc utilisés que dans des conditions spéciales telles que les surcharges sévères dans les moteurs de traction et les moteurs de broyeurs.

Le choix des systèmes d'isolation électrique pour les machines tournantes a toujours dépendu des matériaux disponibles, de leur coût, des besoins techniques de l'application du moteur ou du générateur et des coûts relatifs des différents procédés de fabrication disponibles à ce moment. Au cours des premières années de l'industrie, on s'est presque entièrement fondé sur des matériaux d'origine naturelle et on a dû faire beaucoup d'essais et d'erreurs pour trouver des systèmes répondant aux critères de conception minimaux. Les températures de fonctionnement, ainsi que les contraintes mécaniques et électriques, ont été maintenues à un niveau bas pour s'adapter aux limitations de ces matériaux. [12]

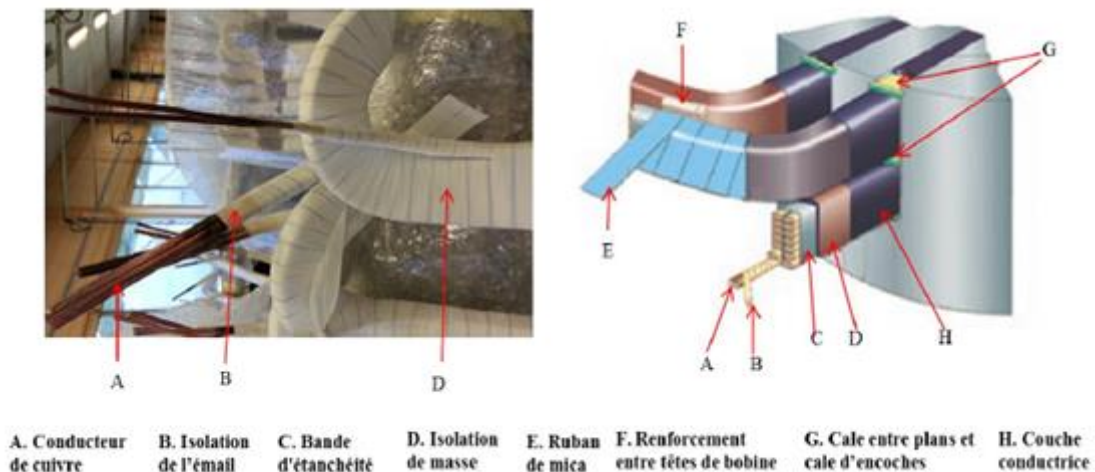


Figure.I.4 : Bobinage formé et composition de son système isolant [21]

Le système d'isolation des bobinages d'une machine doit assurer (Figure I-4):

- l'isolation entre les différents conducteurs jointifs d'une même bobine : c'est l'isolation entre spires.
- l'isolation des bobinages par rapport à la carcasse métallique de la machine: c'est l'isolation de fond d'encoche.

- l'isolation entre les différentes phases du moteur (en triphasé).
- une isolation renforcée des fils de connexion entre le bornier et les bobinages [22].



Figure.I.5 : Système d'isolation d'un moteur électrique (isolation de gauche à droite : d'encoches, entre spires, entre phases, des fils de liaison bornier-phases) [16]

I.4.1.1. Matériaux utilisés

Généralement, les moteurs à basse tension sont enroulés de façon aléatoire avec un fil rond, isolés avec un isolant en polyamide-imide ou en polyester avec un revêtement en polyamide-imide, ayant une classe thermique de 220°C. [23]

Le système d'isolation du moteur électrique se compose de trois éléments principaux : l'émail autour des fils de cuivre, le papier isolant et la résine (ou le vernis) d'imprégnation. Différents types d'isolation existent. Premièrement, une isolation entre les fils de même phase est appliquée et entre spires. Ceci est assuré par l'émail et par la résine d'imprégnation. Ensuite, il y a l'isolation entre phases qui est assurée à la fois par l'émail, la résine d'imprégnation et le papier isolant. Enfin, une isolation entre la phase et la masse est nécessaire pour laquelle, comme l'isolation entre phases, les trois types d'isolation sont employés[24].

1- L'émail du fil de cuivre est la première isolation entre le conducteur et l'environnement extérieur. Le vernis d'émaillage est un mélange comportant solvant, pré-polymère, système de réticulation et additifs. Il est déposé en couches successives sur le fil de cuivre. Différents matériaux polymères peuvent être utilisés comme émail tels que **le polyuréthane, le polyester, le polyesterimide au THEIC (Tris-(2-HydroxyEthyl) Isocyanurate), le polyamide-imide, le polyimide**[24].

2- Le papier isolant sert pour l'isolation entre phase et masse mais aussi entre phases. Les matériaux utilisés pour les papiers sont divers. Ces isolants peuvent être souples et tissés, non tissés, laminés ou bien encore cellulosiques. Ces isolants peuvent également être utilisés

sous forme de laminés (ensemble de plusieurs papiers collés). Parmi ces papiers, certains portent une marque déposée et sont utilisés depuis de nombreuses années. Ci-dessous ceux qui sont le plus communément utilisés :

- **Le Nomex® : fibre en polyamide aromatique (ou polyaramide)**
- **Le Kapton® : film en polyimide**
- **Le Mylar : film en polyester téréphtalate (PET).**
- **Film en polypropylène.**
- **Film en polyester[17]**

3- Les vernis et résines d'imprégnation sont généralement déposés sur les bobinages déjà formés. Leurs rôles sont d'augmenter la tenue mécanique du bobinage afin de mieux résister à la force centrifuge pour le rotor, aux vibrations et aux forces électromagnétiques. Egalement, ils favorisent la dissipation thermique, permettent la protection par rapport à l'environnement (humidité et corrosion) et participent à la tenue diélectrique sur les machines électriques[22].

Il existe essentiellement quatre familles chimiques de vernis et résines d'imprégnation (pour une classe thermique visée supérieure à 150°C) :

- **Les époxys (polyépoxydes),**
- **Les polyesters,**
- **Les polyesterimides,**
- **Les silicones.[24]**

I.4.2.Applications dans les câbles

Au cours des dernières années, le caoutchouc naturel a été complètement remplacé par des caoutchoucs synthétiques et les plastiques comme isolant de câble. Les propriétés physiques requises pour l'isolation du câble dépendent du type d'application. Il devrait avoir un bon allongement et la résistance à la traction et la ténacité, de sorte qu'il résistera à la manipulation lors de l'installation et service. Il doit également avoir une constante diélectrique et un facteur de puissance faibles, mais une rigidité diélectrique et une résistance d'isolation élevée. En outre, pendant le fonctionnement, l'isolant peut être exposé à des températures élevées pendant de longues périodes, cela nécessite que l'isolation ait une excellente résistance au vieillissement à haute température. L'isolant devrait également être capable de résister à une longue exposition à la lumière du soleil et divers produits chimiques[20].

Les câbles sont également posés dans les rivières et sous la mer. Pour ces applications-il devrait avoir une très faible absorption d'eau. Lorsque les câbles doivent fonctionner à basse température l'isolation ne doit pas devenir rigide et cassante. Les décharges partielles dans l'isolation des câbles doit également être aussi faible que possible.[20]

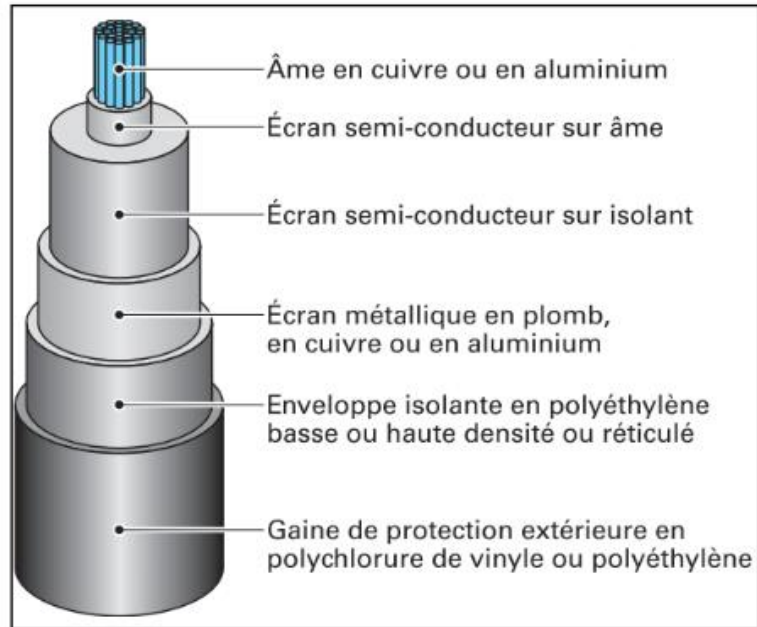


Figure.I.6. Structure d'un câble haute tension[25]

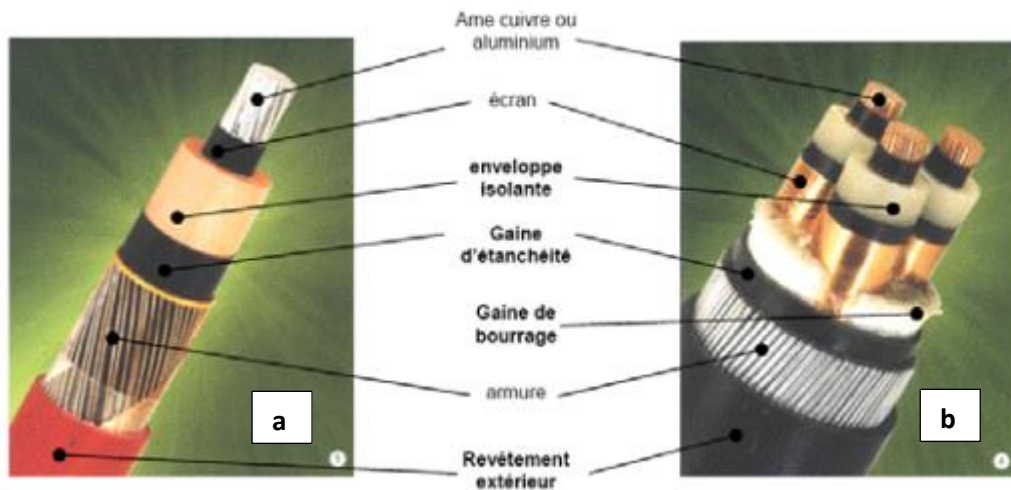


Figure.I.7. Représentation d'un câble électrique unipolaire (a) et tripolaire (b)[26]

I.4.2.1. Matériaux utilisés :

Des matériaux d'isolation électrique sont utilisés sur les conducteurs métalliques des câbles souterrains à toutes les tensions nominales. Des matériaux polymères sont utilisés comme isolant, mais la nature du polymère peut varier avec la classe de tension[27].

□ Pour l'isolation de câbles, les matériaux utilisés sont en général : les papiers imprégnés, le PVC, le caoutchouc vulcanisé et le polyéthylène (PE). Certains câbles de ce type sont constitués de PVC, à la fois pour l'isolant mais également pour les deux gaines. Le bourrage est quant à lui un élastomère, généralement de l'EPDM (éthylène- propylène-diène monomère)[28].

□ Les caoutchoucs vulcanisés sont utilisés pour les câblages domestiques et industriels de faible puissance. Le PVC est inerte à l'oxygène et à l'humidité. Si les conditions de fonctionnement sont telles que le taux de ces éléments soit élevé, l'utilisation du PVC offre un avantage certain[29].

□ Les câbles de transmission, définis comme des câbles fonctionnant au-dessus de 46 kV, ont traditionnellement utilisé avec des systèmes papier / huile comme isolant. Le papier est appliqué sous la forme d'un film mince enroulé sur l'âme du câble. Il y a quelques années, une variante de cette isolation en papier a été développée, le matériau étant un stratifié de papier avec du polypropylène (PPP ou PPLP). Depuis le développement des polymères synthétiques, le polyéthylène (PE) a été utilisé comme matériau d'isolation et, dans la plupart des pays, l'utilisation du polyéthylène était limitée à la version réticulée (XLPE). Le XLPE est considéré comme le matériau de choix en raison de sa facilité de traitement et de manipulation, bien que les systèmes papier / huile ont une histoire d'utilisation beaucoup plus longue et beaucoup plus d'informations sur la fiabilité existe[27].

Au cours des années, les câbles électriques à isolation synthétique ont été introduits dans le réseau en remplacement progressif des câbles à isolation papier imprégné. Parallèlement, les accessoires de raccordement ont également évolué. Les premiers accessoires étaient rubanés soit en ruban papier imprégné, soit en ruban synthétique EPR (Ethylene Propylene Rubber)[30].

I.4.3. Application dans les transformateurs de puissance

Parmi les isolants solides utilisés dans les transformateurs de puissance, nous pouvons citer : le papier Kraft, le papier pressé ; qui est un ensemble de papiers minces ayant une

épaisseur de l'ordre de 30 micromètres qui sont pressés ensemble par une méthode de pressage à chaud dans la forme souhaitée. [11][31]

L'isolation solide est disponible sous forme de papier, de film, de feuille et de carton et en différentes formes selon les applications mécaniques utilisées dans la structure diélectrique. Le papier sert à l'isolation des enroulements et le carton sert à l'isolation entre les enroulements, et entre les enroulements et le noyau. Papiers et cartons sont imprégnés par le diélectrique liquide (huile) afin d'augmenter leur rigidité diélectrique et réduire le risque de décharges partielles.



Figure. I.8. isolation solide dans les transformateurs

I.4.3.1. Matériaux utilisés

Le papier à base de cellulose imprégné d'huile et le carton comprimé sont largement utilisés dans les transformateurs remplis de liquide, mais le manque de stabilité thermique à des hautes températures limite l'utilisation de ce type d'isolation pour une durée continue jusqu'à 105°C[20], c'est pour cette raison que certaines fabricants ont commencé à utiliser une nouvelle technologie de papier : le papier aramid (Nomex®) qui est une gamme de matériaux d'isolation synthétique, ce type d'isolant permet de prolonger la durée de vie des équipements électriques et d'éviter les défaillances prématurées et peut supporter des températures allant jusqu'à 222°C. Il peut être utilisé seul ou généralement combiné avec le papier cellulose, de ce fait on distingue trois types d'isolation solide :

- **Isolation solide conventionnelle** : papiers et cartons sont à base de fibres de cellulose.
- **Isolation solide haute température** : papiers et cartons sont à base de polymères synthétiques (aramide).

- **Isolation solide hybride** : association des papiers cellulose et aramide.[32]

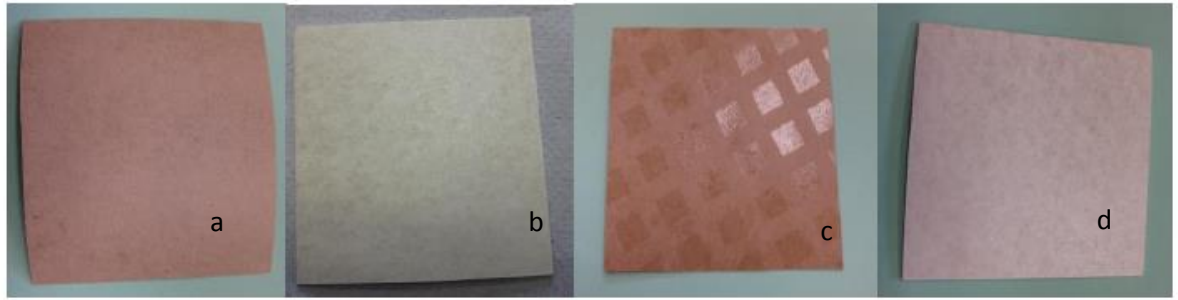


Figure. I.9. Différent type de papier d'isolation : (a) Papier Press-board, (b) Papier Kraft, (c) Papier Diamant et (d) Aramid (Nomex)[31]

I.3.4.Applications dans condensateurs de puissance

Pour des applications à température normale, les condensateurs sont réalisés à l'aide de films de polystyrène, de polycarbonate polycarbonate, de polypropylène ou de polyéthylène téréphthalate. Pour les applications à haute température on utilise des matériaux tels que le polytétrafluoroéthylène ou le polyimide.[33]

Les contraintes électriques auxquelles sont soumis les isolants dans le cadre du fonctionnement des systèmes sont très variables en fonction des dispositifs.

I.3.5.Applications dans les disjoncteurs

Les matériaux isolants solides sont largement utilisés dans un disjoncteur. Ces matériaux sont nécessaires pour le soutien structurel en tant qu'isolateurs et douilles d'écartement, comme support mécanique des liens et des barres de commande pour transmettre le mouvement du mécanisme aux contacts ou simplement comme des barrières pour améliorer les capacités de tenue d'un modèle particulier[34].

Parmi les matériaux isolants solides utilisés dans les disjoncteurs, on trouve : la porcelaine, les fibres de verre, les résines époxydes, les résines de polyester, le polycarbonate et d'autres matériaux polymères[34][20].

Les isolants solides trouvent aussi des applications dans plusieurs composants électroniques et électriques, nous avons cité les composants utilisés en haute tension (HT). Le tableau I.4 présente quelques données pour des isolants utilisés sous fort champ électrique.

Tableau I.5 : Quelques données pour des isolants utilisés sous fort champ électrique.[35]

Champ électrique de fonctionnement des isolants dans quelques systèmes typiques			
Type de matériel	Contrainte électrique	Champ électrique maximal (kV/cm)	Isolation type
Alternateurs	Alternative	30	Composites mica-poly époxy ou mica-polyester
Câbles de transport d'énergie à isolation synthétique	Alternative	150 à 200	Thermoplastique (polyéthylène)
Condensateurs de puissance	Alternative	600 à 1000	Thermoplastique (polypropylène)
Composants de puissance	Alternative	400	Polyimide
Tubes à vide soumis à une haute tension	-impulsionnelle Continue	400	Céramique

I.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différents types d'isolants solides, leurs domaines d'application.

L'utilisation d'un isolant solide dans un appareil de puissance ne peut être envisagée que si ce matériau remplit certains critères dont les principaux sont : une bonne tenue diélectrique, un faible facteur de pertes (ou de dissipation), une bonne résistance au feu, etc.....

Il existe des différents types de matériaux utilisés dans l'isolation solide des appareils électriques : des matériaux organiques naturels comme le papier, le bois, et d'autres synthétiques tel que les polyamides et le polyéthylène. Des matériaux inorganiques comme le verre, le mica et la céramique sont aussi utilisés.

L'isolation solide dans les câbles est généralement constitué de polyéthylène haute ou basse densité, le Polyéthylène réticulé XPLE. Pour les machines tournantes, nous trouvons d'autres isolants qui doivent surtout avoir une bonne endurance thermique. L'isolation se compose de : l'émail du fil de cuivre, le papier isolant sert pour l'isolation entre phase et masse mais aussi entre phases et les vernis et résines d'imprégnation.

D'autre part, l'isolation solide utilisée dans les transformateurs est constituée essentiellement du papier kraft. Cette isolation est utilisée sous forme imprégnée, cette forme est appelée l'isolation mixte. Le type conventionnel est constitué de papier cellulosique imprégné dans l'huile minérale, des nouveaux isolants solides synthétiques à base de polyamides sont apparus avec leurs fortes qualités, mais leurs prix trop élevé limitent leur utilisation. Le papier et carton aramide se trouvent donc, dans des structures bien définies pour pallier aux problèmes de températures trop élevées des points chauds.

Il existe d'autres application des isolants solides dans les appareils électriques tel que : les condensateurs, les disjoncteurs et bien d'autres.

Le domaine de recherche sur les isolants solides ne fait qu'accroître de plus en plus vite, vu l'intérêt industriel et économique, la conception des systèmes d'isolation a évolué en prenant en compte des possibilités offertes par la souplesse de mise en forme de nouveaux matériaux qui ont apparus pour s'adapter aux contraintes du domaine. Cependant, le comportement de ces matériaux en présence d'un champ électrique et l'évolution de leurs propriétés au cours du temps, reste encore un domaine ouvert et qui pose beaucoup de questions et de réflexion.

Chapitre II : Physique des polymères

II.1.Introduction

Les polymères organiques sont de plus en plus utilisés comme isolants électriques du fait de leurs possibilités de mise en œuvre, de leur flexibilité, de leur faible densité et de la grande variété de compositions leur permettant de s'adapter à des besoins spécifiques[36]. Ils sont appliqués dans tous les composants électriques et électroniques et assurent plusieurs fonctionnalités.

Les transitions (c'est-à-dire les relaxations) qui se produisent dans les polymères solides ont une importance pratique et scientifique considérable. De tels processus de relaxation ont un impact considérable sur les propriétés de performance mécanique et électrique de ces matériaux dans une large gamme d'applications. L'apparition du mouvement de la chaîne polymère entraîne des modifications de la rigidité et des caractéristiques d'impact de ces matériaux, ainsi que de leurs performances en tant qu'isolants. En conséquence, des efforts considérables ont été déployés au cours des 50 dernières années pour caractériser les aspects phénoménologiques des processus de relaxation observés dans les polymères amorphes et semi-cristallins. Grâce aux variations systématiques de la structure du squelette du polymère, de la ramification, de la tacticité et de l'historique des procédés thermiques et mécaniques, il a été possible d'établir l'origine moléculaire de nombreuses relaxations observées et leur relation avec les performances globales[37].

Dans cette partie, nous allons présenter quelques éléments théoriques sur les polymères, leurs applications électriques, et leurs propriétés diélectriques (permittivité et facteur de pertes) et nous donnons des rappels sur les théories et les phénomènes de polarisation et de relaxation qui sont liés aux comportements des diélectriques sous champ électrique. Aussi, nous montrons le rôle de leur structure physico-chimique sur ces propriétés, ainsi que l'influence de la fréquence et de la température sur leur variation.

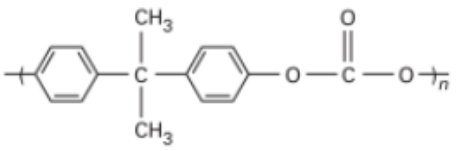
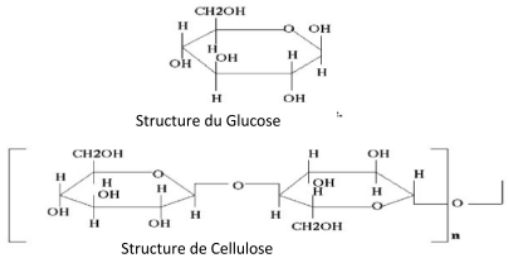
II.2.Polymères isolants et applications électriques :

Les polymères isolants sont largement utilisés dans des applications d'ingénierie électrique en tant qu'isolant électrique [6]. Le développement de matériaux polymères isolants électriques est étroitement associé au développement des appareils électriques[10]. Les plus récents nécessitent des matériaux isolants ayant des propriétés thermiques et électriques élevées. A leur tour, les polymères isolants électriques avancés améliorent les performances et le temps de service des appareils électriques. [3]

Les polymères ont de nombreux avantages tels que la légèreté, la facilité de manipulation, les bonnes performances par temps pollué, et les coûts réduits en font des matériaux de choix pour l'industrie électrique.[25]

Le Tableau II.1. Quelques exemples d'utilisation d'isolants organiques solides (polymères) dans les systèmes de génie électrique.[38][25][39]

Exemples de polymères isolants	Applications	Structure chimique
Polyéthylène(PE) Polyéthylène réticulé (PR)	Câbles HT, HF Câbles THT	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}_n$
Polychlorure de vinyle (PVC)	Câbles BT	$\left[\begin{array}{cc} \text{Cl} & \text{H} \\ & \\ \text{---C---} & \text{C---} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$
Polypropylène (PP)	Condensateurs de puissance Boîtier d'appareil électrique	$\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{---}_n$
Polyéthylène téréphtalate (PET)	Condensateurs de puissance Pellicules et bandes magnétiques, pochettes pour encapsulation	$\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C}_6\text{H}_4\text{---C(=O)---O---CH}_2\text{---}_n$
Polyéthylène naphthalène (PEN)	Câbles, condensateurs Isolants pour machines tournantes	$\text{---CH}_2\text{---O---C(=O)---C}_{10}\text{H}_6\text{---C(=O)---O---CH}_2\text{---}_n$
Polyimide	Composants de puissance Revêtements spatiaux	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_r \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O---C}_n\text{H}_{2n+1}$ polyimide

Polyamides	Câbles BT des alimentations des avions	
Papier Kraft (Cellulose)	Transformateurs	

II.2.1.Définition d'un polymère

Le mot « polymère » vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » parties ou unités.[40] Un polymère est une macromolécule formée par l'enchaînement d'unités structurales répétitives appelées motifs ou encore unités de base. Celles-ci dérivent d'un ou de plusieurs monomères, des molécules composées principalement de carbone et d'hydrogène. Le mot «Macromolécules» provient de l'origine 'makros', qui signifie grande et 'moléculaire' qui signifie petite masse.[41] Les macromolécules sont des molécules géantes dans lesquelles au moins mille atomes sont liés ensemble par des liaisons covalentes. Le concept de macromolécules a été établi par H. Staudinger (prix Nobel de Chimie 1953) dans les années 1920. [40]

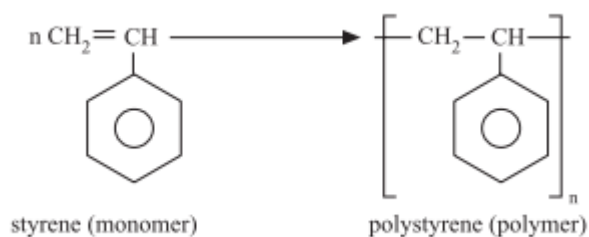


Figure. II.1. La formation d'un polymère : Polystyrene [43]

II.2.2.Les différents types de polymères

Les matériaux polymères peuvent être classés selon plusieurs critères :

1. **L'origine** : naturelle ou synthétique.
2. **Réponse à la température** : thermoplastique ou thermodurcissable[42].

3. **Chimie de synthèse :** Addition ou réaction en chaîne ou Condensation ou réaction par étapes [43]
4. **La structure :** Linéaire, ramifié ou Réticulé [44]

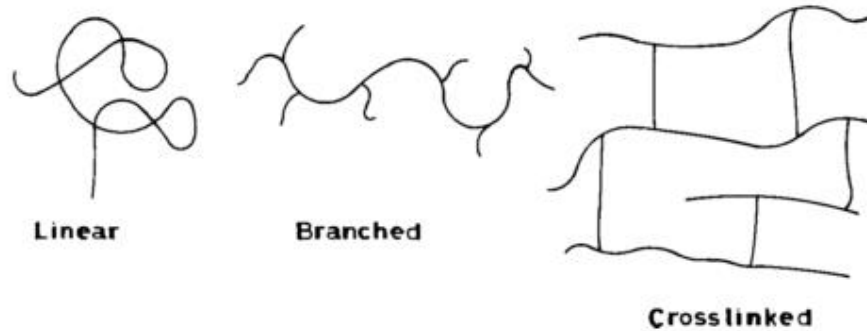


Figure.II.2.Polymères linéaires, ramifiés et réticulés.[43]

5. **Amorphe ou semicristallin**[42]

La plupart des polymères sont amorphes au-dessus de leur température de fusion, où un empilement irrégulier de chaînes moléculaires est observé, et cristallins au-dessous de leur température de transition vitreuse où l'empaquement ordonné des chaînes moléculaires est observé. [45]. La figure II.3 (A) et (B) montre schématiquement les régions cristallines et amorphes dans le polyéthylène [46]

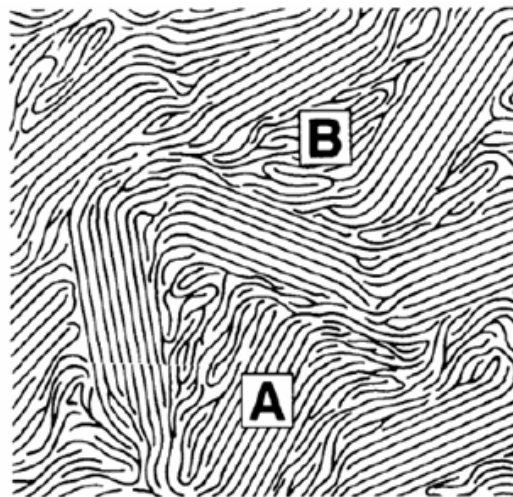


Figure.II.3.Régions cristallines (A) et amorphes (B) en polyéthylène[46]

La cristallinité influence grandement les propriétés du polymère, en particulier les propriétés mécaniques et diélectriques. [43]

6. Polaires et apolaires

- Les polymères apolaires ont une formule chimique qui ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène ou bien ils contiennent des atomes électro-négatifs, tels que le fluor ou le chlore, placés symétriquement le long de la chaîne carbonée.
- Les polymères polaires possèdent au contraire dans leurs molécules des atomes (généralement électro-négatifs tels que F, Cl, O, N), qui fournissent des dipôles [40].

II.3.Mécanismes de relaxation et conduction électrique

Un matériau diélectrique est un matériau plus ou moins isolant (avec une résistivité élevée et avec une bande interdite de quelques eV), qui est polarisable, c'est-à-dire dans lequel des dipôles électrostatiques existent ou se forment sous l'influence d'un champ électrique.[47]

Comme tout matériau, c'est un assemblage d'ions avec des charges positives et négatives qui s'équilibrent, pour un solide supposé parfait, de manière à assurer la neutralité électrique. [47]

L'application d'un champ électrique à un matériau peut produire des changements de champ dans les positions relatives des charges électriques, ce changement étant de la nature d'un déplacement électrique s'il est complètement inversé lorsque le champ électrique est retiré. Dans ce cas, le matériau est appelé un diélectrique.[48]

II.3.1.Polarisation diélectrique

Différents types de polarisation

La polarisation diélectrique d'un matériau est la réponse de celui-ci à un champ électrique appliqué. Il provoque une redistribution de la densité électronique, créant ainsi de nouveaux dipôles induits et changeant le champ local. Elle est caractérisée par le moment dipolaire par unité de volume P . Dans un polymère, il existe plusieurs phénomènes qui se produisent à différentes échelles et qui contribuent à la polarisation totale (Figure.II.4 et 5).[49]

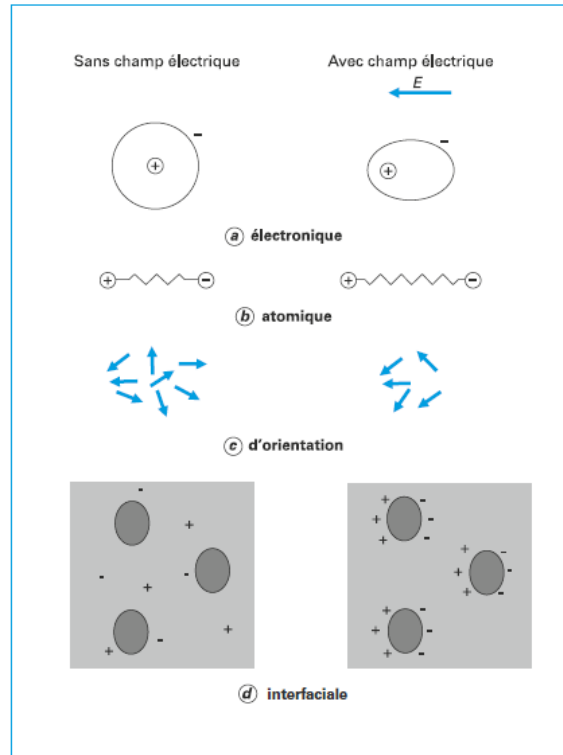


Figure II.4. Les différents types de polarisations.

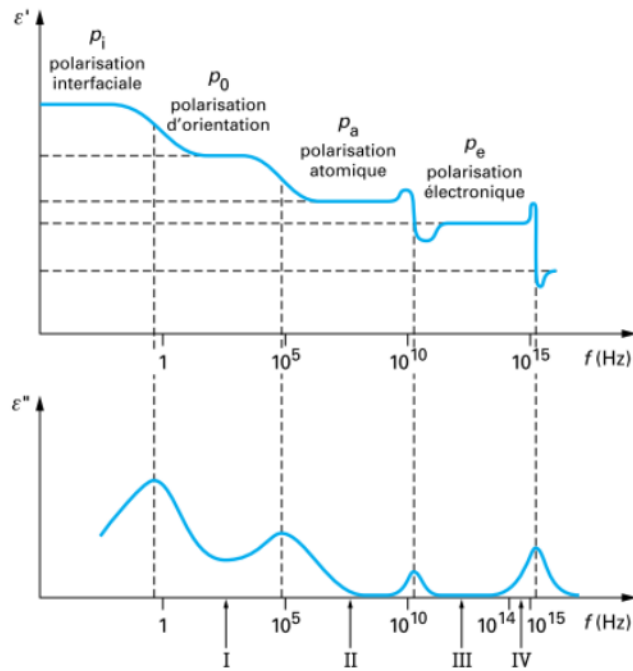


Figure II.5. Contribution des différents types de polarisation à la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique complexe en fonction de la fréquence du champ électromagnétique[50]

Polarisation électronique

Polarisation électronique Elle résulte d'un déplacement du nuage électronique des atomes, ce qui engendre un dipôle induit. Cette polarisation apparaît à très haute fréquence puisque les électrons ne subissent quasiment pas de relaxation et répondent à la sollicitation électromagnétique quasi-instantanément (le temps caractéristique du phénomène est de l'ordre de 10^{-15} s) en raison de leur grande mobilité (Fig.II.5). La polarisation électronique P_e s'écrit de façon suivante :

$$P_e = N\alpha_e E \quad (\text{II-1})$$

Où N est le nombre des atomes par unité de volume (concentration), α_e est la polarisabilité électronique, E est le vecteur du champ électrique appliqué. Cette grandeur est souvent indépendante de la fréquence jusqu'au domaine infrarouge.

Polarisation atomique

En absence de dipôles permanents, sous l'action du champ électrique, les atomes changent de position les uns par rapport aux autres au sein du solide et ainsi, il apparaît des moments dipolaires supplémentaires. La polarisation atomique P_a s'exprime ainsi :

$$P_a = N\alpha_a E \quad (\text{II-2})$$

Où α_a est la polarisabilité atomique. Comme la fréquence de coupure pour cette polarisation est de l'ordre de 10^{10} Hz (Fig.II.5), elle se superpose donc à la polarisation électronique.

Polarisation d'orientation (polarisation de Debye)

Ce type de polarisation existe pour les matières qui contiennent des dipôles permanents. En absence d'un champ externe, le dipôle résultant est nul car leur orientation est distribuée de manière aléatoire dans le matériau. Soumis au champ, les dipôles s'alignent préférentiellement dans la direction du champ, ainsi il apparaît un moment dipolaire supplémentaire.

La facilité d'alignement des groupements polaires est très affectée par leur mobilité. La mobilité des dipôles permanents, à son tour, est affectée par la viscosité et donc par la température. C'est une des raisons pour laquelle ϵ varie avec la température, surtout pour les fréquences de sollicitation où la polarisation de Debye devient importante, c'est-à-dire en

dessous de 10^3Hz (Fig.II.5). La polarisation d'orientation confère aux matériaux une valeur relativement élevée de la permittivité relative ϵ_r , des pertes diélectriques élevées et une forte dépendance de la constante diélectrique avec la température. Pour ce type de polarisation P_d :

$$P_d = N\alpha_d E \quad (\text{II-3})$$

La polarisabilité dipolaire α_d s'exprime par :

$$\alpha_d = \frac{\mu^2}{3k_B T'} \quad (\text{II-4})$$

Où μ est le moment dipolaire permanent de la molécule ou du groupement, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température absolue.

Polarisation d'interface

Ce mécanisme apparaît uniquement dans des milieux hétérogènes. A l'interface de deux milieux de permittivités diélectriques différentes, les charges libres s'accumulent. La forme des inclusions, ainsi que les constantes diélectriques de chaque phase, jouent un rôle important pour la polarisation d'interface.

A basse fréquence, ces quatre types de polarisation se produisent simultanément. Leur contribution disparaît tour à tour avec l'augmentation de la fréquence. En général, les mesures de spectroscopie diélectrique sont réalisées à basse fréquence (entre 10^2 et 10^9Hz), où tous ces types de polarisation décrits auparavant contribuent. En résumé, la polarisation, au sens le plus général, s'écrit comme suit:[49]

$$P_d = N(\alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu^2}{3k_B T})E = N\langle P \rangle \quad (\text{II-5})$$

II.3.2.Permittivité et facteur de dissipation diélectrique

La constante diélectrique relative des matériaux isolants (ϵ) est le rapport des capacités d'un condensateur à plaques parallèles mesuré avec et sans le matériau diélectrique placé entre les plaques. La différence est due à la polarisation du diélectrique. C'est une quantité sans dimension.

Dans les années 1860, Maxwell publie sa fameuse théorie unifiée de l'électricité, du magnétisme et de la lumière (radiation); il a également formulé la relation dite de Maxwell pour les matériaux non polaires[48]

$$\varepsilon = n^2 \quad (\text{II-6})$$

Où ε est la constante diélectrique à la fréquence pour laquelle l'indice de réfraction est n . Pour comparaison, ces deux grandeurs doivent être mesurées à la même fréquence.

Cependant, ε est généralement mesuré à des fréquences relativement basses (10^2 - 10^9 cycles par seconde), tandis que n est mesuré dans la gamme de la lumière visible (5-7 fois 10^{14} cycles par seconde, habituellement à la ligne D du sodium). La comparaison simple, cependant, de ε et n_D donne déjà des informations intéressantes. Une grande disparité entre ε et n_D^2 peut être une indication de semiconduction; plus fréquemment, la disparité est causée par l'apparition de dipôles dans le diélectrique[48].

Le tableau II.2 donne la constante diélectrique de quelques matériaux polaires et non polaires. En fait, $\varepsilon_r \gg n^2$ pour les matériaux polaires à cause de la polarisation dipolaire

Tableau II.2. Carré de l'indice de réfraction et la constante diélectrique de quelques matériaux[51]

Polaire			Non polaire		
	ε_r	n^2		ε_r	n^2
Chloroforme	4.81	2.090	n-Hexane	1.89	1.89
Méthanol	33.64	1.764	n-Heptane	1.924	1.92
Ethanol	25.07	1.854	Tétrachlorure de carbone	2.234	2.132
Acétone	21.20	1.847	Di sulfure de carbone	2.647	2.650
Chlorobenzène	5.649	2.324	Benzène	2.283	2.253
Nitrobenzène	35.96	2.410	Cyclohexane	2.023	2.033

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:

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_v} \quad (\text{II-7})$$

La permittivité absolue ϵ est le produit de la permittivité relative ϵ_r par la permittivité du vide ϵ_0 ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m) :

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (\text{II-8})$$

La permittivité absolue définit la possibilité d'être traversé par un courant électrique, sous l'action du champ électrique. Ceci résulte de diverses contributions de déplacements des charges : déplacement des électrons, déplacements des atomes et des ions, orientation des dipôles électriques et déplacement des charges d'espace. En effet, la densité de courant traversant ce diélectrique en présence d'un champ électrique sinusoïdal est [46]

$$J(t) = \sigma E(t) + \frac{\partial D(t)}{\partial t} \quad (\text{II-9})$$

En passant par la transformé de Fourier, on aura :

$$J(\omega) = \sigma E(\omega) + j\omega D(\omega) \quad (\text{II-10})$$

$$J(\omega) = [\sigma + j\omega\epsilon_0(1 + \chi'(\omega) - j\chi''(\omega))]E(\omega) \quad (\text{II-11})$$

Ou encore :

$$J(\omega) = [\sigma_c + \omega\epsilon''(\omega) - j\omega\epsilon'(\omega)]E(\omega) \quad (\text{II-12})$$

Où :

$$j\omega\epsilon_0(1 + \chi'(\omega) - j\chi''(\omega)) = \omega\epsilon''(\omega) - j\omega\epsilon'(\omega) = \epsilon^*(\omega) \quad (\text{II-13})$$

χ' et χ'' sont les composantes réelle et imaginaire de la susceptibilité électrique χ du milieu. ϵ' et ϵ'' sont les composantes réelle et imaginaire de la permittivité électrique complexe ϵ du milieu. Cette permittivité complexe tient compte de dissipation d'énergie, des pertes par absorption et par diffusion. On définit également une permittivité complexe relative :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (\text{II-14})$$

Où ε'_r joue le rôle qu'avait ε_r dans le cas des isolants parfaits. La permittivité complexe absolue est, de la même manière, égale au produit de la permittivité complexe relative par ε_0 . La composante en phase que présente J avec E est à l'origine des pertes diélectriques ; elle représente la dissipation d'une puissance dans le diélectrique. Ces pertes sont dues au travail nécessaire à l'établissement de la polarisation et à la conduction ohmique résiduelle σ_c du diélectrique.

En pratique, il n'est pas possible de s'affranchir des pertes par conduction[46] ; dans ce cas

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''_r(\omega) + (\sigma_c / \omega \varepsilon_0)}{\varepsilon'_r(\omega)} \quad (II-15)$$

La conductivité en courant alternatif est exprimé par :

$$\sigma_{dc} = \sigma' + j\sigma'' = \omega \varepsilon_0 [\varepsilon'' + j(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)] \quad (II-16)$$

La conductivité totale est donnée par :

$$\sigma_T = \sigma_{ac} + \sigma_{dc} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' + \sigma_{dc} \quad (II-17)$$

II.3.3.Loi de Kramers-Kronig

La figure II.5 montre que chaque type de polarisation induit une diminution de la permittivité avec la fréquence ainsi qu'un pic de pertes diélectriques. Cette liaison entre la permittivité réelle et les pertes diélectriques est décrite par les relations de Kramers-Kronig[52].

Ces relations sont une conséquence directe du principe de causalité du système et présupposent sa linéarité et sa stabilité dans le temps. Elles établissent ainsi le lien intime qui existe entre $\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$. Les relations de Kramers-Kronig sont définies en utilisant la transformée de Hilbert par [53]:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{u \varepsilon''(u)}{u^2 - \omega^2} du \quad (II.18)$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon'(u) - \varepsilon_\infty}{u^2 - \omega^2} du \quad (II.19)$$

Où ε_∞ est la permittivité à fréquence infinie et u est une variable réelle d'intégration. L'estimation de la différence entre les permittivités statique et infinie $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ devient plus simple en la mettant sous la forme [54]:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\omega) d(\log_e \omega) \quad (\text{II.20})$$

Cela relie l'augmentation de permittivité à la somme des pertes diélectriques tracées en échelle fréquentielle logarithmique.

II.3.4. Mécanismes de relaxation diélectrique sous polarisation sinusoïdale

II.3.4.1. Modèles de relaxation dipolaire et de conduction

Relaxation de Debye et conduction

Différents groupes particuliers seront sensibles à différentes fréquences. Lorsque la combinaison de groupes de fonctions est appliquée, la région polaire - dipôles - peut répondre et «accepter» la charge, et s'aligner comme décrit ci-dessus. La constante diélectrique est relativement élevée dans ces conditions. Au fur et à mesure que la fréquence augmente, aucun changement ne se produit dans cet effet tant que les dipôles peuvent répondre. À un moment où la fréquence continue d'augmenter, les chaînes auront des difficultés à répondre aussi vite que le champ change. Lorsque le changement de fréquence se produit à un rythme si rapide qu'aucune rotation ne peut avoir lieu, la charge ne peut pas être maintenue et la constante diélectrique sera abaissée[55]

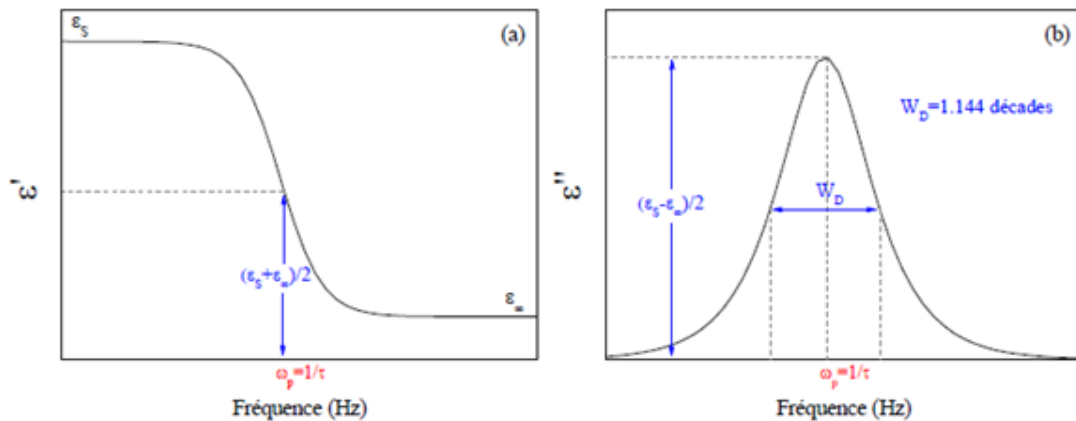


Figure II.6. Evolution des parties réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité diélectrique complexe en fonction de la fréquence suivant le modèle de Debye[53]

L'apparition des pertes diélectriques en général peut être expliquée comme suit: aux très basses fréquences, la polarisation suit le champ alternatif, ce qui fait que sa contribution à la constante diélectrique est maximale et les pertes n'apparaissent pas. Aux fréquences très élevées, le champ alterne trop vite pour que la polarisation puisse augmenter et il n'y a aucune contribution à la constante diélectrique – aucune énergie n'est perdue dans le milieu.

Mais quelque part entre ces deux extrêmes, la polarisation commence à prendre du retard par rapport au champ électrique d'où dissipation de l'énergie. Le facteur de pertes atteint une valeur maximale à une fréquence f_m , liée au temps de relaxation caractéristique par la relation:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_m} = \frac{1}{\omega_m} \quad (\text{II-21})$$

La permittivité et la polarisation de relaxation dépendent du temps; on distingue deux états d'équilibre pour chacune de ses caractéristiques. Dans un champ statique ($\omega \rightarrow 0$), la permittivité diélectrique vaut ϵ_s , et dans les fréquences optiques ($\omega \rightarrow \omega_{opt}$), elle vaut ϵ_∞ . L'équation typique décrivant ce modèle simple de relaxation diélectrique est l'équation de dispersion de Debye

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} - i \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (\text{I-22})$$

L'inconvénient de ce modèle est qu'il ne considère qu'un seul temps de relaxation et omet les interactions moléculaires alors que les diélectriques dipolaires réels correspondent rarement à ce modèle. De ce fait, on ne peut pas toujours décrire le phénomène de relaxation à l'aide de cette équation simple de Debye, car bien souvent les diélectriques se caractérisent par plusieurs temps de relaxation, comme c'est le cas par exemple des substances macromoléculaires, et des composites. Cole-Cole, Davidson-Cole ainsi que d'autres chercheurs ont proposé des modifications de l'équation de Debye en y introduisant des exposants empiriques menant à une augmentation du nombre de temps de relaxation pris en considération[56].

Néanmoins, toutes ces tentatives de description des phénomènes de dispersion et de relaxation diélectrique n'expliquent pas la complexité des phénomènes et relations observés pour un grand nombre de corps solides, surtout dans le spectre des basses fréquences. Il semble que les processus résultant des interactions entre plusieurs molécules chargées et responsables de la polarisation du diélectrique, jouent un rôle fondamental. Par conséquent, la description des mécanismes physiques (à l'échelle microscopique) impliqués dans les propriétés diélectriques des matériaux demeure toujours ouverte. Et la dépendance exponentielle du courant $i(t)$ ou de la polarisation du temps, ne sont pas les seules descriptions possibles de ce problème. Déjà au début du siècle dernier, une loi exponentielle, connue sous le nom de loi de Curie - von Schweidler, avait été proposée:

$$i(t) \sim t^{-n} \quad (\text{II.23})$$

Certains auteurs, en particulier R.M. Hill, A.K. Jonscher et L.A. Dissado, ont remarqué que cette loi possède un caractère universel. Ces auteurs ont présenté un modèle universel d'interactions de plusieurs corps, en passant du domaine du temps au domaine de la fréquence, pour obtenir des équations légèrement différentes pour des intervalles de basses et hautes fréquences.[56]

Distribution des temps de relaxation et modèles empiriques

En général, la relaxation de Debye est observée uniquement dans les solutions diluées ou les matériaux ferroélectriques. Les pics de pertes diélectriques observés dans les isolants solides sont généralement plus larges et asymétriques comparé à celui de Debye. Cette observation traduit le fait que la taille des dipôles est distribuée dans le matériau.[53]

Dans le cas où tous les dipôles n'ont pas le même temps de relaxation mais qu'un pic de relaxation est visible, on parle de distribution des temps de relaxation DRT (Distribution of Relaxation Time). Il existe plusieurs modèles empiriques permettant de décrire correctement ces types de relaxation. Ces modèles sont tous dérivés de l'équation de Debye et ont une forme générale :[57][58][59]

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau)^b]^c} \quad (\text{II.24})$$

Où b et c sont les paramètres dépendant de la forme de la réponse qui décrivent respectivement le caractère symétrique et asymétrique de la fonction de distribution des temps de relaxation :

- Si $b = c = 1$, on a la réponse de Debye.
- $b = 1$ et $0 < c < 1$ sont représentatifs de la réponse diélectrique dans les liquides et les solutions de polymères. Ce modèle a été proposé par Davidson et Cole.[57]
- Pour $0 < b < 1$ et $c = 1$, on a la réponse de Cole–Cole pour les solides amorphes et certains polymères. [57]
- $0 < b < 1$ et $0 < c < 1$ correspondent à la réponse de Havriliak-Negami.[59] Elle constitue en général la meilleure description pour représenter le comportement des polymères [60], et les paramètres de forme sont souvent notés α_{HN} (pour b) et β_{HN} (pour c).

Par ailleurs, aux fréquences les plus basses, la conductivité DC entraîne une forte augmentation des pertes bien visible dans la partie imaginaire de $\varepsilon^*(\omega)$. On rajoute donc le terme de conductivité DC du matériau ce qui conduit à l'expression (I.25) :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{HN}}]^{\beta_{HN}}} + \frac{\sigma_{DC}}{i\varepsilon_0\omega} \quad (\text{II.25})$$

Les fonctions d'Havriliak-Negami (HN) et de Kohlrausch-William-Watts (KWW), sont très largement utilisées pour décrire les comportements de relaxation des systèmes vitreux. La fonction HN est une fonction en fréquence, bien adaptée aux essais de spectrométrie diélectrique par exemple qui permettent de faire varier la fréquence de sollicitation sur de larges gammes et la fonction KWW est une fonction du temps. [38]

II.3.5. Relaxations multiples dans les polymères

Les spectres de relaxation diélectrique permettent de déterminer des mouvements de chaîne en les comparant à différentes températures et fréquences. Ils permettent aussi, dans certains cas, de déterminer certaines caractéristiques telles que la température de transition vitreuse T_g en corrélation avec des analyses enthalpiques différentielles (DSC).

Les matériaux polymères sont composés de plusieurs molécules de taille variée (CH_3 , C=O , chaînes, terminaisons de chaîne, etc.). Chaque entité a un moment dipolaire mais des interactions sont également possibles entre ces entités et peuvent donc être à l'origine de phénomènes de relaxation diélectrique. Les relaxations multiples observées peuvent de ce fait être corrélées avec les différentes structures moléculaires des différents types de polymères : amorphes, semi-cristallins et cristallins. Ces relaxations apparaissent sous la forme de pics dans les réseaux de courbes isofréquences ou isothermes caractérisant les pertes diélectriques du matériau. Il faut noter que ces pics de relaxation sont déplacés[61]:

- vers les températures les plus élevées lorsque la fréquence augmente (réseau de courbes isofréquences) (Figure II.7 (a)),
- vers les fréquences les plus élevées lorsque la température augmente (réseau de courbes isothermes) (Figure II.7 (b)).

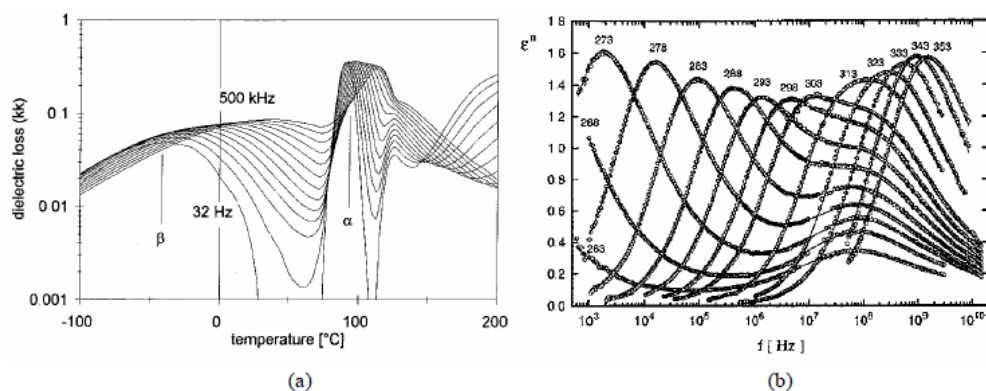


Figure II.7. Exemples d'évolution des pics de pertes diélectriques en fonction de la température pour des isofréquences dans le cas du PET amorphe (a)[62] et en fonction de la fréquence pour des isothermes dans le cas du DGEBA (b)[63]

Pour un tracé isochrone (fréquence constante), les transitions sont classées de la plus haute température à la plus basse en utilisant les lettres de l'alphabet grec α , β , γ et δ (voir Figure II.8)[43].

Le tableau II.4 présente un étiquetage plus complet des processus de relaxation. Le polymère peut montrer seulement certaines de ces transitions et pas toutes en fonction, par exemple sur le degré de cristallinité.

Tableau II.4 : La notation des pics de relaxation[64]

Nombre de processus	$T_{\max} \leftarrow (\text{isochronal}) \leftarrow T_{\min}$			
	α (α_c)	β (α_a)	γ	δ
3(semi cristalline)				
2(amorphe)		α (α_a)	β	γ

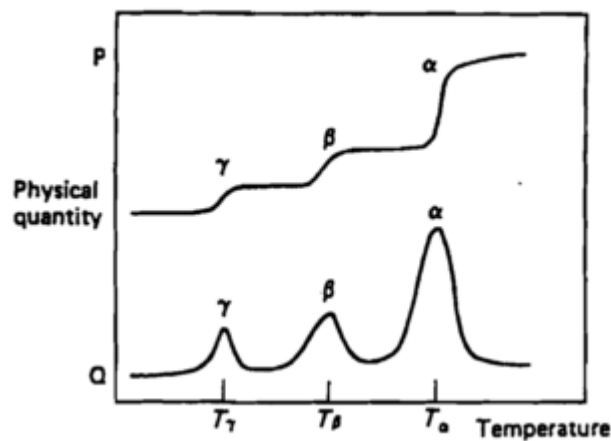


Figure. II.8. Schéma des transitions de phase dans les polymères semi-cristallins. Il peut être appliqué aux spectres diélectriques et mécaniques[65].

Nous présentons dans la suite de ce paragraphe les différents types de relaxation que l'on rencontre dans les polymères amorphes et semi-cristallins.

II.3.5.1. Relaxations dans un polymère amorphe

Il est bien connu que la plupart des polymères amorphes présentent un processus secondaire ou β et un principal ou un α -relaxation situés à des fréquences inférieures ou supérieures à la relaxation β . Pour les polymères de type A (voir figure II.9) situés à des fréquences inférieures à la α -relaxation, on peut observer un processus appelé relaxation en mode normal ou α' - qui correspond à la dynamique globale de la chaîne[66].

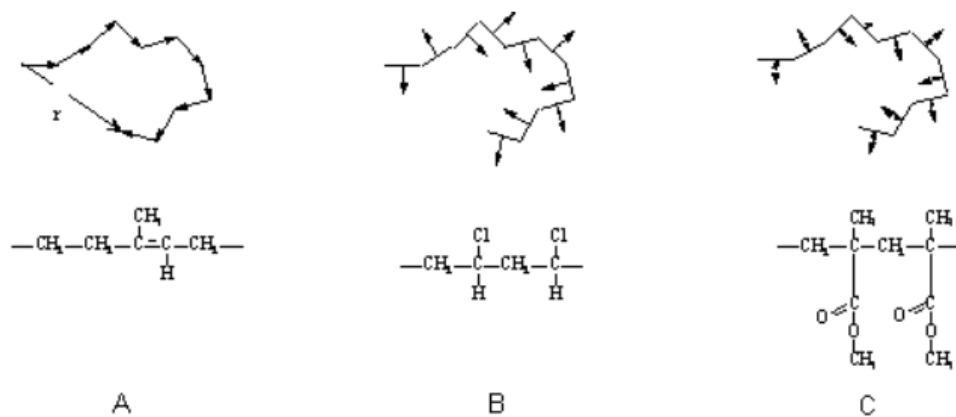


Figure II.9. Représentation de chaînes avec un composant dipolaire orienté parallèlement (type A, exemple: cis-1,4-polyisoprène) et perpendiculaire à la chaîne (type B, exemple: poly (chlorure de vinyle). Pour les polymères de type C, le dipôle est situé dans un groupe latéral plus ou moins flexible (exemple: poly (méthacrylate de méthyle))

La plupart des auteurs s'accordent sur le fait que la relaxation diélectrique des polymères amorphes résulte des fluctuations de rotation localisées du vecteur dipolaire. La relaxation β est une caractéristique générique de l'état amorphe modéré dans une large mesure par cette structure intrinsèque. Par conséquent, de tels processus de relaxation β peuvent être observés en dehors des systèmes polymères pour une grande variété de matériaux de formation du verre tels que les liquides de formation de verre de faible poids moléculaire et les verres moléculaires rigides. Il y a une forte discussion dans la littérature sur la relation entre la relaxation β et la transition vitreuse dynamique. Cela inclut également le comportement de bifurcation ou de division des deux processus de relaxation. On s'attend à ce que de telles recherches permettent de clarifier la nature physique de la transition vitreuse dynamique, problème non résolu de la physique de la matière condensée.[66]

Le spectre diélectrique d'un polymère amorphe présente généralement de multiples relaxations où chaque processus pourra éventuellement être identifié dans la réponse de ϵ' et ϵ'' . La plupart des polymères amorphes montrent une relaxation principale α et une relaxation secondaire β qui sont dues aux mouvements de segments polaires plus ou moins longs des chaînes principales et latérales.

Une importante transition du second ordre se produit lorsque le comportement du polymère passe du verre au caoutchouc et s'appelle transition vitreuse à la température T_g (transition du second ordre). Pour les polymères semi-cristallins, elle est associée au β processus (également marqué α_a - **a** pour amorphe - et aussi appelé α_c - **c** pour cristallin). Dans les polymères amorphes, elle est liée à la transition α (celle qui se produit à des températures plus élevées). Ce type de transition est également étudié en mesurant les

changements de certaines propriétés thermodynamiques avec la température, comme la densité, la capacité calorifique, etc. Au-dessous de T_g , il y a un mouvement d'atomes individuels et de petits groupes d'atomes, il n'y a pas de mouvement coopératif de grande taille. Au-dessus de T_g les mouvements deviennent du type liquide [67].

Dans les polymères faiblement cristallins (amorphes), la transition α (α_a) est bien définie. Cette caractéristique est typique de la transition vitreuse, qui est un phénomène coopératif correspondant au mouvement micro-brownien des chaînes. Il peut être associé à une sorte de mouvement du vilebrequin où les queues des chaînes restent dans la même position. En outre, il a été décrit comme diffusion amortie de changements conformationnels le long des chaînes [68]. On s'attend à ce que les interactions intermoléculaires et intramoléculaires contribuent. La relaxation n'est pas encore bien comprise. Elle peut être liée à des fluctuations de parties localisées de la chaîne principale ou à des fluctuations de rotation des groupes latéraux.

La relaxation secondaire β : La relaxation diélectrique secondaire β , caractéristique spécifique de l'état amorphe, résulte de fluctuations rotationnelles du vecteur représentatif du moment dipolaire [68]. Pour la première fois Heijboer [69] a développé un recensement des mécanismes moléculaires qui peuvent être responsables de ce phénomène. Selon cette approche les fluctuations de parties localisées de la chaîne principale ou des fluctuations rotationnelles d'une partie ou de l'ensemble des chaînes latérales seraient la cause de cette relaxation. Une autre approche montre que la relaxation β est une caractéristique spécifique de la transition vitreuse et de l'état amorphe. De ce fait cette relaxation peut être observée dans des matériaux autres que des polymères. Récemment des discussions à propos de cette relaxation sont reprises parce que l'on suppose que l'investigation de ce processus peut aider à comprendre la nature de la dynamique de la transition vitreuse (relaxation α) qui est un problème non résolu [68].

La dépendance en température des temps de relaxation associés à la relaxation β suit un comportement de type Arrhenius. La contribution de la relaxation β sur le facteur de pertes (ϵ'') est un pic d'amplitude faible, souvent symétrique et très large (largeur à mi-hauteur étalée sur 3 à 6 décades).

Généralement, la variation de permittivité de la relaxation β , $\Delta\epsilon_\beta = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ augmente avec l'augmentation de la température selon la théorie de Onsager/Kirkwood/Fröhlich [68]. Cela peut être compris en supposant que soit le nombre N_p de dipôles contribuant soit l'extension angulaire des fluctuations augmentent avec la température.

La relaxation α : La compréhension de la relaxation ou "transition vitreuse dynamique", qui est l'équivalent de la transition vitreuse calorimétrique, est un problème réel de la physique de la matière[68]. La plupart des auteurs reconnaissent que pour les polymères la transition vitreuse correspond aux mouvements segmentaires de la chaîne macromoléculaire. Des changements conformationnels mènent aux fluctuations rotationnelles d'un dipôle autour de la chaîne avec laquelle il est perpendiculairement (rigidement) attaché.

Par ailleurs, la dépendance en température des temps de relaxation associés à la relaxation α ne suit pas un comportement de type Arrhenius, montrant généralement une courbure dans le diagramme d'Arrhenius. Près de la transition vitreuse, il peut être décrit par un comportement de type Vogel/Fulcher/Tammann. Le pic de relaxation α observé sur ϵ'' est plus large que celui prévu par Debye mais reste en général d'une largeur assez faible et asymétrique. On peut observer que la variation de permittivité de la relaxation, $\Delta\epsilon_\alpha = \epsilon_s - \epsilon_\infty$, augmente avec la diminution de la température, surtout autour de la transition vitreuse, cette tendance de la dépendance en température peut être attribuée à l'augmentation de l'influence des régions CRR de petites tailles de région de réarrangements coopératifs dans lesquelles les interactions locales dipôle-dipôle (cross-correlation) sont prédominantes.[67]

Le comportement fréquentiel des pics de pertes α et β se décrit relativement bien avec les modèles empiriques et particulièrement avec le modèle de Havriliak- Negami (H-N).

II.3.5.2. Relaxations dans un polymère semi-cristallin

Pour les polymères semi-cristallins, selon[70], la transition α se produit dans les régions cristallines du polymère tandis que la transition β se produit dans la région amorphe. Le pic γ est également associé à la région amorphe et est supposé être une sorte de mécanisme de vilebrequin local, dans la chaîne principale ou plus probablement un pli: suivi d'une rotation du vilebrequin[71]. Il possède les propriétés d'une relaxation sous transition vitreuse.

II.3.5.2.1. Polymère avec un degré de cristallinité moyen

En général, la phase cristalline est rigide et ne montre aucun processus de relaxation diélectrique. Par conséquent, le comportement de relaxation diélectrique observé est attribué à la phase amorphe et montre en principe un modèle similaire à celui observé pour les polymères amorphes. Ainsi, la plupart des polymères semi-cristallins présentent une relaxation β à basse température (hautes fréquences) et un processus α lié à la transition vitreuse dynamique à des températures plus élevées (fréquences plus basses)[68]. Le PET est l'un des polymères semi-cristallins les plus étudiés car il se cristallise facilement. Pour cette

raison, les propriétés diélectriques du PET sont discutées ici à titre d'exemple. La plupart des résultats décrits sont des caractéristiques générales de la réponse diélectrique des polymères semi-cristallins

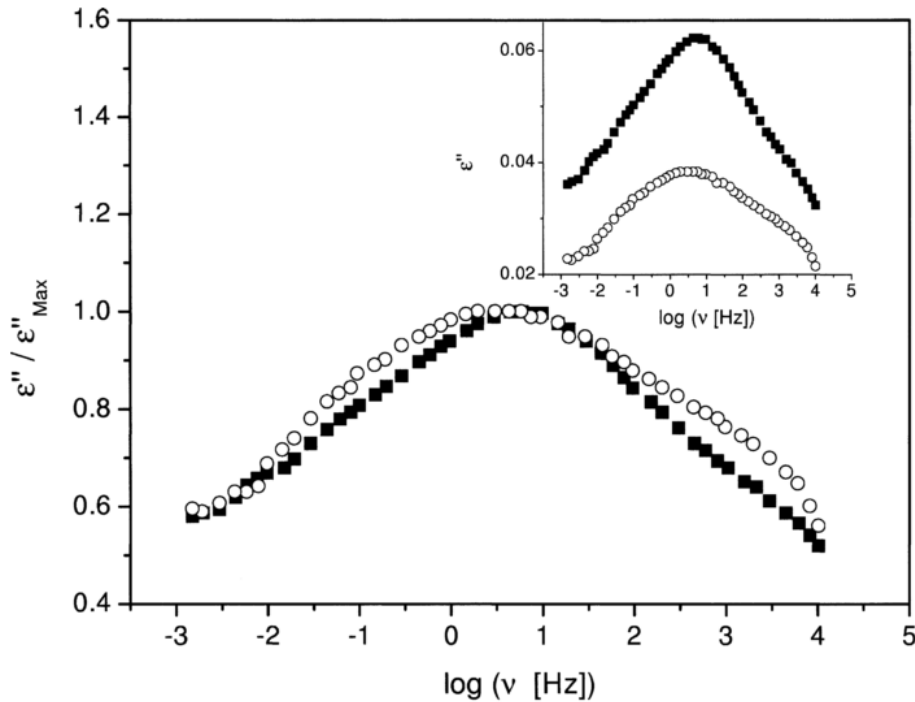


Figure II.10 : Perte diélectrique normalisée en fonction de la fréquence pour le PET semi-cristallin (cercles ouverts) et amorphe (cercles remplis) à $T = 203$ K.

Cas de la relaxation β : La Figure II.10 présente les pertes diélectriques normalisées en fonction de la fréquence pour du PET semicristallin (cercles vides) et amorphe (cercles pleins) à $T=203$ K.[72]. La figure insérée dans la Figure. II.10 montre le spectre diélectrique non normalisé qui compare les pertes diélectriques du PET amorphe et semicristallin pour la relaxation β . On observe que l'amplitude des pertes diélectriques diminue fortement en raison de la diminution de la phase amorphe. Mais il n'y a aucune différence significative au niveau de la position du pic ou de sa forme entre les deux échantillons après normalisation.

La dépendance en température du temps de relaxation pour les polymères semicristallins peut être décrite par la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation légèrement plus élevée que pour les polymères amorphes.[72] et toute la partie amorphe contribue à cette relaxation β .

Cas de la relaxation α : Contrairement à la relaxation β , il y a un effet important de la cristallinité sur les mouvements moléculaires responsables de la relaxation α . Essentiellement, trois effets sont observés : (i) Une diminution de la variation de la permittivité, (ii) Un

déplacement de la fréquence du pic de pertes vers des valeurs plus faibles, (iii) Un élargissement considérable de la fonction de relaxation[67].

II.3.5.2.2. Polymère avec un degré de cristallinité élevé

Pour un haut degré de cristallinité, la quantité de la phase amorphe et également l'épaisseur de la couche amorphe est fortement réduite. Puisque les processus de relaxations discutés avant proviennent de la phase amorphe, il est difficile de les observer et les analyser pour des polymères à haut degré de cristallinité. D'autre part, il est possible d'observer des processus de relaxation diélectrique se déroulant dans la phase cristalline. Il faut noter que la nomenclature des processus de relaxation pour des polymères semicristallins avec un degré de cristallinité élevé est différente de celles des polymères amorphes[67].

Dans ce qui suit, nous allons prendre comme exemple : le polyéthylène, du fait qu'on peut obtenir un très haut degré de cristallinité en raison de sa structure en chaîne simple constituée uniquement de motifs CH_2 . Ceci est particulièrement vrai pour le polyéthylène haute densité (PEHD) qui contient en plus un faible degré de ramification de la chaîne. Généralement la réponse diélectrique de pure le polyéthylène devrait être très petit car les groupes CH_2 ne portent qu'un faible dipôle moment. Cependant, en raison des processus d'oxydation, le polyéthylène commercial contient un certain nombre de groupes carbonyle qui peuvent être utilisés comme sonde diélectrique pour révéler les mouvements moléculaires dans les régions amorphes et cristallines[68].

En discutant du comportement diélectrique du polyéthylène, il convient de noter que la nomenclature des processus de relaxation du polyéthylène ou d'autres polymères semi-cristallins à haut degré de cristallinité est différente de celle des polymères amorphes[71]. Le processus γ en polyéthylène correspond à la relaxation β discutée pour les polymères amorphes; la relaxation β est due aux mouvements segmentaires dans les régions amorphes similaires à la relaxation α discutée précédemment. En plus de ces deux processus en polyéthylène, on observe une relaxation dite α ou α_c , due aux mouvements moléculaires à l'intérieur des cristaux. Certaines particularités de ces processus de relaxation seront discutées pour le polyéthylène en tant que système modèle. Les résultats peuvent être transférés à des systèmes similaires[67].

Un exemple illustrant cet effet est montré sur du polyéthylène. La Figure.I.20 représente le facteur de pertes diélectriques en fonction de la température pour deux formes de polyéthylène (PE) semi- cristallins: LDPE (Low Density PolyEthylene) et le HDPE (High Density PolyEthylene) dont la cristallinité peut atteindre respectivement 60% et 75%. Le pic α

ou α_c (haute température) est plus important dans le cas du HDPE et est attribué à la phase cristalline. Le second pic β est associé à la température de transition vitreuse T_g dû aux mouvements segmentaires dans les régions amorphes similaires à la relaxation α dans les polymères amorphes. Le troisième pic γ est attribué aux mouvements de rotation de groupements chimiques de faible dimension dans la phase amorphe ce pic correspond à la relaxation β discuté dans les polymères amorphes[61].

Après avoir établi un lien entre la survenue de la relaxation α et la présence de la phase cristalline, la question de l'affectation des forces de relaxation mécanique des trois processus (α , β et γ) aux phases cristalline et amorphe est maintenant abordée. Pour le procédé γ , il a été conclu que l'origine était en grande partie amorphe mais qu'il y avait également une contribution cristalline, et que le processus γ disparaît effectivement dans des polymères cristallins à 100%. Cette analyse indiquait que le processus α devait également être affecté à la partie amorphe[71]

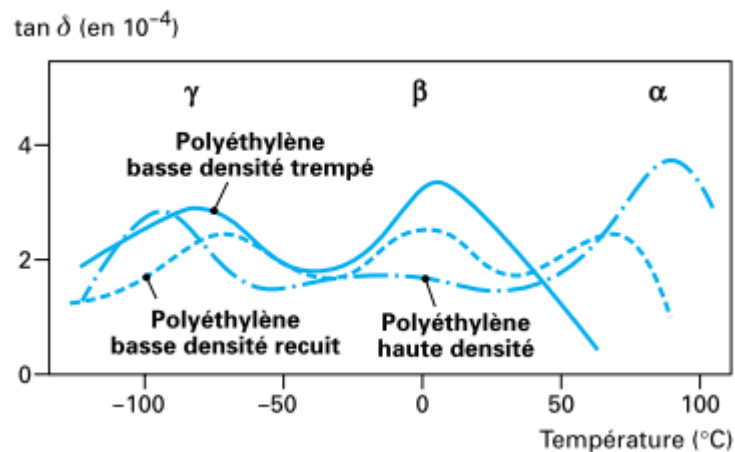


Figure II.11. Evolution du facteur de pertes diélectriques du polyéthylène (HDPE et LDPE) en fonction de la température à 10kHz[50].

II.3.6. Conduction électrique dans le domaine fréquentiel

La conductivité mesurée aux basses fréquences tend vers la conductivité DC mesurée aux temps longs sous polarisation continue : elle est appelée la conductivité en régime quasistatique. Dans ce paragraphe, nous allons voir comment la conductivité DC se manifeste dans le domaine fréquentiel, à travers l'étude de la conductivité AC, avant de présenter dans un second temps comment elle est préférentiellement observée sous la forme d'une « dispersion aux basses fréquences ».

II.3.6.1. Conductivité électrique en régime AC

Le mécanisme de conduction par saut (*hopping*) se produit quand il y a des défauts et des impuretés dans le matériau. Ces défauts constituent des puits de potentiel (pièges ou états localisés) où vont être localisées les charges. Sous certaines conditions ces charges pourront sauter de puits en puits (on parle de « *hopping* »). Le concept des porteurs de charge apportant une contribution à la polarisation diélectrique est peu familier à certains auteurs (avant 1961) qui considèrent que ces porteurs ne participent qu'à la conduction du courant continu. Cependant, Pollak *et al.*[73] ont été les premiers à porter un intérêt à l'influence de la conduction par saut sur la conductivité à basse fréquence dans le cas du silicium. Ils ont montré que la conductivité AC obéissait à la loi de puissance empirique :

$$\sigma_{AC}(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^n \quad (\text{II.26})$$

Où A est un paramètre dépendant de la température et $0,6 < n < 1$ est l'exposant de la loi de puissance.

Jonscher a mis en évidence que les porteurs de charges participaient bien au comportement diélectrique du matériau[74], qui peuvent d'une part se déplacer sur un niveau localisé dans la bande libre où ils contribuent à un processus de conduction DC. D'autre part, ces charges localisées peuvent être aussi déplacées autour de leur position d'origine par le champ externe sans exciter les niveaux dans la bande libre. Il a souvent été montré que le comportement de nombreux matériaux suivait la relation (I.26)[75],[76][77]. La Figure II.12 présente l'évolution de la conductivité AC et DC dans des films de polyethylene terephthalate en fonction de la fréquence et pour différentes températures.

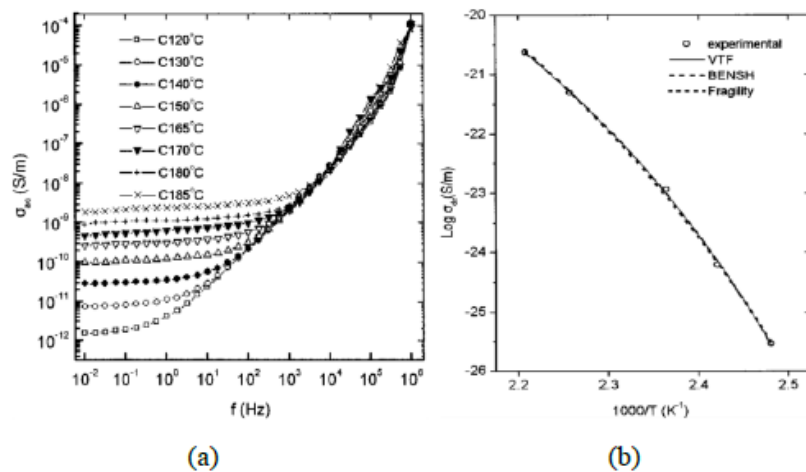


Figure II.12. Evolution (a) de la conductivité AC en fonction de la fréquence et pour différentes températures et (b) de la conductivité DC en fonction de la température dans des films de polyethylene terephthalate.[77]

Sur chacune de ces caractéristiques, deux régions se distinguent nettement. À haute fréquence, la conductivité AC évolue linéairement avec la fréquence en suivant une pente

proche de l'unité ($0,8 < n \leq 1$). À basse fréquence, elle devient indépendante de la fréquence et on voit apparaître un *plateau horizontal* qui correspond à la *conductivité DC* (ou *quasistatique*).

II.3.6.2. Dispersion aux basses fréquences

Le phénomène de la dispersion aux basses fréquences (*low frequency dispersion* : LFD) caractérise un transport très lent de porteurs de charge électrique à travers le volume du matériau diélectrique qui ne circulent pas jusque dans le circuit électrique extérieur mais qui viennent au contraire s'accumuler aux interfaces matériau-électrodes. Si ce phénomène est présent, on voit alors que les parties réelle et imaginaire de la permittivité (ou susceptibilité) diélectrique complexe augmentent linéairement aux basses fréquences avec la même pente lorsqu'il n'y a pas de pics de relaxation (Figure.II.13).

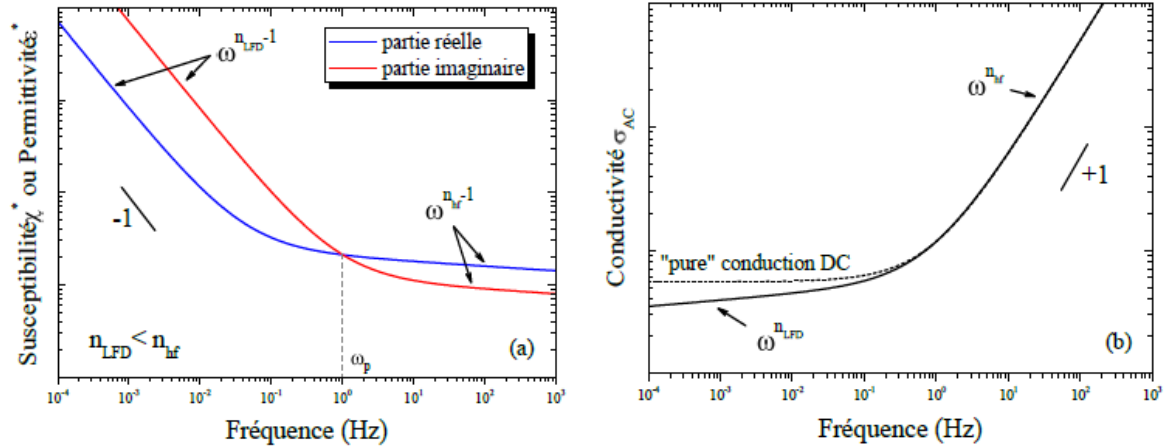


Figure II.13. Influence de la dispersion basse fréquence sur la réponse diélectrique (a) et sur la conductivité en régime AC (b)[75].

Jonscher a développé une loi de puissance pour exprimer ce phénomène LFD à partir de son modèle de loi universelle:

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_{LFD}-1} \quad \omega < \omega_p \quad (\text{II.27})$$

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_{hf}-1} \quad \omega > \omega_p \quad (\text{II.28})$$

Où $n_{LFD} \rightarrow 0$ et $n_{hf} \rightarrow 1$ sont les exposants de la loi de puissance fractionnelle.

II.4.Conclusion

Dans cette partie, nous avons donné une description générale de la structure et les types de polymères utilisés comme isolants électriques.

Ce chapitre présente les différentes relaxations diélectriques et leur relation avec la structure et la morphologie du polymère ainsi l'origine et mécanismes sous-jacents des différentes relaxations rencontrées dans les polymères semi-cristallins et amorphes.

Les mécanismes de relaxation diélectrique qui apparaissent sous polarisation sinusoïdale sont très complexes selon la nature du polymère étudié. Nous avons commencé par un rappel et des généralités sur la polarisation diélectrique et les différents mécanismes de relaxation dipolaire, ensuite nous avons abordé les définitions des relaxations principales α , β et γ observées dans les polymères et nous avons donné une distinction entre les pics de relaxation observés pour les polymères amorphes et semi cristallin. Une description des mécanismes de conduction électrique dans le domaine fréquentielle c.-à-d en courant alternatif a été donnée, et aussi une explication de la dispersion basse fréquence dans la réponse diélectrique ainsi que la relaxation inter faciale en s'appuyant sur quelques exemples pour introduire ces phénomènes.

Chapitre III : Vieillissement des isolants solides

III.1.Introduction

Dans presque tous les équipements électriques ou électroniques les isolants solides sont présents, ils assurent différentes fonctionnalités ; la plus importante c'est l'isolation électrique.

Un grand nombre de facteurs agissent plus ou moins directement et influent sur la durée de vie des isolants organiques. On distingue habituellement le vieillissement interne du vieillissement externe de ces matériaux. Le vieillissement interne est lié essentiellement à l'instabilité des états thermodynamiques du matériau polymère. Les phénomènes de vieillissement externe ont des origines très diverses. Nous pouvons recenser non seulement des contraintes "classiques" de type électrique, thermique ou mécanique, mais également des contraintes plus difficiles à cerner comme l'humidité, la présence anormale d'un type de molécule (impuretés) ou encore l'existence de radiations [38].

L'exposition de l'isolation aux différentes contraintes durant les années de service conduit inévitablement à un changement de sa qualité de diélectrique. Dans ce cas, les défauts internes sont regroupés sous le terme « vieillissement » qui est considéré comme l'un des problèmes majeurs qui conduisent forcément à la défaillance des équipements électriques.

Le vieillissement se traduit par une évolution lente et irréversible des propriétés du matériau isolant, n'impliquant pas un mécanisme précis à cause de la complexité de la composition chimique du matériau, mais peut affecter considérablement les performances de l'isolant et réduire sa durée de vie. En effet, sous l'action de nombreux facteurs (champ électrique, température, humidité, radiations...) les propriétés des isolants se dégradent avec le temps. Ce phénomène présente des effets défavorables pour le matériel électrique pouvant se manifester par l'apparition de défaillances associées à des phénomènes de rupture et de décharges électriques des isolants et ceci, sous des contraintes bien plus faibles que celles prises en compte à la conception [38][78].

Le processus de vieillissement d'un isolant et sa vitesse d'accélération dépendent des propriétés physiques, de la composition chimique du matériau, de la nature et la durée de la contrainte appliquée, ainsi que du processus et des traitements au cours de sa fabrication[79][80]. Il met souvent en jeu des facteurs extrinsèques tels que l'atmosphère et la température qui ont pour effet la présence des gouttelettes d'eau, des bulles gazeuses, des contaminants et impuretés.[78][81]. Il est aussi influencé par des facteurs intrinsèques qui sont associés à la structure du matériau lui-même. Ces facteurs peuvent se présenter sous forme de changements chimiques comme l'oxydation et l'hydrolyse, aussi bien que sous

forme de changements physiques tels que la recristallisation et cristallisation secondaire[82]. La compréhension des mécanismes et des phénomènes de vieillissement doit pouvoir permettre de prédire le comportement de chaque type de matériaux en tenant compte de la durée d'utilisation envisagée pour le système en question[38].

Tableau.III.1. Illustration des types de contraintes subies par le matériels électriques[83]

Exemple	Contrainte due au champ électrique	Contrainte thermique	Contrainte mécanique	Contrainte radiale	Contrainte due à l'humidité	Contrainte climatique
Condensateur de puissance	XXX	XX	X	—	X	—
Câble d'énergie	XXX	XX	X		XX	—
Isolateur de ligne	XX	X	XXX	—	XXX	XXX
câble de centrale nucléaire	X	X	XX	XXX	X	—
Transformateur de puissance	XXX	XXX	X	—	XX	—
Extrémité de câbles	XXX	XX	X	—	XX	XXX
Câbles isolés aériens	X	X	XX	—	XX	XXX
XXX : contrainte très importante ; XX : contrainte importante ; X : contrainte de moyenne importance ; — : contrainte sans importance.						

Dans le présent chapitre, nous allons essayer de faire une synthèse bibliographique sur les mécanismes de vieillissement des polymères utilisés comme isolants solides dans les équipements haute tension, en présentant l'état des lieux des travaux de recherche réalisés récemment, ainsi que leurs résultats expérimentaux.

L'action combinée des différentes contraintes énoncées ci-dessus sur l'isolation conduit à un vieillissement qui se traduit par une dégradation lente et progressive des propriétés électriques isolantes et qui est une des causes prédominantes de défaillance de la machine[84].

Dissado et al[85], classent les modèles de vieillissement en trois groupes: vieillissement physique, vieillissement chimique et vieillissement électrique. Il convient de noter que tous ces mécanismes peuvent jouer un rôle dans le vieillissement des isolants en fonction des conditions de fonctionnement. Dissado le décrit comme "vieillessement mécanique et électrique combiné".

III.2. Vieillessement des isolants solides polymères

III.2.1. Vieillessement physique

Par convention, on appelle vieillissement physique tout phénomène de vieillissement n'impliquant pas une altération chimique des macromolécules ou des additifs. On distingue :

- Les vieillissements physiques avec transfert de masse dans lesquels de la matière est adsorbée ou désorbée par le matériau (pénétration de solvants, migration d'adjuvant,...).
- Les vieillissements physiques sans transfert de masse pour lesquels il n'y a pas d'échange de ce type, ce qui concerne en particulier les vieillissements sous contrainte mécanique et les phénomènes de relaxation.

Le vieillissement physique peut résulter de :

- Modifications de la configuration spatiale des macromolécules (cristallisation).
- Phénomène de surface (fissuration milieu tensioactif).
- Phénomène de transport (pénétration de solvants, migration d'adjuvants).

III.2.2. Vieillessement chimique

Le vieillissement chimique concerne quant à lui tous les phénomènes conduisant à une modification chimique du matériau. Dans la pratique, il s'agit le plus souvent d'un vieillissement entraîné par l'attaque d'un réactif chimique. On rencontre donc différents modes de dégradation, tels que thermochimique, radiochimique, hydrolytique ou photochimique [86].

Les principaux types généraux de réaction intervenant lors du vieillissement chimique sont les suivants:

- Coupure de chaînes statistiques.
- Dépolymérisation.
- Réticulation.
- Oxydation.

III.2.3. Vieillessement électrique

Un matériau isolant soumis à une contrainte électrique peut voir ses propriétés changer avec le temps sous l'influence de l'ensemble des contraintes de fonctionnement (champ électrique, mais aussi température, contraintes mécaniques, irradiations, etc.). Au sens du Génie Electrique, le vieillissement électrique est défini comme tout changement des propriétés du matériau qui affecte ses fonctions d'isolation[38].

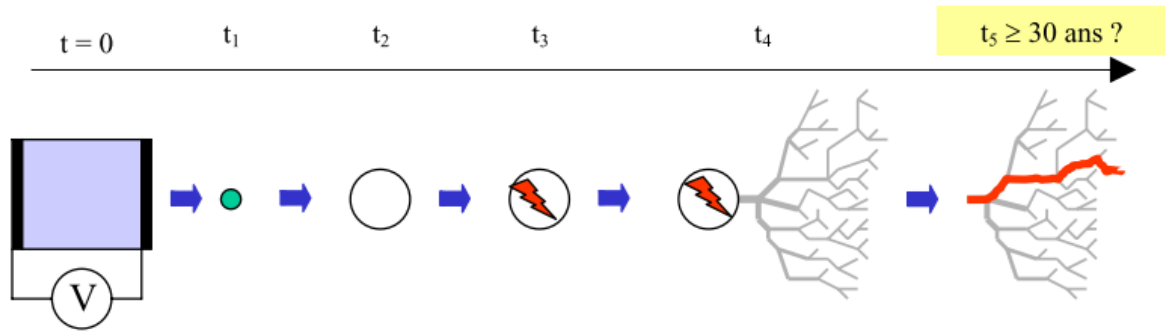


Figure III.1. Présentation d'un possible scénario du phénomène de vieillissement sous champ électrique[87]

La Figure III.1 présente un possible scénario du phénomène de. 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. Le vieillissement électrique est un grand problème pour les industries car tous ces paramètres ne sont bien évidemment pas contrôlés. Pour illustrer ces phénomènes, la Figure.III.2 montre les processus de rupture les plus couramment identifiés compte tenu de l'échelle de temps considérée et de l'intensité des contraintes électriques[88].

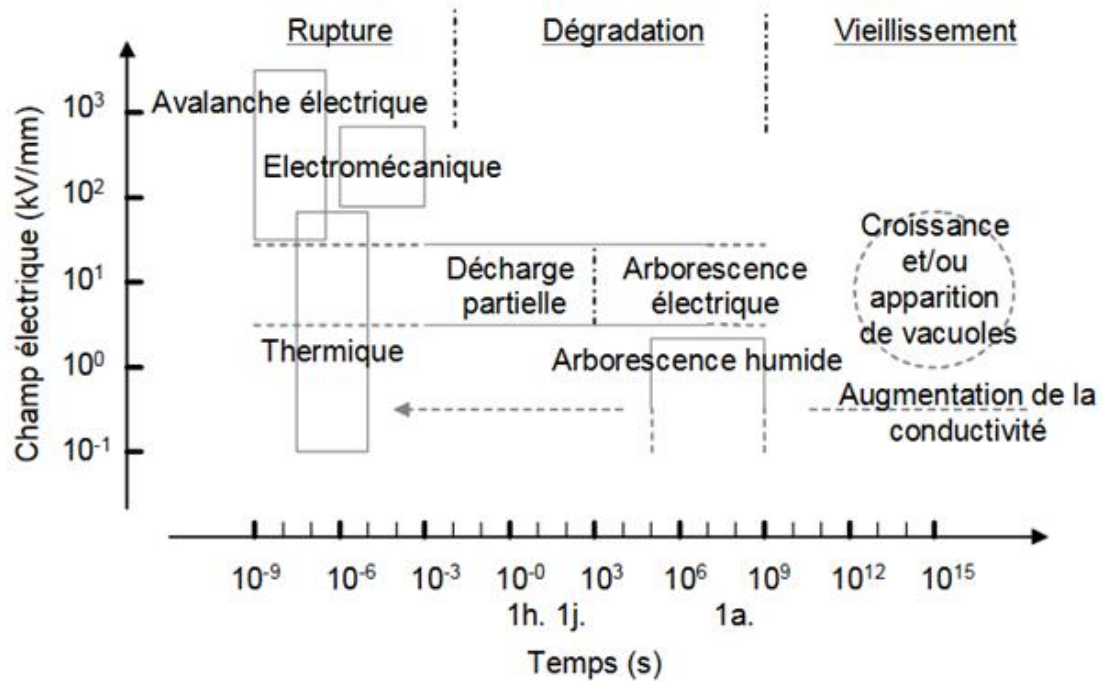


Figure III.2. Synthèse des différents phénomènes de dégradation et de rupture et de l'hypothèse du vieillissement électrique, répertoriés selon le temps et le champ électrique [36]

Dans la caractéristique, plusieurs processus sont évoqués allant du phénomène de rupture à temps court jusqu'aux phénomènes de rupture à temps long. Plus le champ électrique appliqué est élevé plus le temps de rupture est court. Les mécanismes physiques sont différents selon le domaine de temps considéré : le claquage à long terme intègre la notion de vieillissement caractérisé par une évolution lente des propriétés électriques, alors que les claquages à temps courts résultent d'un problème de transfert d'énergie entre le champ électrique appliqué et les porteurs de charges[88].

Dissado[85] a classé la rupture diélectrique dans les isolants en trois catégories:

- Le modèle à faible niveau de dégradation, dans lequel les propriétés du système d'isolation sont assujetties au champ électrique avec possibilité de contribution de d'autres facteurs.
- Le modèle déterministe, dans lequel la rupture ultime est liée à l'effet direct d'un événement antérieur ou d'une condition qui a été créé suite à un dépassement du champ électrique critique.
- Le modèle stochastique dans lequel une variation du champ électrique causée par des inhomogénéités peut mener à une forte probabilité que la rupture diélectrique se produise.

D'autre part, les modèles déterministes sur les isolants solides peuvent être classés, selon les mécanismes menant à la rupture, en quatre catégories : claquage électrique, claquage thermique, claquage électromécanique et le claquage par décharges partielles[89].

Dans les paragraphes suivants, nous allons montrer les mécanismes de vieillissement des isolants solides utilisés dans les appareils électriques en haute tension, en insistant sur les effets du vieillissement chimique et électrique et les conséquences sur les propriétés diélectriques de quelques matériaux dont l'utilisation est la plus fréquente.

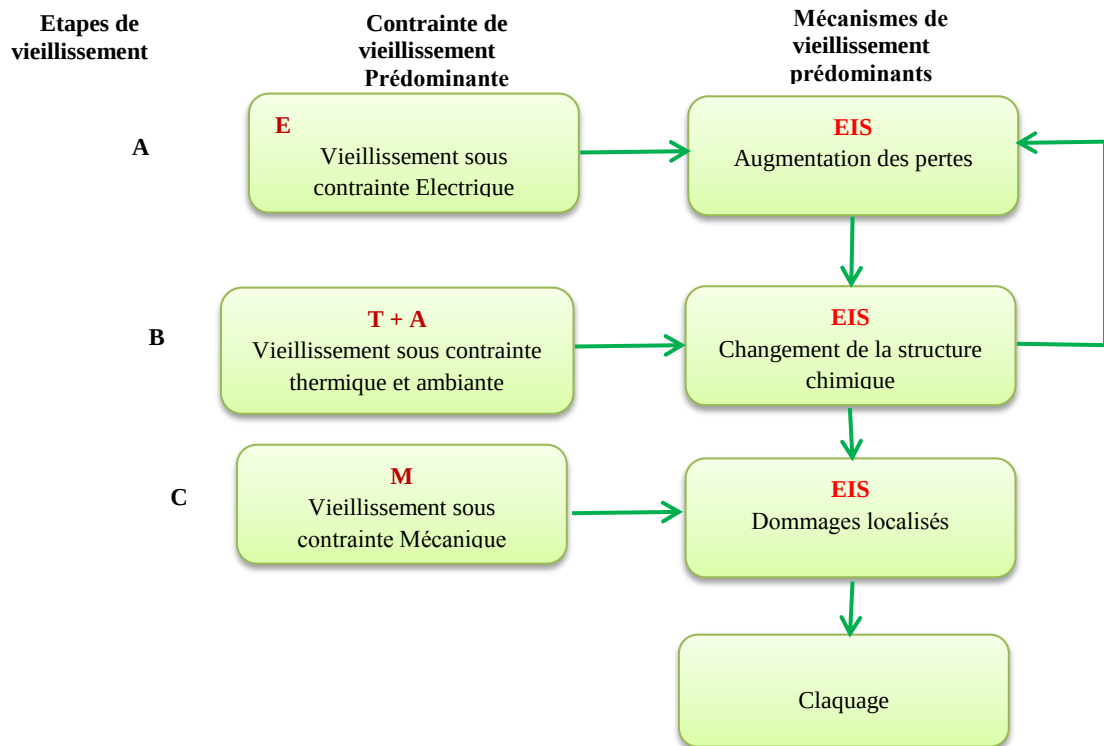


Figure III.3.Exemple de mécanismes de vieillissement possibles en fonction du temps[90]

Un acronyme TEAM, pour les contraintes thermiques, électriques, «ambiantes» et mécaniques, est un moyen populaire de diviser les contraintes liées au vieillissement de l'isolant. Les effets du vieillissement d'un type de contrainte peuvent modifier les effets d'un autre. Une forte non-linéarité dans l'effet de chaque stress est également à prévoir. Ces synergies rendent l'enquête particulièrement difficile. On pourrait avoir obtenu des résultats sur l'effet, par exemple, d'une température élevée ou d'un champ électrique agissant seul sur un système d'isolation. L'effet des deux ne constitue qu'une supposition modérée[91].

III.3.Defaillance des isolants solides

III.3.1. Dans les machines tournantes

Les causes de défaillances des grandes machines tournantes ont fait l'objet de plusieurs recherches, selon[92], ainsi une étude du groupe SC11 de la CIGRE [93] les causes de défaillance des alternateurs des centrales hydroélectriques sont regroupées suivant la figure II.1(a)-(b). La cause majeure des défaillances relevées sur ces machines provient de leurs isolations (près de 56% des défaillances relevées). Trois causes majeures se dégagent alors : le

vieillessement de l'isolation (31% des défaillances d'isolation), l'apparition de décharges partielles (22%) et une pollution des enroulements (25%).

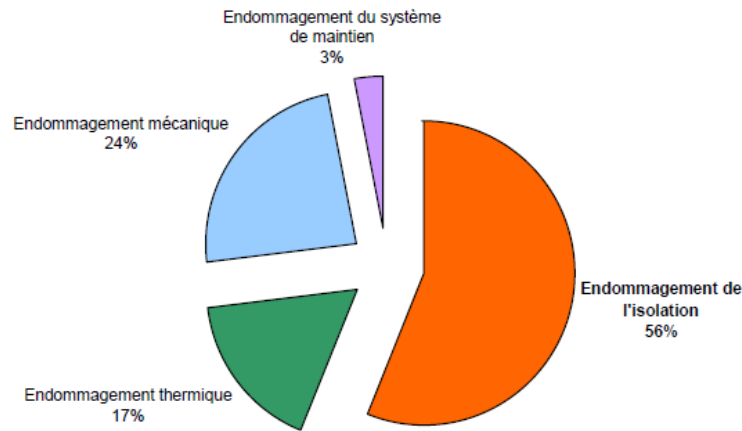


Figure III.4: (a) Causes de défaillance des alternateurs dans les centrales hydro-électriques [17].

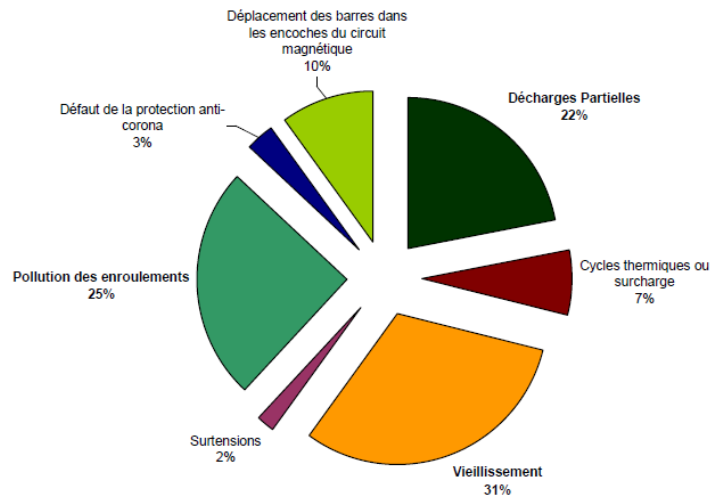
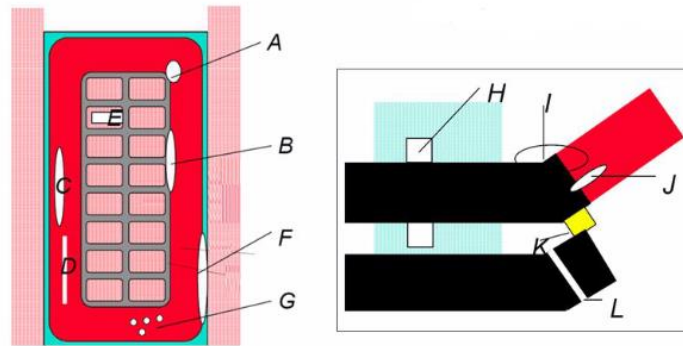


Figure III.4 : (b) Causes des défaillances de l'isolation. Étude sur 1199 appareils [17]

Durant le fonctionnement de l'alternateur, le stator subit des forces électromécaniques qui entraînent des vibrations conduisant à une érosion suite aux frottements. Les différences de coefficient de dilatation des matériaux peuvent également engendrer des contraintes internes.

La mode de fonctionnement a une influence importante sur la durée de vie de la machine. Ceci est particulièrement vrai lorsque la machine est soumise à des variations de charges fréquentes. Ceci peut contribuer à la délamination du renfort, et augmenter les décharges partielles localisées à l'interface matrice/renfort. La figure III.5 résume les différentes défaillances dans les isolants d'une machine tournante.



A-Petite vacuole sur le bord, B-détachement: isolation principale d'enroulement, C-détachement de la couche de ruban, D- arborescence en couches, E- barre cassée, F-décharge de fente, G-micro vacuole, H-décharge dans le conduit de refroidissement, I-détachement de l'isolation dans le coude, J-décharge de surface de l'enroulement d'extrémité – contamination, K-espacement insuffisant, L-zone de connexion entre la protection corona de la fente et la protection corona de l'enroulement de l'extrémité

Figure III.5 : Les différents défauts dans l'isolation d'une machine tournante [94].

L'isolation des machines tournantes à haute tension est soumise à une combinaison de différents facteurs de stress qui agissent en équipe: thermique, électrique, ambiante et mécanique. Les décharges partielles (PD) ne sont généralement pas la cause initiale de la défaillance, mais indiquent souvent la dégradation matérielle causée par les différentes contraintes. PDs peuvent être utilisé comme indicateur de la dégradation possible du matériau[95].

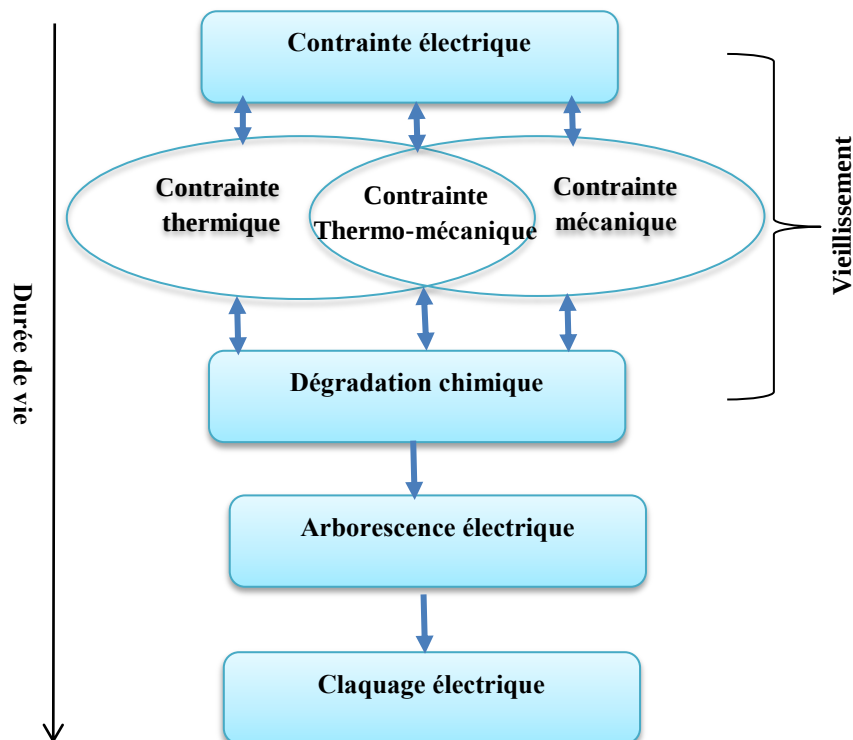


Figure III.6. Aperçu des mécanismes de vieillissement du système d'isolation électrique des barres de stator du générateur (adapté de [96]).

Plusieurs auteurs ont étudié le vieillissement des isolants dans les machines tournantes, suite à plusieurs contraintes. Mais il reste toujours un manque de précision sur la nature et les causes de dégradation des matériaux isolants, vu la complexité et la diversité du phénomène.

III.3.2. Câbles de transport d'énergie électriques

Les câbles d'alimentation peuvent tomber en panne pour un certain nombre de raisons, notamment les interférences externes ou les dommages, la surchauffe, la pénétration d'humidité, l'installation défectueuse des accessoires, les défauts de câbles ou d'accessoires. Identifier la cause réelle d'un échec peut être une tâche difficile, car une forme de dommage peut en entraîner une autre, et la cause profonde peut ne pas être évidente[97].

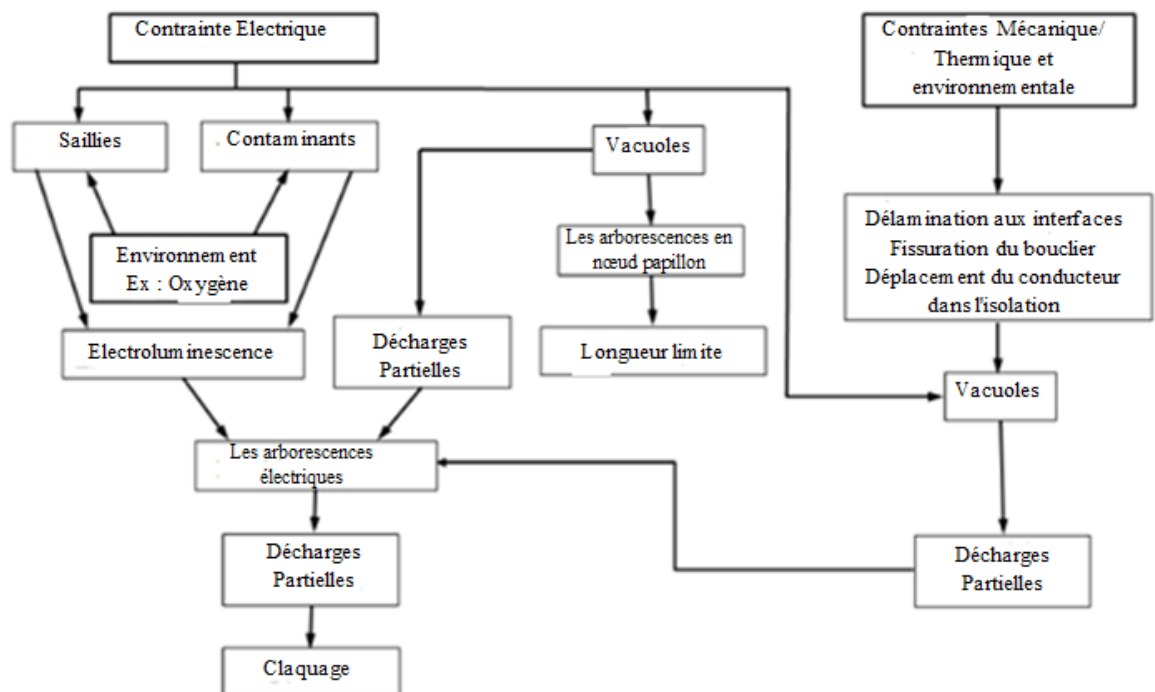


Figure III.7.Facteurs de vieillissement extrinsèques et intrinsèques [98].

La Figure III.8 montre certains défauts dans une construction simplifiée d'un câble d'alimentation HT utilisé pour la transmission AC ou DC. Ces défauts peuvent se former lors des processus d'extrusion et autres lors de l'exposition à des conditions de service et, ensemble, ils entraînent un vieillissement irréversible à long terme avec une réduction éventuelle de la durée de vie des câbles. Les discussions ci-dessus montrent comment les processus de vieillissement multi-facteurs sont liés entre eux. La manière dont ces processus de vieillissement multi-facteurs conduisent à la décomposition réelle des diélectriques solides fait l'objet d'une intense activité de recherche en raison de l'incertitude entourant le vieillissement et la dégradation [99].

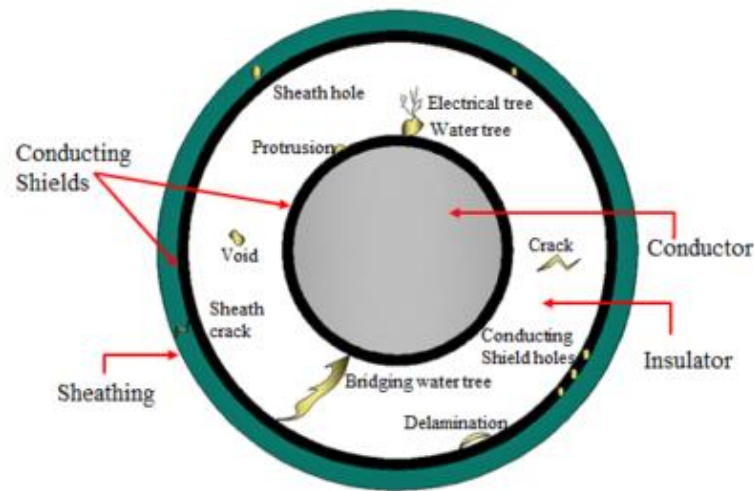


Figure III.8. Structure du câble d'alimentation montrant les éventuels défauts rencontrés en service [99].

III.3.3. Dans les transformateurs

Les statistiques faites par William H. et Bartley P.E. entre 1997 et 2001 [26][100], ont confirmé que la défaillance des transformateurs est étroitement liée aux défauts d'isolations. La défaillance liée aux composants du transformateur de puissance est montrée dans le FigureIII.9. A partir de cette figure, on peut constater que les défaillances d'isolation sont les causes prédominantes de défaillances, ce qui contribue à environ 41% des défaillances totales. Les composants présentant un pourcentage élevé de défaillances sont considérés comme critiques et doivent être soigneusement ciblés [101].

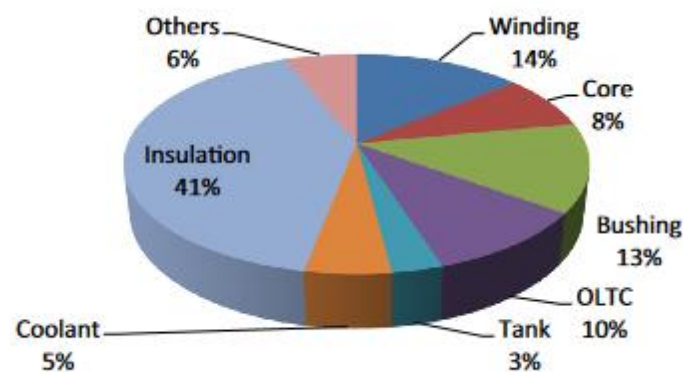


Figure III.9. Statistiques des défaillances de composants de transformateur de puissance [101]

La figure III.10 illustre simplement l'interaction de différentes contraintes et le système d'isolation du transformateur de puissance conduisant ainsi à son vieillissement[102].

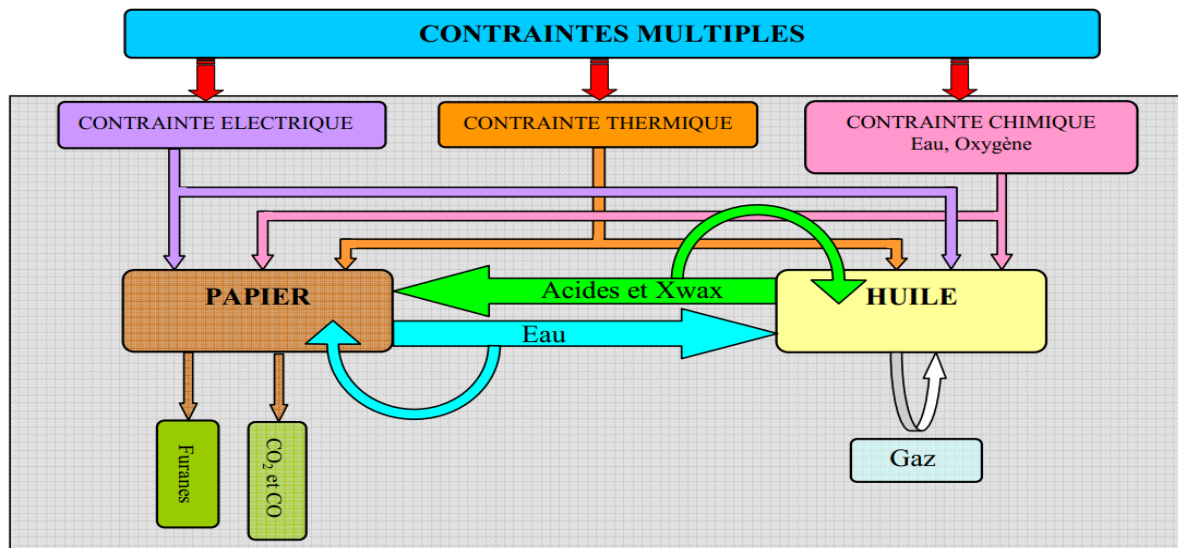


Figure. III.10 : Interaction entre les différentes contraintes dans le système d'isolation du transformateur[102]

La figure III.11 résume le mécanisme de dégradation des isolants électriques dans les transformateurs de puissance

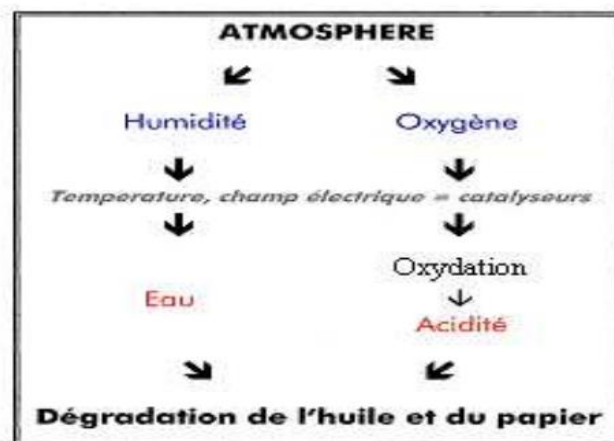


Figure.III.11 Synthèse du mécanisme principal de dégradation des isolants électriques dans un transformateur de puissance[103].

Quel que soit le mécanisme de détérioration, il en résulte une érosion lente de l'isolant et une réduction considérable de la tension critique de claquage.

La figure III.12 résume le processus de dégradation de l'isolation huile/papier dans les transformateurs.

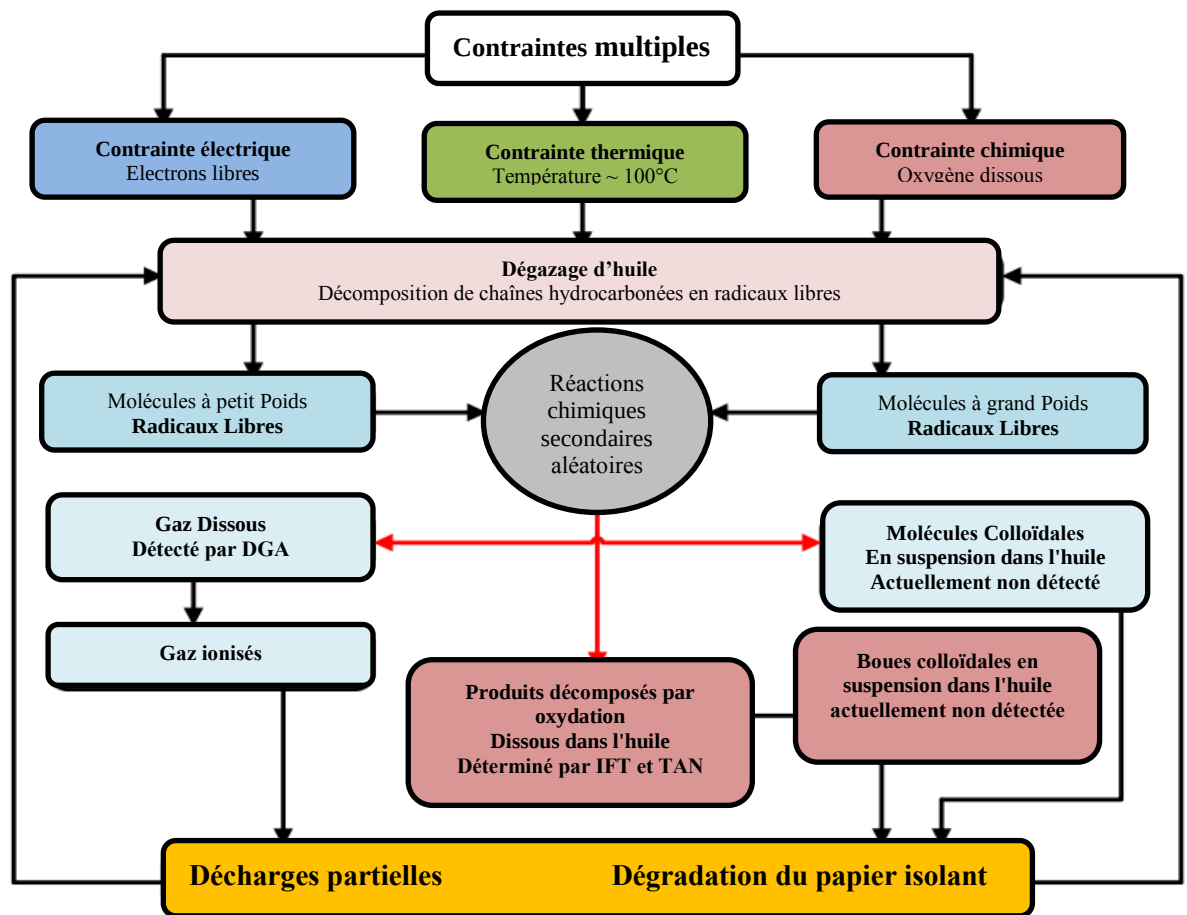


Figure. III.12 : Processus de dégradation de l'isolation huile/papier dans les transformateurs de puissance à air libre [102][104].

III.4.Mécanismes de dégradation des polymères utilisés comme isolants solides

Les contraintes cités ; agissent sur les liaisons et peuvent produire leur scission. Les liaisons secondaires sont plus sensibles aux contraintes extérieures vu qu'elles possèdent des faibles énergies de liaison et donc leur dissociation est plus facile que celle des liaisons covalentes. La rupture de liaisons covalentes conduit à la décomposition de la chaîne macromoléculaire. Il s'agit donc d'un changement structural irréversible au sein du matériau. La rupture d'une liaison primaire peut se faire de deux façons [38].

Homolytique : les deux électrons de la liaison sont répartis équitablement sur deux atomes et il y a formation de deux radicaux libres : $A-B \rightarrow A\cdot + B\cdot$.

Hétérolytique : les deux électrons de la liaison sont captés par un des atomes et il y a formation des ions plutôt que des radicaux : $A-B \rightarrow A^+ + B^-$. [38]

Il existe autant de mécanismes de dégradation que de polymères, du fait qu'il y a de nombreuses structures chimiques possibles, d'après la littérature les réactions initiales de dégradation se classent selon deux modes :

- Pour les polymères vinyliques (type PE, PP), les mécanismes sont généralement de type radicalaire et amorcés par la scission homolytique d'une liaison C-C, comme indique figure III.13 [105].

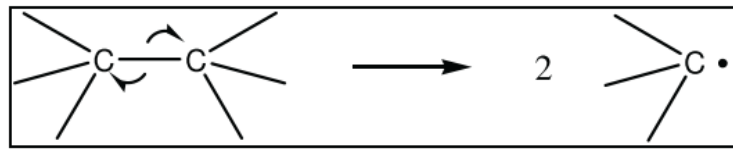


Figure III.13. Réaction homolytique

- Pour les polymères ayant des fonctions chimiques dans la chaîne, l'effet de la température peut s'observer en premier lieu sur ces fonctions, généralement plus faibles en énergie que la liaison C-C. Le mécanisme de dégradation dépendra aussi de la nature de l'environnement chimique de cette liaison.

III.4.1. Dégradations des matériaux isolants étudiés

Nous allons aborder les mécanismes de vieillissement et de dégradation de quatre matériaux utilisés comme isolants solides :

1. **Les machines tournantes:** le PI (Kapton® film(PMDA-ODA)) et le PEN qui sont utilisés dans l'isolation d'entre-phases et de fond d'encoches, sous forme d'isolants plats (feuilles ou films) et servent à isoler les différentes phases entre elles et les phases de la masse (carcasse métallique). Le polyimide(PI) est un polymère qui possède une haute classe thermique, il est aussi utilisé comme émail qui constitue l'isolation électrique élémentaire car il se trouve en contact intime avec le conducteur (cuivre).
2. **Les câbles :** Le polyéthylène haute densité qui est utilisé comme enveloppe isolante ou gaine de protection extérieure.
3. **Les transformateurs :** Le papier Kraft qui sert à l'isolation des enroulements et le pressbord ou le carton comprimé utilisé pour l'isolation entre les enroulements, et entre les enroulements et le noyau. Papiers et cartons sont imprégnés par le diélectrique liquide (huile).

III.4.1.1. Dégradation chimique

Parce que les modifications chimiques sont essentiellement la cause sous-jacente des modifications physiques qui se produisent dans les matériaux organiques au cours de la détérioration et que ces modifications peuvent généralement être mesurées avec une aisance et une précision considérables, les études de vieillissement accéléré impliquent généralement des

études sur les modifications chimiques. Néanmoins, des efforts considérables doivent être déployés pour démontrer la relation entre un constituant chimique donné et ses réactions potentielles et le degré de modification d'une propriété physique critique. La propriété mesurée doit être suffisamment sensible pour révéler soit (a) des changements précoces importants dans un matériau ou un système de matériaux, (b) une défaillance naissante, ou (c) un cours prévisible de changement[106].

III.4.1.1.1. La thermo-oxydation

En présence d'agents oxydants tels que le dioxygène (O_2), les dioxydes d'azote (Nox) ou bien l'ozone (O_3), la dégradation se fait par des processus d'oxydation dont les réactions sont bien connues pour la plupart des matériaux. Les réactions d'oxydation sont bien identifiées dans la plupart des matériaux [24].

L'oxydation provoque des coupures de chaînes mais conduit aussi à l'introduction de groupements alcools et acides. Les molécules à faible masse moléculaire ainsi créées peuvent s'évaporer. Ces dégradations peuvent faire l'objet d'un suivi par spectroscopie Infra-Rouge en transmission ou éventuellement en surface. Le schéma mécanistique standard de cette oxydation est présenté en Figure III.14.

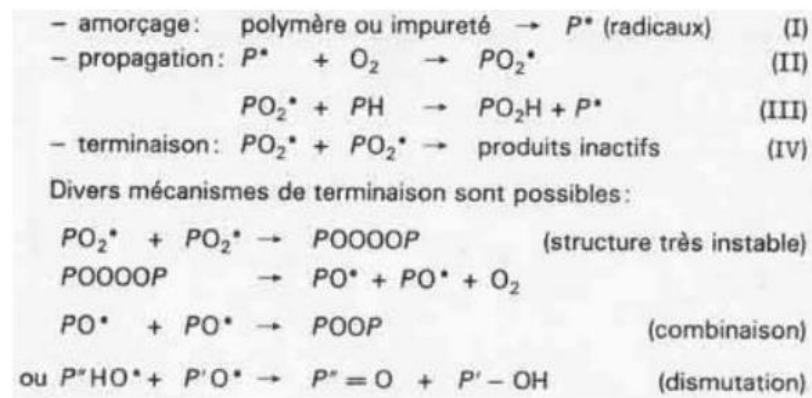


Figure III.14. Schéma standard des mécanismes d'oxydation [107].

La température augmente considérablement les cinétiques de réaction, si bien que l'on parle de thermo-oxydation.

III.4.1.1.2. Influence de la thermo-oxydation sur les propriétés diélectriques des matériaux

Tous ces changements entraînent pour le matériau une augmentation de la conductivité électrique, des pertes diélectriques aux basses fréquences et du facteur de puissance ainsi

qu'une diminution de la résistance à la traction [8][108]. Basé sur une loi d'Arrhénius et considérant que la dégradation de l'isolation électrique peut être traitée comme un phénomène chimique, Dakin [108] établit que la durée de vie d'isolation est divisée par deux à chaque augmentation de 10 degrés sur une plage de température donnée[24].

1. Le Kapton® ou Polyimide:

Le Kapton ne possède aucun hydrogène labile et est hautement aromatique. Ces caractéristiques lui permettent de résister aux coupures de chaînes, c'est-à-dire à la création de radicaux, et ce jusqu'à de très hautes températures. Plusieurs auteurs ont étudié le vieillissement thermique du Polyimide, le premier mécanisme apparaissant entre 350°C-450°C, accompagne d'un dégagement de CO₂, est la décarboxylation des fonctions amide acide n'ayant pas totalement cyclisées lors de l'imidation du PolyAmideAcide (PAA), présentée figure III.15 [105].

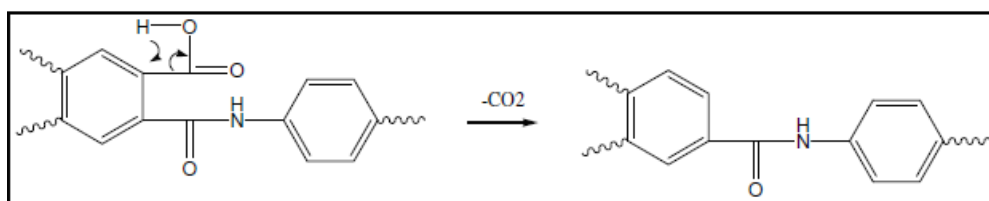


Figure III.15. Schéma de décarboxylation de la fonction amide-acide

La pyrolyse ou la dégradation thermique du Kapton® entraînerait dans un premier temps une cassure du cycle imide ou bien la rupture homolytique de la liaison C-N (FigureIII.16-17) avec dégagement de monoxyde de carbone [109][110].

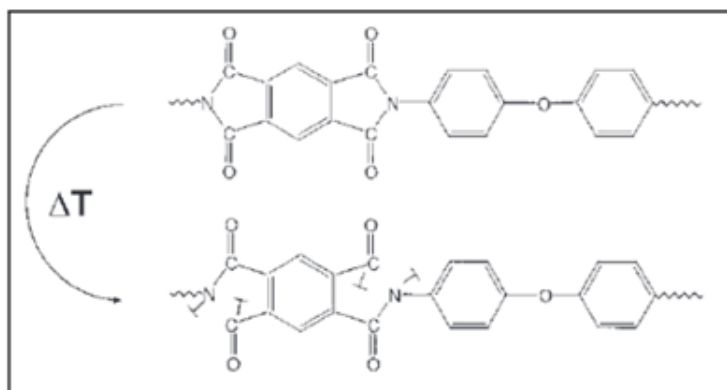


Figure III.16. Mécanisme principal de la dégradation du PI

A partir de 600°C, il ne reste plus qu'un résidu azote à structure graphitique, devenant de plus en plus conducteur [111]. Des volatils tels que l'aniline, le benzène, le phénol ou le benzonitrile, sont identifiés lors de la pyrolyse du PMDA-ODA à 600°C [112].

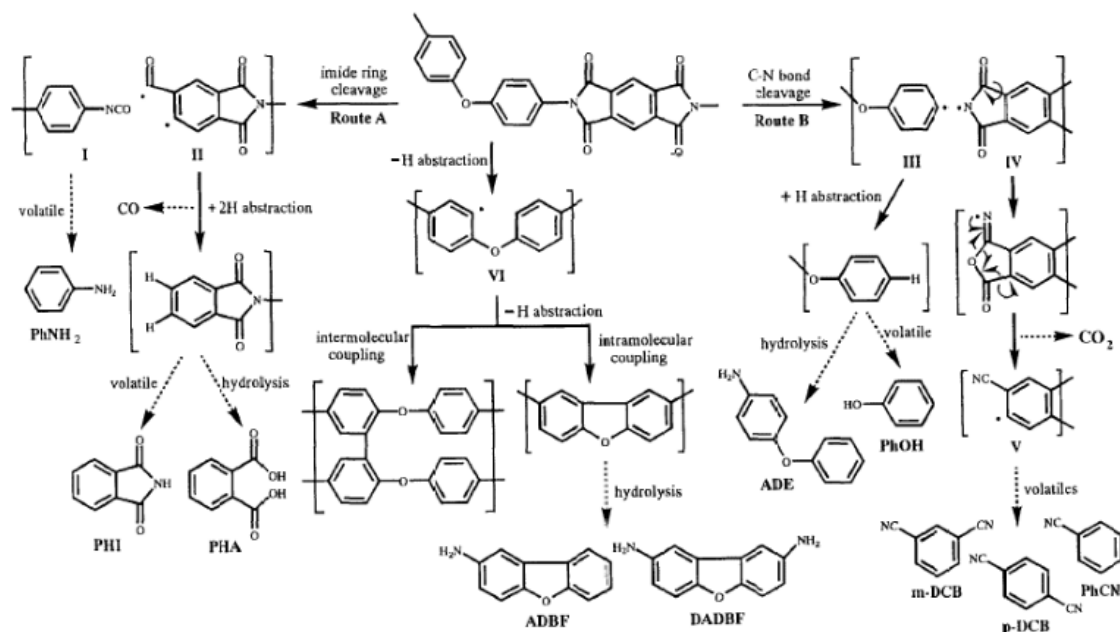


Figure III.17. Dégradation pyrolytique du Kapton® [109].

Une autre étude [22] propose quant à lui une dégradation de la fonction imide par l'oxygène (Figure III.18).

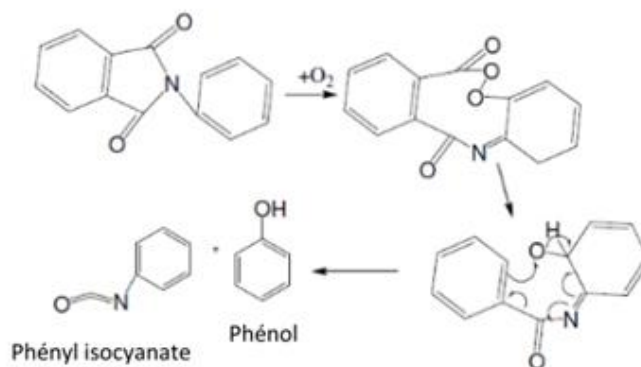


Figure III.18. Dégradation par l'oxygène de la fonction imide[22] .

Il a été indiqué précédemment [85] qu'une dégradation de faible niveau des polymères due à une exposition thermique, telle que le vieillissement chimique et physique, augmente la probabilité de rupture électrique du matériau. Li et al [113] a exploré l'apparition possible du vieillissement chimique pendant l'exposition thermique, pour des échantillons de PI chauffés de 30 à 900°C, il a conclu en examinant les spectres FTIR, l'apparition de nouveaux pics d'absorbance, correspondant aux liaisons chimiques CO et CO₂. Par contre, la perte de poids en PI augmente avec le temps de chauffage ou la température. Les nouveaux pics dans le FTIR et la grande perte de poids après exposition thermique de PI soutiennent l'hypothèse que

le CO₂ et le CO sont libérés, ce qui concorde avec le processus de pyrolyse des groupes imides montré schématiquement la figure III.19 [113].

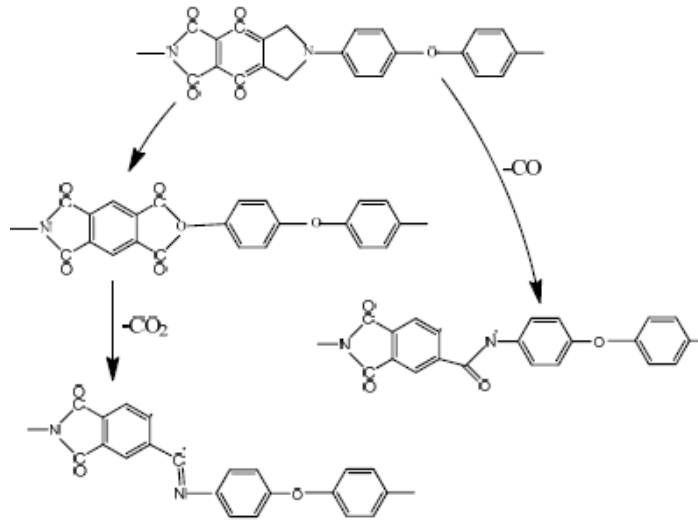


Figure III.19. Pyrolyse du Polyimide [114]

III.4.1.1.3. Le vieillissement hygrothermique : hydrolyse

L'absorption d'eau par les matériaux isolants se fait dans les cavités du réseau réticulé ainsi que par la formation de liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles. L'eau est responsable d'effets physiques puis chimiques sur les systèmes d'isolation qui peuvent se superposer. Les effets physiques de l'eau conduisent à une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il n'y ait de modification de la structure chimique. Les deux principales conséquences du vieillissement physique sont la plastification qui affaiblit les interactions intermoléculaires autour des groupements fonctionnels de la chaîne ainsi que le gonflement du polymère [115].

Influence sur les propriétés diélectriques

La présence d'eau a aussi une influence sur les propriétés diélectriques du matériau, notamment son facteur de perte, sa constante diélectrique et sur sa rigidité diélectrique. La présence d'humidité, l'absorption d'eau et son influence sur les propriétés des matériaux ont été étudiées par divers auteurs. Melcher [116] a étudié les conséquences de la présence d'eau sur la partie imaginaire de la permittivité (ϵ'') du PI et a observé une diminution du pic de

relaxation à mesure que le film perdait l'eau adsorbée (Figure III.20(a)).

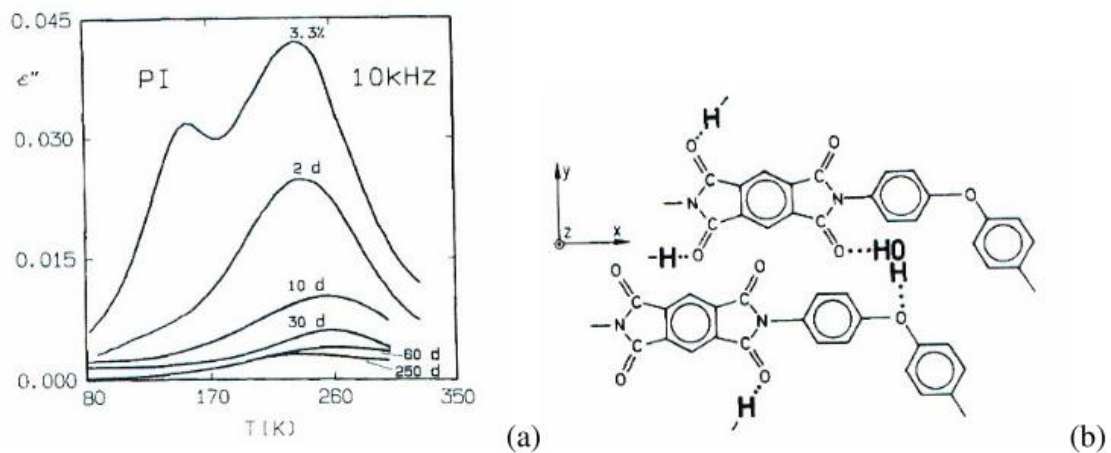


Figure III.20. Influence de l'eau sur la permittivité du PI et sites "d'accroche" de l'eau par liaison hydrogène[116].

La formation de groupes ioniques latéraux due à la dissociation des chaînes polymères est considérée comme la raison pour laquelle la fonction d'isolation du film PI est détériorée en raison de l'absorption d'eau. La figure III.21, montre le schéma d'hydrolyse pour PI, dans lequel les chaînes de polymère sont cassées et la composition chimique est modifiée. OH- des molécules d'eau se lie à l'un des quatre groupes carbonyle et aux liaisons H + aux groupes amine, générant des groupes ioniques sur les côtés de la nouvelle chaîne polymère. Les groupes ioniques latéraux peuvent grandement favoriser le transport de charge dans l'isolant PI, appelé «conduction ionique intrinsèque», par conséquent, la défaillance électrique du film PI est considérablement accélérée [113].

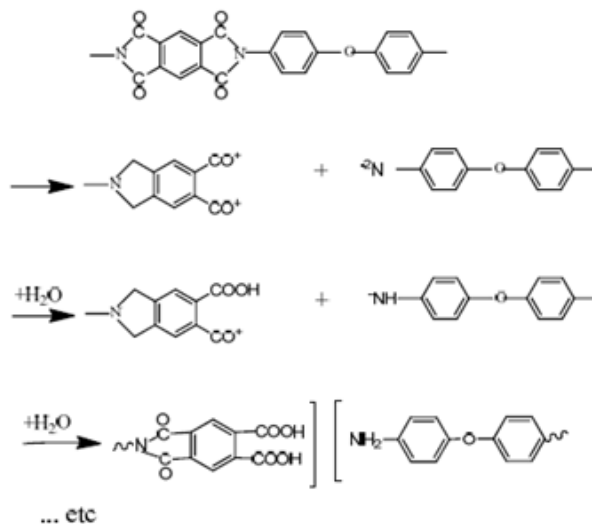


Figure III.21.Hydrolyse du PI [113][117]

2. Polyéthylène Naphtalate

Dans une étude menée par Turnbull [118], il a conclu que les mécanismes de dégradation sous vieillissement thermique sur des films en PET et PEN sont presque similaires, mais à une exception sur la courbe de dégradation de PEN à 448 °C, suggère la possibilité d'un processus de dégradation en deux étapes pour le PEN, contrairement à un processus de dégradation majeur en PET. Il existe très peu de recherches sur les PEN, Botelho et al[119] ont publié la première étude de dégradation thermo-oxydante de PEN en 2000. Ces auteurs se sont penchés sur la dégradation thermo-oxydante du PEN en modèle composé dinaphtoate d'éthylène (EDN) pour en déduire les mécanismes de dégradation thermo-oxydative.

Des études IRTF ont indiqué la présence de groupes anhydrides dans le PEN, des groupes d'acide carboxylique ont également été détectés en même temps que des espèces d'hydroperoxyde indiquant que la dégradation thermique du PEN se produit simultanément avec la dégradation thermo-oxydante.

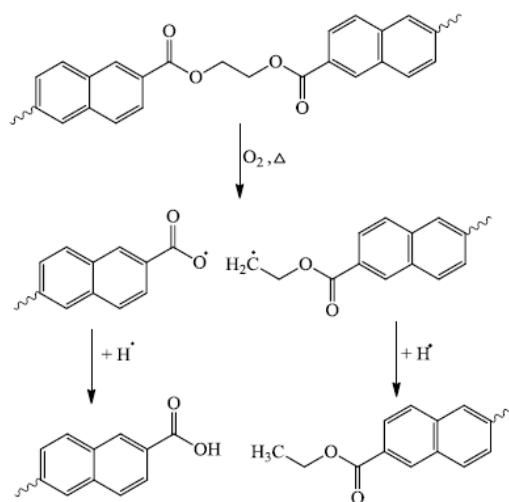


Figure III.22. Scission oxydative des liaisons ester dans le PEN [118]

De plus, les analyses ont indiqué la formation d'acide naphthoïque en même temps que celle de l'éthyle naphthoate. La formation de tels composés s'explique par le clivage homolytique du C-O la liaison ester suivie de l'extraction d'un radical hydrogène [118].

Il est suggéré que les réactions de scission de chaîne homolytique identiques à celles du PET se produisent pendant la dégradation thermique du PEN, entraînant la formation de produits de dégradation volatils tels que l'éthylène, acétylène, acétaldéhyde, naphthalène et méthyl-naphthalène [118].

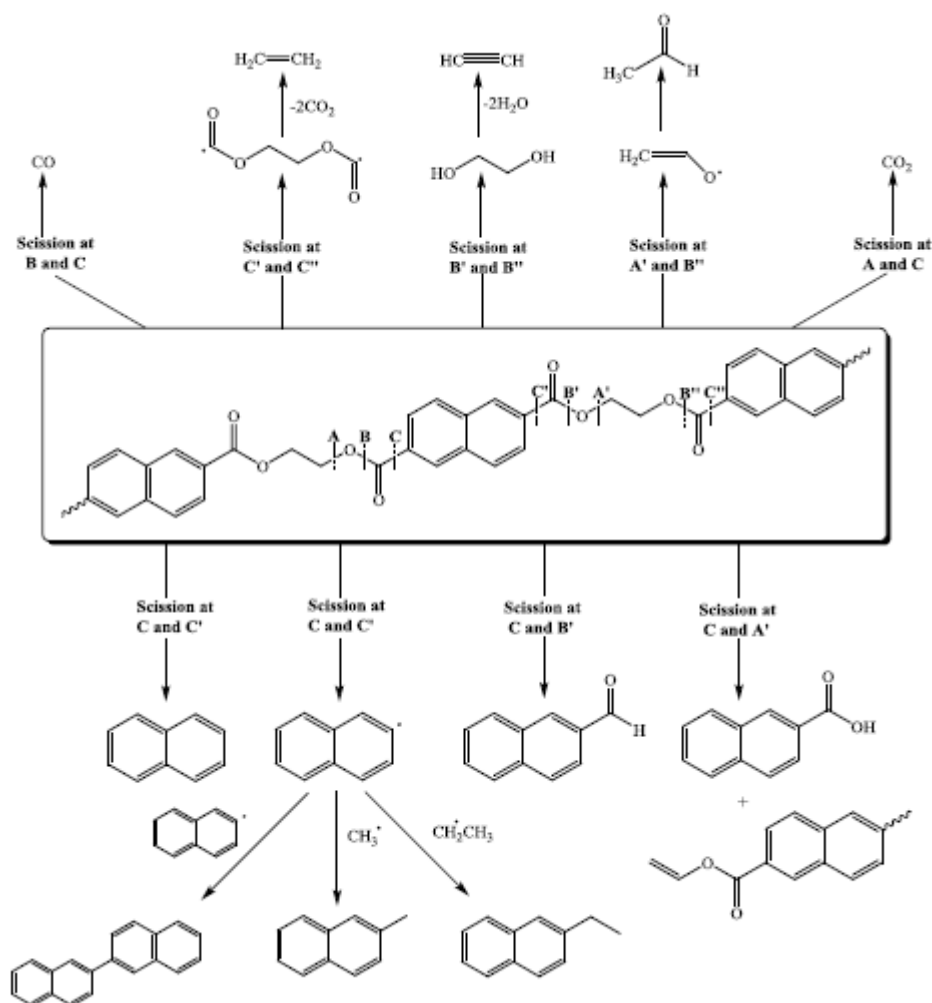


Figure III.23. Mécanisme homolytique de base pour la dégradation thermique du PEN [118].

Hydrolyse du PEN

Dans les études [120][121], l'analyse des produits de dépolymérisation identifiés du PEN dans de l'eau sont montrée aux figures III.24-25. Lors du processus de dépolymérisation du PEN, les forces intermoléculaires entre les chaînes du PEN diminuaient avec l'augmentation de la température et les molécules d'eau diffusent continuellement dans le PEN. La scission de chaînes de PEN de poids moléculaire élevé est due à des molécules d'eau, ce qui divise le PEN en deux oligomères plus petits (tels que la liaison A), qui ont été partiellement convertis en monomères (2,6-NDA et EG) à la position B. et C liaison. De plus, la réaction de décarboxylation du 2,6-NDA peut former du naphtalène, qui peut être oxydé pour former de l'anhydride phtalique et produire l'acide phtalique observé par hydrolyse.

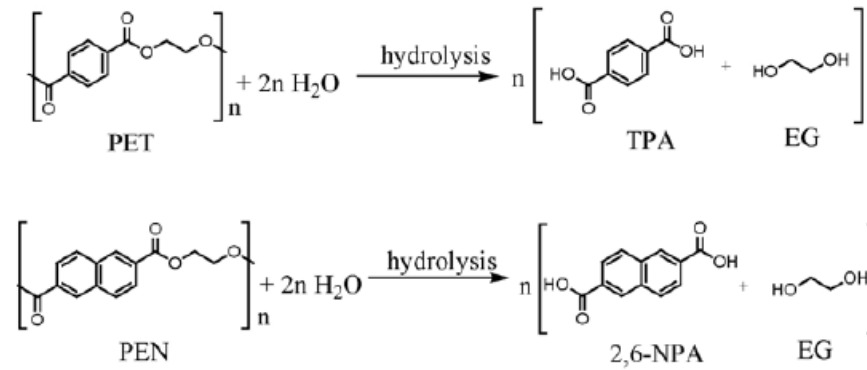


Figure III.24. Dépolymérisation chimique du poly (téréphtalate d'éthylène) et le poly (éthylène-2,6-naphtalate) dans l'eau [120].

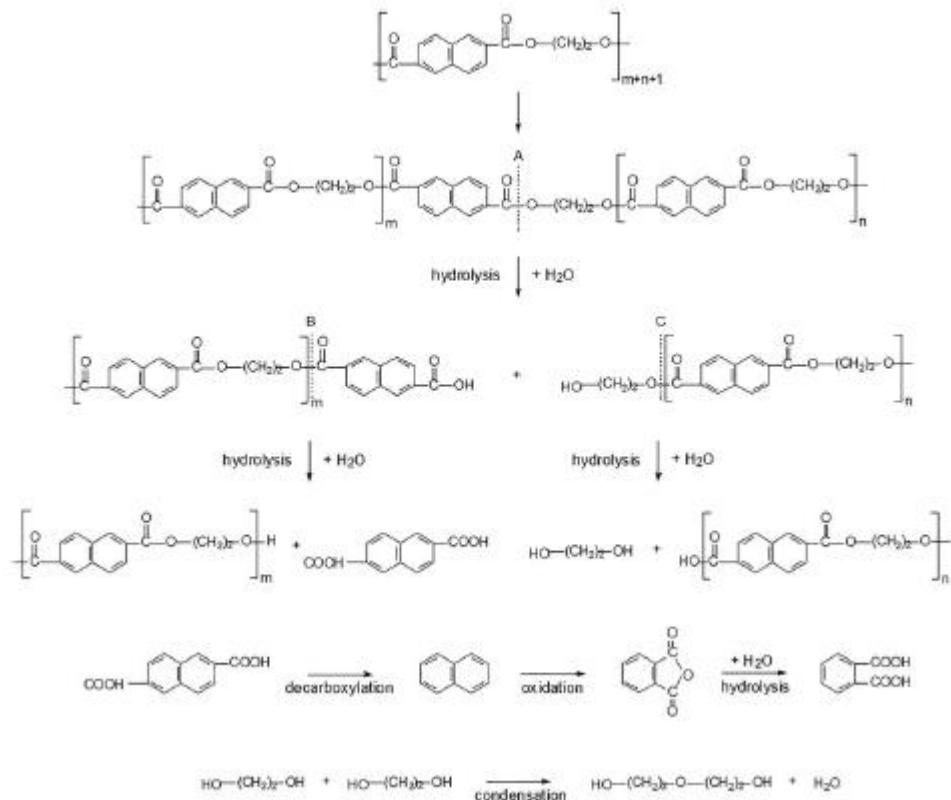


Figure III.25. Voie de réaction pour la dépolymérisation du PEN dans de l'eau [121].

3. Le polyéthylène haut densité :

Dans ce qui suit, nous allons décrire les mécanismes de dégradation du Polyéthylène, étant donné que c'est le polymère de choix dans l'isolation des câbles électriques.

Les principaux mécanismes de vieillissement chimique sont :

- la thermo oxydation.

- l'hydrolyse.

Vieillissement par oxydation

L'oxydation se produit essentiellement dans la phase amorphe du polymère et elle conduit à :

- des coupures le long de la chaîne polymère qui réduisent la masse moléculaire du polymère (les chaînes deviennent plus courtes) et génèrent des petites molécules volatiles si elles se produisent près des extrémités de chaînes, mais aussi, parfois, des ramifications voire une réticulation du polymère.

- une modification des groupes latéraux de la chaîne polymère, en particulier :

- des doubles liaisons susceptibles de réagir avec les radicaux et, ainsi, de contribuer à la réticulation.

- des produits d'oxydation : acides carboxyliques, cétones, aldéhydes, esters, lactones etc... [122].

L'oxydation conduit à la formation d'une grande variété de produits d'oxydation dont certains, particulièrement instables, sont susceptibles d'amorcer de nouvelles chaînes d'oxydation et de donner lieu à un processus en « boucle fermée », c'est-à-dire une réaction d'oxydation générant son propre amorceur. Les principaux produits instables d'oxydation sont les peroxydes, en particulier les hydroperoxydes. Les énergies de dissociation de chaque type de liaison confirment que les hydroperoxydes sont beaucoup plus instables que le motif régulier du PE (-CH₂-CH₂), comme le montre le Tableau III.3 [123].

Tableau III.3: Valeurs des énergies de dissociation des liaisons covalentes du PEHD

Type de liaison	Energie de dissociation
-C-C-	350 kJ.mol ⁻¹
-C-H-	390 kJ.mol ⁻¹
-O-O-	150 kJ.mol ⁻¹

L'hypercomplexité du phénomène d'oxydation du polyéthylène réside en premier lieu dans les étapes d'amorçage. En vieillissement thermo-oxydant, deux modes d'amorçage sont possibles :

- L'amorçage extrinsèque, dû à des impuretés ou des irrégularités de la structure. La présence d'impuretés est essentiellement liée au mode de synthèse du polymère (résidus catalytiques, complexe polymère-oxygène par exemple),
- L'amorçage intrinsèque, lié à la décomposition des liaisons du polymère. Le Tableau III.3 compare les trois types de liaison susceptibles de se rompre dans le cas du polyéthylène [124].

Le mécanisme de la thermo oxydation du polyéthylène est présenté sur la figure III.26

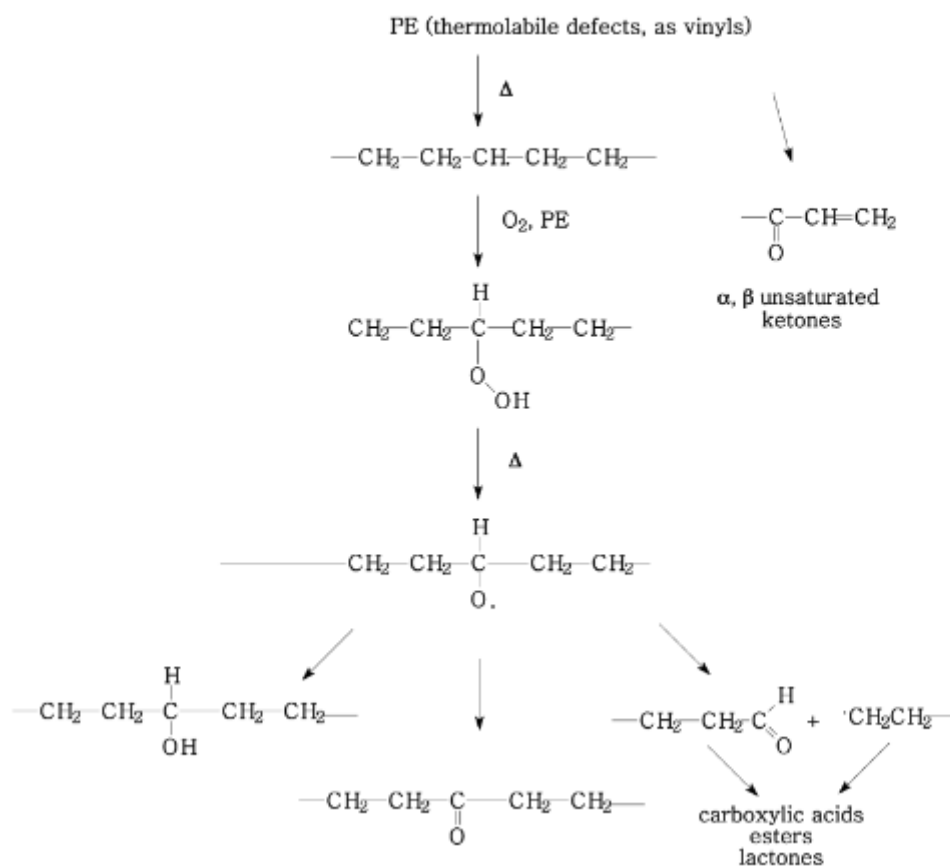


Figure III.26. Mécanisme simplifié de l'oxydation thermique du polyéthylène [125].

Dégradation thermique du polyéthylène

Peterson [126], explique la dégradation thermique du PE suivant la figure III.27, les espèces radicales pourraient subir une scission de chaîne produisant deux voies de dégradation. Comme indiqué ci-dessous, route A est responsable du produit de propène, tandis que B donne lieu à au 1-hexène.

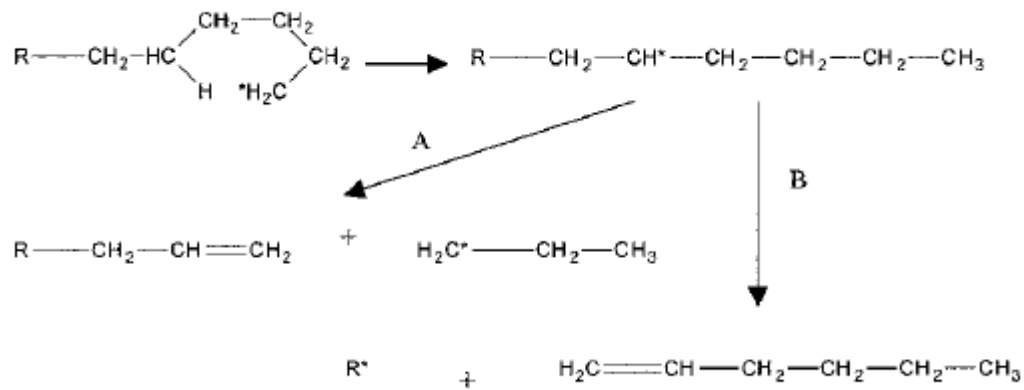


Figure III.27. Dégradation thermique du polyéthylène [126].

Le mécanisme ci-dessus commence aux sites de liaison faibles le long de la chaîne de polymère une fois qu'une scission induite thermiquement s'est produite. Il existe quatre structures de liaisons faibles possibles dans la chaîne PE, à savoir: les peroxydes, les carbonyles, les ramifications de chaînes et les structures non saturées. Les vrais maillons faibles du PE sont probablement les groupes peroxydes formés lors de la préparation, du stockage et du traitement du polymère [126]

4. Le papier Kraft : la cellulose.

Lorsque les liaisons entre les unités des chaînes de cellulose constituant le papier sont rompues, la valeur du DP diminue et la résistance mécanique de la cellulose décroît. Le DP (degré de polymérisation) d'un matériau cellulosique neuf est compris entre 1200 et 1600. Lorsque le DP atteint 250, le papier présente une perte totale des propriétés mécaniques, dans ce cas, le papier a une durée de vie (restante) très courte en tant que matériau isolant solide (figure II.28). La cellulose avec un DP de 150 ou moins est fondamentalement une poudre sans force mécanique significative[127].

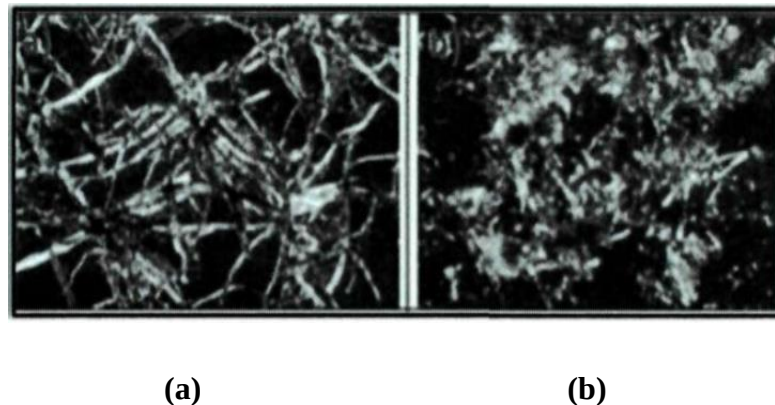


Figure. III.28 Vue microscopique de a) papier neuf avec valeur élevée du DP b) papier vieilli avec faible valeur du DP [5]

A) Mécanismes de dégradation du papier

La détérioration est normalement associée à la pyrolyse, à l'oxydation et à l'hydrolyse qui se produisent dans les matériaux [102][127][5]. Ces trois réactions entraînent la rupture des macromolécules de la cellulose et réduisent le degré de polymérisation moyen. Elles sont accélérées par toute augmentation de la température, de la concentration en oxygène et du taux d'humidité.

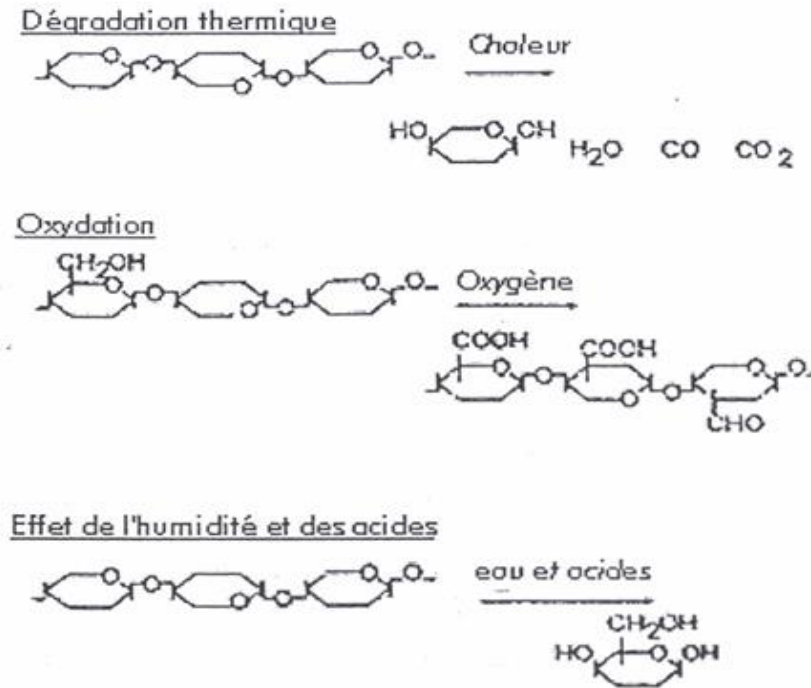


Figure. III.29 Résumé de différents processus de dégradation de la cellulose

- **L'hydrolyse** qui est la réaction de l'eau avec les ponts d'oxygène et qui provoque la rupture de chaînes sans formation de produits libres. L'eau formée par pyrolyse et oxydation contribue à augmenter l'hydrolyse. L'eau a un rôle important dans le processus de vieillissement de la cellulose par hydrolyse. Cette réaction est représentée sur la figure III.30 [127].

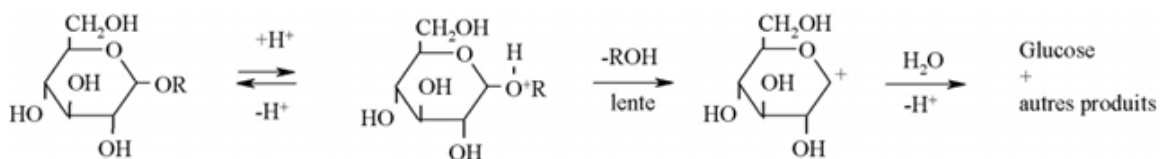


Figure. III.30 : Hydrolyse d'une liaison glucosique

- **La pyrolyse ou thermolyse** : Lors de la dégradation de la cellulose par pyrolyse, des processus de clivage sont initiés et cela entraîne la formation de composés tels que le monoxyde et le dioxyde de carbone, de l'eau, de l'hydrogène et du méthane en moindre proportion. Ces molécules peuvent se retrouver dans l'huile et former des boues, des composés acides, des gaz dissous, etc.
- Des études récentes ont montré que le couple papier (ou carton) / huile végétale subit un vieillissement thermique très lent par rapport à celui observé pour le couple papier / huile minérale [128]. Ceci est dû à la solubilité élevée de l'eau dans les huiles végétales (~ 1000 ppm) par rapport à celle observée dans l'huile minérale (~ 50 ppm). Ainsi en présence d'huile végétale, la teneur en eau du papier reste relativement constante au cours du fonctionnement ce qui limite sa dégradation.
- **L'oxydation** : qui consiste en l'attaque des anneaux de glucose par l'oxygène. Elle provoque une dépolymérisation. Les produits formés sont des carbonyles, des aldéhydes et des acides, mais aussi des gaz tels que CO, CO₂, H₂O et H₂. Les mécanismes d'oxydation de la cellulose font intervenir des radicaux hydroxyle (OH°) et peroxyde (ROO°). Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) provient de réactions entre la matière organique et l'oxygène catalysé par des métaux de transition (Cu²⁺/Cu⁺; Fe³⁺/Fe²⁺). La figure II.8 donne les étapes de la réduction de l'oxygène.

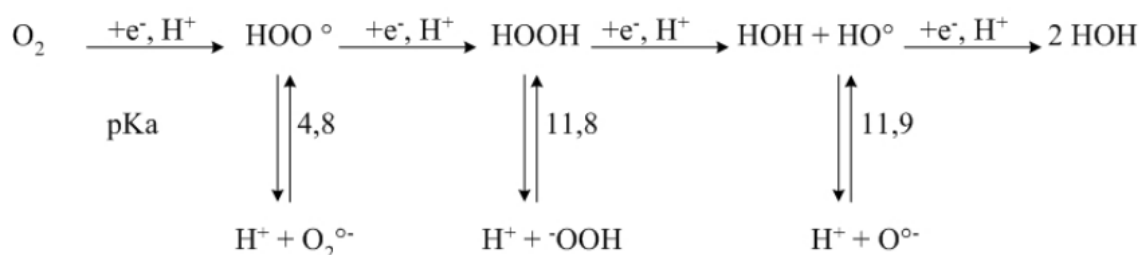


Figure. III.31 Réduction de l'oxygène conduisant à la génération de peroxyde d'hydrogène

Les trois types de mécanismes conduisent à la formation de glucose suite à la scission de la chaîne cellulosique, le glucose se dégrade sous influence de l'humidité et des acides, en 5-hydroxyméthyl-2-furfuraldéhyde. Étant instable, ce dernier se décompose à son tour en d'autres dérivés furaniques tels que le 2-acétyl-furan, le 5-méthyl-2-furfuraldéhyde. En raison de leur solubilité partielle dans l'huile, ces produits constituent de nos jours les seuls traceurs caractéristiques de la dégradation du papier.

III.5.Conclusion

En service, les équipements électriques sont soumis à plusieurs contraintes (électriques, chimiques, mécaniques, thermiques...) qui altèrent leur système d'isolation. Le vieillissement/dégradation de l'isolation solide procède avec différents mécanismes.

En résumé, nous avons tenté de synthétiser dans ce chapitre les différences de comportement entre les différents matériaux que nous allons étudier. Nous avons présenté les études sur les caractéristiques physico-chimiques des matériaux et les schémas de dégradations possibles. Cette étude bibliographique a aussi permis d'identifier plusieurs facteurs d'influence : l'oxygène et la température. La stabilité thermique d'un matériau semble également dépendre de la nature des liaisons chimiques du composant et de l'atmosphère dans lequel il est plongé.

- Dans les câbles, les transformateurs et aussi les machines tournantes, les causes majeures des défaillances sont attribuées au système d'isolation. Le vieillissement des isolants solides dans les appareils électriques provient de l'action de la température, de l'humidité et de l'oxygène. Le vieillissement thermique des isolants solides aboutit à un vieillissement chimique entraînant des scissions des chaînes des polymères, par conséquent : une augmentation du facteur de pertes diélectriques, de la conductivité, la permittivité et les pertes dipolaires à hautes fréquences avec une chute des caractéristiques mécaniques, c'est pour ces raisons qu'il faut apporter une grande importance sur le choix et les mécanismes de diagnostic des isolants électriques

Chapitre IV : Approche expérimentale

IV.1 Introduction

Ce chapitre présente les équipements et les différentes techniques expérimentales effectués aux laboratoires ISOLIME¹ et Plasma et Conversion d'Energie² pour la caractérisation des propriétés électriques et chimiques des polymères. Premièrement, nous présenterons les matériaux d'étude et une brève analyse bibliographique sera donnée afin de comprendre le choix de ces matériaux. Ce chapitre s'achèvera sur la présentation et la description de différentes techniques expérimentales utilisées pour déterminer les propriétés électriques et chimiques des matériaux étudiés.

¹ La chaire de recherche du Canada (CRC) sur les isolants liquides et mixtes en Electro-technologie, Université de Québec à Chicoutimi (UQAC), Chicoutimi, CANADA.

² Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie(Laplace) de Toulouse dans le groupe « Matériaux Diélectriques dans la Conversion de l'Energie (MDCE) »

IV.2 Matériaux d'étude

Notre étude a été effectuée sur divers types des isolants solides neufs, recueillis auprès de divers fabricants, Il s'agit de quatre types des polymères :

1. **Le polyéthylène haute densité PEHD**
2. **Le polyimide PI**
3. **Le Polyéthylène naphtalate PEN**
4. **Le papier Kraft et le pressboard**

Le choix de ces matériaux s'est fait selon les applications dans l'industrie électriques, le tableau IV.1 regroupe les différents domaines d'application de chaque matériau :

Tableau IV.1. Les domaines d'application des matériaux étudiés

Les matériaux étudiés	Applications
PEHD	Câbles de transport d'énergie (HT et THT)
PI	Circuits imprimés et dispositifs électroniques, machines tournantes
PEN	Condensateurs électroniques, machines tournantes
Papier Kraft	Transformateurs

IV.2.1. Le polyéthylène haute densité PEHD

Le polyéthylène (PE) est le plastique le plus courant, et celui avec la structure chimique la plus simple, *Polyéthylène* est un nom générique utilisé afin de décrire les polyoléfines issues de la polymérisation de l'éthylène gazeux aussi appelé éthène (figure IV.1)[129].

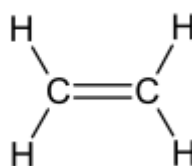


Figure IV.1. Molécule d'éthylène[39]

La polymérisation nécessite l'ajout de réactifs chimiques (ou initiateurs). Ce sont habituellement des peroxydes (notés R sur la figure IV.2). Ces initiateurs, sous l'effet de la température par exemple, se décomposent en deux radicaux. Ces derniers permettent d'ouvrir les doubles liaisons et se placent en tête ou en fin de chaîne. Le centre actif est déplacé en bout de chaîne et la réaction peut ainsi continuer[39].

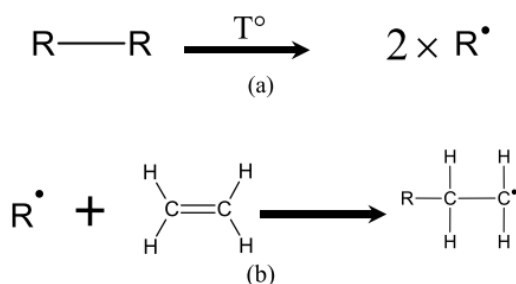


Figure IV.2. Polymérisation (a) Création de radicaux (b) Déplacement du centre actif

Après la polymérisation, les molécules d'éthylène sont attachées selon l'axe de leur double liaison pour former une longue chaîne contenant uniquement des liaisons simples entre les atomes de carbone. Une molécule de polyéthylène consiste en un long squelette d'un nombre pair d'atomes de carbone liés par covalence avec une paire d'atomes d'hydrogène attaché à chaque carbone; les extrémités de chaîne sont terminées par des groupes méthyle. Cette structure est montrée schématiquement dans la figure.IV.3.[130].

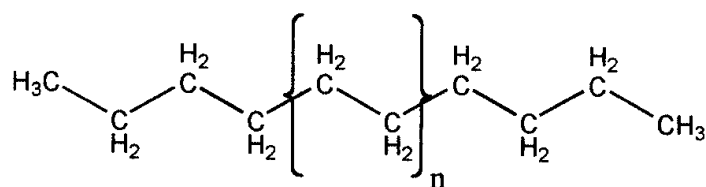


Figure.IV.3. La structure du polyéthylène

Ce sont probablement les polymères les plus couramment utilisés, spécialement comme matériau d'isolation à cause de ses propriétés diélectriques combinées à son faible coût, sa facilité de mise en œuvre et sa bonne résistance aux agressions chimiques[122]

Le PE est semi-cristallin à température ambiante, c'est-à-dire que deux phases coexistent :

- une phase amorphe caoutchoutique,
- et une phase cristalline (rigide).

On classe habituellement les PE selon leur masse volumique à 23 °C :

- Le PE haute densité (PEHD) est commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,94 à 0,97. Obtenu à basse pression. C'est un polymère linéaire, cristallin et rigide, sa cristallinité varie entre 60 et 80 %.
- Le PE moyenne densité (PEMD) est commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,93 à 0,945. Sa cristallinité varie entre 40 et 60 %.

- Le PE basse densité (PEBD) est commercialisé dans une gamme de densité allant de 0,915 à 0,935, élaboré à des pressions plus hautes, est ramifié, et semi-cristallin. Sa cristallinité est inférieure à 40 %.[122]

- Les propriétés diélectriques du polyéthylène

Les propriétés diélectriques du polyéthylène pur sont régies par la composante polaire des liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène qui relient ses atomes constitutifs, et l'absence d'électrons libres dans la structure du polyéthylène. Pour ces raisons, le polyéthylène trouve une large utilisation en tant qu'isolant, principalement dans l'industrie des câbles électriques [130].

Le PEHD utilisé dans notre étude de la société Goodfellow, commercialisé sous le nom Hostalen HD ou Lacqtene HD sous forme Plaque, Taille: 300x300mm, d'épaisseur: 1 mm, est un thermoplastique commercial semi-cristallin (typiquement 70-80%), blanchâtre, semi-opaque, possédant des propriétés similaires au Polyéthylène Basse Densité (PEBD) mais nettement plus solide et rigide, offrant une meilleure résistance chimique. Sa résistance aux impacts est assez élevée et se conserve à basse température. Ses propriétés électriques, particulièrement à hautes fréquences sont très bonnes.

Les principales propriétés électriques et diélectriques de Polyéthylène Haute Densité utilisés sont regroupées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Propriétés des plaques en PEHD utilisés

Propriétés		Unité	
Mécanique	Densité	g.cm ⁻³	0,95
	Résistance à la traction	MPa	15-40
	Allongement à la rupture	%	500-1000
	Absorption d'eau	%	< 0.01
Thermique	Température de transition vitreuse	°C	environ -110°C
	Température de fusion	°C	128-135°C
Electrique	Champ de claquage (Rigidité diélectrique)	kV/mm	22
	Constante diélectrique à 1 MHz		2,3-2,4
	Facteur de pertes diélectriques à 1 MHz		1-10.10 ⁻⁴
	Résistivité superficielle	Ω	10 ¹³
	Résistivité volumique	Ω.cm	10 ¹⁵ -10 ¹⁸

IV.2.2.Polyimide PI

Le développement technologique dans le domaine de la conception d'appareils électriques et électroniques nécessite de plus en plus d'utiliser des matériaux capables de supporter l'augmentation du courant, de la température et de la fréquence.

Les Polyimides (PI) sont une classe de polymères thermiquement stables qui sont souvent basés sur des squelettes aromatiques rigides[131]. Ils sont le résultat de la réaction de l'anhydride pyroméllitique sur l'oxydianiline en solution dans la NMP. La réaction de polymérisation est une polycondensation au cours de laquelle un dégagement de H_2O est observé. La synthèse et la structure chimique des Polyimides est montré sur la figure IV.4.[5]

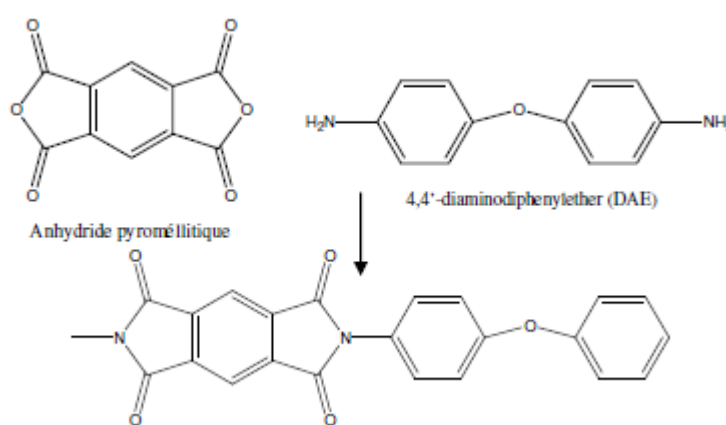


Figure IV.4. La synthèse du PI

Les Polyimide se caractérise aussi par une bonne résistance chimique et mécanique[132]; ceci est principalement dû à la présence de cycles imides et de nombreux cycles aromatiques dans leur structure macromoléculaire et qui leur confèrent aussi une très grande stabilité thermique[133].

- Les propriétés du Polyimide utilisé

Le PI utilisé dans notre étude est de type Kapton®, fourni par la société Micel. Il se présente sous forme de films d'une épaisseur de 50,8 μ m. C'est un polymère de la famille des polyimides. C'est plus précisément un PolyPyroMéllitimide DiAnhydride OxyDiAniline (PMDA-ODA). Il possède donc toutes les caractéristiques de cette famille de polymère.

Le tableau suivant présente les caractéristiques typiques données par leur fournisseur, à température ambiante.

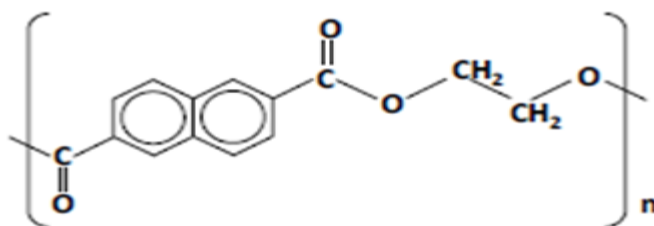
Tableau IV.3 : Caractéristiques du Kapton® étudié

Propriétés		Unité	
Mécanique	Résistance à la traction	MPa	165
	Allongement à la rupture	%	45
Thermique	Température de transition vitreuse	°C	>360
	Température de fusion	°C	--
Electrique	Champ de claquage (Rigidité diélectrique)	kV/mm	197-240
	Constante diélectrique à 1MHz		3,9-3,4
	Facteur de pertes diélectriques à 1kHz		$1,8.10^{-3}$ - $3,6.10^{-3}$

Le Kapton® possède une température de transition vitreuse (T_g) élevée ($\geq 360^\circ\text{C}$) et une perte de poids qui s’amorce à 500°C , C’est un polymère peu cristallin. En présence de températures supérieures, il y a carbonisation mais le polymère ne brûle pas. C’est pourquoi il est utilisé dans des isolations dites “hautes températures”[22].

IV.2.3.Polyethylene naphthalate PEN

Le PEN appartient à la famille des polyesters aromatiques saturés, la structure chimique de ce matériau est présentée à la Figure IV.5. Le double cycle confère au PEN des propriétés thermiques et mécaniques accrues [134].

**Figure IV.5.** Structure chimique du PEN

Le PEN, grâce à ses bonnes propriétés thermiques et mécaniques, a de nombreuses applications dans l’industrie. Dans le domaine du génie électrique, il est utilisé, par exemple, comme isolant de classe F (opérationnel jusqu’à 155°C) permettant l’enrubannage des conducteurs dans les moteurs électriques. Il est particulièrement bien adapté pour la fabrication de condensateurs. Le PEN est aussi utilisé dans le domaine de la microélectronique.

Maintenant le PEN s'avère être un des matériaux très prometteurs pour de nombreux types d'applications industrielles comme les résines, les fibres et les films[135].

- Les propriétés du Polyéthylène naphthalate PEN utilisé

Les échantillons de PEN testés dans ce travail sont transparents, d'une épaisseur de 25 μm , fournis par Dupont (Teon Teinex® Q51 de Dupont Films)

Tableau IV.4. Propriétés des films en PEN utilisés

	Propriétés	Unité	PEN
Mécanique	Densité	g/cm^3	1,36
	Résistance à la traction	MPa	280
	Allongement à la rupture	%	90
	Absorption d'eau	%	0,3
Thermique	Température d'utilisation prolongée (mécanique/électrique)	$^{\circ}\text{C}$	160/180
	Température de transition vitreuse	$^{\circ}\text{C}$	121
	Température de fusion	$^{\circ}\text{C}$	269
Electrique	Champ de claquage (Rigidité diélectrique)	kV/mm	300
	Constante diélectrique (AC 60Hz, 25°C)		3
	Facteur de pertes diélectriques (AC 60Hz, 25°C)		0,003
	Résistivité superficielle	$10^{17}\Omega$	2
	Résistivité volumique	$10^{17}\Omega\text{cm}$	10

IV.2.4. Papier cellulose

La cellulose est un polymère cristallin et organique. Il constitue plus de 50% de la biomasse. En effet, il est l'élément principal des parois des cellules végétales. Le papier et le carton sont constitués de fibres de celluloses (chaînes de glucose extraites de la pulpe de bois ou de fibres de coton) dont l'unité est $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Les celluloses sont formées de longues chaînes comprenant environ 1 200 anneaux de glucose reliés par des ponts d'oxygène (figure VI.7). La longueur de ces fibres varie de 1 à 20 mm et leur diamètre de 15 à 30 μm .

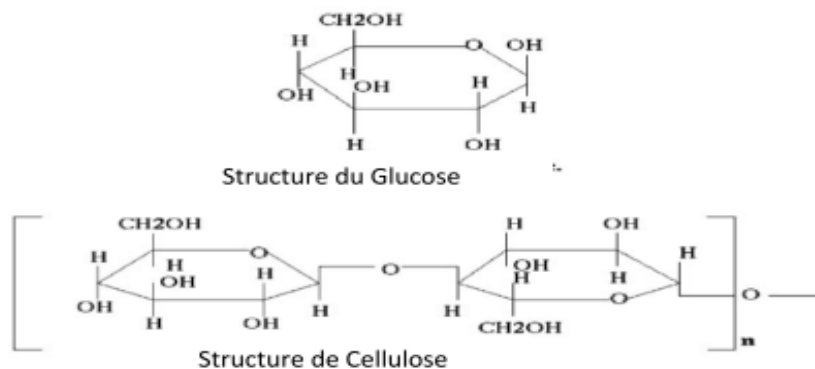


Figure IV.6. Structure chimique du Glucose et de la cellulose [136]

Tableau IV.5. Caractéristiques de papier utilisé [137]

	Méthode d'essai ASTM	Papier Kraft
Propriétés physiques		
Résistance à la traction, PSI	D 202	12,000
Compressibilité, %	D3394	5
Résistance à la flexion, PSI	D790	12,000
Composition		
Teneur en eau, %	D3394	< 7
Absorption d'huile, %	D3394	12
Propriétés électriques		
Constante diélectrique, à 25°C	D150	4,6
Facteur de dissipation, %	D150	0,4 à 25°C et 3 à 130°C
Tangente delta		0,003 à 0,004
Rigidité diélectrique		90kV/cm
Conductivité électrique		10^{-15} à $10^{-17} \Omega^{-1}\text{cm}$

IV.3 Préparation des échantillons

IV.3.1 Préparation des échantillons de, PEHD, PI, et le PEN

- Méthode de métallisation (Principe Pulvérisation d'Or)

La pulvérisation cathodique, plus communément appelée Sputtering, a été observée pour la première fois en 1852, lors du fonctionnement de tubes à décharges, et depuis, cette méthode est très largement utilisée pour effectuer des dépôts métalliques en couches minces. Le mécanisme de la pulvérisation cathodique est basé sur le transfert de moment. [13]

La Figure IV.7, présente le schéma de principe de pulvérisation cathodique ainsi que l'appareil utilisé pour les dépôts d'or. Une tension continue est appliquée entre la cible en métal (cathode) et le substrat (anode) après avoir fait le vide et introduit l'argon à une pression d'environ 6.10^{-2} mbar. L'espace cathode-anode peut varier selon les modèles de 4 à 10 cm et le porte-anode est refroidi par circulation d'eau. Sous l'effet du champ électrique, les ions Ar^+ sont attirés par la cathode (cible) et les électrons se déplacent vers l'anode et entretiennent le plasma. Le bombardement de la cible par des ions Ar^+ entraîne l'arrachement d'atomes du métal (Or) que l'on veut déposer sur le substrat. Ces atomes se condensent ensuite sur le substrat avec une vitesse de dépôt de $1\text{\AA}/\text{s}$. [29]

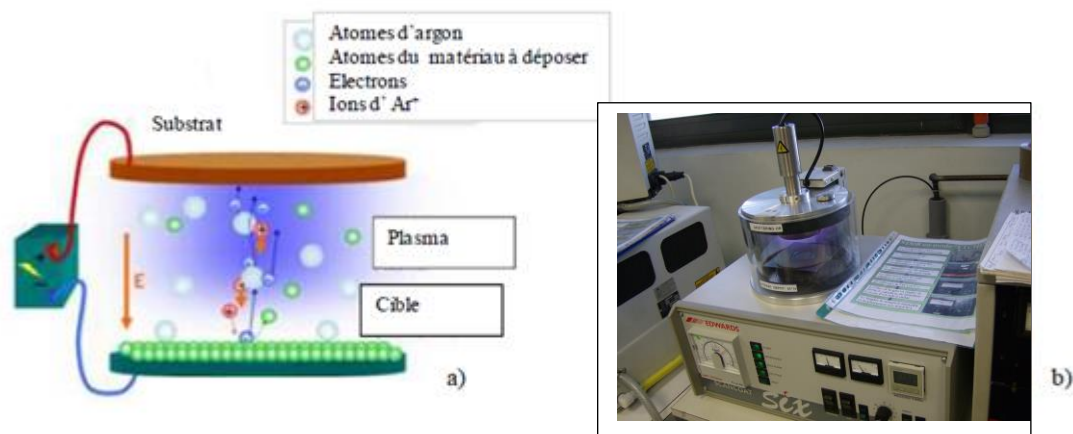


Figure IV.7. a) schéma du principe du Sputtering. b) photo de la cellule utilisée (laboratoire Laplace de Toulouse de l'université Paul Sabatier (UPS))

La figure IV.8, montre une photographie des différents échantillons des polymères étudiés avec l'électrode en or sur la surface.

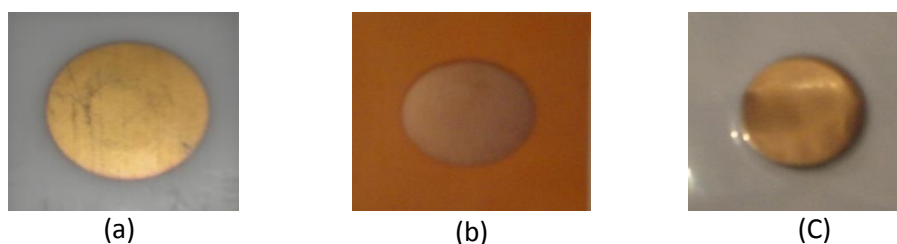


Figure.IV.8. Photographie des échantillons préparés : a) PEHD, b) PI, c) PEN.

IV.3.2. Préparation des échantillons de papier *kraft* et *Pressboard*

Des spécimens de papiers *Kraft* et *Pressboard* sont découpés en morceaux d'environ 8 X 8cm², et ont été séchés sous vide à une température de 105°C durant 24 heures, et ensuite imprégné avec une huile isolante (figure IV.9). Cette huile est déshumidifiée (séchée) et dégazé avec une pompe à vide + agitation + gel de silice, avant d'être utilisée pour l'imprégnation. Le processus de séchage va garantir un taux d'humidité très faible (l'humidité passe de 15/20 ppm à une valeur inférieure ou égale à 5 ppm). La figure IV.10, montre la technique de déshumidification utilisée pour sécher et dégazer l'huile isolante.

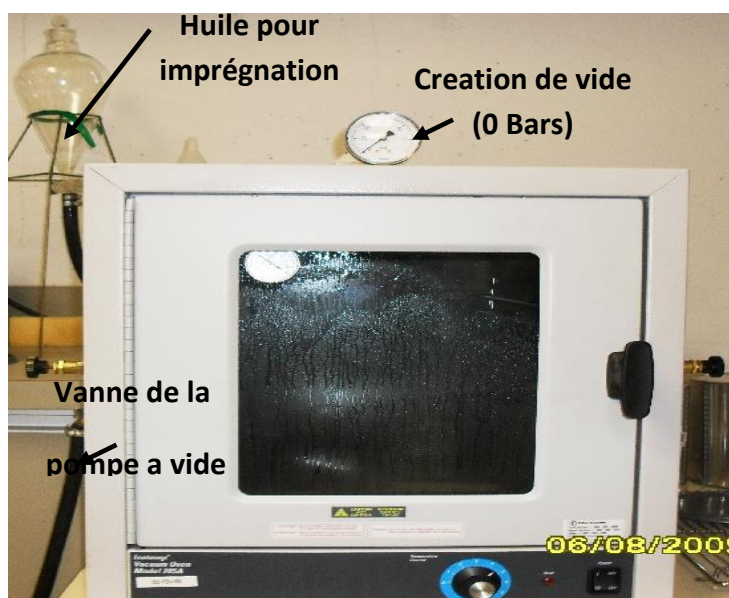


Figure. IV.9. Séchage et imprégnation de papier



Figure. IV.10. Technique de déshumidification et dégazage de l'huile

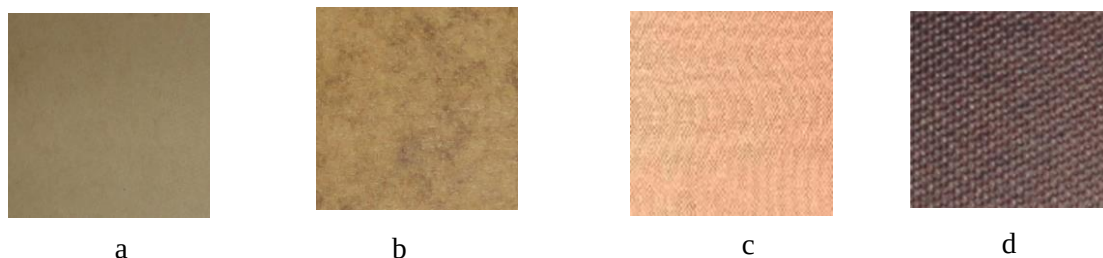


Figure.IV.11. Photographie des différents échantillons préparés : a) Kraft sans imprégnation, b) Kraft sans imprégnation, c) Pressboard sans imprégnation, d) Pressboard sans imprégnation

IV.4. Méthodes de caractérisations des matériaux

IV.4.1. Caractérisation chimique

IV.4.1.1. La spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier IRTF

A) Principe :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR: *Fourier Transformed InfraRed spectroscopy*) permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans le matériau à partir de l'absorption d'un rayonnement infrarouge. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La Figure IV.13 décrit le schéma de principe d'un spectromètre FTIR.[53]

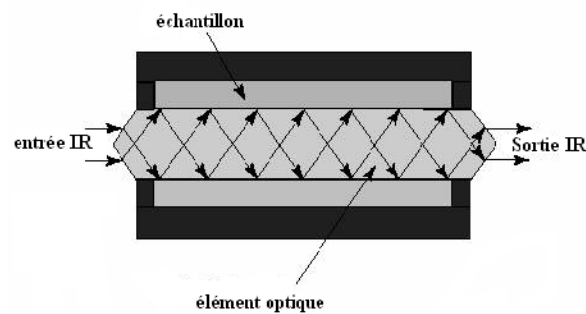


Figure IV.12. Principe de la FTIR

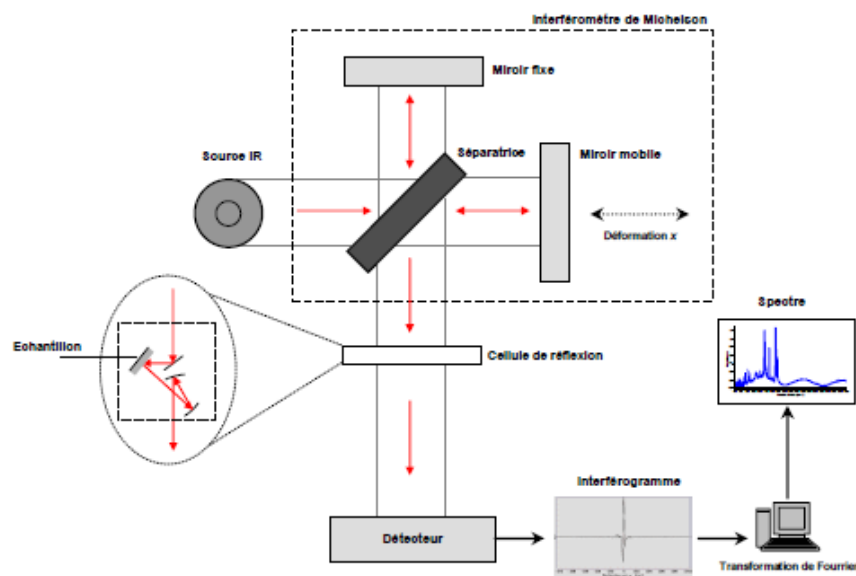


Figure IV.13. Schéma de principe d'un spectromètre FTIR [61].

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers un interféromètre qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi depuis les deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît sous la forme d'un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Ce dernier est finalement converti en un spectre infrarouge grâce à une transformée de Fourier [14].

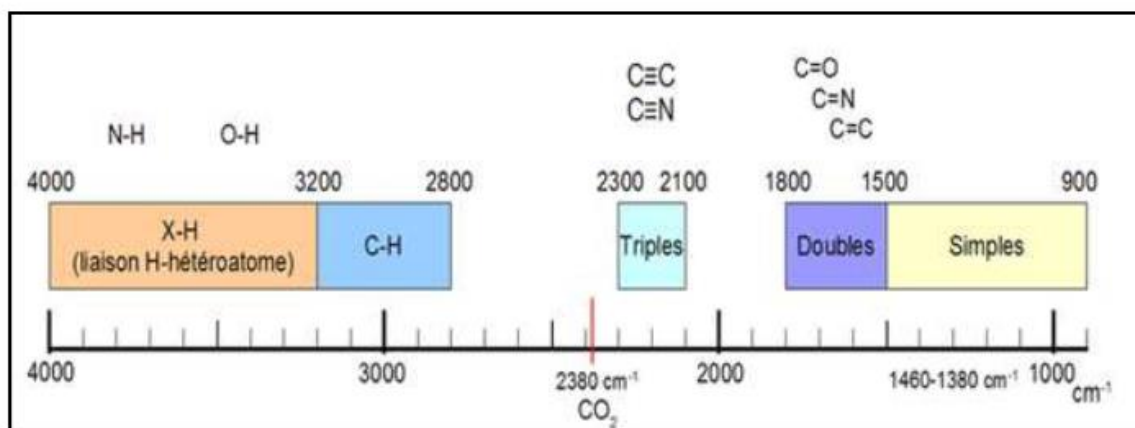


Figure IV.14. Domaines d'absorption correspondant à différents types de liaisons chimiques

B) Dispositif expérimental

La spectroscopie infrarouge a été réalisée avec deux spectromètres : Nicolet Protege TM 460 ESP, FTIR au laboratoire de mécanique (ime) et Tensor 27 au laboratoire de chimie à l'université Amar Telidji - Laghouat, selon la norme ASTM E1252-98(Reapproved 2013)[138]. Les spectres infrarouges ont été recueillis en mode de transmission sur la plage du nombre d'ondes de 4000 à 500 cm^{-1} avec une résolution optique de 1,0 cm^{-1} et en utilisant 32 répétitions de balayage, un PC relié directement au spectromètre permet l'acquisition et le traitement des données. Les Figures IV.15 et 16 présentent les deux spectromètres FTIR utilisés.



Figure. IV.15 : photographie du dispositif FTIR (Laboratoire de chimie Laghouat)



Figure. IV.16 : photographie du dispositif FTIR (Laboratoire de mécanique Laghouat)

IV.4.1.2. DRX (Diffraction des Rayons X)

A) Principe

Le principe de fonctionnement de cette technique peut être décrit ainsi : lorsqu'un faisceau de rayons X touche un échantillon, les cristaux présents dans sa structure diffractent le faisceau dans des directions préférentielles. La somme des contributions de chaque entité cristalline crée un pic dans le spectre d'intensité en fonction de l'angle de diffraction (2θ). On peut donc savoir si un matériau comporte des cristaux et déterminer l'orientation des ceux-ci d'après l'angle où se situent les pics de diffraction.

Sur le plan pratique, un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles qui frappe un échantillon est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles de plans réticulaires à chaque fois que la loi de Bragg est respectée. La loi de Bragg est donnée par :

$$n\lambda \sin 2\theta = d$$
(IV.1)

Avec :

n : ordre de diffraction.

d : distance entre deux plans réticulaires.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

θ : angle d'incidence des rayons X.

B) Dispositif expérimental

Pour nos analyses, nous avons utilisé un diffractomètre de type X'Pert Philips installé au Laboratoire de Sciences Fondamentales de l'Université de Laghouat, l'appareil est connecté à un ordinateur. Les données enregistrées sont ensuite traitées par un logiciel "X'Pert Grafics and Identity" permettant d'afficher les résultats sous forme de spectres.

Les différents éléments constituant l'installation sont représentés sur la figure IV.17.



Figure IV.17. Le diffractomètre de type X'Pert Philips installé au Laboratoire de Sciences Fondamentales de l'Université de Laghouat

IV.4.2.Caractérisation Diélectrique

IV.4.2.1.La spectroscopie diélectrique pour les films polymères

A) Principe

La spectroscopie diélectrique est une technique très efficace pour analyser les comportements électriques des matériaux diélectriques. Elle est fondée sur la mesure de l'impédance complexe du matériau, en fonction de la fréquence. Elle permet d'observer la relaxation de dipôles, de molécules, et le déplacement des charges dans les matériaux ainsi que de fournir des informations sur la structure du matériau. [61].

Cette technique permet aussi d'obtenir la permittivité diélectrique qui est une grandeur intrinsèque du matériau. La partie réelle de la permittivité (ϵ') permet de quantifier la polarisabilité du matériau, alors que la partie imaginaire (ϵ'') est reliée à l'énergie dissipée en alternatif.

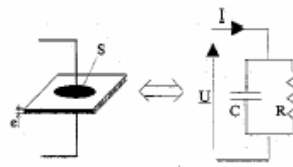


Figure IV.18. Circuit Equivalent et échantillon .

En spectroscopie diélectrique (ou d'impédance), le signal appliqué est une tension sinusoïdale superposée à la tension nominale. Cette méthode consiste alors à analyser l'amplitude et le déphasage entre la tension aux bornes de l'échantillon et le courant qui le traverse. La Figure IV.19 présente le principe de mesure de la spectroscopie diélectrique ainsi que les formes d'onde des signaux de tension enregistrés.

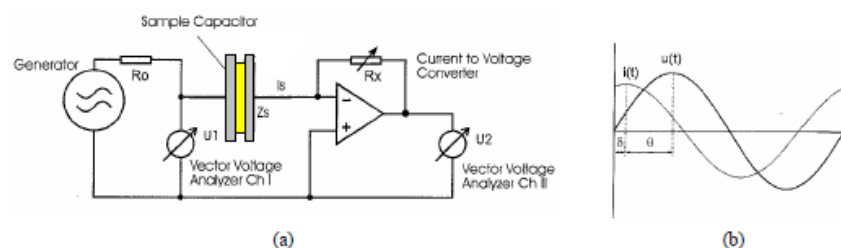


Figure IV.19. Schéma de principe de la spectroscopie diélectrique (a) et formes d'onde des signaux (b).

Les grandeurs (ε' et ε'') sont connues indirectement car l'appareil de mesure évalue la capacité de l'échantillon ainsi que les $\tan\delta$. La capacité mesurée est une capacité géométrique. La géométrie figée par les électrodes permet de remonter à la valeur de la permittivité du matériau. Les valeurs respectives des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe et du facteur de pertes diélectriques ont ainsi été calculées pour chaque fréquence grâce aux expressions :

$$\varepsilon' = \frac{C_p d}{\varepsilon_0 S} \quad (\text{IV.2})$$

$$\varepsilon'' = \frac{d}{R_p \varepsilon_0 S \omega} \quad (\text{IV.3})$$

$$\tan\delta = \frac{1}{R_p C_p \omega} \quad (\text{IV.4})$$

Il existe essentiellement deux principes de mesure. Le premier principe est basé sur une réponse fréquentielle du diélectrique (*Spectroscopie dans le Domaine Fréquentiel – SDF*) ; le second principe s'appuie sur la réponse temporelle du diélectrique à un échelon de tension (*Spectroscopie dans le Domaine du Temps – SDT*).

B) Dispositif expérimental

Les mesures de spectroscopie diélectrique ont été réalisées à l'aide d'un dispositif de mesures diélectriques Novocontrol Alpha-A au laboratoire LAPLACE (Figure IV.20). Ce dernier a permis la caractérisation des échantillons sur une gamme de température allant de -60 à 240°C et pour des fréquences comprises entre 10^{-2} et 10^6 Hz sous une tension alternative efficace de 1V selon la norme ASTM, 2004 D150. La régulation en température et la résolution du facteur de pertes diélectriques sont données respectivement autour de $\pm 0.1^\circ\text{C}$ et 5×10^{-5} .

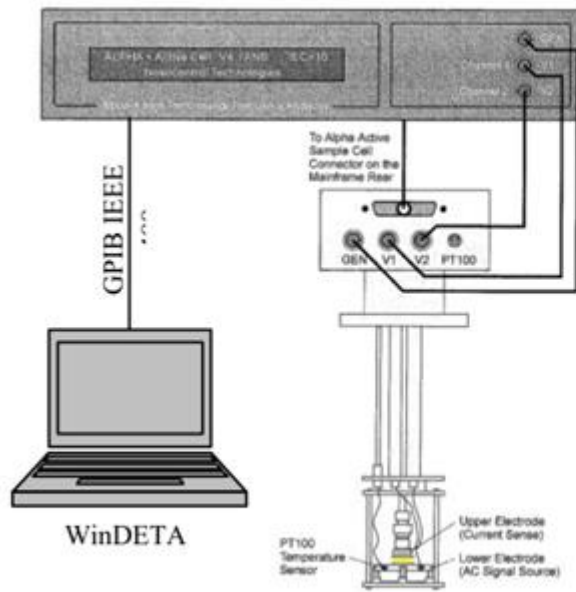


Figure IV.20. Description du dispositif Novacontrol Alpha-a pour la spectroscopie diélectrique

IV.4.2.2. La spectroscopie diélectrique pour le papier

A) Principe

Le principe de la mesure dans le domaine des fréquences consiste à appliquer une tension sinusoïdale aux bornes du composant (diélectrique) dont on veut déterminer les paramètres. L'application de la tension alternative permet de mesurer le courant et le déphasage.

Puis par l'application de la loi d'Ohm, l'impédance du diélectrique est calculée.

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{IV.5})$$

La connaissance de $Z(\omega)$, de la tension $U(\omega)$, du courant $I(\omega)$ et du déphasage permet de déterminer les composantes capacitatives et résistives de l'impédance où la partie résistive représente les pertes. Puis finalement l'angle de pertes ($\tan\delta$) ou le facteur de pertes. Cette technique permet également de déterminer les autres paramètres des diélectriques tels que : la permittivité, la capacitance, la conductivité. Le schéma de principe est représenté à la figure

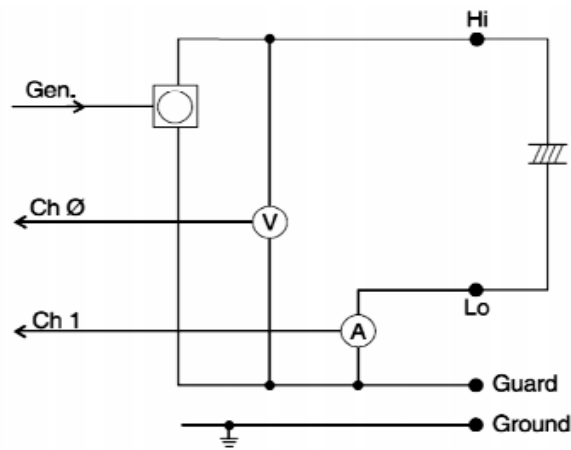


Figure IV.21. Schéma de principe de la mesure dans le domaine fréquentiel

B) Dispositif expérimental utilisé

Le dispositif utilisé à Isolime, est appelé IDA 200TM (Insulation Diagnostic Analyser 200). La mesure se fait conformément à la norme ASTM Désignation 924. Le système IDA mesure l'impédance d'un échantillon pour une tension et une fréquence variable. Une unité de traitement du signal numérique génère un signal d'essai selon la fréquence désirée. Un amplificateur interne augmente ce signal qui est appliqué à l'échantillon. La tension et le courant à travers l'échantillon sont mesurés avec une grande précision en utilisant un diviseur de tension et un électromètre. Le système IDA utilise la cellule de test type 2914 pour isolants solide. Il est fabriqué par la société Tettex. Cette cellule d'essai, a été conçue conformément aux spécifications de la norme VDE (Verband Deutsh Elektrotechnik) 0303, 0370 et les recommandations de CIGRE, CEI et ISO, ainsi qu'avec les normes ASTM. La figure IV.22, montre la photographie du dispositif expérimental.

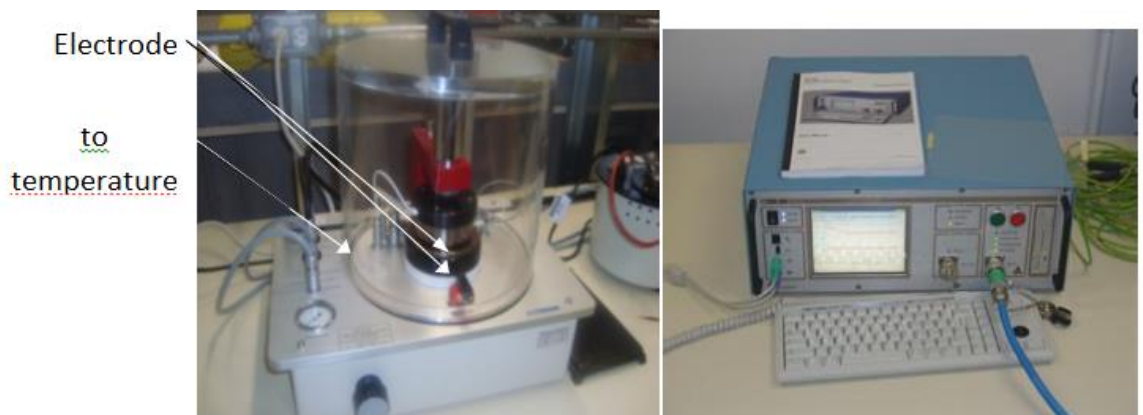


Figure. IV.22 : Cellule d'essai de type 2914 pour la mesure des propriétés électriques d'un isolant solide.

IV.5. Protocole de vieillissement

IV.5.1. polyéthylène haut densité

Un vieillissement thermique des échantillons en PEHD, a été appliqué. Les températures de vieillissement sont les suivantes : 80°C, 100°C, 110°C et 120°C. Elles ont été choisies afin de se rapprocher des conditions de service réelles. La durée totale du vieillissement est de plus de 200 jours ou plus de 5000 h. Chaque 30 jour (720 h) on fait un prélèvement puis nous augmentons la température.

IV.5.2. Le papier Kraft

Un récipient (bêcher) contenant de l'huile minérale (séchée et déshumidifié), et les échantillons du papier, ont été soumis à une température de 115°C en utilisant un four à convection pour différentes périodes (250, 500, 750, et 1000 heures) conformément à la norme ASTM D1934 [ASTM 1934], des catalyseurs (3 g/l de cuivre) ont été mis dans du papier-filtre et suspendus dans les bécjers contenant les échantillons de papier(figure IV.23), l'objectif est de simuler les réactions catalytiques comme dans un transformateur réel[100].

La formule pour calculer la quantité de papier est :

Masse du papier = 10 % de la masse d'huile = 10 % densité d'huile * V_{huile}

$M_{\text{papier}} = 0.1 * 0.85 \text{ (Kg /L)} * 1.5 \text{ L} = 141 \text{ g.}$

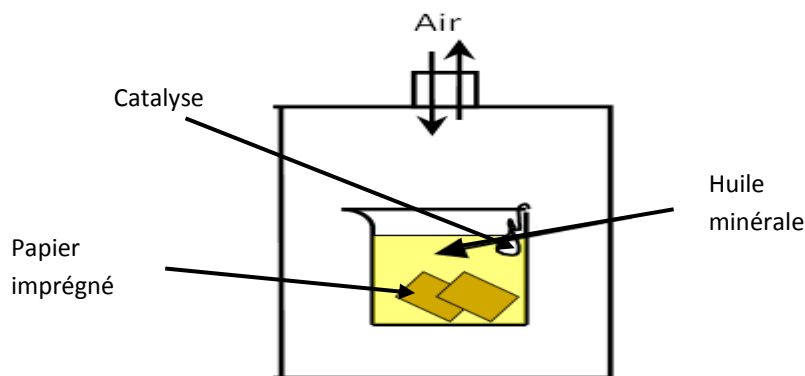


Figure IV.23. Représentation schématique du système de vieillissement

IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les quatre matériaux solides étudiés : le polyéthylène haute densité PEHD, le poly imide PI, le polyéthylène naphtalate PEN et le papier Kraft aussi le pressboard.

Nous avons détaillé leur formulation ainsi que leurs caractéristiques surtout électriques. Nous avons également présenté les différentes méthodes d'analyse de la microstructure des matériaux :

- La spectrométrie IR-TF : employé pour définir les différentes fonctions de chaque matériau.
- La diffraction par rayon X DRX : pour connaître le taux de cristallinité des matériaux ainsi les différentes phases.

Dans ce chapitre, une caractérisation électrique des polymères est menée pour suivre le comportement de ces matériaux sous champs électriques pour différentes températures et fréquences, aussi, mettre en évidence les différents phénomènes de relaxation dont l'importance pourrait compromettre les caractères isolants des polymères.

Une connaissance de la (des) structure(s) locale(s) des polymères permettrait de corréler les propriétés microstructurales et électriques et trouver un lien entre les deux pour mieux interpréter les comportements de ces matériaux en service.

Chapitre V : Mesure des propriétés physico-chimiques des isolants solides

V.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats de différents tests effectués aux laboratoires sur les différents matériaux isolants.

Il est important de souligner ici que cette étude présente non seulement les résultats concernant la spectroscopie diélectrique et la spectroscopie infrarouge des différents solides isolants, mais également l'impact du changement de la température et de la fréquence sur la relaxation de ces matériaux.

Il s'agit d'une part de comparer plusieurs isolants solides en étudiant le phénomène de relaxation dans chaque type de matériau isolant. Les propriétés diélectriques des matériaux d'études seront présentées.

Une discussion sera donnée afin d'éclaircir et interpréter ces résultats en les comparant à d'autres résultats antérieures.

IV.2. Le polyéthylène haute densité PEHD

IV.2.1. Les propriétés chimiques

A) Spectre infrarouge IRTF

La figure suivante représente les résultats des tests effectués par spectroscopie infrarouge avec transformée de Fourier (IRTF), sur des échantillons PEHD non vieilli. Ces tests serviront à identifier les composants des échantillons.

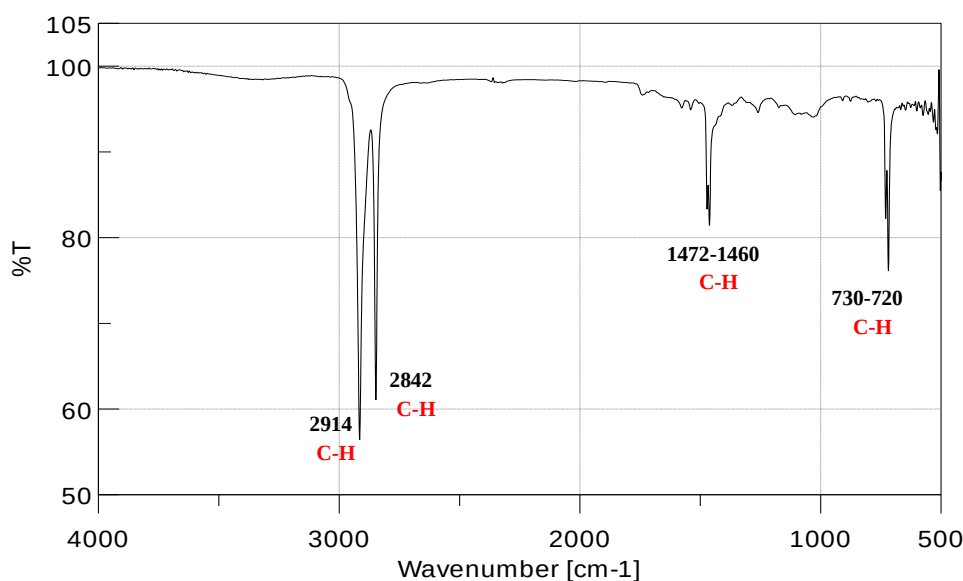


Figure V.1. Spectre infra rouge du PEHD

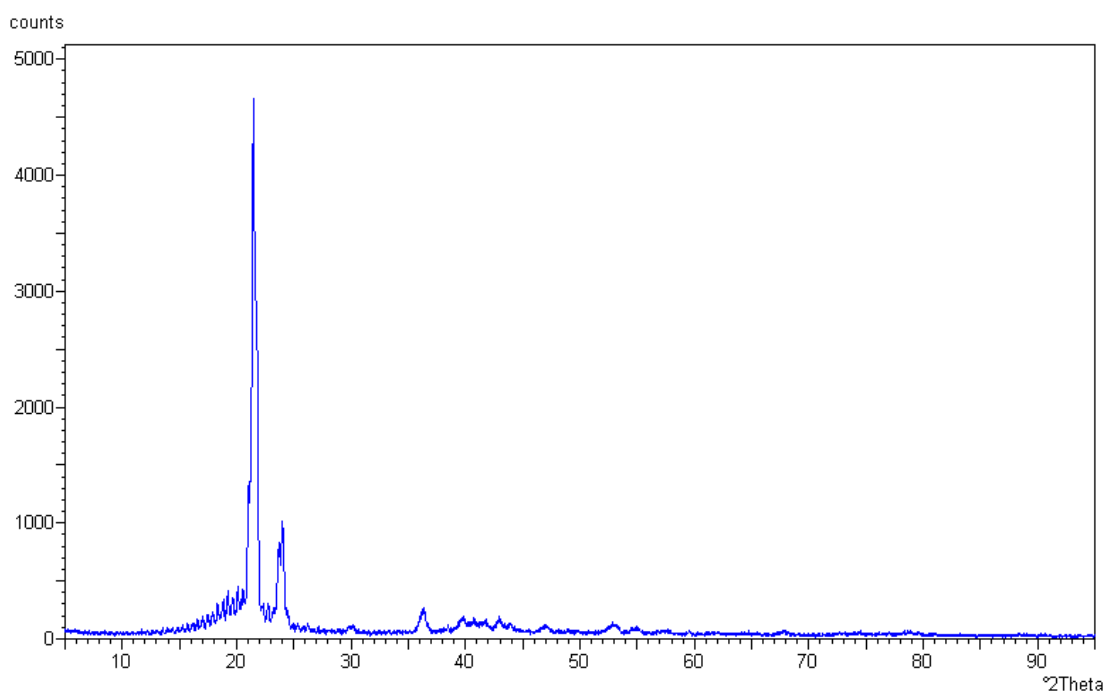
Tableau V.1. Les principales vibrations obtenues sur le spectre PEHD[129] :

Nombre d'onde (cm^{-1})	Type de vibration
2914	$\nu(\text{as})\text{C-H}$
2842	$\nu(\text{s})\text{C-H}$
1472	$\delta \text{ C-H}(\text{phase cristalline})$
1460	$\delta \text{ C-H}(\text{phase amorphe})$
730	$\gamma \text{ C-H}(\text{phase cristalline})$
720	$\gamma \text{ C-H}(\text{phase amorphe})$

Le groupe C-H génère une bande intense dans la région entre 2914 et 2842 cm^{-1} . Cette bande est souvent plus intense et de largeur moyenne. Elle est généralement très évidente. La plupart des pics liés à la présence de phase cristalline apparaissent à 1472 et 730 cm^{-1} . Les composés C-H liés à la phase amorphe sont détectés dans les gammes 1460 et la gamme 720 cm^{-1} [139].

B) L'aspect cristallographique

La technique de diffraction des rayons X permet non seulement de déterminer la maille cristalline de notre polymère mais également de mesurer le taux de cristallinité.

**Figure V.2.** Le diffractogramme XRD du PEHD

Le diffractogramme de notre PE présente 3 pics principaux situés à 21,48°, 23,84° et 36,2° (Figure V.2). Ces pics sont attribués à une maille orthorhombique. Les distances interréticulaires des différents plans de diffraction sont obtenues à partir de la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Sachant que dans le cas d'une maille orthorhombique, la distance interréticulaire d_{hkl} peut être déterminée avec la relation suivante :

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = \left(\frac{2\sin\theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2$$

avec θ : angle de diffraction et h,k,l : les indices de Miller.

a, b, c : paramètres de la maille cristalline pour notre polyéthylène : $a=7,40 \text{ \AA}$; $b=4,93 \text{ \AA}$ et $c=2,534 \text{ \AA}$ [129].

Il est également possible de calculer les indices h, k et l des plans de diffraction. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V-2.

Tableau V-2 : Caractéristiques de la maille cristalline obtenues du polyéthylène.

h	K	l	d_{hkl}	θ
1	1	0	0,410	21,48
2	0	0	0,370	23,84
2	1	0	0,296	36,20

La diffraction des rayons X permet également de calculer le taux de cristallinité (X_c) de notre matériau. Celui-ci s'exprime comme le rapport de la masse cristalline sur la masse totale (Figure V-2) [5]. La valeur de X_c s'obtient en utilisant la formule suivante :

$$X_{cr} = \frac{A_{cr}}{A_{cr} + A_{am}}$$

avec A_{cr} et A_{am} les aires respectivement de la phase cristalline et de la phase amorphe. Avec notre polymère nous obtenons un taux de cristallinité de 67% ± 2 .

V.2.2. Les propriétés diélectriques

Les résultats expérimentaux de l'étude des dépendances en fréquence et en température des paramètres diélectriques pour les échantillons de PEHD sont illustrés sur les figures V.3 et V.4

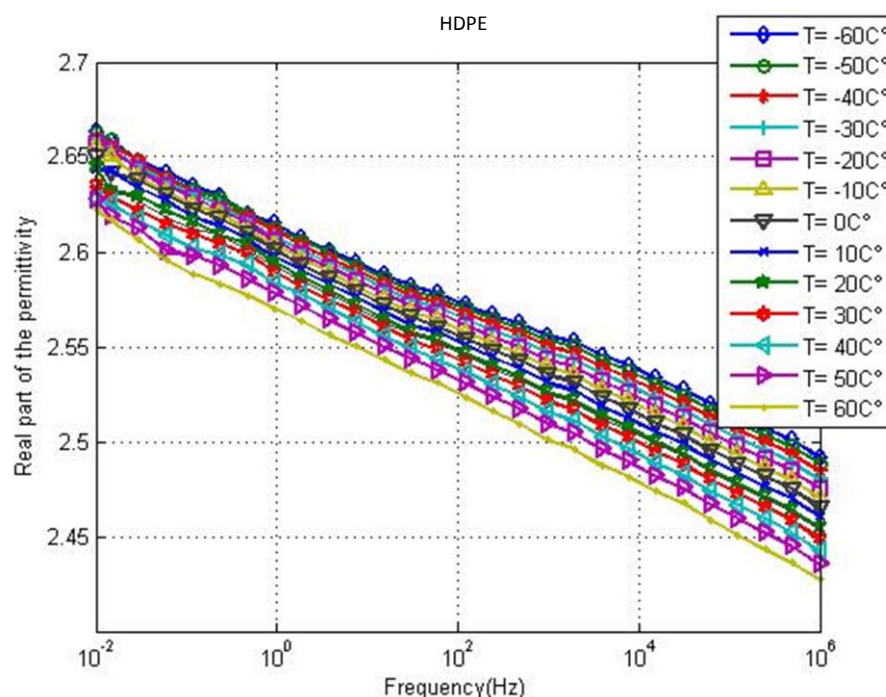


Figure V.3. la partie réelle de la permittivité ϵ' du HDPE en fonction de la fréquence pour différentes températures

D'après la figure V.3, il est clair que la constante diélectrique ϵ' diminue légèrement à mesure que la fréquence augmente. La constante diélectrique est indépendante de la température pour les polymères non polaires comme le PEHD[140]. Si un polymère était entièrement constitué de groupes non polaires ou contenait des groupes polaires disposés de telle sorte que leurs dipôles soient annulés, il aurait une faible constante diélectrique à toutes les fréquences.

Contrairement à la figure V.4, le facteur de perte varie avec la température plus vigoureusement à basse fréquence. Nous savons que le polyéthylène a une très faible température de transition vitreuse, (-120 °C), qui se situe dans la région où les fluctuations sont observées[141].

Théoriquement, un polymère non polaire tel que PEHD ne devrait montrer que la dispersion ou relaxation α puisque le seul mouvement qui peut se produire est dû à la chaîne principale à la température de transition vitreuse, mais à partir de la figure V.4, deux régions de perte sont observées en PEHD: la température et la fréquence peuvent être déterminées en reconnaissant la morphologie et l'impureté des échantillons[141].

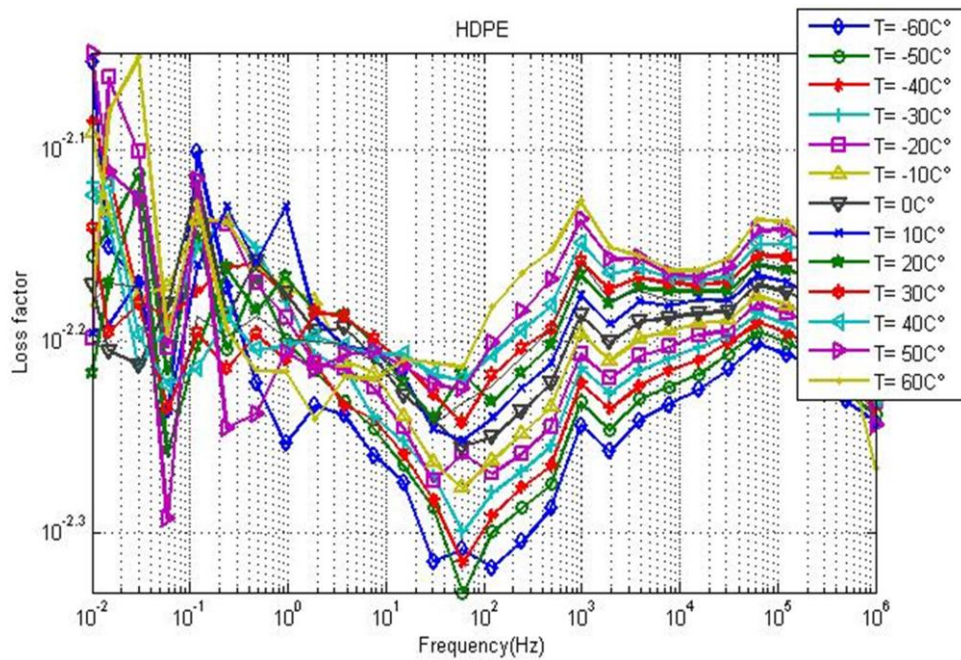


Figure.V.4. Facteur de pertes Tan(δ) du PEHD en fonction de la fréquence pour différentes températures

Identification de la relaxation

L'évolution du facteur de perte diélectrique du PEHD est présentée sur les figures.V.5, 6 et 7, dans le but de montrer l'effet de la température sur la relaxation diélectrique pour les basses et hautes fréquences.

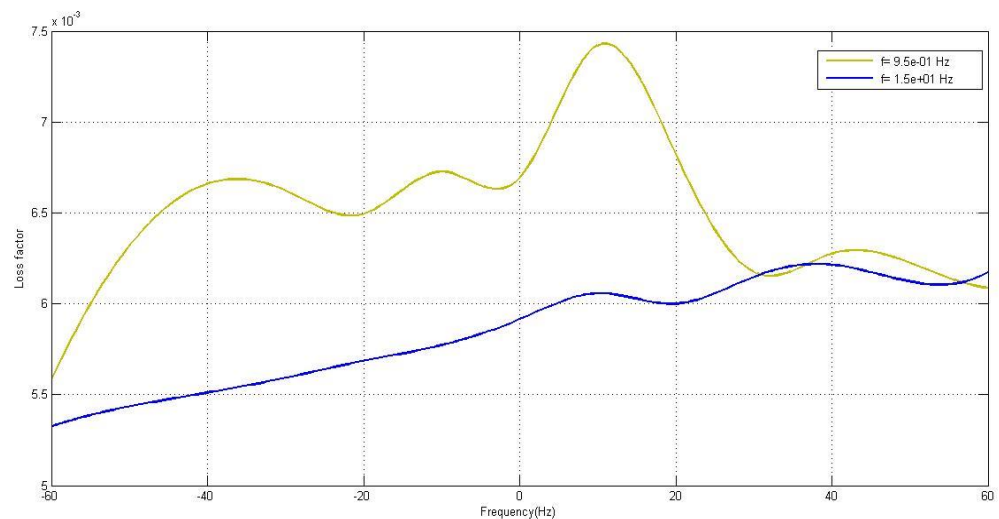


Figure. V.5. Facteur de pertes Tan(δ) du PEHD en fonction de la température pour $f=15 \text{ Hz}$ et 95 Hz .

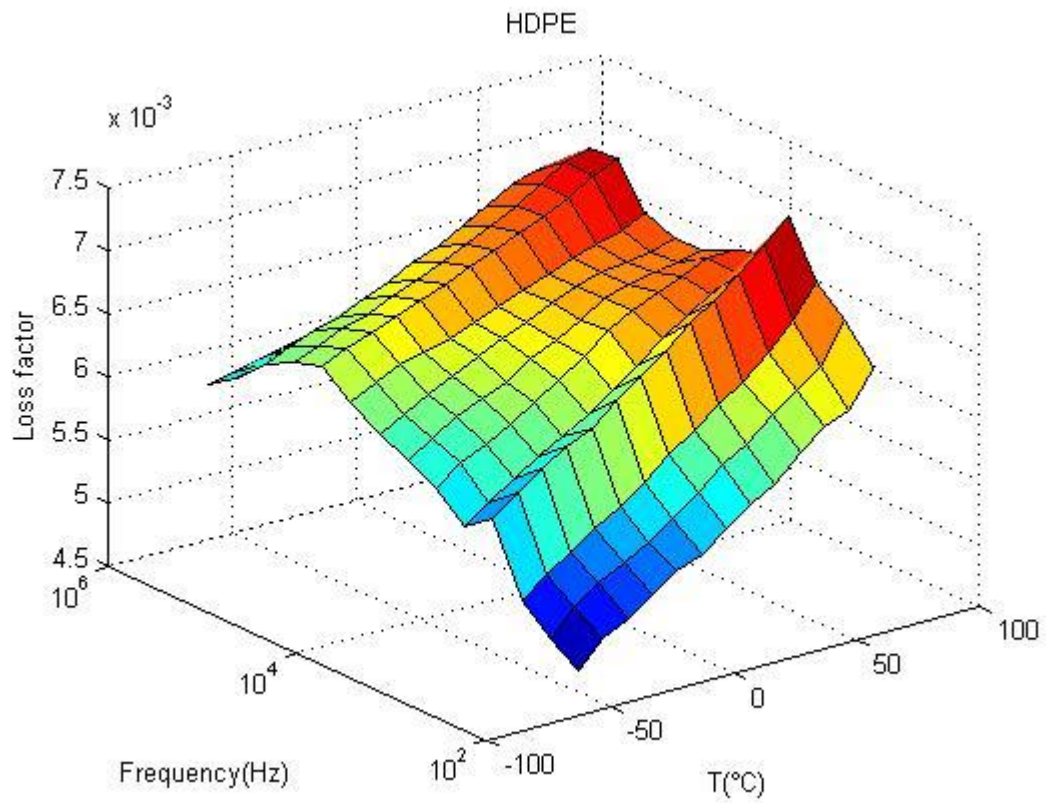


Figure.V.6. Evolution du facteur de perte diélectrique du PEHD à haute fréquence pour différentes températures

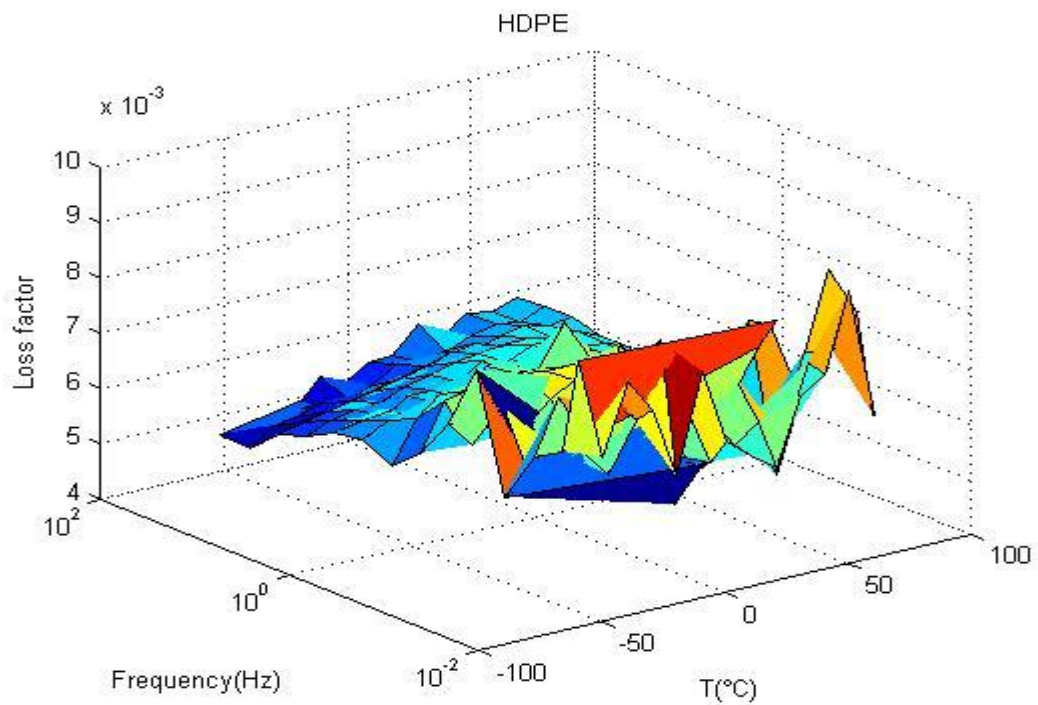


Figure.V.7. Evolution du facteur de perte diélectrique du PEHD à basse fréquence pour différentes températures

Dans le polyéthylène, il est généralement observé trois processus de relaxation : γ , β et α par ordre de température croissante.

La relaxation α

La relaxation α est universellement observée dans les polymères cristallins et est généralement attribuée au mouvement des unités de chaîne dans la partie cristalline[142].

La relaxation α se produit entre $T_\alpha = 50$ et 100 °C et s'explique par des mécanismes intralamellaires. Elle se caractérise par des mouvements coopératifs impliquant toute la longueur des chaînes cristallines. Plus le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles augmentent, plus la transition α est marquée et plus T_α est élevée. Par ailleurs, cette relaxation α se caractérise dans certains cas par l'apparition d'un second pic noté α' . Plusieurs hypothèses sont émises pour expliquer ce phénomène. Ce second pic pourrait provenir d'une cristallinité hétérogène au sein du matériau, une hypothèse consiste à dire que le pic α' provient de phénomènes de glissement à la surface des lamelles conduisant à une flexion de celles-ci. Une dernière approche suppose que α provient d'un glissement inhomogène des lamelles et que α' résulte au contraire d'un glissement homogène des lamelles[143].

La relaxation β

La deuxième relaxation a lieu aux alentours de $T_\beta = -20$ °C. L'origine de cette transition est plus complexe, trois processus semblent y participer :

- i) des mouvements de segments de chaînes de la phase amorphe[144][145].
- ii) des mouvements de molécules de la région interfaciale phase amorphe/phase cristalline[145]
- iii) des mouvements de boucles de repliement « libres » dans les lamelles cristallines[129].

Le processus β a ses origines dans la fraction amorphe. Les mécanismes moléculaires impliqués dans cette relaxation peuvent être le mouvement de la surface du pli, le mouvement du bout de la chaîne, le mouvement du point de ramification et la rotation de la chaîne dans la région amorphe. Le contenu interlamellaire augmente avec le degré croissant de ramification, en raison de laquelle la relaxation β est plus prononcée dans la PE ramifiée, alors qu'elle peut ne pas se produire dans la PE linéaire. La relaxation β est attribuée à la mobilité segmentaire coopérative de chaînes désordonnées et liée à la transition vitreuse[142].

La relaxation γ

La relaxation γ qui a lieu vers T_γ (ou T_g) = -120 °C caractérise des mouvements moléculaires dans la phase amorphe. C'est la relaxation principale associée à la transition

vitreuse. Plus le taux de cristallinité est élevé, moins le pic est intense et plus T_γ est importante[129].

La relaxation γ est à l'origine de la phase amorphe, il a été proposé que cette relaxation prend place au moins en partie à cause du mouvement des défauts dans les régions cristallines ou / et du mouvement des segments de chaîne désordonnés à la surface des cristaux de polymère. La discussion est élargie à cause de la présence possible de nombreux processus dans cette relaxation et de leur localisation. La relaxation γ est liée à la transition vitreuse et elle peut être considérée comme une transition sous-vitreuse attribuée au mouvement local de la liaison C–C centrale des segments de chaîne courte impliquant le mouvement d'un segment court (par exemple trois à quatre CH_2) s'étendant jusqu'à la phase amorphe, mais également les extrémités de la chaîne dans les phases cristallines ou amorphes[142].

Dans les figures V.5 et 6, l'évolution des valeurs du $\tan \delta$. La gamme de fréquences pour les courbes du PEHD peut également être scindée en deux parties :

- **La région de fréquences 0,01 Hz <f< 10 Hz** : variations de $\tan \delta$ aléatoires, elles n'ont pas de significations physiques mais ces valeurs restent basses.

- **La région de fréquences 1 Hz <f< 1 MHz**: variation des pertes avec des pics distincts, mais l'effet de la température n'est pas observable, vu les perturbations observés.

Nous pouvons constater pour le type de PEHD étudié qu'il y a plusieurs phases cristallines et amorphes qui peuvent donner ce genre de comportement, aussi la gamme de température doit être plus supérieure que celles choisies pour pouvoir distinguer les pics de relaxation définis en littérature.

Mais, ce qui nous intéresse le plus c'est le comportement du matériau suivant la variation de fréquence et de température.

Conductivité en courant alternatif

Les courbes de dépendance en fréquence et en température de la conductivité AC pour les films PEHD sont montrées sur les Figures V.8 et 9.

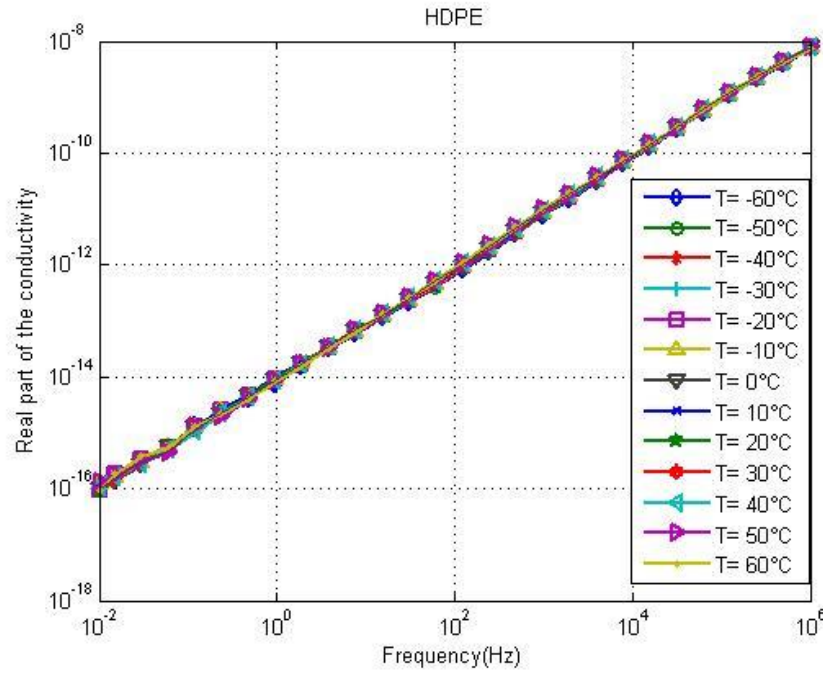


Figure.V.8 la partie réelle de la conductivité du PEHD en fonction de la fréquence pour différentes températures

La dépendance en fréquence de la conductivité AC, $\sigma' = \sigma_{AC}$, en représentation logarithmique est illustrée à la figure V.8 pour différentes valeurs de températures. On peut montrer que la conductivité obéit à la loi empirique de dépendance de fréquence donnée par la loi de puissance de la forme mais la plage correspondant à la conductivité DC est absente :

$$\sigma_{AC}(\omega) = A\omega^n \quad (V.1)$$

La variation de l'exposant n avec la température donne des informations sur le mécanisme spécifique impliqué. Comme on peut le voir sur la figure V.8, la valeur de n s'est avérée être $0 < n < 1$. Dans le cas du transport dans un milieu désordonné, la conductivité à basse fréquence a la même dépendance en fréquence que celle qui existe déjà observé dans le matériau en polyéthylène, qui caractérise un processus de conduction par sauts[146].

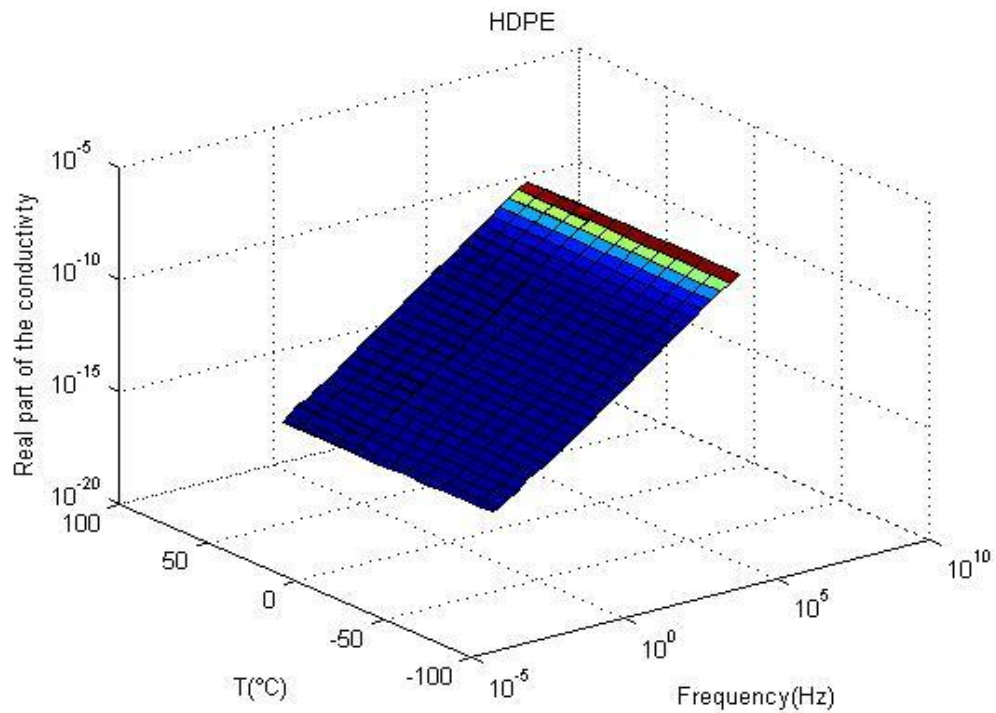


Figure.V.9. la partie réelle de la conductivité du PEHD en fonction de la fréquence pour différentes températures

V.3. Polyimide PI

V.3.1.Les propriétés chimiques

A) Spectre infrarouge IRTF

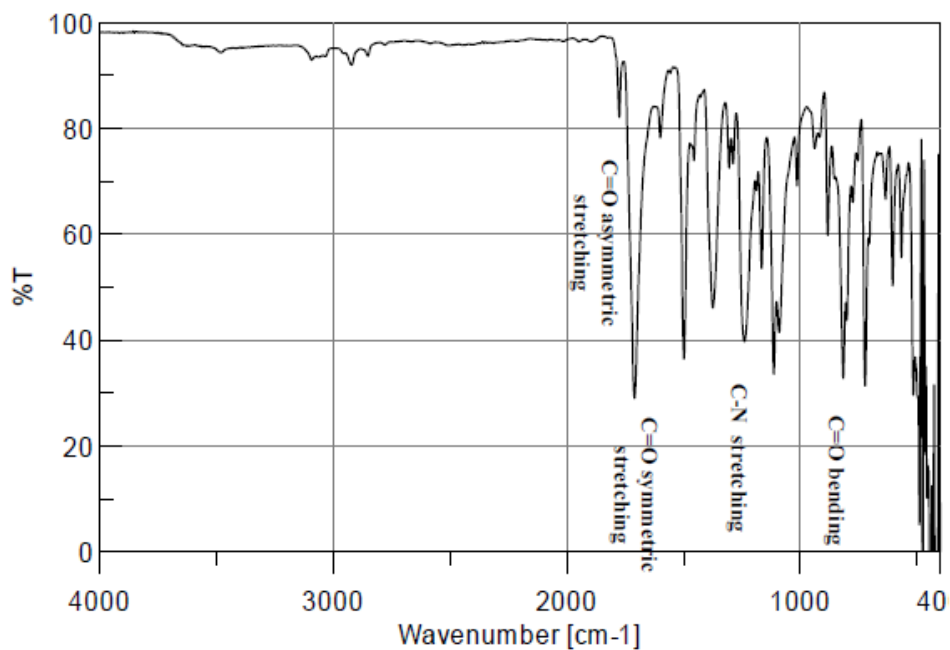


Figure V.10. Spectre infra rouge du PI

La structure des polyimides a été confirmée en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les spectres IRTF des films de polyimide ont montré les bandes d'absorption à environ 1780 cm^{-1} (étirement asymétrique C=O), 1730 cm^{-1} (étirement symétrique C=O), 1378 cm^{-1} (étirement C-N) et 721 cm^{-1} (C=O flexion)[147], qui sont caractéristiques des anneaux imides comme le montre la figure V.10. Le pic d'absorption à 1500 cm^{-1} , correspondant à l'étirement C-C du benzène p-substitué [148], le pic à $1240\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ est attribué à l'étirement C-O-C), les bandes d'absorption à environ $1070\text{-}1090$ et à $1120\text{-}1140$ correspondant à la flexion C-H [149].

C) Aspect cristallographique

La figure V.10 montre le diffractogramme aux rayons X (de $2\theta = 5^\circ$ à 100°) obtenu pour les films de polyimide d'épaisseur $d = 50\text{ }\mu\text{m}$, les motifs sont dominés par un enveloppe amorphe et des pics dus à un certain degré de cristallinité, le pic se produit à $2\theta = 26,8^\circ$. Les polyimides sont une classe de polymère avec des structures en anneau planaires qui les rendent très cristallins, et rendent l'interaction de transfert de charge très facile avec une forte capacité d'interaction polaire chaîne à chaîne générale. Les polyimides sont dérivés de précurseurs solubles hautement désordonnés et la conversion en imide a lieu dans une structure formée avec une viscosité élevée et croissante (pendant la conversion). Mais les polyimides aromatiques tels que les films de notre étude ont tendance à être amorphes ou à avoir une très faible cristallinité[150].

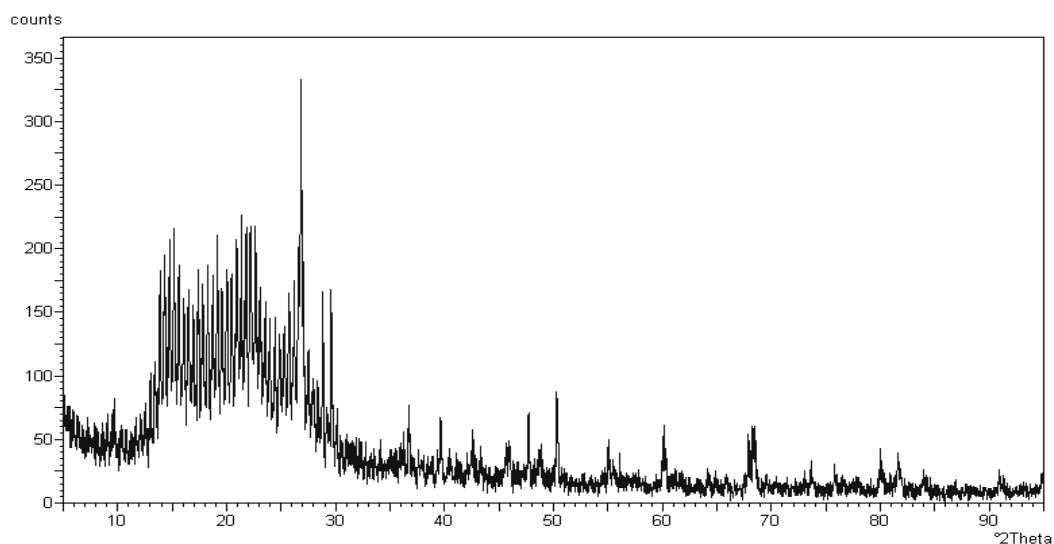


Figure V.11. Le diffractogramme XRD du polyimide

V.3.2. Les propriétés diélectriques

Les résultats expérimentaux de l'étude des dépendances en fréquence et en température du facteur de perte global $\tan\delta$, et de la partie réelle de la permittivité ϵ' pour les échantillons de PI sont illustrés aux figures V.12 et V.13.

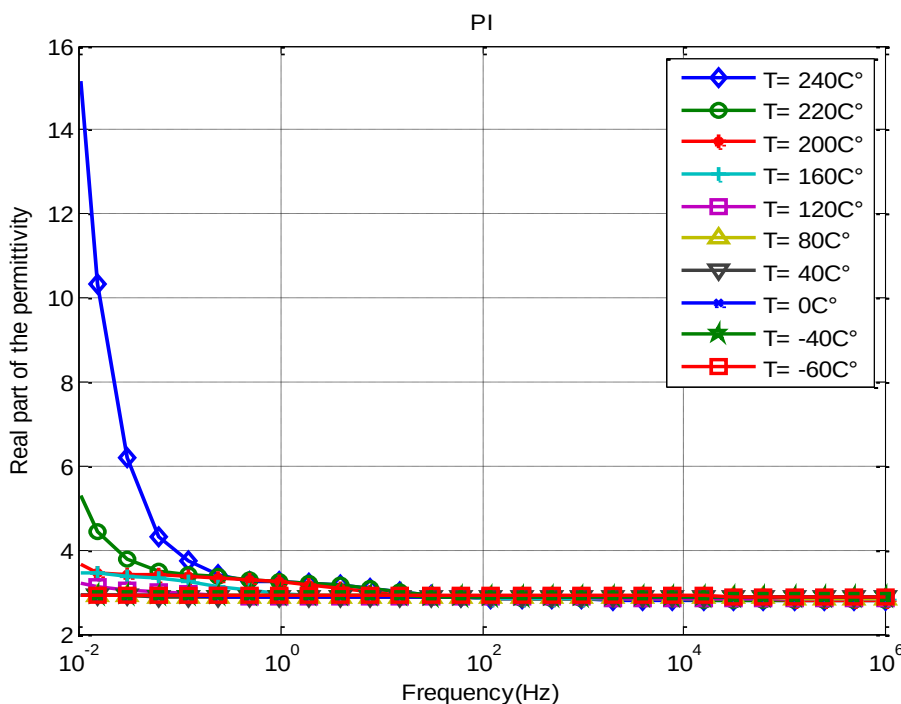


Figure V.12. La partie réelle de la permittivité ϵ' du PI en fonction de la fréquence

D'après la figure V.12, on peut voir que ϵ' reste constant lorsque la fréquence augmente jusqu'à une certaine température ou augmente rapidement, ce que l'on appelle la température de transition vitreuse T_g . La constante diélectrique dépend de la capacité des unités polarisables dans un polymère à s'orienter assez rapidement pour suivre les oscillations d'un champ électrique alternatif. Pham et al [151] expliquent que les valeurs élevées de ϵ' peuvent être attribuées à l'accumulation de porteurs de charge aux interfaces au sein de l'échantillon (phénomène de polarisation interfaciale) et / ou à l'interface entre l'échantillon et les électrodes (polarisation de l'électrode -EP).

L'augmentation de la constante diélectrique ϵ' aux basses fréquences, comme le montre la figure V.12, est probablement due à l'accumulation de charges aux électrodes [152], aussi cette augmentation, pourrait s'expliquer par une augmentation du mouvement des chaînes moléculaires dipolaires des polyimides à haute température. A des températures plus basses, les dipôles sont rigidement fixés dans le polymère, ce qui ne laisse aucune possibilité d'orientation dipolaire avec le champ électrique appliqué. Lorsque la température augmente,

les dipôles deviennent plus libres pour suivre le champ appliqué et par conséquence, la polarisation augmente[153].

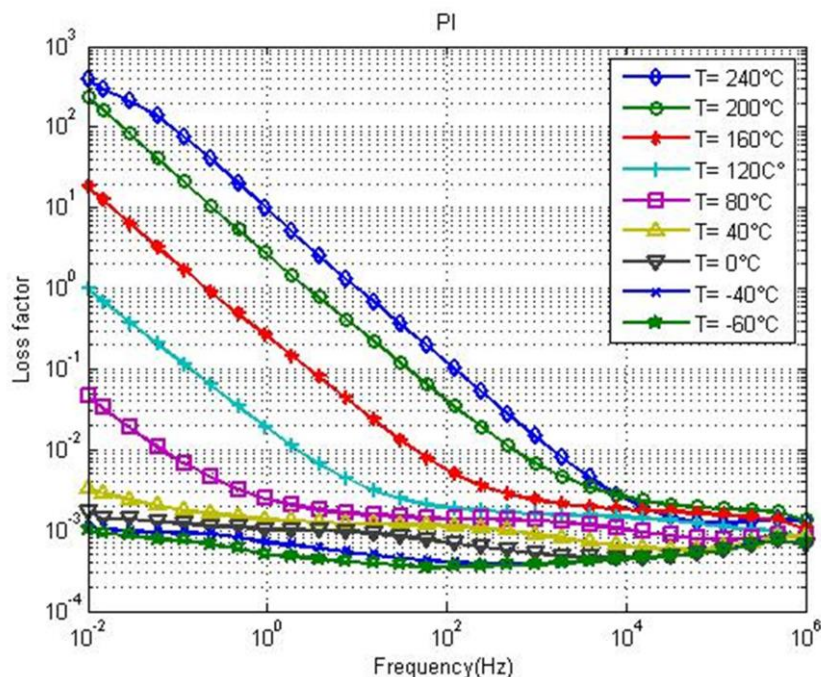


Figure.V.13. Le facteur de perte $\tan(\delta)$ du PI en fonction de la fréquence pour différentes températures

Le PI est un polymère polaire; nous notons que la température a un effet sur la permittivité et les pertes diélectriques. Aux hautes fréquences, la forme de la courbe $\tan(\delta)$ change en raison de la conductivité de saut intrinsèque.

Le polymère devient hautement conducteur, le facteur de perte augmente rapidement. Comme le rappelle[141], le mécanisme est probablement la polarisation interfaciale avec les porteurs de charge qui s'accumulent aux frontières entre les régions cristallines et amorphes.

V.3.3 Identification de la relaxation dans le PI

La figure V.14 représente la variation du facteur de perte $\tan(\delta)$ des films PI en fonction de la température pour différentes fréquences, les fréquences ont été choisies pour montrer le phénomène de relaxation diélectrique pour les très faibles fréquences $f = 0,01\text{Hz}$, à très haute fréquences $f = 1\text{ MHz}$.

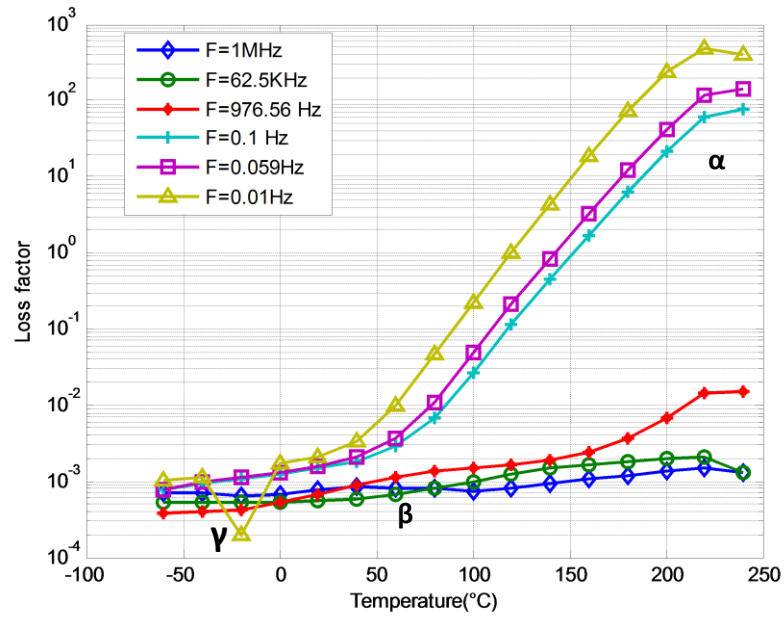


Figure. V.14. Facteur de pertes $\text{Tan}(\delta)$ du PI en fonction de la température pour différentes fréquences

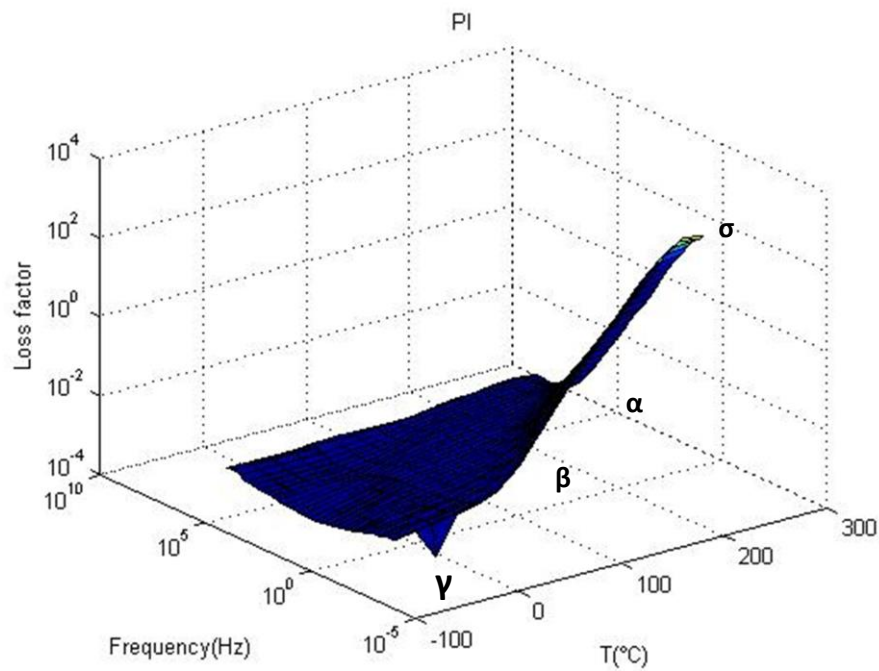


Figure.V.15. Facteur de pertes $\text{Tan}(\delta)$ du PI en fonction de la température et de la fréquence

Sur le facteur de perte Figures 14 et 15, il est possible d'observer trois processus de relaxations: γ , β et α .

La relaxation α

La transition ou relaxation α est attribuée aux ré-orientations des dipôles dues aux mouvements segmentaires des chaînes principales et se manifeste à haute température, elle est affectée à la phase cristalline [53].

La relaxation nommée α s'observe à haute température à partir de 240 ° C, ce phénomène est plus important en amplitude que les deux précédents. Elle correspond à l'occurrence de la transition vitreuse, et cette relaxation est due à un phénomène coopératif impliquant des mouvements segmentaires micro-browniens de la chaîne [154].

La relaxation β

La relaxation β qui est attribuée aux mouvements micro-browniens des groupes latéraux accompagnés des distorsions locales des chaînes principales et elle est associée à la température de transition vitreuse. La relaxation β se produit en dessous de T_g . Il y a beaucoup d'explications concernant la relaxation β . Il a été proposé que le principal type de mouvement est une vibration rotationnelle de petits segments d'une chaîne autour de positions de quasi-équilibre. Le mouvement des anneaux de phénylène et d'imide contribue à la vibration. Il a également été rapporté que la relaxation β est liée à la rotation des groupes phénylène et imide [155].

Pour la transition β dans les polyimides, plusieurs explications ont été postulées impliquant des mouvements essentiellement locaux, englobent de plus grandes parties de l'unité récurrente qui répondent de manière corrélée [156][157]. Ngai et Paluch [158] expliquent que l'origine de la relaxation β est attribuée à des mouvements de faible amplitude qui impliquent tout le segment de répétition dans des systèmes plus rigides.

D'autres études [157][159] ont donné une relation entre le degré de cristallinité et l'amplitude des relaxations exprimées; il a été trouvé que pour des échantillons ayant une cristallinité de 100%, l'amplitude de la relaxation β est très proche de zéro. La β -relaxation dépend de la structure chimique de la diamine et disparaît à 100% de cristallinité car les mouvements introduits lors du processus de relaxation β se produisent dans les diamines non cristallisées.

La relaxation γ

La relaxation γ est attribuée au mouvement de rotation des groupes chimiques de petite dimension dans la phase amorphe[141].

La relaxation γ se manifeste à une température négative [160] et est attribuée aux oscillations locales à petite échelle des anneaux d'imides. T_γ est habituellement au voisinage de -60 à 0°C, et T_β est observé entre 50 et 100 ° C. En raison du caractère local des relaxations sous transition vitreuse, leurs relations temps-température peuvent être décrites par une énergie d'activation constante selon la relation d'Arrhenius.

De nombreuses études expliquent que la présence d'eau résiduelle dans le polymère semble jouer un rôle important dans le cas de la transition γ [161][162], et fournissent une relation entre la teneur en eau et l'intensité de la relaxation [161]. La relaxation γ dépend non seulement de la présence de molécules d'eau couplées, mais peut également refléter des mouvements limités tels que des oscillations de cycle phényle [163].

Dans notre étude, les films de Polymides utilisés ont un degré de cristallinité moyen, on peut noter que l'amplitude des relaxations α et β est liée au contenu amorphe et elle est attribuée au fait que le moment dipolaire effectif dans les régions désordonnées est inférieur en raison des contraintes de mouvement dues à la région ordonnée[159]. Et aussi, dans les polymères amorphes, il semble que les segments de la chaîne mobile se trouvent dans divers environnements dans la sphérulite entraînant une augmentation des relaxations à la fois α et β , et un comportement similaire serait obtenu pour les polymères ayant un degré de cristallinité moyen[69].

La conductivité en courant alternatif

Les courbes de dépendance en fréquence et en température de la conductivité AC pour les films PI sont montrées sur les figures V.16 et V.17.

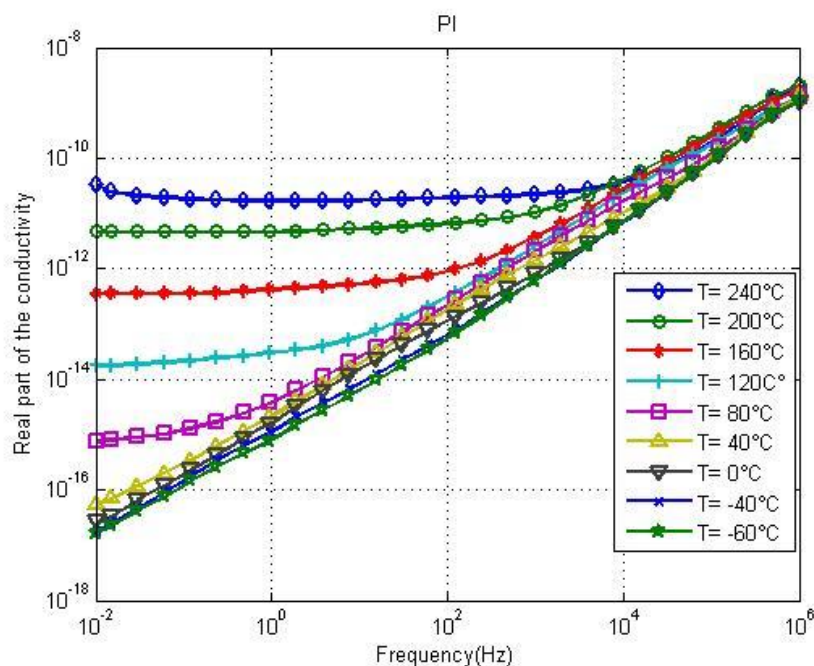


Figure.V.16. la partie réelle de la conductivité $\sigma'(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ du PI en fonction de la fréquence pour différentes températures

La partie réelle de la conductivité σ' qui représente la conductivité AC montre une plage constante aux fréquences entre 10^{-2} et 10^2 , et augmente avec la température dans cette plage de fréquence, puis augmente avec la fréquence après la valeur de 10^2 mais reste constante avec la température. La partie constante est presque égale à la conductivité DC et ne peut être observée qu'à haute température. La figure V.16 montre un tel comportement de conductivité.

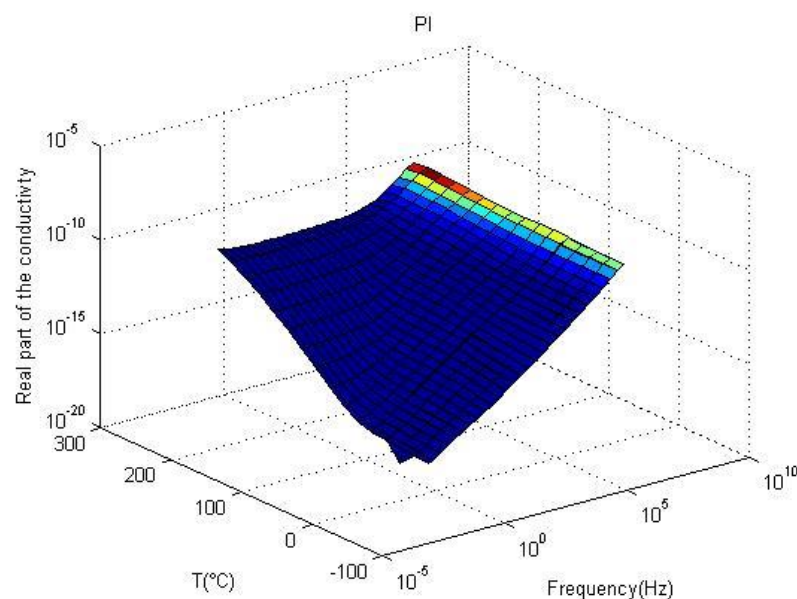


Figure.V.17. la partie réelle de la conductivité $\sigma'(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ du PI en fonction de la fréquence et de la température

Sur chacune de ces caractéristiques, deux régions diffèrent considérablement. À haute fréquence, la conductivité AC change linéairement avec la fréquence. A basse fréquence, devient indépendante de la fréquence et on peut voir une plaque horizontale qui correspond à la conductivité DC, un tel comportement peut être décrit par "loi de puissance universelle de Jonscher" [164]

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n \quad (V.2)$$

En outre, nous notons que lorsque la température augmente, l'amplitude de la conductivité DC augmente également et s'étend vers les fréquences plus élevées, à haute température les porteurs de charge peuvent plus facilement se déplacer dans la bande de conduction: le temps d'établissement d'un état stable devient plus court. Le phénomène de conduction est observé à une fréquence plus élevée.[165]

L'exposant fractionnaire n (eq.V.2) est utilisé pour comprendre le mécanisme de conduction ou de relaxation dans les matériaux isolants, n et A le facteur pré-exponentiel ont été tracés en fonction de la température sur les figures V.18 et V.19 respectivement.

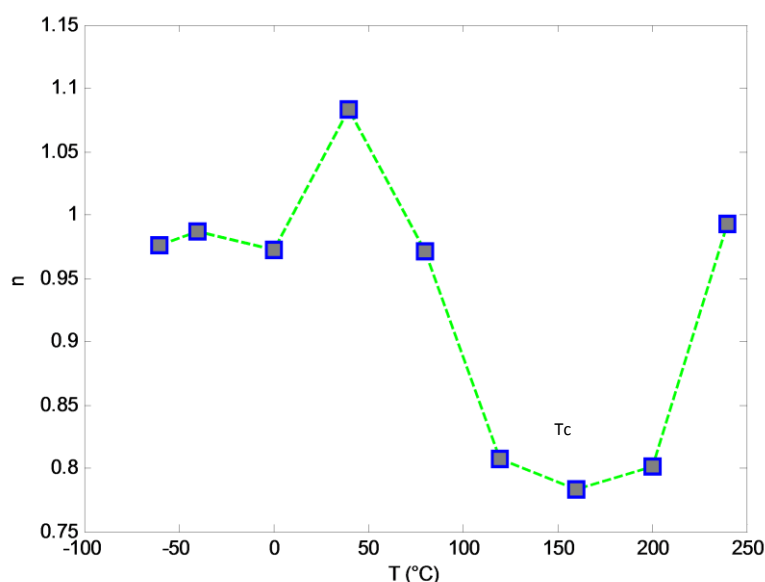


Figure.VI.18. La Variation du facteur exposant $n(T)$ avec la température

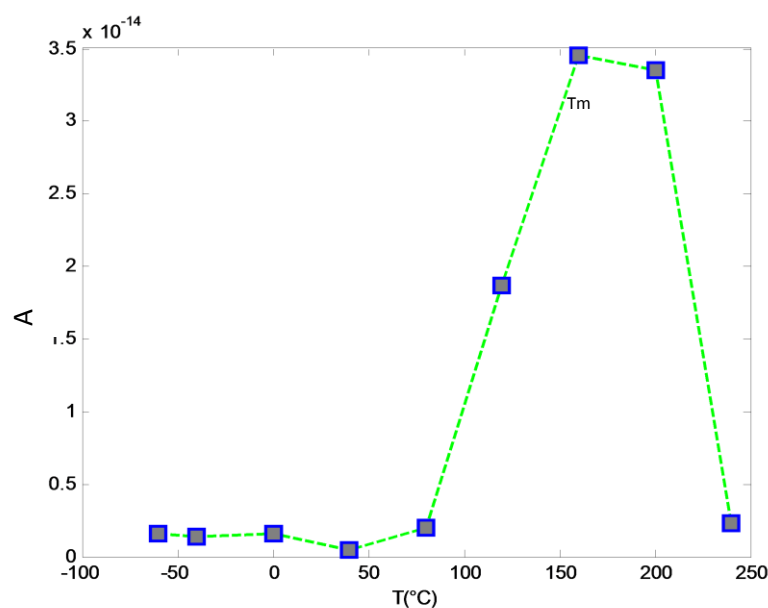


Figure.V.19. La Variation du pré-exposant $A(T)$ avec la température

A partir de la figure V.19, nous notons dans notre type de polymère que l'exposant n (voir éq.3) diminue avec l'augmentation de la température qui caractérise la conduction électronique par le processus de saut [166].

L'interaction entre les porteurs de charge participant au processus de polarisation est caractérisée par le paramètre n . À des températures très basses, n est proche de la valeur unitaire et cela implique un cas de Debye, et à mesure que la température augmente, l'interaction augmente, entraînant une diminution de n .

Une caractéristique intéressante des figures. V.18 et 19 qu'il y a deux régions dans les deux figures: la valeur de n diminue à mesure que la température augmente et atteint un minimum près de T_c et ensuite augmente avec l'augmentation de température, inversement le paramètre A augmente avec la température jusqu'à un T_m maximum, l'observation importante est que $T_c = T_m \approx 160^\circ \text{C}$. Le minimum observé à T_c dans $n(T)$ et maximal ou pic dans $A(T)$ implique la forte interaction entre les porteurs de charge et le réseau [167], d'autres auteurs ont trouvé les mêmes résultats mais en céramique [168].

De cette observation, on peut conclure qu'il existe une relation entre les deux paramètres: n et A , il y a un manque d'information sur cette relation, Papathanassiou [169] a découvert que: le rapport $-\log A/n$ est constant pour différents matériaux, ce qui indique que l'évolution de la température de $-\log A$ est proportionnelle à l'évolution de la température de n , avec une

proportionnalité constante en fonction du type spécifique de matériau et c'est toujours une question ouverte.

V.4. Le polyéthylène naphthalate PEN

V.4.1. Les propriétés chimiques

A) Spectre infrarouge IRTF

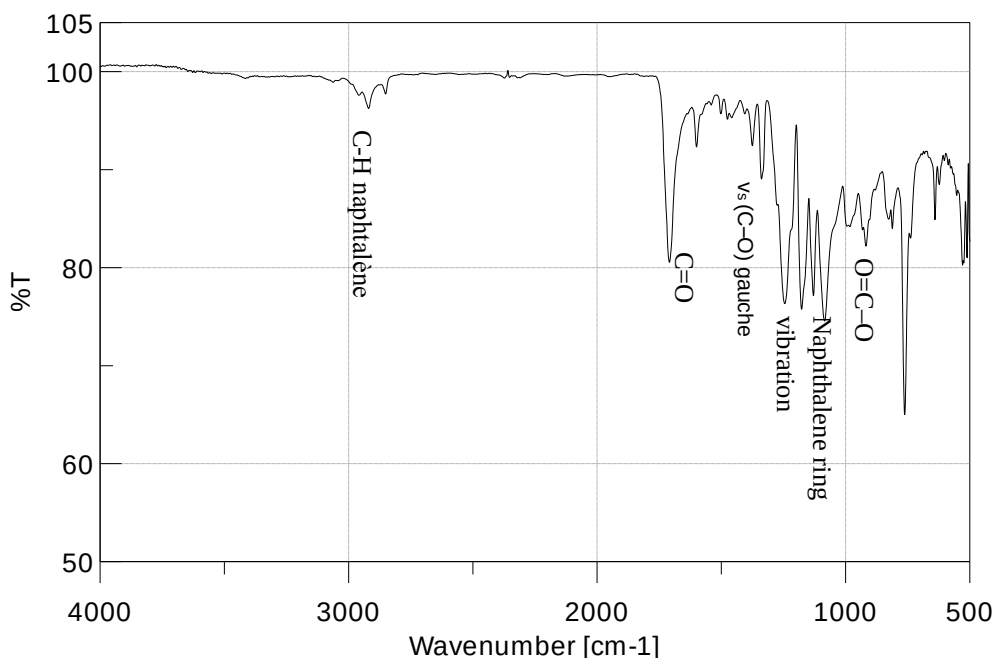


Figure V.20. Spectre infra rouge du PEN

Le spectre IRTF du film PEN à température ambiante est présenté à la figure V.20. L'attribution des pics permet de comprendre la structure moléculaire du matériau. La bande d'absorption autour de 2919 cm^{-1} appartient au mode d'étirement des groupes (CH_2).

À 1709 cm^{-1} apparaît la vibration d'étirement de la liaison ($\text{C} = \text{O}$). Les vibrations caractéristiques de l'anneau $\text{C} = \text{C}$ des aromatiques ou du naphthalène apparaissent à 1600 , 1558 et 1502 cm^{-1} . La bande autour de 1475 cm^{-1} est affectée à la vibration de cisaillement (CH_2) pour la conformation trans à la fois dans les phases amorphe et cristalline. Alors que, à 1457 cm^{-1} est affecté à la vibration de cisaillement (CH_2) pour la conformation gauche. Celui autour de 1405 cm^{-1} appartient à la vibration des anneaux aromatiques [170]-[171]

Les bandes d'absorption à 1375 cm^{-1} et 1338 cm^{-1} sont attribuées à la vibration (CH_2) de wagging de la conformation trans et de la conformation gauche respectivement. À 1275 cm^{-1} et 1244 cm^{-1} sont soit les liaisons ($=\text{C}-\text{O}$) étirement ou celle de la vibration de l'anneau

aromatique. Les bandes d'absorption à 1177, 1129 et 1084 cm^{-1} font partie de la vibration de l'anneau de naphthalène [172]

Les bandes d'absorption à 932 cm^{-1} et 918 cm^{-1} sont généralement attribuées à la vibration hors-plan aromatique (C-H). Le pic à 812 cm^{-1} est associé à la vibration oscillante hors-plan dans une conformation trans des groupes (CH_2), il appartient à la phase cristalline du PEN [173]. Les bandes à 762 et 738 cm^{-1} sont affectées à la vibration de flexion hors-plan aromatique (C-H). Alors que, à 640 cm^{-1} est attribuée à la vibration de flexion (C-O-C) et à la vibration de l'anneau aromatique. La flexion hors-plan aromatique (C-H) apparaît à 474 cm^{-1} . Les bandes d'absorption à 1709, 1475, 995, 904, 932, 982 et 812 cm^{-1} sont caractéristiques de la phase cristalline [170][171].

B) Aspect cristallographique

Sur la figure V.21 est rapporté le diagramme de diffraction des rayons X (de $2\theta = 5^\circ$ à 100°) de l'échantillon. Il apparaît sur le spectre un pic intensif dans l'intervalle 2θ allant de 20° à 30° . Un tel pic révèle le degré de cristallinité élevé de l'échantillon qui a été trouvé ($\chi_c = 87,7\%$).

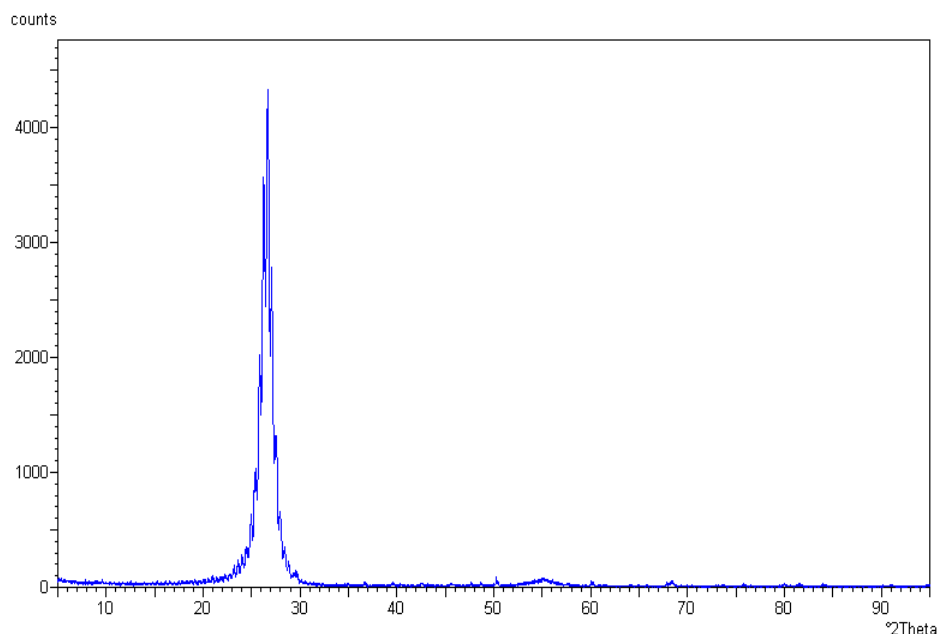


Figure.V.21: Le diffractogramme XRD pattern du PEN

Plusieurs études ont montrés que le PEN peut afficher deux formes cristallines tricliniques différentes α et β [174][175]. Les dimensions de la forme α sont: $a=0.65\text{nm}$, $b=0.575\text{nm}$, $c=1.32\text{nm}$ et $\alpha=81.33^\circ$, $\beta=144^\circ$, $\gamma=100^\circ$. Ceux correspondant à la forme β sont: $a=0.926\text{ nm}$, $b=1.559\text{ nm}$, $c=1.273\text{ nm}$ et $\alpha=121.6^\circ$, $\beta=95.57^\circ$, $\gamma=122.52^\circ$ [176]. Une autre

étude, suggère un troisième, la forme γ monoclinique, trouvée dans les PEN monocristaux[177].

A partir des deux méthodes de caractérisation, il apparaît bien que ce PEN est fortement cristallin avec une phase α cristalline [170].

V.4.2. Les propriétés diélectriques

Les résultats expérimentaux portant sur les effets de la température sur le facteur de perte ($\tan\delta$) et la partie réelle de la permittivité ϵ' des échantillons de PEN sont rapportés sur les figures.22 et 23 respectivement.

On peut observer que le facteur de perte ainsi que $\tan\delta$ augmentent pour les basses fréquences et les températures plus élevées. Ceci peut être expliqué par un processus de relaxation se produisant dans cette gamme de fréquences et connu comme la relaxation α associée à la transition verre-caoutchouc dans les régions amorphes [178]

En plus de cela, on peut prendre en compte les effets de conductivité de la polarisation globale et interfaciale entre les régions amorphes et cristallines, ce qui peut contribuer à cette augmentation [152],[179].

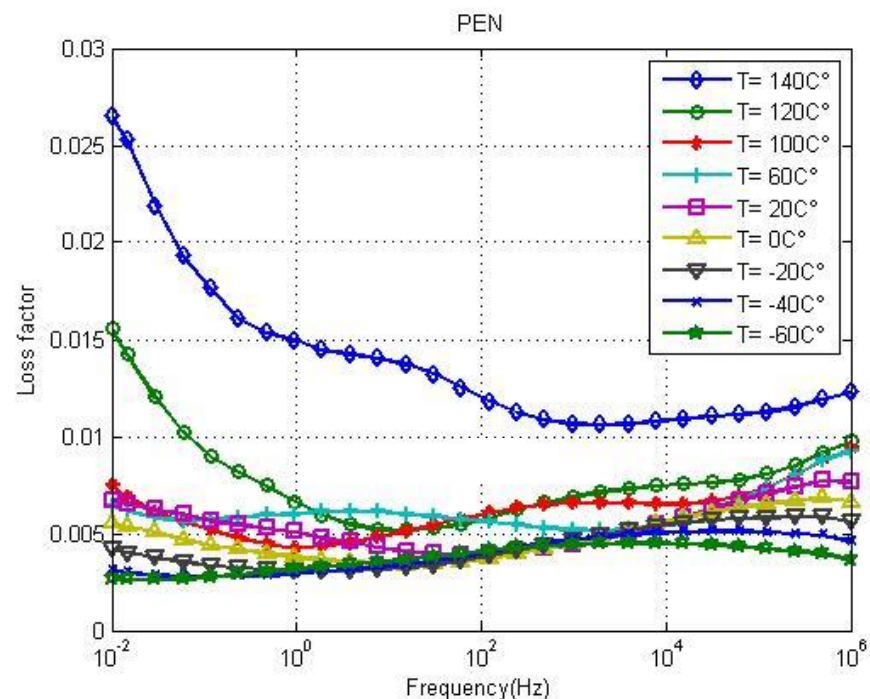


Figure.V.22: Facteur de pertes $\tan(\delta)$ du PEN en fonction de la fréquence pour différentes température

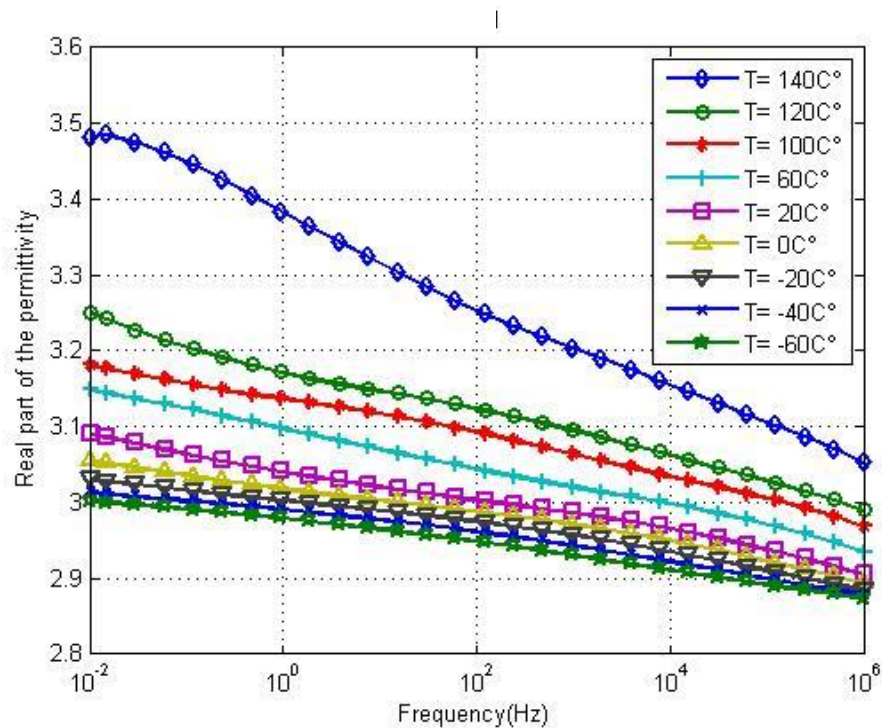


Figure.V.23: La partie réelle de la permittivité ϵ' de PEN en fonction de la fréquence pour différentes températures

Les valeurs de ϵ' et $\tan\delta$ augmentent significativement à 140 °C en raison du pic α et du début de la conduction σ . On peut encore en déduire que la constante diélectrique ϵ' augmente avec la température à cause de la contribution du processus de relaxation.

Une comparaison de ces résultats avec d'autres études révèle que les valeurs de ϵ' et $\tan\delta$ sont beaucoup plus faibles par rapport à d'autres films PEN. Ceci peut s'expliquer par le fait que le degré de cristallisation affecte fortement les modes de relaxation secondaires par une réduction significative de l'amplitude des pics de relaxation [173].

Identification de la relaxation

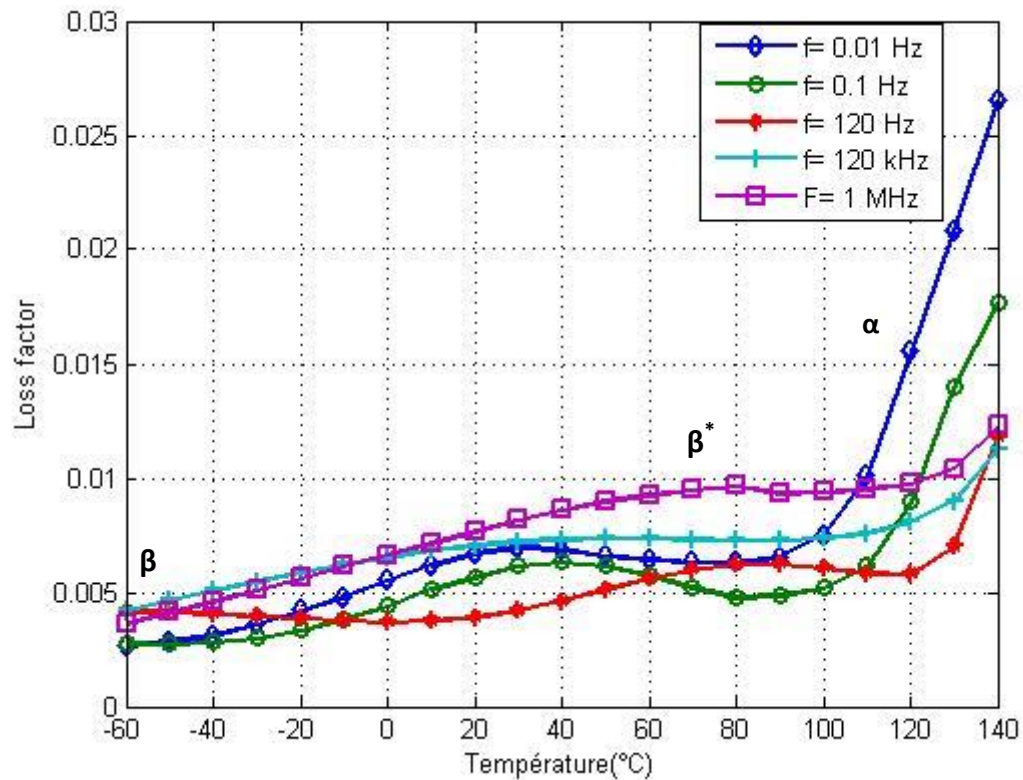


Figure V.24. Facteur de pertes $\tan(\delta)$ du PEN en fonction de la température pour différentes fréquences

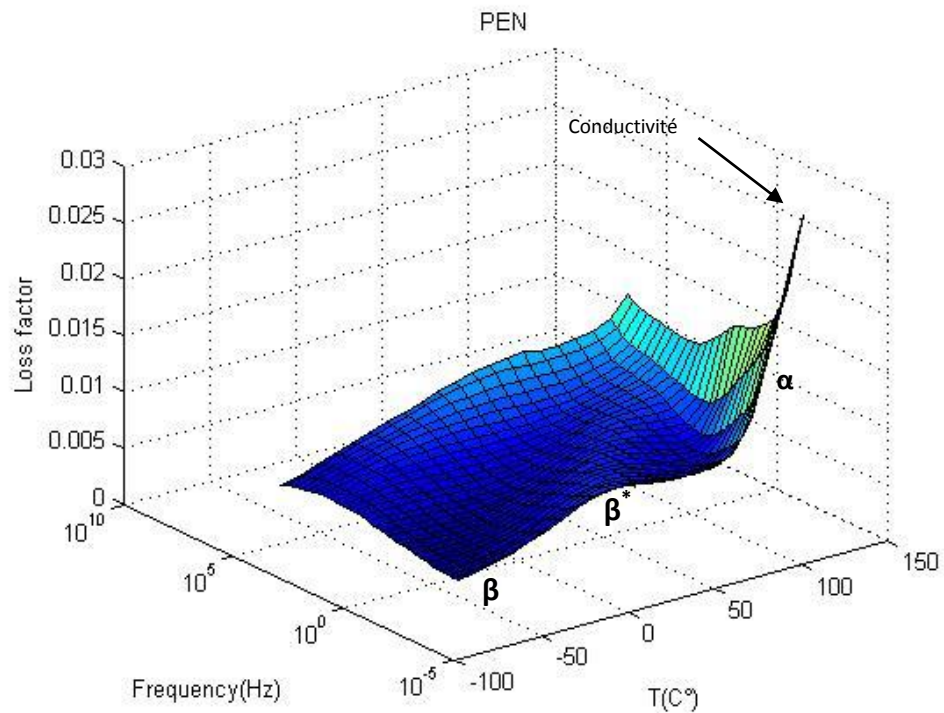


Figure V.25: Facteur de pertes $\tan(\delta)$ du PEN en fonction de la température et de la fréquence

En plus de la α -relaxation décrite ci-dessus, on peut observer la présence des processus β^* et β (dans le sens de la diminution de température): Les deux sous- T_g , relaxations β et β^* sont associés à des mouvements locaux de groupes ester (comme pour le PET) et à des mouvements partiellement coopératifs d'agrégats de naphthalène respectivement [180].

La relaxation α

La relaxation principale α est associée à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse et résulte des mouvements micro-browniens et coopératifs des segments de chaîne induits par un réarrangement conformationnel de toutes les chaînes [181][182]. Cela semble être dû à certaines interactions entre les phases cristalline et amorphe du matériau [183]. Les mouvements collectifs des unités structurales dans les polymères semi-cristallins se déplacent vers des températures plus élevées, très probablement en raison des changements dans la mobilité moléculaire des chaînes macromoléculaires situées à proximité des entités cristallines. On peut également considérer que le pic de relaxation se déplace vers des températures plus élevées lorsque la fréquence augmente, en raison de la vitesse croissante du mouvement des molécules [184].

La relaxation β^*

La relaxation β^* apparaît dans la gamme des températures allant de 80°C à 100°C. Elle est attribuée au mouvement relatif des deux cycles condensés présents dans la chaîne du polymère. Il est suggéré également que soit les deux conformations possibles en PEN (c'est-à-dire trans et cis, du naphthalène) ou les deux liaisons ester contribuent au début de cette relaxation [185], [186]. Dans l'unité récurrente de PEN, le groupe naphthalène ne semble pas être symétrique par rapport à l'axe de la chaîne principale, donc le processus β^* pourrait être le résultat de changements dans le moment dipolaire résultant des mouvements de ce groupe.

L'alignement local entre l'anneau naphthalène est seulement éphémère, car il apparaît et disparaît avec le temps écoulé, ceci est lié à certains processus de relaxation du PEN, en particulier le processus β^* [168].

De plus, les unités de naphthalène sont non polaires. Ainsi, l'intensité de la relaxation β^* pourrait être due à des groupes ester, en particulier aux fluctuations des groupes ester à l'intérieur ou à proximité des agrégats [187]. Aussi, ce pic peut être associé à des mouvements hors du plan du noyau naphthalène.

La relaxation β

La relaxation β du PEN survenant à basse température est similaire à celle du PET[188]. La mobilité des groupes carbonyle de PEN (c'est-à-dire des groupes $-\text{COO}$ attachés aux noyaux aromatiques) est responsable de la relaxation de β pour la température proche de $T_{\beta} \approx -50^{\circ}\text{C}$ [26][5]. D'autres auteurs [189] ont ensuite interprété le mode β comme étant dû aux carbonyles ($\text{C}=\text{O}$). Étant donné la répartition homogène des électrons sur le groupe phényle, Krause et al. [190] pensent que ce pic peut trouver ses sources dans des mouvements complexes, dans lesquels interviennent à la fois les carbonyles à basse température et les phényles à haute température.

Une autre affirmation [191] montre que ce mode est dû aux mouvements locaux des groupes $-\text{CH}_2$, et que le groupe ester ($-\text{COO}$) connecté au noyau naphthalène ne peut pas contribuer à ce mode de relaxation.

Les échantillons semi-cristallins montrent une diminution de l'amplitude de relaxation β en fonction de l'extension de la phase amorphe. Cette relaxation se produit dans la phase amorphe; son amplitude dépend également du degré de cristallinité. Ce dernier tend à diminuer l'amplitude de relaxation β d'une manière non linéaire. Ces résultats supportent l'idée que la phase amorphe et la phase cristalline combinent leurs effets sur une telle relaxation. En effet, lorsque le degré de cristallinité du matériau augmente, comme dans le cas du polymère étudié, le volume libre diminue également, conduisant ainsi à un abaissement de la mobilité moléculaire. Par conséquent, la dissipation d'énergie est réduite empêchant toute évolution structurelle du matériau[170].

Les trois relaxations diélectriques décrites ci-dessus sont fortement réduites dans le PEN semi-cristallin comparativement au spectre de l'échantillon amorphe pur. Ceci peut s'expliquer par la diminution de la fraction amorphe totale présente dans le matériau semi-cristallin. On a remarqué que la température de β et β^* reste presque constante lorsque la cristallinité augmente. Inversement, la relaxation α , se déplace vers des températures plus élevées et son amplitude diminue avec l'augmentation de la cristallinité. Ceci indique que la relaxation α est plus sensible que β et β^* aux changements survenant dans la microstructure. La fraction amorphe à l'intérieur des sphérulites présente une température de transition vitreuse plus élevée que la fraction amorphe dans le reste de la matrice. Cela conduit à un déplacement du pic α [192][167].

La conductivité en courant alternatif

La figure V.26, montre la variation de la conductivité électrique σ_{ac} en fonction de la fréquence pour différentes températures. σ_{ac} augmente linéairement et sensiblement avec la fréquence. Cependant, la température ne l'affecte pas nettement puisque toutes les courbes sont proches les unes des autres. En effet, l'augmentation du taux de cristallinité empêche le polymère d'évoluer davantage en raison de l'abaissement du volume libre, réduisant drastiquement la mobilité moléculaire[170].

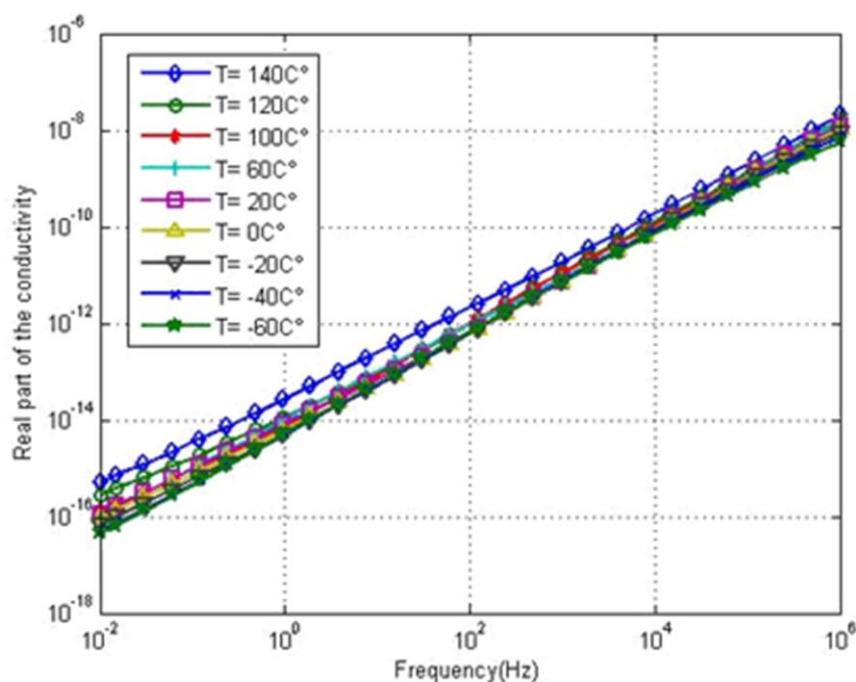


Figure.V.26. la partie réelle de la conductivité $\sigma'(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ du PI en fonction de la fréquence pour différentes températures

La conductivité en courant alternatif augmente avec la fréquence indiquant la conduction du type à sauts [193]. Cependant, on peut observer l'absence de la région indépendante de fréquence à basse fréquence appelée plateau indépendant de la fréquence, à partir de laquelle la valeur σ_{dc} est estimée. Ceci est probablement dû au haut degré de cristallinité du matériau, et il est connu que la conductivité en courant continu diminue de manière significative avec l'augmentation de la cristallinité [194].

Des informations supplémentaires sur le mécanisme de conductivité peuvent être obtenues en analysant la dépendance en température de l'exposant de fréquence n comme décrit par la loi de puissance universelle de Jonscher (voir eq.2). Les valeurs de l'exposant de fréquence n ont été calculées à partir de la pente des lignes de régression des données (figure

V.26). Puis ils ont été tracés en fonction de la température comme indiqué sur la figure V.27. Il est clair que n diminue avec l'augmentation de température jusqu'à atteindre T_1 , puis augmente jusqu'à T_2 , c'est-à-dire la région de température des relaxations β et β^* , indiquant que les n valeurs sont influencées par la dynamique des chaînes macromoléculaires [160]. Au-delà de T_2 on peut observer que n diminue à nouveau. L'interaction entre les porteurs de charge participant au processus de polarisation est caractérisée par le paramètre n . A très basse température, n est proche de la valeur unitaire et cela implique un cas de Debye, et à mesure que la température augmente, l'interaction augmente, conduisant à une diminution de n , qui caractérise une conduction électronique par saut. Au-delà de T_2 on peut observer que n diminue à nouveau. L'interaction entre les porteurs de charge participant au processus de polarisation est caractérisée par le paramètre n . A très basse température, n est proche de la valeur unitaire et cela implique un cas de Debye, et à mesure que la température augmente, l'interaction augmente, conduisant à une diminution de n , qui caractérise une conduction électronique par saut.

D'autre part, le paramètre A , a un comportement inverse avec la température, indiquant la connexion entre les deux paramètres. Comme il a été expliqué précédemment, dans l'étude de Papathanassiou [169]. Une autre étude récente [195] a montré que $-\log A / n$ en fonction de la température reste essentiellement constante. C'est encore une question ouverte pour expliquer le lien existant entre A et n même avec des quantités microscopiques. Le cas échéant, pourquoi la loi de puissance reste-t-elle valide pour différents types de matériaux et pour les mécanismes de transport de charge.

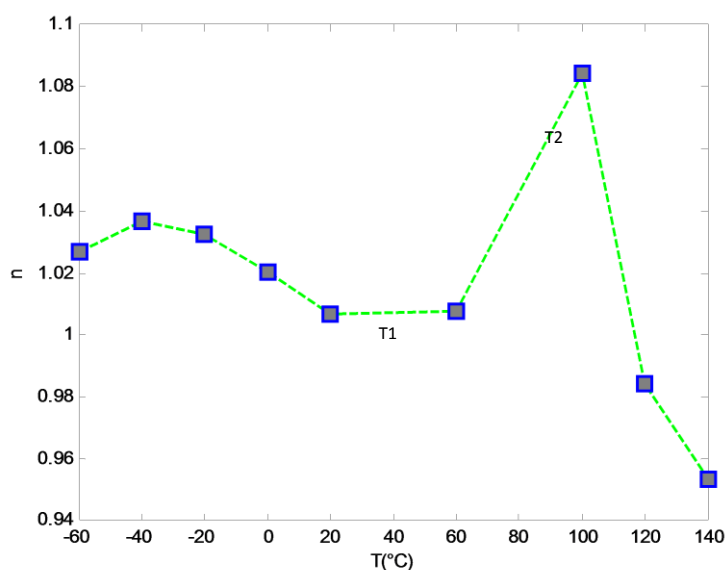


Figure.V.27. La Variation du facteur exposant $n(T)$ avec la température

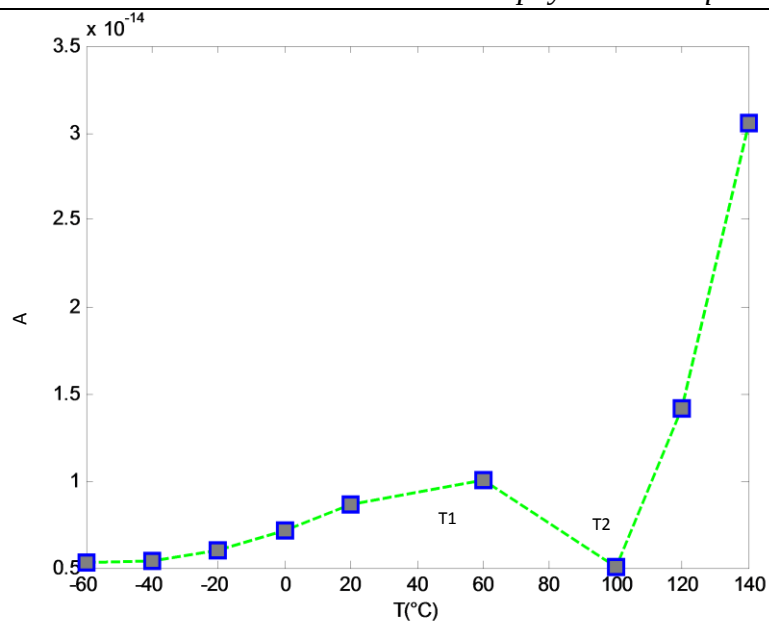


Figure.V.28. La Variation du pré-exposant $A(T)$ avec la température

Les pics de $A(T)$ impliquent une forte interaction entre les porteurs de charge et le réseau[167], d'autres auteurs ont trouvé les mêmes résultats, mais pour le matériau céramique[168].

V.5.Le papier kraft

V.5.1.Les propriétés chimiques

A) Spectre infrarouge IRTF

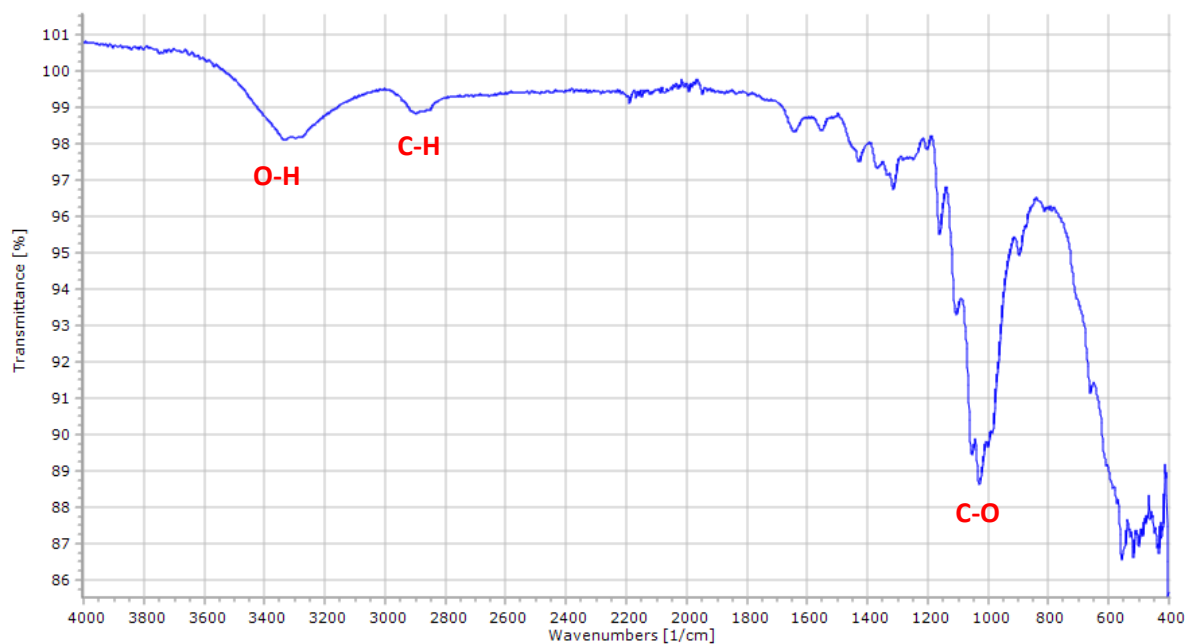


Figure.V.29. Spectre infra rouge du papier Kraft

D'après la figure V.29, le spectre IRTF du papier Kraft montre des pics de transmittance aux nombres d'ondes de 3700 à 3000 cm^{-1} (qui est un groupe fonctionnel O–H), aux nombres d'ondes de 3000 à 2700 cm^{-1} (qui est un groupe fonctionnel de C–H), et aux nombres d'ondes 1500 – 900 cm^{-1} (qui est un groupe fonctionnel C–O). Ces groupes fonctionnels identifiés sont compatibles avec la structure de base de la cellulose, comme illustré à la figure V.30[196].

A partir du spectre IR représenté sur la figure 1a, deux caractéristiques principales peuvent être identifiées, une bande bimodale nette dans la région 800 – 1200 nm et une grande bande multimodale dans la région ~ 2700 – 4000 cm^{-1} . Ces transitions peuvent être attribuées comme déformation OH couplée et étirements CO (800 – 1200 cm^{-1}) et étirements OH (3100 – 3700 cm^{-1}) et étirements CH (2800 – 3000 cm^{-1}), ce qui est en accord avec les transitions moléculaires attendues de la structure de base de la cellulose[197].

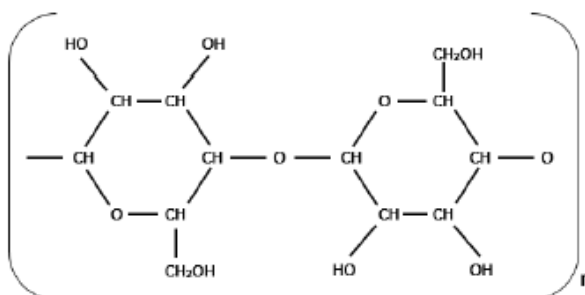


Figure.V.30. Structure chimique de la cellulose

V.5.2. Les propriétés diélectriques

La réponse diélectrique dans le domaine fréquentiel donne la partie réelle de la permittivité aux fréquences discrètes pour le papier Kraft et le pressboard (carton comprimé) respectivement dans les figures V.31 et 32. Les résultats sont tracés en échelle décimale-logarithmique

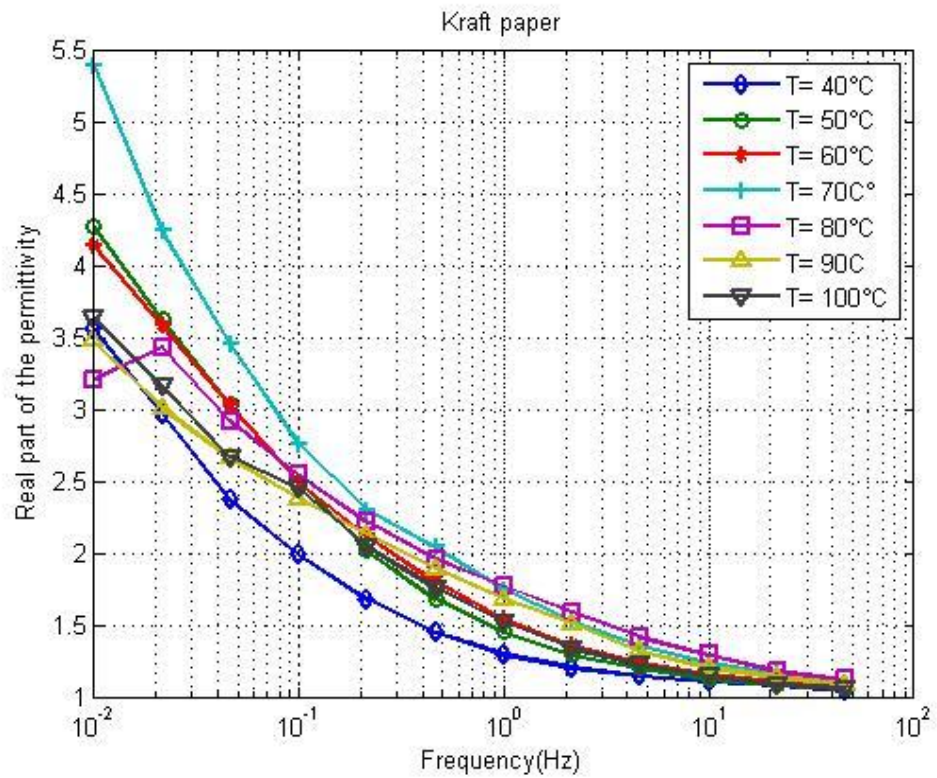


Figure.V.31: La partie réelle de la permittivité ϵ' du papier Kraft en fonction de la fréquence pour différentes températures

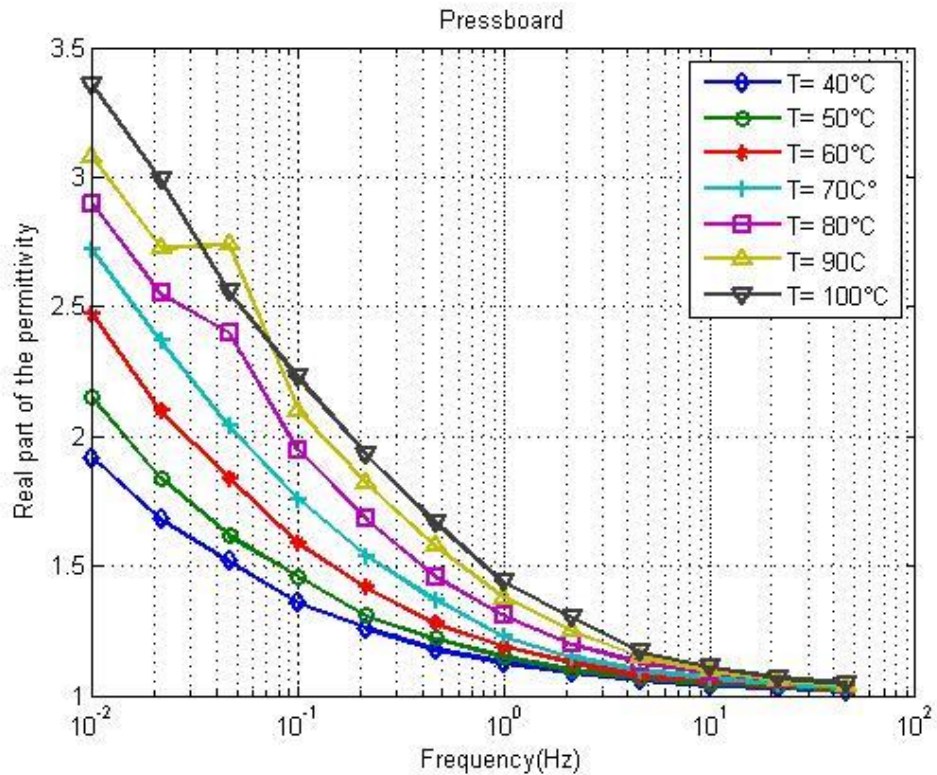


Figure.V.32: La partie réelle de la permittivité ϵ' du pressboard en fonction de la fréquence pour différentes températures

Pour les deux papiers, on peut voir que la partie réelle de la permittivité diminue avec la fréquence et augmente avec la température, seulement nous constatons que pour le papier Kraft, ϵ' augmente avec la température, mais à partir de 80°C ou elle diminue brusquement, cela peut être due au fait de l'humidité puisque quand la température augmente, l'humidité augmente aussi mais à certaine température, elle diminue à cause de l'évaporation de l'eau.

Les courbes 33 à 36 montre les variations des facteurs de pertes et de la conductivité en fonction de la fréquence pour des différentes températures pour le papier Kraft et le pressboard.

Pour les deux papiers, on peut voir que le facteur de perte diminue avec la fréquence et augmente avec la température. À moins que, pour le papier Kraft, la figure V.33 montre que le facteur de perte diminue pour une température supérieure à 80°C .

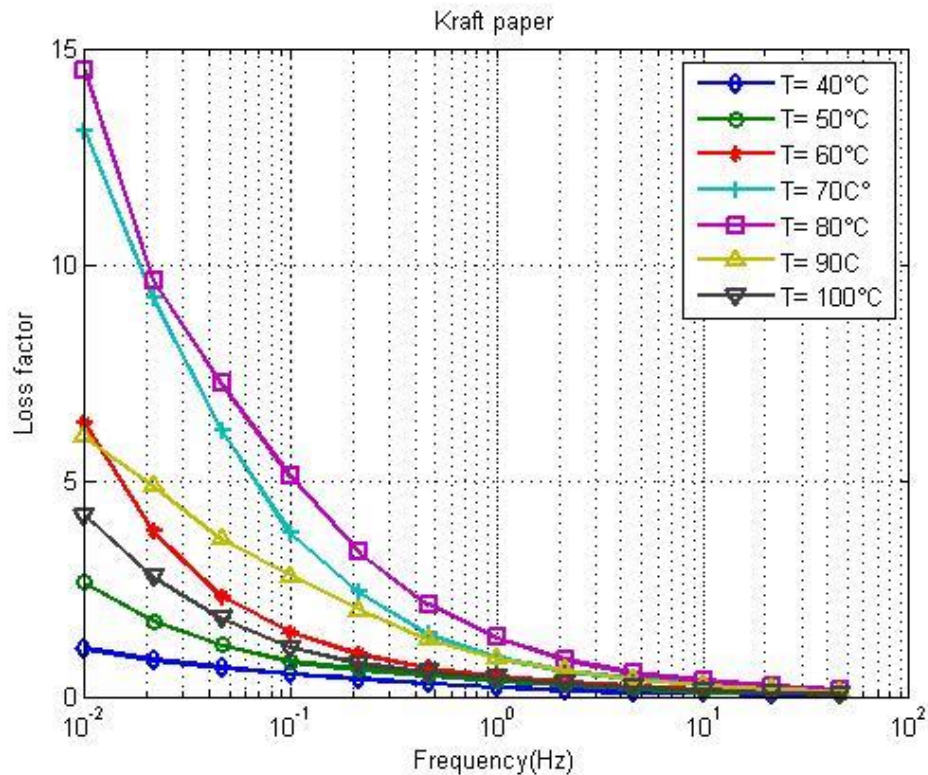


Figure.V.33. Facteur de pertes $\text{Tan}(\delta)$ du papier Kraft en fonction de la fréquence pour différentes température

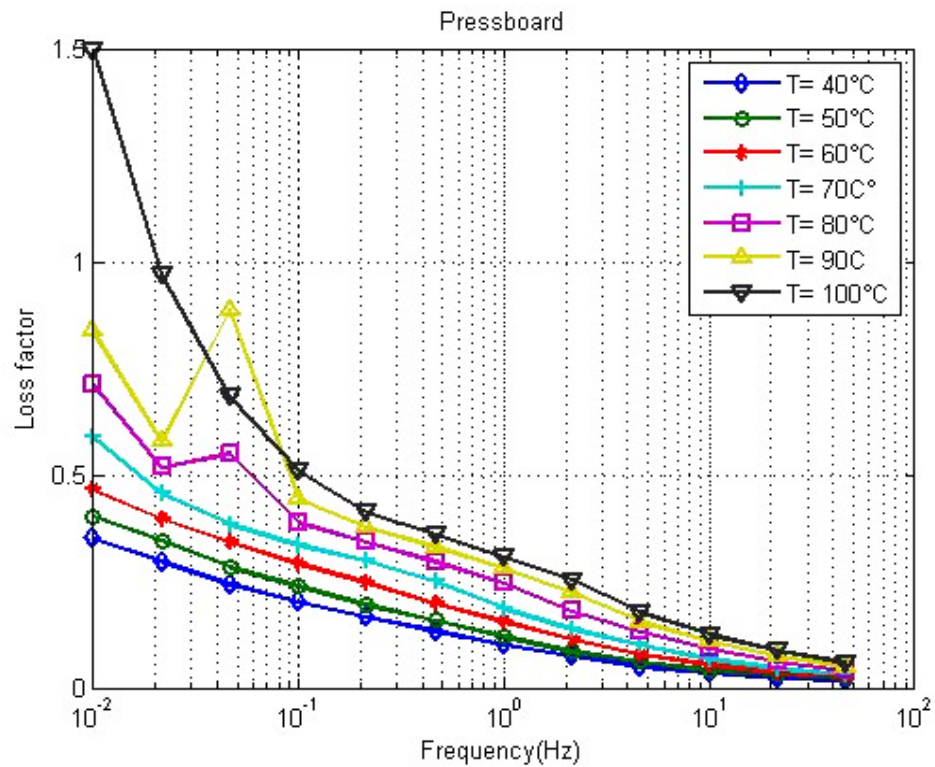


Figure.V.34: Facteur de pertes $\text{Tan}(\delta)$ du pressboard en fonction de la fréquence pour différentes température

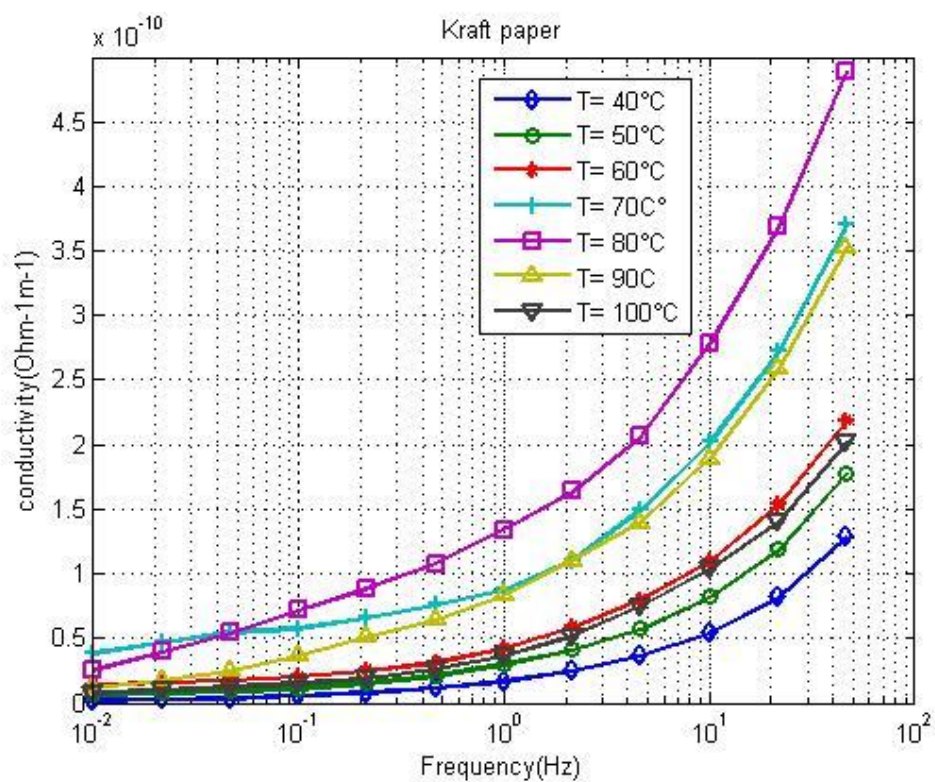


Figure.VI.35. la partie réelle de la conductivité $\sigma'(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ du papier Kraft en fonction de la fréquence pour différentes températures

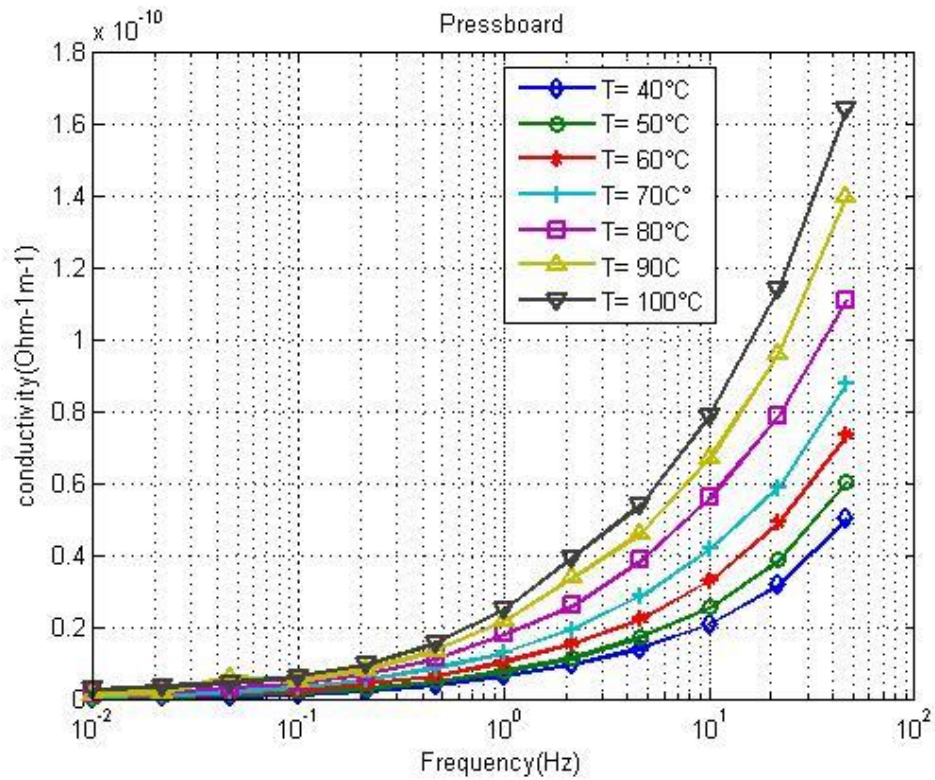


Figure.VI.36. La partie réelle de la conductivité $\sigma'(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ du pressboard en fonction de la fréquence pour différentes températures.

A partir des courbes 35 et 36, il est clair que la conductivité augmente avec la fréquence et augmente avec la température. La même remarque, pour une température supérieure à 80°C, la valeur de la conductivité diminue pour le papier Kraft.

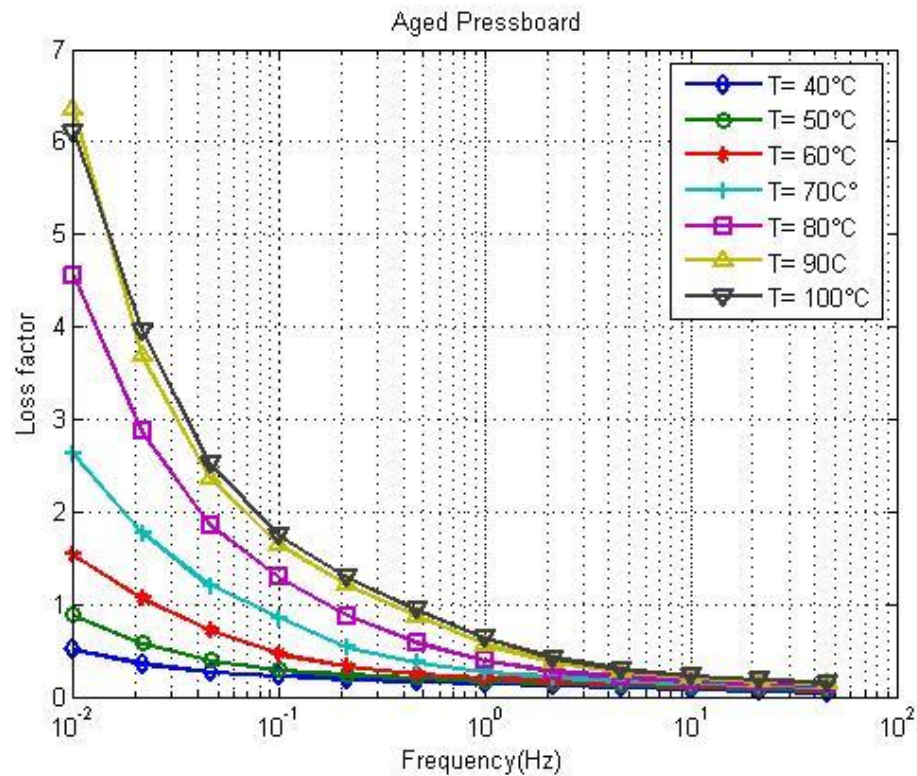


Figure V.37. Facteur de perte du presseboard vieilli en fonction de la fréquence pour différentes températures

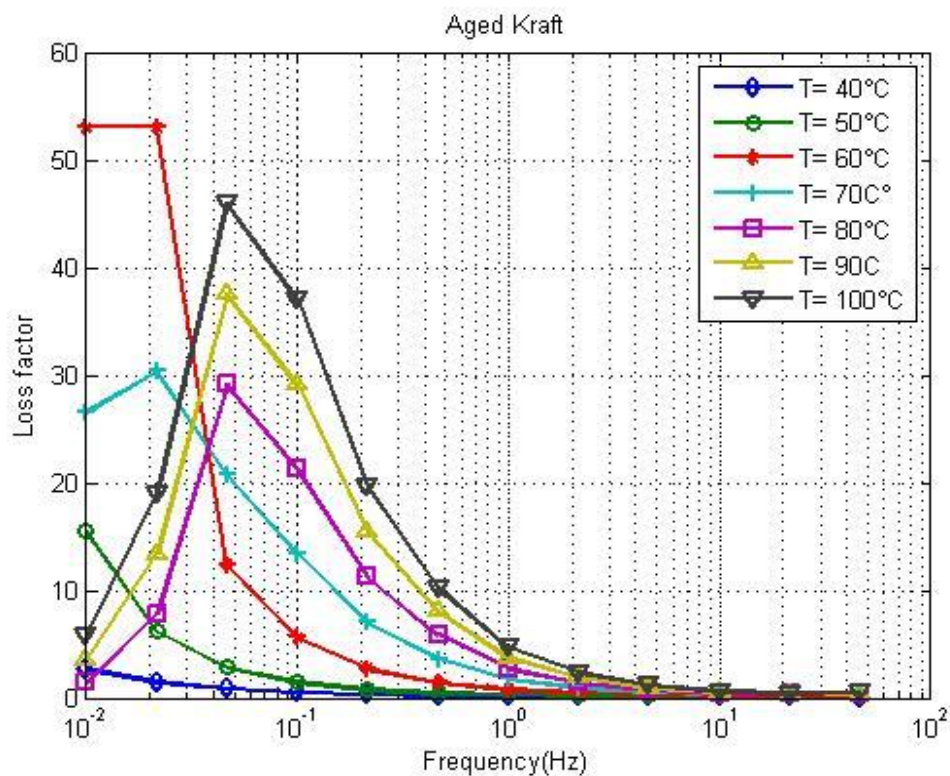


Figure V.38. Facteur de perte du papier Kraft vieilli en fonction de la fréquence pour différentes températures

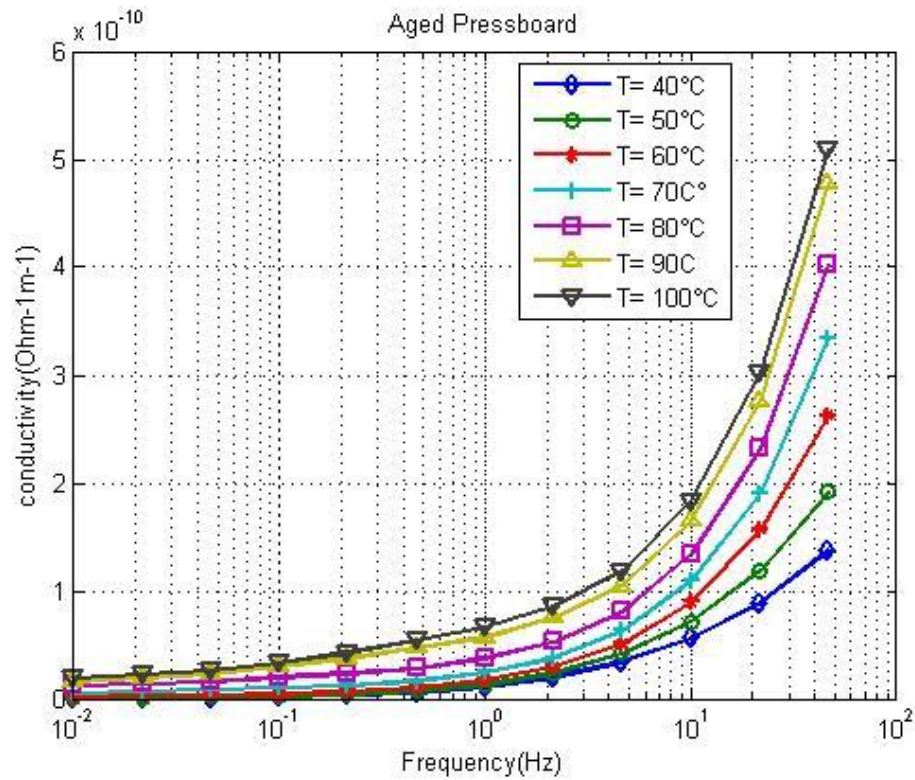


Figure V.39. Conductivité du pressboard vieilli en fonction de la fréquence pour différentes températures

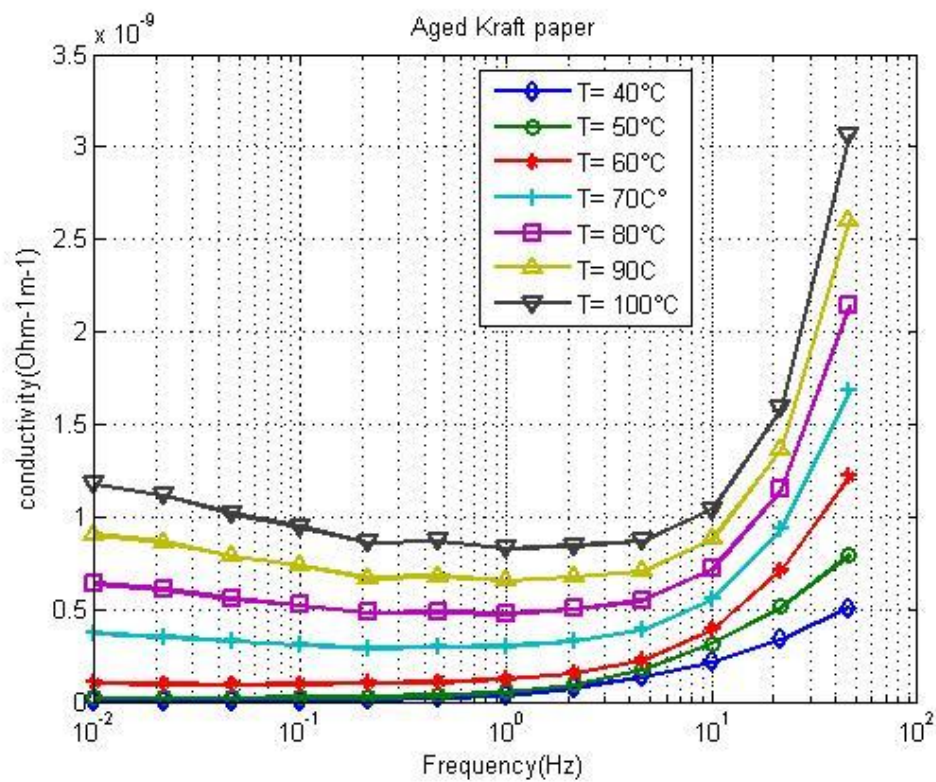


Figure V.40. Conductivité du papier Kraft vieilli en fonction de la fréquence pour différentes températures

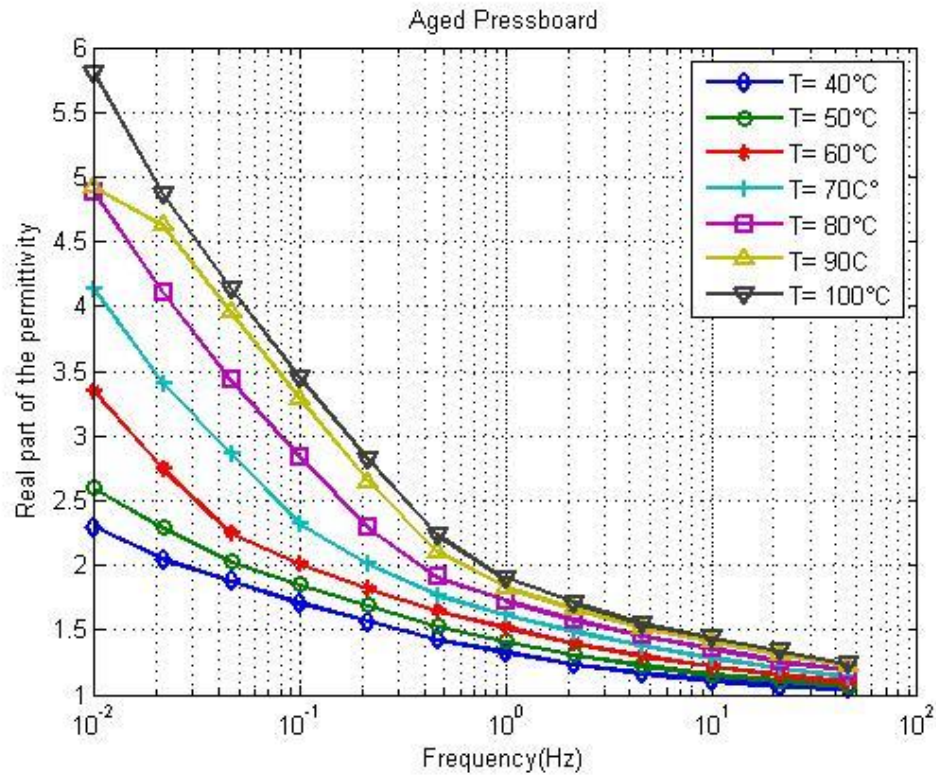


Figure V.41. La partie réelle de la permittivité du pressboard vieilli en fonction de la fréquence pour différentes températures.

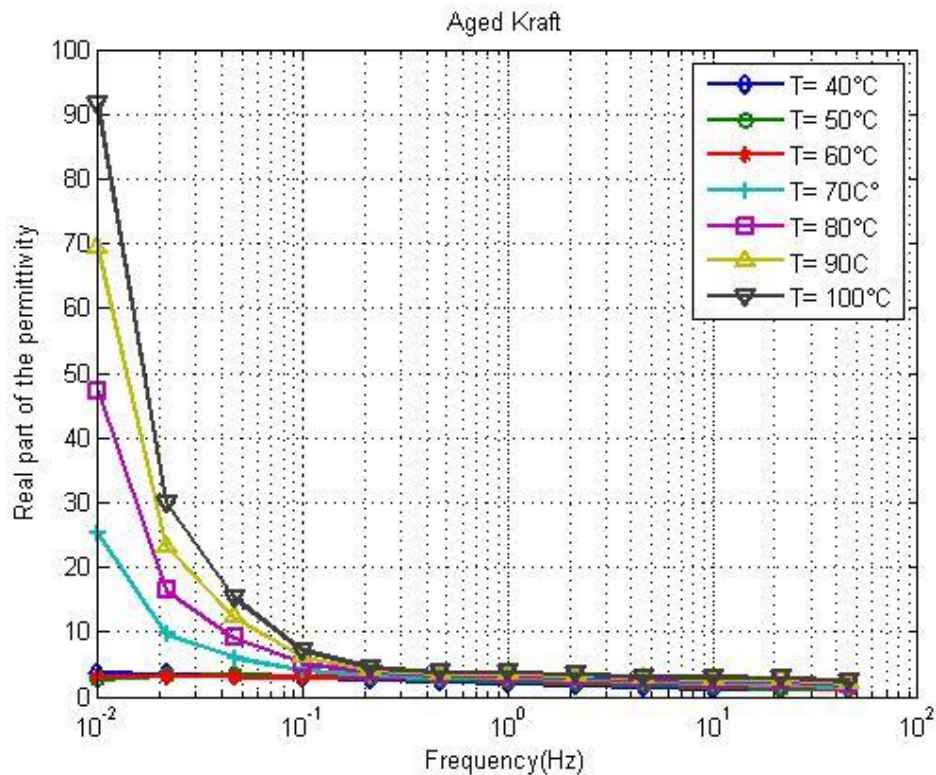


Figure V.42 La partie réelle de la permittivité du papier Kraft vieilli en fonction de la fréquence pour différentes températures

Pour le pressboard vieilli, il est clair que le facteur de perte et la partie réelle de la permittivité diminuent avec la fréquence. Ils augmentent avec la température, alors que la conductivité augmente avec la fréquence et la température. L'augmentation de la conductivité électrique est due à l'augmentation de la concentration en porteurs de charge, qui survient après la rupture des chaînes de cellulose [198]. Cela signifie qu'à des températures plus élevées, les conditions d'isolation se détériorent.

Pour le papier Kraft vieilli, le facteur de perte diminue avec la fréquence et augmente avec la température. À moins que, pour une température supérieure à 80 ° C, il augmente au maximum et diminue à une fréquence voisine de 0,05Hz.

Au fur et à mesure que le pressboard vieillit, la conductivité augmente avec la température. Alors que le facteur augmente en fonction de la température et diminue avec la fréquence.

En comparant les propriétés diélectriques des deux types de papier, nous avons représenté le facteur de perte, la conductivité et la partie réelle de la permittivité à la fréquence industrielle et à une température égale à 100 ° C. La figure V.43 montre le facteur de perte à 50 Hz en fonction de la température pour différents types de papiers. La figure V.44 montre le facteur de perte des papiers à 100 ° C en fonction de la fréquence.

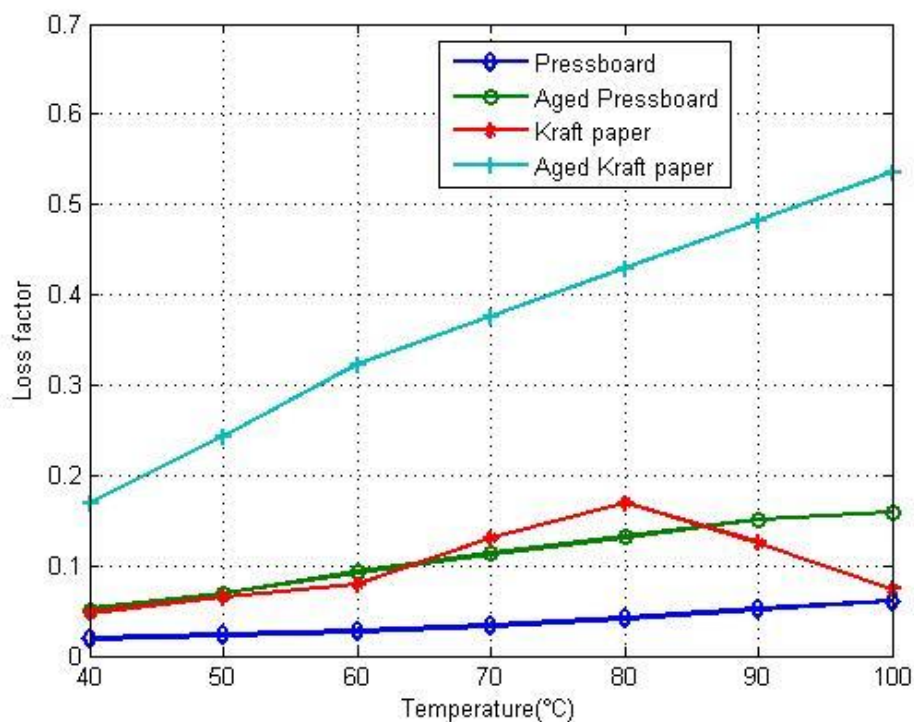


Figure V.43. Facteur de perte des papiers à 50 Hz en fonction de la température.

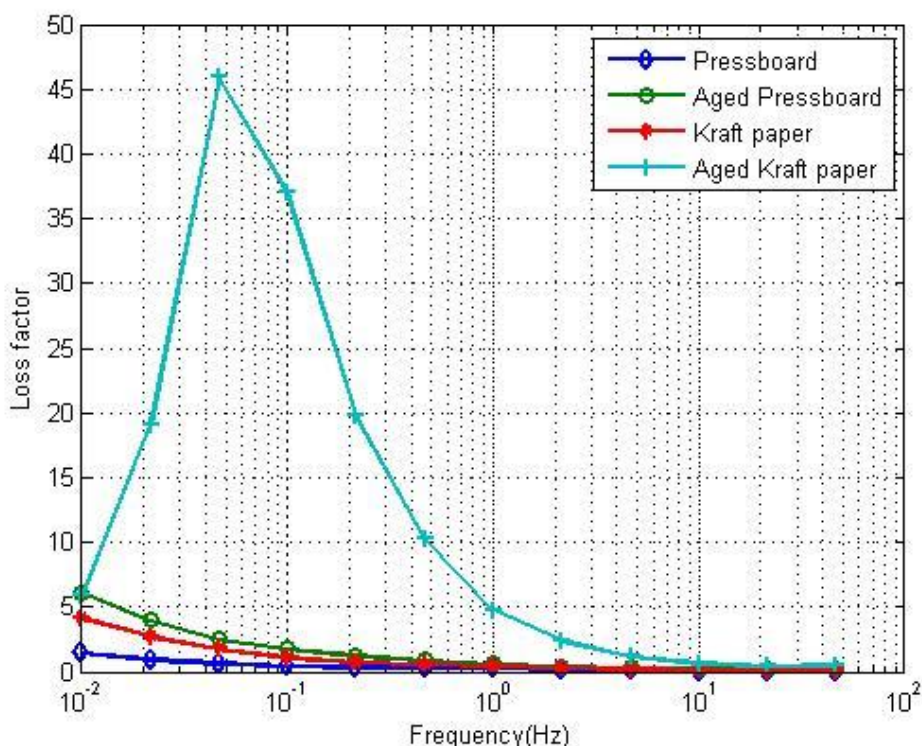


Figure V.44. Facteur de perte des papiers à 100 °C en fonction de la fréquence.

Il est évident que la valeur du facteur de perte est pratiquement invariable dans la gamme des hautes fréquences pour tous les groupes d'échantillons. Les dépendances en fréquence du facteur de perte pour le papier Kraft vieillissant dans la plage des basses fréquences sont décalées vers la fréquence inférieure ($<10^{-1}$ Hz). Les changements les plus significatifs sont observés dans la gamme des moyennes fréquences. Les mêmes résultats sont obtenus dans [199], mais en cas de basse fréquence, il existe un pic en température élevée, pour expliquer ce phénomène, nous devons effectuer davantage de tests, tels que des tests chimiques, car le composant principal du papier isolant Kraft est la cellulose. La procédure de vieillissement provoque la dégradation de la cellulose et modifie la structure chimique du papier kraft.

Dans le cas du carton pressé et à la fréquence de ligne, le facteur de perte augmente avec la température. Il est supérieur à celui du papier Kraft pour le même état. On peut voir que le facteur de perte augmente avec le vieillissement. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature [200].

La figure 45 montre la conductivité des papiers à 50 Hz en fonction de la température, tandis que la figure 46 montre la conductivité à 100 °C en fonction de la fréquence.

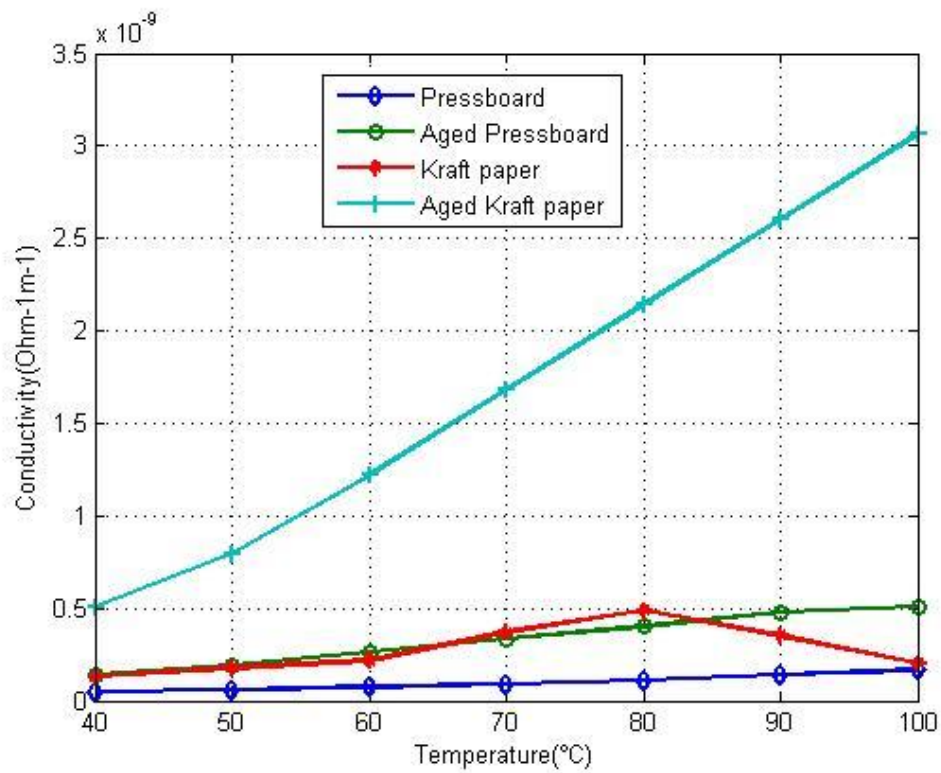


Figure V.45. Conductivité des papiers à 50Hz en fonction de la température.

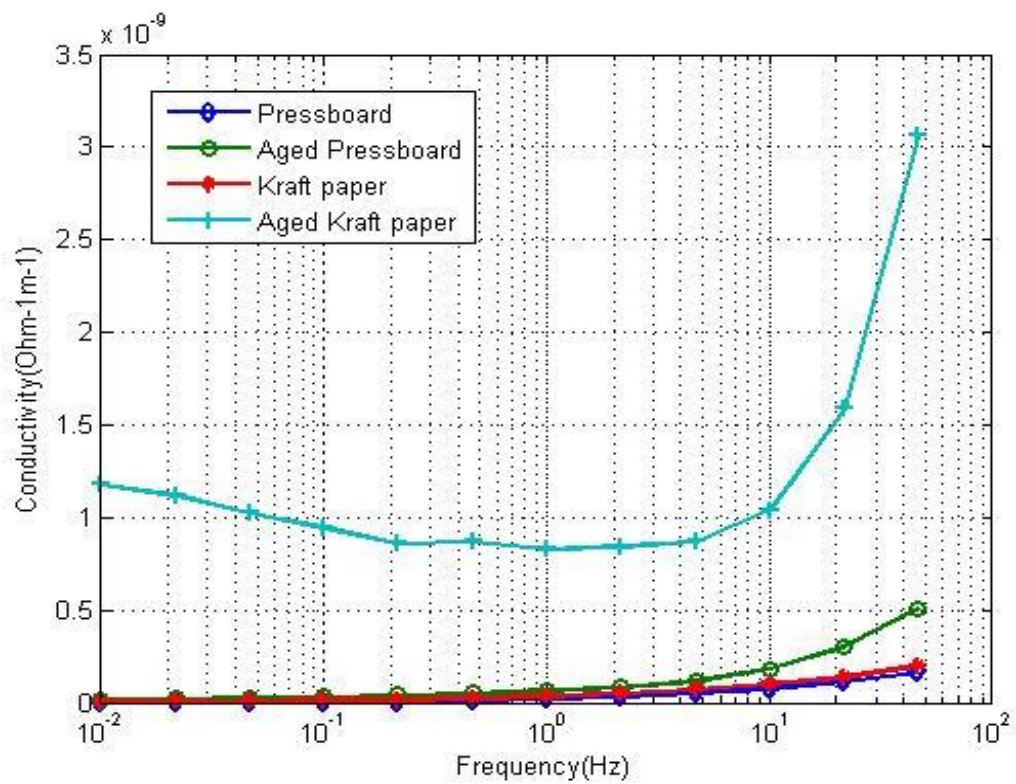


Figure V.46. Conductivité des papiers à 100 °C en fonction de la fréquence.

Plus la température est élevée, plus la conductivité à 50 Hz est élevée. La haute conduction du système d'isolation, à une température plus élevée, peut s'expliquer par l'augmentation du facteur de pertes diélectrique. En outre, on peut voir que la conductivité augmente avec le vieillissement.

La figure 47 et la figure 48 représentent respectivement la partie réelle de la permittivité des papiers à 100°C et à la fréquence de ligne.

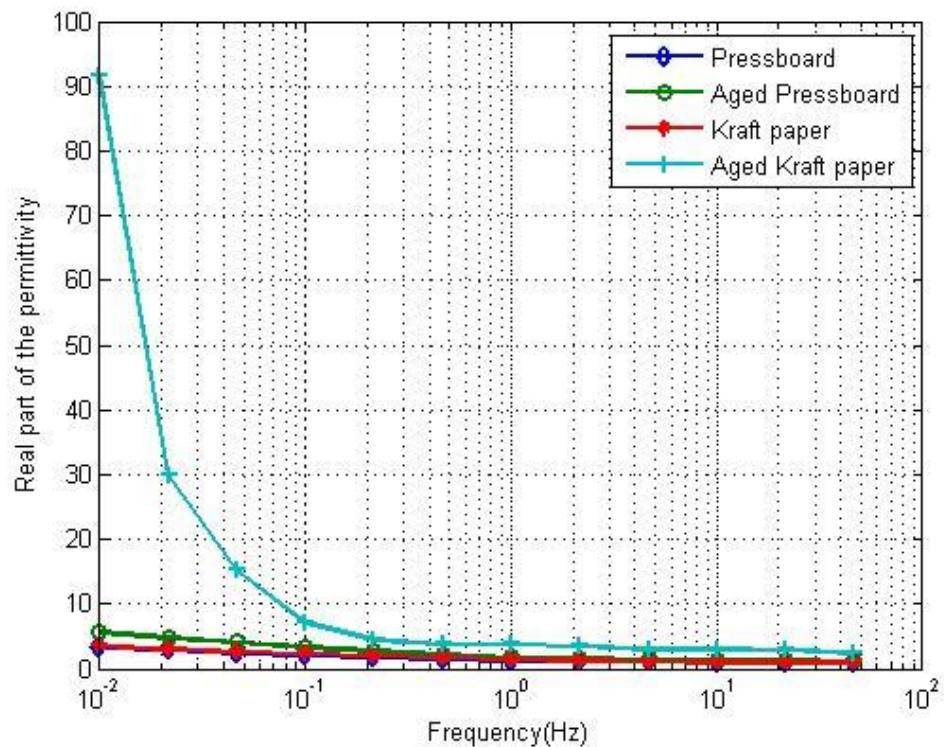


Figure V.47. Partie réelle de la permittivité des papiers à 100 ° C en fonction de la fréquence.

On constate que la température et le vieillissement ont une influence directe sur la permittivité. Il augmente avec la température et le vieillissement.

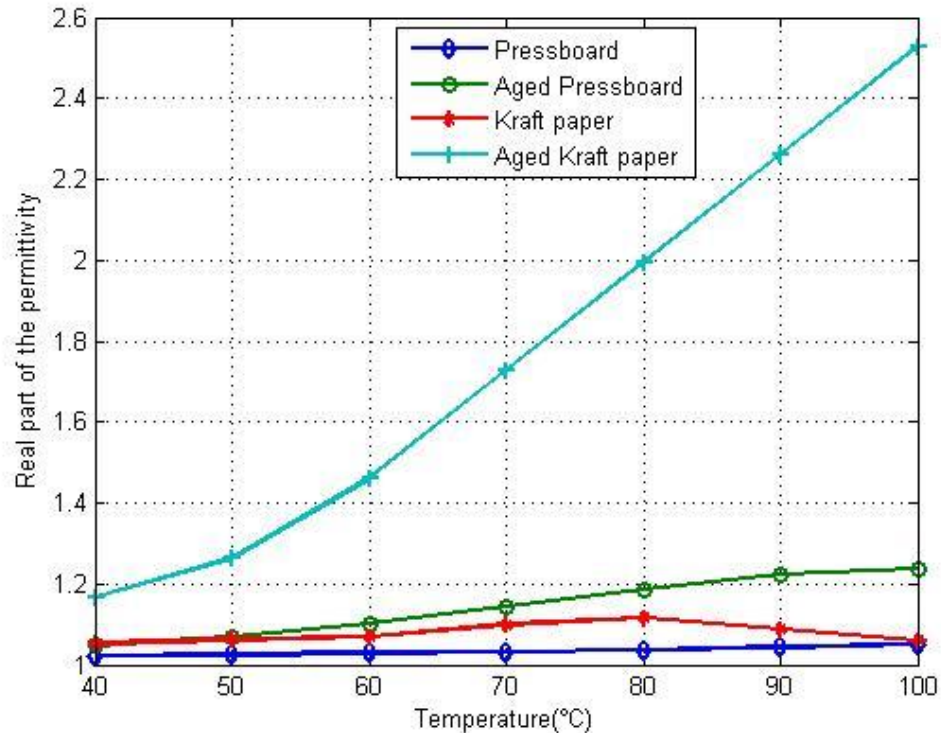


Figure V.48. La partie réelle de la permittivité des papiers à 50 Hz en fonction de la température

V.6.Conclusion

Synthèse des résultats principaux

Dans ce chapitre, nous avons analysé les propriétés diélectriques (permittivité et pertes) dans les 4 polymères utilisés dans différents équipements de puissance tel que isolants solides : le PEHD, le PI, le PEN et le papier Kraft et pressboard.

Ces études ont été réalisées dans différentes gammes de températures et de fréquences :

- (-60°C à 60°C) sur une plage de fréquence [0,1 Hz ; 1MHz] pour le PEHD.
- (-60°C à 240°C) sur une plage de fréquence [0,1 Hz ; 1MHz] pour le PI.
- (-60°C à 140°C) sur une plage de fréquence [0,1 Hz ; 1MHz] pour le PEN.
- (40°C à 100°C) sur une plage de fréquence [0,1 Hz ; 1kHz]

□ Les études ont permis de mettre en évidence :

1. que la réponse diélectrique du PEHD varie d'une manière aléatoire avec la fréquence et la température, vue que le PEHD est un polymère non polaire, en plus les échantillons étudiés ont montrés un degré de cristallinité élevé ; ce qui a un effet considérable sur les mécanismes de relaxation.
2. La conductivité en courant alternatif du PEHD ne change pas avec la température, et les facteurs n et A dans la loi exponentielle de Jonscher sont constants.

3. La réponse diélectrique du PI montre trois pics de relaxation α , β et γ . L'origine de ces pics liée à la structure chimique du polymère.
4. La conductivité en courant alternatif du PI, change avec la température et nous pouvons observer deux phases ; une à basse fréquence attribuée à la conductivité en courant continu, et une autre suivant une loi exponentielle, avec les paramètres n et A , qui changent avec la température mais d'une façon inverse, ce qui donne comme constatation que les changements de ces deux paramètres sont liés.
5. La réponse diélectrique du PEN montre trois pics de relaxation α , β et β^* . L'origine de ces pics liée à la structure chimique du polymère.
6. La conductivité en courant alternatif du PEN, change avec la température mais les deux phases attribuées aux basses et hautes fréquences ne sont pas bien distincts. Les paramètres n et A , qui changent avec la température aussi comme le PI d'une façon inverse.
7. La réponse diélectrique du papier Kraft et le pressboard soit en ce qui concerne la permittivité ou le facteur de pertes diélectriques change avec la température et la fréquence mais l'humidité a une grande influence sur les propriétés diélectriques.

Comme conclusion générale, nous pouvons admettre que la spectroscopie diélectrique constitue un moyen de diagnostic très pertinent pour les matériaux polymères. C'est un outil d'expérimentation puissant et polyvalent destinée à mener des études électriques, diélectriques et structurales sur plusieurs dimensions de polymères de l'échelle de l'atome jusqu'à la taille d'une sphérolite. Elle permet d'étudier la dynamique moléculaire des groupements polaires, la dynamique des chaînes de polymère, la conductivité AC et DC, les transitions de phase, ainsi que les effets d'interface. Elle est considérée comme un moyen d'analyse universel des propriétés électriques et diélectriques d'un polymère en présence d'eau ou de tout type de contrainte électrique, thermique, mécanique et thermomécanique. Elle permet de diagnostiquer l'état de vieillissement d'un polymère. Elle peut aussi mettre en évidence les défauts de structure et l'hétérogénéité d'un matériau.

Chapitre VI : Analyse de corrélation entre les propriétés chimiques et diélectriques

VI.1.Introduction

En général, les matériaux polymères subissent différentes réactions de dégradation chimique à chaque étape de leur cycle de vie, ce qui induit des altérations des chaînes polymères par scission, réticulation et formation de nouveaux groupes fonctionnels. De plus, ces processus de dégradation sont responsables de la réduction de la stabilité à long terme du polymère et de la perte des propriétés mécaniques et diélectriques. De plus, les polymères peuvent entrer en contact avec beaucoup d'impuretés de l'environnement et leurs performances sont considérablement réduites.

VI.2.Vieillissement thermique du papier Kraft : cellulose

Pendant le fonctionnement, l'isolant composite huile-papier dans un transformateur subit un processus de vieillissement causé par une combinaison de contraintes thermiques, électriques et mécaniques. La contrainte thermique dans l'isolant composite huile-papier est le facteur le plus important du vieillissement de l'isolant. En raison des contraintes thermiques, le processus de dégradation des matériaux isolants dans les transformateurs entraîne des modifications de la structure chimique du matériau isolant. Une réaction chimique a lieu pendant le processus de dégradation. La figure VI.1 montre l'aspect visuel des surfaces de papier vieilles à l'huile minérale. L'aspect visuel de l'échantillon de papier change avec le vieillissement, ce qui indique des modifications de la microstructure et de la structure chimique du papier de cellulose.

La figure VI.1.montre les spectres IRTF du papier Kraft imprégné d'huile minérale neuf et vieilli.

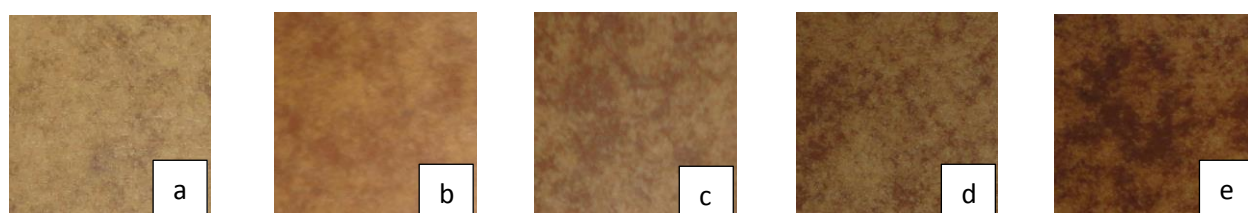


Figure VI.1. Photos des échantillons de papier Kraft imprégné d'huile minérale avant et après vieillissement : a) neuf, b) après 250 h , c) après 500 h, d) après 750 h, e) après 1000 h.

VI.2.1. Analyse des spectres IRTF

La structure chimique du papier de transformateur vieilli dans l'huile minérale peut être identifiée en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le FTIR a

été utilisé pour identifier les groupes fonctionnels du matériau étudié, ce qui est démontré par l'intensité de l'absorption maximale.

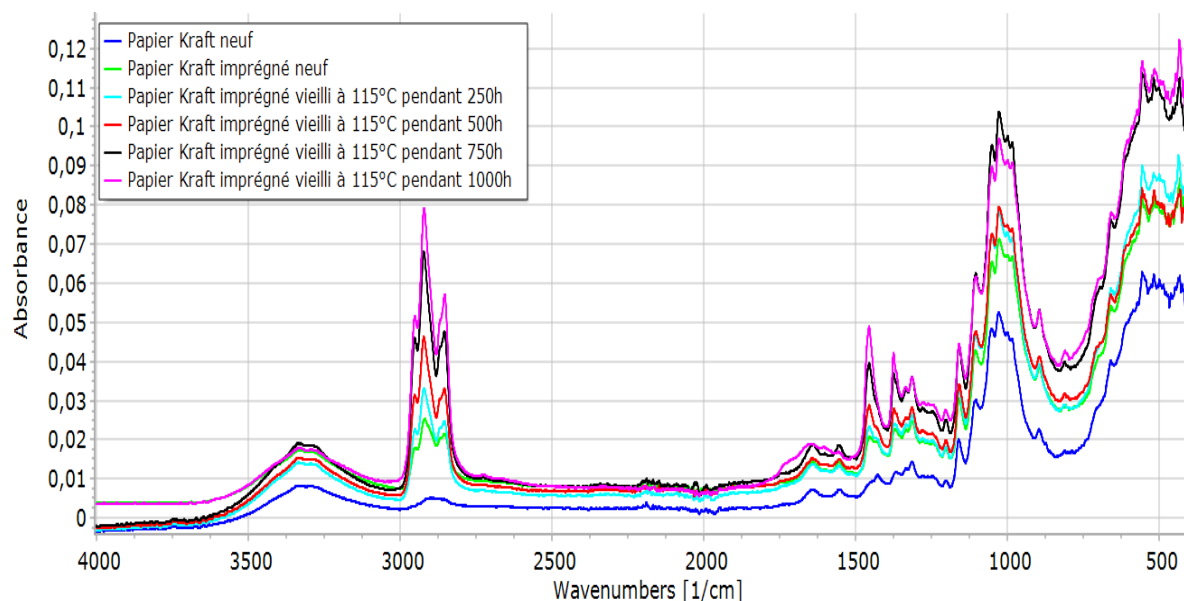


Figure VI.2. Spectres IRTF du papier Kraft sans imprégnation et imprégné d'huile minérale avant et après vieillissement.

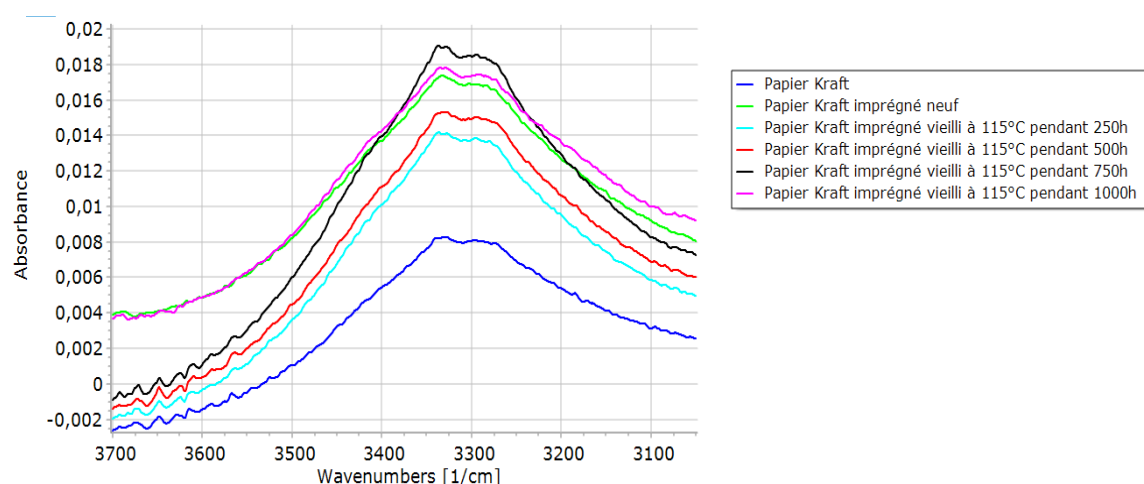


Figure VI.3. Spectres FTIR à 3700–3000 cm^{-1} du papier Kraft neuf et vieilli dans de l'huile minérale à la température de 115°C pendant plusieurs périodes.

La figure VI.3 présente les spectres FTIR entre 3000 et 3700 cm^{-1} , du papier de transformateur vieilli dans de l'huile minérale à des températures de vieillissement de 115°C pendant des durées expliquées dans la partie précédente. En général, un large pic dont le maximum se situe près de 3340 cm^{-1} peut être attribué à l'étirement des vibrations des groupes hydroxyle. C'est une caractéristique typique de la cellulose[201]. Dans les études suivantes[196][197], les auteurs ont trouvé que les pics d'absorbance maximale du groupe

fonctionnel OH situé près de 3329 cm^{-1} diminuent avec le vieillissement en raison du processus d'oxydation. Cela indique la réduction de la liaison hydrogène inter et intramoléculaire sur la surface de la cellulose en raison d'une dégradation plus rapide ou d'autres modifications chimiques. En outre, cela peut être attribué à la réduction du poids moléculaire (DP). La dégradation hydrolytique et oxydative de la cellulose peut rompre la liaison éther et réduire le nombre de liaisons H par chaîne de polymère[202]. Mais dans notre étude, le pic à 3329 cm^{-1} diminue après 250h de vieillissement, puis augmente après 500h et encore après 750h finalement diminue après 1000 h de vieillissement la seule explication pour ce comportement c'est l'humidité qui peut être est beaucoup plus dans notre cas de papier imprégné que dans les études précédentes car les molécules d'eau possèdent également des groupes hydroxyle[203]. Les produits de dégradation du papier cellulosique sont le CO, le CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 et les furannes, qui sont dissous dans l'huile minérale[204]. Lors du vieillissement thermique, le clivage des chaînes de cellulose implique un groupe fonctionnel O – H. Un groupe O – H réagit avec un atome d'hydrogène générant une molécule d'eau. Un alcool est transformé en cétone par un processus d'oxydation. Dans ce processus, l'hydrogène du groupe O – H est déplacé vers le groupe carbone et les groupes CH_2OH réagissent avec l'oxygène liant les molécules de glucose, clivant ainsi la chaîne, comme illustré à la figure VI.4 [205] . Cette intensité d'absorption maximale située près de 3329 cm^{-1} peut être associée à une réduction du poids moléculaire ou de la valeur de DP[202].

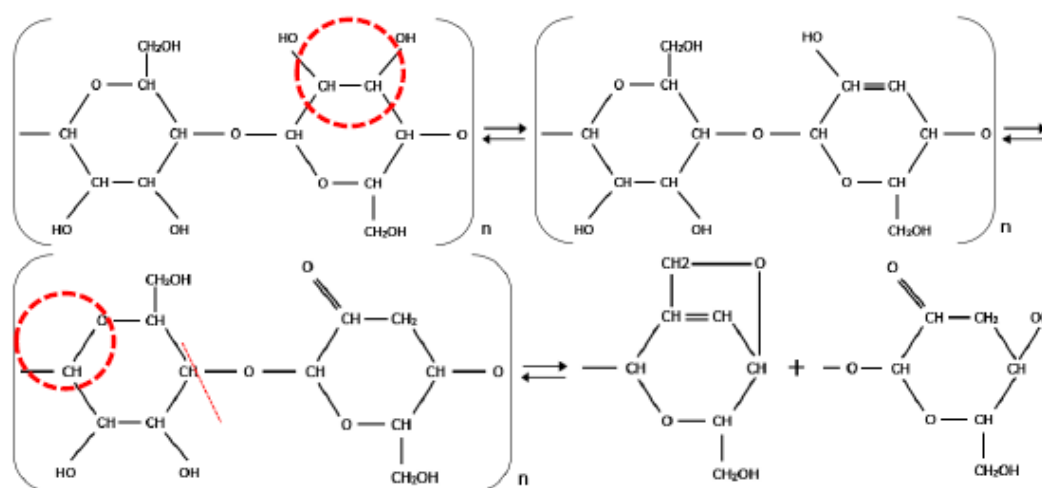


Figure VI.4. Clivage de la chaîne de cellulose[196]

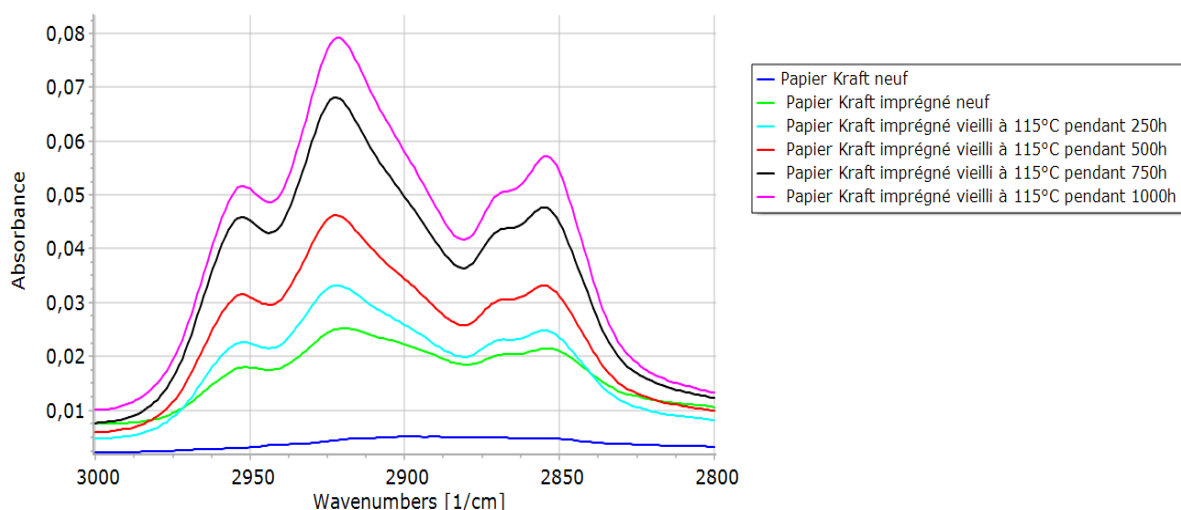


Figure VI.5. Spectres FTIR à 3000–2800 cm⁻¹ du papier Kraft neuf et vieilli dans de l'huile minérale à la température de vieillissement de 115°C pendant plusieurs périodes.

La figure VI.5 illustre les variations des spectres FTIR autour de 2900 cm⁻¹, qui représentent un groupe fonctionnel C – H. L'intensité de ces absorbances atteint des sommets à 2954 cm⁻¹, 2922 cm⁻¹ et 2854 cm⁻¹ augmente avec le vieillissement en raison du processus d'adsorption de l'huile minérale sur la surface du papier au cours du vieillissement[202], dans les échantillons non imprégnés ces pics sont absents. La dégradation majeure du mécanisme de vieillissement dans l'huile minérale est l'oxydation[202][196]. L'oxydation décompose les molécules d'hydrocarbures en d'autres substances: hydroperoxyde, alcool, aldéhyde, cétones et les esters. La réaction d'oxydation de l'huile minérale génère également des acides carboxyliques (R – COOH), qui se lient à l'alcool, générant ainsi des esters. Le processus de dégradation du papier de transformateur vieilli dans de l'huile minérale est dû aux effets combinés de la pyrolyse, de l'hydrolyse et de l'oxydation [3]. La température, l'humidité et l'oxygène sont les facteurs clés qui déterminent le taux de vieillissement du papier cellulosique. Le CO₂, l'eau, les composés furaniques et les acides carboxyliques (R – COOH) se forment lors de la dégradation par oxydation du papier cellulosique [3]. Au cours du vieillissement thermique, les acides carboxyliques générés par le processus d'oxydation de l'huile minérale peuvent réagir avec les groupes hydroxyle de la cellulose en formant un polymère de cellulose greffé via une réaction de condensation [197]:



Les acides carboxyliques sont un composé organique qui contient une double liaison carbone – oxygène et une simple liaison oxygène – hydrogène. R est un groupe hydrocarboné qui contient beaucoup de groupes fonctionnels C – H. La réaction entre les acides

carboxyliques de l'huile minérale et les groupes hydroxyle du papier cellulosique est à l'origine de l'augmentation du groupe fonctionnel C – H sur le papier cellulosique après le déplacement d'un groupe hydrocarboné (-R) dans l'huile minérale vers la cellulose. Les radicaux générés à la surface de la cellulose facilitent la fixation physique de molécules d'huile de bas poids moléculaire et conduisent à la formation d'une couche de feuillette d'hydrocarbures sur la surface de la cellulose, ce qui accroît l'intensité des vibrations correspondant à la C – H. Les acides carboxyliques dans l'huile minérale et les groupes hydroxyle du papier cellulosique sont non seulement les principaux facteurs d'augmentation de la fonction C – H, mais également le facteur principal dans l'apparition du groupe fonctionnel C = O sur la surface du papier cellulosique [202].

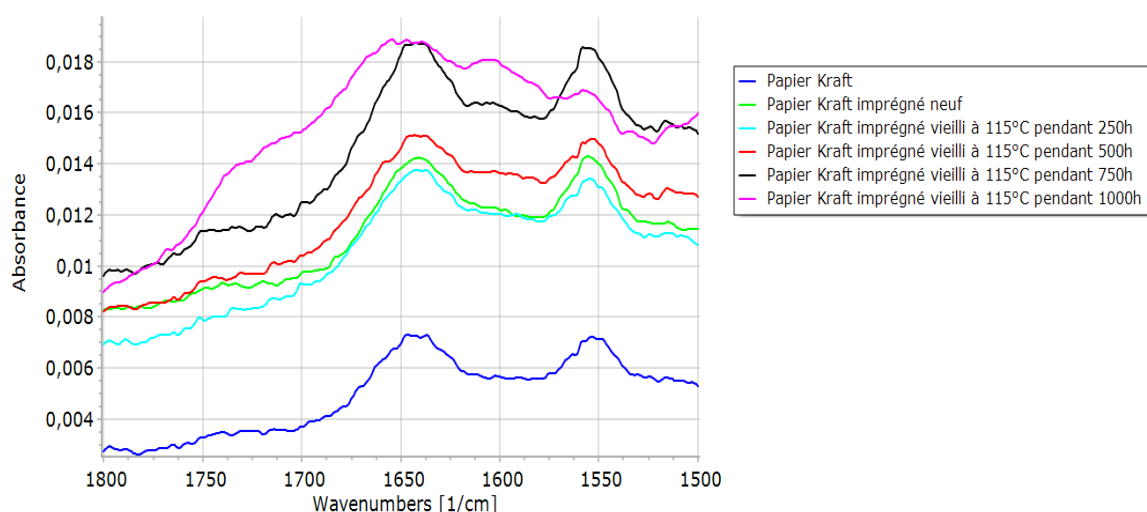
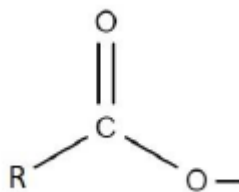
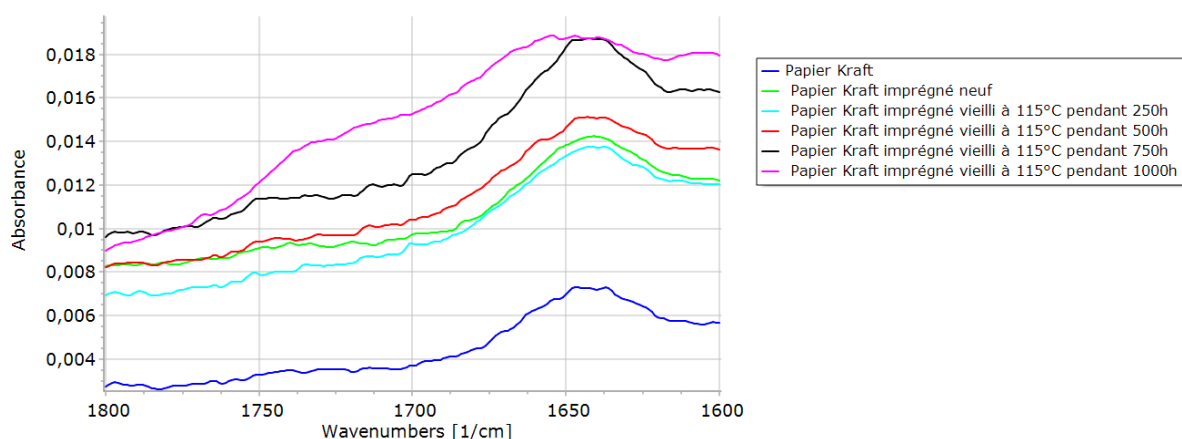


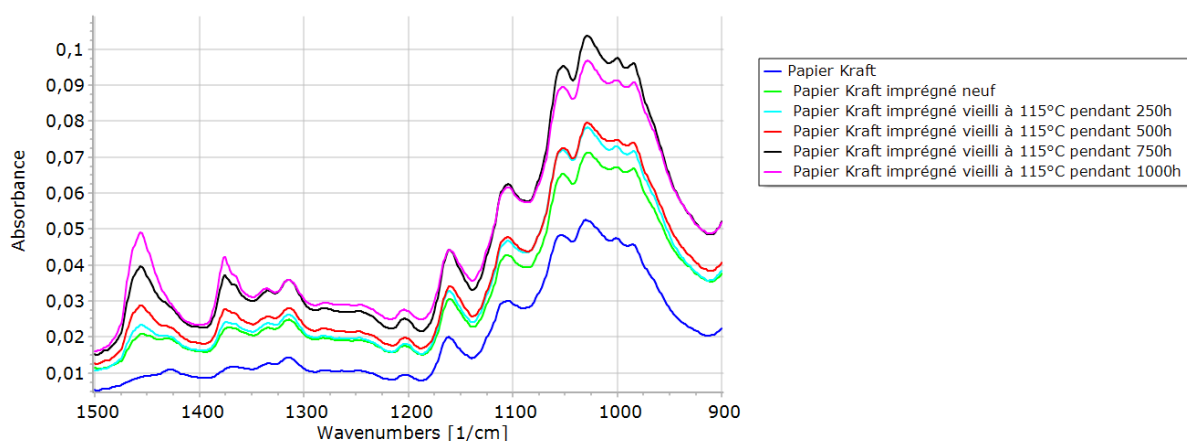
Figure VI.6. Spectres FTIR à 1800–1500 cm⁻¹ du papier Kraft neuf et vieilli dans de l'huile minérale à la température de vieillissement de 115°C pendant plusieurs périodes.

Les figures VI.6 présente les spectres FTIR autour de 1700 cm⁻¹, ce qui représente le groupe fonctionnel C = O. L'intensité de ce pic d'absorbance à 1745 cm⁻¹ augmente avec le vieillissement. Ce pic apparaît sur le papier cellulosique après vieillissement thermique dans de l'huile minérale. L'émergence de la fonction C = O est due aux interactions entre les acides de bas poids moléculaire dissous dans l'huile minérale et la cellulose[197].

Les acides carboxyliques contenant un groupe fonctionnel double carbone-oxygène réagissent avec les groupes hydroxyle de la cellulose, formant un polymère de greffe de cellulose et H₂O. Un carboxylate de l'acide carboxylique RCOO⁻ dans une huile minérale se lie à la cellulose; ceci crée l'émergence du groupe fonctionnel C = O sur la surface du papier cellulosique, comme illustré à la figure VI.7.

**Figure VI.7.** Un carboxylate d'un acide carboxylique.**Figure VI.8.** Spectres FTIR à 1800–1600 cm⁻¹ du papier Kraft neuf et vieilli dans de l'huile minérale à la température de vieillissement de 115°C pendant plusieurs périodes.

La figure VI.8 compare les spectres IRTF du papier Kraft imprégné d'huile minérale pour différents temps de vieillissement. La figure VI.6 montre un pic à 1640 cm⁻¹ qui est attribué à la vibration angulaire des molécules d'eau[203]. Ce pic situé à environ 1600 cm⁻¹ et 1650 cm⁻¹ augmente avec le vieillissement. Cependant, on peut observer que l'intensité de ce pic diminue après 1000 h de vieillissement. La réduction de ce pic peut être attribuée à l'ouverture de faibles liaisons 1, 4-β glycosidiques [206].

**Figure VI.9.** Spectres FTIR à 1500–900 cm⁻¹ du papier Kraft neuf et vieilli dans de l'huile minérale à la température de vieillissement de 115°C pendant plusieurs périodes.

La figure VI.9 décrit le spectre FTIR correspondant à une oscillation du squelette de la cellulose. Le pic autour de 1160 cm^{-1} , qui correspond à la vibration d'étirement C-O-C, a tendance à augmenter avec le vieillissement. Le pic d'absorbance autour de 1050 cm^{-1} , dû aux vibrations de valence C-O, a diminué après 750 h de vieillissement[202]. Ceci peut être causé par les réactions chimiques complexes qui se produisent entre la surface de la cellulose et l'acide gras dans l'huile minérale.

Nous indiquons dans le tableau VI.1 la façon dont les bandes d'absorption ainsi que les fonctions chimiques associées évoluent.

Tableau VI.1 : Synoptique de l'évolution des bandes d'absorption IR caractéristiques du papier kraft au cours du vieillissement

Nombre d'onde (cm^{-1})	Fonction chimique	Non vieilli	115°C/250h	115°C/500h	115°C/750h	115°C/1000h
3329	O-H	→	→	→	→	→
2922	C-H	→	→	→	→	→
2854	C-H	→	→	→	→	→
1745	C=O	→	→	→	→	→

VI.2.2. Analyse de corrélation

1. Corrélation entre le nombre moyen de scissions en chaîne et les modifications structurales du papier transformateur vieilli à l'huile minérale

L'intensité de l'absorption maximale des groupes fonctionnels dans le papier du transformateur change au cours du vieillissement thermique du fait du processus chimique. Plus la température et le vieillissement thermique du papier de transformateur dans l'huile minérale sont longs, plus la valeur de l'énergie thermique est élevée. La réaction chimique est plus rapide dans les systèmes à haute énergie thermique. Svante Arrhenius a montré la relation entre la température et la constante de vitesse par la réaction dans l'équation[207] (1):

$$k = A. e^{-\frac{E_a}{R.T}} \quad (\text{VI.1})$$

Où : k : est la constante de vitesse à la température T (K)

A : est la constante appelée «facteur de fréquence»

Ea : l'énergie d'activation de la réaction (J / mol)

R : la constante de gaz universelle (8,314 J / mole / K).

L'énergie d'activation représente l'énergie que doit posséder la molécule à l'état initial du processus pour pouvoir participer à la réaction. La vitesse de réaction à tout moment est supposée être proportionnelle au nombre de liaisons de chaîne polymère ininterrompues dans le vieillissement du papier[207]. L'équation d'Arrhenius concernant le vieillissement thermique du papier de transformateur dans l'huile minérale est représentée dans l'équation (2) :

$$\text{Nombre moyen de scissions en chaîne} = A. e^{-\frac{E_a}{R.T}}. t \quad (\text{VI.2})$$

Dans ce calcul du nombre moyen de scissions en chaîne, la valeur de A dépend de la teneur en eau initiale dans l'échantillon de papier et du type de papier isolant. La valeur de A utilisée pour ce calcul était 21.10^8 pour le papier kraft non recyclé à haute teneur en humidité [208][196]. Pour la durée de vie attendue du transformateur, l'activation énergétique de 111 kJ / mol a été utilisée dans ce calcul[196][208][207].

Le tableau VI.2 indique le nombre moyen de scissions en chaîne de chaque échantillon de papier. Le nombre moyen de scissions en chaîne de l'échantillon de papier augmente le temps de vieillissement. La probabilité de collision de molécules augmente avec le vieillissement.

Tableau VI.2. Le nombre moyen de scissions en chaîne pour chaque échantillon de papier Kraft avec différents temps de vieillissement.

échantillon de papier Kraft avec différents temps de vieillissement	Le nombre moyen de scissions en chaîne
Papier Kraft vieilli à 250 h	2,15
Papier Kraft vieilli à 500 h	4,30
Papier Kraft vieilli à 750 h	6,45
Papier Kraft vieilli à 1000 h	8,60

Les figures VI.10-14 et montrent la corrélation entre l'intensité des pics d'absorbance des groupes fonctionnels à 3329 cm^{-1} , 2922 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} et 1745 cm^{-1} et la scission moyenne en chaîne des échantillons de papier. L'intensité de l'absorption maximale du groupe fonctionnel dans le papier du transformateur qui change avec le vieillissement est en

corrélation avec les mécanismes de vieillissement lors du vieillissement thermique. L'intensité du groupe fonctionnel O – H est en corrélation avec les coupures de chaîne moyennes dues à la rupture des liaisons hydrogène de la cellulose. L'intensité réduite du groupe fonctionnel O – H peut être attribuée à la réduction du poids moléculaire / degré de polymérisation [7]. Le nombre moyen de scissions en chaîne est en corrélation avec le poids moléculaire, comme indiqué dans l'équation (3) [7]:

$$\text{Nombre moyen de scissions en chaîne} = \frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} \quad (\text{VI.3})$$

DP_0 : représente la valeur DP du nouveau papier de transformateur

DP_t : représente la valeur DP du papier du transformateur après vieillissement thermique.

Il ressort de ces chiffres qu'il existe une corrélation linéaire entre l'intensité de l'absorbance maximale du groupe fonctionnel OH et le nombre moyen de scissions en chaîne. Ces chiffres montrent également qu'il existe une corrélation entre l'intensité de l'absorption maximale des groupes fonctionnels C – H et C = O et le nombre moyen de scissions en chaîne. Cela indique que la réaction des acides carboxyliques dans l'huile minérale avec les groupes hydroxyle de la cellulose s'est produite en même temps que le processus de scission de chaîne sur la cellulose.

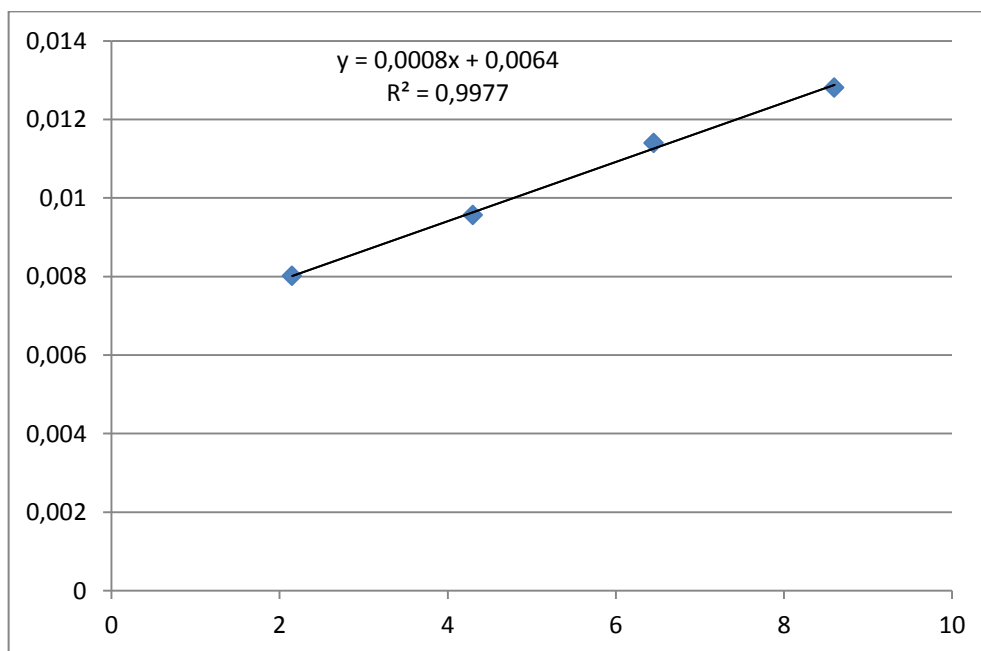


Figure VI.10. Intensité des pics d'absorbance des groupes fonctionnels C=O à 1745 en fonction du nombre moyen de scissions en chaîne

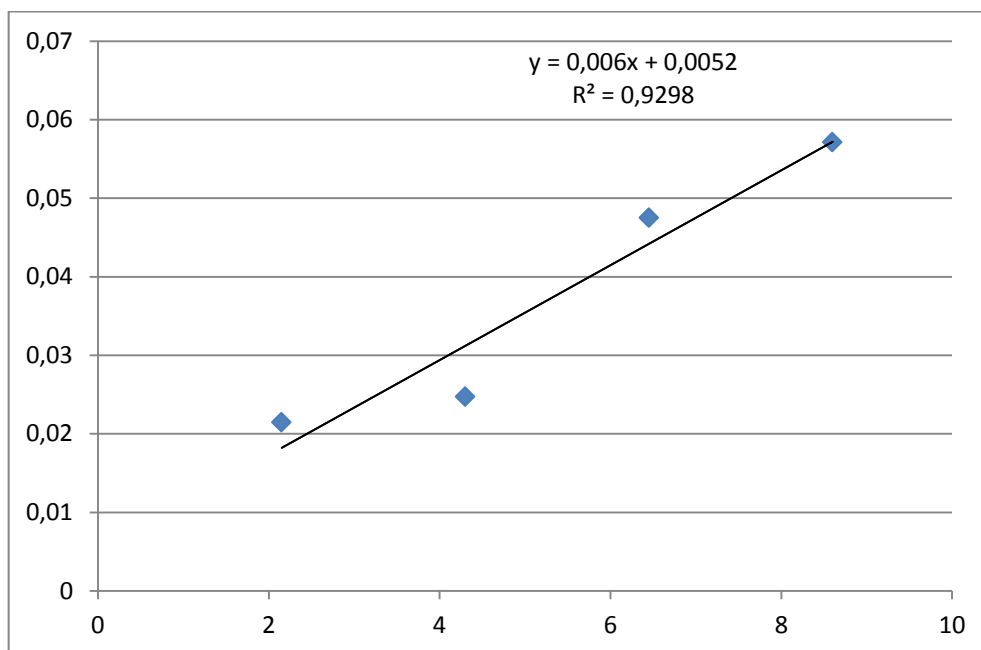


Figure VI.11. Intensité des pics d'absorbance des groupes fonctionnels C-H à 2854 en fonction du nombre moyen de scissions en chaîne

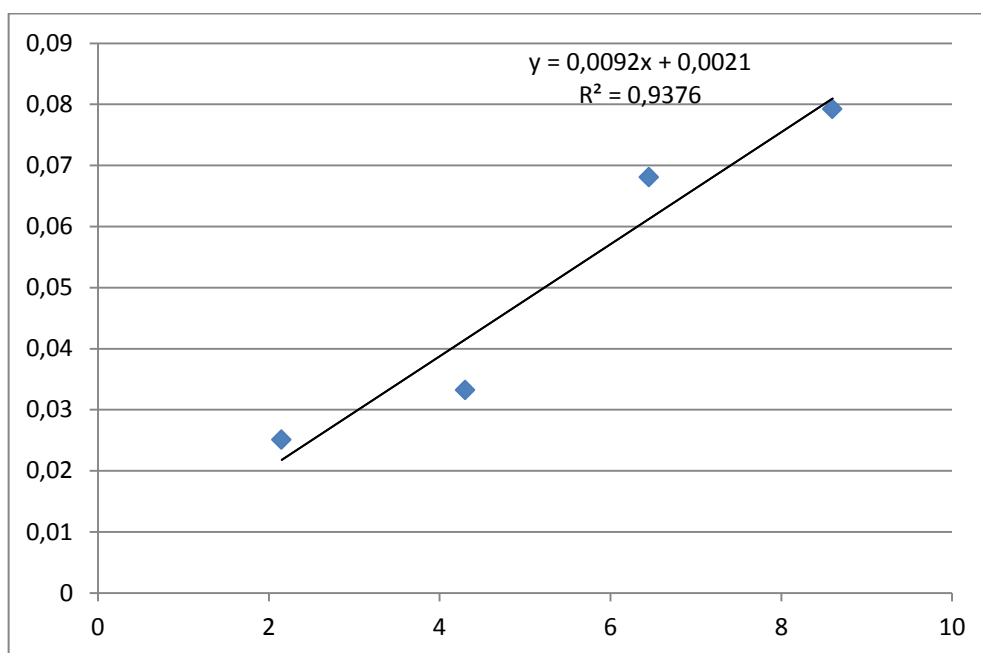


Figure VI.12. Intensité des pics d'absorbance des groupes fonctionnels C-H à 2922 en fonction du nombre moyen de scissions en chaîne

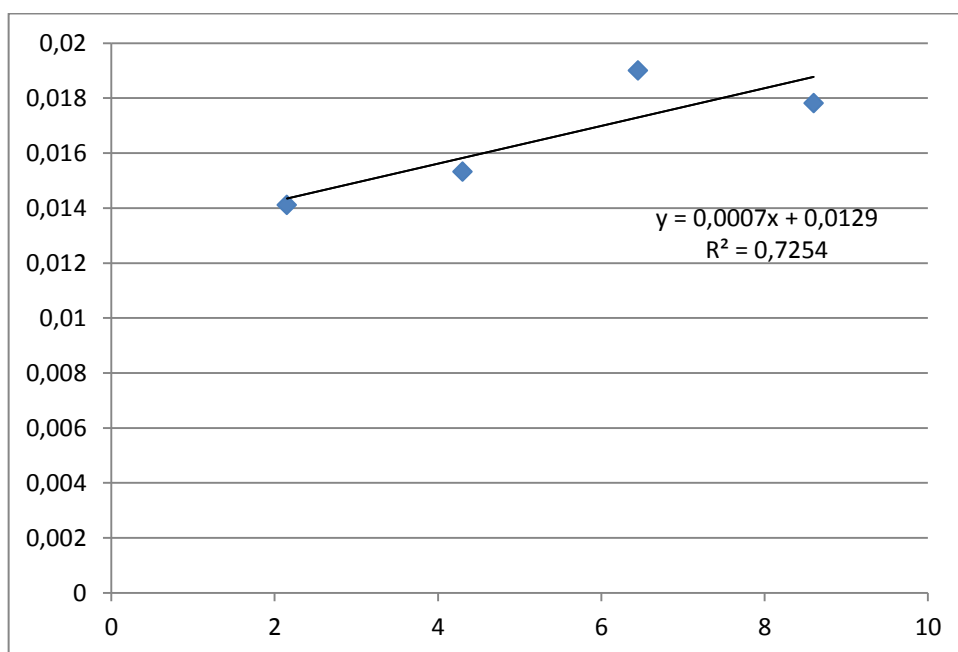


Figure VI.13. Intensité des pics d'absorbance des groupes fonctionnels O–H à 3329 en fonction du nombre moyen de scissions en chaîne

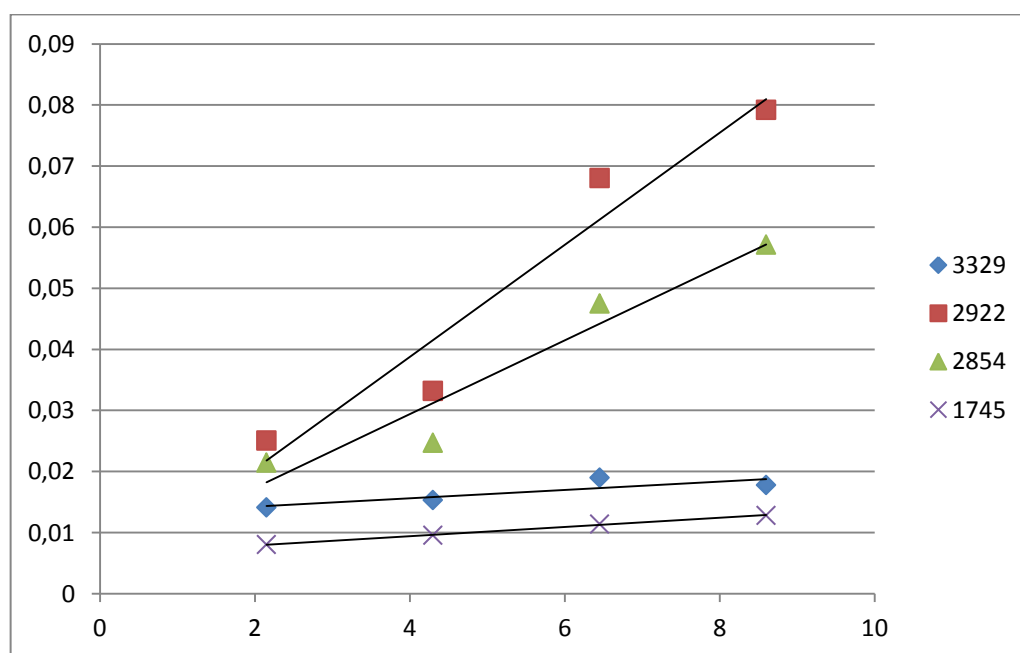


Figure VI.14. Intensité des pics d'absorbance des différents groupes fonctionnels en fonction du nombre moyen de scissions en chaîne

Le tableau IV.3 montre la valeur de R^2 de la corrélation entre le groupe fonctionnel et le nombre moyen de scissions en chaîne de papier de transformateur. R^2 est le coefficient de détermination, compris entre 0 et 1 et mesurant la proximité des données avec la droite de régression. Une valeur R^2 égale ou proche de 1 signifie que la corrélation a une relation

linéaire. Ce résultat indique qu'il existe une corrélation entre les modifications structurales du papier de transformateur lors du vieillissement thermique et le nombre moyen de scissions en chaîne

Tableau IV.3.Corrélation entre le nombre moyen de scissions en chaîne et le groupe fonctionnel / élément chimique du papier isolant de transformateur.

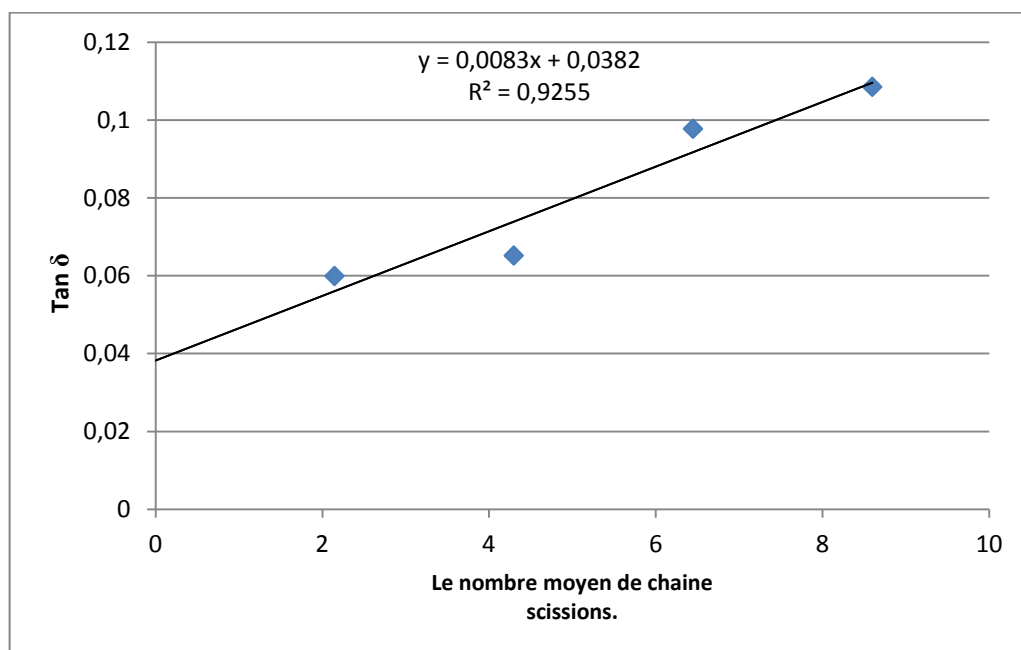
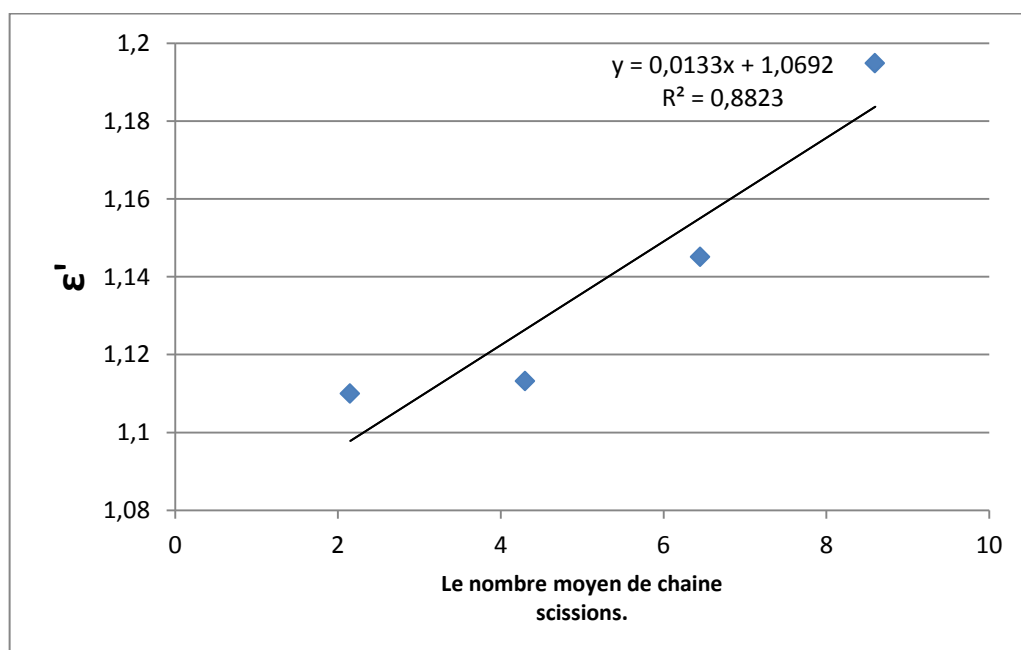
Groupe fonctionnel / élément chimique	R ²
Intensité du pic d'absorbance du groupe fonctionnel O – H (3329 cm ⁻¹)	0,7254
Intensité du pic d'absorption du groupe fonctionnel C – H (2922 cm ⁻¹)	0,9376
Intensité du pic d'absorbance du groupe fonctionnel C – H (2854 cm ⁻¹)	0,9298
Intensité du pic d'absorbance du groupe fonctionnel C = O (1745 cm ⁻¹)	0,9977

2. Corrélation entre les propriétés physico-chimiques et diélectriques

La compréhension de base de l'influence de la structure moléculaire sur les propriétés diélectriques du polymère fournit des indications sur la conception de matériaux isolants électriques appropriés. La modification de la structure chimique du papier Kraft imprégné peut affecter ses propriétés diélectriques. La constante diélectrique et le facteur de pertes diélectriques augmentent avec l'augmentation du temps de vieillissement.

Les figures IV.14 et 15, montrent les courbes de corrélation entre les valeurs de la constante diélectrique et du facteur de pertes diélectriques du papier Kraft imprégné d'huile avec le nombre moyen de chaîne scissions.

En raison du vieillissement des huiles isolantes et des différents degrés de polymérisation du papier isolant contenant une certaine quantité d'humidité, ce qui influence les caractéristiques diélectriques de l'isolation du papier huilé et contribuent à l'augmentation des valeurs des pertes diélectriques ainsi que la constante diélectrique.

Pertes diélectriques à 50 Hz**Figure VI.15.** Facteur de pertes diélectriques $\tan \delta$ en fonction du nombre moyen de scissions en chaîne**Permittivité diélectrique à 50 Hz****Figure VI.16.** Facteur de pertes diélectriques $\tan \delta$ en fonction du nombre moyen de scissions en chaîne

Le tableau IV.4 montre les valeurs de R^2 de la corrélation entre l'évolution du facteur de pertes diélectriques et la constante diélectrique du papier Kraft imprégné d'huile au cours du vieillissement et le nombre moyen de scissions en chaîne. Les résultats indiquent qu'il existe une corrélation entre les valeurs du facteur de pertes diélectriques et la constante diélectrique du papier de transformateur lors du vieillissement thermique et le nombre moyen de scissions en chaîne.

Tableau IV.4. Corrélation entre le nombre moyen de scissions en chaîne et les propriétés diélectriques du papier isolant de transformateur.

Propriétés diélectriques	R^2
Facteur de pertes diélectriques	0,9255
Constante diélectrique ou la partie réelle de la permittivité	0,8823

VI.3. Vieillissement thermique du Polyethylene haute densité PEHD

Les dommages oxydatifs dus à l'exposition thermique de polyoléfines, notamment le polyéthylène, peuvent être suivis par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), les différents spectres IRTF des échantillons PEHD neufs et vieillis sont présentés sur la figure VI.17.

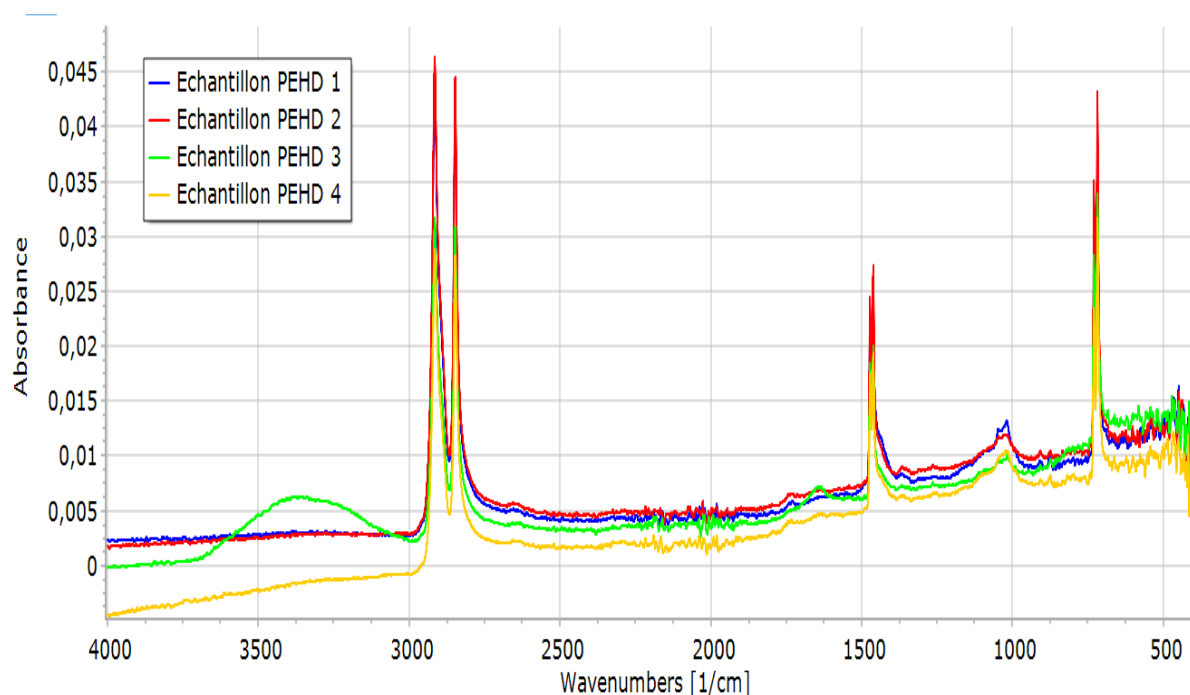


Figure VI.17. Spectres IRTF des échantillons PEHD avant et après vieillissement.

VI.2.1. Analyse des spectres IRTF

L'exposition du PEHD à un vieillissement thermique entraîne des modifications du spectre IR dans la région attribuée aux hydroxyles formés des acides et des alcools ($3700 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) et aux carbonyles formés de différents produits: ester, acide carboxylique, aldéhyde et cétone ($1830 - 1600 \text{ cm}^{-1}$) (figure VI.18). L'absorbance des hydroxyles résulterait de la contribution de plusieurs espèces telles que les hydroperoxydes et les alcools, tandis que l'absorbance des carbonyles correspondrait au chevauchement de plusieurs bandes attribuées aux lactones, aldéhydes, acides, cétones saturées et insaturées [209].

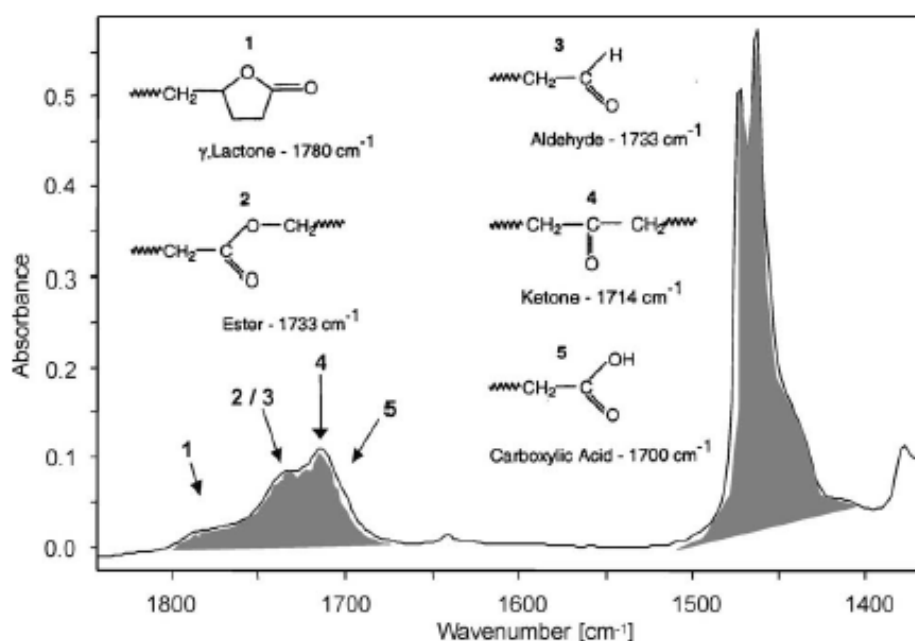


Figure VI.18. Les différents groupes qui peuvent se former au cours du vieillissement du polyéthylène[209]

Dans le PEHD de référence, le spectre FTIR-ATR est constitué de groupes méthylène, décrits par des pics à 2914 cm^{-1} , 2847 cm^{-1} , 1472 cm^{-1} et 718 cm^{-1} . Lorsque les échantillons de HDPE étaient vieillis, des groupes hydroxyle (O-H) et carbonyle (C = O) pouvaient apparaître. Le groupe C = O apparaît entre 1750 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} (figure VI.18). Le groupe O-H apparaît entre 3500 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} [210].

Les bandes hydroxyles et carbonyles sont illustrées dans les figures VI. 19 et 21.

Les carbonyles

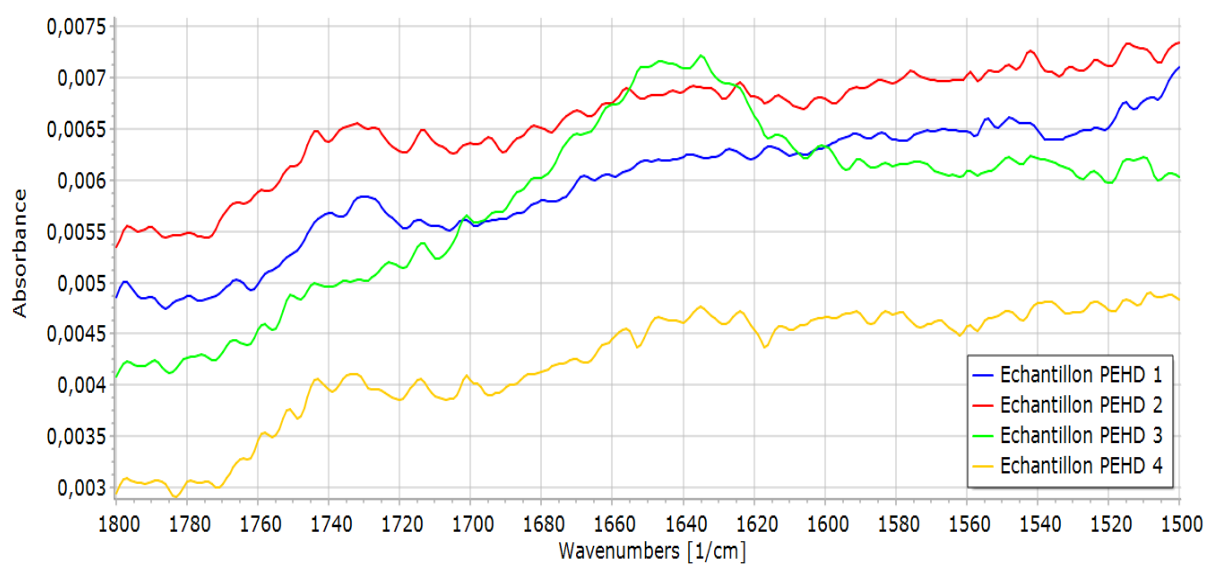


Figure VI.19. Spectres IRTF à 1500-1800 cm^{-1} correspondant aux fonctions carbonyles

L'apparence de la liaison $\text{C}=\text{O}$ au nombre d'onde 1745cm^{-1} et la liaison $\text{C}=\text{C}$ au numéro d'onde 1630cm^{-1} indique respectivement la survenue d'oxydation et de carbonisation. Comme l'illustre la figure VI.19, une réduction des liaisons C-H et C-C a été observée sur tous les échantillons testés lors de la comparaison avec un nouvel échantillon. En revanche, une augmentation des liaisons $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}=\text{C}$ a été observée sur tous les échantillons testés. Mais après un temps long de vieillissement, ces pics ont tendance à diminuer.

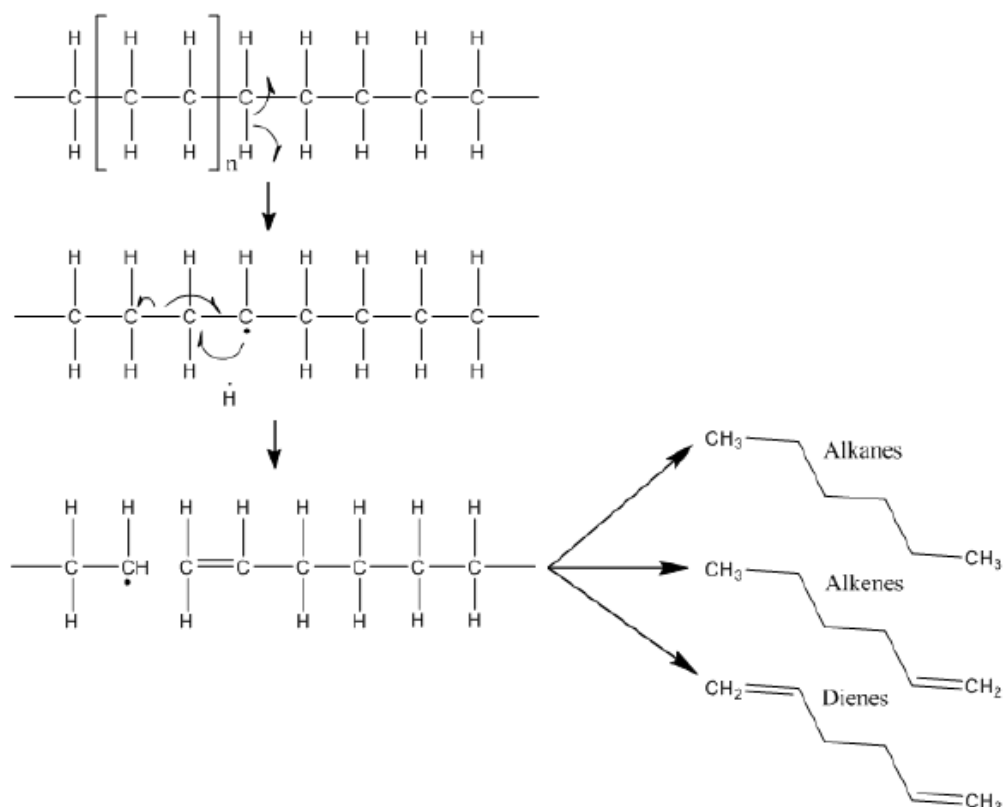


Figure. VI.20. Représentation schématique du mécanisme de scission à chaîne aléatoire[211]

La pyrolyse classique du PEHD se produit par scission aléatoire de la chaîne, comme le montre la figure 20, en trois étapes: initiation (formation d'un radical), propagation (par transfert intramoléculaire et intramoléculaire d'hydrogène) et, enfin, résiliation par recombinaison des radicaux pour former des alcanes, des alkènes et des diènes. La liaison C-C est la plus faible dans une chaîne hydrocarbonée[211][212].

Les hydroxyles

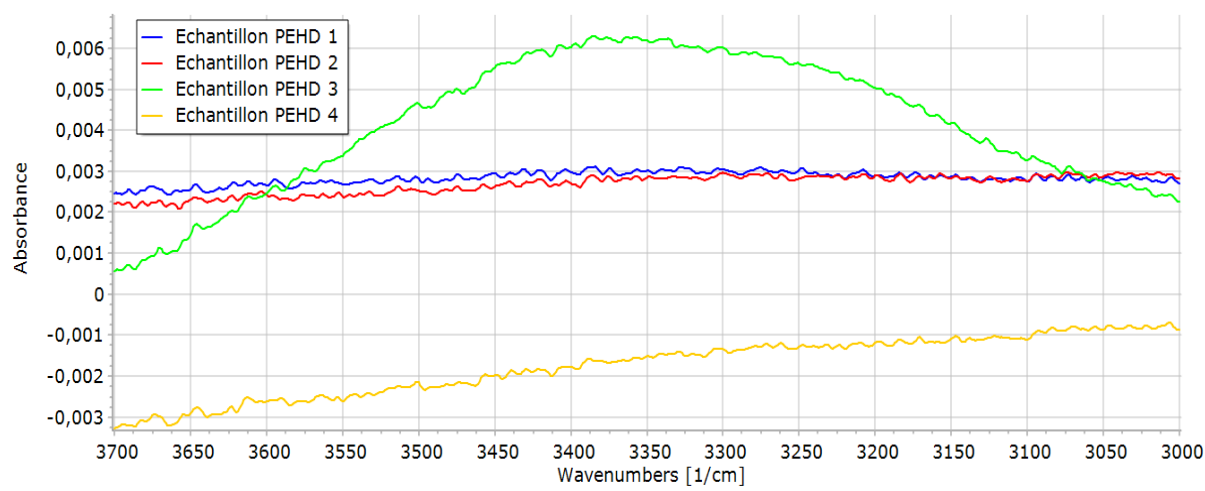


Figure VI.21. Spectres IRTF 3000-3700 cm^{-1} correspondant aux fonctions hydroxyles

D'après la figure VI.21, nous pouvons constater que d'une manière générale, la bande attribuée aux hydroxyles, qui n'existe pas dans le cas d'échantillons vierge (1), apparaît comme un pic intense pour les PEHD (3) vieillis à 110°C. Puis diminue pour les PEHD (4) vieilli à 120°C.

Nous indiquons dans le tableau VI.5 la façon dont les bandes d'absorption ainsi que les fonctions chimiques associées évoluent.

Tableau VI.5 : Synoptique de l'évolution des bandes d'absorption IR caractéristiques du PEHD au cours du vieillissement

Nombre d'onde (cm^{-1})	Fonction chimique	Non vieilli	80°C	100°C	110°C	120°C
3000-3070	O-H	→	→	→	→	→
1630	C=C	→	→	→	→	→
1720	C=O	→	→	→	→	→

VI.3.2. Analyse de corrélation

La concentration totale des produits carbonyles (C=O) a été déterminée à partir de l'absorbance du pic IR « composite » centré vers 1715 cm^{-1} (Figure VI.18) en utilisant la loi de Beer-Lambert (Équation VI.4) et un coefficient d'extinction molaire ϵ_c moyen[122][213].

$$[CO] = \frac{DO_{1715}}{\epsilon_{1715}.d.l} \quad (\text{VI.4})$$

Ou : [CO] : représente la concentration en groupement carbonyles (en mol.kg^{-1})

- l : est l'épaisseur de l'échantillon (en cm).

- d : est la densité du PE, prise égale à 0,95 kg.l^{-1} .

- ϵ_{1715} : le coefficient d'extinction molaire : $\epsilon_{1715} = 300. \text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ [213]

Tableau V.6. La concentration totale des produits carbonyles (C=O) pour chaque échantillon PEHD avec différentes températures de vieillissement

échantillon du PEHD avec différents températures de vieillissement	La concentration totale des produits carbonyles (C=O)
PEHD vieilli à 80°C	$1,969.10^{-4}$
PEHD vieilli à 100°C	$2,257.10^{-4}$
PEHD vieilli à 110°C	$1,876.10^{-4}$

PEHD vieilli à 120°C	$1,420.10^{-4}$
----------------------	-----------------

Il existe une grande variété de groupes carbonyles contribuant à l'absorbance de ce pic « composite » : les cétones (cét.), les aldéhydes (aldé.), les acides (ac.), les esters (es.), etc[122].

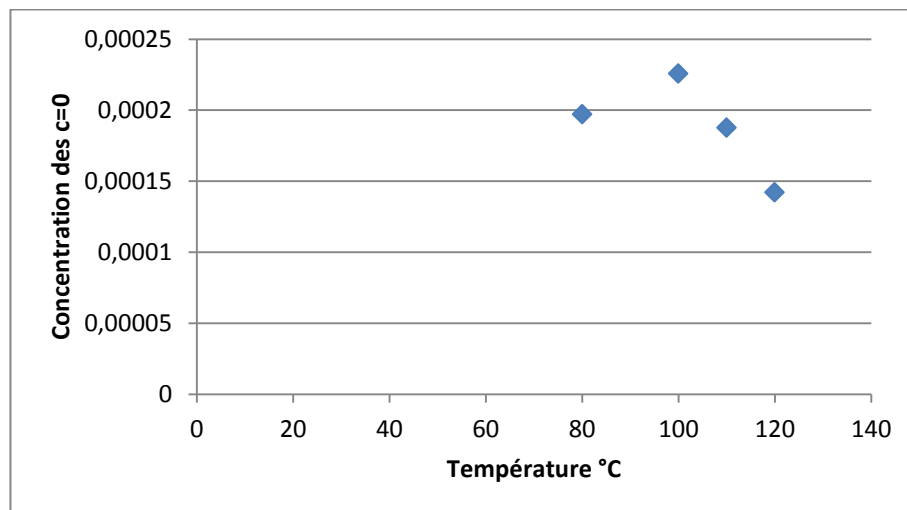


Figure VI.22. Accumulation des espèces carbonyles (C=O) au cours du vieillissement thermique du PEHD en fonction de la température.

Corrélation entre les propriétés physico-chimiques et diélectriques

Les figures IV.23 et 24, montrent les courbes de corrélation entre les valeurs du facteur de pertes diélectriques du PEHD avec l'indice carbonylé et la concentration des espèces carbonyles.

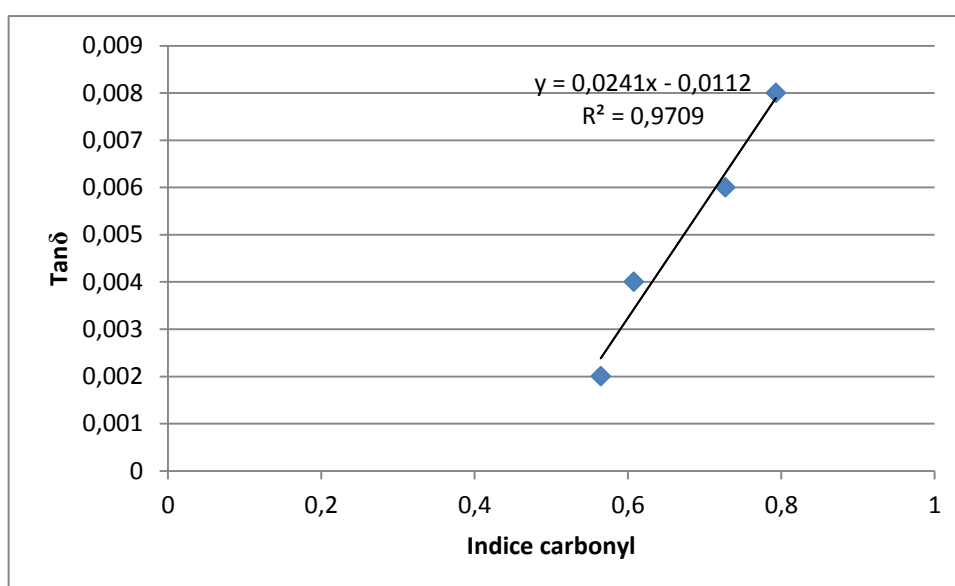


Figure VI.23. Courbe de corrélation entre la valeur du facteur des pertes diélectriques à 50 Hz et l'indice carbonylé calculé suivant[214] au cours du vieillissement thermique du PEHD

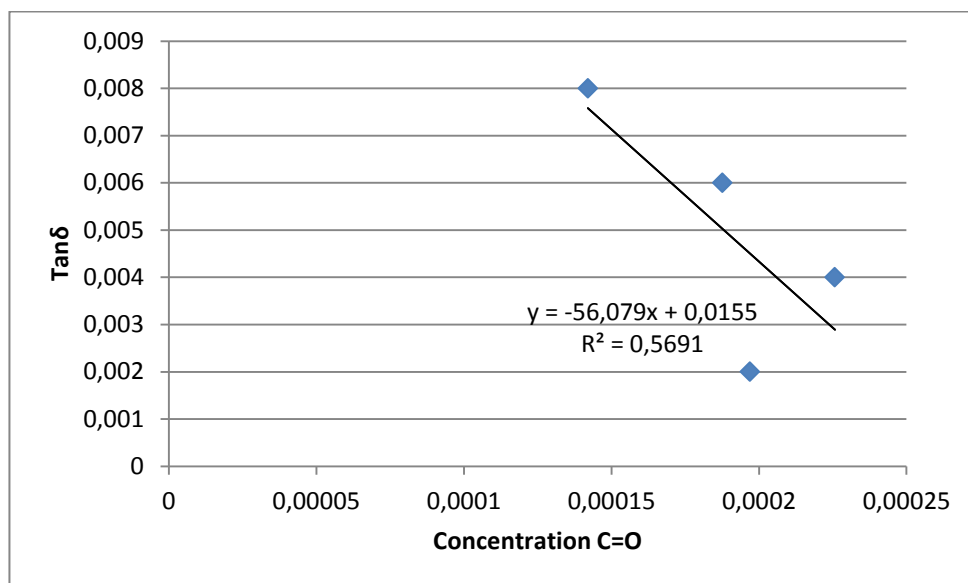


Figure VI.24. Courbe de corrélation entre la valeur du facteur des pertes diélectriques à 50 Hz et la concentration des espèces carbonyles (C=O) au cours du vieillissement thermique du PEHD

A partir des courbes précédentes (23-24), nous pouvons conclure qu'il y a une certaine corrélation entre l'indice carbonylé et la concentration des espèces carbonyles et les propriétés diélectriques du PEHD au cours du vieillissement thermique, mais ça reste à prouver, nous signalons qu'il faut d'autres tests pour encore améliorer ces résultats. En ce qui concerne, la concentration des espèces carbonyles, nous envisageons d'étudier la concentration de chaque groupe fonctionnel seul, comme ceci nous pouvons avoir une idée complète sur les espèces qui influencent et contribuent aux changements des propriétés électriques et diélectriques au cours du vieillissement.

Cependant, la distinction entre ces différents groupes n'est pas facile sur le plan théorique et expérimental. En effet, le massif carbonyle centré vers 1720 cm^{-1} correspond à la superposition d'un grand nombre de bandes d'absorption élémentaires possibles, attribués aux aldéhydes, acides carboxyliques, cétones, esters, etc. On voit qu'il est difficile d'identifier la contribution de chacune de ces espèces car le massif est relativement large et les bandes d'absorption sont nombreuses et assez proches[122]. Une tentative de dé convolution des spectres (IRTF) est à envisager.

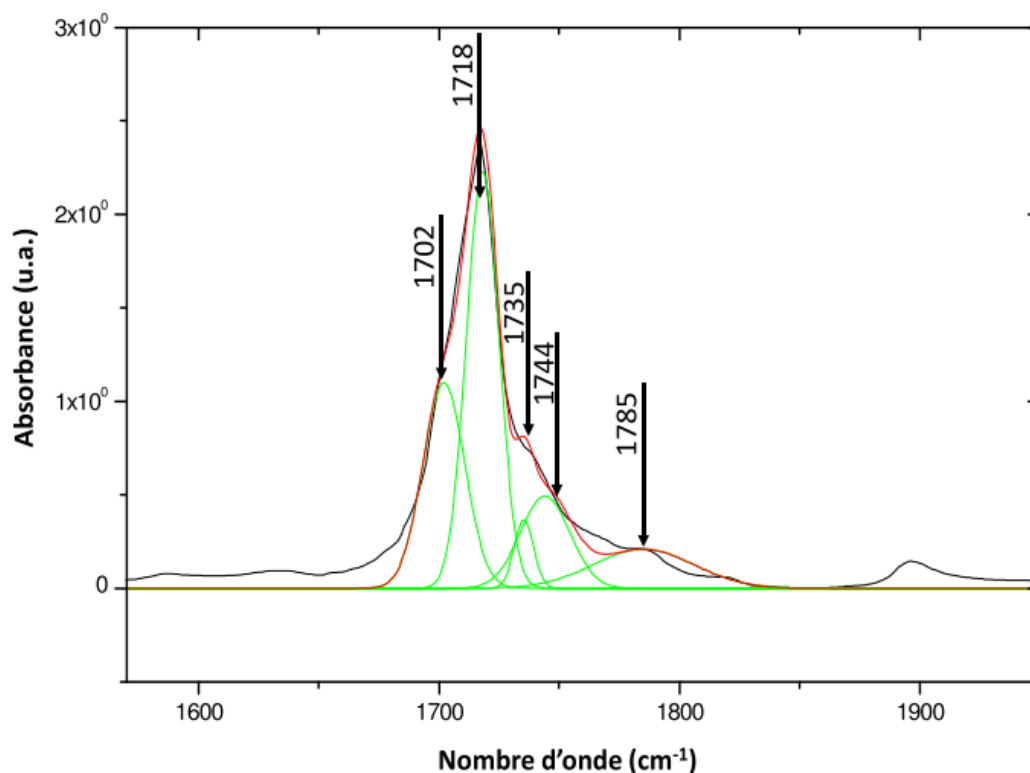


Figure VI.25. Exemple de déconvolution mathématique du massif carbonyle centré vers 1720 cm⁻¹ du PE oxydé[122]

On voit qu'il est difficile d'identifier la contribution de chacune de ces espèces car le massif est relativement large et les bandes d'absorption sont nombreuses et assez proches.

VI.4.Conclusion

Des expériences de vieillissement thermique accéléré sur du papier de transformateur dans de l'huile minérale et sur des échantillons en PEHD ont été menées avec de différentes durées. La structure chimique du papier Kraft imprégné d'huile minérale et le PEHD a été identifiée par spectroscopie par transformée infrarouge (IRTF).

Les différents changements sur les spectres (IRTF), ont été analysés, et le calcul du nombre moyen de scissions de chaînes qui correspond ou est lié au degré de polymérisation du papier cellulose avant et après le vieillissement a permis d'établir des corrélations entre ce dernier et l'évolution des pics d'absorbances correspondant aux fonctions

Les analyses de corrélation ont montré qu'il existe un lien entre l'évolution des fonctions chimiques : O-H, C-H et C=O au cours du vieillissement thermique et le nombre moyen de scissions de chaînes ; aussi les coefficients de corrélation proche de 1 prouvent ce constat.

Pour les échantillons PEHD, nous avons suivi l'évolution au cours du vieillissement thermique en examinant les spectres (IRTF), nous avons abouti à des résultats préliminaires, en ce qui concerne la corrélation entre propriétés physico-chimique et diélectriques, nous envisageons d'effectuer d'autres tests plus approfondis pour mieux comprendre les groupes fonctionnels responsables aux changements des caractéristiques diélectriques de ce matériau.

Mais, nous pouvons constater que les deux méthodes combinées : la spectroscopie diélectrique et la spectroscopie infrarouge peuvent constituer un moyen de diagnostic efficace et innovant de l'état des isolants solides, surtout si nous pouvons bien interpréter les résultats obtenus. La corrélation entre les deux méthodes affirme qu'on peut extraire les informations d'une méthode à partir de l'autre, c.-à-d., nous pouvons trouver les mécanismes de dégradation à partir des résultats de la spectroscopie diélectrique ou connaître les valeurs des propriétés diélectriques et leur évolution en suivant les changements aux spectres infrarouges.

Conclusion

Conclusion

Les travaux de cette thèse ont porté sur le développement des applications de l'analyse Physico-chimique des isolants solides organiques (les polymères) et les méthodes de caractérisation diélectriques. Ils visent à développer des couplages entre ces techniques et d'établir des liens entre les propriétés chimiques et diélectriques et électriques de ces matériaux.

En premier temps, nous avons élaboré une synthèse bibliographique sur les différents isolants solides utilisés dans les différentes applications, nous avons insisté sur la place des isolants solides organiques : les polymères vu leurs variétés et la complication de comprendre comment ces derniers agissent en présence de différentes contraintes : mécaniques, thermiques, électriques...etc. nous avons expliqué les différents mécanismes de vieillissement et de dégradations de ces matériaux sous contrainte thermique vue que c'est la plus importante, nous avons insisté sur les mécanismes de dégradation chimique. Pour suivre le développement ou la dégradation de ces matériaux au cours du vieillissement, il faut des différentes méthodes de diagnostics et de caractérisation pertinents et fiables, il serait intéressant de trouver une méthode qui aide à coupler différentes techniques pour observer à la fois la variation de la chimie et de la physique du polymère.

Il existe un grand nombre de méthodes, toutes basées sur la mesure des échanges thermiques entre un échantillon et son milieu extérieur, qui sont capables de fournir des renseignements pertinents sur le vieillissement des polymères.

Nous avons choisi la spectroscopie diélectrique et la spectroscopie infra rouge, comme méthodes de diagnostic vu les caractéristiques et les informations qu'elles peuvent fournir sur l'état de l'isolant solide.

Pour cette étude, nous avons choisi quatre différents polymères : 1. Le polyéthylène Haute densité PEHD qui est un polymère apolaire et avec un degré de cristallinité élevé, il est utilisé surtout dans les câbles haute tension. 2. Le polyimide qui est un polymère polaire amorphe et surtout utilisé comme isolant dans les machines tournantes et aussi sur les composants électroniques vu qu'il peut supporter des températures élevées. 3. Le polyéthylène naphthalate PEN utilisé comme isolant dans les condensateurs et les machines tournantes,

c'est un polymère polaire avec un haut degré de cristallinité et 4. Le papier Kraft à base de cellulose qui est utilisé comme isolant dans les transformateurs de puissance.

Nous avons étudié les spectres de relaxation diélectriques de ces différents polymères, et surtout la conductivité et l'influence de la température ainsi nous avons voulu apporter une explication sur les facteurs n et A dans la fameuse loi exponentielle de Jonscher.

Ces deux facteurs, n et A peuvent nous renseigner sur les mécanismes de conduction dans chaque matériau, nous avons trouvé qu'il existe un lien entre l'évolution de ces deux paramètres en fonction de la température.

Le vieillissement thermique de deux matériaux à savoir le PEHD et le papier Kraft, a été suivi par spectroscopie infra rouge, nous avons identifié les groupes fonctionnels qui changent au cours du vieillissement et nous avons élaboré des corrélations entre les propriétés chimiques et diélectriques de ces matériaux.

Les analyses de corrélation ont montré qu'il existe un lien entre l'évolution des fonctions chimiques : O-H, C-H et C=O au cours du vieillissement thermique et le nombre moyen de scissions de chaînes, aussi nous avons montré qu'il existe une corrélation entre ce dernier et les propriétés diélectriques.

Dans le futur, nous voulons élargir ce travail pour faire une modélisation des phénomènes de relaxation diélectriques ainsi qu'aux mécanismes de vieillissement des polymères.

Pour les échantillons PEHD, nous avons suivi l'évolution des fonctions carbonyles au cours du vieillissement thermique en examinant les spectres (IRTF), nous avons abouti à des résultats préliminaires, en ce qui concerne la corrélation entre propriétés physico-chimique et diélectriques, nous envisageons d'effectuer d'autres tests plus approfondis pour mieux comprendre les groupes fonctionnels responsables aux changements des caractéristiques diélectriques de ce matériau.

Comme perspective, nous voulons continuer ce travail, en distinguant les différentes fonctions chimiques et leur rapport avec les propriétés diélectriques, pour pouvoir donner un modèle sur la cinétique de dégradation de quelques matériaux polymères utilisés comme isolants solides.

Références bibliographiques

Bibliographie

- [1] M. M. Hirschler, *Electrical Insulating Materials : International Issues*.U.S.A, 2000 .
- [2] S. Li, S. Yu, and Y. Feng, “Progress in and prospects for electrical insulating materials,” *High voltage, IET J.*, vol. 1, no. 3, pp. 122–129, 2016.
- [3] B. Qiao, “Electrical ageing of insulating polymers: approach through electroluminescence and cathodoluminescence analyses,” Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2015.
- [4] Y. Hadjadj, “Contribution au développement de nouveaux outils permettant de prolonger la durée de vie des transformateurs de puissance,” université du Quebec, 2010.
- [5] K. S. Kassi, “Étude de l’isolation hybride en vue de son application dans les transformateurs de puissance,” Université du Québec/ Chicoutimi, 2013.
- [6] T. Chen and N. Bowler, “NDT & E International A capacitive probe for quantitative nondestructive evaluation of wiring insulation,” *NDT E Int.*, vol. 52, pp. 9–15, 2012.
- [7] S. Savin, “Nouvel indicateur de vieillissement de l’isolation inter-spires des machines électriques utilisées en aéronautique,” Université d’Artois, 2013.
- [8] C. Guillermin, “Vieillissement électrique et thermique d’un composite résine époxyde-silice : étude des charges d’espace et de la conduction,” Université Joseph Fourier Grenoble I, 2004.
- [9] K. . Mathes, “A Brief History of Development in Electrical Insulation,” in *Proceedings of the 20th Electrical Electronics Insulation Conference*, 1991, pp. 147–150.
- [10] G. Teyssedre and C. Laurent, “Advances in High-Field Insulating Polymeric Materials Over the Past 50 Years,” in *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2013, vol. 29, pp. 26–36.
- [11] T. A. Prevost and T. V. Oommen, “Cellulose insulation in oil-filled power transformers: Part I - History and development,” *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 22, no. 1, pp. 28–34, 2006.
- [12] G. C. Stone, I. Culbert, E. A. Boulter, and H. Dhirani, “Electrical Insulation for Rotating Machines,” 2004, pp. 73–94.
- [13] Y. Zhou, S. Peng, J. Hu and J. He, "Polymeric insulation materials for HVDC cables: Development, challenges and future perspective," in *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 24, no. 3, pp. 1308-1318, June 2017.
- [14] L. Weimers, "HVDC Light: A New Technology for a Better Environment," in *IEEE Power Engineering Review*, vol. 18, no. 8, pp. 19-20, Aug. 1998.
- [15] Y. Murata *et al.*, “Development of High Voltage DC-XLPE Cable System,” *SEI Tech.*

- Rev., no. 76, pp. 55–62, 2013.
- [16] C. Chauhan, R. M. Singh, and B. Singh, “Rotating machine insulation materials and techniques - An overview,” *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, vol. 7, no. October-December, pp. 370–374, 2000.
 - [17] V. Boucher, “Etude du vieillissement de matériaux hautes températures pour machines tournantes et définition de méthodes d ’essais accélérées,” Université de Grenoble, 2010.
 - [18] R. Arora and W. Mosch, *High Voltage and Electrical Insulation Engineering*. John Wiley & Sons, Inc., 2011.
 - [19] A. Anton, “Matériaux isolants solides Caractéristiques électriques,” *Tech. l’ingénieur*, D2315.
 - [20] M. . Naidu and V. Kamaraju, *High Voltage Engineering-Second Edition-chapter5*, McGraw-Hil. USA, 1996.
 - [21] F. Kherkhachi, Esseddik, “Diagnostic du système isolant des machines électriques par identification paramétrique dans un contexte de maintenance prédictive des turbines offshores,” Université de Nantes, 2015.
 - [22] F. Aymonino, “Contribution à l’étude du comportement des systèmes d’isolation des machines tournantes à courant alternatif fonctionnant sous très hautes températures (200-400°C),” ’Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2008.
 - [23] S. U. Haq, “A Study on Insulation Problems in Drive Fed Medium Voltage Induction Motors,” University of Waterloo, 2007.
 - [24] F. Loubeau, “Analyse des phénomènes de vieillissement des matériaux d’isolation électrique de machines de traction électrique,” Université Grenoble Alpes, 2016.
 - [25] A. 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,” Ecole Centrale de Lyon, 2014.
 - [26] B. S. Bernstein, “Electrical Power Cable Engineering,” Marcel Dek., 1999, pp. 59–85.
 - [27] P. Quennehen, “Étude de la dégradation de la fonction isolation de câbles HT isolés au PVC,” Université de Grenoble, 2014.
 - [28] M. Taleb, “Phenomenes aux interfaces des isolants : mesure et simulation,” Université de Toulouse III-Paul Sabatier, 2012.
 - [29] M. Ben Hasine, “Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d’une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid,” École Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, 2013.
 - [30] A. Masood, M. U. Zuberi, M. S. Alam, E. Husain, and M. Y. Khan, “Practices of Insulating Materials in Instrument Transformers,” in *NATIONAL POWER SYSTEMS*

- CONFERENCE, NPSC 2002, 2002, pp. 500–504.
- [31] S. Boudraa, “Maintenance des transformateurs de puissance par l’analyse de l’huile - Apport de l’Intelligence artificielle-,” Université de Batna 2, 2017.
 - [32] L. Qi, L. Petersson, and T. Liu, “Review of Recent Activities on Dielectric Films for Capacitor Applications,” *J. Int. Counc. Electr. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–6, 2014.
 - [33] D. Garzon, *high Voltage Circuit Breakers Design and Applications*, Marcel Dek. New York, 2002.
 - [34] C. Laurent, “Diélectriques solides et charge d’espace,” *Tech. l’ingénieur, Matériaux isolants*, vol. D 2 305, pp. 1–19, 1999.
 - [35] O. Gallot-Lavallée and P. Gonon, “Caractérisation des polymères par spectroscopie diélectrique,” *Tech. l’ingénieur Propriétés générales des Plast.*, vol. base docum, no. ref. article : am3141, p. 3141, 2016.
 - [36] H. S. Nalwa, *Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and their applications*, Academic P. 1999.
 - [37] N. Lahoud, “Modélisation du vieillissement des isolants organiques sous contrainte électrique. Application à la fiabilité des matériaux,” Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2009.
 - [38] G. Tardieu, “Apport des mesures de luminescence à la compréhension du piégeage et du transport dans les isolants synthétiques,” Université Paul Sabatier, 2003.
 - [39] S. Etienne and L. David, *Introduction à la physique des polymères*, Dunod. 2012.
 - [40] A. E. E. A. E. Mohammed, “Relaxation Phenomena studies on Some Polymers and polymer blends,” EL-Mansoura University, 2002.
 - [41] S. Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, Jhon Wiley. 1993.
 - [42] M. D. C. H. Lança, “Electrical Ageing Studies of Polymeric Insulation for Power Cables,” Université Nova de Lisboa, 2002.
 - [43] R. O. Ebewe, *Polymer Science and Technology*, CRC Press. New York, 2000.
 - [44] L. A. Dissado and C. Fothergill, “Electrical Degradation and Breakdown in Polymers,” 1992.
 - [45] A. Barlow, “The Chemistry of Polyethylene Insulation,” *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 7, no. 1, pp. 8–19, 1991.
 - [46] J. Martinez-Vega, *Dielectric Materials for Electrical Engineering*. 2010.
 - [47] D. W. VAN Krevelen and K. TE Nijenhuis, *Properties of polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Fourth. Elsevier, 2009.
 - [48] T. Salivon, “Vieillissement thermique d’isolants en PVC et PELX de câbles électriques,” École Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, 2017.

- [49] J. Dubois, "Propriétés diélectriques des plastiques," *Tech. l'ingénieur AM 3140*, pp. 1–20.
- [50] A. Dabbagui, "Conception d'une spectroscopie diélectrique dans le domaine temporel et fréquentiel pour les systèmes d'isolation en électrotechnique : applications pour les matériaux composites renforcés par des particules," Université du Québec, 2006.
- [51] A. K. Jonscher, "Dielectric relaxation in solids," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 14, pp. R57–R70, 1999.
- [52] S. Diaham, "Etude du Comportement sous Haute Température de Matériaux Polyimides en Vue de la Passivation de Composants de Puissance à Semi-Conducteur Grand Gap," Université de Toulouse III- Paul Sabatier, 2007.
- [53] J.-P. Manceau, "Etude du phénomène de relaxation diélectrique dans les capacités Métal-Isolant-Métal," Université Joseph Fourier, 2008.
- [54] B. S. Bernstein, "Electrical Properties of Insulating Materials," in *Electrical Power Cable Engineering*, 1999, pp. 87–100.
- [55] S. Orlowska, "Conception de prédiction des caractéristiques à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale," École centrale de Lyon, 2003.
- [56] K. S. Cole and R. H. Cole, "Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 4, pp. 341–351, 1941.
- [57] D. W. Davidson and R. H. Cole, "Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol," *J. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 12, pp. 1484–1490, 1951.
- [58] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems," *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 14, no. 1, pp. 99–117, 1966.
- [59] T. Blythe and D. Bloor, *Electrical Properties of polymer*, Cambridge. 2005.
- [60] M. B. Keyrouz Bechara, "Etude des matériaux isolants d'encapsulation pour la montée en température des modules de puissance haute tension," université de Toulouse, 2011.
- [61] C. R. J. Willems, "A Dielectric Study of Melting and Crystallization of Semi- Rigid and Flexible-Chain Polymers," Université Technique de Delft (Pays-Bas), 1995.
- [62] R. Casalini, D. Fioretto, A. Livi, M. Lucchesi, and P. A. Rolla, "Influence of the glass transition on the secondary relaxation of an epoxy resin," *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 6, pp. 3016–3021, 1997.
- [63] R. H. Boyd, "Relaxation processes in crystalline polymers: molecular interpretation - a review," *Polymer (Guildf)*, vol. 26, no. 8, pp. 1123–1133, 1985.
- [64] C. Hall, *Polymer Materials: An Introduction for Technologists and Scientists*, 2nd ed., M., vol. 2. London, 1989.
- [65] A. Schönhals, "Dielectric spectroscopy on the dynamics of amorphous polymeric systems," *Appl. Note Dielectr. 1*, no. i, pp. 1–17, 1998.

- [66] G. Williams, "Molecular Aspects of Multiple Dielectric Relaxation Processes in Solid Polymers," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 33, pp. 59–92, 1979.
- [67] F. Kremer and A. Schonhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*. 2003.
- [68] G. Williams, "Dielectric relaxation of solid polymers," in *Static and Dynamic Properties of the Polymeric Solid State*, 1981, pp. 213–239.
- [69] S. P. Bravard and R. H. Boyd, "Dielectric relaxation in amorphous poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) and their copolymers," *Macromolecules*, vol. 36, no. 3, pp. 741–748, 2003.
- [70] R. H. Boyd, "Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behaviour - a review," *Polymer (Guildf)*, vol. 26, no. 3, pp. 323–347, 1985.
- [71] R.H.Boyd and F.Liu, *Dielectric spectroscopy of polymeric materials*, J.P. Runt, Washington DC, 1997.
- [72] M. POLLAK and T. H. GEBALLE, "Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Processes in Silicon," *Phys. Rev.*, vol. 122, no. 6, pp. 1742–1754, 1961.
- [73] A.K.Jonscher, "The 'universal' dielectric response," *Nature*, vol. 267, no. 23, pp. 673–679, 1977.
- [74] A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Di. London, 1983.
- [75] E. Neagu, P. Pissis, and L. Apekis, "Electrical conductivity effects in polyethylene terephthalate films Electrical conductivity effects in polyethylene terephthalate films," vol. 2914, no. 2000, 2007.
- [76] R. M. Neagu, E. Neagu, N. Bonanos, P. Pissis, R. M. Neagu, and E. Neagu, "Electrical conductivity studies in nylon 11," vol. 6669, no. May 2013, 2000.
- [77] S. Abdi, "Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'huile de transformateur," Ecole National Polytechnique, ENP, 2012.
- [78] I. Fofana, H. Borsi, E. Gockenbach, and M. Farzaneh, "Aging of transformer insulating materials under selective conditions," *Eur. Trans. Electr. Power*, vol. 17, no. 5, pp. 450–470, 2007.
- [79] I. Fofana, H. Borsi, and E. Gockenbach, "Fundamental investigations on some transformer liquids under various outdoor conditions," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 8, no. 6, pp. 1040–1047, 2001.
- [80] IEEE, "IEEE C.57.140-2006-Guide for the Evaluation and Reconditioning of Liquid Immersed Power Transformers," no. April, 2007.
- [81] S. Boudraa, I. Fofana, and L. Mokhnache, "Influence of Various Stresses on the Physicochemical Properties of Transformer Oil," in *Proceedings of the 18th International Symposium on High Voltage Eng., ISH*, 2013, pp. 1794–1798.
- [82] B. Pinel and F. Duchateau, "Fonction isolation dans les matériels électriques," *Tech. l'ingénieur Matériaux isolants en électrotechnique*, vol. TIB255DUO, no. d2302,

- 1999.
- [83] T. Pham Hong, “Caractérisation et modélisation du comportement diélectrique d’un matériau composite soumis à un vieillissement hydrothermique,” Université Joseph Fourier, 2005.
 - [84] L. A. Dissado and J. C. Fothergill, *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*. 1992.
 - [85] L. Douminge, “Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence,” Université de La Rochelle UFR Sciences Fondamentales et Sciences pour l’Ingénieur, 2010.
 - [86] S. W. Rowe, “Electrical ageing of composites: An industrial perspective,” *2007 Int. Conf. Solid Dielectr. ICSD*, pp. 401–406, 2007.
 - [87] E. Aubert, “Diagnostic optique du vieillissement électrique des résines époxydes sous faible champ électrique,” Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2008.
 - [88] J. C. F. L. A. Dissado, *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*. London, 1992.
 - [89] J. P. Van Bolhuis, E. Gulski, and J. J. Smit, “Monitoring and diagnostic of transformer solid insulation,” *IEEE Trans. Power Deliv.*, vol. 17, no. 2, pp. 528–536, 2002.
 - [90] N. Taylor, “Dielectric Response and Partial Discharge Measurements on Stator Insulation at Varied Low Frequency,” KTH, School of Electrical Engineering and Computer Science, 2010.
 - [91] R. Brutsch, M. Tari, K. Frohlich, T. Weiers, and R. Vogelsang, “Insulation Failure Mechanisms of Power Generators 1,” *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 24, no. 4, pp. 17–25, 2008.
 - [92] E. O. CIGRE Study Committee SC11, “Survey of hydrogenerator failures,” 2009.
 - [93] A. M. M. Krüger, S. Böhler, M. Ufferhardt, “New Tools for Diagnostic Measurements on Rotating Machines .,” in *Cigre Colloquium Auckland*, 2013.
 - [94] R. Vogelsang, B. Fruth, and K. Frohlich, “Detection of electrical tree propagation in generator bar insulations by partial discharge measurements,” *Proc. 7th Int. Conf. Prop. Appl. Dielectr. Mater. (Cat. No.03CH37417)*, vol. 1, no. August, pp. 281–285, 2003.
 - [95] A. Cimino, C. Staubach, and F. Jenau, “Ageing behaviour of the insulation system used in rotating machines,” *13th Int. Electr. Insul. Conf. INSUCON 2017*, 2017.
 - [96] H. Marazzato *et al.*, “Cable Condition Monitoring to Improve Reliability by Cable Condition Monitoring of Improve Reliability,” pp. 1–14, 2004.
 - [97] J. Densley, “Ageing and Diagnostics in Extruded Insulations for Power Cables,” in *IEEE 5th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*, 1995, pp. 1–15.

- [98] I. Iddrissu, "Study of Electrical Strength and Lifetimes of Polymeric Insulation for DC Applications," University of Manchester, 2016.
- [99] I. Fofana, "Notes de cours : Ingénierie de la Haute Tension," 2011.
- [100] abdelghafour Bouaicha, "application des techniques modernes au diagnostic des transformateurs de puissance," Université de Québec, Chicoutimi, 2008.
- [101] R. Murugan and R. Ramasamy, "Failure analysis of power transformer for effective maintenance planning in electric utilities," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 55, pp. 182–192, 2015.
- [102] J. sylvestr. N'Cho, "Développement de nouvelles méthodes de diagnostic et de régénération des huiles pour transformateurs de puissance," Ecole Centrale de Lyon, 2011.
- [103] C. Perrier, "Etude des huiles et des mélanges à base d'huile minérale pour transformateurs de puissance – Recherche d'un mélange optimal," Ecole Centrale de Lyon, 2005.
- [104] I. Fofana and J. Sabau, "Application of Petroleum-Based Oil in Power Transformer," in *Natural Gas Research Progress – IB*, 2008, p. 23.
- [105] B. Petitgas, "Corrélation entre le comportement électrique et les propriétés physico-chimiques des fils émaillés : vers l'origine de la défaillance de machines tournantes en conditions extremes," Université Claude Bernard - Lyon I, 2013.
- [106] R. L. Feller, *Accelerated Aging. Photochemical and Thermal Aspects*. 1994.
- [107] J. Verdu, "Vieillissement chimique," *Tech. l'Ingénieur*, p. A3151, 1990.
- [108] T. W. Dakin, "Electrical Insulation Deterioration Treated as a Chemical Rate Phenomenon," *Trans. Am. Inst. Electr. Eng.*, vol. 67, no. 1, pp. 113–122, 1948.
- [109] H. Hatori, Y. Yamada, M. Shiraishi, M. Yoshihara, and T. Kimura, "The mechanism of polyimide pyrolysis in the early stage," *Carbon N. Y.*, vol. 34, no. 2, pp. 201–208, 1996.
- [110] E. E. Ortelli, F. Geiger, T. Lippert, and A. Wokaun, "Pyrolysis of Kapton® in air: An in situ DRIFT study," *Appl. Spectrosc.*, vol. 55, no. 4, pp. 412–419, 2001.
- [111] Y. N. Sazanov, "Thermoanalytical investigation of high-temperature transformations of polyimides," *J. Therm. Anal.*, vol. 34, no. 4, pp. 1117–1139, 1988.
- [112] S. . Bruck, "Thermal Degradation of an Aromatic Polypyromellitimide in Air and Vacuum I- Rate and activation energies.," *Polymer (Guildf)*, vol. 5, no. 9, pp. 435–446, 1964.
- [113] L. Li, N. Bowler, P. R. Hondred, and M. R. Kessler, "Statistical Analysis of Electrical Breakdown Behavior of Polyimide Following Degrading Processes," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 18, no. 6, pp. 1955–1962, 2011.
- [114] R. A. Dine-Hart, D. B. V. Parker, and W. W. Wright, "Oxidative degradation of a

- polyimide film: I. Initial studies,” *Br. Polym. J.*, vol. 3, no. 5, pp. 222–225, 1971.
- [115] E. Brun, “Vieillissement hygrothermique d’un composite résine époxyde silice et impact sur sa rigidité diélectrique,” Université Joseph-Fourier -Grenoble I, 2009.
- [116] J. Melcher, Y. Daben, and G. Arlt, “Dielectric Effects of Moisture in Polyimide,” *IEEE Trans. Electr. Insul.*, vol. 24, no. 1, pp. 31–38, 1989.
- [117] F. J. Campbell, A. K. Brewer, R. J. Orr, T. A. Janicke, and A. M. Bruning, “Hydrolytic deterioration of polyimide insulation on naval aircraft wiring,” *1988 Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom.*, pp. 180–188, 1988.
- [118] L. Turnbull, J. J. Liggat, and W. A. Macdonald, “Thermal degradation chemistry of poly(ethylene naphthalate) - A study by thermal volatilisation analysis,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 11, pp. 2244–2258, 2013.
- [119] G. Botelho, A. Queirós, S. Liberal, and P. Gijsman, “Studies on thermal and thermo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate),” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 74, no. 1, pp. 39–48, 2001.
- [120] O. Sato, K. Arai, and M. Shirai, “Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) using water at high temperature: Effect of proton on low ethylene glycol yield,” *Catal. Today*, vol. 111, no. 3–4, pp. 297–301, 2006.
- [121] Z. . P. Ke. Bei, Peixia. Ma, Junliang. Wang, Kai .Li, Jinghui .Lyu, Zhichao .Hu, I-Ming. Chou, “Depolymerization of Poly(ethylene naphthalate) in Fused Silica Capillary Reactor and Autoclave Reactor from 240 to 280°C in Subcritical Water,” *Polymer Eng. Sci.*, vol. 57, no. 3–4, pp. 1–7, 2017.
- [122] I. Mkacher, “Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques,” École Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, 2012.
- [123] M. Da Cruz, “Approche multi-echelle du vieillissement thermo-oxydatif du polyethylene utilisé dans les applications de genie civil et btp,” 2015.
- [124] C. Devilliers, “Dégradation chimique du PE et influence sur le comportement, l’endommagement et la rupture en fluage : application à la durabilité des canalisations sous pression,” École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011.
- [125] M. Gardette, S. Thérias, J.-L. Gardette, T. Janecska, E. Földes, and B. Pukánszky, “Photo- and thermal oxidation of polyethylene: comparison of the mechanisms and influence of unsaturations rate,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 11, pp. 2383–2390, 2013.
- [126] J. D. Peterson, S. Vyazovkin, and C. A. Wight, “Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene),” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 202, no. 6, pp. 775–784, 2001.
- [127] A. Bourgeois, “Etude du phénomène d’électrisation par écoulement sur les cartons des transformateurs de puissance,” Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG,

2007.

- [128] C. Tran-duy, “Propriétés diélectriques de liquides isolants d’origine végétale pour applications en haute tension,” Université Joseph Fourier-Grenoble I, 2009.
- [129] L. Douminge, “Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence,” Université de La Rochelle, 2010.
- [130] A. J. Peacock, *Handbook of polyethylene structures properties and applications*. 2000.
- [131] V. Ratta, “Crystallization, Morphology, Thermal Stability and Adhesive Properties of Novel High Performance Semicrystalline Polyimides,” *Chem. Eng.*, vol. PhD, pp. 29–79, 1999.
- [132] S. Chisca, I. Sava, V.-E. Musteata, and M. Bruma, “Dielectric and conduction properties of polyimide films,” *CAS 2011 Proc. (2011 Int. Semicond. Conf.)*, pp. 253–256, 2011.
- [133] D. J. Liaw, K. L. Wang, Y. C. Huang, K. R. Lee, J. Y. Lai, and C. S. Ha, “Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 7, pp. 907–974, 2012.
- [134] H. M. Quyen, “Implémentation de la polarisation dans un modèle de transport de charges appliqué au PEN sous contrainte électrique,” Université Toulouse III- Paul Sabatier, 2014.
- [135] J. Sadanobu and H. Inata, “The Properties of Poly(Ethylene Naphthalate) (PEN) and its Application,” in *Science and Technology of Polymers and Advanced Materials: Emerging Technologies and Business Opportunities*, P. N. Prasad, J. E. Mark, S. H. Kandil, and Z. H. Kafafi, Eds. Boston, MA: Springer US, 1998, pp. 141–151.
- [136] T. K. Saha, “Review of Modern Diagnostic Techniques for Assessing Insulation Condition in Aged Transformers,” vol. 10, no. 5, pp. 903–917, 2003.
- [137] K. S. KASSI, “Étude de l’isolation hybride en vue de son application dans les transformateurs de puissance,” Université du québec à Chicoutimi- Canada, 2013.
- [138] M. R. Jung *et al.*, “Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris , including those ingested by marine organisms,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 127, no. December 2017, pp. 704–716, 2018.
- [139] H. M. Ahmed and S. B. Aziz, “Dielectric Properties of Commercial non-Polar Polymers,” *J. Zankoy Sulaimani*, vol. 11, no. 1, pp. 1–8, 2008.
- [140] G. G. Raju, *Dielectrics in Electric Fields*, Basel. New York, 2003.
- [141] E. Suljovrujic, M. Micic, and D. Milicevic, “Structural changes and dielectric relaxation behavior of uniaxially oriented high density polyethylene,” *J. Eng. Fiber. Fabr.*, vol. 8, no. 3, pp. 131–143, 2013.
- [142] F. Addiego, “Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la

- déformation plastique en traction et en fluage,” Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, 2006.
- [143] A. Pegoretti, M. Ashkar, C. Migliaresi, and G. Marom, “Relaxation processes in polyethylene fibre-reinforced polyethylene composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 60, no. 8, pp. 1181–1189, 2000.
- [144] Q. Fu, Y. Men, and G. Strobl, “Understanding of the tensile deformation in HDPE/LDPE blends based on their crystal structure and phase morphology,” *Polymer (Guildf)*, vol. 44, no. 6, pp. 1927–1933, 2003.
- [145] S. Darwish, A. S. Riad, and M. El-Shabasy, “Dielectric Properties of Polyethylene,” in *8th ARAB INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYMER SCIENCE & TECHNOLOGY*, 2005, no. November.
- [146] S. Xie, Z. Zhang, and W. Wei, “Synthesis and properties of polyimide-based optical materials,” *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 51, no. 4, pp. 1536–1541, 2007.
- [147] Y.-K. Xu, M.-S. Zhan, and K. Wang, “Structure and properties of polyimide films during a far-infrared-induced imidization process,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 13, pp. 2490–2501, 2004.
- [148] H. Ishida, S. T. Wellinghoff, E. Baer, and J. L. Koenig, “Spectroscopic Studies of Poly[N,N’-bis(phenoxyphenyl)pyromellitimide]. 1. Structures of the Polyimide and Three Model Compounds,” *Macromolecules*, vol. 13, no. 4, pp. 826–834, 1980.
- [149] C. E. Sroog, “Polyimides,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 16, pp. 561–694, 1991.
- [150] C. Pham, L. Wei, M. Locatelli, S. Diaham, and A. S. Preparation, “Dielectric relaxation spectroscopy of single- and double-layer polyimide / SiO₂ thin films,” vol. 2, pp. 1052–1055, 2013.
- [151] K.-C. Kao, *Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes*. 2004.
- [152] K.-P. Yoo, M. J. Lee, K.-H. Kwon, J. Jeong, and N.-K. Min, “Dielectric properties of on-chip-cured polyimide films,” *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 21, pp. 5986–5991, 2010.
- [153] S. Diaham, M. L. Locatelli, T. Lebey, and S. Dinculescu, “Dielectric and thermal properties of polyamide-imide (PAI) films,” *Annu. Rep. - Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenomena, CEIDP*, pp. 482–485, 2009.
- [154] C. Hamciuc, E. Hamciuc, and R. Ciobanu, “Thermal and electrical behaviour of some hybrid polyimide films containing barium and titanium oxides,” no. December 2009, pp. 668–675, 2010.
- [155] Z. Sun, L. Dong, Y. Zhuang, L. Cao, M. Ding, and Z. Feng, “Beta relaxation in polyimides,” *Polymer (Guildf)*, vol. 33, no. 22, pp. 4728–4731, 1992.
- [156] F. E. ARNOLD *et al.*, “The Origin of β Relaxations in Segmented Rigid-Rod Polyimide and Copolyimide Films,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 33, no. 21, pp. 1373–1380,

1981.

- [157] K. L. Ngai and M. Paluch, "Classification of secondary relaxation in glass-formers based on dynamic properties," *J. Chem. Phys.*, vol. 120, no. 2, pp. 857–873, 2004.
- [158] K. Sawada and Y. Ishida, "Dielectric study of crystallization in poly(ethylene terephthalate)," *J. Polym. Sci. B Polym. Phys. Ed.*, vol. 13, pp. 2247–2250, 1975.
- [159] S. Chisca, V. E. Musteata, I. Sava, and M. Bruma, "Dielectric behavior of some aromatic polyimide films," *Eur. Polym. J.*, vol. 47, no. 5, pp. 1186–1197, 2011.
- [160] G. Xu, C. C. Gryte, A. S. Nowick, S. Z. Li, Y. S. Pak, and S. G. Greenbaum, "Dielectric relaxation and deuteron NMR of water in polyimide films," *J. Appl. Phys.*, vol. 66, no. 11, pp. 5290–5296, 1989.
- [161] C. Bas, N. D. Albérola, C. Tamagna, and T. Pascal, "Influence de la structure chimique de la sequence diimide sur la relaxation γ des polyimides," *Comptes Rendus l'Academie Sci. - Ser. Iib Mec. Phys. Chim. Astron.*, vol. 327, no. 10, pp. 1095–1100, 1999.
- [162] S. Z. D. Cheng *et al.*, "Relaxation processes and molecular motion in a new semicrystalline polyimide," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 196, pp. 1439–1451, 1995.
- [163] H. Deligöz, T. Yalcinyuva, S. Özgümüş, and S. Yildirim, "Electrical properties of conventional polyimide films: Effects of chemical structure and water uptake," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, no. 1, pp. 810–818, 2006.
- [164] J. D. Jacobs *et al.*, "Dielectric characteristics of polyimide CP2," *Polymer (Guildf)*, vol. 51, no. 14, pp. 3139–3146, 2010.
- [165] S. Muruganand, S. K. Narayandass, D. Mangalaraj, and T. Vijayan, "Dielectric and conduction properties of pure polyimide films," *Polym. Int.*, vol. 50, no. May, pp. 1089–1094, 2001.
- [166] Z. Lu, J. P. Bonnet, J. Ravez, and P. Hagenmuller, "Correlation between low frequency dielectric dispersion (LFDD) and impedance relaxation in ferroelectric ceramic Pb2KNb4TaO15," *Solid State Ionics*, vol. 57, p. 235, 1992.
- [167] M. P. Dasari, K. Sambasiva Rao, P. Murali Krishna, and G. Gopala Krishna, "Barium strontium bismuth niobate layered perovskites: Dielectric, impedance and electrical modulus characteristics," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 119, no. 3, pp. 387–394, 2011.
- [168] A. N. Papathanassiou, "Novel feature of the universal power law dispersion of the ac conductivity in disordered matter," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 50–51, pp. 5444–5445, 2006.
- [169] N. Vasanthan and D. R. Salem, "Structural and conformational characterization of poly (ethylene 2 , by infrared spectroscopy," *Macromolecules*, vol. 32, no. 19, pp. 6319–6325, 1999.
- [170] F. Kimura, T. Kimura, A. Sugisaki, M. Komatsu, H. Sata, and E. Ito, "FTIR spectroscopic study on crystallization process of poly(ethylene-2,6-naphthalate).pdf,"

- J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 35, pp. 2741–2747, 1997.
- [171] I. Ouchi, M. Hosoi, and S. Shimotsuma, “Infrared Spectra of Poly (e t h y l e n e 2 , 6 - N a p h t h a l a t e) and Some Related Polyesters,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 21, pp. 3445–3456, 1977.
- [172] N. Zouzou, “Etude de la mobilité moléculaire du PEN destiné à la fabrication des condensateurs: influence de la microstructure,” *Thesis*, no. Toulouse III, 2002.
- [173] S. Buchner, D. Wiswe, and H. G. Zachmann, “Kinetics of crystallization and melting behaviour of poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate),” *Polymer (Guildf)*, vol. 30, no. 3, pp. 480–488, 1989.
- [174] A. Andersson, W. Zhai, J. Yu, J. He, and F. H. J. Maurer, “Free volume and crystallinity of poly(ethylene naphthalate) treated in pressurized carbon dioxide,” *Polymer (Guildf)*, vol. 51, no. 1, pp. 146–152, 2010.
- [175] M. Cakmak, Y. D. Wang, and M. Simhambhatla, “Processing characteristics, structure development, and properties of uni and biaxially stretched poly(ethylene 2,6 naphthalate) (PEN) films,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 30, no. 12, pp. 721–733, 1990.
- [176] J. Liu, G. Sidoti, J. a. Hommema, P. H. Geil, J. C. Kim, and M. Cakmak, “Crystal structures and morphology of thin-film, melt-crystallized, and polymerized poly(ethylene naphthalate),” *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 37, no. 4, pp. 567–586, 1998.
- [177] J. P. Bellomo, T. Lebey, J. M. Oraison, and F. Peltier, “Comparative study of the influence of thermal ageing on PET and PEN polymers,” in *1995 IEEE 5th international Conference ou Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*, 1995, pp. 442–446.
- [178] G. Raju, “3. Dielectric Loss and Relaxation-I,” *Dielectr. Electr. Fields*, pp. 1–64, 2003.
- [179] G. Seytre, U. C. Bernard, and B. Latarjet, “Molecular mobility in poly(ethy1ene naphthalene 2,6 dicarboxylate)(PEN) dielectric films,” pp. 6–9, 2004.
- [180] J. J. Martinez-vega, N. Zouzou, J. Guastavino, and L. Boudou, “Influence of morphology on dielectric properties of pen,” in *IEEE 7th International Conference on Solid Dielectrics*, 2001, pp. 171–174.
- [181] M. E. Reyes-Melo, J. J. Martínez-Vega, C. A. Guerrero-Salazar, and U. Ortiz-Méndez, “Mechanical and dielectric relaxation phenomena of poly(ethylene-2,6- naphthalene dicarboxylate) by fractional calculus approach,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, no. 4, pp. 3354–3368, 2006.
- [182] E. Passaglia, “Mechanical and Dielectric Relaxation of Crystalline Polymers in Relation t o Degree of Crystallinity and Morphology,” *SPE Trans.*, pp. 169–177, 1964.
- [183] O. Becker *et al.*, “Dielectric relaxation spectroscopy of reactively blended amorphous poly(ethylene terephthalate)–poly(ethylene naphthalate) films,” *Polymer (Guildf)*, vol. 42, no. 5, pp. 1921–1929, 2001.

- [184] J. C. Canadas *et al.*, “Relaxational study of poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate) by t.s.d.c., d.e.a. and d.m.a.,” *Polymer (Guildf)*, vol. 40, no. 5, pp. 1181–1190, 1999.
- [185] Z. Denchev, I. Šics, A. Nogales, and T. A. Ezquerro, *Microstructural Characterization of Poly(Ethylene Naphthalene 2,6-Dicarboxylate) Based on the Amorphous and Crystalline Phase Properties: Sections 1–3*. 2005.
- [186] A. S. I. Stevenson, L. Hardy, G. Boiteux, G. Seytre, “Dielectric and viscoelastic relaxation behaviours of Poly(ethylene 2,6 naphthalate dicarboxylate (PEN),” in *Dielectric Materials, Measurements and Applications*, 2000, pp. 363–368.
- [187] M. Ito and T. Kikutani, “Handbook of Thermoplastic Polymers: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites; Chapter 10 PEN : Structure and Properties,” pp. 463–482, 2002.
- [188] D. J. Blundell and K. A. Buckingham, “The b-loss process in liquid crystal polyesters containing 2,6-naphthyl groups,” *Polymer (Guildf)*, vol. 26, no. 11, pp. 1623–1627, 1985.
- [189] E. K. and C. M. J. Guastavino, “Influence of Aging on Electrical Properties of Polyethylene Naphthalate-2,6 Dicarboxylate Films,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 6, no. 6, pp. 792–797, 1999.
- [190] D. Chen and H. G. Zachmann, “Glass transition temperature of copolyesters of PET, PEN and PHB as determined by dynamic mechanical analysis,” *Polymer (Guildf)*, vol. 32, no. 9, pp. 1612–1621, 1991.
- [191] J. C. Cañadas *et al.*, “Comparative study of amorphous and partially crystalline poly(ethylene- 2,6-naphthalene dicarboxylate) by TSDC, DEA, DMA and DSC,” *Polymer (Guildf)*, vol. 41, no. 8, pp. 2899–2905, 2000.
- [192] A. Nada, M. Dawy, and A. H. Salama, “Dielectric properties and ac-conductivity of cellulose polyethylene glycol blends,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 84, no. 2–3, pp. 205–215, 2004.
- [193] F. Kato, S. Omori, M. Matsushita, and Y. Ohki, “Effect of Crystallinity on Electrical Conduction Characteristics of Poly-L-lactic Acid,” *IEEE Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom.*, pp. 15–18, 2006.
- [194] B. M. Greenhoe, M. K. Hassan, J. S. Wiggins, and K. A. Mauritz, “Universal power law behavior of the AC conductivity versus frequency of agglomerate morphologies in conductive carbon nanotube-reinforced epoxy networks,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, pp. 1–6, 2016.
- [195] A. Munajad, C. Subroto, and Suwarno, “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analysis of transformer paper in mineral oil-paper composite insulation under accelerated thermal aging,” *Energies*, vol. 11, no. 2, 2018.
- [196] M. H. G. Ese, K. B. Liland, C. Lesaint, and M. Kes, “Esterification of low molecular weight acids in cellulose,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 21, no. 2, pp. 662–

- 665, 2014.
- [197] G. B. L. Badicu, P. V. Notingher, L. Dumitran, G. Tanasescu, D. Popa, “Thermal Ageing of Oil Impregnated Paper for Power Transformers Insulation Systems,” *Ann. Univ. Craiova, Electrical Eng. Ser.*, no. 34, p. 2010, 2010.
 - [198] T. Seghier, I. Fofana, and F. Benabed, “Influence of Ageing onto the Dielectric Response in Frequency Domain of Oil Impregnated Paper Insulation Used in Power Transformers,” in *9ème Conférence Nationale sur la Haute Tension*, 2013.
 - [199] T. K. Saha, “Review of modern diagnostic techniques for assessing insulation condition in aged transformers,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 10, no. October, p. 2003, 2003.
 - [200] M. Poletto, H. L. Ornaghi Júnior, and A. J. Zattera, “Native cellulose: Structure, characterization and thermal properties,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 9, pp. 6105–6119, 2014.
 - [201] K. Bandara, C. Ekanayake, T. K. Saha, and P. K. Annamalai, “Understanding the ageing aspects of natural ester based insulation liquid in power transformer,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 23, no. 1, pp. 246–257, 2016.
 - [202] A. Céline *et al.*, “Qualitative and quantitative assessment of water sorption in natural fibres using ATR-FTIR spectroscopy,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 101, pp. 163–170, 2014.
 - [203] A. Ciuriuc, M. S. Vihacencu, L. M. Dumitran, and P. V. Notingher, “Comparative study on power transformers vegetable and mineral oil ageing,” *2012 Int. Conf. Appl. Theor. Electr. ICATE 2012 - Proc.*, 2012.
 - [204] J. Scheirs, G. Camino, and W. Tumiatti, “Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose,” *Eur. Polym. J.*, vol. 37, no. 5, pp. 933–942, 2001.
 - [205] J. J. E. Rodriguez-celis, S. Duchesne, and B. Morin, “Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper / oil systems . Part 3 : extension of the study under temperature conditions over 120 ° C,” pp. 829–848, 2015.
 - [206] A. M. Emsley and G. C. Stevens, “Review of chemical indicators of degradation of cellulosic electrical paper insulation in oil-filled transformers,” *IEE Proc. - Sci. Meas. Technol.*, vol. 141, no. 5, pp. 324–334, 1994.
 - [207] L. E. Lundgaard, W. Hansen, D. Linhjell, and T. J. Painter, “Aging of Oil-Impregnated Paper in Power Transformers,” *IEEE Trans. Power Deliv.*, vol. 19, no. 1, pp. 230–239, 2004.
 - [208] J. V. Gulmine, P. R. Janissek, H. M. Heise, and L. Akcelrud, “Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 79, no. 3, pp. 385–397, 2003.
 - [209] W. Zhao, W. H. Siew, M. J. Given, E. Corr, Q. Li, and J. He, “Assessment of HDPE

- aged under DC voltage combined with AC harmonic stresses of various frequencies,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 24, no. 2, pp. 1189–1196, 2017.
- [210] L. S. Diaz-Silvarrey, K. Zhang, and A. N. Phan, “Monomer recovery through advanced pyrolysis of waste high density polyethylene (HDPE),” *Green Chem.*, vol. 20, no. 8, pp. 1813–1823, 2018.
- [211] N. Gascoin, A. Navarro-Rodriguez, G. Fau, and P. Gillard, “Kinetic modelling of High Density PolyEthylene pyrolysis: Part 2. Reduction of existing detailed mechanism,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 7, pp. 1142–1150, 2012.
- [212] C. Pons, F. Farcas, E. Richaud, B. Fayolle, T. Bouchez, and L. Mazeas, “Influence de la préoxydation d’un PEHD sur l’extraction des carbonyles et la croissance d’un biofilm,” *Matériaux Tech.*, vol. 100, no. 3, pp. 211–220, 2012.
- [213] L. Barbes, C. Radulescu, and C. Stihi, “ATR-FTIR Spectrometry Characterisation of Polymeric Materials,” *Rom. Reports Phys.*, vol. 66, no. 3, pp. 765–777, 2014.
- [214] A. Khokhlov and F. Kremer, *Polymer Science : A Comprehensive Reference Volume1: Basic concepts and Polymer Properties*, Elsevier., vol. 1. 2013.