



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Génie Electrique

Présentée et soutenue par *Fabrice Aymonino*
Le 03 Décembre 2008

Titre :

Contribution à l'étude du comportement des systèmes d'isolation des machines tournantes à courant alternatif fonctionnant sous très hautes températures (200-400°C)

JURY

Gérard SEYTRE, Rapporteur
Olivier LESAINTE, Rapporteur
Alain ANTON, Examineur
Jacques SAINT-MICHEL, Examineur
Thierry LEBEY, Directeur de Thèse
David MALEC, co-Directeur de Thèse
François PELTIER, Invité
Anne GIMENEZ, Invitée

Ecole doctorale : *Génie Electrique, Electronique, Télécommunications (GEET)*

Unité de recherche : *U.F.R Physique Chimie Automatique*

Directeur(s) de Thèse : *Th. LEBEY/D. MALEC*

Rapporteurs : *Olivier LESAINTE/Gérard SEYTRE*

Remerciements

Cette thèse a été effectuée dans l'équipe « Matériaux Diélectriques pour la Conversion d'Energie » du Laboratoire PLAsmas et Conversion d'Energie (LAPLACE). Elle a été réalisée en collaboration avec la société Moteur LEROY SOMER à Angoulême. Je tiens donc à exprimer ma gratitude à mes directeurs de thèse :

Mr. Thierry Lebey, Directeur de Recherche au CNRS, me permettant d'intégrer son équipe ainsi que pour le temps qu'il m'a consacré lors de cette thèse.

Mr. David Malec, Professeur des Universités Université Paul Sabatier pour son aide, notamment lors de la rédaction du manuscrit.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers mes encadrants industriels :

Mr. François Peltier, Directeur Technique et Qualité de la société Leroy Somer, pour le temps qu'il m'a consacré ainsi que pour avoir accepté d'être membre du jury.

Mr Jacques Saint-Michel, Directeur Scientifique de la société Leroy Somer, pour le temps qu'il m'a consacré ainsi que pour avoir accepté d'être membre du jury.

Mr. Alain Anton, consultant chez Leroy Somer, pour le temps qu'il m'a consacré lors de cette thèse ainsi que pour avoir accepté d'être membre du jury.

Mme Anne Gimenez, pour avoir accepté d'être membre du jury.

J'exprime toute ma reconnaissance envers Mr. Olivier Lesaint, Directeur Adjoint du laboratoire G2Elab à Grenoble et à Mr. Gérard Seytre, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères à Lyon pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant de rapporter sur mon mémoire et d'avoir participé à mon jury de thèse.

J'adresse un sentiment très particulier à quelques personnes que j'ai eu le grand plaisir de côtoyer :

- Marie-Laure Locatelli, Pierre Bidan, Vincent Bley, Selim Dag-Dag, Philippe Castellan, Jean-Pascal Cambronne
- Patrice Garenne, Jean-Claude Frenard, Jean Tissot, Elie Alibert, Jean-Michel Chadouteau, Michel Coll...

Mes amis doctorants :

- Audrey Albina, Axel Rumeau, Quang Nguyen, Samir Zelmat, Hung Luan Quoc, Sombel Diahm, Flavien Koliatene, Eddy Aubert, Cécilien Thomas...

Je remercie également l'ensemble des membres du Laplace pour l'accueil qu'ils m'ont réservé ainsi que pour l'atmosphère de travail constructive dans lequel j'ai évolué pendant ces années de thèse.

Enfin, toutes mes attentions vont vers mes parents, mon frère, ma fiancée, ma famille... c'est grâce à eux et à leurs soutiens que le me trouve aujourd'hui honoré de ce titre.

Table des matières

Table des matières	1
Introduction	5
Chapitre I : Positionnement du problème et état de l'art.....	11
I.1 Problématique	11
I.2 Différents types d'isolation et contraintes subies	16
I.2.1 L'email	16
I.2.2 Les vernis d'imprégnation	20
I.2.3 Les isolants plats	22
I.3 Etat de l'art.....	23
I.3.1 Mesures diélectriques.....	23
I.3.1.1 Permittivité et pertes diélectriques.....	23
I.3.1.2 Rigidité diélectrique.....	31
I.3.2 Mesures physico-chimiques.....	33
Chapitre II : Méthodologie expérimentale	45
II.1 Choix des matériaux représentatifs du système.....	45
II.2 Matériaux étudiés et mise en œuvre des échantillons.....	47
II.2.1 Le PEI (synthèse).....	48
II.2.2 Le PAI (synthèse)	51
II.2.3 Le PI (synthèse)	51
II.2.4 Le Kapton® (fournisseur et caractéristiques).....	52
II.2.5 Mise en œuvre des échantillons.....	54
II.2.5.1 Plaques.....	54
II.2.5.2 Copeaux et poudres	56
II.2.5.3 Fils et paires torsadées.....	57
II.3 Dispositifs de mesure.....	57
II.3.1 Mesures électriques	57
II.3.1.1 Spectroscopie diélectrique	57
II.3.1.2 Rigidité diélectrique	59
II.3.1.3 Caractéristiques du four.....	61
II.3.1.4 Cellule de mesure	62
II.3.2 Mesures physico-chimiques	62
II.3.2.1 Analyse Thermo-Gravimétrique (principe et échantillons) (ATG).....	63
II.3.2.2 Spectroscopie InfraRouge (IR).....	67
II.3.2.3 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	71
II.3.2.4 Spectroscopie de Masse (SM)	73
II.3.2.5 Couplage entre les différentes mesures	74
Chapitre III : Résultats expérimentaux.....	77
III.1 Mesures électriques	77
III.1.1 Spectroscopie diélectrique.....	77
III.1.1.1 PAI/PEI	80
III.1.1.2 PI	82
III.1.1.3 Synthèse des mesures de spectroscopie diélectrique.....	84

III.1.2 Rupture diélectrique	85
III.1.2.1 PAI/PEI	85
III.1.2.2 PI	86
III.1.2.3 Kapton®	87
III.1.2.4 Synthèse des mesures de rigidité diélectrique.....	89
III.2 Mesures physico-chimiques	90
III.2.1 Analyses Thermo Gravimétrique (ATG)	90
III.2.1.1 Mesures ATG dynamiques.....	90
III.2.1.2 Mesures ATG isothermes.....	94
III.2.1.3 Synthèse des mesures ATG.....	96
III.2.2 Couplage Chromatographie et Spectroscopie de Masse	98
III.2.2.1 PAI/PEI	98
III.2.2.2 PI et Kapton®	105
Chapitre IV : Corrélations entre mesures électriques et mesures physico-chimiques -	
Discussion	109
IV.1 Proposition d'interprétation	109
IV.1.1 Relation entre l'évolution de la capacité et les mesures physico-chimiques	109
IV.1.1.1 PAI/PEI	109
IV.1.1.2 PI et Kapton®	110
IV.1.2 Relation entre rigidité diélectrique et mesures physico-chimiques (PAI/PEI, PI et Kapton®).....	111
IV.2 Proposition de Schémas de dégradation.....	114
IV.2.1 Sans oxygène.....	115
IV.2.2 Avec oxygène.....	122
IV.3 Proposition de sélection et/ou de moyens d'observation d'un avancement de dégradation	125
IV.4 Synthèse des corrélations	127
Conclusions et perspectives	131
Références bibliographique.....	139
Annexe	147

Introduction

Introduction

Les travaux rassemblés dans cette thèse ont été menés en collaboration avec la société Leroy Somer, fabricant de moteurs et d'alternateurs, et plus particulièrement sur le système d'isolation utilisé au sein de la société. Cette isolation est essentiellement constituée de matériaux polymères organiques dont la nature diffère selon la gamme de température d'utilisation de la machine. Dans certaines conditions extrêmes (machine de désenfumage fonctionnant en cas d'incendie), ces matériaux sont amenés à travailler sous très hautes températures (entre 200 et 400°C). La compréhension de l'évolution des propriétés de ces isolants soumis à ces hautes températures et des phénomènes responsables de leur rupture diélectrique est plus particulièrement le thème de cette étude.

En effet, la connaissance de ces phénomènes devrait permettre d'accroître la fiabilité de ces machines en conditions extrêmes, cette notion étant essentielle car il s'agit de la préservation des biens et des personnes.

Les recherches qui sont résumées dans ce manuscrit s'inscrivent dans une réflexion plus globale sur la potentialité des matériaux organiques thermostables à être utilisés à très hautes températures. Ces travaux visent à comprendre l'influence de la température sur la structure chimique, le vieillissement et la dégradation de ceux-ci. Les études déjà menées sur ces types d'isolants concernent pour la plupart uniquement la stabilité thermique des composés. Il est en outre fait peu cas des évolutions des propriétés diélectriques et/ou mécaniques : la stabilité et l'intégrité de la structure chimique en fonction de la température et de l'atmosphère (thermo-oxydation) sont exclusivement étudiées. Les connaissances sur les propriétés diélectriques des matériaux proviennent essentiellement de leur comparaison, de manière à qualifier le "meilleur" d'entre eux, c'est-à-dire celui dont les propriétés diélectriques n'évolueront pas, ou peu, dans la gamme de température visée. D'autres travaux corréler les phénomènes de relaxation diélectrique aux phénomènes de relaxation mécanique. Peu d'études diélectriques ont été menées dans des gammes de températures suffisamment élevées (>200°C) pour altérer la structure du matériau et ainsi corréler les propriétés diélectriques avec l'évolution de la structure chimique du matériau.

La contribution de ce travail de thèse consiste en une analyse de l'évolution des propriétés diélectriques des émaux, classiquement utilisés actuellement, dans une gamme de température

(200-400°C) au delà de leurs classes thermiques. La recherche d'une corrélation entre l'évolution de ces propriétés et la stabilité thermique de ces matériaux est également l'un des objectifs principaux de ce travail. De manière à pouvoir extraire des informations cruciales révélant l'état de dégradation de cette isolation, nous nous attacherons également à proposer une procédure de contrôle applicable directement sur les moteurs.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres qui seront développés dans cette introduction :

Dans le premier chapitre de ce travail, nous détaillerons la composition du système d'isolation des moteurs : isolation entre-spires, entre-phases et fonds d'encoches. Un descriptif synthétique des différents matériaux utilisés dans ce système d'isolation ainsi que leurs caractéristiques générales sera ensuite proposé. Nous nous attacherons également à définir la grandeur caractérisant la résistance thermique d'un moteur : sa classe thermique. Enfin nous établirons une synthèse des études déjà publiées concernant le comportement sous hautes températures des matériaux isolants que nous allons étudier.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les caractéristiques des matériaux sur lesquels nous focaliserons notre étude : les émaux assurant l'isolation entre-spires. Nous avons concentré nos efforts sur l'étude du PolyEsterImide (PEI), du PolyAmide-Imide (PAI) et du PolyImide (PI). La comparaison entre ce dernier et le Kapton[®] HN (PI de la firme Dupont de Nemours) sera également réalisée. La détermination d'échantillons représentatifs et leur mise en œuvre sera ensuite abordée. Ainsi des éprouvettes se présentant sous forme de plaques permettront d'effectuer des mesures diélectriques non destructrices (capacité, pertes diélectriques) tandis que des paires torsadées (représentatives de l'isolation entre spires) permettront de réaliser des mesures de rigidité diélectrique. Enfin la description des dispositifs expérimentaux (matériels, protocole de mesure, traitement des données) clôturera cette seconde partie.

La présentation des principaux résultats expérimentaux obtenus fera l'objet d'un troisième chapitre. Dans cette partie, nous établirons aussi un bilan par type de mesure :

- électriques : mesures de capacité, de facteur de pertes et de rigidité diélectrique
- physico-chimiques : mesures ATG, chromatographie et spectroscopie de masse

Il s'agit ici de bien dégager les tendances observées sur les comportements des matériaux étudiés sous ces hautes températures.

La corrélation entre les différents types de mesure sera établie dans un quatrième chapitre. Dans la gamme de température étudiée (200-400°C), nous tenterons de relier les évolutions des grandeurs électriques suivies à des modifications de structure, voire à des dégradations, mesurées par les analyses physico-chimiques. Ces analyses devraient nous permettre de mieux comprendre les processus mis en jeu et de proposer des scénarii de dégradations probables. Quelques pistes seront également proposées quant à la détection préventive de ces dégradations.

Nous conclurons finalement cette étude et proposerons des perspectives afin de compléter la compréhension du comportement des systèmes d'isolation en très haute température.

Chapitre I : Positionnement du problème et état de l'art

Chapitre I : Positionnement du problème et état de l'art

I.1 Problématique

La machine asynchrone, ou machine d'induction, est une machine à courant alternatif fonctionnant à une vitesse dépendant de la valeur de la charge sur son arbre (d'où son nom : asynchrone). On définit d'ailleurs son glissement comme étant la différence entre une vitesse dite de synchronisme (dépendant uniquement de la fréquence d'alimentation et du nombre de paires de pôles) et la vitesse réelle du rotor. On distingue deux types de machines asynchrones :

- les machines à rotor bobiné : la liaison électrique stator-rotor est assurée par un dispositif collecteurs-balais
- les machines à cage d'écureuil où les conducteurs du rotor ne sont plus constitués par des fils mais des barres, qui constituent les enroulements rotoriques et sont directement court-circuitées. Il n'y a donc pas de liaison électrique entre le stator et le rotor (Figure I-1)

Le stator de ces machines est identique à celui des machines synchrones.

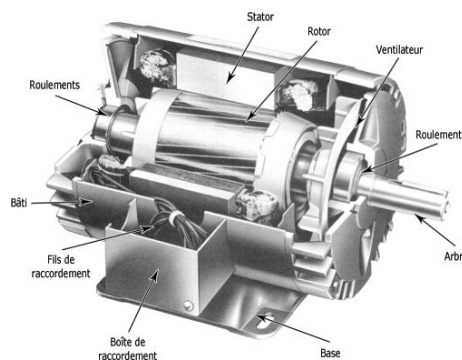


Figure I-1 : Coupe d'un moteur asynchrone

Les machines asynchrones ont très longtemps été mises en concurrence avec les machines dites synchrones. Depuis l'avènement de l'électronique de puissance, les applications de la machine asynchrone n'ont cessé d'évoluer, notamment grâce à la possibilité de contrôler la vitesse de ces machines en agissant sur la commande des convertisseurs de puissance qui les alimentent.

Compte tenu de leur simplicité de réalisation, d'utilisation, de maintenance et de robustesse, les machines asynchrones sont actuellement largement utilisées tant en moteur qu'en génératrice dans l'industrie et la domotique dans une très large plage de puissances: quelques centaines de Watts (moteur de compresseur, de machines-outils,...) à quelques MW (moteurs du TGV Eurostar, génératrice d'éoliennes offshore,...). Pour les puissances supérieures au kW, les machines triphasées supplantent les machines monophasées (puissance massique plus élevée).

Le système d'isolation des bobinages d'une machine asynchrone doit assurer (Figure I-2):

- 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.

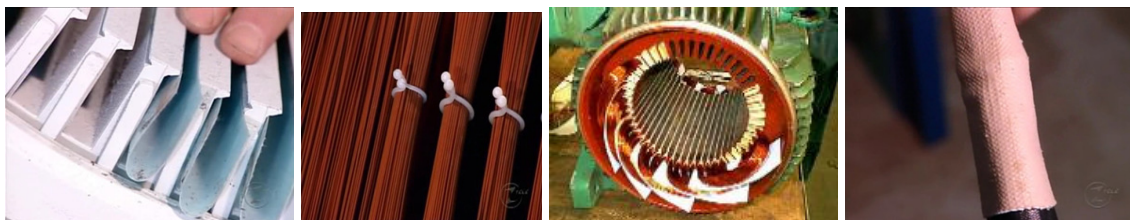


Figure I-2 : Système d'isolation d'un moteur électrique (isolation de gauche à droite : d'encoches, entre spires, entre phases, des fils de liaison bornier-phases)

Les différents isolants assurant ces fonctions répondent à un cahier des charges incluant la valeur de la tension électrique à supporter, la température de fonctionnement, les contraintes fonctionnelles et d'agencement de l'isolant dans la machine. Tous les facteurs de vieillissement thermique, électrique, mécanique et environnementaux ont un impact sur la durée de vie de tout type de machine, mais l'importance de l'un vis-à-vis des autres varie avec le type de machine et les conditions d'utilisation. La norme admet que pour les petites machines basse tension bobinées en vrac, la dégradation est essentiellement due à l'effet de la température et de l'environnement ; les machines de moyennes à grandes dimensions, utilisant des enroulements préformés sont également affectés par la température et l'environnement, mais les contraintes électriques et mécaniques peuvent également constituer

un facteur de vieillissement important. La détermination de la capacité d'une machine à supporter un fonctionnement en régime permanent sous l'effet de la température est donc primordiale. Cette grandeur est définie comme étant sa *classe thermique*. Dans notre cas, la classe thermique définira la température maximale de fonctionnement des bobinages. Les trois classes les plus utilisées et définies par les normes CEI 85 & CEI 34-1 ont été reportées dans le Tableau I-1 ; elles fixent les valeurs limites de l'échauffement et de la température des bobinages (au point le plus chaud).

Tableau I-1 : Définition des classes thermiques B, F et H.

Classe	Echauffement maximal (K)	Température maximale (°C)
B	80	125
F	105	155
H	125	180

En fonction de la température ambiante dans laquelle fonctionne la machine, il en découle une réserve thermique de fonctionnement. Pour une température ambiante maximale fixée à 40°C (température généralement prise en Europe), la Figure I-3 fournit les réserves thermiques d'échauffement disponibles pour les trois classes définies dans le tableau I.1.

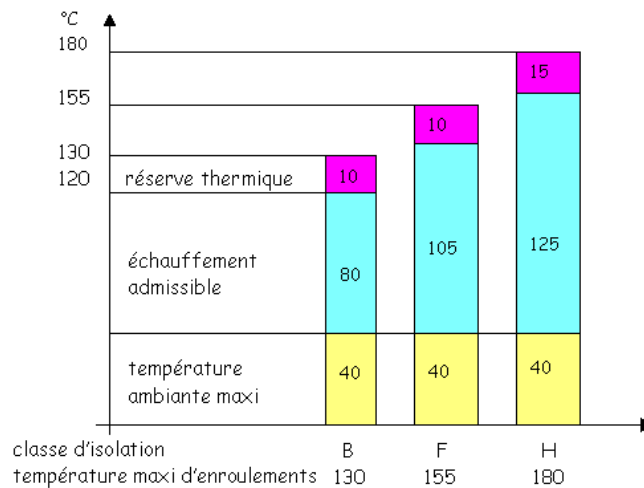


Figure I-3 : Décomposition des classes thermiques B, F et H.

Cette réserve thermique permet un échauffement supplémentaire, à caractère transitoire si l'on souhaite augmenter la durée de vie de la machine ou permettant l'existence de points chauds dans les bobinages. Pour une classe thermique donnée, cette réserve peut être augmentée par

un dimensionnement approprié produisant un échauffement inférieur au maximum autorisé. A titre d'exemple, la construction des moteurs Leroy Somer de classe F conduit à un échauffement de 80°C au lieu des 105°C autorisés. Il en résulte que la réserve thermique passe de 10 à 35°C (dans des conditions normales d'utilisation : altitude <1000m, alimentation sous fréquence et tension nominales).

La norme CEI 34-18-21 donne des indications pour l'établissement de la classe thermique d'un système d'isolation. Ces indications permettent de comparer, dans un protocole d'essai fixé, un nouveau système d'isolation à un système qualifié par les retours d'expérience et ainsi d'établir sa classe thermique, mais en aucun cas de déterminer les avantages du nouveau système dans une expérience prolongée en service. Cette norme définit les trois types d'éprouvettes possibles reprenant l'ensemble des composants entrant dans le système d'isolation :

- la motorette d'essai (voir Annexe 1)
- un moteur type, s'il est de dimension acceptable
- un enroulement statorique disposé dans une fausse encoche.

La procédure d'essai sous contraintes thermiques est décomposée en sous-cycles de vieillissements thermiques, dont la température et la durée sont préconisées en fonction de la classe thermique recherchée et des sous-cycles de diagnostic. Ces sous-cycles de diagnostic consistent en des tests mécaniques (vibrations), des tests à l'humidité (pendant au minimum 48h) et finalement des tests de tenue diélectrique. Une fois ces tests réalisés, les éprouvettes sont à nouveau soumises à un vieillissement thermique jusqu'à défaillance de tout le lot d'éprouvettes testées. Le critère de défaillance, et donc de fin de vie des éprouvettes, est défini à travers l'évolution au-delà d'un seuil fixé du critère de fin de vie mécaniques, électriques ou autres (ex: pertes de poids) choisi. Les protocoles des essais de diagnostic sont définis en fonction des conditions d'utilisation du système d'isolation. En cumulant les temps de vieillissement des sous-cycles thermiques à chaque température jusqu'à la fin de vie, on peut définir, par extrapolation, la classe thermique en positionnant ces points sur un diagramme d'Arrhénius : elle correspond à la température pour une fin de vie estimée à 20000h (voir Figure I-4).

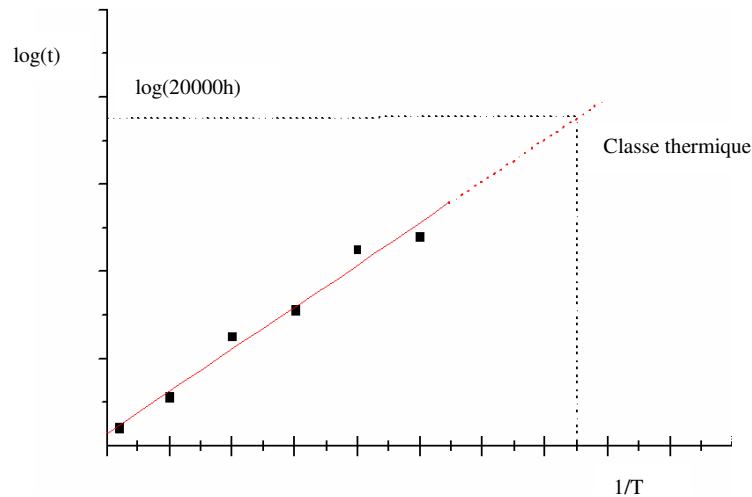


Figure I-4 : Détermination de la classe thermique par extrapolation

Même si dans cette procédure le vieillissement est multi-contraintes, celle-ci n'est pas réellement représentative des contraintes subies lors du fonctionnement de la machine. La norme CEI 34-18-33 décrit une procédure d'essai d'évaluation *fonctionnelle* sous plusieurs facteurs. Le déroulement des essais s'effectue comme précédemment, avec trois protocoles possibles :

- Les contraintes de vieillissement sont appliquées simultanément pendant les sous cycles de vieillissement (i.e. : thermique et électrique combinés)
- Les contraintes de vieillissement sont appliquées séquentiellement pendant les sous cycles de vieillissement
- Procédure à point unique : cette méthode permet de comparer deux systèmes d'isolation dans une condition de vieillissement accéléré combinant différentes contraintes.

Chaque sous-cycle de vieillissement est suivi par des sous-cycles de diagnostic. Les éprouvettes passant ces tests retournent dans un cycle de vieillissement. Dans ces conditions, des facteurs d'accélération du vieillissement sont donnés. Pour être valable, un nombre minimum de cycles doit être obtenu avant défaillance. Il est toujours recommandé d'inclure dans le protocole d'essai une série d'éprouvettes utilisant un système d'isolation *qualifié* par l'expérience dans la classe d'isolation visée comme système de référence. Cette méthodologie ne permet pas, en théorie, de déterminer un indice de température en vieillissement sous contraintes combinées car les lois de régression ne sont en général pas connues. Elle permet de comparer, dans des conditions de vieillissement pré-établies, différents systèmes entre eux,

en particulier de positionner un nouveau système par rapport à un système éprouvé par l'expérience.

Parmi les différentes catégories de machine asynchrones disponibles, l'une d'entre elles se distingue des autres par la température qu'elle doit supporter pendant un temps minimum garanti par le constructeur. Il s'agit des moteurs asynchrones fonctionnant en continu à température ambiante et de manière accidentelle à "très haute température" : typiquement entre 200 et 400°C. Ces machines assurent en effet le rôle de ventilateurs d'extraction de fumée (désenfumage) en cas d'incendie et sont à cet égard conformes à la réglementation relative à la "résistance au feu des éléments de construction". Le fonctionnement de tels moteurs doit être, pour des raisons de sécurité évidentes, pérennisé pendant un temps suffisamment long. Actuellement les moteurs de ce type garantissent une durée de fonctionnement de 1h ou 2h à des températures variant de 200 à 400°C selon les modèles. La gamme de puissance de ces machines s'étend de 500W à près de 500kW. Le choix des différents matériaux les constituant a fait l'objet de tests spécifiques pour arriver à une garantie de durée de vie suffisamment longue sous ces très hautes températures. Les isolants électriques employés dans ces machines sont de classe thermique F ou H. Cependant peu d'études ont été jusqu'à présent menées pour déterminer comment ces matériaux isolants se dégradent lors de ces phases de fonctionnement extrêmes. L'analyse de la nature et de la cinétique de ces dégradations devrait permettre d'une part de mieux les comprendre et, d'autre part, de faciliter la sélection de ces matériaux. Dans notre étude, l'attention sera exclusivement portée sur l'isolation entre spires des bobinages de la machine. Les vernis d'imprégnation, dont le rôle est de renforcer la protection de ces bobinages contre les agressions externes ^(Baumgarten, 1995) (température, vibrations, pollution, humidité), ne seront pas étudiés.

1.2 Différents types d'isolation et contraintes subies

1.2.1 L'émail

L'émail constitue l'isolation électrique élémentaire car il se trouve en contact intime avec le conducteur (cuivre) en raison de son procédé de fabrication. Selon la température d'utilisation, il peut être constitué d'une ou de plusieurs couches de polymères de même

nature ou de natures différentes. Dans certains cas (pour assurer une meilleure tenue aux décharges partielles par exemple) il peut être renforcé par un composite inerte comme des fibres de mica ou des charges d'oxyde métallique pour les fils "Corona résistant".

L'émail est constitué de plusieurs couches de vernis d'émaillage déposées successivement selon un procédé qui sera décrit ultérieurement. Ce vernis d'émaillage possède une formulation complexe comportant un mélange solvant, un pré-polymère (collodion), un système de réticulation (polymérisation) et de multiples additifs devant améliorer les propriétés d'application et les caractéristiques finales du film polymérisé. Selon la nature chimique de l'émail, le type de machine à émailler utilisé et le diamètre des fils, le vernis d'émaillage contient entre 18 et 40% d'extrait sec (partie utile), le reste étant constitué par les solvants qui sont brûlés dans le four à émailler. Néanmoins la formulation "solvante" joue un rôle important dans la qualité du fil obtenu. Elle est composée en général de deux parties :

- Le solvant qui dissout le polymère : pour la plupart des vernis d'émaillage, il est constitué d'un mélange de phénol et d'acide crésylique adapté au polymère à dissoudre. Pour les polyamides imides et les polyimides, le solvant employé est la N-méthyl-pyrrolidone. La partie solvant représente de 60 à 80% de la formule "solvante".

- Le diluant : il est constitué d'un mélange de solvants aromatiques et aliphatiques (naphta, xylène, toluène, oxyde de propylène, etc...). Leur composition, associée au solvant "vrai", permet de régler la viscosité du vernis pour un extrait sec donné, et d'ajuster la courbe de distillation en fonction de la température.

Pour un polymère de base donné, la formulation solvante doit être en général adaptée à une gamme de diamètres de fils et aux caractéristiques du four de la machine à émailler (vertical, horizontal, gamme de température, etc...) et de l'applicateur (feutre, filière).

La nature chimique des émaux diffère selon la classe thermique et les conditions d'utilisation du moteur. Les différents types sont rassemblés ci-dessous (par ordre croissant de classe thermique) :

- Acéto formol de polyvinyl "FORMVAR®": ces émaux de classe 120°C sont surtout utilisés sur des fils ronds de forts diamètres et des méplats. Ces fils sont essentiellement employés pour la réalisation de bobinages de transformateurs immergés. Ce type d'émail possède une très grande souplesse, une bonne adhérence au cuivre et une excellente tenue à l'hydrolyse.

- Polyuréthane (PUR) : sa classe thermique varie en général de 130 à 155°C. La caractéristique principale des émaux polyuréthane est leur soudabilité. Ils sont surtout utilisés sur des fils fins 0,02 à 1 mm avec une application par feutres ou filières. On peut toutefois rencontrer ce type d'émail pour des diamètres jusqu'à 2 mm.

- Polyesterimide (PEI) : ils sont en général de classe 180°C et sont "brasables" (ils se décomposent pendant un temps court dans un bain de brasure à 450°C). Ils possèdent en général une très bonne souplesse et une bonne adhérence au cuivre mais une thermoplasticité assez faible (270°C) (la thermoplasticité étant la capacité d'un film polymère à fluer sous une certaine charge avec la température). On les retrouve sur des diamètres de 0,03 à 0,8 mm.

- Polyester au THEIC (Tri Hydroxy Ethyl IsoCyanurate) (PES au THEIC) : ces émaux ont une bonne souplesse et une très bonne adhérence au cuivre. Ils sont essentiellement utilisés en sous couche des polyamide-imides. Les fils ainsi obtenus réalisent-ils un bon compromis entre les propriétés mécaniques (souplesse adhérence) et la tenue thermique (classe 200°C- thermoplasticité >340°C) avec en plus l'inertie chimique des polyamide imides. Ils sont en général disponibles dans des diamètres de 0,5 à 5 mm.

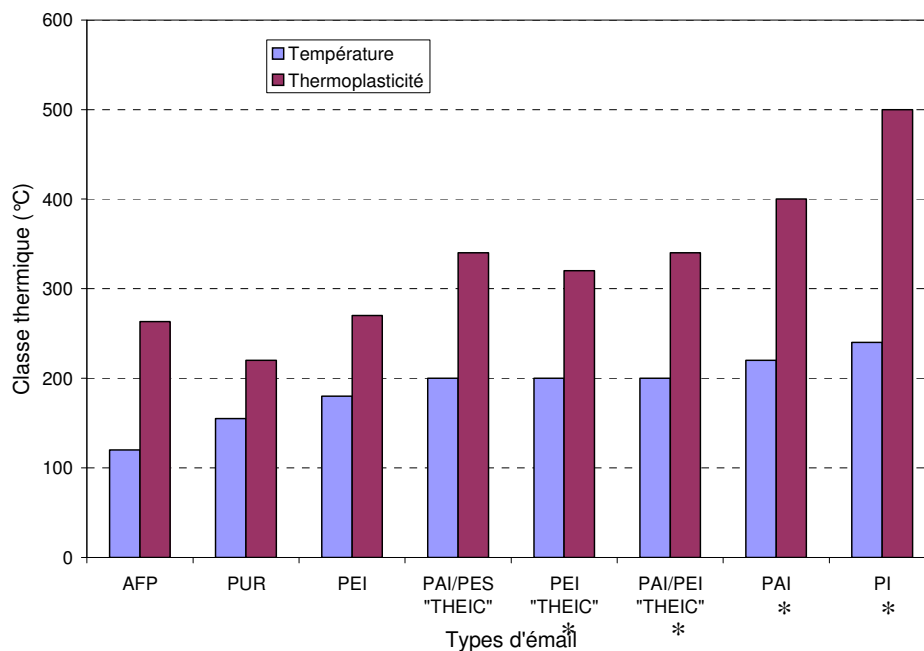
- Polyesterimide au THEIC (PEI au THEIC) : la classe thermique (200°C), mais surtout la thermoplasticité du polyesterimide se trouvent augmentées (>320°C). Ces vernis sont utilisés sur des diamètres de 0,1 à 5 mm. Comme pour les polyesters au THEIC, ils sont très souvent employés en sous couche des polyamide-imides pour obtenir des fils de classe 200°C.

- Polyamide-imide (PAI) : utilisés en pleine couche, ont une classe thermique de 220°C avec une thermoplasticité de 400°C. Les PAI sont des polymères hautement performants, amorphes et de haute stabilité thermique. Ils ont d'excellentes propriétés à température élevée, une bonne résistance aux radiations et à l'usure, une faible inflammabilité et émission de fumées, mais restent très onéreux et sont attaqués par les alcalis. Ils sont disponibles sur des diamètres de 0,1 à 1,3 mm. Ils sont plus généralement utilisés en surcouche sur des polyesters ou polyesterimides au THEIC pour obtenir des fils de classe 200°C avec une thermoplasticité de 340°C pour des diamètres de 0,1 à 5 mm. Les polyamide-imides se distinguent par leur tenue à de nombreux agents chimiques et leurs bonnes

propriétés de glissement (les propriétés de glissement sont la capacité que possèdent les fils à se mouvoir les uns par rapport aux autres plus ou moins facilement).

- Polyimides (PI) : il s'agit d'un thermoplastique haute température. Ce sont des émaux de classe thermique de 240°C et de thermoplasticité de 500°C, disponibles dans des diamètres de 0,05 à 6 mm. Ils sont d'un prix très élevé du fait du coût des matières premières et des conditions spécifiques d'émaillage. Cependant, les propriétés thermiques et électriques de ce matériau sont fortement influencées par la teneur en humidité du film.

La Figure I-5 reprend la classification des émaux classiquement utilisés en fonction de leur classe thermique et de leur thermoplasticité.



* : matériaux étudiés dans notre études

Figure I-5 : Classe thermique et thermoplasticité des émaux utilisés dans l'isolation électrique des machines tournantes

Intéressons nous maintenant aux contraintes que subissent ces divers émaux lors de leur mise en forme et lors de la réalisation du bobinage.

En raison du procédé de fabrication des fils émaillés, différents degrés de polymérisation peuvent être générés. Cette différence relève de la multitude de passage dans le four de

polymérisation des premières couches par rapport aux dernières. Les couches les plus proches du cuivre auront donc un degré de réticulation supérieur aux dernières.

Les contraintes sont donc ici principalement des contraintes thermiques. Après ces cycles d'émaillage, elles deviennent essentiellement mécaniques : une tension est appliquée lors du bobinage du fil émaillé sur le touret de stockage.

Lors de la formation des bobines, des contraintes liées à la vitesse de débobinage des fils apparaissent et peuvent provoquer un étirement. La mise en forme des bobines statoriques génère ensuite des tensions mécaniques d'étirement, de déformation, de rotation, d'abrasion,... l'élongation d'un fil pouvant atteindre jusqu'à 20%.

Lors de l'étape d'imprégnation la compatibilité chimique entre le vernis et l'émail est importante. Le solvant du vernis d'imprégnation peut, s'il est mal adapté, réagir avec l'émail (le solvant du vernis d'imprégnation peut "faire gonfler" l'émail, "attaquer" celui-ci et le fragiliser).

Durant toute la durée d'utilisation du moteur, les principales contraintes mécaniques s'exerçant sur l'émail sont dues à des différences de CET (Coefficient d'Expansion Thermique) entre l'émail (de 25 à $200 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ selon la nature du polymère) et le cuivre ($17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ainsi qu'entre l'émail et le vernis d'imprégnation mais également les vibrations dues au fonctionnement du moteur. D'autres contraintes sont ensuite ressenties par le système d'isolation : des contraintes thermiques (résistance à la température et cycles thermique) et environnementales (atmosphère).

I.2.2 Les vernis d'imprégnation

Les vernis d'imprégnation sont déposés sur les bobinages déjà formés. Leur rôle est d'augmenter la tenue mécanique du bobinage, la dissipation calorifique, la protection par rapport à l'environnement et la tenue diélectrique pour les moyennes et hautes tensions.

Ces polymères sont de natures différentes selon principalement la gamme de température d'utilisation. Pour obtenir une bonne imprégnation, il est nécessaire de bien maîtriser les paramètres comme la pénétration à cœur des enroulements, le point de gélification pour fixer celui-ci dans le bobinage et enfin la polymérisation de ce vernis pour garantir les propriétés recherchées.

Les plus utilisés sont généralement des vernis époxydes, polyester ou polyesterimide. Nous pouvons toutefois les classer en différentes catégories :

- Les vernis à solvant : un pré-polymère de viscosité élevée est dilué dans une formulation solvante. Les solvants utilisés peuvent être en totalité organique ou posséder une partie aqueuse. Dans certains cas le solvant est de l'eau.

Chaque formulation possède ses avantages et ses inconvénients. Les solvants organiques ont une teneur importante en COV (Composés Organiques Volatils) qui va nécessiter un traitement des émissions.

Pour les vernis intégrant une part d'eau ou totalement hydrosolubles, il faut distinguer les trois cas :

- Les vernis hydrodiluable : en général ils comportent une quantité importante de co-solvant organique souvent toxique (glycol) dans lequel le polymère est soluble. Ce co-solvant est compatible avec l'eau, ce qui permet d'introduire une quote part d'eau dans la formule solvante. On réduit de ce fait les émissions de COV.

- Les vernis hydrosolubles: Une modification chimique du polymère par introduction dans la structure moléculaire de groupements hydrophiles permet de compatibiliser un polymère naturellement hydrophobe avec l'eau. Ces modifications dégradent en général les propriétés (en particulier thermique) du polymère et demandent un contrôle strict du pH pour assurer une stabilité de la solution. Ils se caractérisent par la présence d'amines libre toxiques.

- Les émulsions aqueuses. Le polymère est réduit mécaniquement en fines particules qui sont dispersées dans l'eau. La stabilité de l'émulsion est assurée à l'aide de tensioactifs. Les propriétés du polymère sont alors conservées.

Les vernis à l'eau nécessitent en général des installations en inox pour éviter les problèmes de corrosion. Les propriétés thermodynamiques de l'eau conduisent à une consommation d'énergie très supérieure à celle correspondant aux vernis en phase "solvant organique".

- Les vernis à monomère réactif : un pré-polymère est dissous dans un composé réactif qui se combine avec lui pendant la polymérisation. Il s'agit en général de polyester en solution dans un monomère (styrène – vinyle toluène VT, diallyl phtalate DAP, etc...). Pendant la polymérisation, le monomère réactif vient se combiner au polymère en solution.

- Les vernis sans solvant : ils sont constitués de formulation utilisant des pré-polymères à bas poids moléculaire associés parfois à des diluants réactifs pour respecter les contraintes de viscosité du procédé d'imprégnation.

- Les vernis thixotropes : l'effet thixotropique correspond au comportement rhéologique particulier d'un liquide : un changement physique de la viscosité. Un liquide thixotropique possède une viscosité qui diminue lorsqu'il est agité (augmentation du taux de cisaillement). Toutefois, la viscosité ne peut jamais être inférieure à la viscosité du vernis de base non thixotrope.

Vernis d'imprégnation et procédé d'imprégnation sont intimement liés. Différents procédés ont été développés au cours des dernières années. Ils sont adaptés aux géométries et à la conception des pièces à imprégner. Aussi le choix de celui-ci est une affaire de compromis faisant intervenir des impératifs techniques, économiques, industriels et écologiques. Dans la société Leroy Somer, tous les vernis d'imprégnations sont de classe H (180°C) ou de classe 200°C, quel que soit la nature (résines époxydes, PEI) et les propriétés des vernis (solvantés, monomères réactifs, etc...).

Les principales contraintes ressenties par le vernis d'imprégnation sont des contraintes de compatibilité avec l'émail lors de sa mise en œuvre puis des contraintes mécaniques environnementales et thermiques pendant la vie du système.

I.2.3 Les isolants plats

L'isolation d'entre-phases et de fond d'encoches est assuré par des isolants plats (feuille isolante) qui servent à isoler les différentes phases entre elles, les différentes phases de la masse (carcasse métallique). Ces isolants peuvent être souples ou rigides. Les isolants rigides sont employés lorsqu'ils ont également un rôle de calage mécanique (cale de fermeture d'encoche) ou encore lorsqu'il faut assurer un renfort mécanique (protection des têtes de bobines).

Il existe plusieurs types d'isolant plats. Citons les films (PET, PEN, PC, PI,...), les papiers (aramide, inorganique), les feutres (PET, aramide,...), les tissus (verre, verre/polyester) et les complexes (Dakron Mylar Dakron, Nomex Mylar Nomex, Nomex Kapton Nomex,...).

1.3 Etat de l'art

Tous les matériaux que nous venons d'évoquer sont essentiellement des matériaux organiques. Tous n'ont pas comme fonction principale l'isolation électrique.

Nous allons nous restreindre aux seuls émaux de PAI/PEI et PI. Les premiers sont les émaux les plus utilisés en milieu industriel pour les hautes températures (le PEI, le PAI) et le second est le composé de plus haute classe thermique (le PI) mais peu utilisé industriellement en raison de son coût. L'étude bibliographique portera donc principalement sur ces matériaux. Il est à noter que parmi ces matériaux, ceux de la famille des polyimides sont les plus étudiés. Ces polyimides, découverts dans les années 1940, sont en effet élaborés industriellement depuis les années 1960 et largement étudiés en raison de leurs bonnes propriétés diélectriques et de leur forte stabilité thermique, particulièrement recherchées dans des environnements sévères (militaire, aéronautique, automobile...). Malgré cela, peu d'études font part de la corrélation entre les mesures diélectriques et les mesures physico-chimiques.

Nous commencerons donc cette étude par les mesures diélectriques (permittivité, pertes diélectriques, rigidité diélectrique) effectuées sur ces matériaux et les phénomènes physiques qui s'y rattachent. Par la suite, nous exposerons les études physico-chimiques effectuées, et plus précisément celles qui concernent la stabilité thermique de ces matériaux.

1.3.1 Mesures diélectriques

1.3.1.1 Permittivité et pertes diélectriques

Les travaux d'Amborski ^(Amborski, 1963) sur un polyimide : le polypyromellitimide ont concerné sa permittivité et son facteur de pertes. Il a ainsi noté une relaxation aux basses températures, qu'il a attribuée aux mouvements des bouts de chaînes.

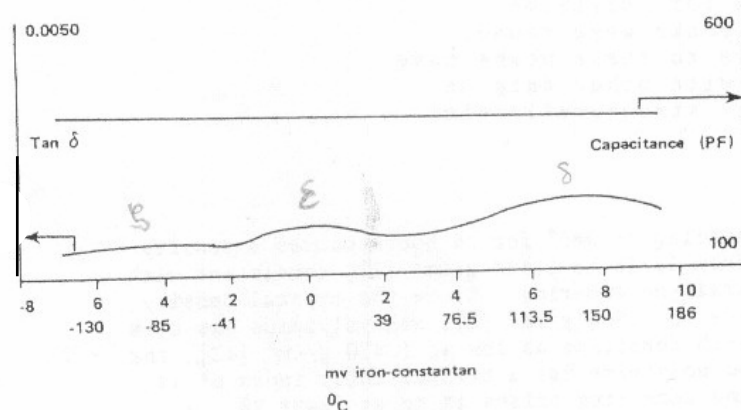


Figure I-6 : Evolution des pertes diélectriques en fonction de la température du Kapton® (Sacher, 1978)

Sacher (Sacher, 1978) s'est également intéressé aux facteurs de pertes ($\tan \delta$) et à la variation de cette mesure sur un film de Kapton® (Figure I-6). Lors de son étude, il a trouvé trois pics : notés ζ , ϵ , et δ , attribués respectivement à :

- Pic ζ : mouvements locaux des bouts de chaînes.
- Pic ϵ : plastification des fonctions carbonyles par l'eau.
- Pic δ : possibilité de la diamine de tourner sur elle-même (pré-transition vitreuse).

Par ailleurs, les mesures de capacités ne semblent pas être affectées par ces diverses relaxations. Ces résultats sont donc en accord avec ceux d'Amborski

La présence d'humidité, l'absorption d'eau et son influence sur les propriétés des matériaux ont été étudiées par divers auteurs. Melcher (Melcher, 1989) 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 I-7(a)).

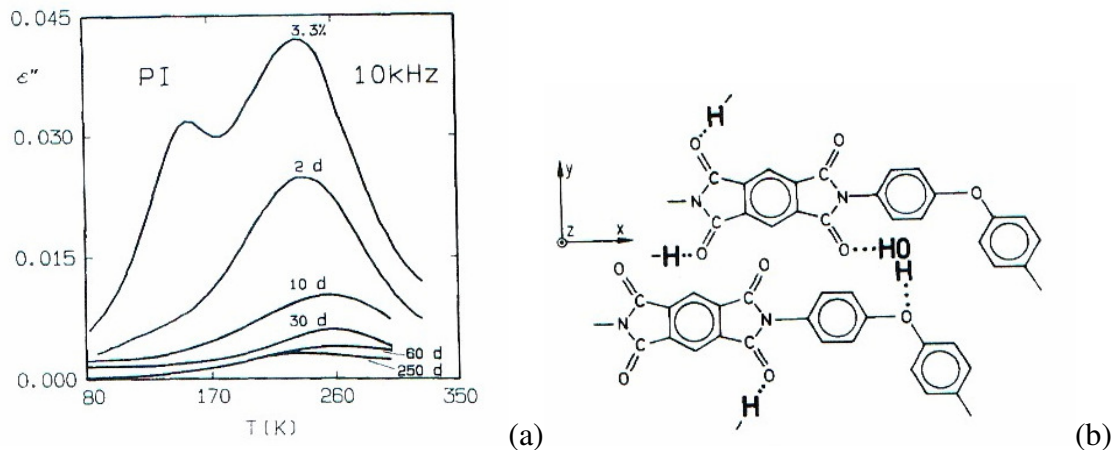


Figure I-7 : Influence de l'eau sur la permittivité du PI et sites "d'accroche" de l'eau par liaison hydrogène (Melcher, 1989)

L'eau adsorbée est retenue grâce à des liaisons hydrogènes qui sont situées sur la fonction carbonyle et la fonction éther (Figure I-7(b)). Le carbonyle étant plus sensible à l'eau que la fonction éther, l'eau désorbée aux basses températures est l'eau de la fonction éther et celle du carbonyle est évacuée vers les plus hautes températures.

Ralston^(Ralston, 1991) a analysé l'évolution structurale du PI en fonction de l'humidité (85% RH (humidité relative)) et de la température (85°C). Dans ces conditions, aucun changement dans le spectre FTIR n'a été observé jusqu'à 1100 heures de vieillissement.

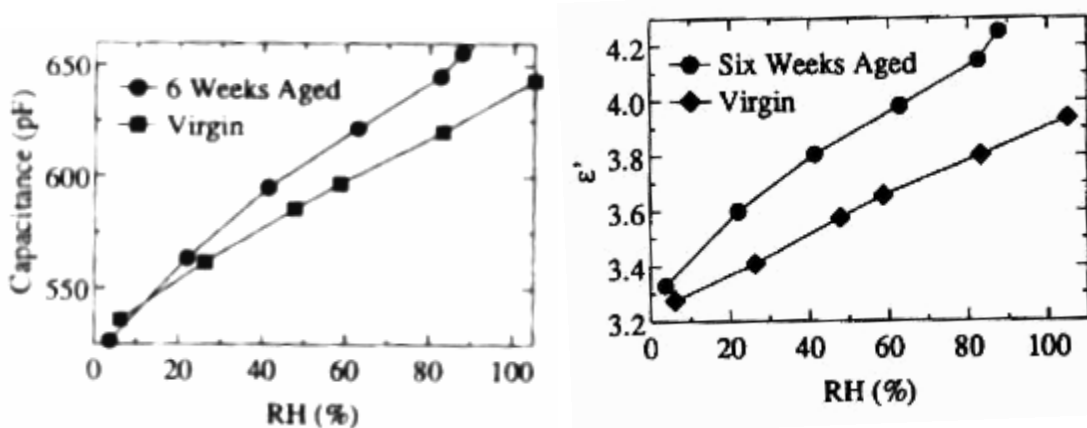


Figure I-8 : Variation des grandeurs diélectriques en fonction du vieillissement et de l'humidité relative (Ralston, 1991)

Cet auteur a également étudié l'influence de l'humidité sur la permittivité : les valeurs obtenues montrent que la permittivité augmente avec le taux d'humidité relative (Figure I-8). Il résulte de ce vieillissement une légère variation de la capacité et de la permittivité. Les spectres FTIR obtenus sont identiques : le matériau ne subit pas de changements dans sa structure globale. Les mesures ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) montrent cependant des changements chimiques (une désimidation) en surface (5 à 10 nm). Ce mécanisme d'oxydation de surface expliquerait alors les légères variations de la permittivité avec le vieillissement du polyimide au contact de l'air chaud et humide.

L'absorption de l'humidité a aussi été étudiée par Tchangai ^(Tchangai, 1989) pour le PAI et le PI. Les résultats obtenus pour le PAI sont similaires à ceux de Sacher ^(Sacher, 1981) obtenus pour d'autres polyimides. Cet auteur explique les valeurs supérieures du PAI par rapport aux valeurs du PI par la présence de groupements amides plus polaires, ce qui favorise l'absorption d'eau. Dans une atmosphère à 80% d'humidité relative, les taux maximums d'eau sont de l'ordre de 4% pour le Kapton[®], et autour de 5,2% pour le PAI. La constante diélectrique et les facteurs de pertes ont été mesurés entre 1 et 1000 heures dans une atmosphère de 85°C et 85% RH (Figure I-9).

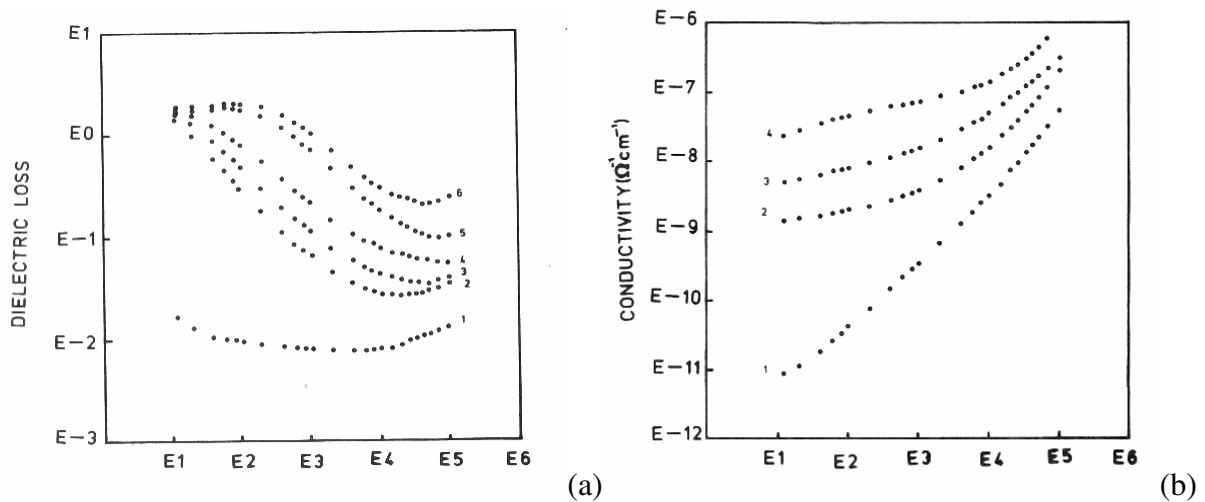


Figure I-9 : Variation des constantes diélectriques du PAI en fonction de la fréquences d'un film de 3µm à 85°C ((a) : initial (1), 85% RH pendant 3h (2), 24h (3), 100h (4), 300h (5), 1000h (6); (b) : initial (1), 85% RH pendant 3h (2), 100h (3), 1000h (4)) (Tchangai, 1989)

Les changements les plus significatifs ont lieu pendant les premières heures. Par la suite, ces évolutions sont moins significatives. Il s'agit de l'apparition d'une relaxation dans la gamme

de fréquence étudiée. Le déplacement vers les hautes fréquences est en accord avec les résultats de Sacher (Sacher, 1979 ; Sacher, 1978). Les changements dans les pertes diélectriques du PAI sont importants (plus d'un ordre de grandeur) dans la première heure, et sont dus au groupement amide et à sa capacité à absorber l'eau. Le Kapton ne possédant que la fonction imide qui est moins polaire, son évolution est donc plus lente notamment pour le coefficient de diffusion de l'eau dans le volume du matériau.

Après les études menées sur l'influence de l'eau sur les mesures diélectriques, d'autres études corrélant ces dernières avec les propriétés mécaniques ont été réalisées. Divers travaux les ont comparé avec les propriétés mécaniques. Wrasidlo (Wrasidlo, 1972) a étudié un polyimide : le poly(4,4'-oxydiphénylène)pyromellitimide. Dans les mesures de pertes mécaniques, il remarque un pic à 105°C qu'il a attribué à la relaxation interfaciale associée à la perte d'eau. Au dessus de 490°C, ϵ' et ϵ'' augmentent (Figure I-10). Cette remontée a été rattachée à la réticulation pyrolytique dans les structures imides.

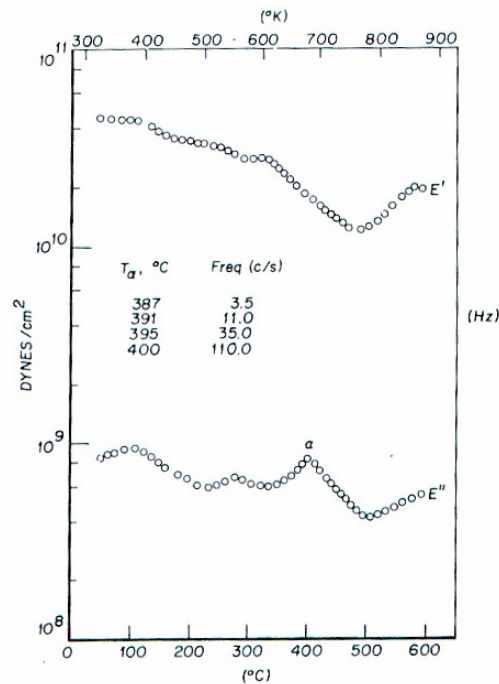


Figure I-10 : Relation entre mesures mécaniques et mesures de pertes diélectrique du PI (Wrasidlo, 1972)

Les mesures diélectriques, effectuées jusqu'à 500°C, montrent deux relaxations : 2 maximums dans la courbe $\tan \delta$ (Figure I-11). Ces phénomènes de relaxation sont déplacés

vers les basses températures lors d'un recuit. La cause la plus probable de ce phénomène est la dégradation thermique de ce polymère lors de ce recuit.

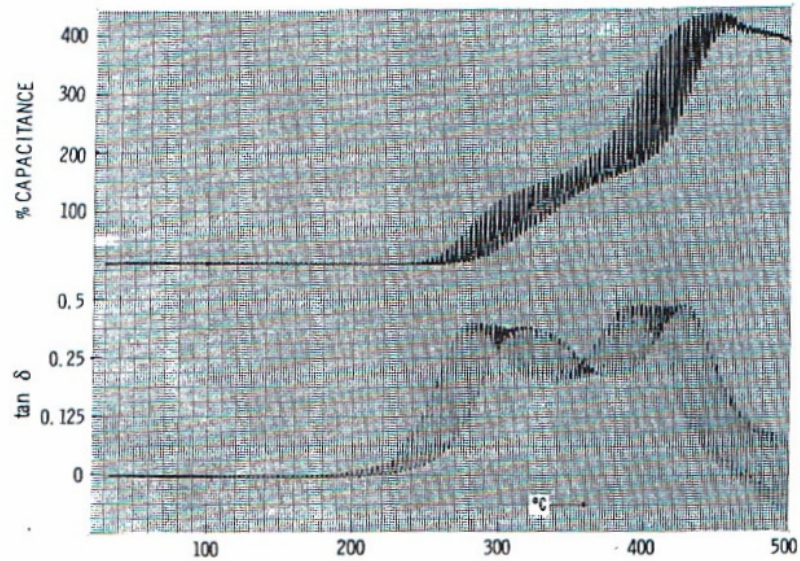


Figure I-11 : Evolution des caractéristiques diélectriques du PI en fonction de la température (Wrasidlo, 1972)

Lors de cette étude, les mesures de $\tan \delta$ mécanique et diélectrique ont été comparées (Figure I-12). Il en résulte une bonne adéquation entre ces deux mesures : les pics de relaxations se situant aux mêmes températures.

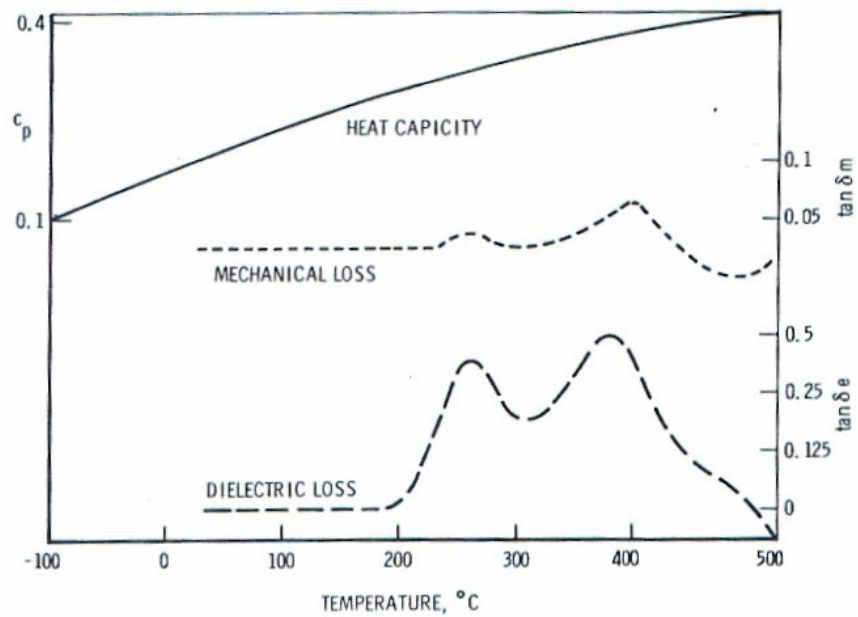


Figure I-12 : Correspondance entre pertes diélectriques et mécaniques du PI (Wrasidlo, 1972)

Les « fortes » propriétés diélectriques et les « faibles » relaxations mécaniques sont dues aux fortes associations dipolaires intermoléculaires (Figure I-13).

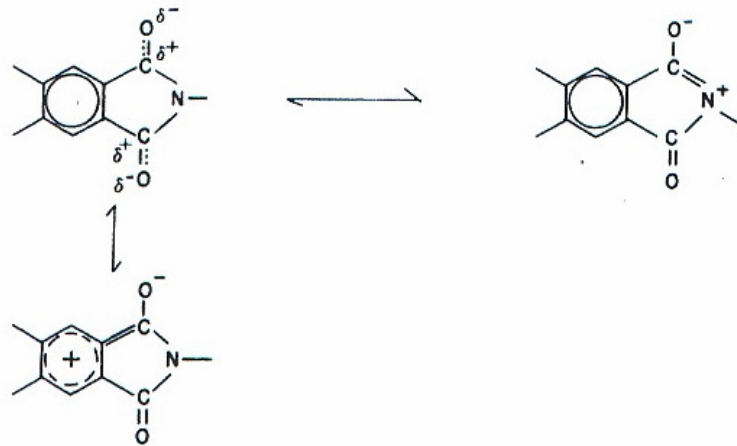


Figure I-13 : Associations dipolaires intermoléculaires (Wrasidlo, 1972)

La dissociation de ces dipôles donne des pertes diélectriques importantes. Le fait que de telles relaxations se produisent à de si hautes températures n'est pas surprenant du fait de la rigidité mécanique de ce polymère.

La valeur des pertes diélectriques du PI ont également été reliées à la température d'imidisation ^(Rothman, 1980) (Figure I-14).

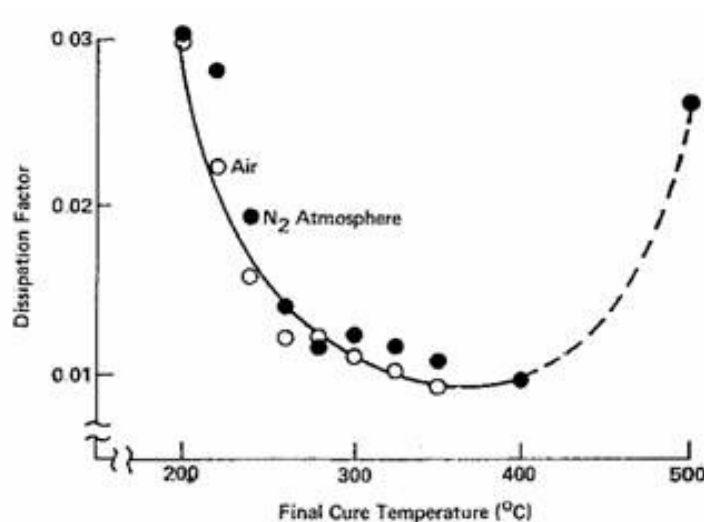


Figure I-14 : Evolution des pertes diélectriques du PI (1MHz) en fonction de la température d'imidisation (Rothman, 1980)

Les pertes sont minimales lorsque la température d'imidisation est supérieure à 300°C. La remontée des pertes au delà de 400°C a été attribuée au début de dégradation du matériau. Les propriétés thermiques et mécaniques entre un polyimide classique et un nouveau polyimide thermoplastique, le "NEW-TPI", polyimide pouvant être amorphe ou semi-cristallin, de formulation suivante (Figure I-15) ont été étudiées (Huo, 1993) :

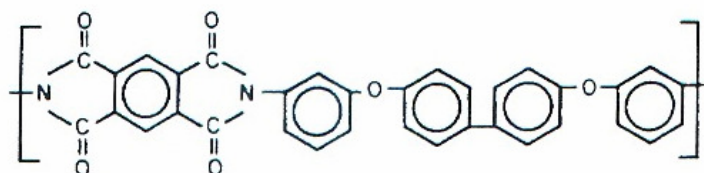


Figure I-15 : Structure du "NEW-TPI"

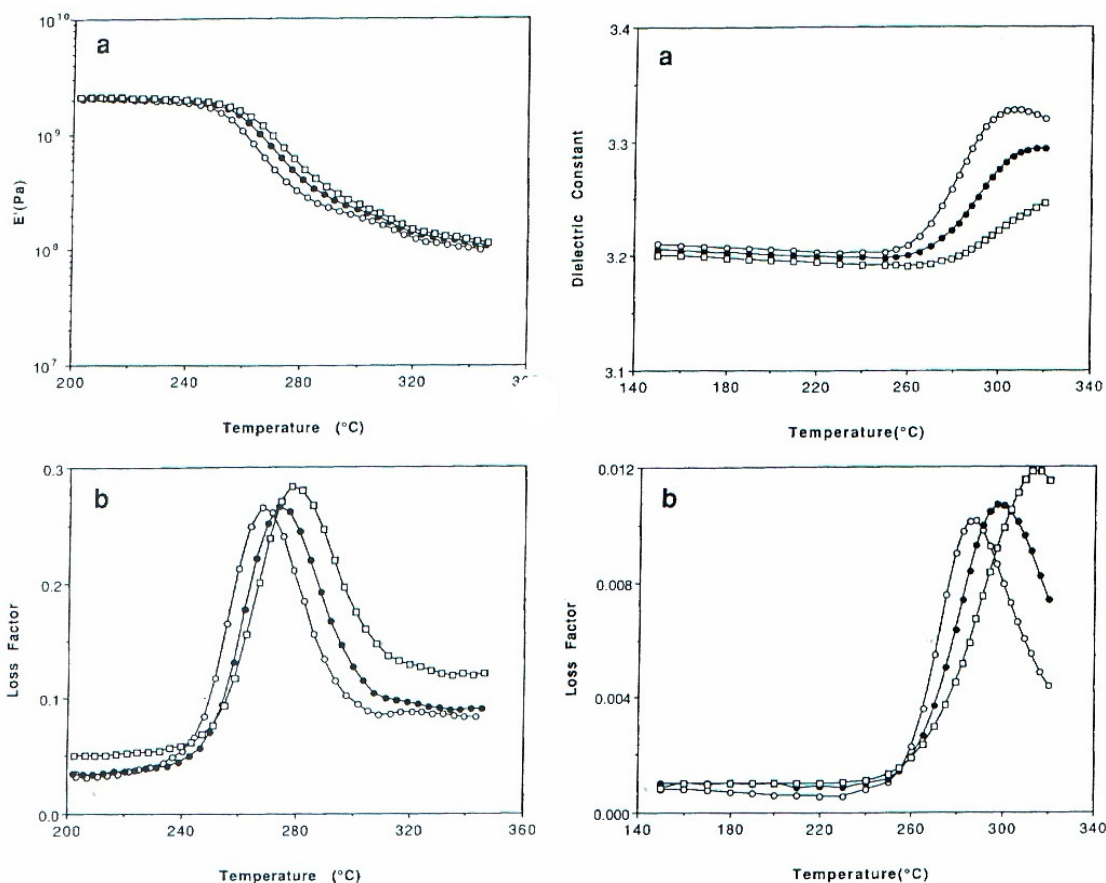


Figure I-16 : Comparaison des réponses mécaniques (\circ 1Hz ; \bullet 10Hz ; \square 50Hz) et diélectriques (\circ 10kHz ; \bullet 100kHz ; \square 1MHz) en fonction de la température du "NEW TPI" semi-cristallin (Huo, 1993)

Huo a trouvé une corrélation directe entre les mesures mécaniques et les mesures diélectriques (Figure I-16). Les valeurs de E' et de permittivité restent constantes jusqu'à la transition

vitreuse où les pics des facteurs de pertes diélectriques et mécaniques apparaissent (E' diminue et la permittivité augmente). Le "NEW-TPI" peut être semi-cristallin. L'auteur n'a pas trouvé de grandes différences entre le polymère amorphe et le polymère semi-cristallin pour la position des pics, mais les intensités sont différentes, surtout du point de vue mécanique (pas de cristaux, donc E' diminue beaucoup plus).

Le PEI et le PAI seuls n'ont été que peu étudiés du point de vue diélectrique. On retrouve leurs études sous la forme de comparaisons avec divers autres produits. Par exemple, le PEI a été étudié sous forme de bobine, afin de comparer sa durée de vie avec un autre composé : l'estérol (copolyesters saturés linéaires). Cette étude a couplé les paramètres électrique, thermique et fréquentiel (Grzybowski, 2004). La durée de vie du PEI a été trouvée supérieure à celle de l'estérol. Le polyamide-imide synthétisé en procédé sol-gel a également été étudié au niveau de l'impact sur les champs de rupture (Iida, 1993 ; Iida, 1995).

I.3.1.2 Rigidité diélectrique

Smith (Smith, 1977), quant à lui, a étudié par spectroscopie de masse la dégradation du PI lors de la rupture diélectrique en comparant son spectre avant et après rupture. Hormis le fait que tous les pics augmentent en intensité avec la température, il a remarqué que le pic caractéristique de l'eau augmentait lors de cette rupture. Il a donc émis plusieurs hypothèses pour expliquer cette augmentation du pic de l'eau : le dépiégeage de l'eau dans le film, sa réticulation...

Dans son étude, Smith n'explique cependant pas les mécanismes d'apparition et de dégagement d'eau.

Muramoto (Muramoto, 1997) a étudié l'influence de l'atmosphère sur la valeur du champ de rupture (Figure I-17).

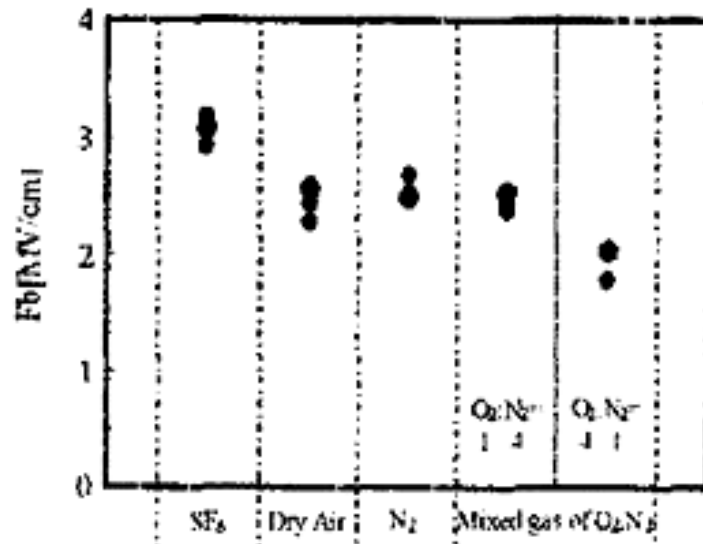


Figure I-17 : Evolution de la rigidité diélectrique du PI (PMDA/ODA) en fonction de l'atmosphère du milieu ambiant (Muramoto, 1997)

Le caractère perméable du PI peut entraîner une diffusion du gaz dans le volume, conduisant à une modification de la tenue diélectrique.

La température d'imidisation et notamment son impact sur la rigidité diélectrique du PI a également été quantifiée. Le champ de rupture devient maximum pour des recuits supérieurs à 300°C (Park, 1999).

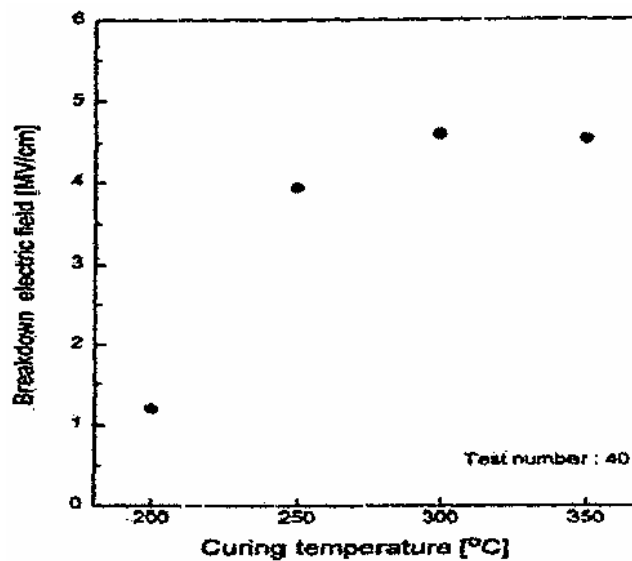


Figure I-18 : Evolution de la rigidité diélectrique du PI, mesuré à 25°C, en fonction de la température d'imidisation (Park, 1999)

I.3.2 Mesures physico-chimiques

Le Kapton[®] est un polyimide qui a grandement été étudié, du point de vue chimique et physique. C'est un polymère hygroscopique (Schéma I-1). Il peut absorber de 2,5 à 3,5% d'eau en milieu humide (Wu, 1992). Cela provoque des dégradations au niveau de ces caractéristiques chimiques et électriques (Sacher, 1981).

Réactions en présence d'eau :

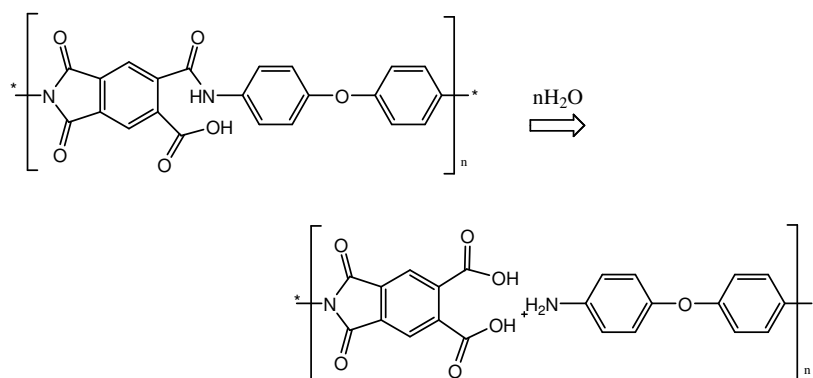


Schéma I-1: Réaction du Kapton[®] avec l'eau

Cette réaction est réversible sous l'action de la chaleur (Schéma I-2). C'est pour favoriser cette dernière réaction que le Kapton[®] est conservé à 40°C sous vide (Sacher, 1978) et ceci jusqu'à plusieurs années avant d'être utilisé. Enfin, un recuit de 24 h à 400°C peut être effectué afin d'éliminer l'humidité de surface (Lian, 1990).

Une autre méthode consiste à sécher le film pendant 30 minutes à 300°C sous azote sec (Tanaka, 1978).

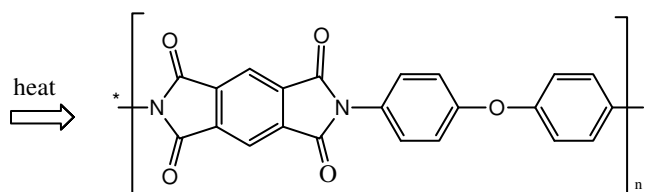


Schéma I-2: Assèchement du Kapton[®] humide

Une dégradation naturelle du Kapton[®] se produit dans l'air de la manière suivante (Schéma I-3) :

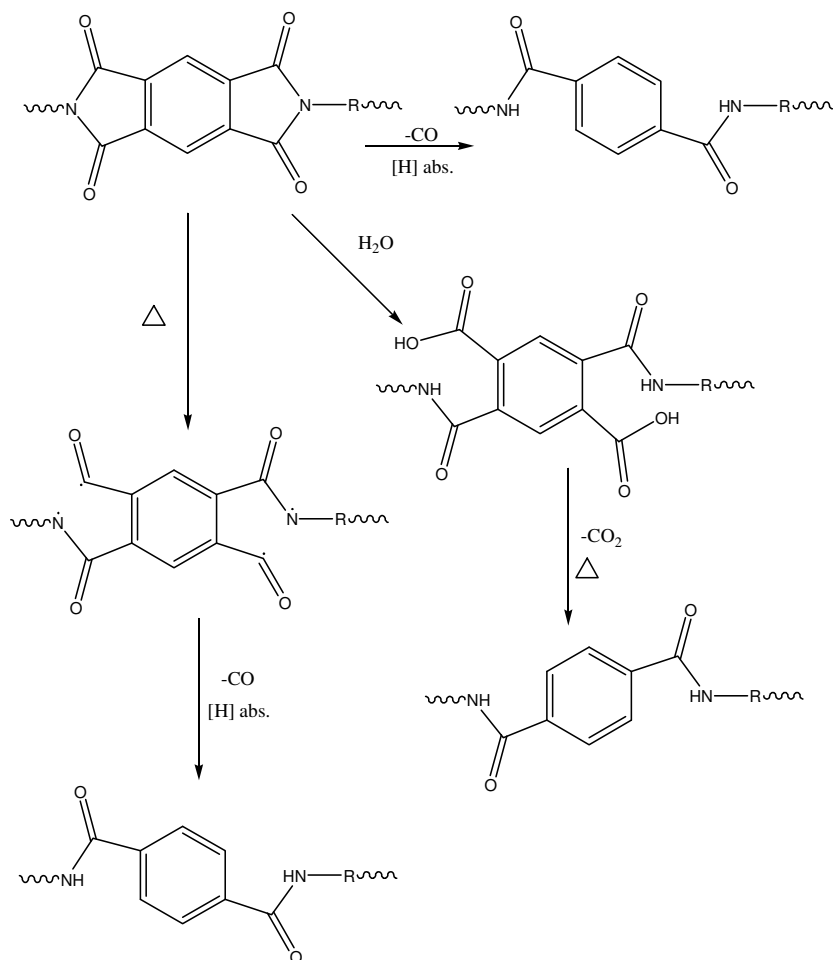


Schéma I-3 : Dégradation de la fonction imide par plusieurs facteurs

Ces réactions (Schéma I-3) liées au vieillissement se produisent pendant toute la durée de vie du Kapton[®]. Elles peuvent amener la disparition progressive de la fonction imide, au profit de la fonction amide.

Tsukiji (Tsukiji, 1990) a cherché à mettre en évidence l'influence de la structure de matériaux PI sur leur tenue mécanique (Figure I-19) à 400°C.

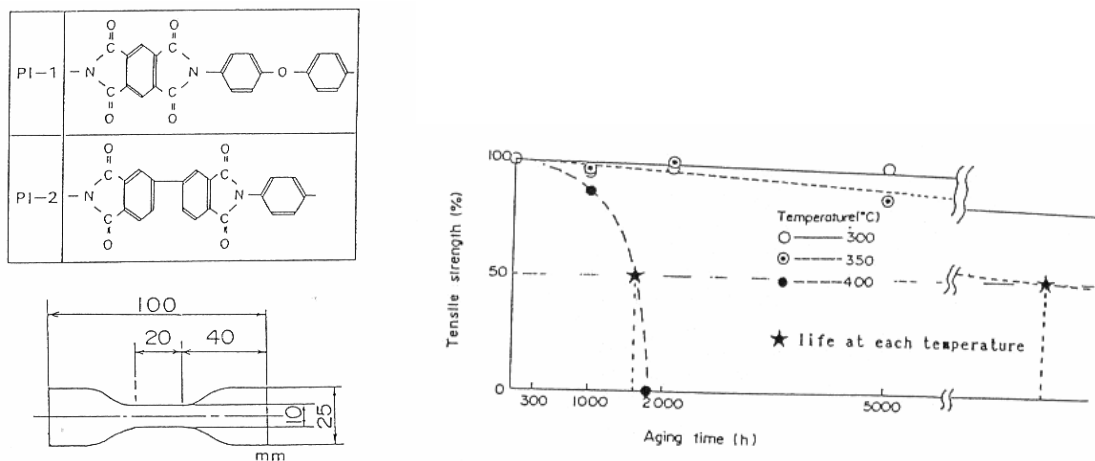


Figure I-19 : Matériaux, éprouvettes et élongation en fonction du vieillissement (Tsukiji, 1990)

Ces investigations ont montré que la température avait une influence importante sur les propriétés mécaniques : elles s'écroulent en particulier au delà de 1700 heures à 400°C au bout desquelles un PI devient alors cassant (le PI-1).

Pour les températures où les propriétés mécaniques ne se dégradent pas, les propriétés diélectriques (constante et rigidité) restent stables. Cette étude a également démontrée que l'oxydation était un facteur d'affaiblissement de la stabilité thermique pour les composés sensibles à l'oxydation. En effet, les spectres IR (Figure I-20) montrent qu'un seul des deux polyimides (le PI-1) se modifie pendant le vieillissement. Le polyimide sans liaison diphenyl-éther (le PI-2) est le plus stable.

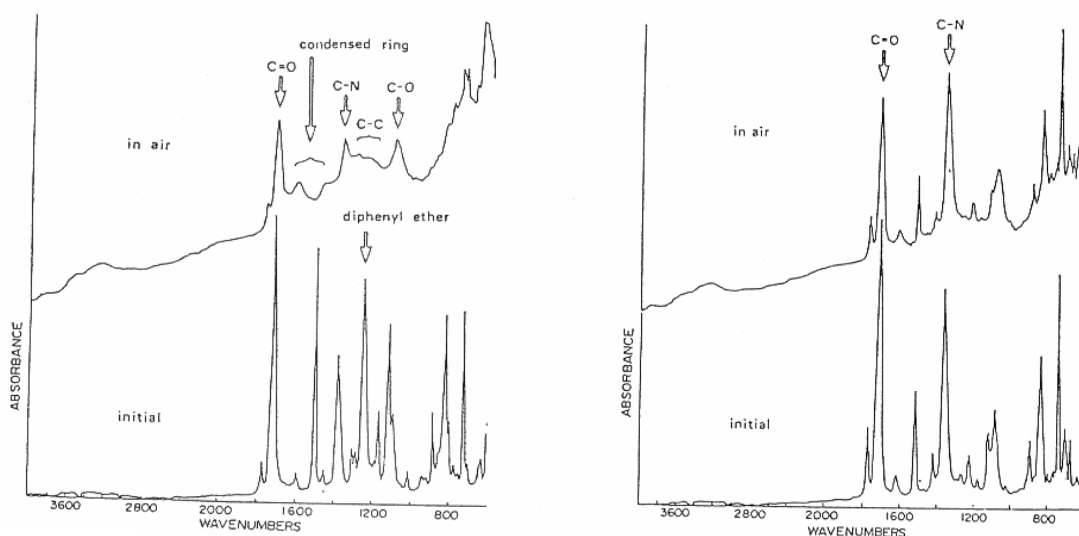


Figure I-20 : Spectres IR des polyimides (PI-1 à gauche et PI-2 à droite) (Tsukiji, 1990)

Les durées de vie sont donc différentes : le PI-2 possède donc une durée de vie supérieure au PI-1, quel que soit le milieu ambiant (air ou He). Dans cette étude, les propriétés mécaniques ont été corrélées à l'oxydation de la chaîne polymère.

Ghosh ^(Ghosh, 2000) a étudié la dégradation et le vieillissement du polyamide segmenté avec du polyéther. Sur les mesures ATG, l'auteur distingue deux régions : l'une correspond au bloc "souple" du polyéther et l'autre au bloc "dur" du polyamide. Les mesures IR ont montré que la partie amide ne subit la dégradation oxydante que lorsque la partie éther est oxydée. La fonction amide est donc plus stable que la fonction éther. L'auteur en a déduit les schémas de dégradation suivants (Schéma I-4) :

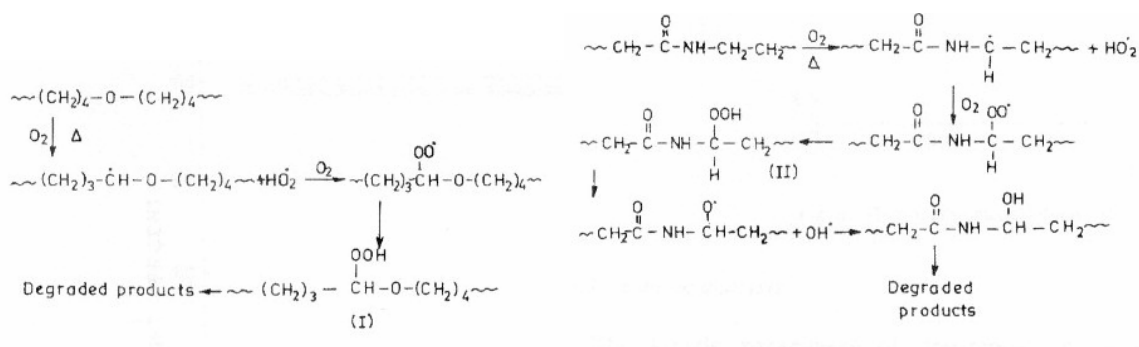


Schéma I-4 : Schémas de dégradation du bloc polyéther (gauche) et polyamide (droite) (Ghosh, 2000)

Ce même auteur a également étudié le vieillissement de ces matériaux selon l'étirement et l'élongation à la rupture. Il en conclut que deux mécanismes prédominent selon l'atmosphère de dégradation : la dégradation thermo-oxydante pour l'air, et la dégradation par scission de chaînes sous azote.

Les études menées en hautes températures portent essentiellement sur la stabilité du matériau avec la température et l'atmosphère. Niyogi ^(Niyogi, 2002) a étudié l'influence de l'incorporation d'une part de Nylon-6 (un polyamide) synthétisé à partir de l' ϵ -caprolactame dans du polyimide (PI) (Schéma I-5)).

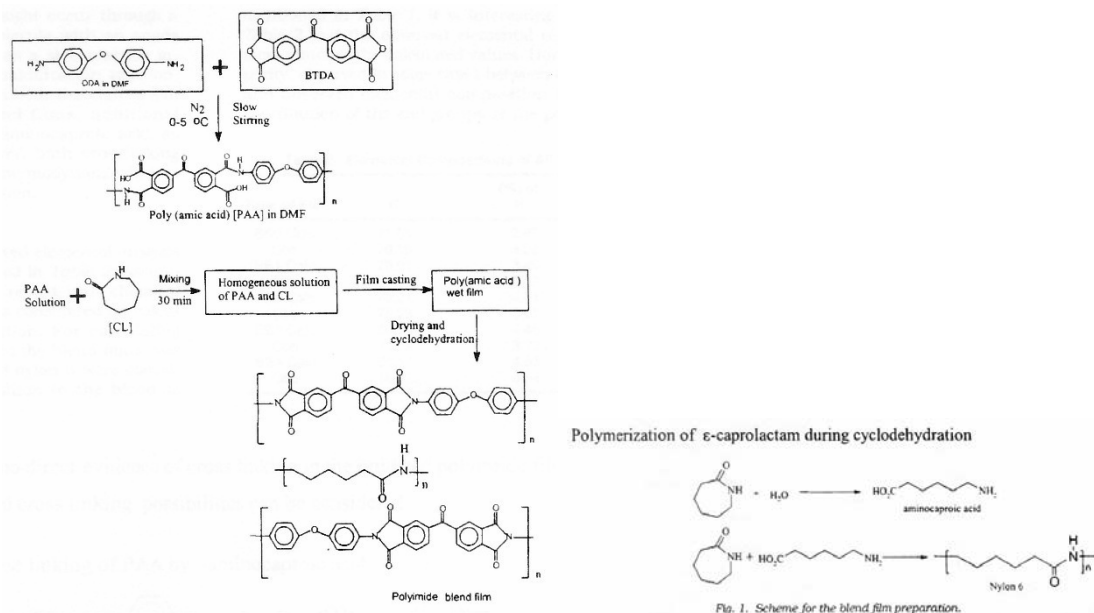


Schéma I-5 : Schéma de synthèse du PI et Nylon-6 (Niyogi, 2002)

Dans son étude, il a fait varier le pourcentage de Nylon-6 incorporé dans le polyimide. Grâce à des analyses thermo-gravimétriques (ATG) isothermes de différents mélanges (BB0 à BB4), il a pu étudier l'influence de la composition et de l'atmosphère sur la stabilité du mélange. (Tableau I-2)


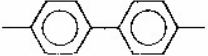
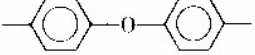
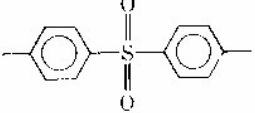
Tableau I-2 : Pourcentage de résidu des différentes compositions (Niyogi, 2002)

Type of Film	Heating Time (h)	% Wt. Residue at 400°C		% Wt. Residue at 500°C	
		In air	In N ₂	In air	In N ₂
BB0	2	94.2	No weight loss up to 12h	16.9	86.8
	4	92.7		8.7 (3h)	81.1
	8	89.9		—	67.3
	16	79.3		—	39.9
	24	51.5		—	—
BB1	2	94.4	No weight loss up to 12h	48.3	85.4
	4	93.8		4.5 (3h)	80.2
	8	92.7		—	68.2
	16	88.3		—	43.3
	24	63.5		—	—
BB2	2	93.6	No weight loss up to 12h	38.4	86.8
	4	91.3		4.3 (3h)	81.1
	8	90.2		—	74.4
	16	83.6		—	63.5
	24	62.2		—	—
BB3	2	92.3	No weight loss up to 12h	46.9	85.5
	4	90.1		4.5 (3h)	79.2
	8	87.4		—	71.9
	16	79.6		—	63.6
	24	57.0		—	—
BB4	2	94.8	No weight loss up to 12h	37.6	85.5
	4	92.7		5.2 (3h)	79.3
	8	87.8		—	70.4
	16	68.3		—	58.4
	24	41.9		—	—

Cette étude a montré une stabilité des films obtenus pendant douze heures à 400°C sous N₂. Néanmoins, lorsque l'atmosphère est de l'air, une perte de masse a été observée, montrant l'influence néfaste de l'oxygène sur la stabilité thermique.

D'autres polyamide-imides possédant plusieurs formulations ont été étudiés par Wrasidlo (Wrasidlo, 1969). Leurs propriétés ont été comparées aux polymères de fonction pure, le polyamide et le polyimide. Les différentes formulations (partie amide des polymères) et les propriétés sont décrites dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : propriétés des différentes formulations de polymères (Wrasidlo, 1969)

No.	R-group	Solubility in DMAc	Intrinsic viscosity $[\eta]^a$	Glass transition temperature $T_g, ^\circ\text{C}^b$	Thermal decomposition $\text{PDT}, ^\circ\text{C}^c$	Isothermal weight loss at 325°C in air, %	
						After 120 hr	After 240 hr
I		Ins ^d	0.7	—	455	9.8	11.5
II		Ins ^d	0.9	315	520	10.1	10.1
III		Sol ^e	2.0	290	460	14.8	19.5
IV		Sol ^e	1.6	275	475	7.4	7.4

^a Determined in DMAc at 30°C.

^b From dielectric loss measurements.

^c By thermogravimetric analysis in vacuum at a heating rate of 5°C/min.

^d Soluble in DMAc + 5-10% lithium chloride.

^e In concentrations up to 30% solids.

Les mesures ATG (dynamique ou isotherme) montrent clairement l'effet de stabilisation thermique de la fonction imide par rapport au polyamide pur. La courbe ATG du PAI s'intercale donc entre celle du PA et celle du PI (Figure I-21).

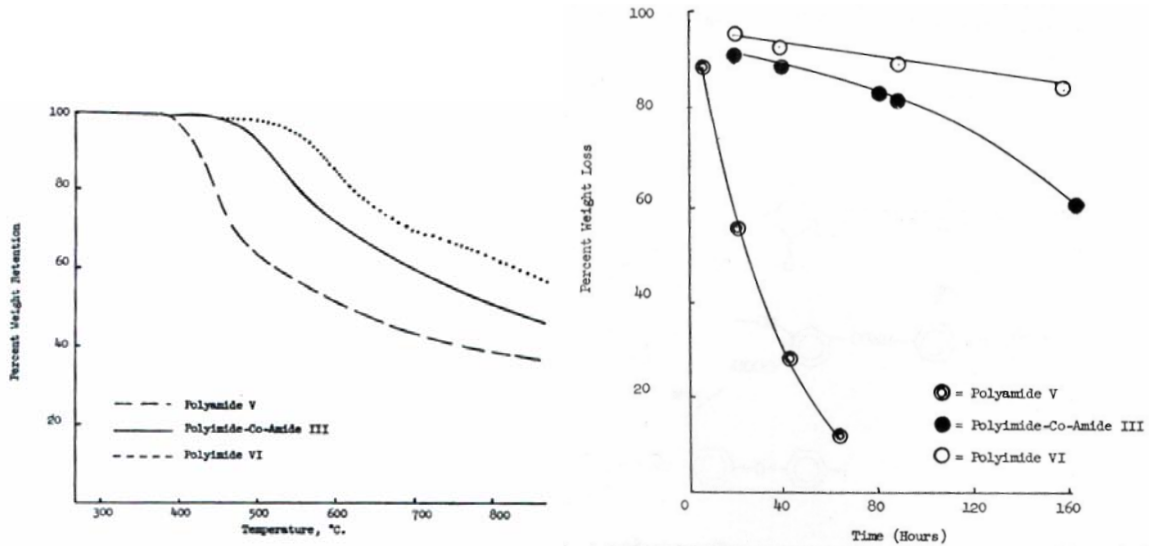


Figure I-21 : Courbes ATG dynamique et statique du PA, PAI, et PI (Wrasidlo, 1969)

Baumgarten (Baumgarten, 1995) a étudié le polyesterimide en ATG isothermes dans des atmosphères différentes (air et azote) (Figure I-22).

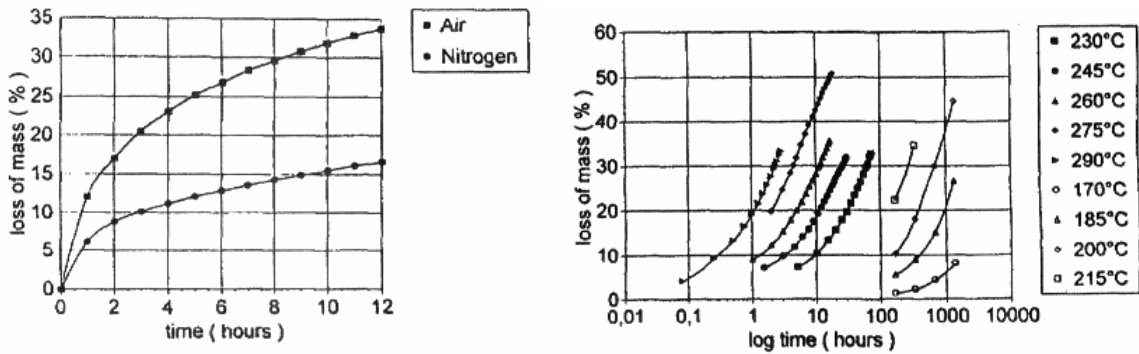


Figure I-22 : Courbes ATG isothermes du PEI (Baumgarten, 1995)

Il en déduit que la présence d'oxygène est un paramètre important car il accélère la pyrolyse du polyesterimide. Des ATG isothermes s'avèrent donc être un moyen de tester les effets d'un changement d'atmosphère sur la résistance thermique du produit, ainsi que la résistance à plus ou moins long terme d'une structure donnée.

Les pertes de masse peuvent donc être un bon moyen de prédire la résistance thermique des matériaux. Il ne faut toutefois pas mélanger les mesures en isothermes et les mesures en dynamiques qui mettent en œuvre des mécanismes de dégradation différents.

Araki (Araki, 1993) s'est intéressé à la dégradation du polyesterimide.

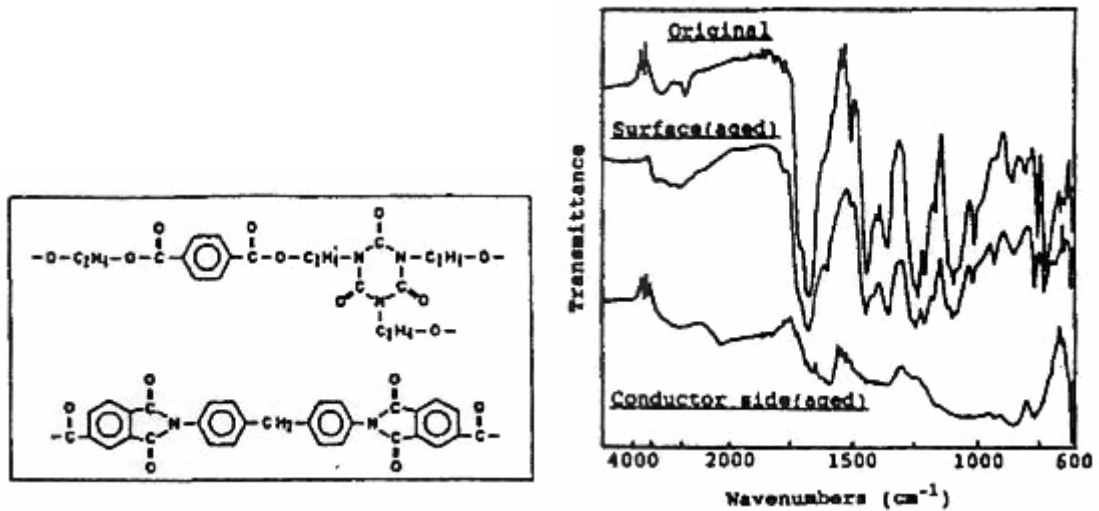


Figure I-23 : Structure du PEI étudié et spectre FTIR associé (Araki, 1993)

Il a comparé les spectres FTIR dans l'épaisseur du polyesterimide (Figure I-23), et il a remarqué une différence entre le côté du polymère en contact avec l'air et celui en contact avec le cuivre. Le spectre correspondant au contact avec le cuivre ressemble au spectre de l'oxyde de cuivre. En revanche avec un dépôt de polyesterimide sur de l'aluminium ces différences n'ont pas été observées.

Le cuivre peut donc affecter la dégradation du polyesterimide. De plus, cet auteur a remarqué qu'avec le temps de vieillissement, le pourcentage de cuivre dans le résidu de décomposition devient de plus en plus important.

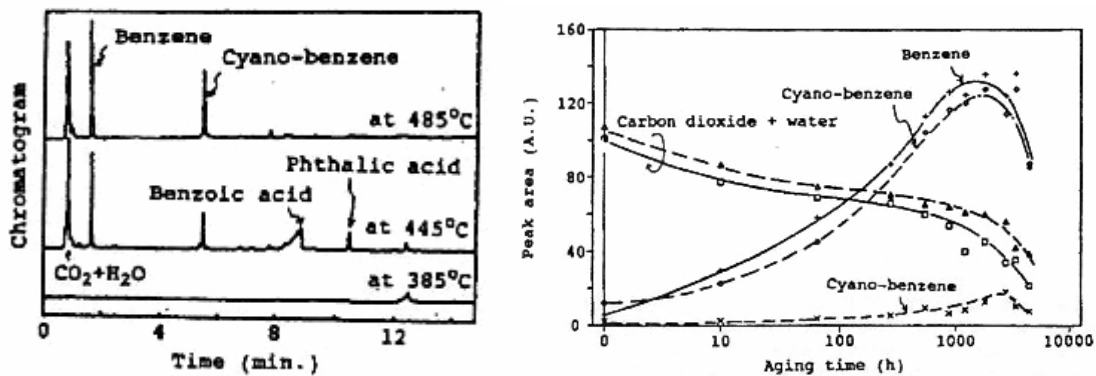


Figure I-24 : Chromatogramme d'identification des gaz et composition des gaz en fonction du vieillissement à 230°C (Araki, 1993)

La comparaison des gaz de vieillissement à 230°C (Figure I-24) suggère que le cuivre accélère la dégradation du polyesterimide. Dans un premier temps, la décomposition des ester est prédominante. Par la suite, c'est la décomposition des imides qui le devient.

En résumé, nous avons tenté de synthétiser dans ce chapitre les différences de comportement entre les différents matériaux que nous allons étudier. Il en ressort que très peu d'études corrélant les mesures électriques, physico-chimiques et les schémas de dégradations ont été réalisées en haute température. Nous pouvons cependant identifier quelques mesures susceptibles d'être fortement utiles pour la suite de notre étude : les mesures de capacité, de permittivité et les mesures ATG, permettant de connaître la stabilité des matériaux en température. Selon les résultats, les mesures chromatographiques et d'identification des gaz peuvent s'avérer également intéressantes.

Cette étude bibliographique a aussi permis d'identifier plusieurs facteurs d'influence : le cuivre, l'oxygène et la température. La stabilité thermique d'un matériau semble également dépendre de la nature des liaisons chimiques le composant et de l'atmosphère dans lequel il est plongé.

Nous allons donc, après avoir présenté les systèmes de mesures utilisés et les différents résultats obtenus, tenter de corréler ces deux types de mesures dans les chapitres suivants.

Chapitre II : Méthodologie expérimentale

Chapitre II : Méthodologie expérimentale

II.1 Choix des matériaux représentatifs du système

L'étude d'un système d'isolation dans sa globalité étant une tâche complexe (émail, vernis d'imprégnation, isolants plats...), nous avons donc tenté de simplifier le système en séparant ses différents constituants. Nous nous sommes focalisés sur les matériaux constitutifs de l'émail. Il s'agit du polyesterimide (PEI) en sous couche et du polyamide-imide (PAI) en surcouche pour le premier type de fil et du polyimide (PMDA-ODA : anhydride pyroméllitique oxydianiline) pour le second. Aussi les matériaux qui seront étudiés sont des constituants du système d'isolation, mais physiquement moins complexes.

L'émail a été étudié car il constitue la première isolation du fil. Sa qualité et son comportement en température conditionnent le bon fonctionnement de la machine, ainsi que sa durée de vie.

Industriellement, les fils émaillés sont composés d'une multitude de couches (Figure II-1). Le vernis d'émaillage ne contenant que quelques pourcents d'extrait sec (ce qui est nécessaire pour obtenir la viscosité voulue), des pores sont inéluctablement générés lors de la polymérisation de cette couche. La réalisation de fils émaillés multicouches tente de compenser ces défauts en bouchant les porosités, le dépôt d'une couche devant combler les pores laissés par la précédente. La Figure II-2 montre cependant que les couches sont bien distinctes et qu'elles ne s'interpénètrent pas lors du procédé de fabrication des fils. L'émail d'un fil est donc une structure isolante constituée d'un empilage de matériaux ayant subi chacun un nombre différent de passages dans le four à émailler. A titre d'exemple la première couche de la Figure II-2 a subi 13 passages consécutifs.

Pour notre part, et par soucis de simplification, nous avons réalisé des échantillons monocouche pour les caractérisations. La multitude des couches pourrait en effet générer des phénomènes aux interfaces qui nuiraient à nos mesures et à leurs interprétations. En outre, l'impact des passages successifs dans le four sur les propriétés physiques et diélectriques des matériaux de notre étude devra faire l'objet des travaux ultérieurs.

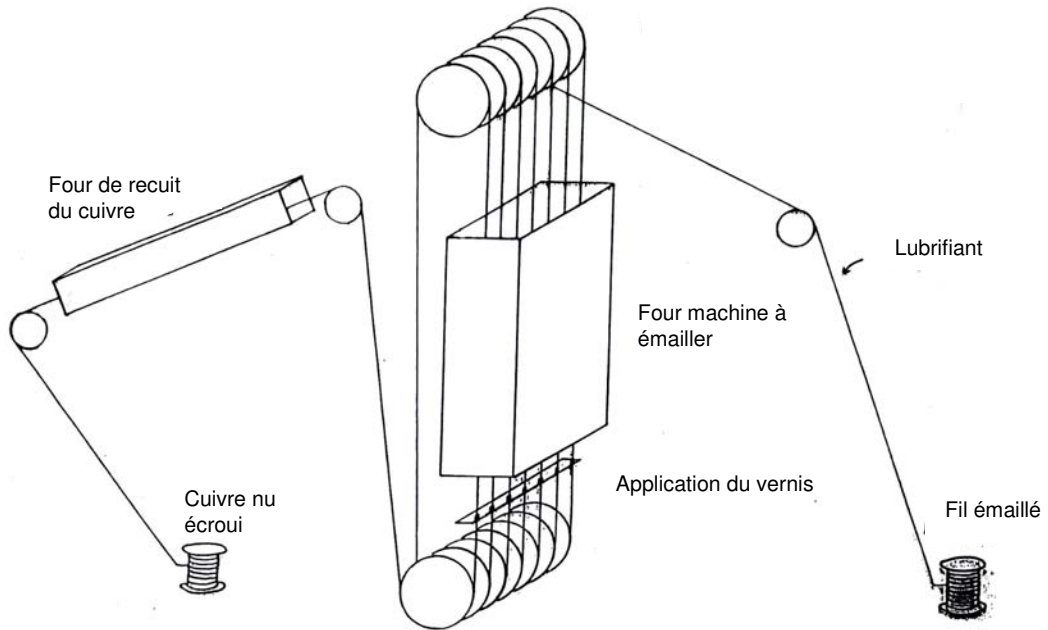


Figure II-1: Schéma type d'une machine à émailler

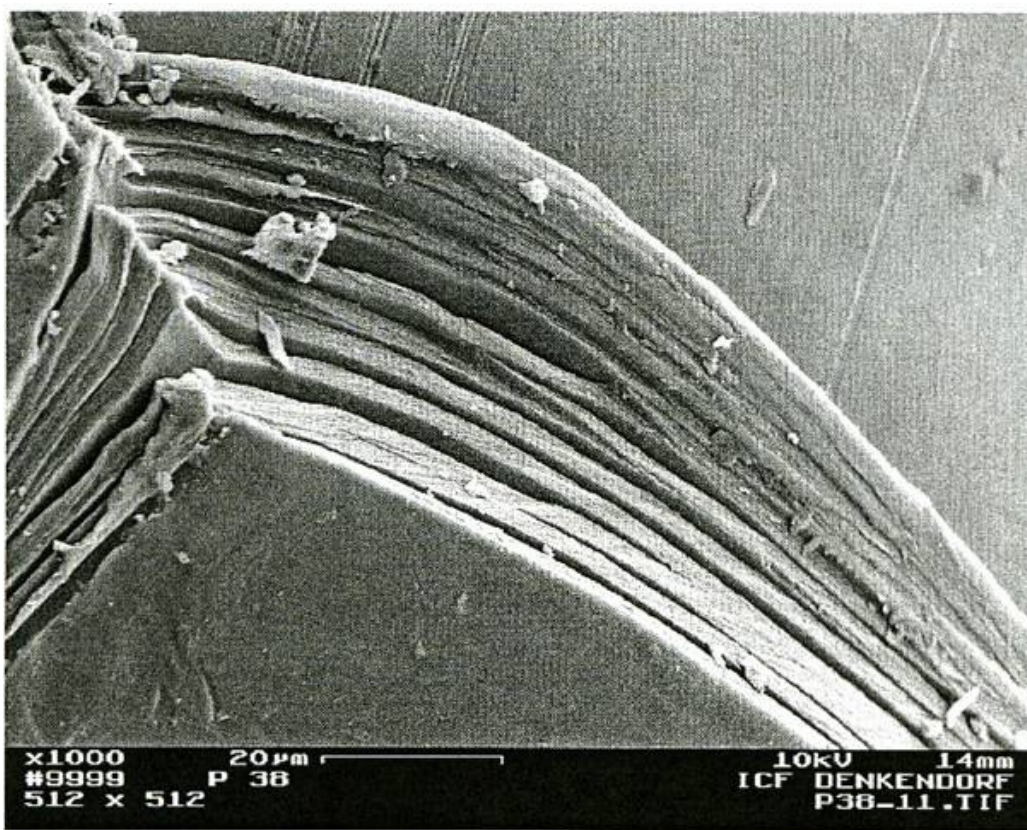


Figure II-2: Image MEB d'un fil émaillé PAI/PEI (13 couches, épaisseur totale : 50µm)

II.2 Matériaux étudiés et mise en œuvre des échantillons

Dans les matériaux constitutifs des divers émaux étudiés, nous pouvons distinguer deux familles de produits : les thermodurcissables et les thermoplastiques. Les thermodurcissables sont des polymères qui réticulent avec la température. Ces matériaux sont donc de plus en plus fragiles mécaniquement lors d'une augmentation de température : le réseau constitutif du polymère se resserre. Les thermoplastiques sont des matériaux qui se ramollissent avec la température. Au dessus de la température de transition vitreuse, ils se comportent comme des matériaux viscoélastiques. La température de ramollissement dépend de la nature chimique du polymère ainsi que de son mode de fabrication.

Dans le système d'isolation PAI/PEI, nous nous trouvons en présence de ces deux familles de matériaux : le PEI est un thermodurcissable et le PAI est un thermoplastique. L'émail a donc tendance à se fragiliser et à se fissurer (au moins en sous-couche) lors des différents cycles thermique vus par la machine en fonctionnement. Cette fragilisation du film s'est en effet manifestée lors des mesures en température.

D'autres matériaux, tels que le PI ou le Kapton[®] (marque déposée de Dupont de Nemours) (PMDA/ODA), sont des thermoplastiques. Ces composés ont donc tendance à se ramollir avec la température.

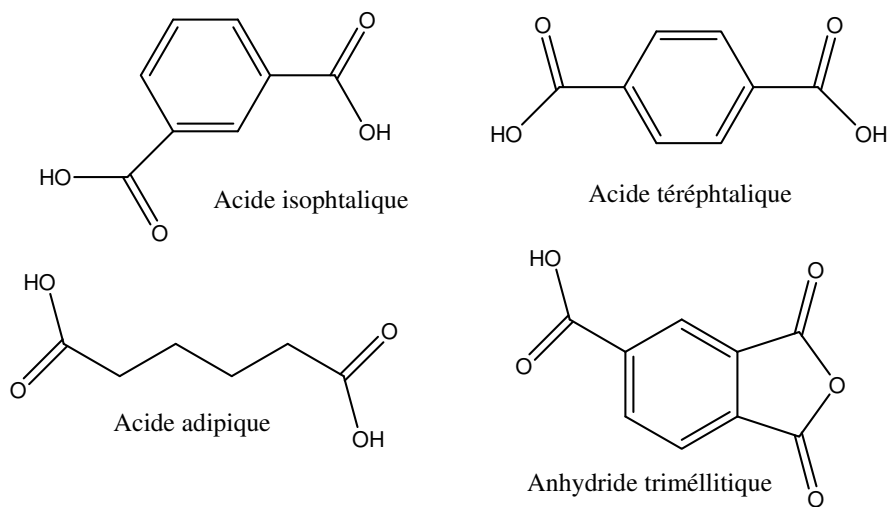
Les différents émaux ont été fournis sous forme de vernis d'émaillage. Ces vernis sont ensuite déposés sur des plaques métalliques (II.2.5.1), puis sont polymérisés dans une étuve. Nous indiquerons dans les paragraphes suivants les schémas de synthèse des matériaux étudiés. Ces synthèses sont exemptes de catalyseurs, d'additifs..., ces données n'étant pas transmises par les émailleurs car elles constituent un "secret de fabrication". Pour ces raisons, les schémas de synthèse présentés et les formules des matériaux finis sont "théoriques", mais doivent se rapprocher fortement des schémas et formules réelles. Comme nous le montrerons, ces différences n'auront pas d'influence sur la suite de l'étude, la fonctionnalité et la structure globale étant les mêmes.

II.2.1 Le PEI (synthèse)

Il s'agit en général de polyester isophtalique ou/et téréphtalique d'éthylène glycol et de glycérol en solution dans un mélange solvants aromatiques/ crésyliques. On introduit dans la partie acide une quote-part d'anhydride triméllitique qui, avec un di isocyanate forme une fonction imide. La formulation s'accompagne d'additifs tels que les résines phénoliques et de catalyseurs de réticulation (en général à base de titanates). La composition en alcool di et tri fonctionnels, en acide aromatique et quelquefois aliphatique (acide adipique) et en fonction imide (taux d'isocyanate) conditionne les propriétés finales de l'émail : adhérence, souplesse, classe thermique, soudabilité.

Les différents monomères sont listés et rassemblés ci-dessous en fonction de leur famille chimique.

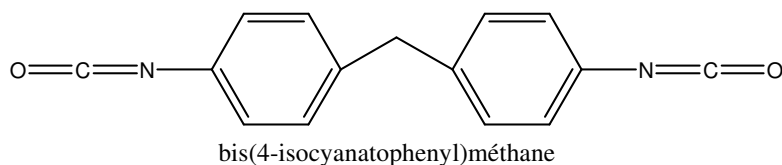
Les acides:



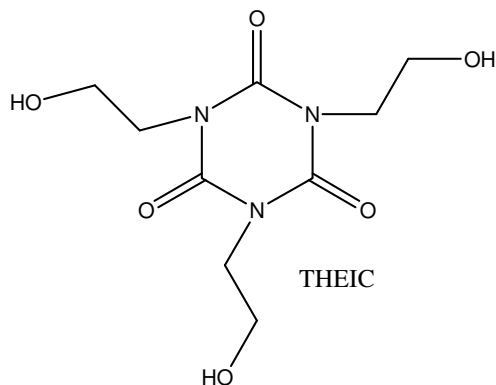
Les alcools:



L'isocyanate:



Le THEIC :



La réaction de tous ces composés dans des proportions différentes (Acides, Alcools, Isocyanate) permet la formation de la fonction esterimide. La présence de composés trifonctionnels (triol) fait de ce matériau un polymère réticulé.

Pour augmenter la tenue en tension et la plasticité, le PEI est renforcé par l'ajout de Tri Hydroxy Ethyl IsoCyanurate (THEIC).

L'introduction du THEIC complexifie la structure de l'émail. Lors de la réaction de polycondensation, il y a dégagement de CO₂ et de H₂O. Au final, le PEI ayant la composition théorique suivante est obtenue : (Schéma II-1)

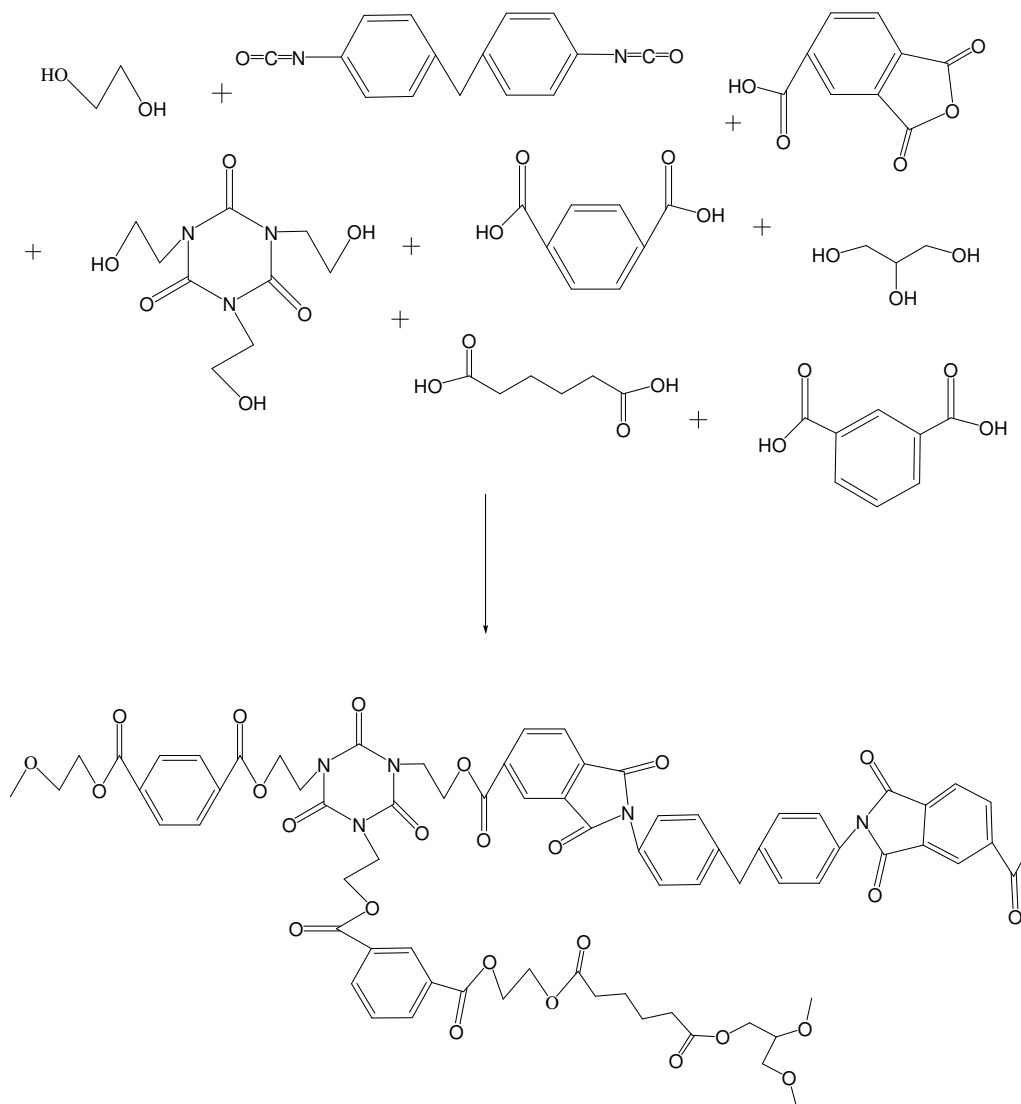


Schéma II-1: Synthèse du PEI (schéma type)

Le PEI est un matériau infusible. Il possède une bonne résistance chimique ainsi qu'une bonne adhésion sur le cuivre. Il est peu hydrophile. Son point T se situe vers 200°C. Cette notion sera développée ultérieurement dans le chapitre (II.2.5.1). Retenons que cette grandeur est utilisée par les émailleurs pour s'assurer de la qualité du fil émaillé.

Enfin la rigidité diélectrique en alternatif 50Hz du PEI est de l'ordre de 18 kV/mm pour 1 mm (données constructeur : Dupont ; sur paire torsadées, accroissement du diamètre du à l'émail : 66µm) et sa constante diélectrique varie de 3,1 à 3,3.

II.2.2 Le PAI (synthèse)

Les polyamide-imides sont le produit de la réaction d'un di-isocyanate comme le di-phényl méthane di-isocyanate sur l'anhydride triméllitique. La réaction est conduite en réacteur dans un solvant, la N-méthyl-pyrrolidone (NMP) et s'accompagne d'un dégagement de CO_2 .

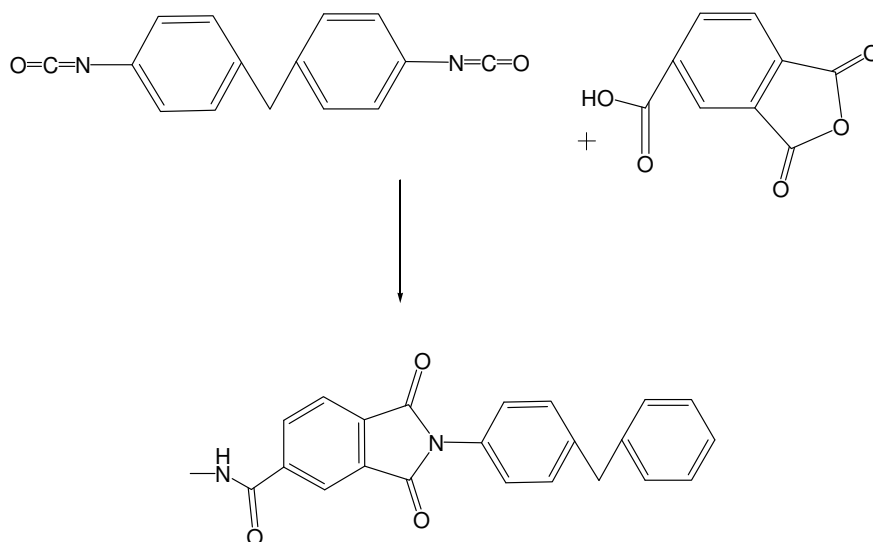


Schéma II-2: Synthèse du PAI

Le schéma de synthèse du PAI (Schéma II-2) montre un motif constitutif du polymère plus simple que celui du PEI.

La constante diélectrique du matériau considéré à 1 MHz varie de 3,9 à 5,4 et sa rigidité diélectrique est élevée (22,8 kV/mm pour un échantillon de 1 mm, données constructeur : Torlon). Il est hygroscopique : il peut en effet absorber jusqu'à 1,7% d'eau en masse. Cette propriété est liée aux fonctions polaires présentes dans sa structure.

II.2.3 Le PI (synthèse)

Le polyimide est le résultat de la réaction de l'anhydride pyroméllitique sur l'oxydianiline en solution dans la NMP (Schéma II-3).

La réaction de polymérisation est une polycondensation au cours de laquelle un dégagement de H_2O est observé.

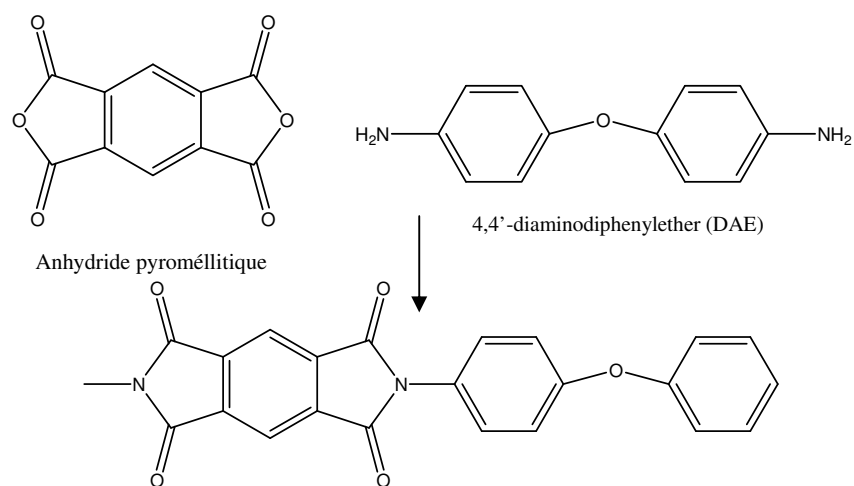


Schéma II-3: Synthèse du PI

Le PI et le Kapton[®] ayant une structure similaire, ce sont les propriétés de ce dernier qui sont détaillées dans ce qui suit.

II.2.4 Le Kapton[®] (fournisseur et caractéristiques)

Le Kapton[®] utilisé pour cette étude a été fourni par la société Micel. Il se présente sous forme de films d'une épaisseur de 50,8 μ m et de type 200HN. Il possède les caractéristiques suivantes (Tableau II-1) :

Tableau II-1: Caractéristiques du Kapton[®] étudié

Résistance à la traction (MPa)	Allongement (%)	Reprise d'humidité (% , 50% HR, 23°C)	Rigidité diélectrique (kV/mm)	Résistivité transversale (Ω .cm)	Constante diélectrique	Facteur de pertes (x1000)	Grammage (g/m^2)
165	45	18	197-240	1,5.10	3,9-3,4	1,8-3,6	71,43

Le Kapton[®] 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.

La synthèse du Kapton® est la suivante :

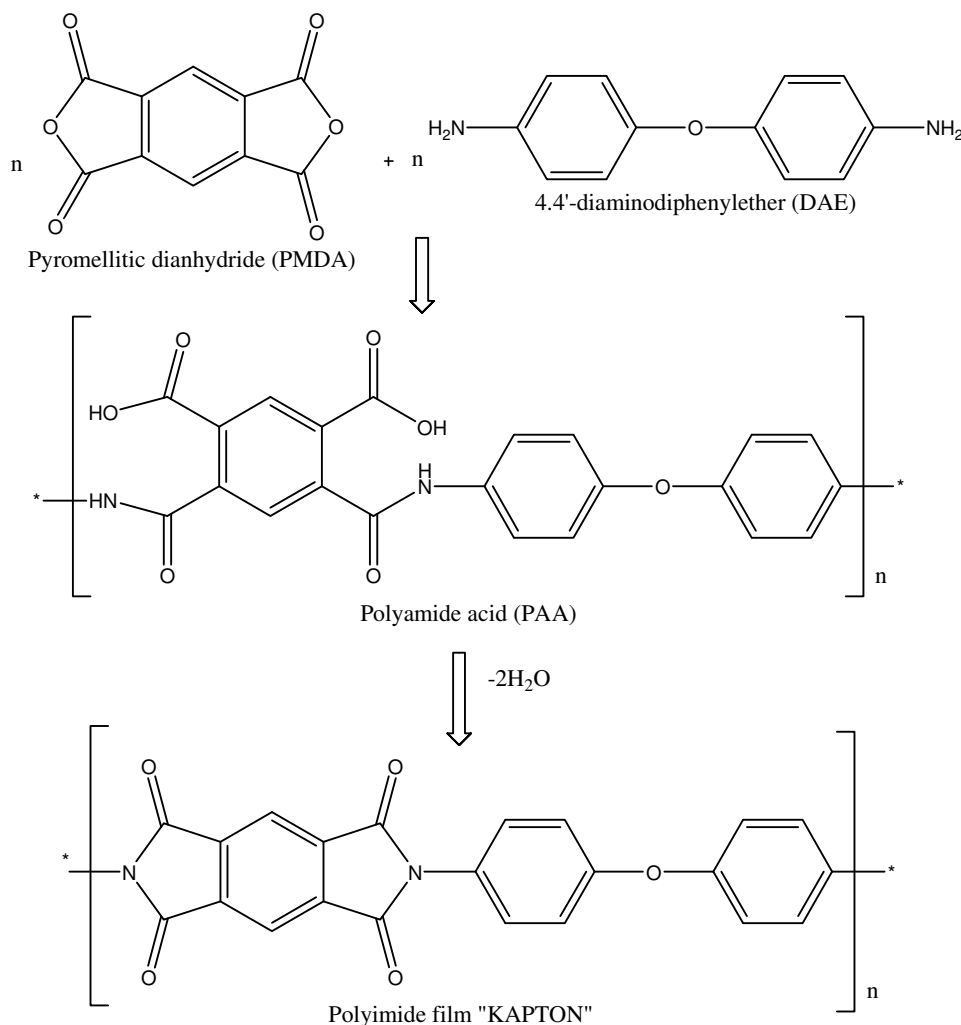


Schéma II-4: Synthèse du Kapton®

Le Kapton® (Schéma II-4) possède une température de transition vitreuse (T_g) élevée (Sugimoto, 1989) ($\geq 360^\circ\text{C}$) et une perte de poids qui s'amorce à 500°C . 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".

C'est un polymère peu cristallin ($\sim 5\%$). Après un recuit à 240°C pendant 24 heures, son taux de cristallinité passe à environ 9% (Sacher, 1978 ; Sacher, 1979).

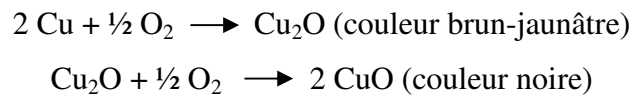
II.2.5 Mise en œuvre des échantillons

II.2.5.1 Plaques

• Nature du métal des plaques

Industriellement, les différents vernis sont déposés sur les fils de cuivre selon le procédé décrit en Figure II-1 pour former les fils émaillés. Le cuivre est utilisé comme conducteur tant pour ces propriétés électriques que thermiques.

Dans notre étude, il n'est cependant pas souhaitable de l'utiliser comme électrode de mesure. En effet, celui-ci s'oxyde rapidement en présence d'oxygène sous haute température (Équation II-1) ce qui entraîne la formation d'oxydes de cuivre. L'oxydation du cuivre, bien que négligeable à température ambiante, s'accélère rapidement au dessus de 200°C pour la formation de Cu₂O puis pour la formation de CuO. Au dessus de 200°C, une loi parabolique d'oxydation du cuivre est généralement observée dans les différents travaux réalisés. C'est en deçà de 200°C que les avis concernant cette loi d'évolution divergent ^(Benard, 1962). Dans ce cas, la loi d'évolution dépendra fortement de la préparation de la surface, de la pureté du cuivre et celle de l'atmosphère oxydante.



Équation II-1 : Equation de l'oxydation du cuivre

L'oxyde CuO se forme par l'oxydation de l'oxyde Cu₂O et jamais par l'oxydation du cuivre. La seule configuration possible d'une plaque de cuivre oxydée par l'air en surface est donc : Cu-Cu₂O-CuO-Air. Il est clair que dans les applications réelles, cette oxydation métallique peut exister. Cependant c'est le comportement intrinsèque du matériau isolant avec la température que nous souhaitons étudier dans la première étape (qui constitue ce travail de thèse) et non la réponse du système d'isolation dans sa globalité. Nous devons à cet effet prendre des précautions afin que cette oxydation ne masque pas les propriétés que nous souhaitons suivre. La photo II-1 (a) montre que l'oxyde de cuivre a tendance à pénétrer dans la couche polymère ^(Burrel, 1989 ; Okamoto, 1995). Nous sommes alors en présence d'un échantillon complexe constitué de cuivre, d'oxyde de cuivre, de mélange polymère/oxyde de cuivre, et de polymère. Nous pouvons distinguer la différence de couleur entre l'interface email/cuivre et l'interface email/air. Sur la partie en contact avec le cuivre, des reflets brun-jaunâtre (vert-de-

gris) sont visibles, le vert-de-gris étant la couleur de l'oxyde de cuivre Cu_2O : nous avons donc bien pénétration du cuivre dans la couche isolante. Sur la photo II-1 (b) la couleur noire en surface après passage du cuivre à 400°C trahie la présence de CuO .

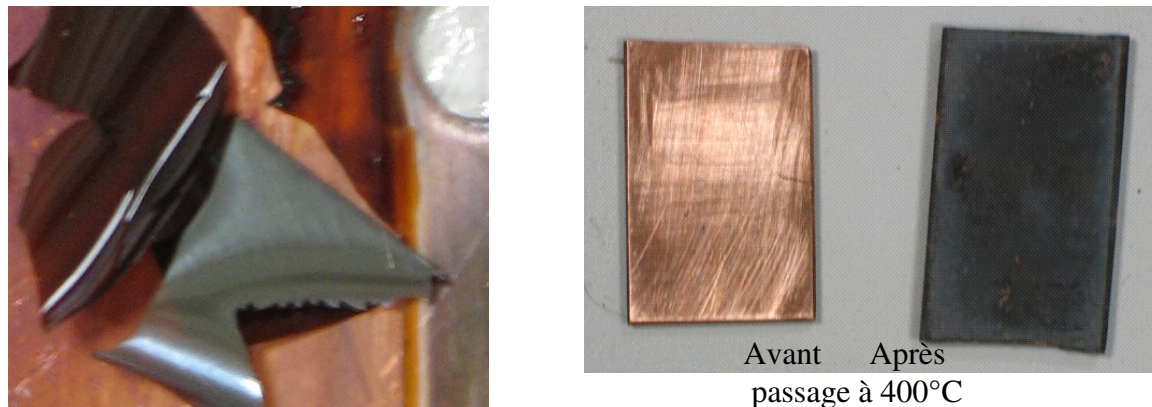


Photo II-1 : (a) Aspect macroscopique de modification du film, (b) évolution après passage à 400°C

Pour éliminer ce problème, nous avons donc opté pour l'utilisation de plaques en acier inoxydable, dont les propriétés n'évoluent pas avec la température.

• Dépôt des isolants sur les plaques

Compte tenu des problèmes liés à l'utilisation du cuivre en température, les matériaux à étudier ont été déposés sur un substrat métallique en acier inoxydable. Les avantages des échantillons de type "plaques" sont nombreux : simplification du nombre de couches et donc d'interfaces, contrôle des échantillons... Les échantillons sont alors réalisés en étalant le vernis d'émaillage sur les différentes plaques. Ce vernis possède une faible teneur en extrait sec (environ 30%). Un dépôt uniforme et contrôlé du matériau est obtenu grâce à un dispositif d'enduction manuel fixant ainsi l'épaisseur humide de la couche. Pour les plaques multicouches, les couches sont polymérisées séparément.

L'optimisation de la cuisson des différentes couches est effectué grâce au point T, donnée fournie par le constructeur de fils émaillés. Le point T (Figure II-7) est le point d'inflexion des valeurs de $\tan \delta$ lors de la montée en température. Il varie selon le composé choisi. Pour le PEI, le point T doit être compris entre 180°C et 200°C . Pour le PAI, il se situe autour de 250°C . Pour le PI, il se situe au delà de 350°C .

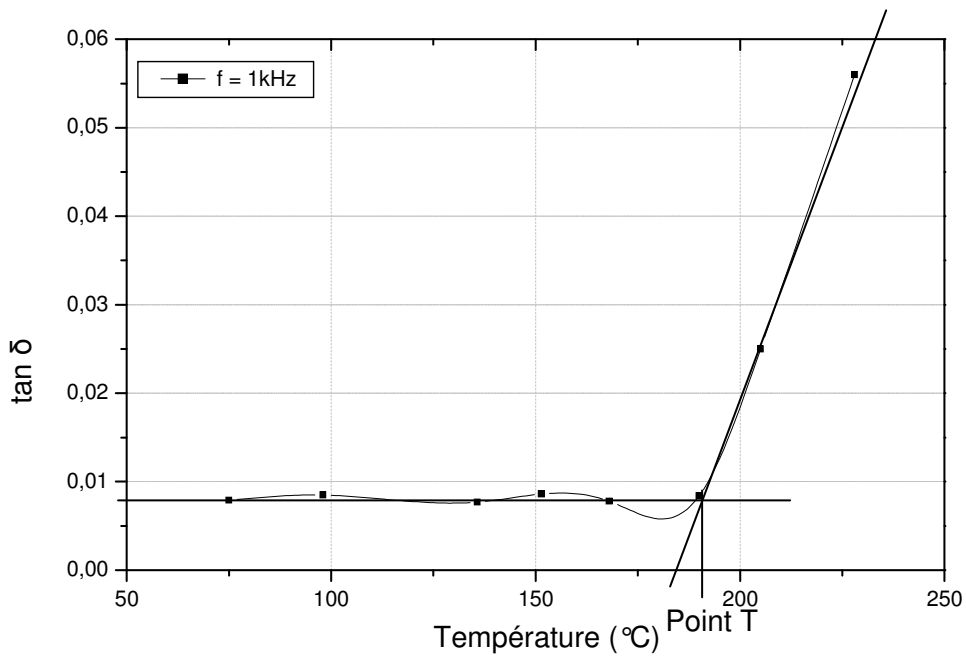


Figure II-3 : Optimisation de la couche PEI

Nos échantillons se présenteront donc quel que soit le matériau de la manière suivante :

- Epaisseur du métal : 0,1mm
- Surface de la plaque : 8cm²
- Epaisseur d'isolant comprise entre 10 μm et 20μm
- Electrode supérieure obtenue par pulvérisation cathodique or : 2 cm de diamètre et 300 Å d'épaisseur

Ces échantillons seront utilisés pour les mesures par spectroscopie diélectrique et pour les mesures de rigidité diélectriques jusqu'à 400°C.

II.2.5.2 Copeaux et poudres

Des copeaux et des poudres de vernis étudiés sont obtenus par peeling des échantillons sur plaques d'acier inoxydable. Ces poudres et copeaux seront nécessaires pour la réalisation des mesures physico-chimiques.

II.2.5.3 Fils et paires torsadées

Les échantillons sont réalisés à partir des fils émaillés. Les paires torsadées sont réalisées selon les normes NEMA NW 1000 qui permettent de calibrer les échantillons (nombre de tours, masse à rajouter pour obtenir la tension nécessaire pour réaliser l'éprouvette, longueur de la torsade,...) (Annexe 2).



Photo II-2 : Paire torsadée

Ce type d'échantillon sera uniquement utilisé pour les mesures de rigidité diélectrique en température.

II.3 Dispositifs de mesure

Les mesures effectuées sur les échantillons sont essentiellement des mesures de spectroscopie. Ces spectroscopies peuvent être diélectrique (capacité et facteur de pertes) ou moléculaire (FTIR). D'autres mesures complémentaires ont été réalisées : analyse thermique (analyse thermo-gravimétrique) et identifications de produits volatils (spectroscopie de masse).

Nous présentons dans ce qui suit de manière succincte les notions théoriques et les principaux dispositifs de mesures que nous avons utilisés.

II.3.1 Mesures électriques

II.3.1.1 Spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique permet 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.

Pour déterminer ces grandeurs, on utilise généralement un modèle simple de diélectrique qui peut être assimilé à un condensateur imparfait (Figure II-4).

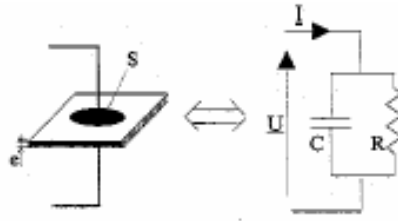


Figure II-4 : Equivalence échantillon et mesure effectuées par l'appareil

Ces 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. Si l'épaisseur de l'isolant est très faible devant le diamètre des électrodes, les effets de bord peuvent être négligés et la relation qui s'applique est (Equation II-2) :

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S}{e}$$

Equation II-2

Avec :

C : capacité

ϵ_0 : permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/cm)

ϵ'_r : permittivité relative du matériau

S : surface de l'électrode

e : épaisseur de l'isolant

Les valeurs de $\tan \delta$ ($= \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$) sont données directement par l'appareil de mesure. Elles permettent de déceler des phénomènes de relaxation comme par exemple la transition vitreuse qui se traduit par un "pic de relaxation" (pic α).

Les mesures de capacité et de $\tan \delta$ présentées dans le chapitre suivant ont été réalisées entre 200 et 400°C pour des fréquences variant de 100Hz à 100kHz. La durée d'une mesure est estimée à 500 minutes (8h35min). Le protocole expérimental est schématisé dans la Figure II-5.

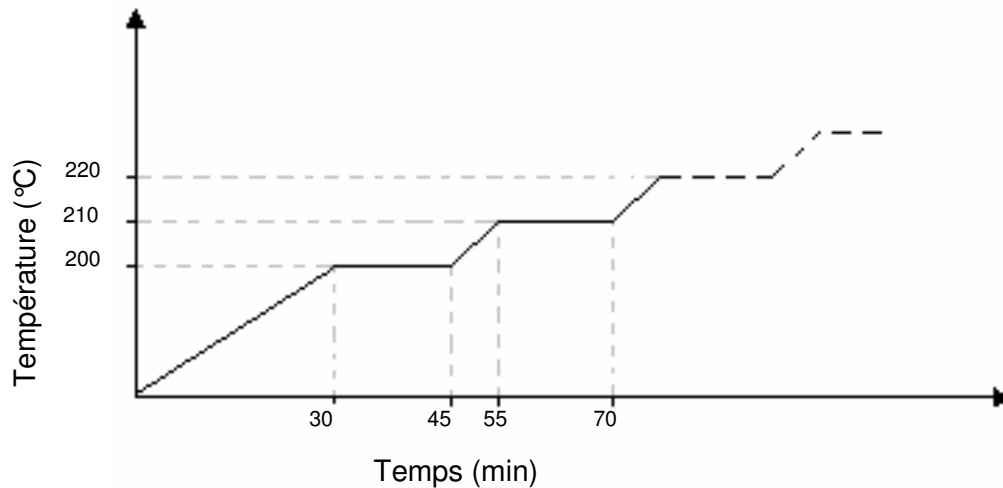


Figure II-5 : Protocole de mesure

L'appareil utilisé pour les mesures de spectrométrie d'impédance est un impédancemètre (Hewlett Packard 4284 A) dont la plage de fréquences s'étale de 20 Hz à 1 MHz. La gamme de tension du signal permettant la mesure est réglable de 5mV à 20V efficace et la gamme de courant varie de 50 μ A à 100mA efficace. L'erreur sur la mesure est de $\pm 0,05\%$ pour les mesures de capacité et de $\pm 0,0005$ pour les mesures de $\tan \delta$. Avant chaque campagne de mesure un étalonnage est effectué afin de compenser les impédances parasites liées à la connectique (étalonnage réalisé en circuit ouvert et en court-circuit).

II.3.1.2 Rigidité diélectrique

Une autre caractéristique électrique importante d'un matériau est sa rigidité diélectrique (premier facteur de dimensionnement). Le principe de cette mesure consiste à appliquer une tension de valeur croissante jusqu'à ce que la perte de la fonction d'isolation électrique soit observée : c'est la rupture diélectrique. Elle est appréciée par la circulation d'un courant important dans le circuit de mesure découlant de la destruction irréversible des chaînes

moléculaires de l'isolant. Le processus ayant occasionné cette rupture peut être d'origine thermique, mécanique ou électronique.

La rigidité diélectrique d'un isolant dépend de nombreux paramètres tels que sa géométrie, la forme d'onde de la tension appliquée, le dV/dt de la contrainte électrique, les conditions d'essais (température, humidité relative, pression,...),...

Dans notre étude, le paramètre étudié étant la température, les autres paramètres seront figés. L'échantillon est, dans certains cas, préalablement porté à la température d'essai et "thermalisé" avant que la montée en tension ne soit effectuée.

Les résultats de mesures de rigidité diélectriques doivent être traités de manière statistique : il est nécessaire de réaliser un nombre d'échantillons suffisant pour obtenir un point de mesure. La statistique la plus employée est celle de Weibull ^(Weibull, 1951) ; il existe cependant d'autres méthodes d'analyse comme par exemple la méthode lognormale ^(Thebault, 1961), qui est une méthode approchée de Weibull, ou la distribution de Gumbel ^(Gumbel, 1958) pour les matériaux liquides.

Pour cette étude, nous avons utilisé la distribution de Weibull qui s'applique de manière satisfaisante à l'étude de la rigidité diélectrique des polymères. Elle est définie par : (Équation II-3)

$$F(E, \alpha, \beta) = 1 - e^{\left(\frac{-E}{\alpha}\right)^\beta}$$

Équation II-3

Avec

E=champ électrique

α =paramètre d'échelle $\alpha > 0$

β =paramètre de forme $\beta > 0$

Cette formule permet d'avoir accès à plusieurs données. La première : α , permet d'identifier le champ de rupture pour lequel 63,2% des échantillons ont perdu leur propriété d'isolation. Le second paramètre, β , permet d'accéder à la différence de population dans les échantillons testés. Plus β est grand, plus les différents points de mesure seront rapprochés les uns des autres et la population sera uniforme. En d'autres termes, plus β est élevé et plus l'intervalle de confiance bornant α sera petit. Le calcul des intervalles de confiances à 90% a été réalisé par un logiciel utilisant la méthode de Lawless ^(Lawless, 1976).

Le système de mesure de rigidité diélectrique (Figure II-6) comprend un pupitre dans lequel est intégré un autotransformateur motorisé. Cet autotransformateur est relié au primaire d'un transformateur haute tension 220V/70kV à isolation liquide. L'autotransformateur est motorisé pour permettre une montée en tension variable contrôlée, pouvant aller de 0,5 à $10\text{kV}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette valeur a été réglée à $1,6\text{kV/s}$ dans nos essais. Un système de détection de courant permet de couper la tension quand la rupture se produit. La mesure de la tension de rupture est réalisée par un voltmètre à mémoire placé dans la chaîne d'alimentation du transformateur haute tension.

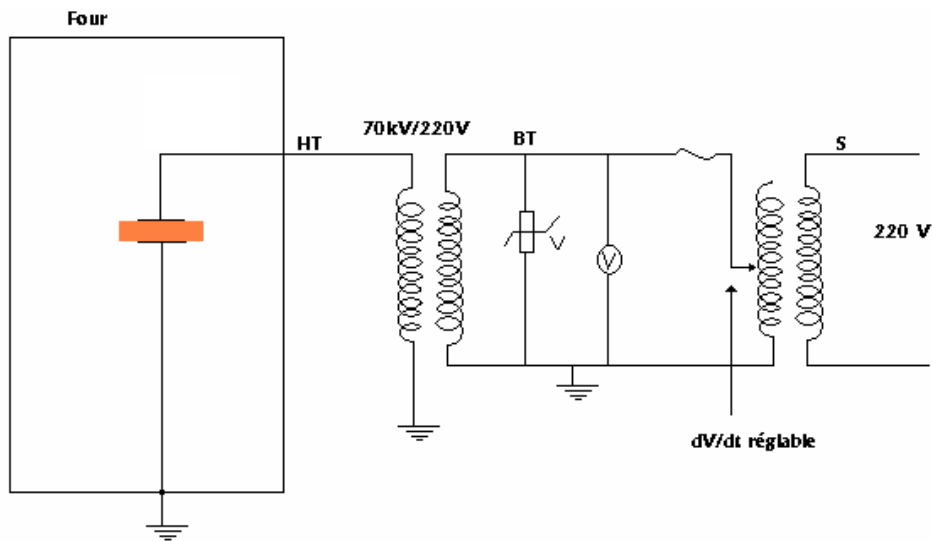


Figure II-6 : Banc de mesure de la rigidité diélectrique en température

II.3.1.3 Caractéristiques du four

Le système de chauffe utilisé est un four à moufles Nabertherm muni d'un contrôleur B170. Il est alimenté en 400V, 50 Hz. Sa température maximale d'utilisation est de 1200°C , rendant les mesures jusqu'à 400°C faciles à mettre en œuvre. La cellule de mesure est placée dans le four, les passages des câbles s'effectuant via des ouvertures en face arrière.

II.3.1.4 Cellule de mesure

La cellule de mesure est composée de plusieurs éléments :

- Une armature en acier autorisant les excursions en température et notamment les hautes températures
- Des entretoises isolantes en céramique séparant les plaques supérieures et inférieures (stable à très hautes températures)
- Une amenée de tension aux électrodes (mesures de capacité ou rigidité diélectrique) ; ces tiges sont elles aussi isolées de l'armature par des entretoises en céramique.

Compte tenu de l'environnement thermique exceptionnel, les différentes parties (plaque inférieure et amenée de tension) sont ensuite reliées par des fils Silicable NVAS "haute température" à l'appareil de mesure. Ces câbles ont été choisis car ils peuvent supporter 450°C en continu ou 550°C pour une courte période. Ce type de câble possède une âme souple en nickel type 200, plusieurs guipages de verre imprégnés silicone, une tresse en fibre minérale siliconée et une tresse de blindage en acier inoxydable.

Leur manipulation entre deux mesures provoque cependant des dégradations de leur isolation ce qui nous a conduit à les changer périodiquement.

II.3.2 Mesures physico-chimiques

Les mesures physico-chimiques peuvent être considérées comme des mesures destructives, que ce soit du point de vue physique (obtention de poudre de manière mécanique) ou chimique (dégradation des produits). Celles-ci sont cependant utiles car elles vont nous permettre de connaître la structure interne et fonctionnelle du polymère, ainsi que l'évolution de cette structure avec les contraintes endurées. Elles sont complémentaires des mesures diélectriques (mesures macroscopiques) car étant plus fines, plus au "cœur" du matériau, elles permettent de mieux comprendre la réponse diélectrique globale.

Nous allons détailler les différents principes et les appareils de mesures qui seront utilisés dans la suite de notre étude.

II.3.2.1 Analyse Thermo-Gravimétrique (principe et échantillons) (ATG)

La mesure ATG est fondée sur la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température. Pour ce faire, une microbalance est placée dans un four et enregistre ces variations en fonction de la variation de la température du four (Schéma II-5). Les essais peuvent être menés dans différentes atmosphères (oxydantes, réductrices, neutres) afin d'étudier l'influence de celles-ci sur les seuils et les vitesses de dégradation. Cet analyseur peut être couplé à un chromatographe en phase gazeuse ou un spectromètre de masse pour identifier les produits de décomposition, comme nous le verrons par la suite.

Cet appareil est un Diamond TG/TDA de la marque Perkin Elmer Instruments. Il peut être amené à travailler selon deux méthodes : en isotherme afin d'étudier la cinétique d'une réaction de dégradation (on enregistre alors la variation de masse en fonction du temps), ou en rampe de température (on enregistre alors la variation de masse en fonction de la température du four).

Les échantillons sont des poudres et des copeaux de petites tailles. Pour ce type de mesure, une faible quantité de produit suffit ($\leq 10\text{mg}$).

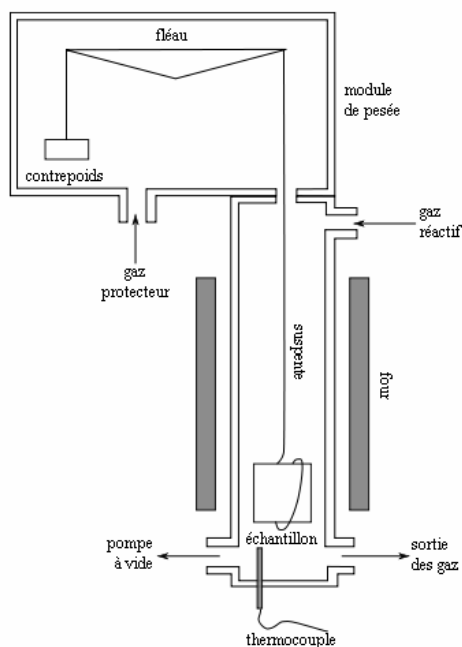


Schéma II-5 : Schéma de principe d'une mesure ATG

Ces quelques milligrammes sont déposés dans les creusets qui sont fixés à une suspente et introduits dans le four. La suspente est reliée au contrepois par un fléau. L'atmosphère est contrôlée par un balayage de gaz.

Un exemple de mesure ATG (ici, le Kapton®) est donné ci-dessous (Figure II-7). On y distingue plusieurs courbes : la première (TG) permet de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon, la seconde (DTG) d'évaluer la vitesse de perte de masse. Cette courbe, plus précise, nous permet de mieux apprécier la dégradation des produits en "dilatant" l'échelle de TG. La dernière (HEAT FLOW) permet de déterminer si le matériau testé est le siège de réaction chimique exo ou endothermique.

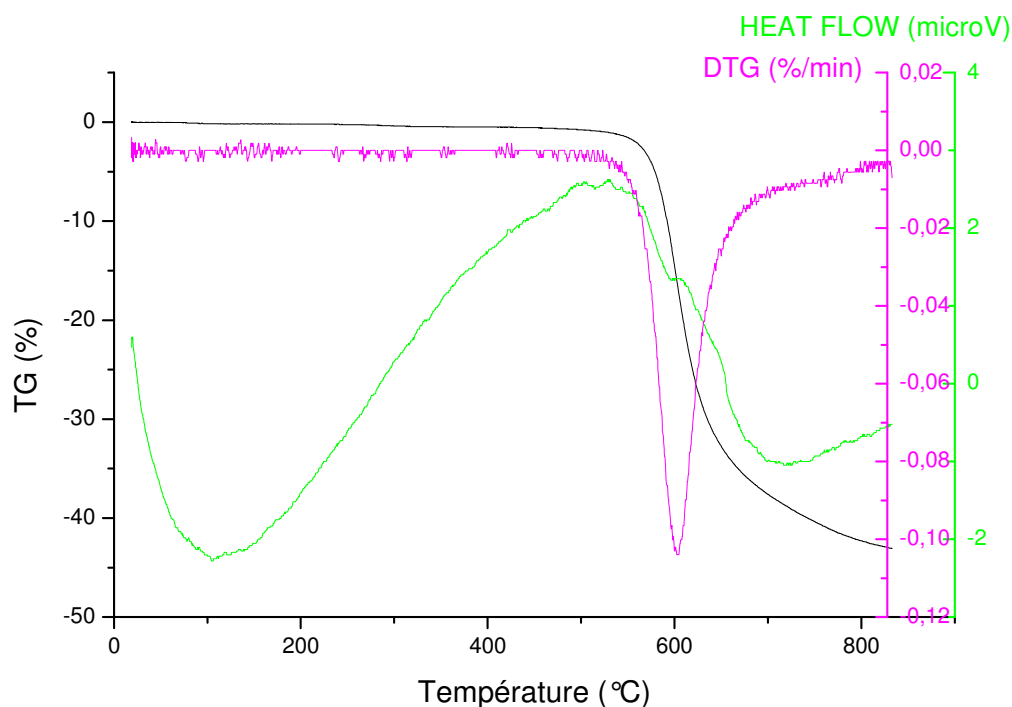


Figure II-7 : Mesure ATG du Kapton®

Le comportement thermique d'un matériau est estimé en mesurant la prise ou la perte de masse en fonction de la température. Si nous observons l'un ou l'autre des phénomènes, nous pouvons en déduire une certaine évolution du matériau. Celle-ci peut être estimée soit en dynamique (ATG à $\Delta T/t$ fixée), soit en statique (ATG isotherme). Chaque type de mesure fait appel à des mécanismes de dégradations différents. Les mesures effectuées en dynamiques nous permettent de connaître la limite de stabilité thermique et les mesures isothermes

peuvent nous amener à calculer l'énergie d'activation du phénomène de dégradation à travers la constante de vitesse k (Équation II-4).

$$v = \frac{-\partial[C]}{\partial t} = k[C]^n$$

Équation II-4 : loi de vitesse

Pour pouvoir remonter jusqu'à la constante de vitesse (k), il est d'abord nécessaire de connaître l'ordre de la réaction (n). Les ordres de réaction seront déterminés en même temps que la constante de vitesse, grâce à une régression linéaire par l'équation suivante :

$$\frac{\partial[C]}{[C]^n} = -k\partial t$$

Équation II-5

Avec

n : ordre de la réaction ($n \in \mathfrak{R}$)

k : constante de vitesse

En intégrant l'Équation II-5 pour différentes valeurs de n , nous obtenons une droite de coefficient directeur k . Si n est un nombre entier, la réaction est dite simple, dans le cas contraire la réaction est complexe : cela signifie que nous nous trouvons en présence de plusieurs réactions. La cinétique globale est donc la somme des différentes cinétiques individuelles. Dans ce cas, nous ne pourrions pas remonter jusqu'à l'énergie d'activation par cette méthode.

Pour un ordre égal à 1, nous pouvons relier la constante de vitesse k à l'énergie d'activation grâce à l'équation suivante : (Équation II-6)

$$k = A.e^{\frac{-E_a}{R.T}}$$

Équation II-6 : loi d'Arrhenius

Avec

A est le facteur pré exponentiel

T est la température

R est la constante des gaz parfait

En ayant k à différentes températures, nous pouvons en déduire l'énergie d'activation de la réaction de dégradation (Équation II-7).

$$Ea = \frac{(\ln k_2 - \ln k_1) \cdot R^2 \cdot T_1 \cdot T_2}{R \cdot (T_2 - T_1)}$$

Équation II-7 : Calcul de l'énergie d'activation

Lorsque l'ordre de la réaction ne peut pas être défini (n non entier), nous pouvons toutefois trouver une énergie d'activation apparente grâce à la méthode Ozawa et Doyle (Wang, 2004 ; Chi, 2005). Cette méthode s'affranchit de l'ordre de la réaction de décomposition. Elle a de plus l'avantage d'être plus rapide car elle s'effectue à partir de mesures ATG en dynamique. Ses principales notions sont exposées ci-dessous :

D'une part, le degré de conversion (α) dans une décomposition thermique peut être défini par : (Équation II-8)

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty}$$

Équation II-8: Calcul de degré de conversion

Avec : W_t , W_0 , W_∞ les masses à l'instant t , initial et final.

D'autre part, la vitesse de montée en température peut s'exprimer à l'aide de la relation suivante : (Équation II-9)

$$\beta = \frac{dT}{dt}$$

Équation II-9

A partir de ces équations, Ozawa a utilisé l'approximation de Doyle pour obtenir l'équation suivante : (Équation II-10)

$$\log \beta = \log \frac{AE_a}{R \cdot f(\alpha)} - 2,315 - 0,4567 \cdot \frac{E_a}{RT}$$

Équation II-10

A et R sont constants. A une valeur spécifique de α , $f(\alpha)$ est aussi constant.

L'énergie d'activation (E_a) peut donc être calculée comme étant le coefficient directeur de la droite en $\log \beta = h(1/T)$.

Comme en fixant α , $f(\alpha)$ est fixé, l'équation peut alors être réécrite de la manière suivante : (Équation II-11)

$$\log \beta_1 + 0,4567 \cdot \frac{E_a}{RT_1} = \log \beta_2 + 0,4567 \cdot \frac{E_a}{RT_2} = \dots$$

Équation II-11

D'après cette relation, l'énergie d'activation peut être calculée à partir de deux rampes de montée en température différentes.

II.3.2.2 Spectroscopie InfraRouge (IR)

L'InfraRouge (IR) est une méthode simple de mise en œuvre qui nécessite une faible quantité de produit, mais une grande minutie dans sa préparation. Le dépouillement de ses spectres peut être complexe en l'absence de références fiables. Le principe de cette mesure est l'absorption des radiations infrarouges (fréquences comprises entre 4000 et 400 cm^{-1}) par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire (Schéma II-6).

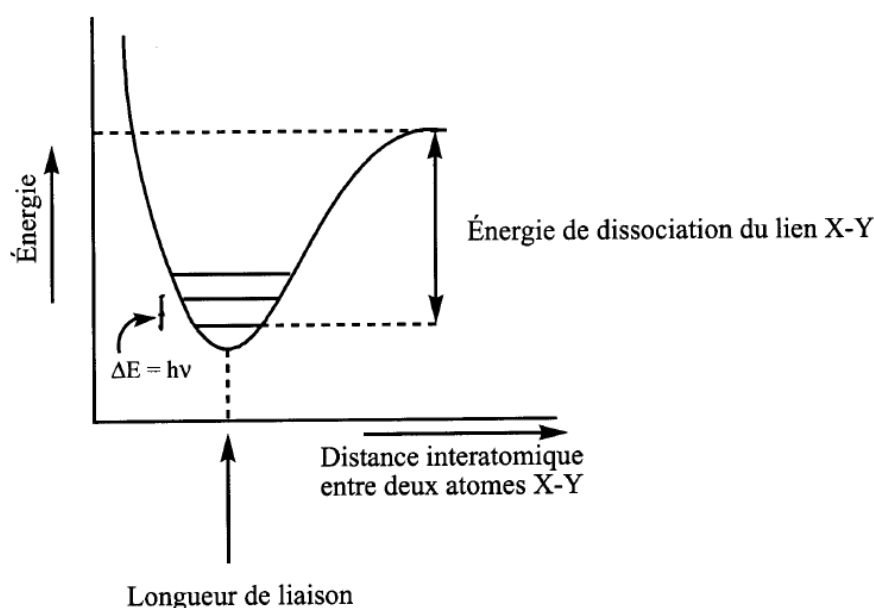


Schéma II-6 : Schéma du puit de potentiel

Ces absorptions sont quantifiées, la fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force du lien. La loi de Hooke (Équation II-12) quantifie ces absorptions :

$$\nu = \frac{1}{2\pi \cdot C} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot (M_X + M_Y)}{M_X \cdot M_Y}}$$

Équation II-12 : Loi de Hooke

Avec :

- ν = fréquence de vibration (cm^{-1})
- C = célérité de la lumière ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$)
- k = constante de force de la liaison ($\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$)
- M_X et M_Y = masse (g) des atomes X et Y

Une liaison simple sera moins forte qu'une double liaison, elle-même moins forte qu'une triple liaison.

Seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule sera visible en InfraRouge. Ces vibrations peuvent être de deux types simples : l'élongation et la déformation angulaire (Figure II-8).



Figure II-8 : Nature des vibrations

Les groupes d'atomes où au moins deux atomes sont identiques ont deux modes d'élongation et deux modes de déformation angulaire : symétrique et asymétrique. Enfin, les déformations angulaires peuvent être dans le plan ou hors du plan.

Les élongations requièrent généralement de plus hautes énergies (c'est-à-dire de plus hautes fréquences) que les déformations angulaires.

Lors des analyses InfraRouge, il est utile de savoir sur quelle zone se concentrer (Figure II-9). Généralement, on peut diviser le spectre en deux parties. La partie de gauche ($> 1500 \text{ cm}^{-1}$) comporte la plupart des bandes caractéristiques des groupes fonctionnels. La présence ou l'absence de bandes pour les liens C-H, C=O, O-H, N-H, C=C, C=C, C=N et NO_2 est généralement évidente et procure des informations structurales importantes.

La partie de droite ($< 1500 \text{ cm}^{-1}$) est appelée "empreinte digitale" parce qu'elle comprend un très grand nombre de bandes aux formes variées. Si toutes les bandes de cette région se retrouvent dans deux spectres IR (aux mêmes positions et intensité relatives), alors il s'agit du même composé. Cependant, le nombre important de bandes rend l'analyse de cette section passablement ardue.

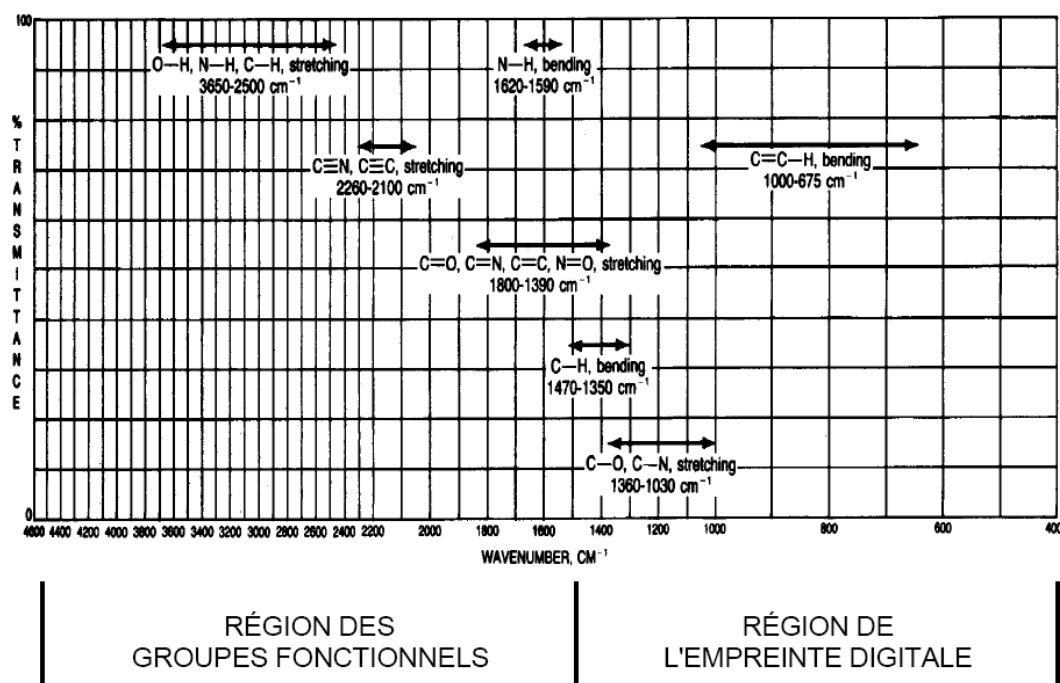


Figure II-9 : Grandes régions du spectre IR

Pour réaliser ces mesures, un spectromètre Perkin Elmer à transformée de Fourier 1760X avec un détecteur DTGS a été utilisé.

La mesure InfraRouge à transformée de Fourier (FTIR) comprend dans l'ordre de progression du faisceau IR (Schéma II-7) :

- une source IR
- un interféromètre de Michelson
- l'échantillon
- un détecteur

L'interféromètre comprend un diviseur de faisceau, un miroir fixe et un miroir mobile.

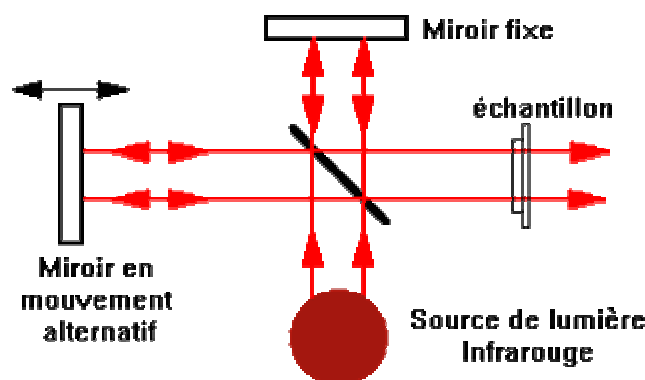


Schéma II-7 : IR à transformée de Fourier

La lumière infrarouge (IR) émise par la source est dirigée vers le diviseur qui répartit la lumière émise en deux parties égales. La première moitié du faisceau est dirigée vers un miroir fixe, l'autre vers un miroir mobile. Les deux faisceaux, réfléchis à la surface des miroirs, se recombinaient au niveau du diviseur créant un système d'interférences constructives ou destructives suivant la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe. Le faisceau résultant passe ensuite à travers l'échantillon dans lequel se produit une absorption sélective. L'énergie qui atteint le détecteur est donc la somme des énergies des deux faisceaux. Le signal, transmis au cours du temps par le détecteur, est traduit sous forme d'un interférogramme. Il est ensuite traité mathématiquement par transformée de Fourier en décomposant le signal complexe fonction du temps (mais pas forcément périodique), en une somme de signaux simples de fréquences connues donc périodiques.

Pour la préparation de la mesure, les poudres obtenues par peeling sont finement broyées et mélangées à de la poudre de KBr (inerte du point de vu IR) dans un mortier. La mise en forme en pastille est effectuée par dépôt du mélange de poudre entre deux pastilles d'acier inoxydables parfaitement polies. Le passage de poudre à pastille s'effectue par l'intermédiaire d'une pastilleuse SPECAC. La pression exercée est de 10 tonnes pendant environ 30s. La pastille ainsi formée est alors mise dans le porte échantillon pour la mesure.

Un exemple de spectre obtenu pour un composé simple (l'hexanol) est donné ci-dessous (Figure II-10).

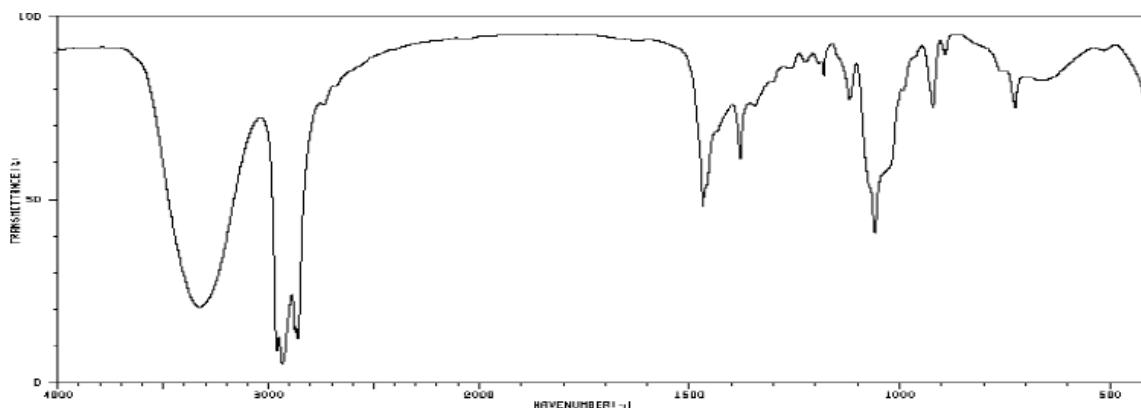


Figure II-10 : Spectre FTIR de l'hexanol

Sur ce spectre, nous retrouvons les bandes caractéristiques de O-H (vers 3300 cm^{-1}), C-H (vers 3000 cm^{-1}) dans la région des grands groupes fonctionnels du spectre.

II.3.2.3 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse (Schéma II-8) permet la séparation et l'identification des constituants d'un mélange via un détecteur.

Le mélange à analyser est vaporisé dans l'injecteur. Il chemine à travers la colonne, entraîné par un gaz inerte appelé gaz vecteur. La séparation s'effectue par adsorption / désorption entre le gaz vecteur et la phase stationnaire qui constitue la colonne.

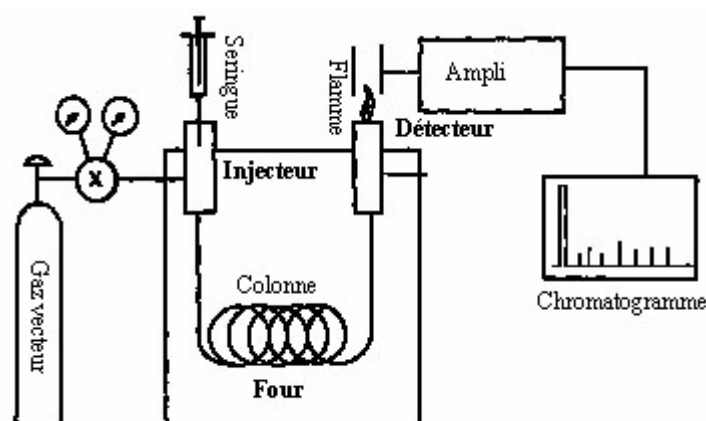


Schéma II-8 : Principe de la Chromatographie en Phase Gaz

La chromatographie en phase gazeuse est limitée aux produits volatils qui ne subissent pas de transformation aux températures de l'analyse. Pour les composés solides, elle peut être utilisée en remplaçant l'injecteur par un pyrolyseur. On étudie alors les produits de décomposition. Le chromatogramme obtenu dans ces conditions peut être utilisé comme une "empreinte digitale" du produit solide analysé.

La colonne chromatographique peut être de deux types : la colonne remplie et la colonne capillaire (Figure II-11). Les colonnes remplies, qui sont aussi utilisées pour l'analyse de gaz, sont généralement constituées d'un tube en métal de diamètre intérieur de 2 à 4 mm et de longueur 1 à 6 m, rempli d'un granulé poreux. Dans les colonnes capillaires, la phase stationnaire est déposée sous la forme d'un film régulier (d'épaisseur 0,1 à 5 μm). Leur diamètre intérieur varie entre 0,05 et 0,6 mm pour une longueur de 10 à 100 m. Les principaux avantages de telles colonnes sont : une grande efficacité, un faible débit et une faible capacité d'échantillon.

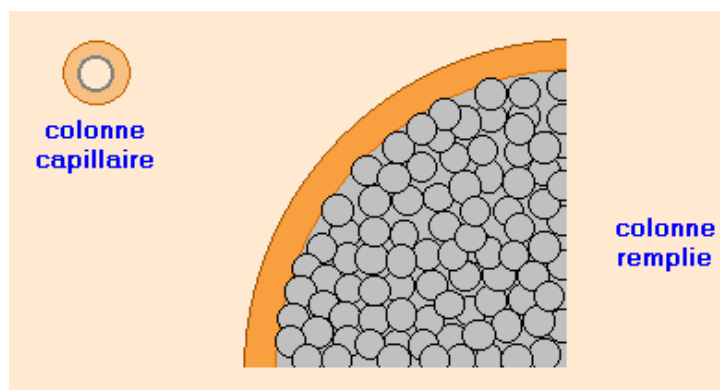


Figure II-11 : Représentation à la même échelle des deux colonnes (capillaire et remplie)

Il existe un grand nombre de phases stationnaires, principalement des liquides, classées en fonction de leur polarité : hydrocarbures ramifiés (squalane), polydialkylsiloxanes (silicones SE30[®], OV17[®], CPSIL5[®]) greffés ou non, polyéthers (Carbowax[®]) et polyesters (DEGS).

La colonne permet la séparation des composés d'un mélange, soit en ayant plus ou moins d'affinité avec la phase stationnaire (les composés ayant des polarités voisines seront plus retenus que les autres), soit par exclusion stérique (les "grosses" molécules sortiront en premier, le parcours moyen étant plus court que les "petites" molécules qui entrent dans les pores de la phase stationnaire).

Le détecteur utilisé doit fournir un signal au passage de chaque constituant, sans interaction avec le gaz vecteur. On distingue plusieurs types de détecteurs. Les détecteurs universels

répondent à tous les types de composés (catharomètre, balance de densité de gaz ou pour les composés organiques le détecteur à ionisation de flamme). Les détecteurs spécifiques présentent une très grande sensibilité pour certaines familles de composés (détecteur à capture d'électrons, thermo-ionique, photomètre de flamme...). D'autres détecteurs fournissent des données structurales permettant l'identification, comme la spectrométrie de masse et la spectroscopie infrarouge.

II.3.2.4 Spectroscopie de Masse (SM)

L'analyse par spectroscopie de masse permet d'identifier des produits à partir de l'analyse de fragments moléculaires obtenus par ionisation (Schéma II-9). Le composé à analyser est introduit sous forme de gaz, puis une très faible quantité de ce composé est ionisé par bombardement électronique à 70eV. Les espèces chargées sont alors soumises à un champ (magnétique ou électrique) qui influence leurs trajectoires dans une enceinte sous vide. La nature des trajectoires étant fonction de la charge et de la masse des espèces chargées, l'analyse par spectrométrie de masse consiste alors à mesurer le rapport masse sur charge (m/z) de chaque fragment moléculaire.

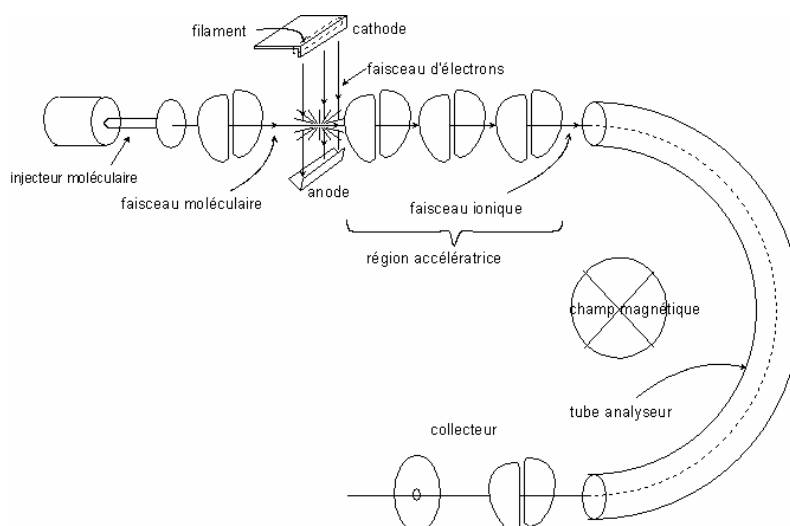


Schéma II-9 : Principe de la Spectroscopie de Masse

Cette méthode destructive permet d'identifier les diverses fractions d'un composant et d'en reconstituer sa nature chimique (exemple : Figure II-12).

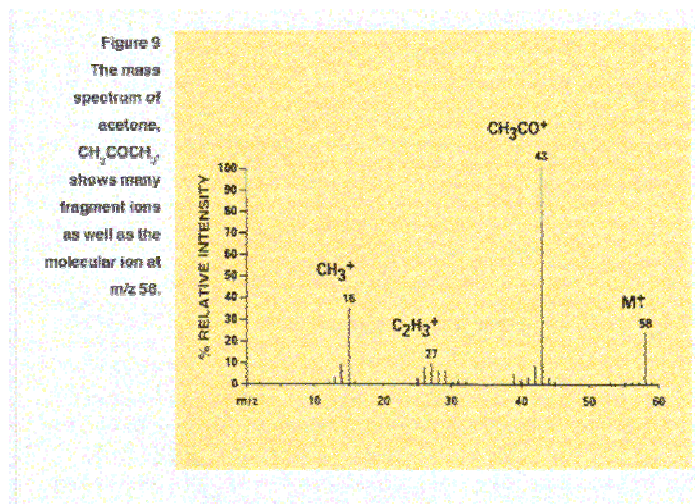


Figure II-12 : Spectre de masse de l'acétone

II.3.2.5 Couplage entre les différentes mesures

Un couplage entre les différentes mesures physico-chimiques peut être effectué. Le couplage entre l'ATG et la CPG et/ou la SM est couramment utilisé. En effet l'ATG décompose le produit initial en différents sous-produits. Les sous-produits sont ensuite séparés par GPC, puis analysés par la SM. Ces couplages permettent ensuite, à partir de la connaissance des produits de décomposition, de remonter jusqu'à la structure du composé initial. Par la suite, des schémas de dégradation des matériaux initiaux ayant les produits détectés peuvent être élaborés.

Ce sont les résultats puis les correspondances entre ces différentes signatures (physico-chimique et diélectriques) et les interprétations que nous en faisons qui font l'objet des chapitres suivants.

Chapitre III : Résultats expérimentaux

Chapitre III : Résultats expérimentaux

Nous présentons dans ce chapitre les principaux résultats obtenus. Nous avons scindé ce chapitre en deux parties : le comportement diélectrique des matériaux en fonction de la température (200-400°C) et les modifications induites par la température sur leurs propriétés physico-chimiques et structurales.

Nous verrons dans le chapitre IV comment nous corrélons les résultats et les conclusions auxquelles ces corrélations nous conduisent.

III.1 Mesures électriques

III.1.1 Spectroscopie diélectrique

Les résultats présentés dans ce qui suit ont été obtenus en respectant le protocole expérimental établi au chapitre précédent (Figure II-5). Les Figure III-1, Figure III-2 et Figure III-3 correspondent aux mesures réalisées sur les plaques de PAI/PEI, PI et Kapton® respectivement.

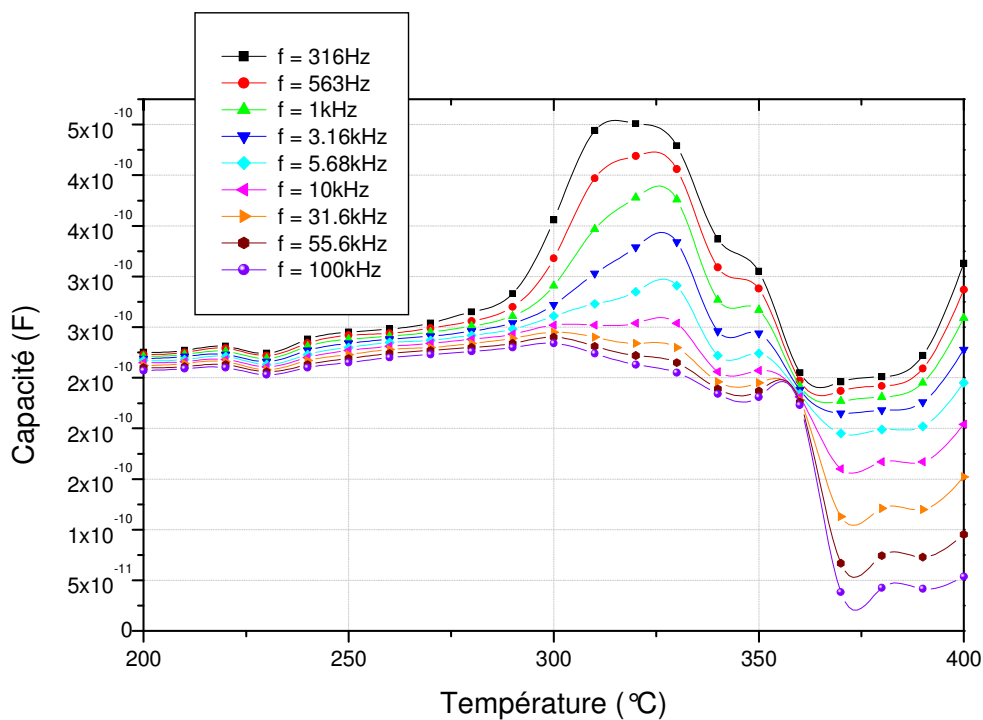


Figure III-1 : Evolution de la capacité en fonction de la température d'une plaque PAI/PEI

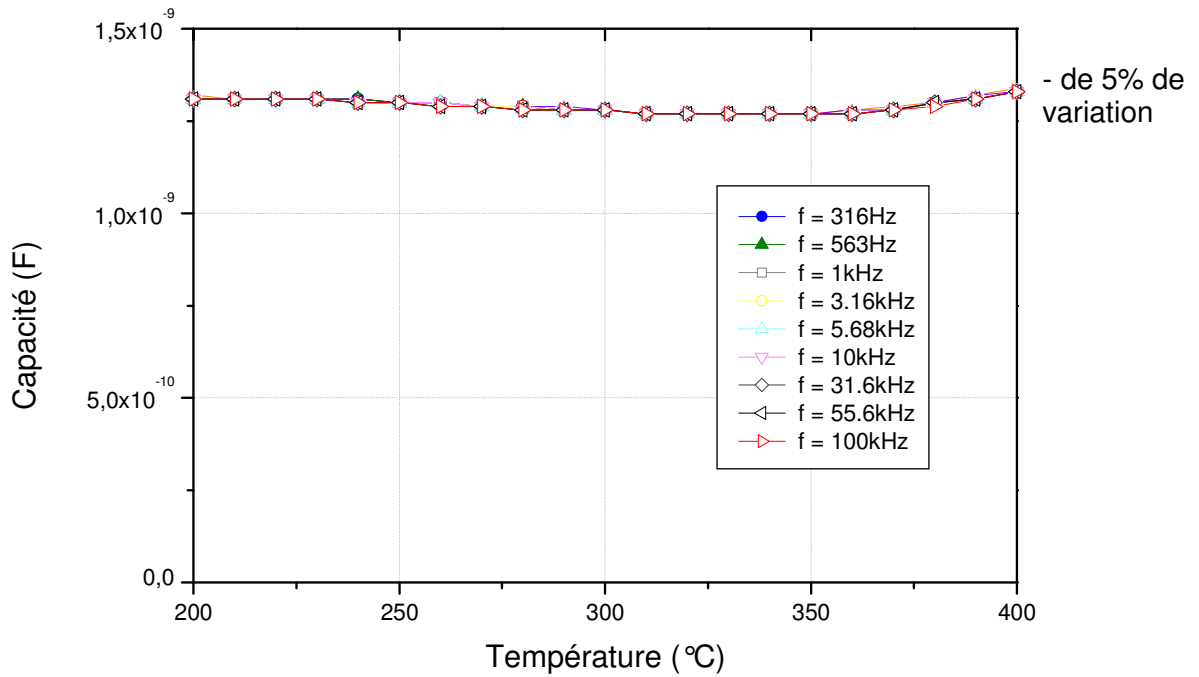


Figure III-2 : Evolution de la capacité en fonction de la température d'une plaque PI

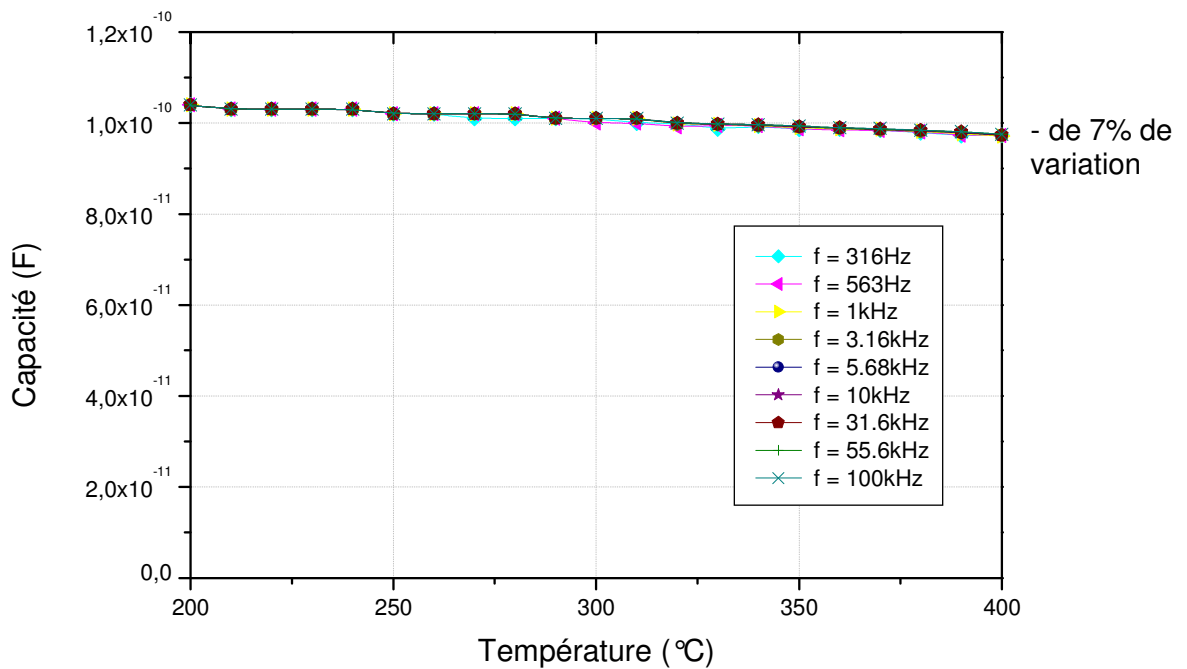


Figure III-3 : Evolution de la capacité en fonction de la température d'un film de Kapton®

Pour les films de Kapton®, les variations de capacité sont minimales et peuvent être attribuées à l'incertitude de mesure et de classe des appareils utilisés. La fréquence ne semble pas avoir d'influence sur la capacité, même en très hautes températures (entre 300°C et 400°C).

Les plaques de PAI/PEI présentent quant à elles un tout autre comportement. Dans une première partie ($T < 275^\circ\text{C}$) où la fréquence n'a pas d'impact sur la capacité ; nous avons un comportement "normal". Dans la seconde partie des courbes ($T > 275^\circ\text{C}$), nous notons une différenciation de la réponse en fonction de la fréquence ainsi qu'un comportement « anormal » de la capacité avec une chute de ses valeurs. Ce comportement pour les très hautes températures (entre 275°C et 400°C) pourrait faire penser à un phénomène de relaxation. Pour qu'il en soit ainsi, il faudrait observer un décalage au niveau des maximums des courbes entre les différentes fréquences sur la courbe de $\tan \delta$ (Figure III-4) afin de calculer l'énergie de relaxation correspondante. Ce décalage étant inexistant, il ne s'agit donc pas une relaxation du matériau.

L'évolution des valeurs de capacités est confirmée par les mesures $\tan \delta$. La gamme de température pour les courbes de PAI/PEI peut également être scindée en plusieurs parties :

- $200^\circ\text{C} < T < 275^\circ\text{C}$: les valeurs restent basses
- $250^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$: augmentation des pertes
- $300^\circ\text{C} < T < 400^\circ\text{C}$: variations de $\tan \delta$ aléatoires, elles n'ont pas de significations physiques car certaines sont supérieures à l'unité.

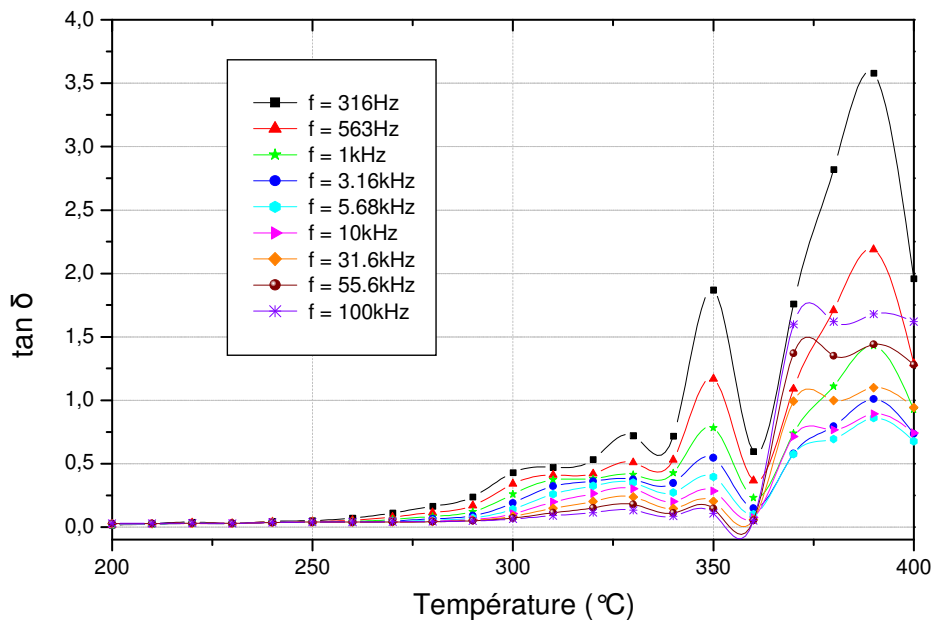


Figure III-4 : Evolution de $\tan \delta$ d'une plaque de PAI/PEI en fonction de la température et de la fréquence

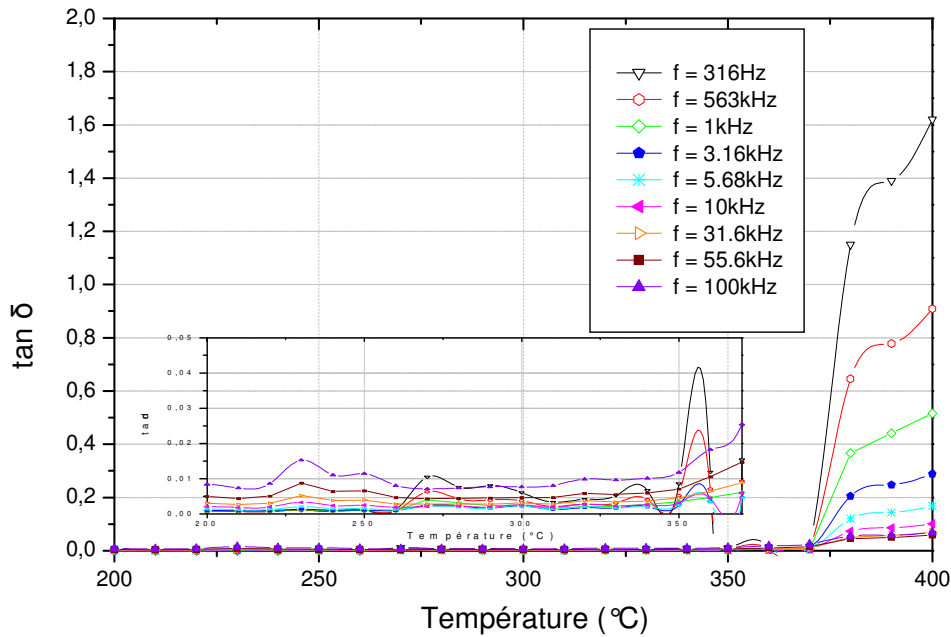


Figure III-5 : Evolution de $\tan \delta$ d'une plaque de PI en fonction de la température et de la fréquence

Pour le PI (Figure III-5), les facteurs de perte restent stables et basses dans la plus grande partie de la gamme de température étudiée ($<350^{\circ}\text{C}$). Au delà, ils ont la même tendance que les facteurs de perte du PAI/PEI. Les conclusions apportées par les courbes de $\tan \delta$ ne sont donc pas identiques à celles des courbes de capacités.

Une représentation en relatif ($\Delta C/C$) en fonction de la température sera utilisée dans la suite de notre étude, afin de s'affranchir des épaisseurs entre les différents échantillons.

Pour une meilleure lisibilité des différents graphes, nous allons représenter nos résultats qu'à la fréquence de 10kHz (valeur choisie arbitrairement) dans la suite de notre étude.

III.1.1.1 PAI/PEI

De manière à distinguer la contribution du PAI et celle du PEI dans les assemblages PAI/PEI, nous avons réalisé différents échantillons sous forme de plaques constituées de PEI et de PAI en couche unique (Figure III-6).

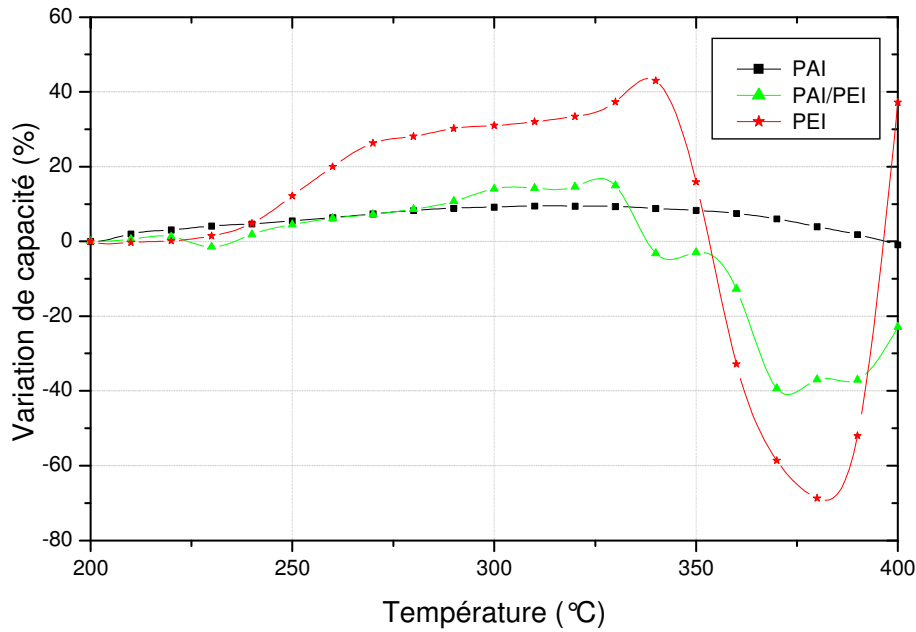


Figure III-6 : Evolution de la variation de capacité en fonction de la température des plaques à 10kHz

La Figure III-6 permet de déterminer le matériau constituant le point faible dans l'association PAI/PEI. La chute de capacité observée sur l'échantillon de type bicouches PAI/PEI est également observée sur l'échantillon de PEI seul, l'échantillon de PAI ne variant quasiment pas dans la gamme de température étudiée (moins de 10%). La surcouche de PAI n'a donc que peu d'influence sur le comportement diélectrique global du système. Le comportement diélectrique global d'une plaque bicouche est donc comparable au comportement, à l'évolution de son matériau le plus faible : en l'occurrence ici, le PEI.

Les courbes des pertes ont été tracées dans la Figure III-7.

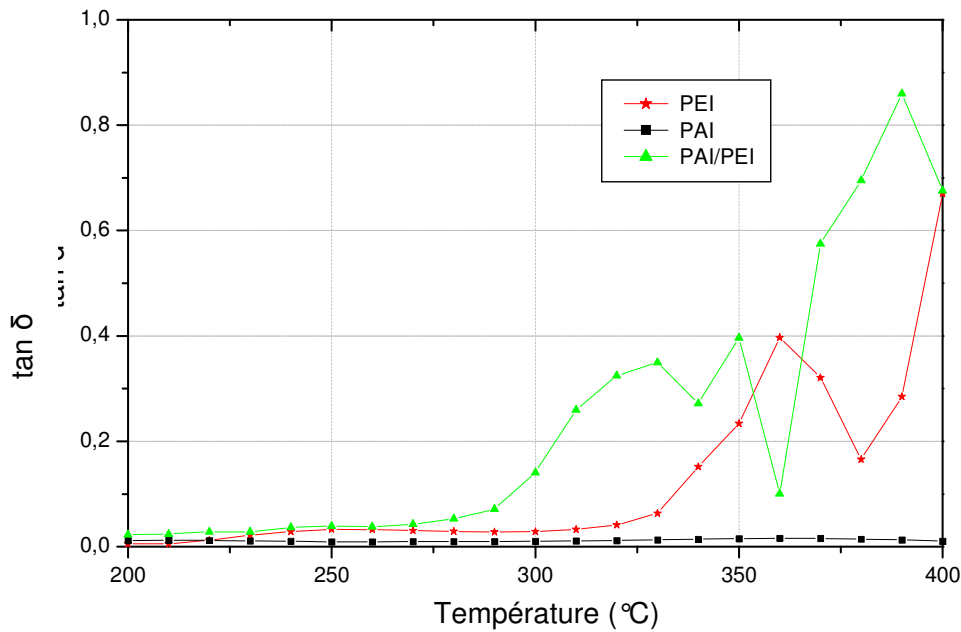


Figure III-7 : Evolution du facteur de pertes en fonction de la température des plaques à 10kHz

Les conclusions issues de l'analyse des courbes de capacités sont confirmées par les mesures de facteurs de pertes. Les échantillons de type PAI/PEI se comportent qualitativement de manière similaire aux échantillons de PEI. Les pertes du PAI restent faibles et stables en température. En revanche les pertes du PEI seul évoluent de la même manière que celle de l'assemblage PAI/PEI.

En résumé, nous confirmons que le comportement global en spectroscopie diélectrique d'un système isolation soumis à de hautes températures est principalement géré par le comportement de son élément le moins résistant thermiquement.

III.1.1.2 PI

Nous nous sommes également intéressés à un autre type d'émail, le polyimide (PI). Ce matériau est utilisé dans des applications spécifiques à très hautes températures. Un équivalent à ce type de produit est disponible en film : le Kapton®. Nous comparerons donc les valeurs obtenues sur les plaques à celles obtenues sur film (Figure III-8).

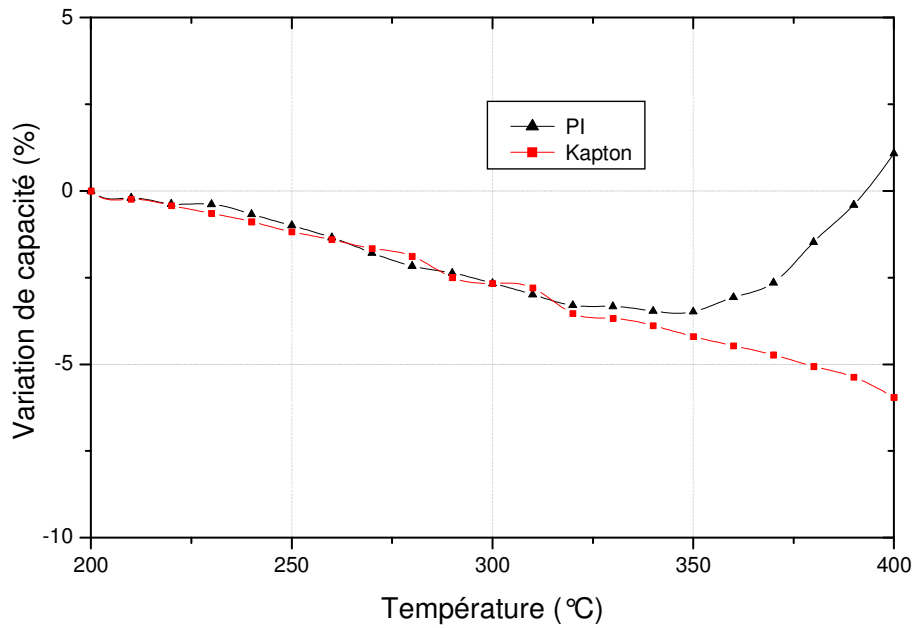


Figure III-8 : Evolution de la capacité en fonction de la température du PI et du Kapton® à 10kHz

Des variations de capacité inférieures à 7% avec la température sont obtenues. Le matériau reste donc stable dans la gamme de température considérée. Nous pouvons toutefois remarquer une légère remontée des valeurs de capacité au delà de 350°C pour les plaques de PI.

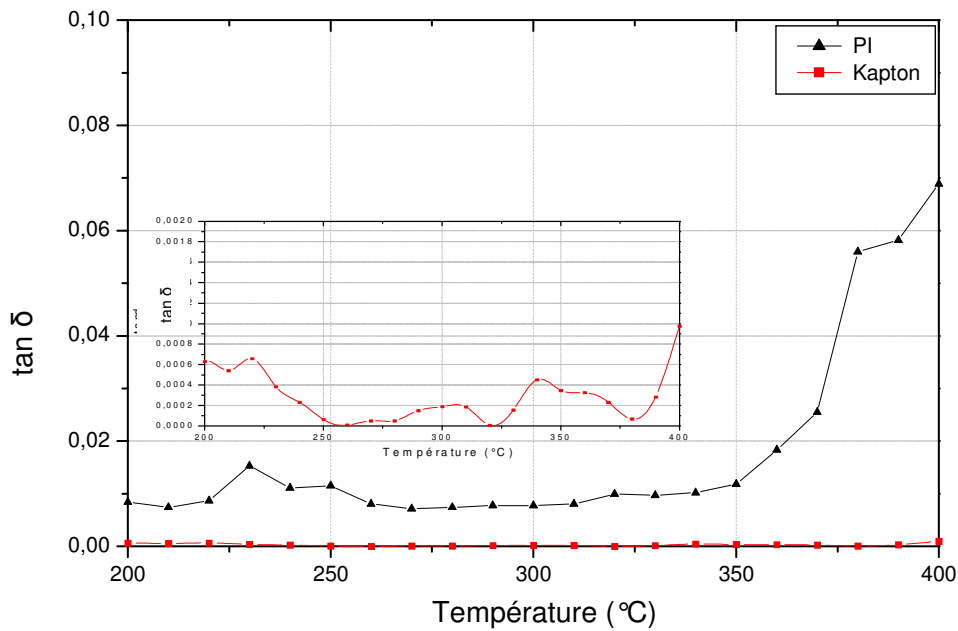


Figure III-9 : Evolution du facteur de pertes en fonction de la température du PI et du Kapton® à 10kHz (dans l'encadré, facteur de perte du Kapton®)

Si les variations de capacité restent relativement faibles avec la température, il n'en est pas de même pour les pertes (Figure III-9) qui augmentent au delà de 350°C pour le PI. L'augmentation observée pourrait correspondre à la température de transition vitreuse du PI (Niyogi, 2002). En effet, lorsqu'un matériau est soumis à une température supérieure à sa transition vitreuse (Tg), son facteur de perte augmente : c'est le pic α (Raihane, 2000).

Toutefois, dans notre cas, l'excursion en température n'est pas suffisante pour observer les maximums et leurs variations avec la fréquence. Il est donc délicat de conclure à l'affirmation d'une Tg.

III.1.1.3 Synthèse des mesures de spectroscopie diélectrique

Le Tableau III-1 résume les différents comportements observés sur les matériaux testés. Nous pouvons remarquer que l'ajout de la couche de PAI sur une couche de PEI employé pour augmenter la classe thermique (voir Figure I-5), ne paraît pas influencer le comportement diélectrique global du système aux hautes températures (200-400°C). Nous pouvons également noter le comportement globalement similaire du PAI avec le PI ou le Kapton®.

Tableau III-1 : Comportement des permittivités et des tan δ des différents matériaux étudiés

	Capacité (à 10kHz)	Pertes diélectriques (à 10kHz)
PAI/PEI		
PI		
Kapton®		

A partir de ces seules mesures, il est impossible de déterminer la nature des modifications conduisant aux différents comportements observés : baisse de capacité et augmentation dramatique du facteur de pertes.

Dans un premier temps, nous avons tenté de retrouver sur les mesures de rigidité diélectrique les évolutions observées sur les mesures de spectroscopie diélectrique. Dans un deuxième

temps, des mesures physico-chimiques nous permettant de suivre les modifications (fonctionnelles/structurelles) des matériaux avec la température seront effectuées.

III.1.2 Rupture diélectrique

Les mesures de rupture diélectrique ont été réalisées à l'aide du dispositif expérimental décrit au chapitre II. Une thermalisation de l'échantillon de 15 minutes a été observée pour chaque point de mesure.

Chaque point de mesure correspond à la valeur de Weibull calculée pour 10 échantillons.

III.1.2.1 PAI/PEI

Les mesures de rigidité diélectrique sur plaques (Figure III-10) laissent apparaître une “quasi” stabilité du champ de rupture en température. Cependant, ces valeurs sont très faibles (environ 30kV/mm) par rapport aux valeurs relevées sur paires torsadées. Nous pensons que ces valeurs sont associées à une mauvaise représentativité de nos échantillons, notamment due à l'existence de défauts dans le film formé sur les plaques. L'hypothèse la plus vraisemblable est l'existence d'un taux de porosité élevé (lors de la polymérisation de ces vernis, le solvant s'évacue et l'on obtient alors des porosités dans le film). Ces défauts auraient pour origine le faible pourcentage d'extrait sec (environ 30%) des vernis d'émaillage. Dans le cas des systèmes réels ces pores sont “bouchés” par les multiples passages propres à la technique d'émaillage. La solution consisterait donc à effectuer plusieurs passages pour obtenir l'épaisseur finale voulue, mais nous nous sommes refusé à étudier de telles structures complexes dans cette présente étude.

Les résultats de mesures sur paires torsadées laissent apparaître un changement de pente ($\Delta E/\Delta T$) à partir de 250°C, distinguant deux zones (I et II sur la Figure III-10).

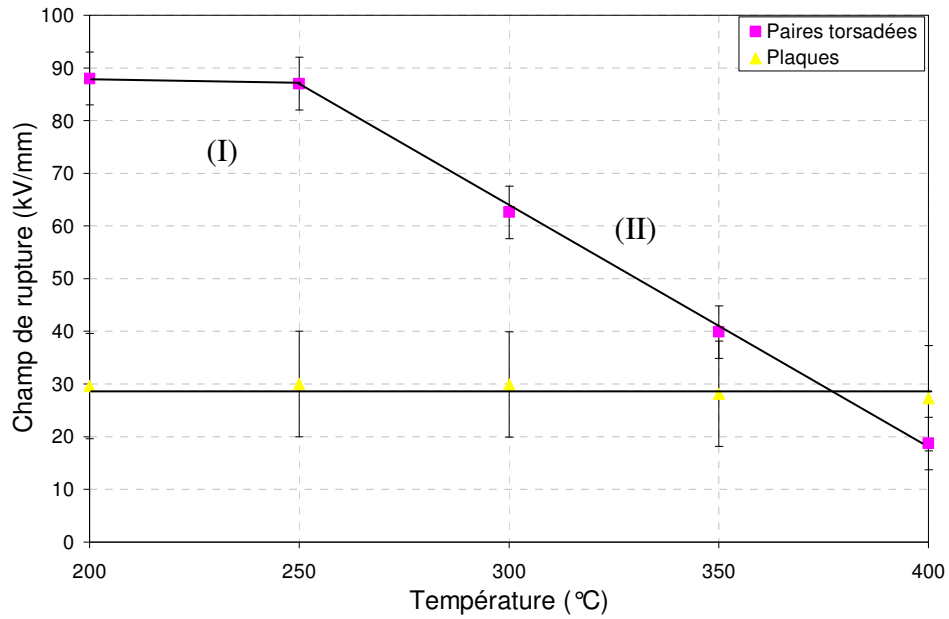


Figure III-10 : Champ de rupture en fonction de la température des échantillons de PAI/PEI (50Hz, $\delta V/\delta t=1,5\text{kV/s}$)

III.1.2.2 PI

Les mesures de rigidité diélectrique pour les plaques de PI (Figure III-11) montrent également une stabilité du champ de rupture avec la température. Toutefois, ici aussi les valeurs relativement faibles par rapport paires torsadées sont imputables au procédé de synthèse des échantillons.

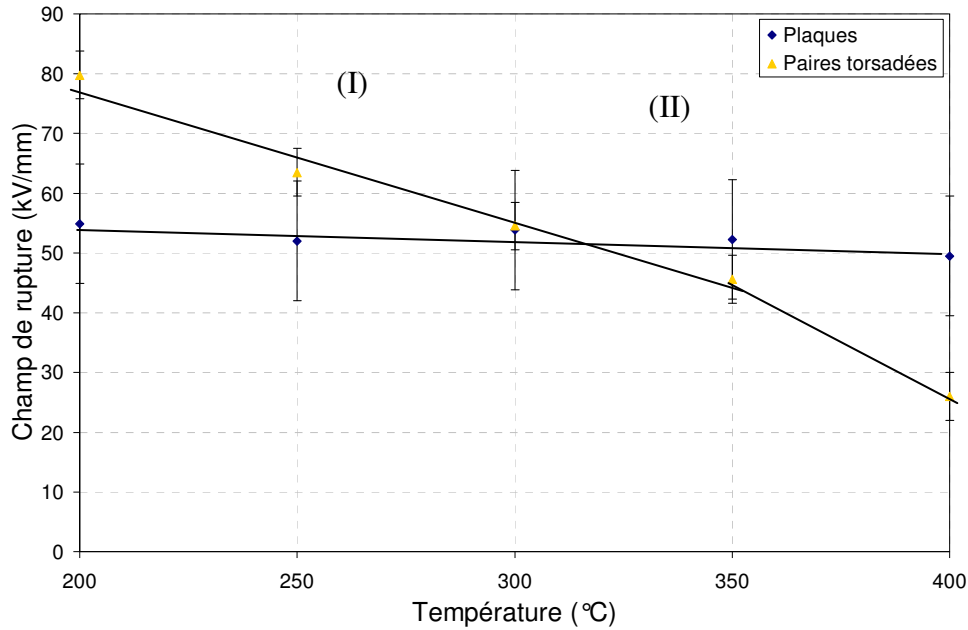


Figure III-11 : Champ de rupture en fonction de la température du PI (50Hz, $\delta V/\delta t=1,5\text{kV/s}$)

L'évolution du champ de rupture des paires torsadées de PI laisse apparaître également deux zones (I et II sur la Figure III-11) comme nous l'avons observé sur le PAI/PEI. Cette transition est observable à une température de 350°C.

III.1.2.3 Kapton[®]

Les mesures sur les films de Kapton[®] ont été délicates à réaliser. En effet la conductivité de surface de ce matériau est telle que des phénomènes de type "cheminement" sont observés pour des échantillons de tailles variables. Notons qu'ils sont également présents même si l'échantillon est plongé dans un liquide diélectrique (huile siliconée, fluor inerte). Ils augmentent donc la surface de l'isolant soumise au champ électrique réalisant ainsi une électrode "virtuelle" de dimension supérieure à celles de l'électrode physique (Figure III-12). Les valeurs obtenues ne peuvent par conséquent être considérées comme intrinsèques car elles sont le résultat de 2 mécanismes : une conduction en surface d'isolant et un claquage dans le volume de celui-ci. La rupture intervient en effet toujours hors des électrodes physiques car les décharges de surface intervenant avant la rupture endommagent la surface et y créent des points faibles.

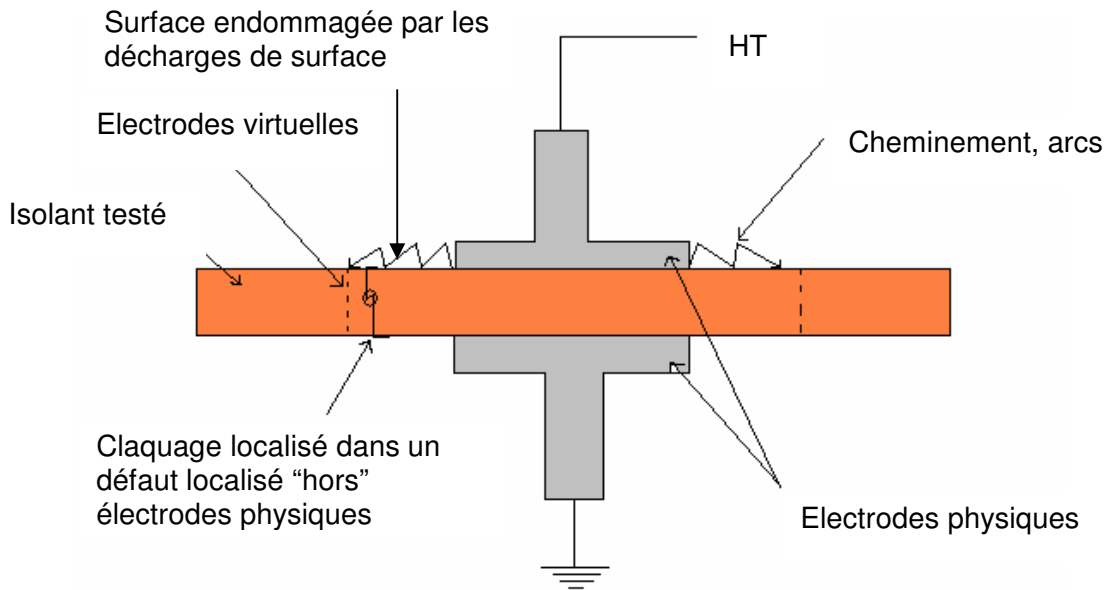


Figure III-12 : Rupture du Kapton® avec cheminement

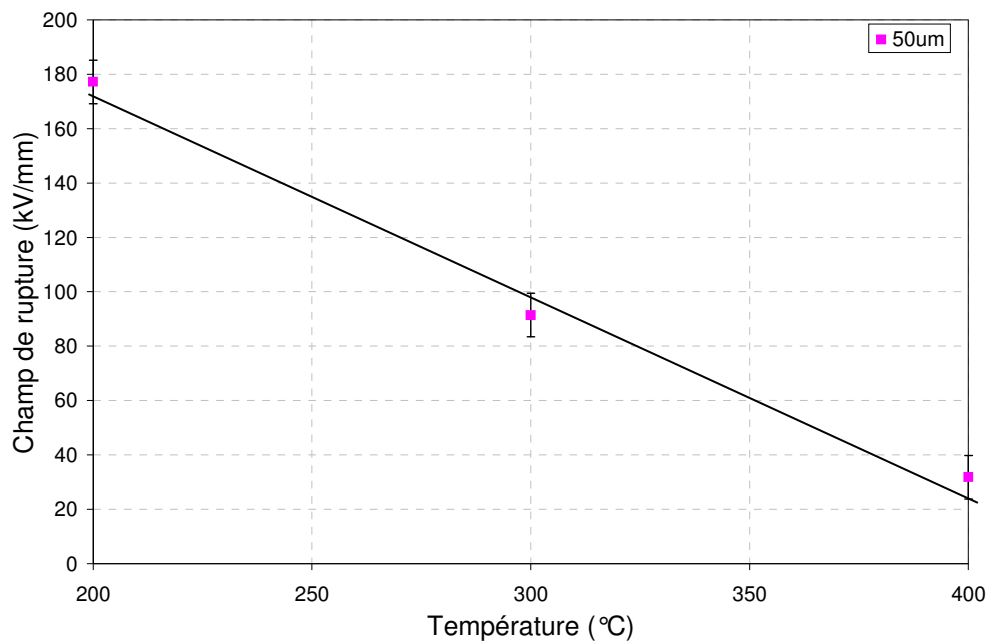


Figure III-13 : Champ de rupture du Kapton® en fonction de la température (enceinte PEARL) (50Hz, $\delta V/\delta t=1,5\text{kV/s}$)

Les phénomènes liés à la conduction de surface ont pu être éliminés en plaçant l'échantillon dans une enceinte pressurisée (environ 30 bars sous air) et thermo régulée disponible au sein du laboratoire PEARL (Power Electronic Associated Research Laboratories). Le gaz sous 30 bars de pression possède en effet une tenue diélectrique supérieure à celles des isolants liquides testés à pression atmosphérique. Les échantillons testés possèdent une épaisseur de

50 μ m (Figure III-13) et la section des électrodes est de 50mm. Contrairement aux PAI/PEI testés précédemment, la courbe d'évolution du champ de rupture avec la température ne semble pas montrer de discontinuité de pente entre 200 et 400°C.

III.1.2.4 Synthèse des mesures de rigidité diélectrique

Les principaux résultats obtenus sur les différents échantillons testés ont été reportés dans le tableau ci-dessous (Tableau III-2) :

Tableau III-2 : Synthèse des mesures de rigidité diélectriques (50Hz; V/t=1,6kV/s)

E/T (kV/mm.°C)	Zone (I)	Température de transition	Zone (II)
PAI/PEI	-0,02	250°C	-0,46
PI	-0,22	350°C	-0,39
Kapton [®]	-0,61	Pas de température de transition	-0,61

Il est à noter ici que pour le PAI/PEI et le PI, les températures figurant dans le Tableau III-2 correspondent aux températures de début d'évolution de leurs pertes diélectriques et de leurs capacités (Tableau III-1). Pour le Kapton[®], aucune transition n'a été observée, les courbes de pertes et de capacité étant pratiquement constantes.

Les mesures de spectroscopie (pertes et capacité) et celle de rigidité diélectrique ne permettent de connaître que le comportement global d'un système d'isolation. Si elles donnent des informations précieuses : changement de comportement à 250°C pour le PAI/PEI et 350°C pour le PI, elles ne permettent cependant pas de connaître la nature des modifications internes qui s'opèrent avec la température. Des mesures complémentaires (physico-chimiques) sont donc nécessaires pour tenter de déterminer la nature des modifications structurales ainsi que leur réversibilité. Ceci devrait nous permettre de corréler les comportements observés à des phénomènes ou des mécanismes physiques.

III.2 Mesures physico-chimiques

III.2.1 Analyses Thermo Gravimétrique (ATG)

Les mesures ATG ont été réalisées en afin de trouver la cause des variations de comportement diélectrique de nos échantillons. Les mesures en dynamiques et isothermes nous permettront de connaître la limite de stabilité thermique et ainsi nous amèneront à calculer l'énergie d'activation du phénomène de dégradation à travers la constante de vitesse k (Équation II-4).

III.2.1.1 Mesures ATG dynamiques

Les résultats concernant les mesures ATG du PAI/PEI, PEI seul, PAI seul, PI et Kapton[®] ont été reportés respectivement dans les Figure III-14 à Figure III-18. L'analyse des courbes de DTG nous montre l'existence d'extremum qui ont été reportés dans le Tableau III-3.

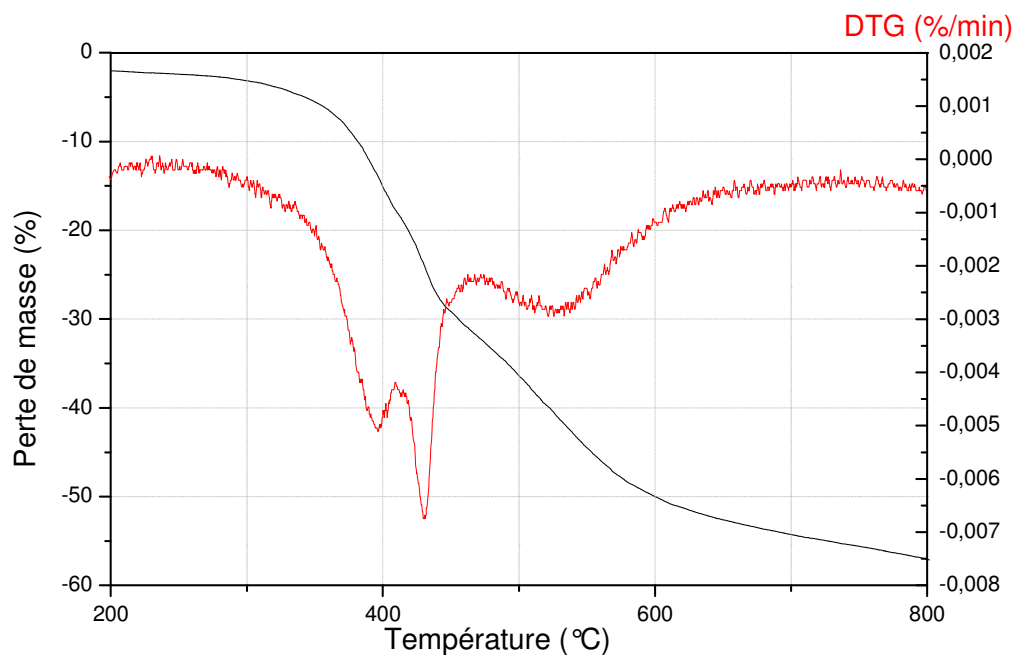


Figure III-14 : Mesure ATG d'un film PAI/PEI à 1°C/min sous Hélium

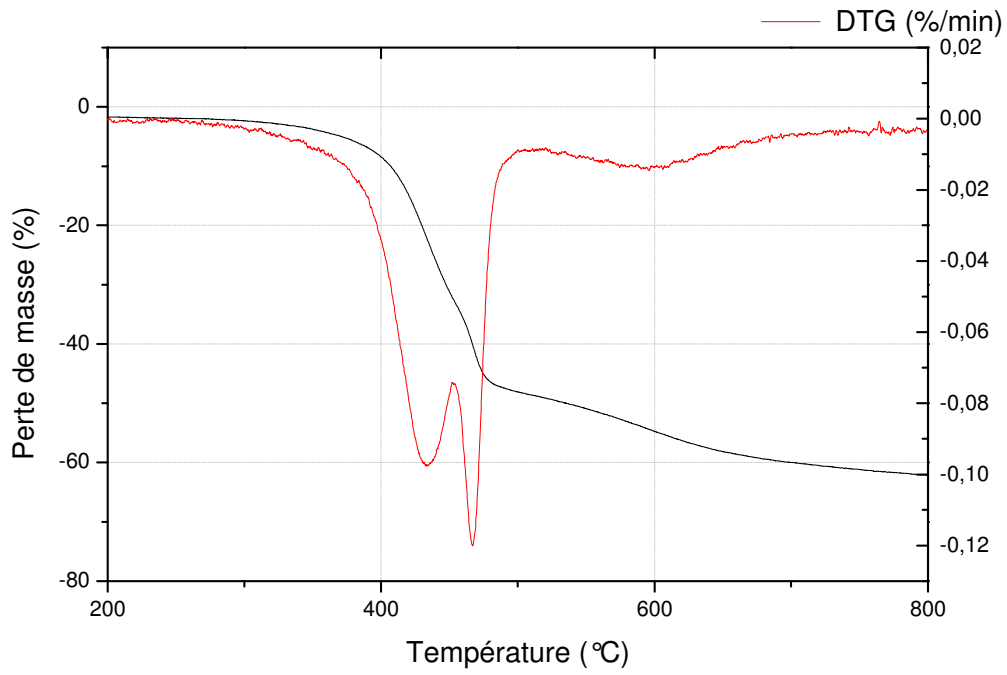


Figure III-15 : Mesure ATG d'un film PEI à 1°C/min sous Hélium

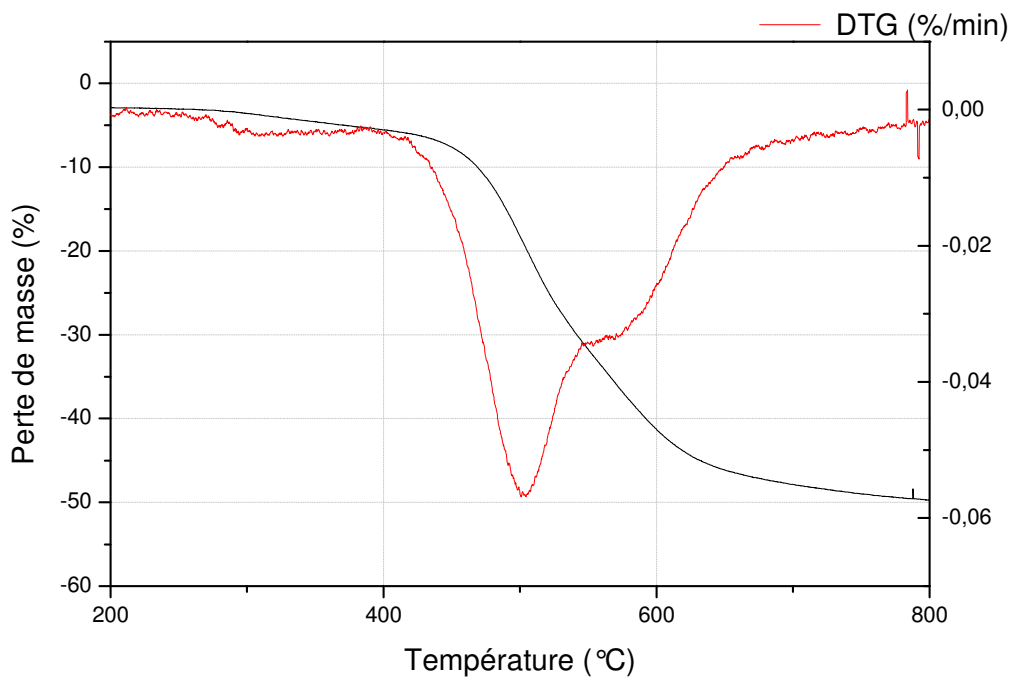


Figure III-16 : Mesure ATG d'un film PAI à 1°C/min sous Hélium

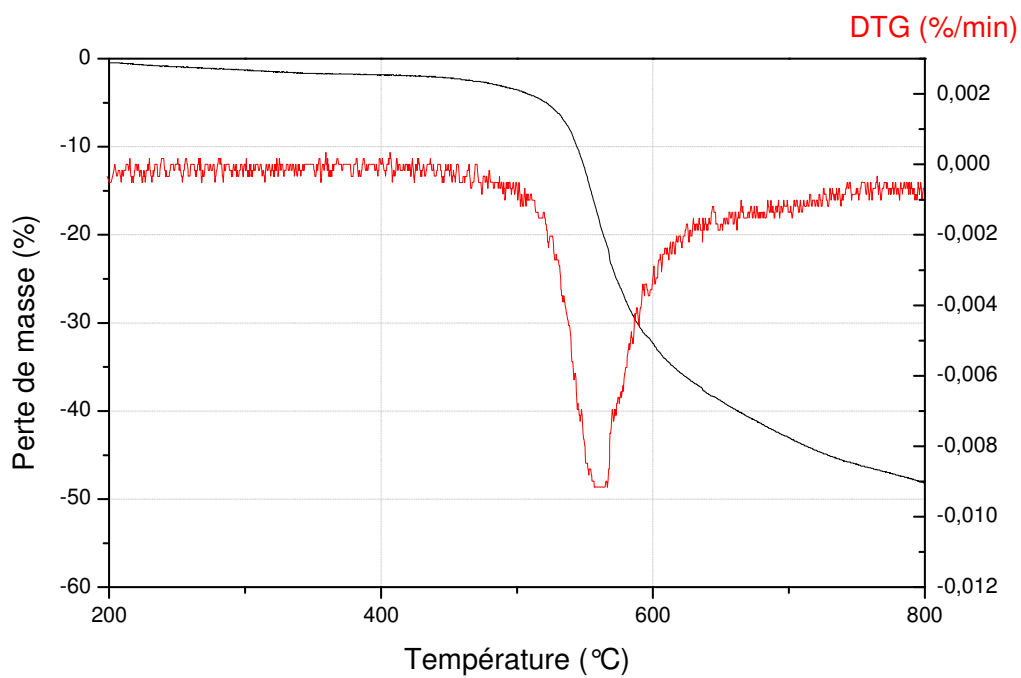


Figure III-17 : Mesure ATG d'un film PI à 1°C/min sous Hélium

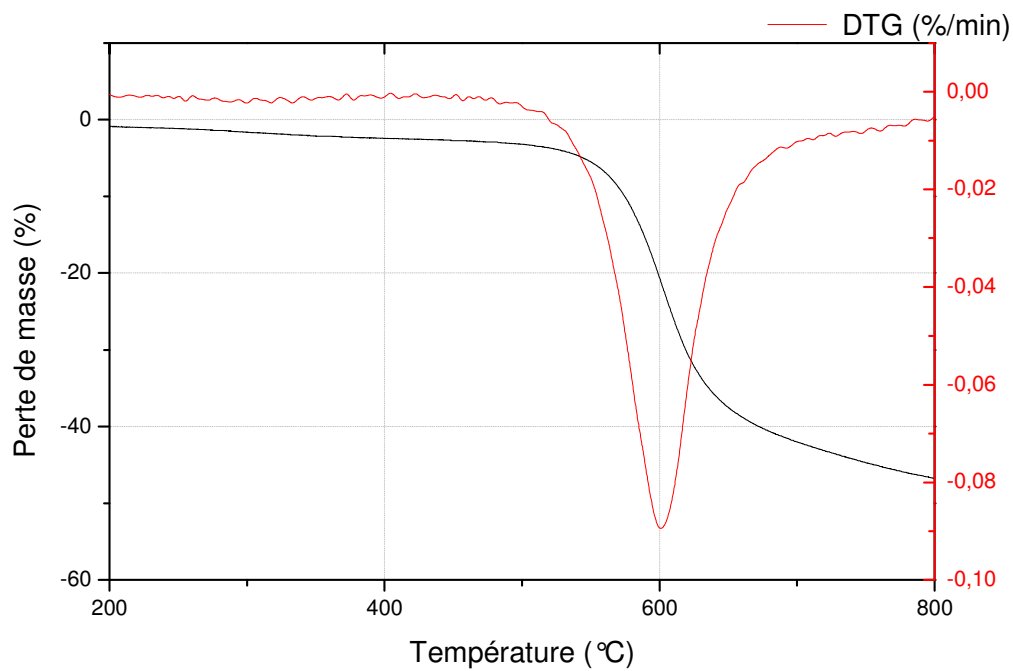


Figure III-18 : Mesure ATG d'un film Kapton® à 1°C/min sous Hélium

Tableau III-3 : Position des extremum des courbes DTG du PAI/PEI, PEI, PAI, PI et Kapton[®] (1°C/min, He) (valeur en °C)

Origine probable	Ester	THEIC	Amide	Imide
PAI/PEI	390	430	526	
PEI	427	466		593
PAI			502	570
PI				560
Kapton [®]				600
Décalage maximum	37	36	24	40

En comparant les courbes ATG du PAI/PEI et celle du PEI seul, il apparaît que les deux premiers extremum lors de la montée en température présentent des similitudes. N'étant pas présents sur les deux autres échantillons (PAI et PI), il est naturel de les attribuer aux fonctions "Ester" et "THEIC" communes aux échantillons PAI/PEI et PEI.

Le troisième extremum de l'échantillon de PAI/PEI et le premier de l'échantillon de PAI est probablement dû à la dégradation de la fonction "Amide". Le dernier extremum visible sur les courbes du PEI, PAI et le seul visible pour le PI et le Kapton[®] doit être attribué à la fonction "Imide". En ce qui concerne l'échantillon de PAI/PEI, la décomposition de la fonction "Imide" n'est pas perceptible sur les courbes DTG. Cet extremum, de faible amplitude (voir DTG du PEI) est en outre proche de celui de l'Amide (voir DTG du PAI) qui semble donc le "masquer" dans l'assemblage PAI/PEI.

Les valeurs reportées dans le Tableau III-3 semblent être cohérentes pour chaque colonne. Les décalages constatés n'excèdent pas 40°C. Ce décalage prouve également que la stabilité d'une fonction est dépendante de la nature des autres fonctions qui constituent le matériau.

Le milieu ambiant n'étant pas exempt d'oxygène, des mesures complémentaires ont été réalisées sous air. Nous avons ainsi pu remarquer que le changement d'atmosphère (Annexes 3 à 6) décalait la dégradation vers les basses températures. Nous aurons la confirmation de cette hypothèse dans le couplage de différentes méthodes (III.2.2).

En outre, cette figure montre une différence substantielle dans la cinétique de dégradation entre les atmosphères inertes et les atmosphères oxydantes. Sous atmosphère inerte, l'échantillon se carbonise, la perte de masse est donc moindre que sous atmosphère oxydante, où celle-ci est totale. En effet, en atmosphère oxydante, l'oxygène favorise la décomposition

complète par la formation de composés volatils du type : CO, CO₂, H₂O. Sous atmosphère inerte, il se produit un phénomène de carbonisation (il ne reste progressivement que du carbone, les autres composés étant évacués lors de la dégradation).

En ce qui concerne les échantillons de PAI/PEI (voir annexe 7 et 8), quelle que soit l'atmosphère, la courbe de l'échantillon bicouche se situe entre les courbes des composés seuls. L'utilisation aux températures de classe d'une surcouche de PAI semble également produire son effet aux températures extrêmes de notre étude.

III.2.1.2 Mesures ATG isothermes

Afin de déterminer la cinétique de dégradation du système à la limite de la stabilité du matériau ainsi que l'énergie d'activation de la dégradation du produit, des mesures ATG isothermes ont par ailleurs été effectuées à différentes températures.

Deux exemples de courbes isothermes (PAI/PEI et PI) sont donnés en annexe (Annexe 9 et 10).

• PAI/PEI

Les diverses courbes ATG isothermes mesurées sur les divers matériaux (PEI, PAI et PAI/PEI) n'ont pas donné d'ordre entier de réaction. Cela signifie que plusieurs réactions présentant des cinétiques différentes ont lieu simultanément. Il ne s'avère donc pas possible de calculer une énergie d'activation propre de la décomposition. Dans le Tableau III-4 une autre méthode a été appliquée (méthode de Ozawa-Doyle cf II.3.2.1) de manière à calculer une énergie d'activation apparente .L'influence de l'oxygène peut y être remarquée : il abaisse les énergies d'activation apparente des dégradations. Sous air, la constante de vitesse est plus grande à mesure que la dégradation avance. A contrario, sous atmosphère inerte, cette tendance est inversée.

Tableau III-4 : Energie d'activation apparente par la méthode Ozawa-Doyle

Ea	Air		He	
PAI/PEI	-20%	189 kJ/mol	-20%	318 kJ/mol
	-40%	152 kJ/mol	-40%	655 kJ/mol
	-60%	133 kJ/mol	-60%	934kJ/mol
PEI	-20%	115 kJ/mol	-20%	100 kJ/mol
	-40%	108 kJ/mol	-40%	111 kJ/mol
	-60%	43 kJ/mol	-60%	110kJ/mol
PAI	-20%	148 kJ/mol	-20%	143 kJ/mol
	-40%	141 kJ/mol	-40%	174 kJ/mol
	-50%	136 kJ/mol	-50%	257 kJ/mol

L'influence de la vitesse de montée en température sur la cinétique de dégradation a également été étudiée. Une légère différence entre les pertes de masse (Annexe 11) est observée. Plus la rampe de montée en température est lente, plus le seuil de dégradation est bas. Selon nous, la différence est explicable par les paramètres de rampe de montée et de cinétique de dégradation. Sur cette figure le paramètre temps est complètement négligé, or c'est un paramètre important pour la perte de masse. Les réactions de dégradations s'effectuant avec une vitesse définie, la perte de masse sera d'autant plus importante que le temps d'application de la contrainte thermique sera long.

• PI

Le PI étant très stable thermiquement, des mesures au delà de la gamme de température étudiée ont été réalisées afin de mesurer sa stabilité thermique et sa cinétique de dégradation. La figure (Annexe 10) montre une évolution quasi-linéaire pour un ordre de réaction n égal à 0. Cela signifie que la vitesse de décomposition est indépendante de la concentration en PI (Équation III-1). Cet ordre de réaction donne une loi de vitesse égal à :

$$v = \frac{-\partial[A]}{\partial t} = k[A]^0 = k$$

Équation III-1 : Loi des vitesse pour $n = 0$

En intégrant la relation précédente, nous obtenons :

$$[A] = -kt + [A]_0$$

Équation III-2

La constante de vitesse est donnée par le coefficient directeur de la droite (Équation III-2). Elle est égale dans le cas du PI à 0,064 g.min⁻¹.

En effectuant une autre mesure ATG isotherme à une température différente (470°C), nous avons pu déterminer l'énergie d'activation de la dégradation sous air. En effet l'ordre de réaction était le même pour les deux mesures. Si cela n'avait pas été le cas, les schémas réactionnels de dégradations auraient été différents et le calcul de l'énergie d'activation de la dégradation n'aurait pas pu être fait. Pour le PI dans une atmosphère oxydante, l'ordre de réaction est le même (ordre 0) et l'énergie d'activation est de 1,59eV (soit 153kJ/mol). Sous He, nous n'avons pas trouvé d'ordre entier.

La méthode Ozawa-Doyle a également été appliquée au PI sous différentes atmosphères (Tableau III-5). Nous avons pu en conclure, comme précédemment, que l'oxygène est un facteur aggravant pour la décomposition du matériau car il abaisse les énergies d'activation apparentes. De plus, les énergies d'activations trouvées par les deux méthodes sont de même ordre de grandeur, confirmant nos résultats.

Tableau III-5 : Energie d'activation apparente par la méthode Ozawa-Doyle

Ea	Air		He	
PI	-20%	193 kJ/mol	-20%	391 kJ/mol
	-40%	167 kJ/mol	-40%	1288 kJ/mol
	-80%	157 kJ/mol	-80%	/

La différence de comportement en température du PI entre les mesures ATG en dynamique et isotherme, peut être expliqué par la structure du PI. Grâce à sa structure macromoléculaire (méta organisation : délocalisation d'électrons inter et intra chaîne ^(Wrasidlo, 1972)), ce matériau est très stable thermiquement, jusqu'à 450°C sous air (Annexe 12). Lors d'une mesure isotherme sous air, c'est la méta organisation qui doit résister à la température. Sous l'action combinée de l'oxygène et du temps, une désorganisation de cette structure provoque la dégradation du PI à une température plus basse.

III.2.1.3 Synthèse des mesures ATG

Les mesures ATG nous ont permis d'apprécier les limites de stabilité thermique des divers matériaux, et quand cela est possible l'ordre de réaction de dégradation des différentes fonctions présentes ainsi que les vitesses de dégradation.

Pour la plupart des matériaux testés, les mesures isothermes n'ont pas donné un ordre de réaction entier. Il en résulte un schéma de décomposition complexe, mettant plusieurs réactions en concurrence. Nous n'avons pu calculer l'énergie d'activation propre de la dégradation que pour le PI sous air (ordre de réaction 0, énergie d'activation : 153 kJ/mol). Malgré la complexité des mécanismes de dégradation, il a été possible de définir une énergie d'activation apparente de la dégradation par la méthode Ozawa-Doyle (Tableau III-4 et Tableau III-5). Nous observons une diminution de cette énergie d'activation en atmosphère oxydante (air), l'oxygène est donc un facteur aggravant lors des décompositions, quelle que soit la nature du matériau. En mesures dynamiques le pourcentage de perte de masse est beaucoup plus important en atmosphère oxydante qu'en milieu inerte (Tableau III-6) en fin de mesure, quel que soit le polymère.

Tableau III-6 : Pourcentage de dégradation des différents produits en isotherme

Nature des composés	T°C	-10%	-15%	-25%	-50%	-75%	-100%	Fin de mesure (1250 min)
PEI Air	281	275	944					-16 %
	301	158	373					-23 %
	320	69	122	393				-34 %
PAI Air	417	59	94	202	462	731		-95 %
	420	53	75	138	290	443		-97 %
PAI/PEI Air	302	469	1230					-15 %
	324	144	349	1230				-25 %
	340	84	188	632				-32 %
PI Air	408	98	164	320	709	1185		-77 %
	470	51	59	75	115	159	416	-100 %
PEI He	295	1003						-11 %
	320	222	448					-23 %
	367	44	58	104				-49 %
PAI He	417	128	211					-22 %
	420	62	155					-22 %
PAI/PEI He	295							-9 %
	320	281	772					-18 %
PI He	404							-9 %
	466	291	962					-17 %

Si l'oxygène a une influence sur la vitesse de décomposition, il n'a que peu d'influence sur la température de dégradation : il n'y a qu'une différence de moins de 50°C entre les températures de début de dégradation avec le changement d'atmosphère alors que la dégradation peut être multipliée par huit (cas du PI à 408°C).

Un autre paramètre influençant la température de dégradation est la rampe de montée en température. Nous avons pu observer un décalage de 20 à 30°C entre deux rampes différentes (1 et 10°C/min). Cela peut s'expliquer par les réactions cinétiquement lentes qui ne peuvent pas être observées lors d'une montée en température trop rapide.

III.2.2 Couplage Chromatographie et Spectroscopie de Masse

L'ATG a permis de déterminer la température de dégazage des produits de décomposition. D'autres échantillons sont alors placés dans un four qui effectue des paliers en température successifs de 15 minutes afin de permettre la récupération des gaz en concentration suffisantes. Les gaz sont dans un premier temps récupérés dans un adsorbant (unique pour chaque plage de température) puis désorbés dans une colonne chromatographique. La chromatographie permet la séparation du mélange gazeux et la spectroscopie de masse permet d'identifier les produits de décomposition.

Le dispositif utilisé pour la récupération des gaz est schématisé dans la figure suivante (Figure III-19).

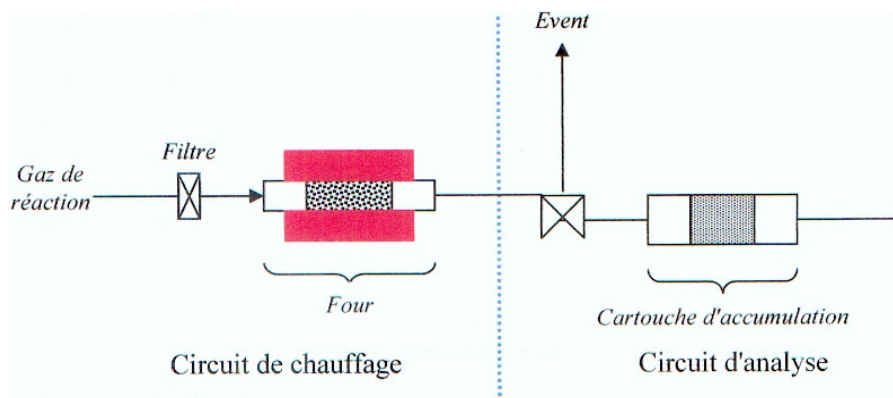


Figure III-19 : Schéma de récupération des gaz de décomposition

III.2.2.1 PAI/PEI

Après désorption de la cartouche et passage dans la colonne chromatographique, le chromatogramme obtenu pour un échantillon de PAI/PEI est donné dans la Figure III-20. L'attribution des pics aux produits de décomposition a été réalisée grâce au couplage avec la

spectroscopie de masse (Figure III-21). Les dégradations principales correspondent aux produits qui ont la plus grande abondance.

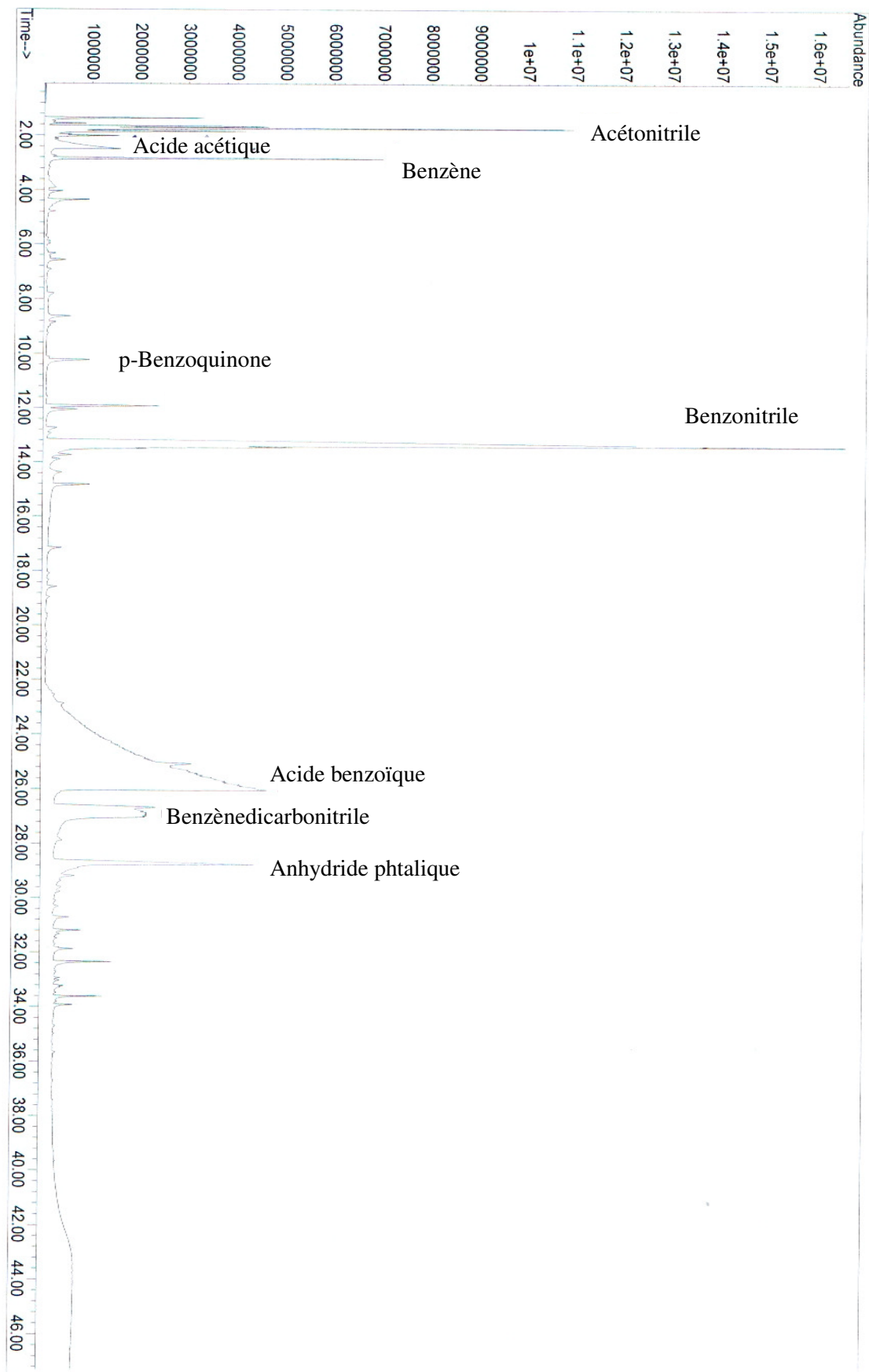


Figure III-20 : Chromatogramme du PAI/PEI sous air à 400°C

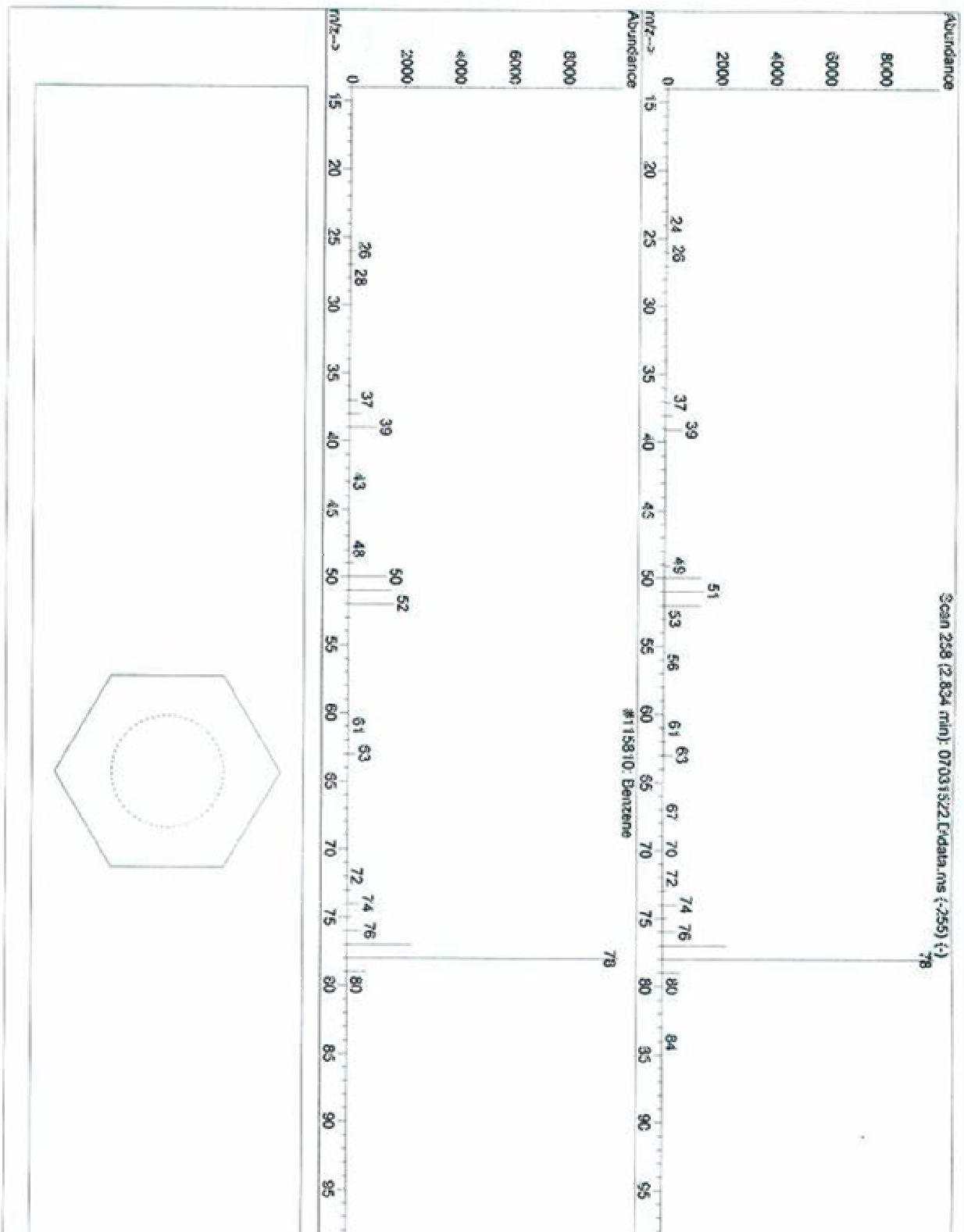


Figure III-21: Spectre de masse du PAI/PEI

Nous reportons ci-dessous les principaux produits de dégradations identifiés par spectrométrie de masse aux différents paliers de température, pour les différentes atmosphères : inerte (Tableau III-7) et oxydante (Tableau III-8).

Les réactions de décompositions conduisant aux produits identifiés seront explicitées dans le prochain chapitre (voir IV.2).

Tableau III-7 : Principaux produits de dégradation identifiés sous hélium (X = présent)

Tr	Identification	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
2,00	Isocyanate d'éthyle				X	X			
2,57	Acide acétique			X	X				
2,83	Benzène			X	X	X	X	X	X
4,78	Toluène		X	X	X	X	X	X	X
8,14	p Xylène					X	X	X	X
8,98	Styrène			X	X	X	X	X	X
9,05	m Xylène	X							
12,04	Benzaldéhyde	X	X	X	X				
12,99	Aniline					X	X	X	X
13,27	Benzonitrile			X	X	X	X	X	X
15,69	Alcool benzylique	X	X						
17,20	2-Méthyl benzonitrile						X	X	X
17,52	p Amino toluène						X	X	X
18,25	4-Méthyl benzonitrile							X	X
18,88	Méthylbenzonitrile					X	X	X	X
25,66	Acide benzoïque				X	X	X	X	
26,61	1,2-Benzènedicarbo-nitrile					X	X	X	
28,66	Anhydride phtalique			X	X				
29,17	Benzènedicarbo-nitrile isomère							X	
32,54	Diphényl méthane							X	X

Tr : Temps de rétention

Tableau III-8 : Principaux produits de dégradation identifiés sous air (X = présent)

Tr	Identification	250°C	300°C	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
1,73	Acétonitrile			X	X	X			
2,42	Acide acétique		X	X	X				
2,83	Benzène			X	X	X	X	X	X
4,78	Toluène		X						
10,23	p Benzoquinone		X	X	X				
11,92	Phényl isocyanate			X	X				
12,04	Benzaldéhyde	X	X	X	X				
13,18	Benzonitrile			X	X	X	X	X	X
13,39	Phénol			X					
15,87	Alcool benzylique	X	X						
23,96	Acide benzoïque	X	X	X	X	X	X	X	
26,66	1,2-Benzène-dicarbonitrile			X	X	X	X	X	X
28,75	Anhydride phtalique		X	X	X				
29,17	Benzènedicarbo-nitrile isomère					X	X		

Tr : Temps de rétention

Les produits de dégradation en milieu inerte ne sont pas les mêmes que ceux présents en milieu oxydant. L'oxygène modifie donc les schémas réactionnels de dégradation.

L'apparition et la disparition des produits de dégradation peuvent répondre à deux phénomènes différents : le premier est l'activation de la réaction de dégradation par la température, le second est l'épuisement de la fonction. Nous pouvons remarquer que, quel que soit le milieu réactionnel, les premiers produits de dégradations sont issus de la dégradation de la fonction ester (premier extremum identifié dans les courbes DTG du PEI et PAI/PEI). La fonction carbonitrile, dégradation de la fonction imide ou amide, n'apparaît significativement qu'à partir de température plus hautes (Figure III-22).

L'abondance de ces composés est aussi importante, cela permettra de séparer les réactions de dégradations principales des secondaires. Ne sont représentés sur la Figure III-22 que les produits de dégradations en grandes quantités.

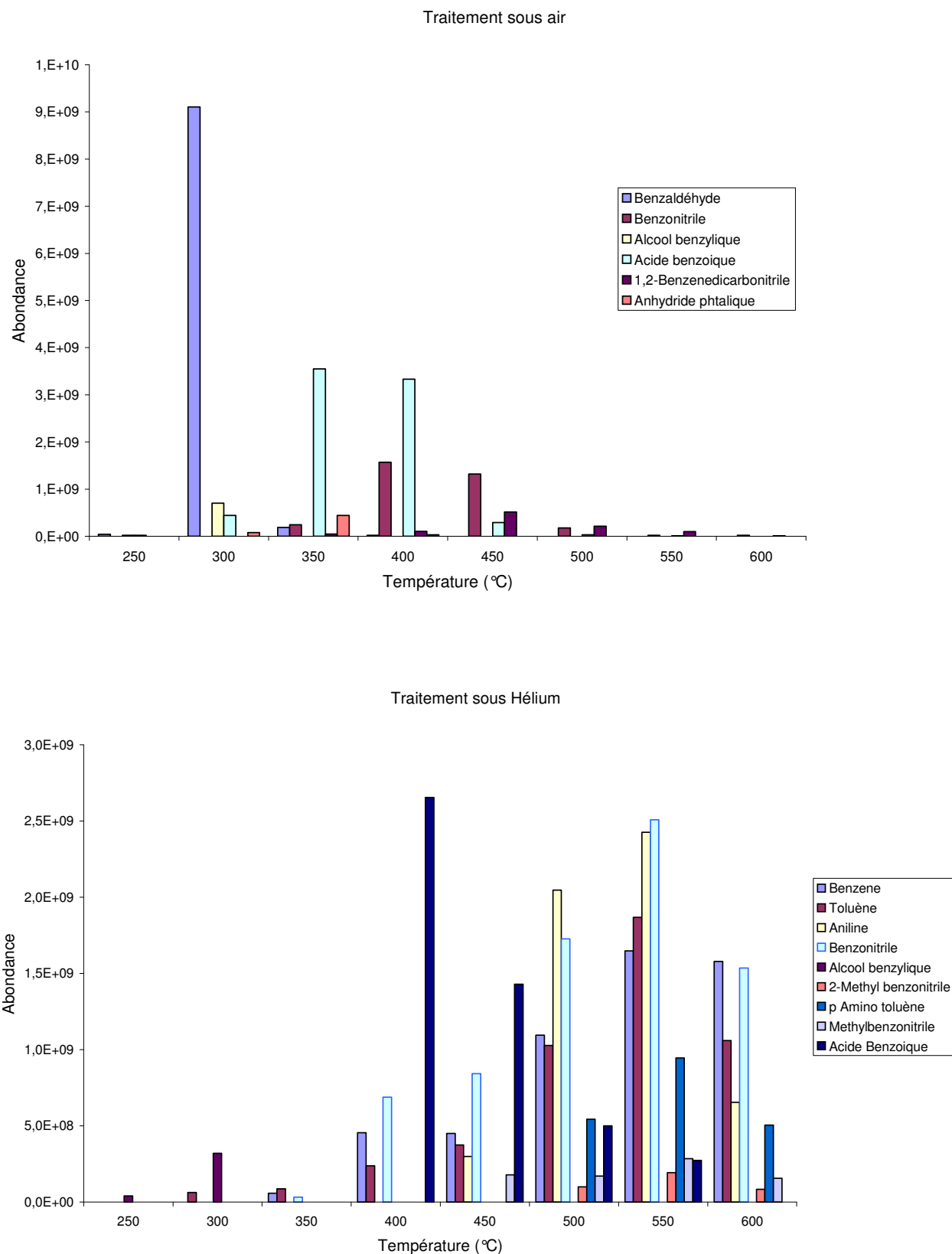


Figure III-22 : Abondance des produits de dégradation du PAI/PEI en fonction de la température et de l'atmosphère

Ces produits de dégradation, renseignent sur l'interaction de l'oxygène avec les matériaux. La présence de celui-ci se fait aussi sentir dans la stabilité des fonctions. En effet, en comparant les produits de dégradations communs aux deux milieux (inerte et oxydant), nous remarquons que les températures d'apparition de ces produits sont légèrement supérieures dans un milieu inerte. L'oxygène a donc, même indirectement, un impact négatif sur la stabilité de ces matériaux.

III.2.2.2 PI et Kapton®

Le couplage entre les mesures de chromatographie et de spectroscopie de masse n'ont pas été réalisés pour ce type d'échantillon car leurs seuils de dégradation se situait au delà de la gamme de température étudiée (400°C).

Nous allons maintenant tenter de corréliser dans le chapitre suivant ces différentes mesures (électriques et physico-chimiques). Nous discuterons alors des modifications qui ont pu se produire à travers des schémas de dégradation que nous détaillerons, nous proposerons également des méthodes de suivi de dégradation.

Chapitre IV : Corrélations entre mesures électriques et mesures physico-chimiques - Discussion

Chapitre IV : Corrélations entre mesures électriques et mesures physico-chimiques - Discussion

Dans ce chapitre, nous allons tenter de trouver les corrélations susceptibles d'expliquer les différents résultats présentés dans le chapitre précédent. Il s'agit en effet de déterminer si la mesure de capacité est une mesure pertinente de l'état de dégradation des isolants étudiés. A partir des analyses physico-chimiques, nous proposerons des schémas probables de dégradations. Enfin, nous terminerons par des propositions de techniques permettant le suivi de l'état de l'isolant : d'un point de vue diélectrique et d'un point de vue chimique.

IV.1 Proposition d'interprétation

IV.1.1 Relation entre l'évolution de la capacité et les mesures physico-chimiques

IV.1.1.1 PAI/PEI

La Figure IV-1 représente l'évolution de la variation de la capacité de plaques PAI/PEI en fonction de la température ($f = 10\text{kHz}$). Cette évolution peut-être décomposée en trois zones distinctes :

- dans la zone A ($T \leq 250^\circ\text{C}$), les variations de capacités sont mineures ($< 5\%$)
- dans la zone B ($250 < T < 325^\circ\text{C}$), la capacité augmente (60%)
- dans la zone C ($325^\circ\text{C} < T$) la capacité a une évolution « anormale » :celle-ci décroît puis se restabilise.

A partir de 250°C les modifications dans la structure des échantillons semblent être mineures, bien que ce seuil ait été identifié dans nos mesures de rigidité diélectrique comme étant caractéristique d'un changement de comportement. Le PEI ayant été identifié comme le point faible de l'assemblage PAI/PEI, une mesure FTIR du PEI seul a été réalisée et reportée dans l'Annexe 13. A 250°C , cette mesure démontre clairement que la structure fonctionnelle du PEI n'est pas affectée. Néanmoins des modifications mineures (réarrangements, scissions et recombinaisons,...) peuvent entraîner un comportement différent lors de l'application d'un

champ électrique (plus grande mobilité de chaînes), justifiant ainsi l'augmentation de capacité observée dans la zone B de la Figure IV-1.

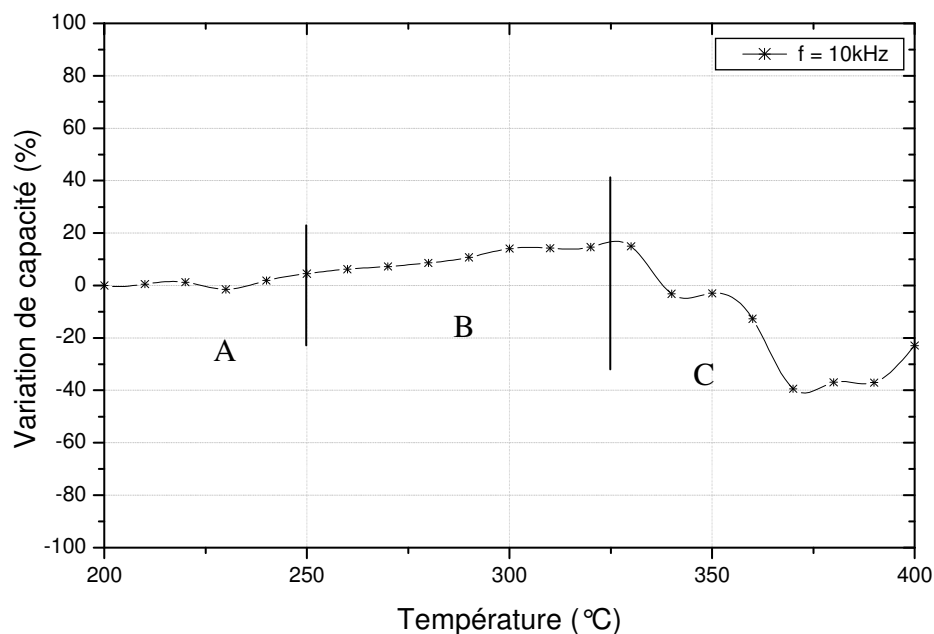


Figure IV-1 : Evolution de la variation de capacité en fonction de la température des plaques de PAI/PEI

Les variations de capacité observées dans la zone C peuvent être attribuées quant à elles à la dégradation d'une partie de la structure des échantillons testés. Les résultats d'ATG présentés dans le chapitre précédent ainsi que les mesures FTIR (PEI seul et PAI seul (Annexe 13 et 14)) confirment la modification substantielle de la structure des échantillons dues aux dégradations significatifs de ceux-ci. En effet, au delà de 300°C, des changements significatifs de l'allure des spectres FTIR du PEI sont observables ; des fonctions chimiques disparaissent (OCH_2CH_2) tandis que d'autres fonctions apparaissent (OCO^-), trahissant la dégradation de la fonction ester.

IV.1.1.2 PI et Kapton®

Comme observé pour le PAI/PEI, les courbes de capacité du PI présentent un changement de comportement à une température (350°C) correspondant au seuil de changement de pente des caractéristiques de rigidité diélectrique en fonction de la température. Il est clair que pour ce matériau, aucune dégradation importante de la structure n'est envisageable à cette température (voir Annexe 15).

Le Kapton, quand à lui, ne présente pas de discontinuité du comportement de sa capacité jusqu'à 400°C.

IV.1.2 Relation entre rigidité diélectrique et mesures physico-chimiques (PAI/PEI, PI et Kapton®)

Les températures de transition de pente des courbes de rigidité diélectrique en fonction de la température ont été reportées dans le tableau ci-dessous (Tableau IV-1). Comme nous l'avons précisé dans le IV.1.1 , ces températures de transition correspondent à celles identifiées dans les courbes de capacité et de pertes en fonction de la température du PAI/PEI et du PI (le Kapton® restant stable).

Tableau IV-1 : Températures de transition des différentes mesures diélectriques (capacité, pertes, rigidité)

	PAI/PEI	PI	Kapton®
capacité	~ 250°C	~ 350°C	Aucune
tan δ	~ 250°C	~ 350°C	Aucune
Rigidité diélectrique	~ 250°C	~ 350°C	Aucune

Les dégradations des groupes fonctionnels (Ester, THEIC, Amide et Imide) apparaissent pour des températures plus élevées que celles reportées dans ce tableau : environ 400°C pour la fonction ester et au delà de 550°C pour la fonction Imide (voir Tableau III-3).

Généralement, l'évolution de la rigidité diélectrique des polymères en fonction de la température se décompose en trois zones ^(Ieda, 1980) (Figure IV-2).

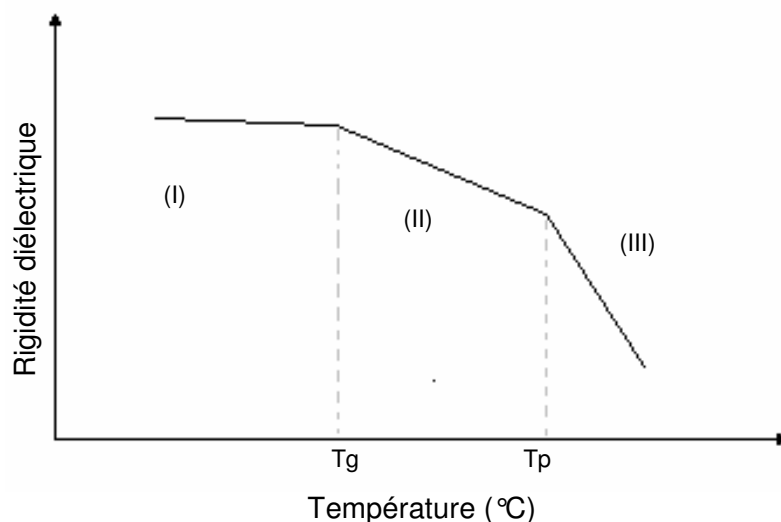


Figure IV-2 : Evolution probable de la rigidité diélectrique en fonction de la température

Les zones (I), (II) et (III) correspondent respectivement aux comportements vitreux, élastiques et plastiques du polymère. T_g (température de transition vitreuse) sépare les zones (I) et (II) tandis que T_p (Température de plasticité) sépare les zones (II) et (III). Pour certains polymères, l'évolution de la rigidité diélectrique en deçà de la transition vitreuse (zone (I)) est indépendante de la température ($\delta E/\delta T = 0$; exemple : polyéthylène ^(Nagao, 1976)). Dans notre étude, les champs de rupture du PAI/PEI, PI et Kapton[®] obtenus en deçà de leur T_g respectives, sont quant à eux dépendants de la température.

En se basant sur la probable évolution du champ de rupture de nos échantillons en fonction de la température (Figure III-10, Figure III-11 et Figure III-13), nous avons reporté dans la Figure IV-3 les évolutions du PEI, PAI, PI et Kapton[®]. Les températures T_g et T_p ont été rassemblées dans le tableau ci-dessous (Tableau IV-2) :

Tableau IV-2 : Valeurs de T_g et T_p

	T_g (°C)	T_p (°C)
PEI	180 (*)	270 (*)
PAI	260 (*)	340 (*)
PI	360 (*)	500 (*)
Kapton [®]	410 (**)	500 (*)

(*) : Données fournisseurs

(**) : Valeur maximum pour le Kapton[®] HN

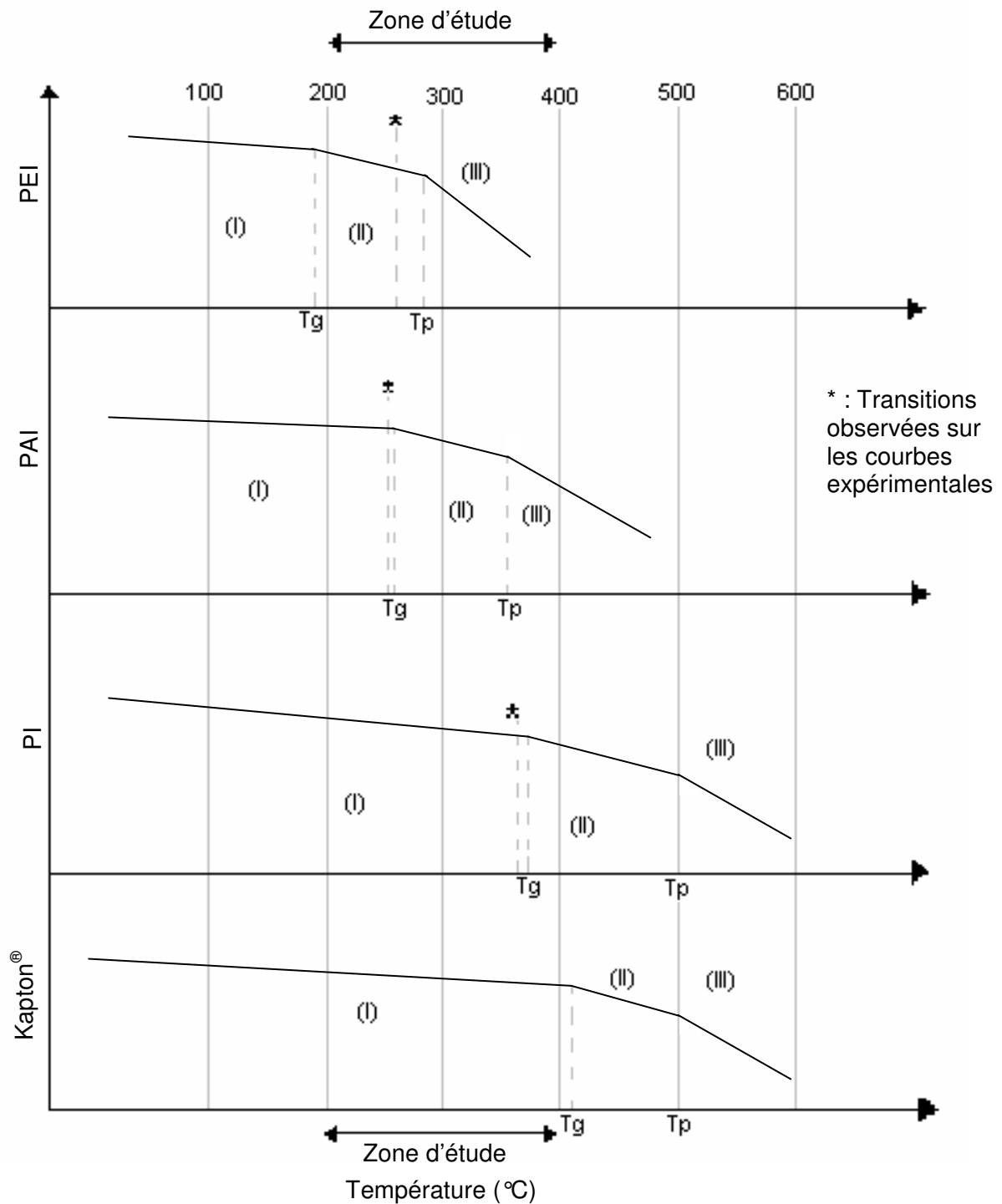


Figure IV-3 : Comparaison entre transitions théoriques et expérimentales du champ du rupture en fonction de la température (PEI, PAI, PI, Kapton®)

Les températures correspondantes aux changements de pente observés dans les courbes expérimentales du PAI/PEI et PI et reportées dans la Figure IV-3 nous permettent de proposer les remarques et hypothèses suivantes :

- les températures T_g du PAI (260°C) et T_p du PEI (270°C) sont proches de la température de changement de pente de la courbe expérimentale du PAI/PEI (250°C). Il semble donc naturel d'attribuer ce changement de pente de l'ensemble PAI/PEI aux deux changements de phases de ces deux matériaux. La transition T_p du PAI n'apparaît cependant pas sur la courbe expérimentale.
- la température T_g du PI (360°C) est très proche de la température de changement de pente de la courbe expérimentale correspondante (350°C). Ici aussi, la correspondance entre changement de pente de la rigidité diélectrique et transition de phase du PI est validée.
- le Kapton série HN ne présente pas de changement de pente entre 200 et 400°C , ce qui peut s'expliquer par sa transition vitreuse pouvant dépasser 400°C (410°C maximum).

En conclusion, dans la gamme de température 200 - 400°C , les changements de pentes des courbes de rigidité diélectrique fonction de la température peuvent être attribuées aux changements de phase (vitreuse ou plastique). Ils ne sont en aucun cas le révélateur d'une quelconque dégradation des matériaux. En ce qui concerne le PEI, matériau dont la fonction Ester est celle qui se dégrade à la plus basse température (390°C), la courbe de rigidité diélectrique du PAI/PEI ne laisse pas apparaître d'indice particulier dans la zone 350 - 400°C . La rupture diélectrique étant probablement d'origine thermique ou électromécanique (ou une combinaison des deux), sa dépendance en température y est très élevée : plus de 50% de baisse, ce qui masque probablement l'effet du début de dégradation de la fonction Ester.

Ces transitions de phase, observables sur les courbes de rigidité diélectriques, expliquent les évolutions de capacités observées à ces mêmes températures (pour le PAI/PEI et le PI). Cependant pour le PAI/PEI l'évolution anormale de la capacité (baisse à partir de 325°C) trahit le début de la dégradation de l'Ester. La mesure de capacité apparaît donc comme plus sensible à l'état de dégradation de l'isolation que celle de la rigidité diélectrique.

IV.2 Proposition de Schémas de dégradation

Dans la gamme de température de notre étude (200 - 400°C), seuls les échantillons de PAI/PEI se dégradent. Nos propositions de schémas de dégradation ne concerneront donc exclusivement que ceux-ci.

Les mesures de Chromatographie en phase gazeuse couplées à de la spectroscopie de masse ont été réalisées avec un chauffage sous différentes atmosphères, l'un en milieu inerte et l'autre en présence d'oxygène. Un exemple de chromatogramme est donné en Figure III-26.

Les différents pics sont identifiés par spectroscopie de masse (Figure III-21). L'identification de ces pics par tranche de température et sous différentes atmosphères nous a permis de séparer les différents produits de dégradations en fonction de leurs seuils d'apparition (Figure III-22).

Nous avons donc pu établir des schémas réactionnels préférentiels pour chaque milieu. Les réactions sont multiples, mais néanmoins des propositions de réactions principales ont été rassemblées ci-dessous, en séparant les 2 milieux d'analyse (Hélium, et air).

Ces dégradations contribuent à la perte de masse de l'échantillon car les produits formés sont à l'état gazeux à ces températures. Lors de ces dégradations, des radicaux (scission homolytique) peuvent apparaître. Ces composés étant très réactifs, ils se recombinent rapidement soit entre eux, soit en arrachant un atome H sur une autre chaîne polymère.

IV.2.1 Sans oxygène

En milieu inerte, les réactions de dégradations sont des réactions de scission de chaînes et des réarrangements. Les principaux produits de ces décompositions sont rassemblés dans le Tableau III-7.

Le toluène vient de la scission au niveau du CH₂ présent entre les deux cycles aromatiques issus du bis(4-isocyanatophényl)méthane (Schéma IV-1).

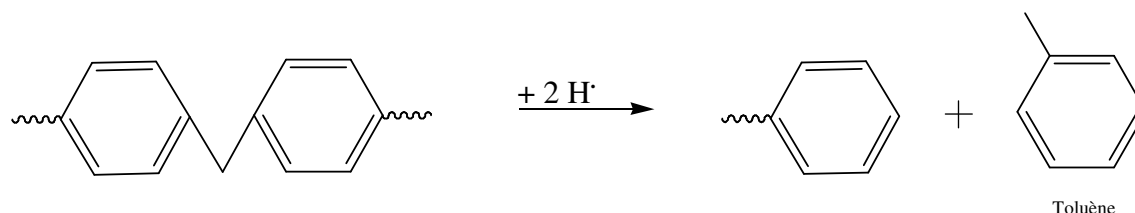


Schéma IV-1 : Formation du toluène

La scission a lieu car la température fournie suffisamment d'énergie pour casser la liaison C-C entre les cycles aromatiques. Les radicaux formés réagissent ensuite et acquièrent les H pour se stabiliser.

L'alcool benzylique et l'acide benzoïque proviennent de la dégradation de la fonction ester (Schéma IV-2). Lors de cette dégradation, nous pouvons noter un dégagement gazeux de CO_2 et de CO .

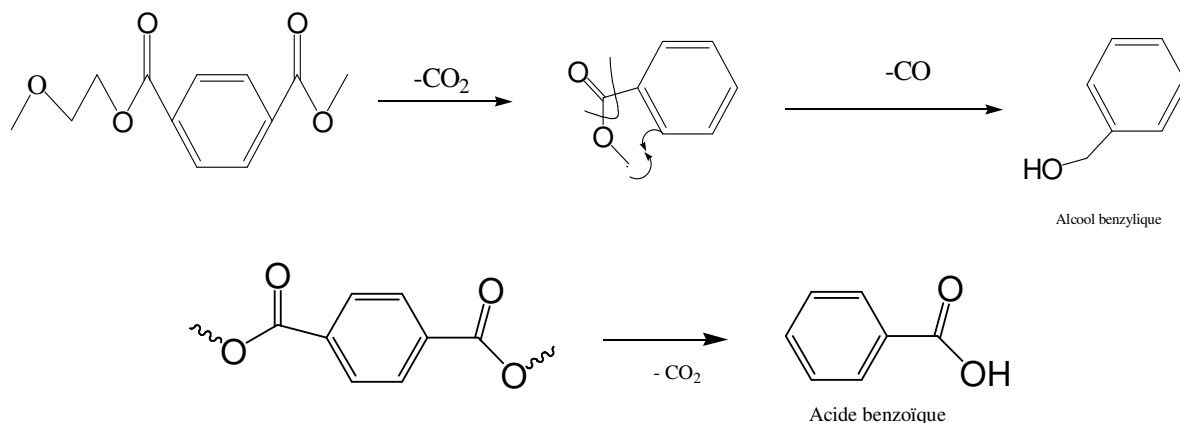


Schéma IV-2 : Dégradation de la fonction ester

La température permet la rupture de la liaison C-O, ce qui peut amener à la perte de CO ou de CO_2 , selon la localisation de la cassure.

De manière générale, le point faible dans la chaîne polymère se situe au niveau de l'atome d'oxygène. Celui-ci ayant deux doublets non liants, les deux autres liaisons sont flexibles et donc susceptibles d'être cassées facilement. C'est la raison pour laquelle la liaison ester sera la première à se dégrader. Selon le schéma de dégradation, les produits formés seront différents, mais ce sera majoritairement la rupture de la liaison C-O qui sera initiatrice de la dégradation quand cette fonction est présente dans la chaîne polymère.

L'apparition du benzaldéhyde (Schéma IV-3) est le résultat d'une scission dans la fonction carbonyle et d'un dégagement de CO_2 .

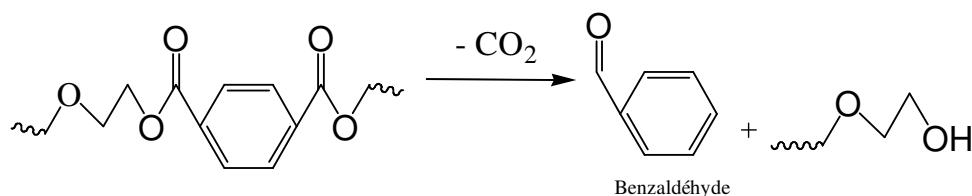


Schéma IV-3 : Formation du benzaldéhyde

Les coupures homolytiques peuvent être l'origine de réarrangements, faisant apparaître l'acide acétique (Schéma IV-4).

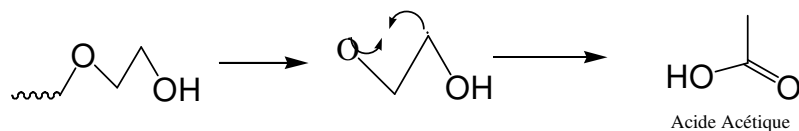


Schéma IV-4 : Formation de l'acide acétique

La présence d'anhydride phtalique (Schéma IV-5) peut avoir plusieurs origines : il peut provenir de reste de monomère (formation du PEI), mais également être issu d'une scission homolytique (coupure de la liaison covalente en son milieu) suivi d'un réarrangement.

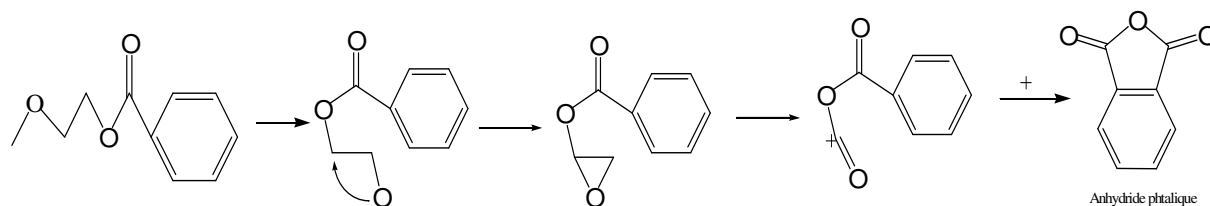


Schéma IV-5 : Formation de l'anhydride phtalique

L'isocyanate d'éthyle peut être issu d'une dégradation type Rétro-Diels-Alder du Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate (THEIC) (Schéma IV-6).

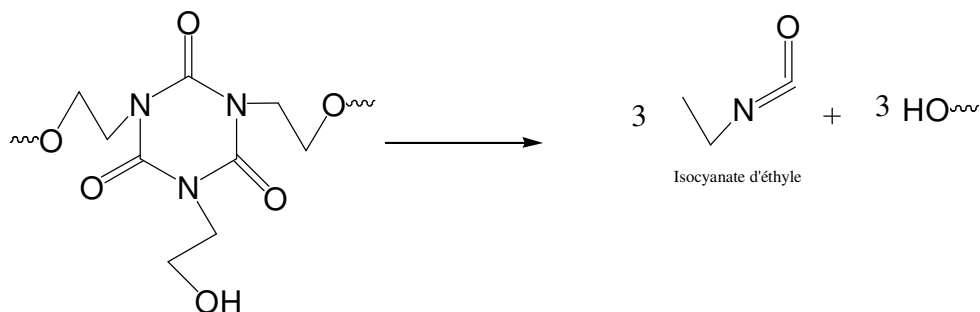


Schéma IV-6 : Dégradation du THEIC

La formation du styrène (Schéma IV-7) fait suite à un double dégazage de CO_2 . C'est également une réaction de type Rétro-Diels-Alder. Les doubles liaisons formées dans ce cas sont à l'origine d'une partie du CO_2 .

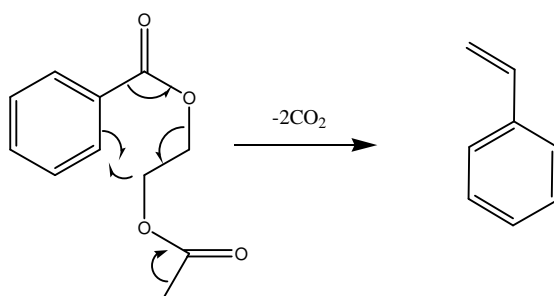


Schéma IV-7 : Formation du styrène

Les composés comme l'aniline ^(Ehlers, 1970 ; Brown, 1982) et le p-amino toluène peuvent être issus de la même décomposition (Schéma IV-8). Les scissions de chaînes ne se sont seulement pas effectuées au même endroit.

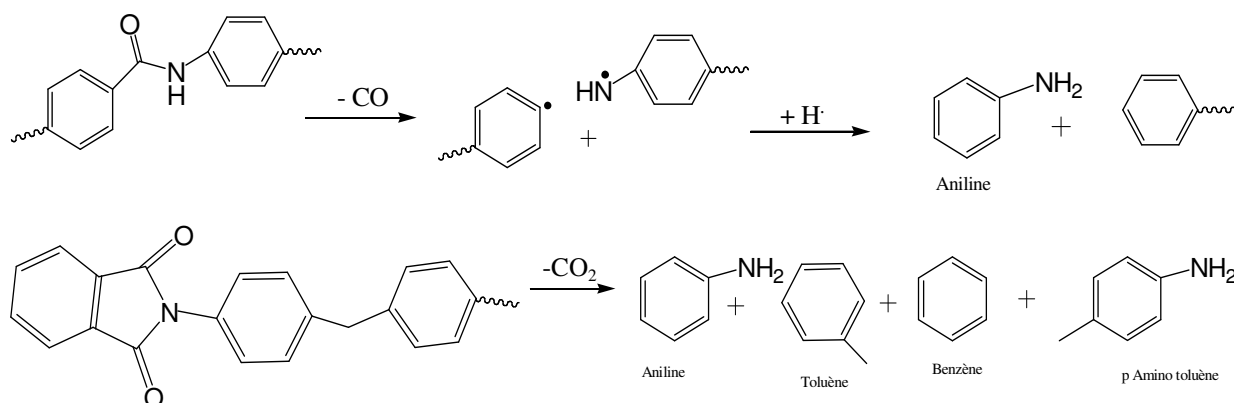


Schéma IV-8 : Formation de l'aniline et du p-amino toluène

Le phényl isocyanate (Schéma IV-9) est formé par élimination d'un CO suivie par une rupture homolytique au niveau de l'autre liaison carbonyle-noyau. Ce mécanisme a été proposé par Krasnov ^(Krasnov, 1970). Seul Oksent'evich ^(Oksent'evich, 1977) a mis en évidence la formation de structures isocyanates. Cependant les températures de traitement dans son étude étaient nettement plus élevées (710°C et 760°C).

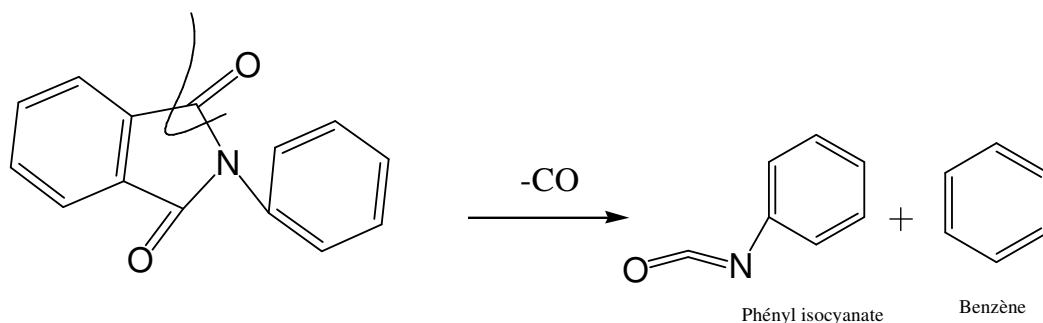


Schéma IV-9 : Formation du phényl isocyanate par décorbonylation

Divers auteurs ^(Rode, 1968 ; Gribkova, 1970 ; Gay, 1968 ; Kovarskii, 1973) postulent l'existence d'un mécanisme de dégradation par l'intermédiaire d'une forme isoimide. Les arguments en faveur d'une telle hypothèse ont été fournis par Gay ^(Gay, 1968). Son étude a montré un équilibre entre les formes imide/isoimide (Schéma IV-10).

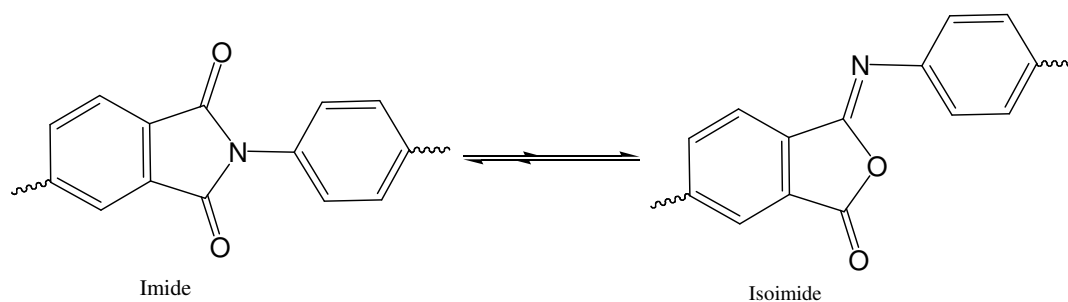


Schéma IV-10 : Equilibre imide isoimide

Cet équilibre, avec un dégagement de CO_2 , peut être une des origines de la formation du benzonitrile (Schéma IV-11). Par ailleurs, il peut aussi être à l'origine de la formation d'une partie de l'acide benzoïque.

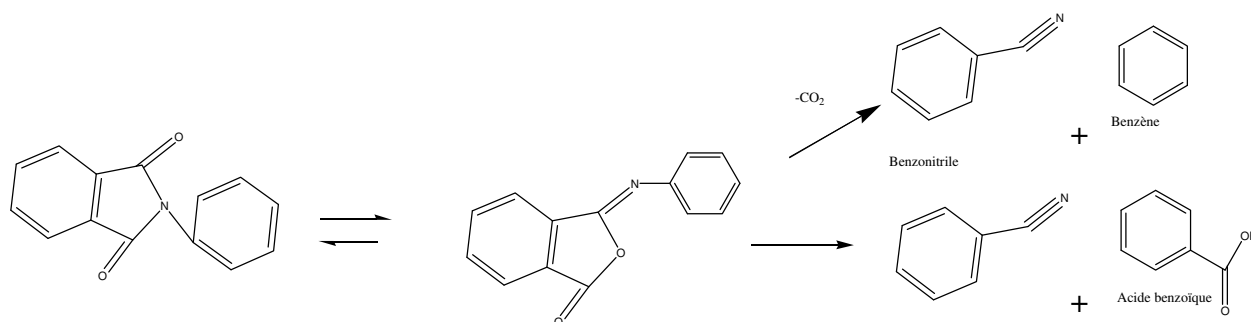


Schéma IV-11 : Formation du benzonitrile

Cette réaction est limitée car l'isoimide étant moins stable que l'imide (Zurakowska-Orszagh, 1979), la formation d'isoimide est très défavorisée. Pour cette raison, Zurakowska-Orszagh préconise le passage par la forme phtalimide (Schéma IV-12) avant d'obtenir le benzonitrile.

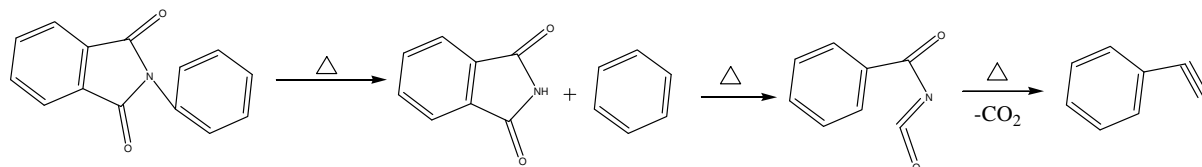


Schéma IV-12 : Formation du benzonitrile

Une partie de ces composés (benzonitrile et acide benzoïque) peut aussi provenir de la dégradation d'espèces amide-acide résiduelles selon le mécanisme suivant (Schéma IV-13) :

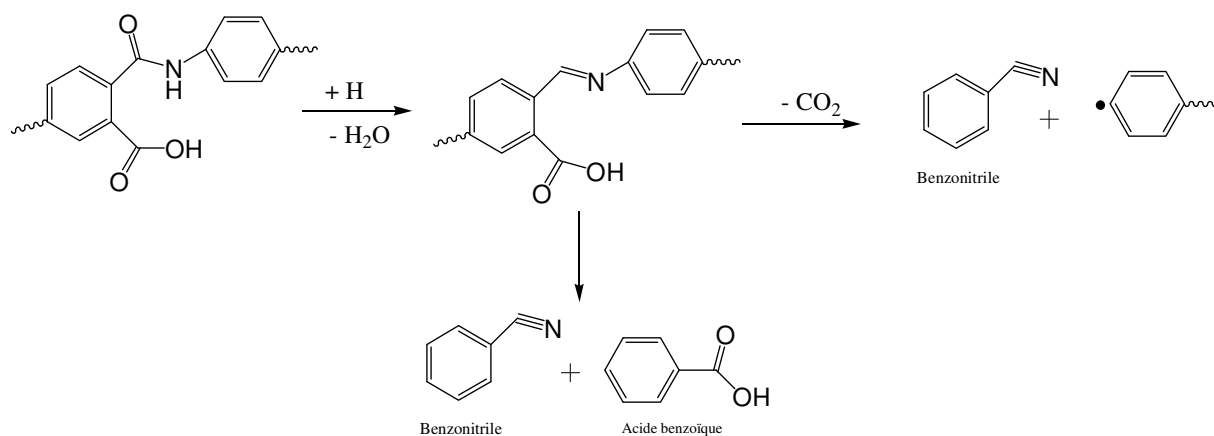


Schéma IV-13 : Dégradation des résidus d'amide acide

Grâce à un réarrangement, du méthylbenzonitrile peut se former (Schéma IV-14) selon le même schéma de dégradation sur la partie imide, mais en considérant un réarrangement dans la partie ester du PEI.

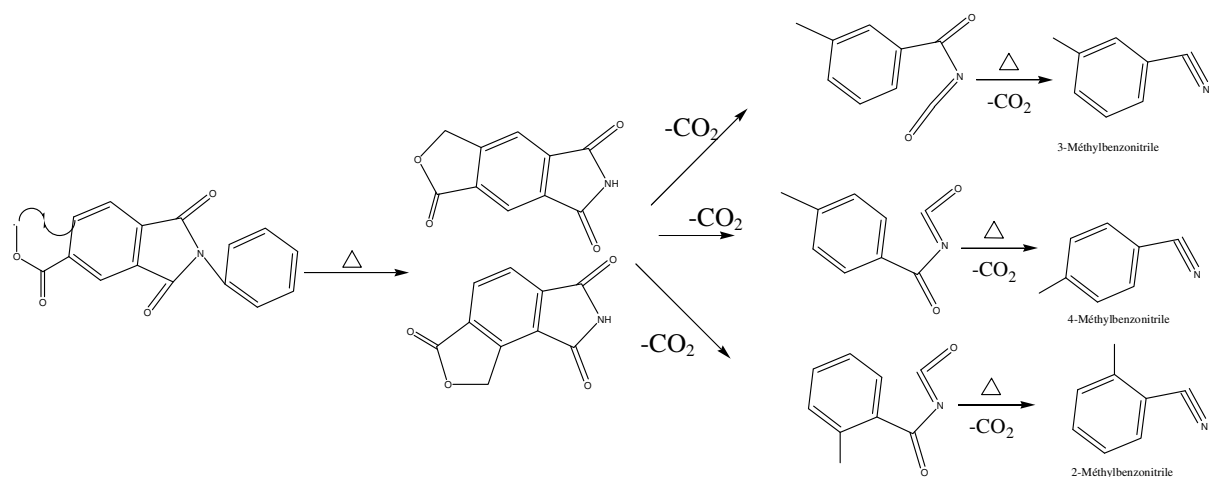


Schéma IV-14 : Formation du méthylbenzonitrile

Les isomères du benzènedicarbonitrile (Schéma IV-15) peuvent être issus de plusieurs mécanismes de dégradation, notamment grâce à l'équilibre tautomérique amide/imidol (Schéma IV-16). La tautomérie est une isomérisation dynamique (même formule brute, mais des formules semi-développées ou développées différentes). La migration de l'atome d'hydrogène peut créer ainsi différentes structures en équilibre.

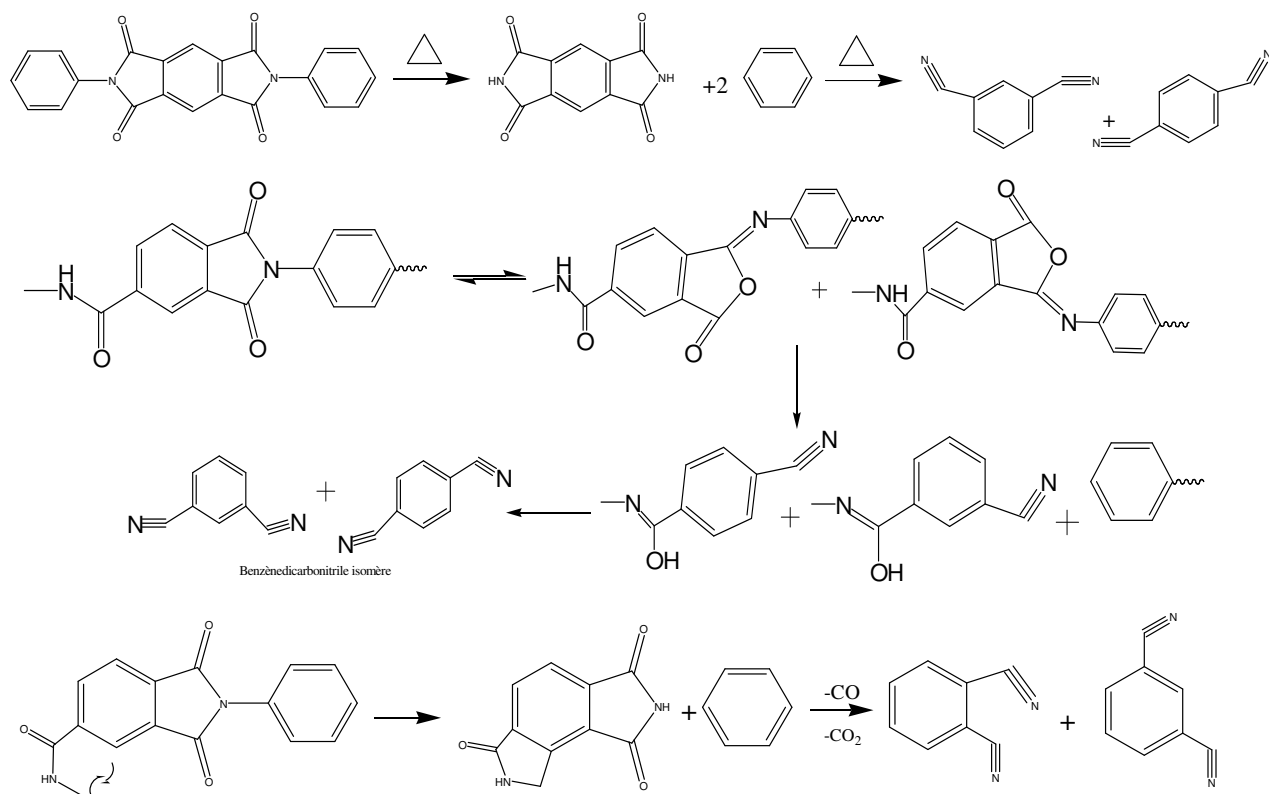


Schéma IV-15 : Formation de benzènedicarbonitrile isomères

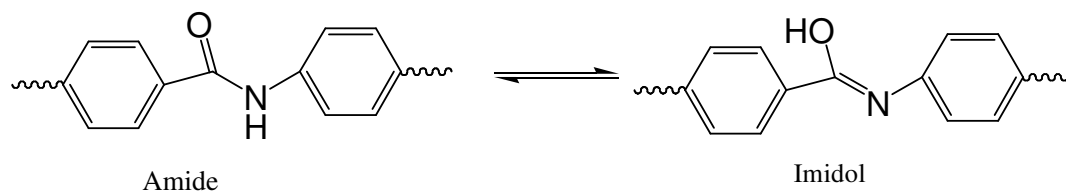


Schéma IV-16 : Equilibre amide/imidol

Le diphenyl méthane vient de la scission des liaisons N-C (Schéma IV-17) probablement issu du PAI. Ce composé se détecte à des températures importantes, où d'après les mesures ATG, il ne reste plus de PEI. La liaison N-C (305 kJ/mol) étant plus faible que la liaison C-C (348 kJ/mol), il y a apparition préférentielle de diphenyl méthane.

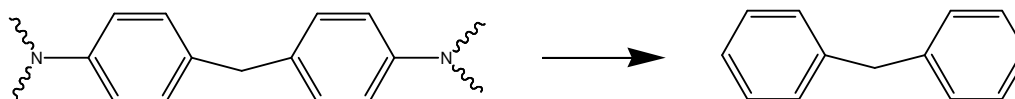


Schéma IV-17 : Formation du diphenyl méthane

IV.2.2 Avec oxygène

La présence d'oxygène (analyse sous air) est défavorable à la stabilité thermique. En effet, même si nous n'avons pas observé de baisse de température du seuil de dégradation, il n'en demeure pas moins que la cinétique de dégradation est beaucoup plus rapide en milieu oxydant.

Les principaux composés apparaissant sous air sont rassemblés dans le Tableau III-8. Certains produits de dégradations sont identiques à ceux obtenus en milieu inerte. Leurs schémas de dégradations seront donc identiques et ne seront pas reportés ci-dessous. C'est le cas du toluène (Schéma IV-1), de l'alcool benzylique, de l'acide benzoïque (Schéma IV-2), du benzaldéhyde (Schéma IV-3), de l'acide acétique (Schéma IV-4), de l'anhydride phtalique (Schéma IV-5), et du benzonitrile (Schéma IV-11), du benzènedicarbonitrile (Schéma IV-15).

L'oxygène atmosphérique peut ne pas participer directement à la décarbonylation des structures imides. Son action serait plutôt un effet indirect de fragilisation par oxydation de la

chaîne polymère, celle-ci conduisant à la dégradation et à la destruction du matériau (Dutruch, 1996).

Kavarskii (Kovarskii, 1973) fait intervenir les structures peroxydiques, elles montrent l'influence de l'oxygène sur la dégradation. L'intrusion de l'oxygène peut conduire à l'apparition de produits de dégradation comme le p benzoquinone (Schéma IV-18) ou le phénol et le phényl isocyanate (Schéma IV-19) selon le lieu d'attaque de l'oxygène.

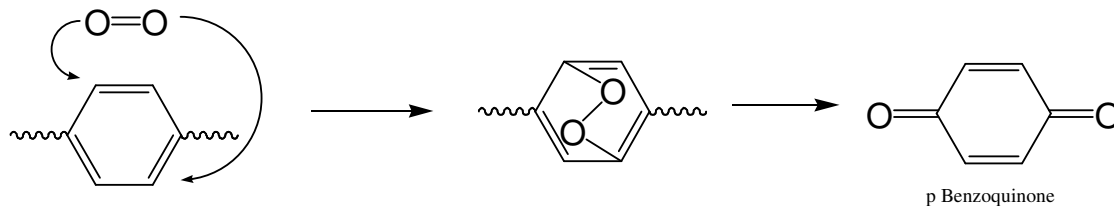


Schéma IV-18 : Dégradation du cycle aromatique par l'oxygène

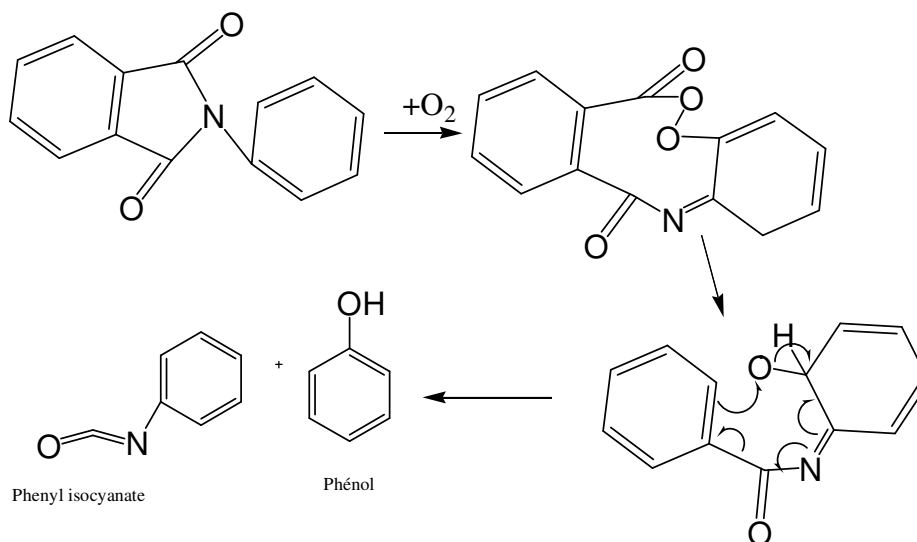


Schéma IV-19 : Dégradation de la fonction imide par l'oxygène

La température est responsable de la perte d'un atome d'hydrogène dans le groupement méthylène. En présence d'oxygène, celui-ci s'oxyde en hydroperoxyde (Sagnier, 1995). Cet hydroperoxyde peut ensuite se dégrader et donner un phénol et un benzaldéhyde (Schéma IV-20).

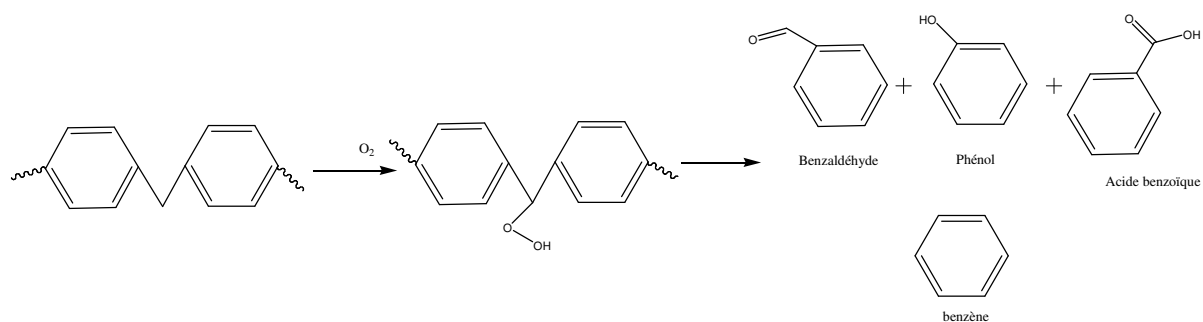


Schéma IV-20 : Dégradation des méthylènes

Le toluène formé va s'oxyder pour former l'acide benzoïque (Schéma IV-21). C'est la raison pour laquelle il n'est pas détecté lors de l'analyse effectuée sous air.

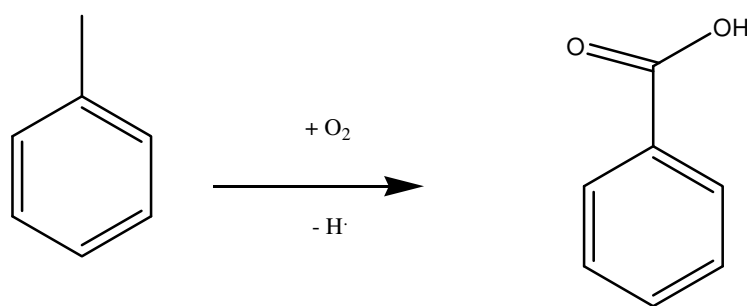


Schéma IV-21 : Oxydation du toluène

L'acétonitrile est le produit de décomposition du THEIC avec la température (Schéma IV-22). Cette réaction est une réaction de décomposition homolytique suivie d'une recombinaison.

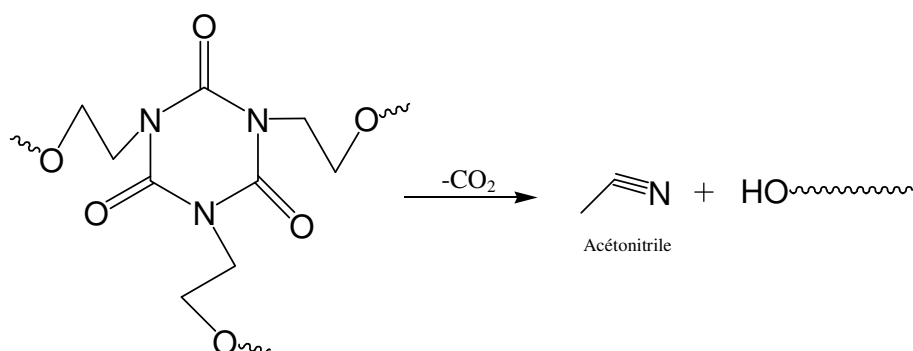
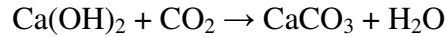


Schéma IV-22 : Schéma de décomposition du THEIC

Certains mécanismes de décomposition ont fait apparaître un dégagement de CO_2 lors de la dégradation des composés initiaux. Nous avons montré la formation de CO_2 par une expérience faisant intervenir de l'eau de chaux (Schéma IV-23). Cette expérience est

classique pour la détection de CO₂ : l'eau de chaux possède en effet la particularité de se troubler en présence de CO₂. Ce trouble provient de la formation de carbonate de calcium (Équation IV-1), précipité blanc insoluble dans l'eau.



Équation IV-1 : Réaction du dioxyde de carbone avec l'eau de chaux

Pour réaliser cette expérience, des morceaux de PAI/PEI ont été décollés des plaques puis mis dans un four avec circulation d'azote. Le balayage d'azote passe à travers une solution d'eau de chaux. Du fait dégagement de CO₂ lors des dégradations, l'eau de chaux s'est troublée, prouvant ainsi sa formation.

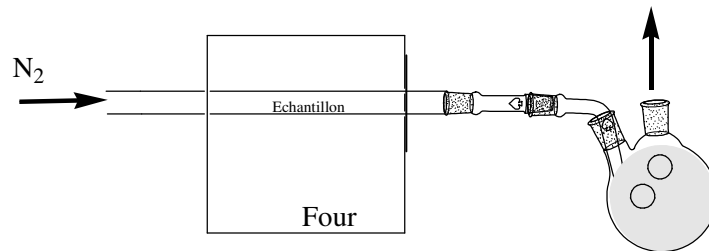


Schéma IV-23 : Schéma de principe de l'expérience avec l'eau de chaux

Cette expérience permet de valider les schémas de dégradations proposés.

L'identification des différents produits de dégradations ainsi que leurs différents seuils d'apparition vont nous permettre de sélectionner un composé susceptible d'être utilisé comme traceur chimique de l'état de dégradation du système d'isolation. Ce contrôle permet également de déterminer si un moteur a transitoirement dû subir des températures supérieures à sa classe thermique (à condition que les gaz restent emprisonnés).

IV.3 Proposition de sélection et/ou de moyens d'observation d'un avancement de dégradation

Les seuls produits susceptibles de convenir à un suivi de la dégradation sont ceux issus des mécanismes de décomposition en présence d'oxygène. Le produit doit être en outre facilement identifiable. De plus, il doit être un des premiers produits qui apparaît lors de la dégradation afin de prévenir la défaillance. Enfin, il faut qu'il soit disponible en quantité

suffisante pour pouvoir être détecté. Des produits de dégradations mentionnés dans la Figure III-22, le benzaldéhyde et l'acide benzoïque paraissent être les meilleurs candidats. Nous allons donc passer en revue les différents moyens de détection de ces 2 molécules. Le benzaldéhyde se retrouve sous la forme liquide (liquide incolore) à température ambiante (sa température de fusion est de -26°C). Le benzaldéhyde gazeux peut être capté par un adsorbant solide (silice, silice greffée octadécyle ou résine XAD2) imprégné d'un agent de dérivation (2,4-dinitrophénylhydrazine ou 2-hydrométhylpipéridine). Les vapeurs de benzaldéhyde sont piégées sur la cartouche sous forme dérivée. La cartouche est ensuite désorbée par entraînement des produits par l'acétonitrile (cartouche imprégnée de DNPH) ou mis en contact avec du toluène et agité aux ultrasons (cartouche imprégnée de 2-hydrométhylpipéridine).

Une autre solution consiste à piéger directement le benzaldéhyde sur un adsorbant solide polyphasé (carbopack/carboxen). La désorption s'effectue ensuite thermiquement sous l'influence de gaz inerte (hélium). L'analyse des extraits est finalement effectuée par HPLC (colonne C18 ou Zorbax ODS avec un gradient de phase mobile acétonitrile/eau) couplée à un détecteur UV/visible, opérant à une longueur d'onde de 360 nm. L'acide benzoïque peut être quant à lui récupéré par refroidissement de l'air car il se présente sous la forme solide (solide blanc) à température ambiante (sa température de fusion est de 122°C). Il peut également être adsorbé par la silice (adsorbant solide). L'acide benzoïque peut être analysé par HPLC sur colonne (C18 avec un mélange tampon acétate/acétonitrile 80/20) couplée à un détecteur UV/Visible opérant à une longueur d'onde de 254 nm.

L'acide benzoïque et le benzaldéhyde sont tous les deux des composés absorbant le rayonnement UV à différentes longueur d'ondes, et peuvent aussi être récupérés de la même manière (adsorbant de silice).

De part leur abondance et leurs modes d'identification, ils sont donc tous les deux susceptibles de fournir un traceur sur l'état de dégradation de l'isolation. La difficulté réside dans la capture (piégeage de ces molécules). Dans un moteur fermé, comme c'est le cas des moteurs de sécurité, il est nécessaire de prévoir un accès à l'intérieur de celui-ci de manière à prélever un échantillon de gaz.

IV.4 Synthèse des corrélations

Lors de cette étude, divers parallèles ont pu être constatés, notamment entre les mesures électriques (mesures de capacité) et physico-chimiques (ATG). L'analyse de ces différents résultats nous a amené à conclure à une corrélation entre ces 2 types de mesures. En effet, le phénomène de perte de masse (décomposition) relevé en ATG trouvait son image en électrique, avec une variation importante et une baisse des valeurs de capacité.

Après une analyse plus approfondie, nous sommes arrivés à la conclusion que la fonction ester était responsable de ces phénomènes. Cette fonction se dégrade dans la gamme de température étudiée (200-400°C). Pour les moteurs utilisant du PEI, le rôle de protecteur thermique du vernis d'imprégnation devra être validé ou infirmé. Dans tous les cas, le système d'isolation complet devra faire l'objet d'une étude à part entière (rôle du cuivre, du vernis d'imprégnation,...).

Cette étude a également montré des conditions plus ou moins favorables à la dégradation. Nous avons pu noter, au niveau des composés gazeux émis par la dégradation, un écart de température selon le milieu réactionnel (He ou air). Cet écart traduit l'influence néfaste de l'oxygène sur la stabilité thermique des matériaux. Le milieu ambiant « classique » (avec la présence de dioxygène) est le moins favorable à la stabilité thermique. Le dioxygène est donc un facteur à prendre en compte lors de la dégradation. Sa présence permet l'initiation des décompositions à des températures plus basse et ce de manière plus rapide. C'est le cas notamment de la fonction ester qui se dégrade en benzaldéhyde dès 300°C. Par la suite, la fonction ester va être à l'origine d'une partie de l'acide benzoïque.

L'anhydride phtalique récupéré proviendrait pour la plus grande partie de la décomposition des bouts de chaînes polymères, plutôt que par le réarrangement de la chaîne.

Le benzonitrile proviendrait, pour les plus basses températures, de la décomposition de la fonction imide du PEI car le matériau étant dégradé, la stabilité de la fonction s'en retrouve affaiblie. Ce produit de décomposition peut être issu de la dégradation de la fonction amide du PAI, ainsi que de la fonction imide de celui-ci pour les températures les plus hautes.

De ces dégradations, nous avons établi un procédé d'analyse chimique de suivi de la dégradation par la présence de composés identifiés (benzaldéhyde et acide benzoïque). Il peut être envisagé de quantifier la concentration maximale de gaz à tolérer afin de pouvoir changer le moteur avant défaillance complète de celui-ci. Une modification dans la conception de la machine est à étudier afin de faciliter la récupération et la concentration des gaz de

dégradation avant analyse. Une telle opération peut s'avérer coûteuse. La décomposition de l'isolation ayant aussi une signature du point de vue électrique (mesures de capacité), nous avons envisagé de suivre l'état et la dégradation du système d'isolation à travers ce procédé mais cette mesure risque de s'avérer relativement complexe sur une machine réelle. En effet cette mesure, réalisée entre-spires, sollicite également des capacités parasites (dues à la présence d'entre-phases, de fonds d'encoches, de vernis d'imprégnation) qui peuvent masquer l'état de l'émail.

Pour augmenter la durée de vie des moteurs, il serait naturel de penser ne fabriquer que des moteurs fermés rempli d'un gaz inerte. Cette solution n'est pas envisageable industriellement, essentiellement pour des raisons de fiabilité (étanchéité à garantir), de coûts (prix du gaz) et de procédé de fabrication (adapter toutes les chaînes de montage).

Dans ce chapitre, nous avons pu corréler les mesures diélectriques avec les propriétés physico-chimiques des produits. Nous avons ainsi pu proposer deux méthodes de suivi de l'état de dégradation de l'isolation. La première une mesure diélectrique : la mesure de capacité et plus précisément la variation de celle-ci avec le temps. Celle-ci est un marqueur avéré du vieillissement de l'isolation mais difficilement réalisable sur un moteur. La seconde est une méthode chimique : la récupération et l'analyse des gaz de décomposition. Ces deux méthodes doivent être étudiées dans des conditions industrielles afin de déterminer leur faisabilité.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Les systèmes de ventilation forcée assurent la fonction de renouvellement d'air dans les locaux confinés : parking sous-terrains, tunnels, entrepôts, ateliers, couloirs... En fonctionnement dit 'normal', la valeur de la température nominale de ces systèmes est la résultante de la température ambiante, de celle des gaz évacués (gaz d'échappement, vapeur,...), de l'échauffement dû à la nature et au nombre de sources de chaleur (véhicules, machines,...), etc. Lors de sollicitations extrêmes (incendie), ces systèmes sont amenés à extraire des fumées dont la température est de l'ordre de quelques centaines de degrés. Dans ces conditions, la pérennité de cette fonction d'extraction doit être assurée pendant un temps minimum garanti, de manière à assurer l'intégrité des biens et la survie des personnes. Actuellement les normes imposent une durée de fonctionnement minimale de 1 heure à 2 heures pour des températures s'étendant de 200 à 400°C. Les moteurs assurant cette fonction sont des moteurs asynchrones fermés dont la réalisation a nécessité une attention particulière dans le choix, l'agencement et le test de tous les éléments qui les constituent. En ce qui concerne l'aspect isolation électrique, ces machines sont bobinées à partir de fils émaillés de classe thermique classique "H" (180°C) ou de classe supérieure, spécialement réalisés par les constructeurs pour supporter ces très hautes températures. Cependant, malgré un fonctionnement avéré, le comportement du système d'isolation électrique de ces machines sous très haute température est encore à ce jour mal connu. En outre, peu d'études académiques ou industrielles ont été menées de manière à mieux appréhender la problématique de tenue des isolants polymériques au delà de leur classe thermique de fonctionnement. Notamment, très peu de travaux n'ont en effet tenté de proposer des corrélations entre mesures diélectriques et mesures physico-chimiques. Ce travail de thèse est une contribution à une meilleure compréhension de la dégradation des polymères utilisés dans la conception des systèmes d'isolation de ces machines soumises à des températures s'échelonnant de 200 à 400°C.

Compte tenu des objectifs industriels de ce travail, le choix des matériaux étudiés s'est naturellement porté sur les matériaux utilisés dans les systèmes d'isolation des moteurs de désenfumage actuellement sur le marché. Il s'agissait en effet de comprendre les mécanismes de dégradation à l'origine de la perte de la fonction d'isolation, d'effectuer une classification de ces matériaux et éventuellement de pouvoir extraire de cette étude des éléments permettant

de proposer une détection d'un début de dégradation. Cette détection pourra naturellement être appliquée également à d'autres machines ayant à subir de manière transitoire des sollicitations thermiques fortes, c'est-à-dire dépassant accidentellement la réserve thermique tolérée par leur classe d'isolation. Les matériaux qui ont été étudiés dans ce travail sont les émaux constituant l'isolation entre spires des bobinages : le Polyesterimide (PEI), le Polyamide-imide (PAI) ainsi que le Polyimide.

Le système d'isolation d'une machine tournante (isolation entre spires, entre phases, d'encoches) est relativement complexe à étudier dans son ensemble, particulièrement sous très haute température à cause des différentes réactions pouvant intervenir et/ou interagir entre ces différents constituants : oxydation du cuivre, diffusion du cuivre, délamination des différentes couches constituant un émail, bonne tenue en température de certains matériaux masquée par celle des matériaux moins résistants,...). De manière à mieux identifier le comportement 'intrinsèque' de chacun des constituants, ceux-ci ont donc été étudiés indépendamment les uns des autres. Ainsi, pour les couches doubles PAI/PEI utilisées classiquement pour l'émaillage de fils de cuivre, les comportements du PEI et du PAI seuls ont été également analysés de manière à évaluer le rôle de chacun d'entre eux. Pour s'affranchir de la problématique d'oxydation du cuivre constituant les fils et pouvant entraîner une diffusion de l'oxyde de cuivre ainsi formé dans l'isolant, des électrodes inoxydables ont été préférées à des électrodes en cuivre. Enfin pour les mesures diélectriques effectuées sur plaques, des échantillons monocouche ont été préférés à des échantillons multicouches.

Dans ce travail, les mesures électriques choisies pour estimer l'évolution des propriétés des matériaux isolants en fonction de la température ont été la mesure de capacité, la mesure du facteur de pertes ainsi que la mesure de la rigidité diélectrique. Concernant les spectroscopies diélectriques, non destructrices, une attention particulière a été apportée à la réalisation d'une cellule de mesure fiable en hautes températures (armature en acier, assemblage en éléments céramiques, amenées de tension en fils spéciaux,...). Les mesures de rigidité diélectriques, mesures destructrices, ont été, quant à elles, conjointement réalisées sur plaques et sur fils (paires torsadées). Pour infirmer ou confirmer que les évolutions de ces grandeurs électriques étaient bien associées à des dégradations provoquées par la température, des mesures physico-chimiques ont été réalisées: analyse Infrarouge (FTIR), analyses thermo-gravimétriques (ATG), analyse chromatographiques en phase gazeuse (GPC) et spectroscopie de masse (SM).

Les résultats obtenus laissent apparaître une évolution “anormale” de la capacité des échantillons de PEI-PAI à partir de 325°C. Ces résultats se retrouvent globalement dans l'évolution des facteurs de pertes. Les mesures ATG ont confirmé que la perte de masse, associée à une dégradation du PEI-PAI, n'intervenait également qu'à partir de 300°C. Analysés séparément, les mesures FTIR et ATG réalisées sur le PEI et le PAI seuls ont démontré que le PEI était le composé qui se dégradait pour la température la plus basse. En effet le spectre FTIR correspondant a fait apparaître une stabilité fonctionnelle avérée jusqu'à 300°C. Au delà, et notamment au dessus de 350°C, la dégradation du PEI est appréciable (modification de la fonction). En revanche, le PAI n'a pas montré de dégradations apparaissant en deçà de 400°C. Les mesures ATG réalisées sur ces deux isolants ont d'ailleurs fournis des résultats concordants.

Pour des températures d'essais croissantes, les fonctions qui vont chronologiquement être affectées sont la fonction Ester, Amide puis finalement la fonction Imide.

Les mêmes types de mesures ont été réalisés sur le PI. Les résultats obtenus n'ont pas fait apparaître de modifications significatives tant sur les mesures de capacité (et facteur de pertes) que sur les mesures physico-chimiques (FTIR et ATG) dans la gamme de température de 200 à 400°C. Ce matériau peut donc être considéré comme stable dans cette gamme de température, les dégradations n'étant initiées qu'à partir de 500°C. Cependant, compte tenu de son coût très élevé, l'utilisation de ce matériau dans la conception des systèmes d'isolation des machines étudiées n'est pas envisageable.

Contrairement aux mesures de spectroscopies diélectriques, les dégradations du PEI-PAI et du PI n'ont pu être appréciées à partir des mesures de rigidité diélectrique. En effet, l'évolution de cette grandeur en fonction de la température est monotone depuis 200°C jusqu'à 400°C. Des ruptures de pente dans cette gamme de températures ont été attribuées aux transitions de phase de ces matériaux. Le mécanisme amenant la rupture diélectrique de ces polymères est probablement pour partie d'origine thermique. Les dégradations occasionnées sur la structure dans cette gamme de température, notamment dans le PEI, ne sont donc pas perceptibles.

Les mesures de capacité, à la différence des mesures de rigidité diélectrique, se sont avérées comme étant représentatives de l'état de dégradation du matériau. Cependant, une telle mesure, dans le cadre d'un suivi de dégradation d'un moteur, semble difficile voire irréalisable. En effet, les isolants étudiés dans ce travail sont les isolants entre spires d'une même bobine. Une mesure de capacité consisterait :

- en une mesure macroscopique “off line” aux bornes d’un enroulement. Cette capacité est faible car elle résulte de la mise en série des capacités entre fils. Dans ce cas les capacités d’encoches, entre-phases ainsi que la capacité équivalente du vernis d’imprégnation sont autant de capacités parasites pour cette mesure. L’évolution de ces isolants soumis à de très hautes températures n’a d’ailleurs pas fait l’objet de notre présente étude.

- en une mesure localisée (toujours en off-line) entre quelques spires à partir de fils de mesure sortis (machine instrumentée). La température n’étant pas uniformément répartie dans les bobinages, la détermination de ces spires sélectionnées est par conséquent un point crucial. Une alternative à ces mesures consisterait en une détection des produits issus de la dégradation de l’isolation sous l’effet de la température. Le PI ayant été identifié comme stable dans la gamme de température considérée, seul l’assemblage PEI-PAI a focalisé toute notre attention. Le couplage entre des mesures chromatographiques et de spectroscopie de masse a, à cet effet, été réalisé sous atmosphère oxydante et inerte. L’analyse de ces mesures nous a permis d’identifier les différents produits issus de la dégradation du matériau initial ainsi que leurs seuils d’apparition. Sous air, un décalage de ces seuils vers les basses températures a naturellement été observé. Les informations extraites de ces mesures nous ont permis de proposer des schémas de dégradations préférentiels pour chaque type de milieu, permettant ainsi de mieux comprendre les processus de dégradation de ces matériaux.

Pour être facilement détectable, le ou les matériaux de décomposition qui devront être recherchés sont naturellement ceux qui seront relâchés en grande quantité. En outre, pour une prédiction efficace, ce ou ces composés doivent être les premiers à être relâchés. Nos analyses ont fait apparaître que le benzaldéhyde et l’acide benzoïque sont les composés qui répondaient le mieux à tous ces critères. Le premier peut être capté par une cartouche possédant un adsorbant solide (silice) imprégné d’un agent de dérivation. La cartouche pouvant ensuite être désorbée de différentes manières (mise en contact avec un réactif, méthode thermique,...). Le second peut être également capté par un adsorbant solide (silice) mais également récupéré par refroidissement (celui-ci étant solide à température ambiante). Ces deux composés absorbent les rayonnements UV à différentes longueurs d’ondes et pourraient donc être détectés par éclairage sur un adsorbant. Quel que soit le composé sélectionné pour la détection d’un début de dégradation de l’isolation électrique, il sera nécessaire de prévoir à la conception du moteur un dispositif permettant son prélèvement. Les moteurs de sécurité haute température étant fermés (mais pas étanches), le confinement d’une partie de ces produits de décomposition à l’intérieur de la machine rendra leur captation plus aisée.

Les travaux qui ont été rassemblés dans ce manuscrit ont concerné l'étude de la dégradation des matériaux d'isolation entre spires des moteurs haute température. De manière à pouvoir comprendre le comportement global de ces machines, différents aspects devront être à présent traités. Il s'agit notamment d'étudier le comportement des matériaux constituant les autres isolations: isolants entre phases et isolants d'encoche, problématique non abordée dans cette étude. Il s'agira également de déterminer l'impact de l'inévitable oxydation et migration du cuivre sous haute température sur les propriétés des matériaux que nous avons étudiés, notamment de déterminer son impact sur la cinétique de dégradation de isolants. Enfin les sollicitations mécaniques (vibrations) et thermomécaniques (dues aux différences de coefficients d'expansion thermique) devront être prises en compte, celles-ci pouvant être autant de facteurs accélérant la dégradation de l'isolation en induisant des phénomènes tels que la délamination entre couches successives d'émail ou entre le cuivre et l'émail, la fissuration de celui-ci,...

Références bibliographiques

Références bibliographique

(Amborski, 1963): L.E. Amborski "H-Film-A new high temperature dielectric" American Chemical Society, Vol. 2(3), 1963, Page(s): 189-194

(Araki, 1993): C. Araki, T. Taguchi "Thermal degradation of polyesterimide magnet wire" Conference on Electrical Insulation and Dielectrical Phenomena, 1993, Page(s) :526-531

(Baumgarten, 1995): G. Baumgarten, G. Hegemann "Isothermal Thermogravimetric Analysis as a Tool to Determine High Temperature Performance of impregnating Resins" 1995, Page(s): 571-575

(Benard, 1962): J. Benard et coll. "Oxydation des métaux", Gauthier-Villars éditeur, 1962, tome I et II

(Brown, 1982): J.R. Brown, A.J. Power "Thermal Degradation of Aramids : Part I Pyrolysis/Gas Chromatography/Mass Spectroscopy of Poly(1,3-phenylene isophthalamide) and Poly(1,4-phenylene terephthalamide)" Polym. Degrad. Stab., 1982, 4(5), Page(s) : 379-392

(Chi, 2005): Z. Chi, X. Yao, J. Xu "Thermal decomposition kinetics of thermotropic liquid crystalline polyesterimide" Journal of Applied Polymer Science, Vol. 98, 2005, Page(s):2467-2472

(Dutruch, 1996): L. Dutruch "Etude de la réticulation, du vieillissement et de la dégradation thermique de bisnadimides : couplage analyse thermo-gravimétrique-chromatographie en phase gazeuse" Thèse Université Claude Bernard - Lyon I, 1996

(Ehlers, 1970): G.F.L. Ehlers, K.R. Fisch, W.R. Powell "Thermal Degradation of Polymers with Phenylene Units in the Chain. IV. Aromatic Polyamides and Polyimides" J. Polym. Sci.: Part A-1, 1970, 8, Page(s) : 3511-3527

(Gay, 1968): F.P. Gay, C.E.Berr "Polypyromellitimides : details of pyrolysis" J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1968, 6, Page(s) : 1935-1943

(Ghosh, 2000): S. Ghosh, D. Khastgir, A.K. Bhowmick, P.G. Mukunda “Thermal degradation and ageing of segmented polyamides” *Polymer degradation and stability*, 2000, Page(s): 427-436

(Gribkova, 1970): P.N. Gribkova, V.V. Rode, Y.S. Vygodskii, S.V. Vinogradova, V.V. Korshak “Degradation of aromatic polyimides at high temperature” *Polym. Sci. USSR*, 1970, 12(1), Page(s): 252-263

(Grzybowski, 2004): S. Grzybowski, S. Bandaru “Effect of multistress on the lifetime characteristics of magnet wires in flyback transformer” *Conference Record of the 2004 International Symposium on Electrical Insulation*, September 2004, Page(s): 200-203

(Grzybowski, 2004): S. Grzybowski, S. Bandaru, N. Kota, C.F. King “Lifetime characteristics of magnet wires under pulse voltage” *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2004, Page(s): 145-148

(Gumbel, 1958): E.J. Gumbel “*Statistics of Extrêmes*” Columbia University Press, 1958

(Huo, 1993): P.P. Huo, P. Cebe “NEW-TPI thermoplastic polyimide: dielectric and dynamic mechanical relaxation” *Polymer*, Vol. 34(4), 1993, Page(s): 696-704

(Ieda, 1980): M. Ieda “Dielectric breackdown process of polymers” *IEEE Trans. Elec. Ins.*, Vol. 15 (3), 1980, Page(s): 206-224

(Iida, 1993): K. Iida, R.Nakanishi, S. Nakamura, G. Sawa, T. Okumura, C. Takeya “Preparation of polyamide-imide films containing glass by sol-gel process and their dielectric breakdown” *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 1993, Page(s): 618-623

(Iida, 1995): K. Iida, M. Masaki, S. Nakamura, G. Sawa, “Effect of coupling agent on dielectric breakdown of glass-polyamide-imide composite films prepared by sol-gel process” *International Symposium on Electrical Insulating Material*, 1995, Page(s): 343-346

(Kovarskii, 1973): M. Kovarskii, N.G. Annekova, V.V. Gur'Yanova, A.B. Blyumenfel'D "The mechanism of oxidation of polyimides" Polym. Sci. USSR, 1973, 1(3), Page(s) : 2783-2790

(Krasnov, 1970): Y.P. Krasnov, V.P. Aksenova, S.N. Krar'Kov, S.A. Baranova "Mechanism of Thermal Degradation of Aromatic Polyimides with Different Chemical Structures" Polym. Sci. U.S.S.R., 1970, 12, Page(s): 989-1003

(Lawless, 1976): J.F. Lawless, P. Wang "A simulation study of ridge and other regression estimators" Commun. Stat., Theory Methods A5, 1976, Page(s): 307-323

(Lian, 1990): A.Lian, L.Martinu, J.E.Klemberg-Sapieha, M.R.Wertheimer "Electrical properties of silicon oxide/polyimide double layer structures" Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1990, Page(s): 159-165

(Melcher, 1989): J. Melcher, Y. Daben, G. Arlt "Dielectric effects of moisture in polyimide" Transactions on Electrical Insulation, Vol. 24 (1), 1989, Page(s) 31-38

(Muramoto, 1997): Y. Muramoto, M. Nagao, M. Kosaki "Self-healing breackdown characteristics of Polyimide thin films" CEIDP Annual report IEEE, 1997, Page(s): 158-161

(Nagao, 1976): N. Nagao, G. Sawa, M. Ieda "Electrical breakdown of polyethylene film in Glass Transition Temperature Region" Trans. Inst. Elect. Eng. of Japan, Vol. 96-A, 1976, Page(s): 605-611

(Niyogi, 2002): S. Niyogi, S. Maiti, B. Adhikari "Polyimide and Nylon 6 Blend Film : Preparation, Characterization and Thermal Behavior" Polymer Engineering and Science, Vol. 42 (2), 2002, Page(s): 336-345

(Okamoto, 1995): K. Okamoto, T. Maeda, K. Haga "Copper ion migration in insulated metal substrates" EEIC/EMCW Chicago, 1995, Page(s): 659-663

(Oksent'Evich, 1977): L.A. Oksent'Evich, M.M. Badayeva, G.I. Tuleninova, A.N. Pravednikov "The thermal degradation mechanism of models compounds of aromatic polyimides" Polym. Sci. USSR, 1977, 19, Page(s) : 637-645

(Park, 1999): J.K. Park, H.G. Kim, J.T. Kim, D.C. Lee "Electrical insulation properties of the polyimide prepared by VDPM" CEIDP Annual report IEEE, 1999, Page(s): 281-284

(Raihane, 2000): M. Raihane, J.P. Monthéard, G. Boiteux "Etude diélectrique de deux copolymères du méthylcyanure de vinylidène avec le 4-fluorostyrène et le 4-chlorostyrène" Macromol. Chem. Phys., Vol. 201 (17), 2000, Page(s): 2365-2370

(Ralston, 1991): A.R.K. Ralston, M.C. Buncick, D.D. Denton, T.E. Boltshauser, J.M. Funk, H.P. Baltes "Effects of aging on polyimide: a model for dielectric behaviour" IEEE International Conference on 24-27 June 1991, 1991, Page(s): 759-763

(Rode, 1968): V.V. Rode, P.N. Gribkova, Y.S. Vygodskii, S.V. Vinogradova, V.V. Korshak "Influence of amide groups as links in polyimides in their thermal stability" Polym. Sci. USSR, 1968, 10(11), Page(s): 1780-1787

(Rothman, 1980) : L. Rothman "Properties of Polyimide Films" Journal of electromechanical Society : Solid-State Science and Technology, Vol. 127 (10), 1980, Page(s): 2216-2220

(Sacher, 1981): E. Sacher, J.R. Susko "Water Permeation of Polymer Film :III, High Temperature Polyimides" J.Appl. Polym.Sci., Vol 26, 1981, Page(s): 679-686

(Sacher, 1978): E. Sacher "Dielectric properties of polyimide film 1 : AC properties" IEEE vol EI 13 n°2, 1978

(Sacher, 1979): E. Sacher "Dielectric properties of polyimide film 2 : DC properties" IEEE vol EI 14, 1979

(Sagnier, 1995): C. Sagnier "Polyimide-amides – Polycondensation avec les Diisocyanates : « Microstructure - Mécanismes de Formation - Mécanismes de Dégradation Thermo-oxydante » " Thèse Université Claude Bernard – Lyon I, 1995

(Smith, 1977): S.R. Smith, S.A.S. Smith, J.F. Johnson “A mass spectrometric study of dielectric breakdown” IEEE Trans. Electr. Insul., Vol. EI-12 (6), 1977, Page(s) : 442-445

(Sugimoto, 1989): E. Sugimoto “Applications of polyimide films to the electrical and electronic industries in Japan” IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 5 n°1, 1989, Page(s): 15-23

(Tanaka, 1978): T.Tanaka, S.Hirabayashi, K.Shibayama “Thermal depolarisation current study of polypyromellitimide” J.Appl.Phys., 49(2), 1978

(Tchangai, 1989): T. Tchangai, Y. Ségui, K. Doukkali “Watersorption in polyamide-imide films and its effect on dielectric loss” Journal of Applied Polymer Science, 1989, Vol. 38, Page(s): 305-312

(Thebault, 1961): J.Y. Thebault “Distribution lognormale de certains caractères de quelques phénomènes géologiques et ses applications” Revue de Statistique Appliquée, Vol. 9 (2), 1961, Page(s) : 37-87

(Tsukiji, 1990): M. tsukiji, W. Bitoh, J. Enomoto “Thermal degradation and endurance of polyimide films” IEEE International Symposium on Electrical Insulation, June3-6, 1990, Page(s): 88-91

(Wang, 2004): H.H. Wang, S.P. Wu “Thermal and thermo-oxidative degradation properties of poly(benzimidazole amide imide) copolymers” Journal of Applied Polymer Science, 2004, Vol. 93; Page(s): 2072-2081

(Weibull, 1951): W. Weibull, “A Statistical Distribution Function of Wide applicability” J. Appl. Mech., vol. 18, 1951, Page(s): 292-297

(Wrasidlo, 1972): W. Wrasidlo “Motion in Poly(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitimide” J. Macromol. Sci.-Phys., Vol. B6 (3), 1972, Page(s): 559-570

(Wrasidlo, 1969): W. Wrasidlo, J.M. Augl “Aromatic polyimide-co-amides” Journal of Polymer Science: Part A-1, Vol. 7, 1969, Page(s): 312-332

(Wu, 1992): Shien-Yang Wu, Denice D. Denton “Dielectric Modeling of Polyimide Exposed to Environmental Stress” IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol 27 (2), 1992, Page(s): 362-373

(Zurakowska-Orszagh, 1979) : J. Zurakowska-Orszagh, T. Chreptowicz, A. Orzeszko, J. Kaminski “ Thermal Degradation of Polyimides -I- Investigation of the Role of Isoimide Structure on Degradation Process” Eur. Polym. J., 1979, 15, Page(s): 409-413

Annexes

Annexes

Annexe 1 : Réalisation d'une motorette

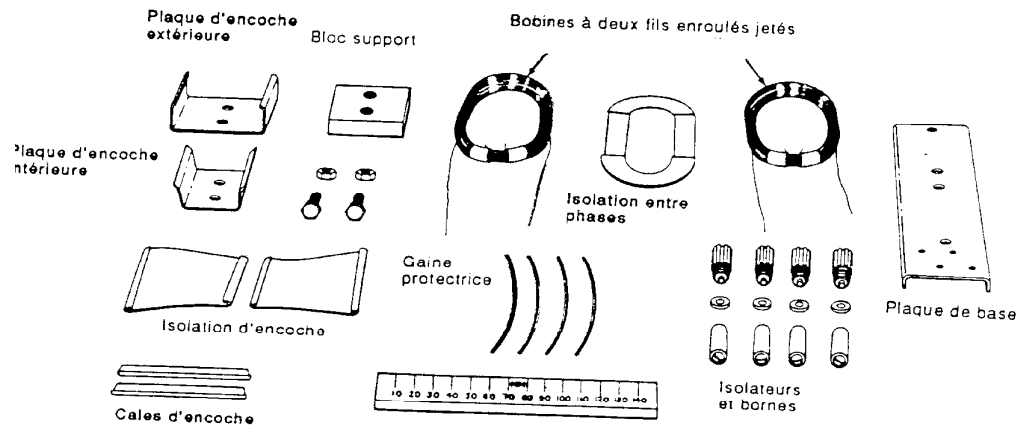


Figure 1 – Composants d'une motorette avant assemblage final

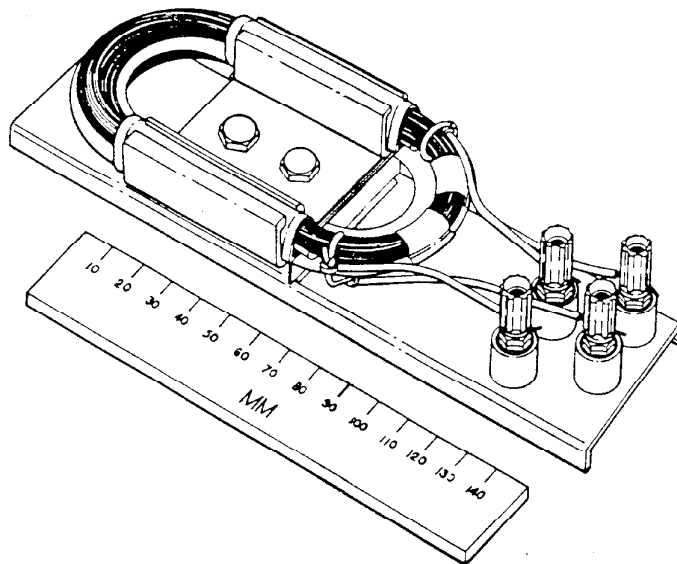


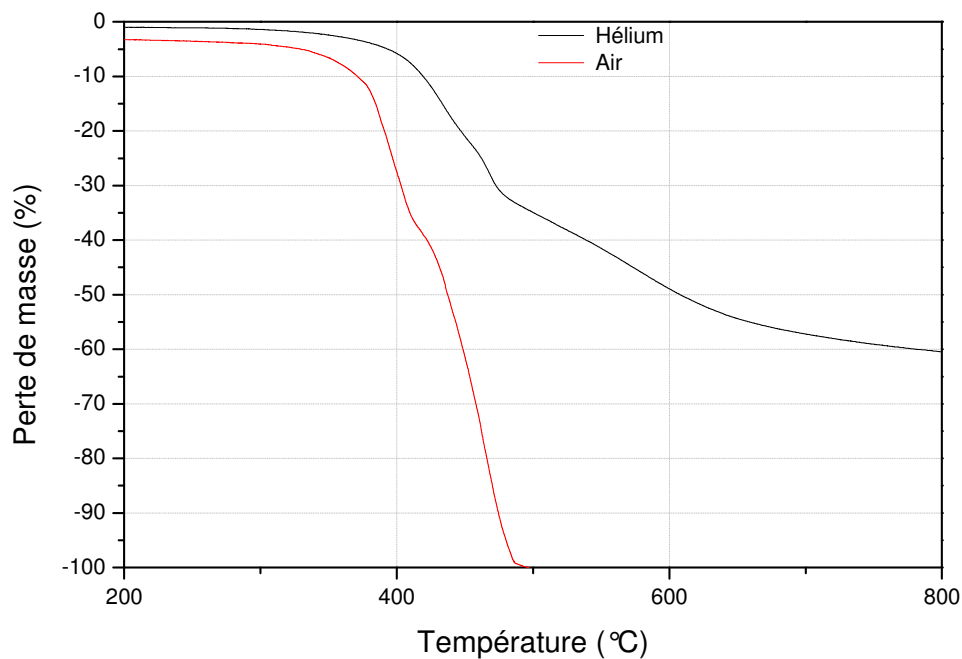
Figure 2 – Motorette entièrement terminée et vernie

Annexe 2 : Tension et nombre de tours pour la fabrication de la paire torsadée en fonction du diamètre du fils

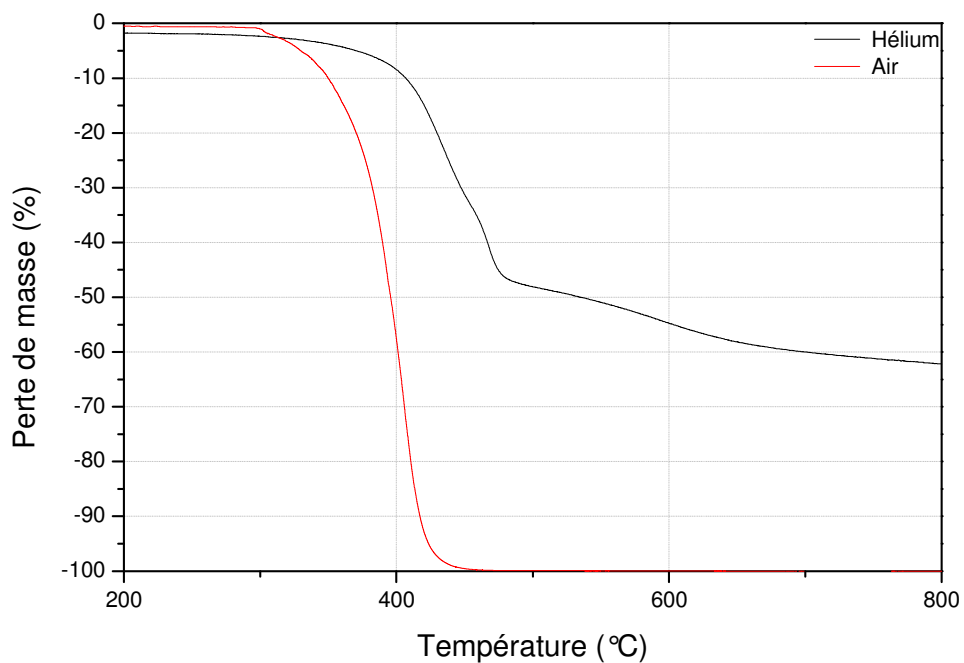
Twisted Pair Method: Tensions and Rotations		
AWG Size	Total Tension on Specimen (+2%)	Total Numbers of Rotations
8-9*	24 Pounds (107N)	3
10-11	24 Pounds (107N)	3
12-14	12 Pounds (53N)	4
15-17	6 Pounds (27N)	6
18-20	3 Pounds (13N)	8
21-23	1.5 Pounds (7N)	12
24-26	340 Grams (3.3N)	16
27-29	170 Grams (1.7N)	20
30-32	85 Grams (0.8N)	25
33-35	40 Grams (0.4N)	31
36-38	20 Grams (0.2N)	36
39-41	10 Grams (0.1N)	41
42-44	5 Grams (0.05N)	46

* Aluminium only

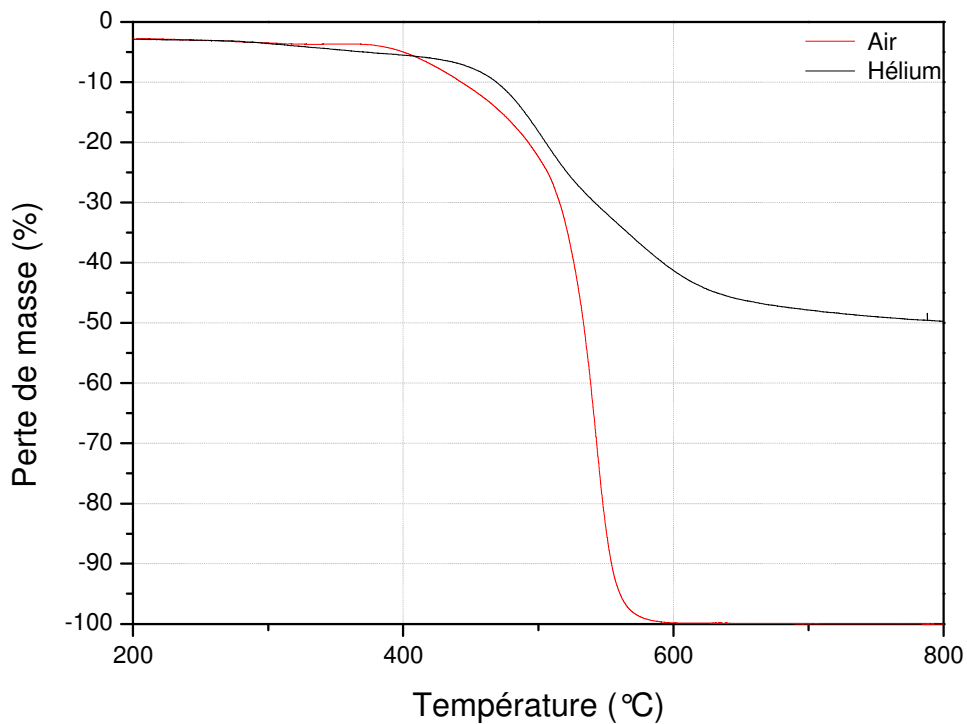
Annexe 3 : Comparaison de la perte de masse du PAI/PEI en fonction de la température et de l'atmosphère à 1°C/min



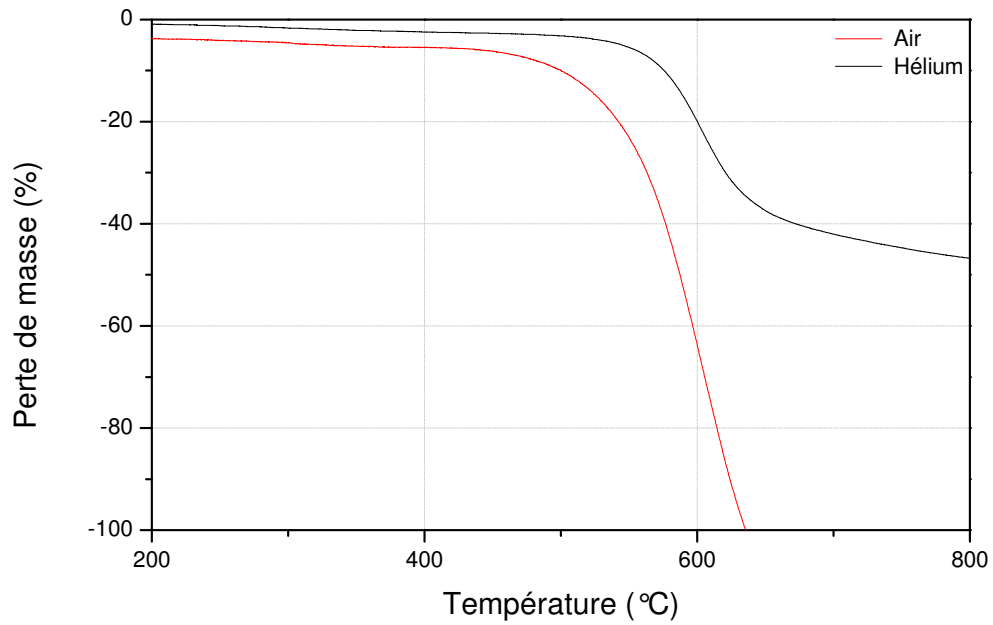
Annexe 4 : Comparaison de la perte de masse du PEI en fonction de la température et de l'atmosphère à 1°C/min



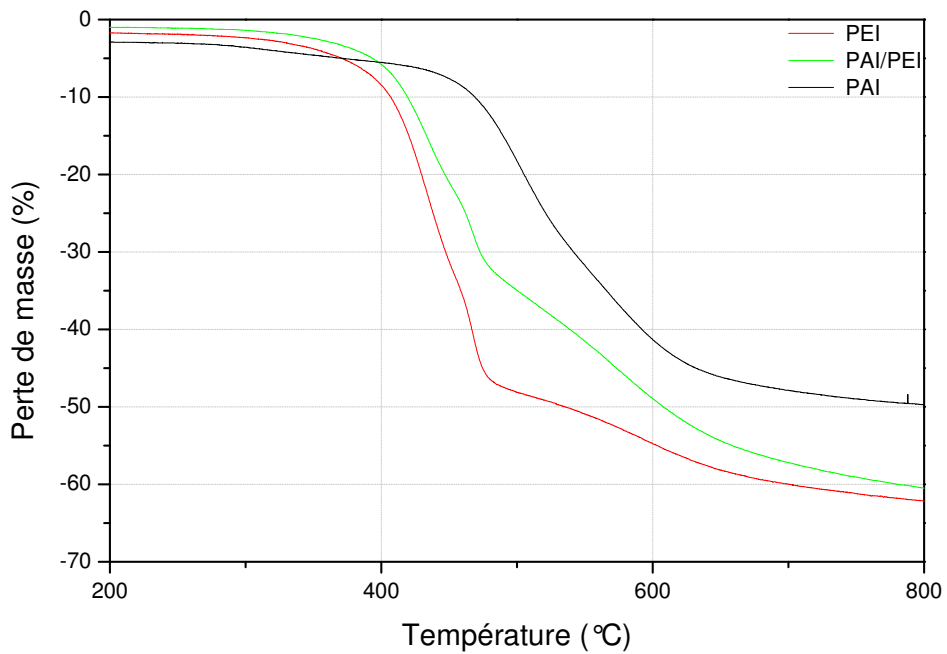
Annexe 5 : Comparaison de la perte de masse du PAI en fonction de la température et de l'atmosphère à 1°C/min



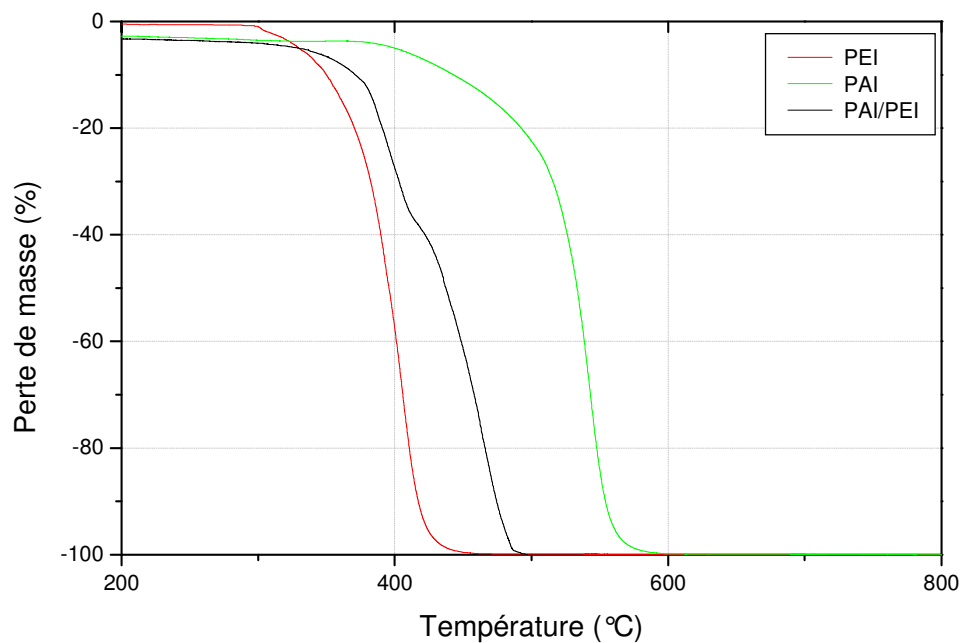
Annexe 6 : Comparaison de la perte de masse du PI en fonction de la température et de l'atmosphère à 1°C/min



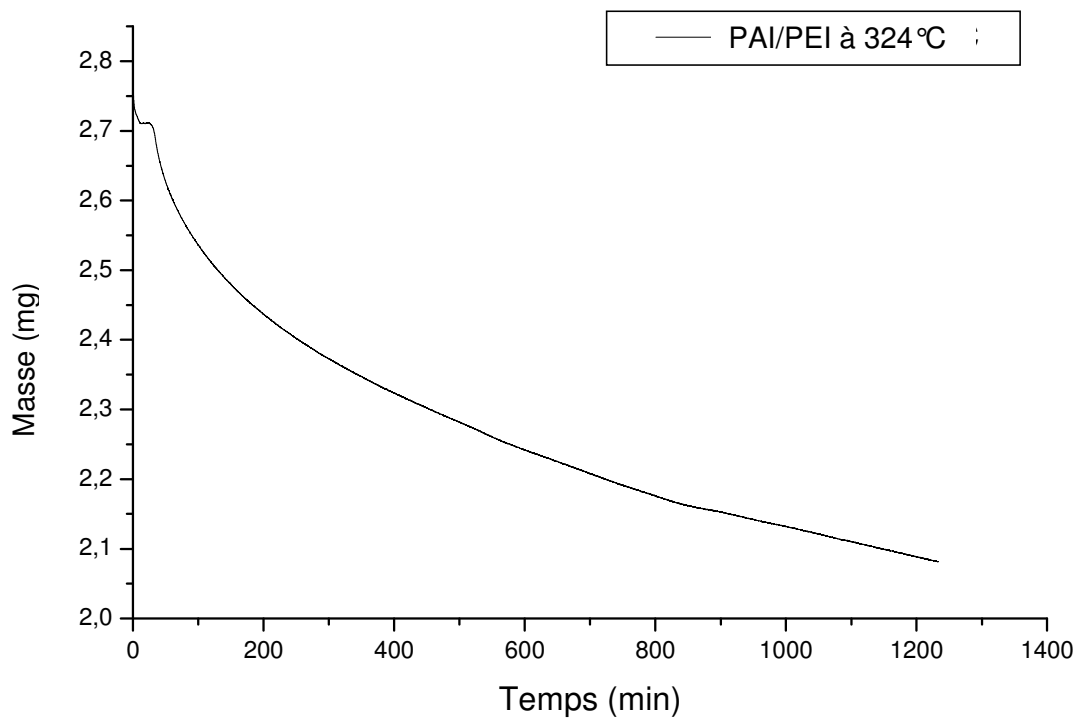
Annexe 7 : Comparaison des pertes de masses en fonction du type d'échantillon (PAI/PEI, PEI, PAI) sous Hélium à 1°C/min



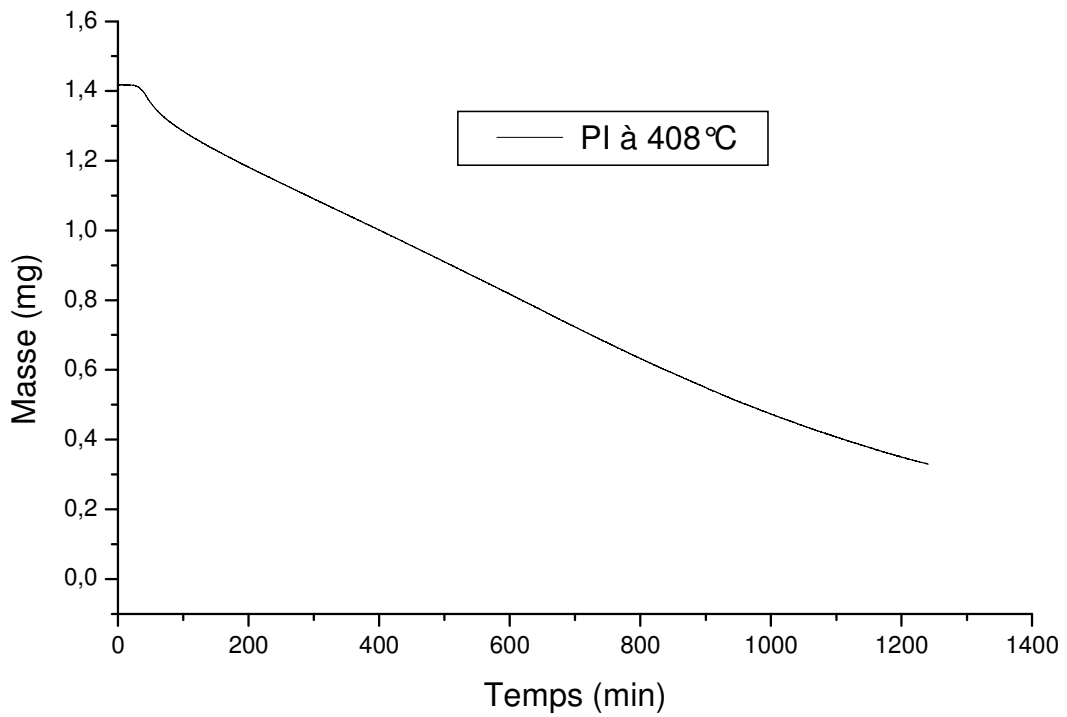
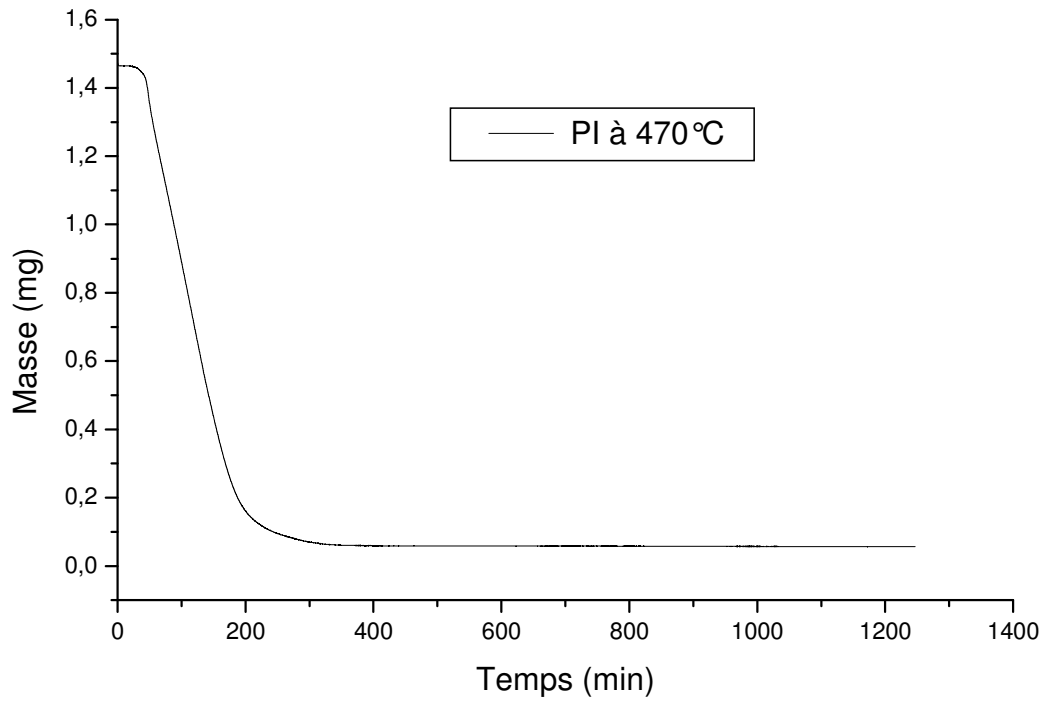
Annexe 8 : Comparaison des pertes de masses en fonction du type d'échantillon (PAI/PEI, PEI, PAI) sous air à 1°C/min



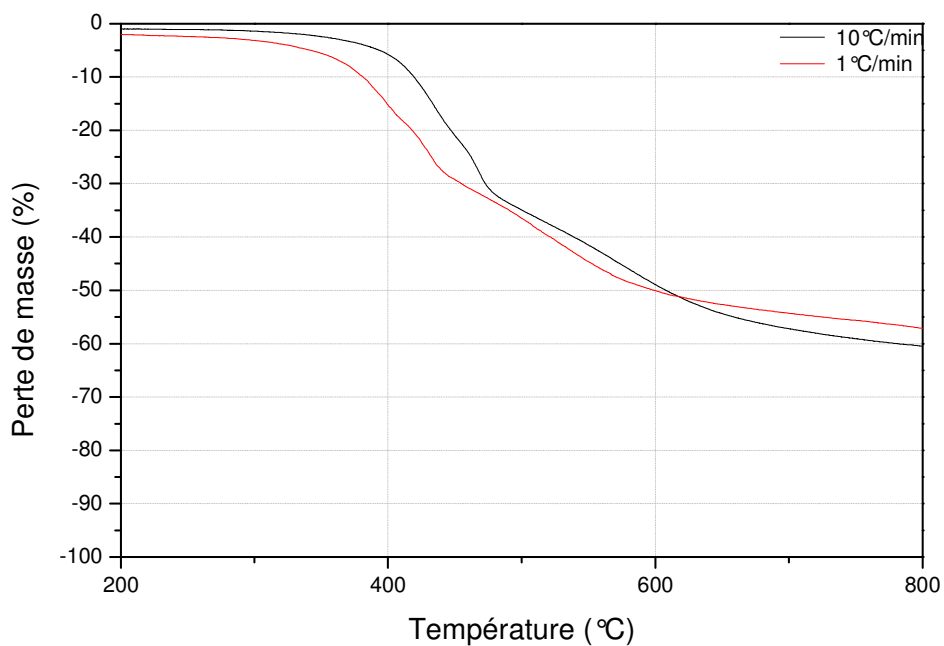
Annexe 9 : ATG isotherme du PAI/PEI à 324°C sous air



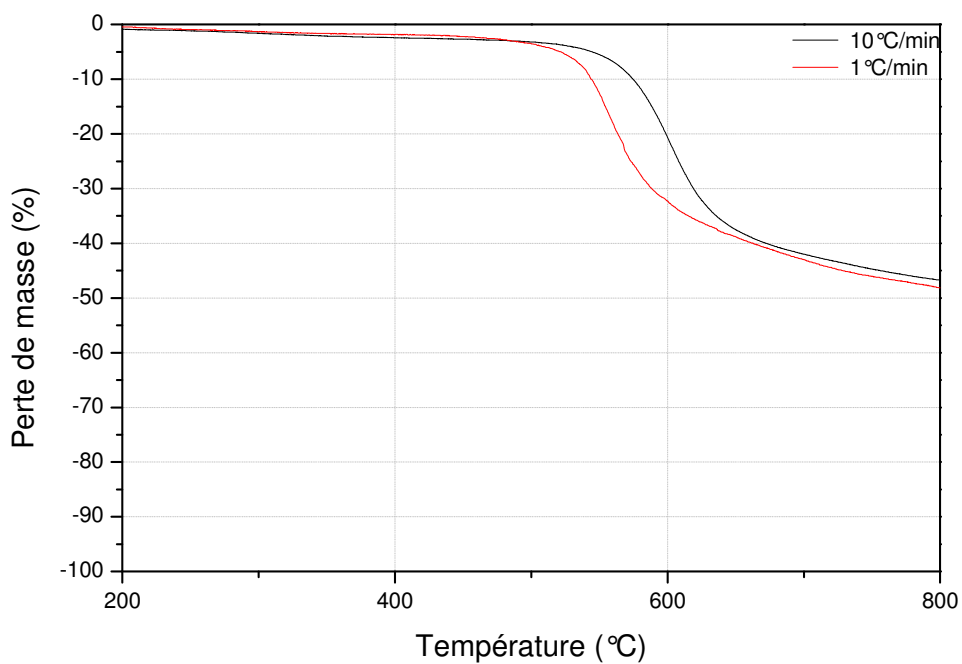
Annexe 10 : ATG isotherme du PI à 408 et 470°C sous air



Annexe 11 : Influence de la vitesse de montée en température sur la perte de masse du PAI/PEI (a) et du PI (b) sous Hélium

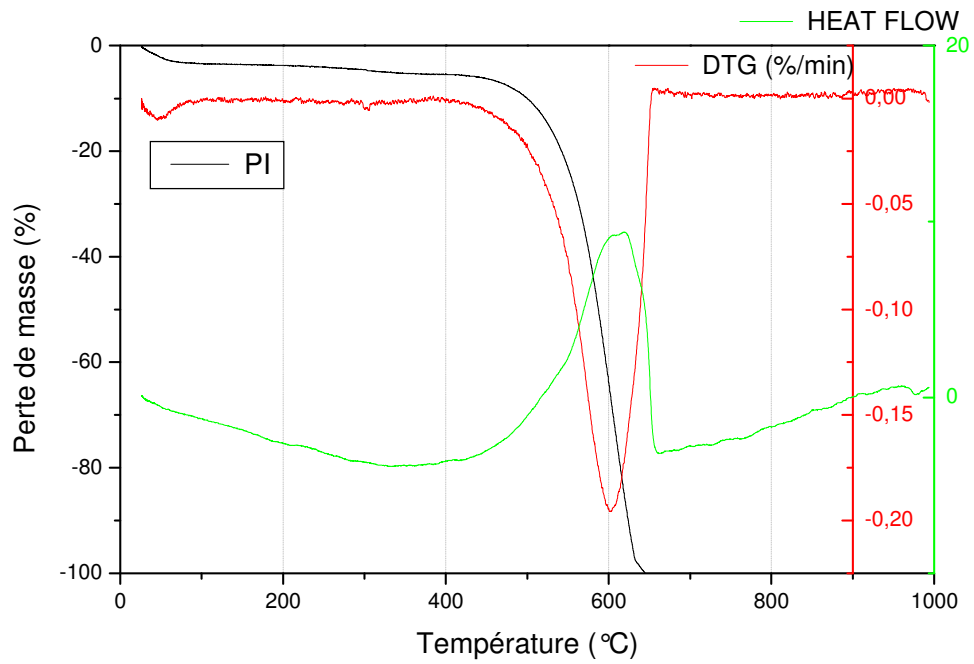
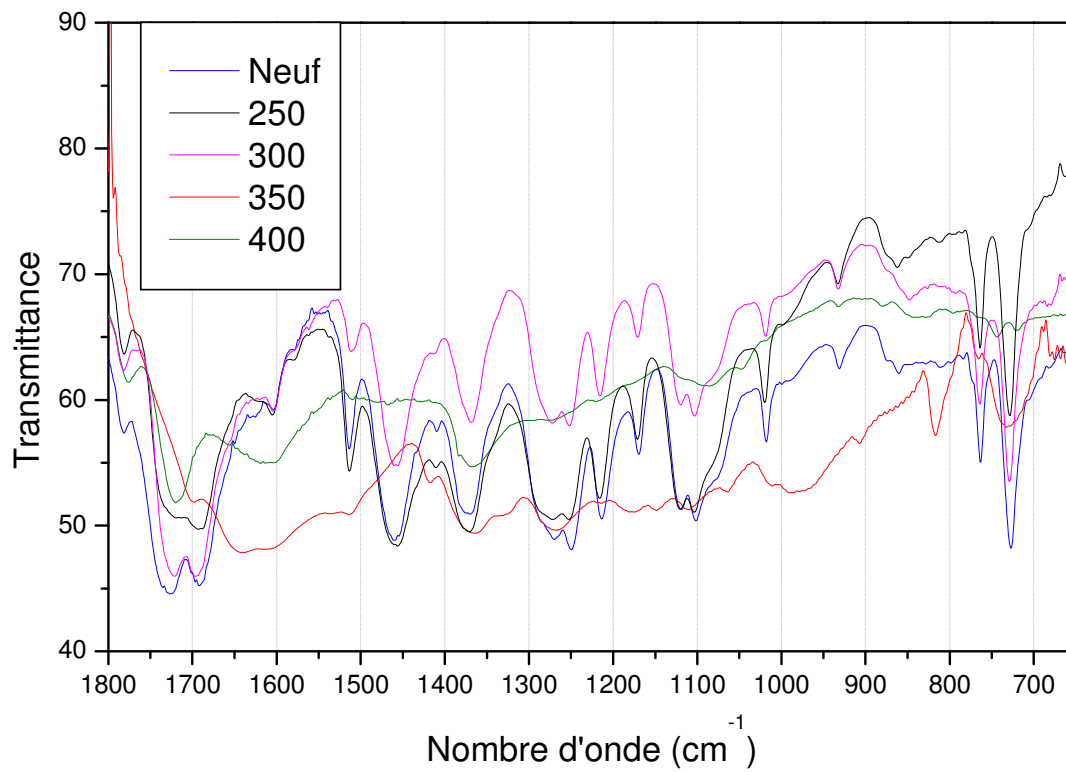


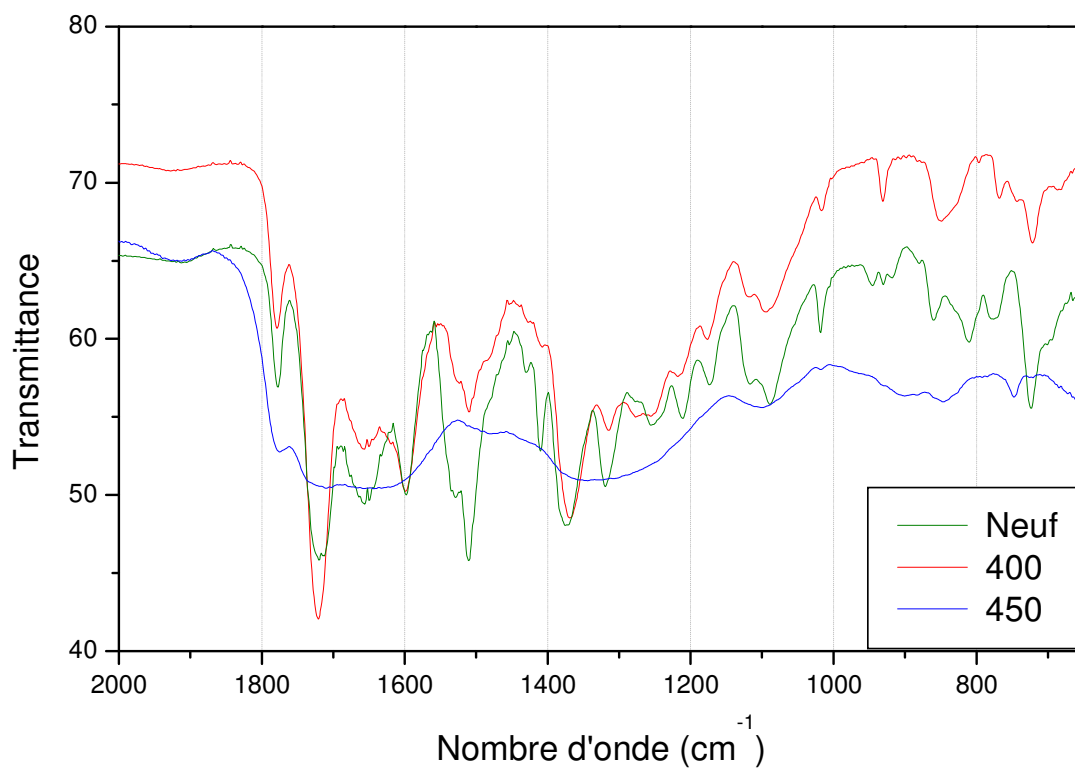
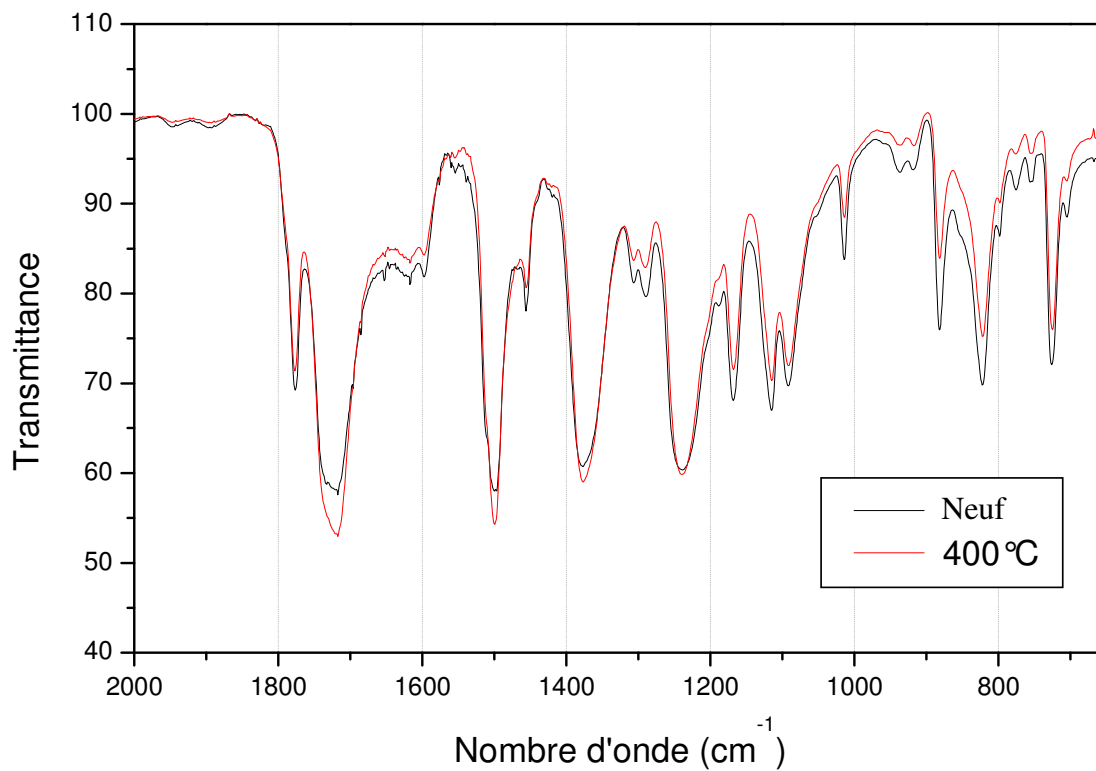
(a)



(b)

Annexe 12 : ATG du PI sous air

Annexe 13 : Spectre FTIR du PEI à différentes températures (1800-650 cm^{-1})

Annexe 14 : Spectre FTIR du PAI à différentes températures (2000-650 cm^{-1})Annexe 15 : Spectre FTIR du PI à différentes températures (2000-650 cm^{-1})

Contribution to the study of the behaviour of the systems of the rotating machines insulation with alternating current working under very high-temperature (200-400 degrees Celsius)

This work of thesis concerns the understanding of the behaviour of the alternative rotating machines insulation systems working under very high-temperature. The main domain of application of these machines is the smoke ejection of tunnels and underground parking during fires. During this phase of critical functioning, the temperature within the machine can achieve near 400°C. Under such thermal constraints the behaviour of polymer insulations constituting the system of insulation of these engines is badly known. The first part of this work consisted in drawing up a state of the art of isolation materials used at present on the conception of the insulation of such machines. Our attention concerned to the insulation between the turns of the windings. So as to bring to light possible correlations between the damages undergone by insulations under these severe thermal constraints and their electric properties, physical-chemical and dielectric measures were realized. The descriptions of the experimental devices used as well as experimental protocols are the object of the second part of this work. The detailed results are then presented in the third part. An evolution of the dielectric values appears in our results which seem in good agreement with the measures allowing estimating the state of progress of the damages of the insulating material according to the trial temperature. The chapter four is then dedicated to the exploitation of these results. The analysis of gases of decomposition allowed proposing schemes of damages of studied insulations.



AUTEUR :
Fabrice AYMOUNINO

TITRE :
Contribution à l'étude du comportement des systèmes d'isolation des machines tournantes à courant alternatif fonctionnant sous très hautes températures (200-400°C)

DIRECTEURS DE THESE :
Th. LEBEY ; D. MALEC

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE :
Université de Toulouse III – Paul Sabatier, le 03/12/2008

RESUME en français :

Ce travail de thèse porte sur la compréhension du comportement des systèmes d'isolation des machines tournantes alternatives fonctionnant sous très haute température. Le domaine d'application principal de ces machines est celui du désenfumage des tunnels et parkings souterrains lors d'incendies. Durant cette phase de fonctionnement critique, la température au sein de la machine peut atteindre près de 400°C. Sous de telles contraintes thermiques le comportement des isolants polymères constituant le système d'isolation de ces moteurs est actuellement mal connu. La première partie de ce travail a consisté à dresser un état de l'art des matériaux isolants employés actuellement dans la conception de l'isolation de telles machines. Notre attention s'est portée sur l'isolation entre les spires des bobinages. De manière à mettre en évidence d'éventuelles corrélations entre les dégradations subies par les isolants sous ces contraintes thermiques sévères et leurs propriétés électriques, des mesures physico-chimiques et des mesures diélectriques ont été réalisées. La description des dispositifs expérimentaux utilisés ainsi que des protocoles expérimentaux employés font l'objet de la deuxième partie de ce travail. Les résultats détaillés sont ensuite présentés dans la troisième partie. Nos résultats font apparaître une évolution des grandeurs diélectriques qui semble en bon accord avec les mesures permettant d'estimer l'état d'avancement des dégradations de l'isolant en fonction de la température d'essai. Le chapitre quatre est alors consacré à l'exploitation de ces résultats. L'analyse des gaz de décomposition a permis de proposer des schémas de dégradations des isolants étudiés.

MOTS-CLES :
POLYESTERIMIDE, POLYAMIDE-IMIDE, POLYIMIDE, CAPACITE, DIELECTRIQUE, FTIR, DEGRADATION, TEMPERATURE

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE :
Génie Electrique

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :
Laboratoire PLasma et Conversion d'Energie (LAPLACE)
118, route de Narbonne 31062 Toulouse cedex 9