

Caractérisation de polymères soumis à une décharge couronne

E.Belhiteche¹, M.A. Handala¹, N.Kireche¹, F.Zeboudj¹, H.Goudjil¹

¹Laboratoire Haute Tension, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 15000, Algérie
Mail : h.belhiteche@yahoo.fr

Résumé

Les polymères, grâce à leurs excellentes propriétés électriques, mécaniques et leur facilité de mise en œuvre, trouvent actuellement de nombreuses applications dans divers domaines (isolation électrique, aérospatiale, optique, métallurgie, biomédical, agroalimentaire, etc.). Cependant, les polymères présentent une résistance relativement faible aux décharges de surface comparés aux matériaux isolants tels que les céramiques ou le verre. Ainsi la fonctionnalisation de leur surface est plus facile en vue des applications industrielles, mais ils sont plus vulnérables quand ils sont utilisés dans les isolations électriques. Dans le présent travail, nous avons comparé le comportement de certains matériaux polymères tel que le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le styrène acrylonitrile (SAN) et la résine époxy vis-à-vis des décharges couronne. Les observations au MEB, les analyses FTIR et EDX, les mesures de l'angle de contact et des propriétés diélectriques ont montré l'influence du temps de vieillissement, du niveau et de la polarité de la tension de décharge appliquée sur les propriétés physicochimiques des matériaux étudiés. Lorsque la surface du matériau diélectrique est soumise à une décharge électrique, elle se dégrade, son hydrophobicité se réduit, sa résistivité superficielle diminue avec le temps de vieillissement. La charge déposée à la surface, déstabilisée par le faisceau électronique du microscope électronique à balayage provoque le développement d'une arborescence en surface.

Mots clés : Arborescences, décharge couronne, dégradation, hydrophobicité, vieillissement électrique.

I. INTRODUCTION

Les polymères isolants disposent d'atouts importants par rapport aux isolants classiques tels que le verre, la porcelaine, le papier imprégné. Ils ont l'avantage d'avoir des propriétés mécaniques meilleures, une mouillabilité plus faible, d'être plus légers et mis en œuvre plus facilement [1]. Néanmoins, ils présentent l'inconvénient d'être plus vulnérables à l'action des décharges de surface qui provoquent leur dégradation [2]. Une décharge qui se produit à la surface du polymère constitue un facteur de vieillissement responsable de la destruction de l'isolant [3] dont les processus physico-chimiques ne sont pas encore bien connus. Dans le présent travail, nous mettrons en évidence les effets de la décharge couronne sur une isolation en polymère (PMMA, SAN, Résine époxyde) à travers des analyses MEB et FTIR.

II. MODE EXPERIMENTAL

Lors de nos analyses, nous avons utilisé deux types d'échantillons de polymère : des plaques de 3 mm d'épaisseur pour l'analyse MEB et des films de quelque μm d'épaisseur pour l'analyse FTIR. Le dispositif expérimental est représenté par la figure 1.

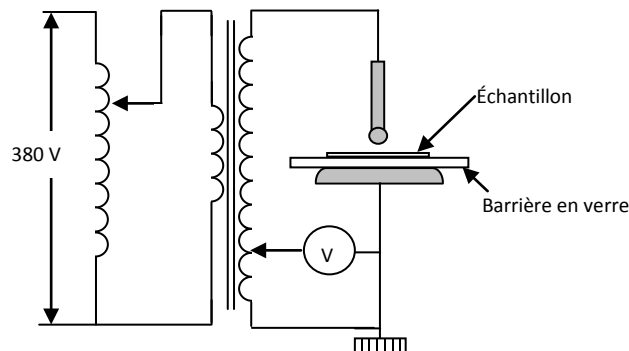


Fig.1. Dispositif expérimental

L'électrode sphérique est reliée à la haute tension et l'électrode plane mise à la terre. Les deux électrodes sont alimentées à l'aide d'une tension alternative délivrée par un transformateur d'essai dont les caractéristiques sont : $U=100\text{kV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $P = 10 \text{ kVA}$. La variation de la tension se fait à l'aide d'un autotransformateur qui se trouve au niveau du pupitre de commande.

A. Préparation des échantillons

A.1. Echantillons de PMMA et de SAN

Lors de nos analyses, nous avons utilisé deux types d'échantillons: des plaques circulaires de 3 mm d'épaisseur pour l'analyse MEB et des films de quelques μm d'épaisseur pour l'analyse FTIR. Pour préparer les films de PMMA, nous avons dissout un morceau de PMMA d'épaisseur 3mm et de dimension (3mm x 4mm) dans l'acétone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) et nous avons étalé la solution obtenue sur un disque en verre. Après quelques heures, l'acétone s'est évaporée et nous avons obtenu un film de PMMA ayant une épaisseur de l'ordre du dixième de millimètre.

La même opération a été effectuée pour préparer les films de SAN.

A.2. Echantillons de résine époxyde

Pour préparer ce polymère, nous avons mélangé une résine liquide avec 50% de durcisseur. Un agitateur électrique est utilisé pendant les premières minutes afin d'assurer une homogénéité du mélange. Ensuite, nous avons coulé le produit obtenu dans un moule de 3mm d'épaisseur (Fig.2).

Après solidification complète du mélange (au bout de deux jours), nous avons obtenu une plaque de forme parallélépipédique de laquelle nous avons découpé des échantillons carrés.

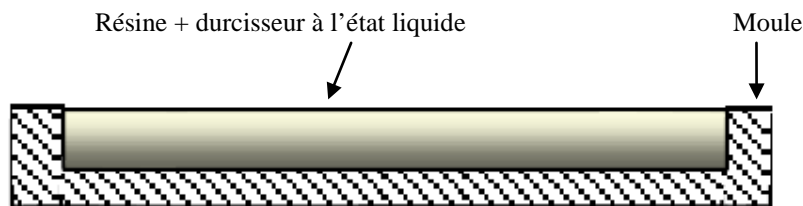


Fig.2. Moule pour la préparation des échantillons de résine époxy.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

Afin de mettre en évidence les effets de la décharge couronne sur les polymères en question (PMMA, SAN, résine époxy), nous avons utilisé des analyses FTIR et MEB, nous permettant de suivre le changement de la structure de l'échantillon, entraîné par le vieillissement électrique.

A. Analyse FTIR

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été faites à l'aide d'un appareil de type Shimadzu 8400. Elles nous donnent les transformations chimiques subies par l'échantillon: apparition ou disparition de groupements fonctionnels sous l'effet des décharges électriques.

Les résultats sont donnés par les figures 3, 4 et 5 respectivement pour le PMMA, le SAN et la résine époxyde.

Après 8h d'exposition aux décharges électriques (Fig.3), les groupements OH intramoléculaires ($3450\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$) que présente le PMMA à l'origine diminuent particulièrement le pic 1.

On remarque l'apparition du pic N°3 correspondant aux groupements CH_3 dans la bande allant de 2850 à 3000 cm^{-1} et la disparition du pic 2 dans la bande $[1750\text{-}1600] \text{ cm}^{-1}$ qui signifie la rupture de la chaîne principale C-C.

La structure du matériau a changé sous l'action de la décharge couronne.

La figure 4 montre les spectres de deux échantillons de SAN l'un vierge et l'autre soumis aux décharges durant 8 heures. Le spectre de l'échantillon vieilli montre que des groupements hydroxyles OH apparaissent à une fréquence de 3200 cm^{-1} (pic 1).

L'absorption à 1716 cm^{-1} (pic N°2) due à la double liaison C=O des groupes carbonyles [4-6] caractérisent l'oxydation du solide isolant [7].

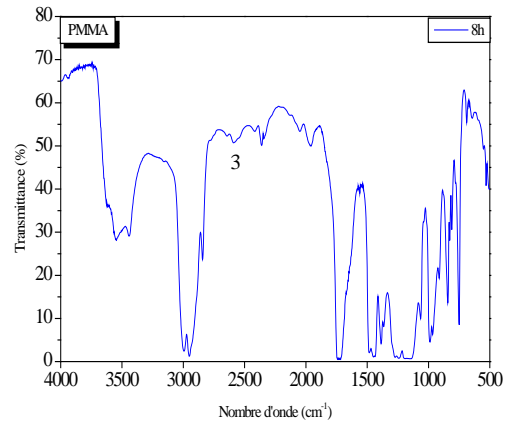
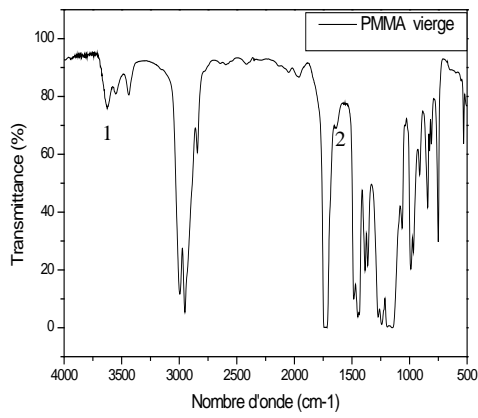


Fig.3. Spectre du PMMA vierge et vieilli pendant 8 heures.

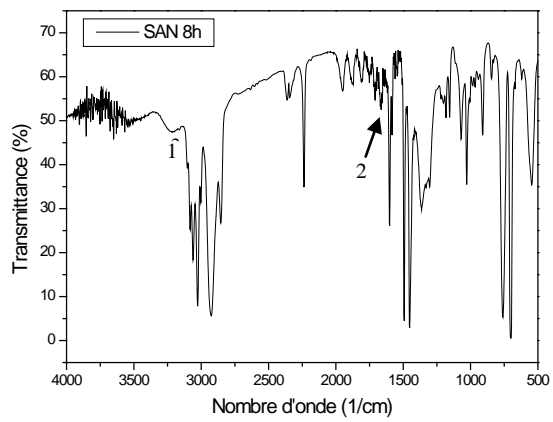
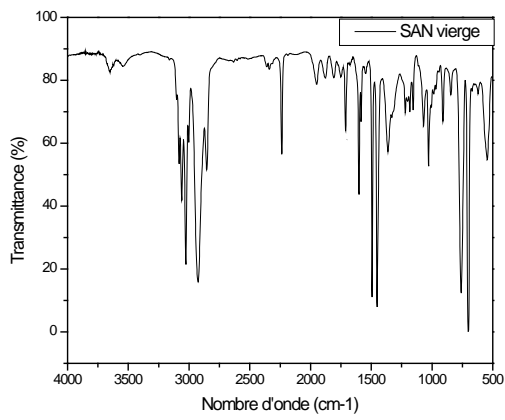


Fig.4. Spectre du SAN vierge et vieilli pendant 8 heures.

La figure5 montre les spectres des échantillons de la résine en forme de films : un échantillon vierge et un autre soumis aux décharges pendant 8 heures de temps. On remarque la diminution de l'intensité des pics 1 et 2 correspondant respectivement aux groupements OH et CH. La disparition du pic 4 (1750 cm^{-1}) nous renseigne sur l'apparition de groupements C=O.

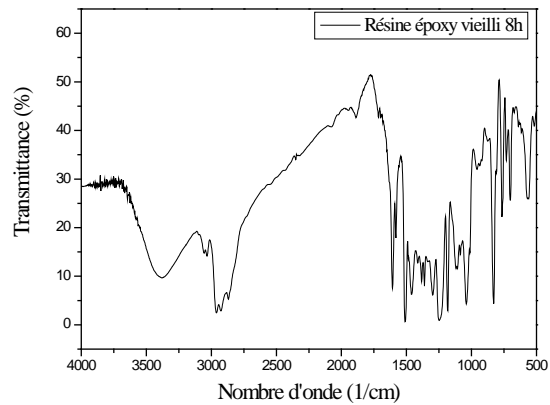
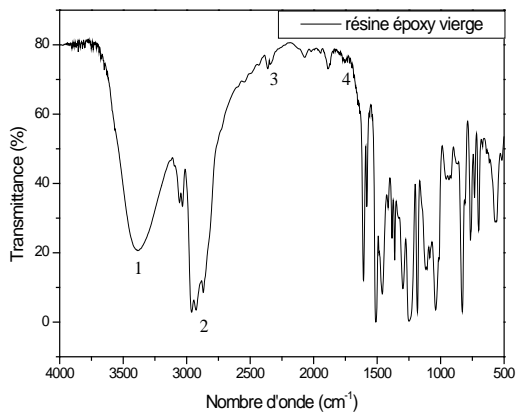


Fig.5. Spectre de résine époxyde vierge et vieilli pendant 8 heures.

B. Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation visuelle des échantillons a montré un changement de couleur des régions soumises aux décharges.

La topographie de ces régions a été observée à l'aide d'un microscope à balayage électronique (MEB) de marque Philips JOEL XL30.

Pour l'analyse des échantillons isolants, nous l'avons utilisé en mode environnemental pour ne pas métalliser les surfaces à observer comme cela est exigé dans les MEB classiques. Les tensions d'accélération du faisceau électronique peuvent varier de 0.2 à 30kV selon la profondeur d'analyse désirée. Une tension de 20kV correspond à une profondeur d'environ 1à10µm.

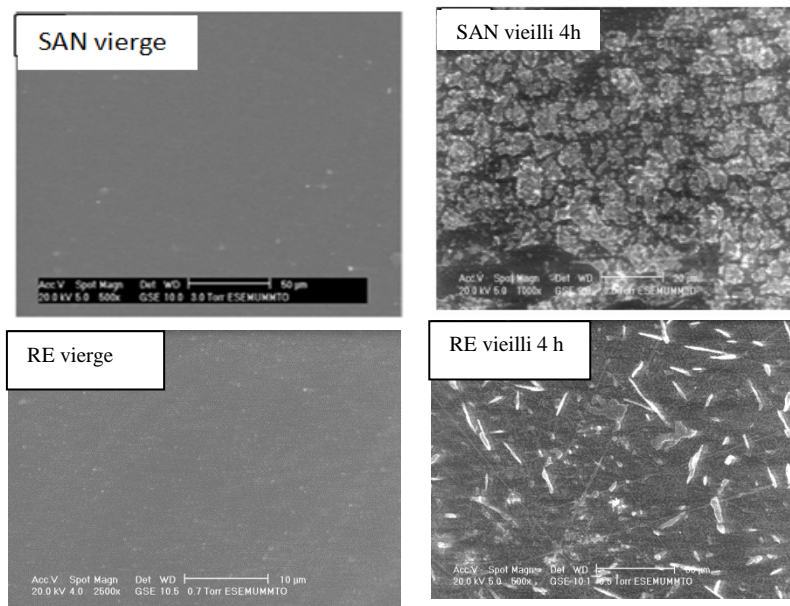


Fig.6. Micrographie MEB d'échantillons de SAN et de résine vierges et vieillis sous décharges couronne durant 4h

La figure 6 montre les micrographies des échantillons vierges et vieillis pendant 4 heures sous décharges couronne.

Les échantillons vierges présentent des surfaces lisses et homogènes. Par contre, pour les échantillons soumis aux décharges couronne pendant 4h, nous pouvons observer pour des profondeurs d'analyse correspondant à la tension de 20 kV la topographie des zones ayant subi des dégradations.

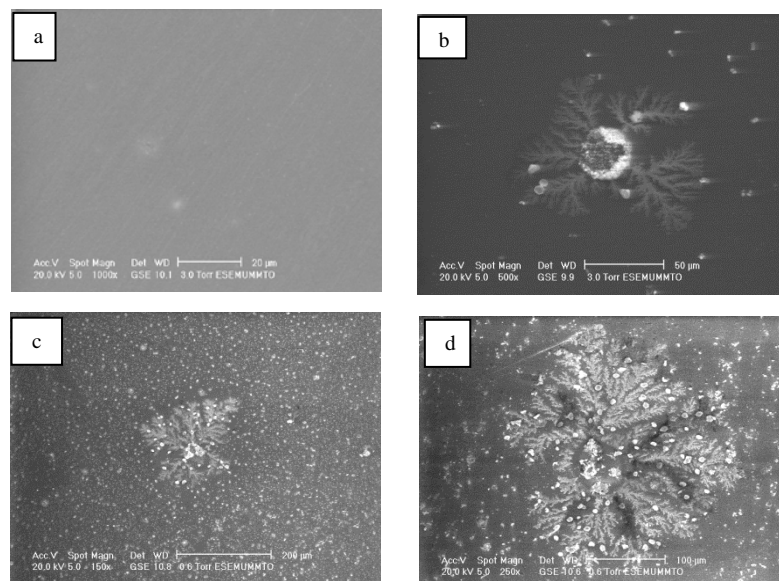


Fig.7. Micrographie MEB du PMMA, a) vierge, b),c) et d) vieillis sous décharges couronne durant 4, 6 et 8 heures respectivement.

La figure 7 montre les micrographies d'échantillons de PMMA. L'échantillon vierge présente une surface lisse, homogène exempte de toute dégradation, tandis que les échantillons soumis aux décharges couronne montrent des zones ayant subi des dégradations. A partir de 6h de vieillissement la surface de l'échantillon se couvre de points blancs qui dénotent du degré de dégradation avancé du matériau (Fig.7c). Un phénomène inhabituel dans le cas des décharges couronne est observé sur l'échantillon de PMMA vieilli : des arborescences prennent naissance et se développent à la surface de l'échantillon. La forme de ces figures s'expliquerait par le fait qu'après avoir traversé l'intervalle d'air, la décharge électrique déposerait une charge qui, déstabilisée par faisceau électronique du MEB, provoque une décharge en forme d'arborescence à la surface de l'échantillon. Nous avons constaté que l'extension maximale des arborescences augmente avec la durée de vieillissement sous décharges couronne (Fig.8).

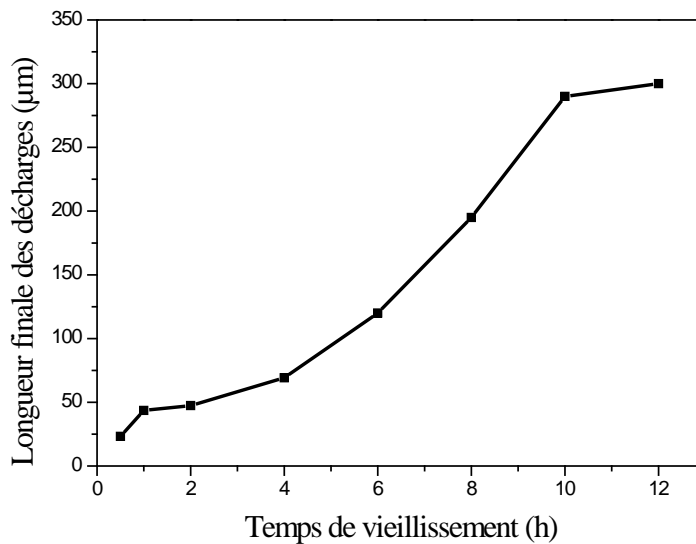


Fig.8. Variation de la longueur finale des décharges en fonction du temps de vieillissement

C. Evaluation de l'hydrophobicité des polymères soumis à une décharge couronne par mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau

L'évolution de l'état de surface des échantillons est caractérisée par la mesure de l'angle de contact formé par une goutte de liquide (eau) déposée à la surface de l'échantillon (PMMA, SAN) et le calcul de l'énergie d'adhésion en fonction de la durée d'application de la contrainte électrique. Afin de déterminer l'angle de contact, nous avons pris des photos de la goutte d'eau déposée sur l'isolant solide à l'aide d'une caméra numérique (Fig.9), que nous avons traité par un logiciel Autocad sur l'ordinateur. Il s'agit d'une procédure conforme au principe de fonctionnement d'un goniomètre.

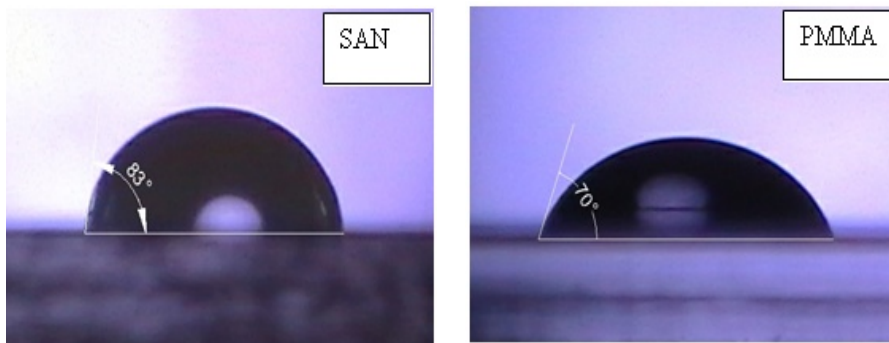


Fig.9. Angle de contact d'une goutte d'eau sur deux échantillons vierges (SAN et PMMA)

Les figures 10 et 11 nous donnent, respectivement, l'évolution de l'angle de contact et du travail d'adhésion (énergie) des échantillons de PMMA et de SAN en fonction du temps de vieillissement.

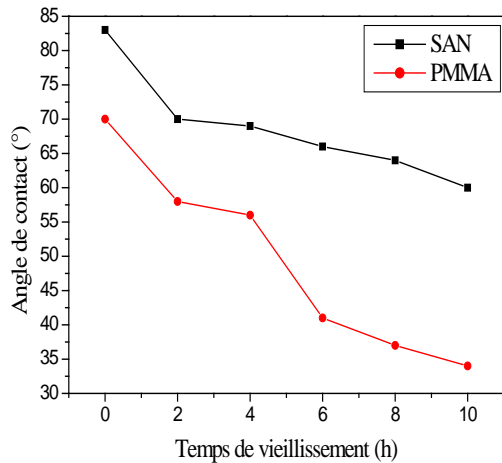


Fig.10. Variation de l'angle de contact en fonction du temps de vieillissement

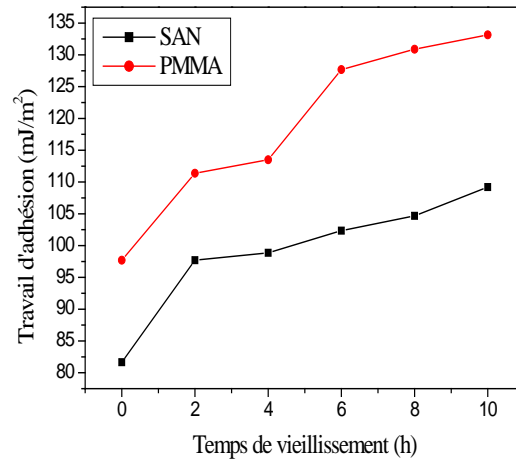


Fig.11. Évolution du travail d'adhésion en fonction du temps de vieillissement

La figure 9 montre qu'à l'état vierge le SAN est plus hydrophobe ($\theta=83^\circ$) que le PMMA ($\theta=70^\circ$). Nous remarquons que, suite au vieillissement électrique, l'angle de contact décroît lentement pour l'échantillon de SAN, alors que pour le PMMA, il décroît significativement avec le temps pour passer de 70 degrés pour un échantillon non traité à 41 après 6h de vieillissement sous décharges couronne.

L'augmentation de la mouillabilité avec le temps de traitement s'explique par une modification de la surface du polymère (PMMA, SAN) sous l'action d'espèces neutres activées produites par la décharge couronne. Ces espèces réagissent avec la surface de l'échantillon pour créer des entités chimiques fonctionnelles responsables de l'augmentation de la mouillabilité [8, 9].

La figure 11 montre la variation du travail d'adhésion W_{SL} que nous avons calculé en utilisant le modèle de Young-Dupré (équation 1), en fonction du temps de vieillissement.

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

γ_{LV} : Énergie superficielle correspondant à l'interface liquide gaz (pour l'eau : $\gamma_{LV} = 72,8\text{mJ}/\text{m}^2$) ;

θ : Angle de contact.

Nous constatons que le temps de traitement modifie notablement les propriétés d'adhérence de Kapton (augmentation de la mouillabilité de la surface). La diminution de l'angle de contact θ implique l'augmentation de $\cos\theta$, donc de l'énergie d'adhésion. Le travail de l'équipe de Zisman [10,11] a montré que l'angle de contact d'un liquide sur un solide est influencé par la composition chimique de la surface. L'oxydation de la surface des échantillons augmente la composante dipolaire des forces d'adhésion, ce qui explique l'augmentation de W_{SL} .

D. Propriétés diélectriques

L'étude des caractéristiques diélectriques des polymères a aussi fait l'objet du présent travail. Nous avons étudié l'effet du vieillissement électrique sur la permittivité relative et le facteur de perte diélectrique en fonction de la fréquence dans la gamme de 20 Hz à 1 MHz.

La permittivité est déduite de la mesure de la capacité à l'aide de la relation suivante :

$$\epsilon_r = \frac{e \cdot C}{S \cdot \epsilon_0} \quad (2)$$

Avec

e : épaisseur de l'échantillon

S : la surface de l'échantillon

C : la capacité entre les deux électrodes

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

Les échantillons ont été vieillis sous un champ électrique de 5kV/mm.

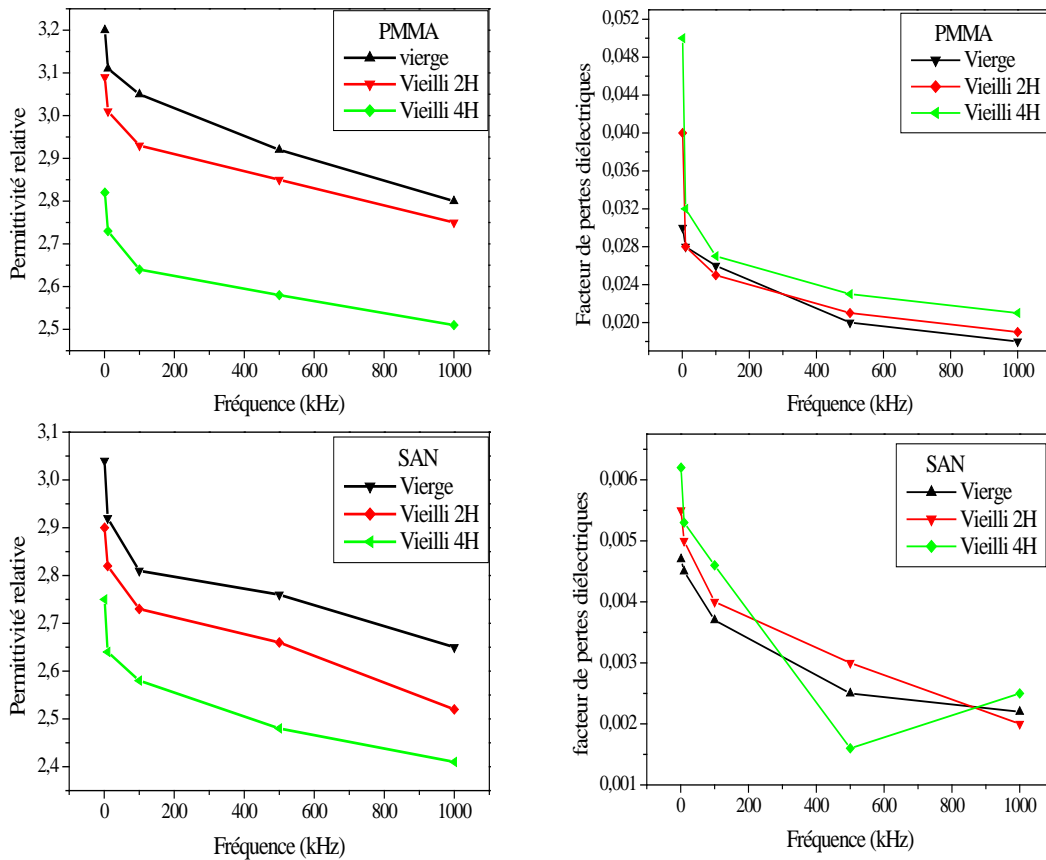


Fig.12. Variation de la permittivité relative et du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence et du temps de vieillissement

Nous remarquons que la constante diélectrique diminue avec l'augmentation de la fréquence, les courbes ont la même allure. L'augmentation de la durée de vieillissement s'accompagne d'une diminution de la permittivité. Cela peut être expliqué par le réarrangement de la structure moléculaire et le phénomène de réticulation.

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

L'élévation du facteur de pertes diélectriques peut s'expliquer par la diminution de la viscosité du polymère, donc à une grande mobilité des porteurs de charges d'une part [12], et au phénomène d'oxydation qui conduit à la formation de composés carbonylés [13].

IV. CONCLUSION

Les Polymères soumis à une décharge couronne subissent une dégradation qui se traduit par la rupture de certaines liaisons chimiques et la formation de groupements carboxyliques OH qui pourraient favoriser la conduction superficielle [5]. Pour le PMMA, nous avons mis en évidence le phénomène de dégradation par un développement important d'arborescences en surface alors que l'électrode haute tension ne repose pas sur le solide isolant. La longueur des arborescences de surface augmente avec la durée d'exposition aux décharges couronne. La dégradation s'intensifie à partir de 6h de vieillissement. La mesure de l'angle de contact nous a permis de comparer l'hydrophobicité de la surface de deux matériaux isolants, le PMMA et le SAN. Le SAN est plus hydrophobe que le PMMA. L'hydrophobicité diminue quand la durée d'exposition du polymère à la décharge couronne augmente. L'angle de contact et le travail d'adhésion d'un liquide sur un solide sont influencés par la composition chimique de la surface.

REFERENCES

- [1] R. Hackam, "Outdoor HV Composite Polymer Insulators", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.6, N°5, pp. 557-585, 1999.
- [2] R. Bartnikas, "Engineering Dielectrics – Vol. I: Corona Measurement and Interpretation", ASTM Press, Philadelphia PA, 1979.
- [3] A.J. Philips, D.J. Childs and H.M. Schneider, "Water drop corona effects on full-scale 50kV non-ceramic insulators" IEEE Transactions on Power Delivery, Vol.14, pp. 258-265, 1999.
- [4] Zhu Y., Haji K., Otsubo M., and Honda C. 2006. Surface Degradation of Silicone Rubber Exposed to Corona Discharges. IEEE Trans. Plasma Sc., Vol. 34 (1), N°4, pp. 1094-1098.
- [5] M.A. Handala and O. Lamrous, "Surface degradation of styrene acrylonitrile exposed to corona discharge", European Transactions on Electrical Power, pp. 494-505, 2008
- [6] A. Schmitz, "Measuring the Distribution of Oxydative Damages (OH-groups) by the method of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Attenuated Total Reflection (ATR) in Thin Polypropylene Films", IEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp.36-39. Anaheim, USA, 2000.
- [7] Sekii Y., Oguma H., Hagiwara T. and Yamauchi K. GC-MS and FTIR Analysis of LDPE and XLPE Deteriorated by Partial Discharge. Annual Report Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom., pp.237-240, 2005.
- [8] M. Matsunaga, P.J. Whitney, "Surface changes brought about by corona discharge treatment of polyethylene film and the effect on subsequent microbial colonisation, Polymer Degradation and Stability 70, pp. 325-332, 2000.
- [9] A.H. Ellison, H.W. Fox, W.A. Zisman, Wetting of fluorinated solids by hydrogen-bonding liquids, J. Phys. Chem., 57,7, 622-627, 1953. *Letter Symbols for Quantities*, ANSI Standard Y10.5-1968.
- [10] E.G. Shafrin, W.A. Zisman, Constitutive relations in the wetting of low energy surfaces and the theory of the retraction method of preparing monolayers, J. Phys. Chem., 64,5, pp.519-524, 1960.
- [11] H.W. Fox, E.F. Hare, W.A. Zisman, Wetting properties of organic liquids on high-energy surfaces, J. Phys. Chem., 59, pp.1097-1106, 1955
- [12] G. C. Montanari, "Chemical, physical and microstructural properties of thermally aged cables models", IEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp. 764-768, 1988.
- [13] A. Boubakeur, L. Boukezzi. M. Lallouani, D. Abdesselam, "Thermal ageing influence on the electrical and mechanical behaviour of XLPE", 12th International Symposium on High Voltage Engineering ISH'2001, Bangalore, India, Vol 4, N° 6, pp. 40-43, 2001.