



HAL
open science

Corrélation entre le comportement électrique et les propriétés physico-chimiques des fils émaillés : vers l'origine de la défaillance de machines tournantes en conditions extrêmes

Benoit Petitgas

► **To cite this version:**

Benoit Petitgas. Corrélation entre le comportement électrique et les propriétés physico-chimiques des fils émaillés : vers l'origine de la défaillance de machines tournantes en conditions extrêmes. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10104 . tel-00958120

HAL Id: tel-00958120

<https://theses.hal.science/tel-00958120>

Submitted on 11 Mar 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DES MATERIAUX DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

(Arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le 26 juin 2013

par

Benoit PETITGAS

Ingénieur de l'Ecole Supérieure de Chimie Organique et Minérale

Corrélation entre le comportement électrique et les propriétés physico-chimiques des fils émaillés : Vers l'origine de la défaillance de machines tournantes en conditions extrêmes

JURY :

M. Juan MARTINEZ-VEGA, Professeur	Université Toulouse III	Rapporteur
M. Bernard SILLION, Conseiller scientifique CNRS	Université Lyon1	Rapporteur
Mme Eliane ESPUCHE, Professeur	Université Lyon1	Examineur
Mme Anne GIMENEZ, Responsable laboratoire	LEROY SOMER	Examineur
M. Cédric PLASSE, Directeur R&D	LEROY SOMER	Examineur
M. Alain ANTON	Consultant scientifique	Examineur
Mme Gisèle BOITEUX, DR-CNRS	Université Lyon1	Directeur de thèse
M. Olivier GAIN, IR	Université Lyon1	Co-directeur
M. Gérard SEYTRE, DR-CNRS	Université Lyon1	Invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Secrétaire Général

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Administrateur provisoire : M. le Professeur G. KIRKORIAN

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA.

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Département GEP

Directeur : M. N. SIAUVE

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : Mme S. FLECK

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. COLLIGNON

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. BERNARD

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : Mme la Professeure V. MAUME-DESCHAMPS

A ma famille, ma fiancée, et mes proches

« Dans la vie, rien est à craindre, tout est à comprendre »

Marie Curie

« Le succès, c'est d'aller d'échec en échec sans perdre son enthousiasme »

Winston Churchill

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier l'entreprise Leroy Somer pour avoir financé ce projet de thèse, et plus particulièrement M. François Peltier, M. Cédric Plasse, M. Jacques Saint-Michel et Mme Anne Gimenez pour avoir suivi ce travail de thèse, ainsi que le Pr Philippe Cassagnau, directeur du laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP@Lyon1, UMR 5223), pour m'avoir accueilli au sein de son établissement.

Je remercie sincèrement Madame Eliane Espuche, Professeur à l'Université Lyon 1, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

J'adresse mes profonds remerciements à M. Bernard Sillion, Conseiller scientifique CNRS à l'Université Lyon1, et M. Juan Martinez-Véga, Professeur à l'Université Toulouse III, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail de thèse, merci à eux pour leur lecture attentive de ce mémoire et leurs remarques très constructives.

Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude à M. Alain Anton, consultant scientifique sur ce projet, pour ses conseils avisés durant ces trois années.

Je remercie également Gisèle Boiteux, Olivier Gain et Gérard Seytre, pour leur encadrement tout au long de ce projet ; avec une mention particulière pour Olivier, sa disponibilité et son expertise technique. Merci à eux pour leurs commentaires et conseils constructifs.

Je tiens également à remercier tout le personnel de l'IMP et du laboratoire central Leroy Somer : Sylvie, Pierre, Thierry, Flavien, Laurent C., Anne, Patrice, Lauren G.,... pour leur disponibilité et leur réactivité qui m'ont permis de travailler dans de bonnes conditions durant ces trois années. Une pensée toute particulière pour Anatoli Sergheï avec qui les échanges ont été plus qu'enrichissants.

Un petit clin d'œil aussi à l'équipe de foot de l'UMR, Walid, Maxime, Manu, Raph, Pierre, Fab, Flavien, et ses supporters... avec qui nous avons remporté le tournoi de football de l'Université – Grande fierté pour M. Beyoux, et ses enfants à priori !

Un grand merci à tous les étudiants et permanents qui ont contribué à ce que la vie au laboratoire soit si agréable. Merci à Rémi, Nico, Brice, Paupiette, Eric, Florence, Floriane, Jojo, Edwin, Fabich, Sadok, Rihab, Roland, Mohammed, Fabrice, Thierry,...

Je ne saurais oublier bien évidemment tous mes proches qui m'ont soutenu pendant ces années (parfois sans trop comprendre ce que je pouvais bien faire avec ces fils !). Je remercie très chaleureusement mes parents et mes frères qui m'ont toujours encouragé pendant mes études, et mes amis, Franco, Kév1, Topaz, Cléo, Léa, Frãn, Guigui, So, Céline,... .Et puisque la thèse est une expérience très prenante, je n'oublie pas de remercier Karine, pour ses encouragements et pour m'avoir soutenue jusqu'au bout de cette aventure.

Merci à tous pour cette riche expérience scientifique et humaine !

I. Introduction générale.....	12
II. Contexte et problématique industrielle.....	13
III. Bibliographie	17
III.A. Les fils émaillés	17
III.A.1. Synthèse des oligomères ou pré-polymères.....	17
III.A.1.1. PEI	17
III.A.1.2. PAI.....	25
III.A.1.3. PI.....	27
III.A.2. Formulation générale d'un émail.....	28
III.A.3. Polymérisation lors de la cuisson du vernis : Procédé d'émaillage.....	30
III.A.3.1. Présentation.....	30
III.A.3.2. Paramètres de cuisson.....	31
III.A.3.3. Cycle thermique des fils émaillés	32
III.A.3.4. Cuisson des émaux : filmification	32
III.A.3.5. Caractérisations et propriétés requises.....	36
III.A.4. Conclusion	37
III.B. Propriétés physico-chimiques des émaillages	39
III.B.1. Stabilité thermique des polymères.....	39
III.B.1.1. Mécanismes de dégradation des polymères	39
III.B.1.2. Cinétique de dégradation	43
III.B.1.3. Dégradation des polymères.....	48
III.B.2. Conclusion	60
III.C. Propriétés électriques des émaillages	61
III.C.1. Différents types de polarisation	61
III.C.2. Phénomènes de polarisation	62
III.C.2.1. Réponse d'un diélectrique à un champ continu	63
III.C.2.2. Réponse du diélectrique à un champ alternatif	65
III.C.3. Comportement électrique des polymères étudiés	67
III.C.3.1. PEI.....	67
III.C.3.2. PAI.....	68
III.C.3.3. PI.....	70
III.C.4. Conclusion	76
III.D. Conclusion	77
IV. Matériaux et méthodes d'analyses.....	78
IV.A. Fils de cuivre émaillés	78
IV.B. Développement des méthodes d'analyses	80
IV.B.1. Analyse thermique.....	81
IV.B.1.1. Fonctionnement de l'ATG et facteurs influençant la mesure	81
IV.B.1.2. Développement et optimisation de la méthode d'analyse	81

IV.B.2.	Caractérisation de la structure chimique après vieillissement : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	92
IV.B.2.1.	Mesure IR	92
IV.B.2.2.	Interprétation d'un spectre IR	92
IV.B.2.3.	Description de la méthode expérimentale.....	93
IV.B.3.	Mesures électriques	96
IV.B.3.1.	Spectroscopie diélectrique	97
IV.B.3.2.	Mesure sous champ continu.....	99
IV.B.4.	Analyse thermomécanique.....	103
V.	<i>Résultats et Discussions</i>	105
V.A.	Propriétés thermiques des fils émaillés	105
V.A.1.	Positionnement de l'étude.....	105
V.A.2.	Dégradation en régime dynamique.....	110
V.A.2.1.	PEI	110
V.A.2.2.	PAI.....	112
V.A.2.3.	PI.....	121
V.A.3.	Dégradation en régime isotherme.....	123
V.A.4.	Conclusion	129
V.B.	Analyse de l'évolution de la structure chimique des fils émaillés par IRTF-ATR.....	130
V.B.1.	PEI	130
V.B.2.	PAI.....	134
V.B.3.	PI.....	137
V.B.4.	Conclusion	138
V.C.	Essais thermomécaniques	139
V.C.1.	Fil émaillé PEI	139
V.C.2.	Fil émaillé PAI.....	141
V.C.3.	Fil émaillé PEI / PAI	143
V.C.4.	Fil émaillé PI	144
V.C.5.	Conclusion	144
V.D.	Analyses électriques	146
V.D.1.	Réponses diélectriques et sous champ statique en régime dynamique.....	146
V.D.1.1.	Fil émaillé PEI	146
V.D.1.2.	Fil émaillé PAI.....	154
V.D.1.3.	Fil émaillé PEI/PAI.....	159
V.D.1.4.	Fil émaillé PI.....	163
V.D.2.	Isotherme à 400°C : temps de vie	165
V.D.2.1.	Fil émaillé PEI	165
V.D.2.2.	Fil émaillé PAI.....	167
V.D.2.3.	Fil émaillé PEI/PAI (standard)	170
V.D.2.4.	Fil émaillé PI.....	171
V.D.3.	Essais sur prototypes : du laboratoire à l'application industrielle.....	174
V.D.3.1.	Protocole expérimental	174
V.D.3.2.	Résultats du test	174
V.D.4.	Conclusion	178

VI.	<i>Conclusions générales</i>	180
VII.	<i>Perspectives</i>	183
VIII.	<i>Références</i>	185
IX.	<i>Annexes</i>	194

Abréviations

ATG	Analyse Thermo Gravimétrique
ATR	Attenuated Total Reflectance
CEI	Commission Internationale d'Electrotechnique
DMAc	Diméthyl Acétamide
DMSO	Diméthyl Sulfoxide
DSC	Differential Scanning Calorimetry
E_a	Energie d'activation
EDX	Energie Dispersive X-Ray
EG	Ethylene Glycol
FTIR	Fourier Transformed Infra Red
GC-MS	Gaz chromatography –Mass spectroscopy
IEC	International Electrotechnical Commission
IR	Infra rouge
MDA	Méthylène dianiline
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MWS	Maxwell Wagner Sillars
NMP	N-méthyl Pyrrolidinone
ODA	Oxydianiline
PAA	Polyamideacide
PAI	Polyamideimide
PBHI	Polybenzhydrolimide
PBO	poly (p-phenylene benzobisoxazole
PE	Polyester
PEEK	Polyétheréthercétone
PEI	Polyesterimide
PMDA	Dianhydride pyromellitique
PI	Polyimide
PVAc	Polyacétate de vinyle
PVC	Polychlorure de vinyle
T_g	Température de transition vitreuse
THEIC	Tri-(hydroxyéthyl)isocyanurate
TMAC	Chlorure d'Acide Trimellitique
SEC	Size Exclusion Chromatography

I. Introduction générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit, ont été réalisés dans le cadre d'une bourse CIFRE en partenariat avec la société Leroy Somer, fabricant de moteurs et alternateurs. Ils ont pour but d'identifier et de comprendre l'évolution des propriétés physico-chimiques de l'émail du bobinage électrique, dans des conditions de température extrême allant de 200 à 400°C.

Cette gamme de température correspond aux conditions de tests décrits dans la norme EN 12101-3, concernant les moteurs assurant l'alimentation électrique des systèmes de ventilation dans des emplacements confinés (tunnel, parking sous-terrain, entrepôt...). Plus précisément, les équipements répondant à cette norme, doivent pouvoir fonctionner en régime « normal » (température inférieure à 120°C) pendant 20000 heures, et à 400°C pendant 2 heures. En cas d'incendie, les fumées extraites peuvent atteindre des températures de plusieurs centaines de degrés. Il est donc nécessaire d'assurer la pérennité de cette fonction d'extraction, pendant un temps minimum garanti afin de permettre l'évacuation des personnes.

L'émail qui recouvre les conducteurs du moteur, est la première couche d'isolation électrique, et subit de fait le maximum de la contrainte électrique. Il doit aussi pouvoir supporter à la fois les contraintes thermiques de l'échauffement interne, dû à l'effet joule et à l'environnement dans lequel fonctionne le moteur. Les contraintes mécaniques qui s'appliquent sur les bobinages sont de même loin d'être négligeables.

Pour fabriquer ce type de moteur, Leroy Somer a sélectionné une gamme de matériaux isolants permettant de répondre à ces contraintes, voire même au-delà, mais ceux-ci s'avèrent onéreux, comme le fil émaillé à base de PolyImide (PI). Pour donner un ordre d'idée, ces fils sont deux à trois fois plus chers que les fils émaillés en polyEsterImide (PEI) surcouchés PolyAmideImide (PAI), d'un usage plus courant. Aussi, Leroy Somer s'est engagé dans un programme de recherche et développement sur l'étude de matériaux isolants des moteurs et alternateurs, de manière à mieux appréhender leur comportement, et pouvoir affiner les critères de sélection des fils émaillés auprès de leurs fournisseurs.

II. Contexte et problématique industrielle

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'applications de moteurs dédiés aux très hautes températures. Le bon fonctionnement d'une machine dans ces conditions implique l'intégration de plusieurs matériaux organiques dont les fonctions ne sont pas exclusivement l'isolation électrique. Le choix des matériaux entrant dans la fabrication du bobinage du moteur est donc essentiel.

Nous décrivons dans cette partie les caractéristiques thermiques des composants organiques, leurs fonctions, ainsi que le critère de performance des machines hautes températures (test réalisé sur prototypes au Laboratoire de Leroy Somer), qui ont orienté et défini la problématique intrinsèque à la thèse.

Classes thermiques des matériaux et notion de vieillissement

Un système d'isolation est constitué de la combinaison d'un certain nombre de composants. Pour évaluer le comportement au vieillissement d'un système d'isolation, d'apprécier sa « durée de vie » ou de comparer différents systèmes entre eux, la CEI a établi des normes définissant les méthodes de vieillissement accéléré à utiliser. Ces méthodes conduisent à la définition d'indices thermiques. Ces indices sont évalués à partir de critères de fin de vie mécanique, électrique ou autres (ex: pertes de poids). Pour les fils émaillés, ils correspondent à la température à laquelle le critère de fin de vie est atteint pour 20.000h de vieillissement, extrapolé sur la droite de vie (*loi d'Arrhénius*). Cependant, dans certains cas, la loi d'Arrhénius n'est pas vérifiée et l'extrapolation devient alors impossible. Les méthodes de vieillissement accéléré ne sont alors plus applicables pour obtenir l'indice thermique du matériau. C'est pourquoi la norme CEI 216 fixe des règles pour le choix des températures et des temps d'essai, correspondant à des facteurs d'accélération modérée. Ceci explique pourquoi les propriétés des matériaux, à la limite de leur stabilité thermique, soient mal appréhendées. De plus, l'indice thermique de chaque composant d'un système d'isolation n'est pas nécessairement l'indice thermique du système lui-même. Par ailleurs, un même composant ou un même système d'isolation peut avoir plusieurs indices thermiques selon les propriétés suivies lors du vieillissement et les critères de fin de vie retenus.

Comme expliqué dans le paragraphe ci-dessus, chaque composant d'un système d'isolation possède son propre indice thermique. Ainsi, tous les composants d'un système de classe H (180°C), n'appartiennent pas nécessairement à cette classe, ils peuvent être de classe

thermique inférieure ou supérieure. Toutefois, sur un critère de fin de vie similaire, si l'ensemble des composants est de classe F, il y a de fortes chances que le système d'isolation soit de classe F, hormis si des incompatibilités, par exemple de type chimique, se manifestent entre eux, ou certain d'entre eux. Ces systèmes d'évaluation permettent de comparer des composants ou des systèmes d'isolation pour un critère de fin de vie donné. Par contre, ils ne donnent aucune garantie quant à la durée de vie de la machine électrique. En effet, il faut aussi prendre en considération les effets accélérateurs ou retardateurs des contraintes combinées lors du fonctionnement de la machine.

Les classes thermiques ainsi déterminées donnent une idée relative du comportement en vieillissement purement thermique d'un matériau ou d'une combinaison de matériaux, mais ne suffisent pas à définir la durée de vie du système d'isolation en service, dans des conditions données. Elles ne peuvent être reliées aux températures de fonctionnement que lorsqu'une telle relation a été établie par d'autres essais (contraintes combinées, bancs d'endurance durcissant les conditions d'utilisation) et surtout confrontée à l'expérience en service.

Isolation électrique des moteurs asynchrones hautes températures.

L'isolation des moteurs à applications hautes températures se compose de plusieurs éléments, ayant des fonctions très différentes. Les composants, ainsi que leur constitution, leur classe thermique et leur fonction, sont indiqués dans le tableau II-1.

Composants	Matériaux	Classe thermique	Fonction(s)
Fil émaillé	PI	240°C	Isolation du conducteur
Fond d'encoche	Tricouches Nomex-Kapton-Nomex	240°C	Isoler l'encoche du fil. Tenue des fils dans l'encoche
Entrephase	Nomex	220°C	Isolation des bobinages
Gainage à l'extrémité du fil de cuivre	Silicone	180°C	Protection et isolation cuivre/boite à bornes
Ruban de frettage	Tissu fibre de verre	-	Bloquer les chignons
Vernis d'imprégnation	PEI	180°C	Renfort mécanique des bobinages + protection environnement

Tableau II-1 : Isolation des moteurs pour application hautes températures

Critères de performances en conditions extrêmes

Les spécifications pour les ventilateurs extracteurs de fumées et de chaleur sont définies dans le cadre de la norme EN 12101-3. Le protocole de mesure utilisé dans le laboratoire de Leroy Somer pour évaluer le comportement à haute température se décrit en trois phases :

- Moteur en fonctionnement pendant 30 minutes dans l'étuve à température ambiante.
- Etuve en marche avec comme consigne 400°C (rampe de 20°C/min).
- Démarrage simultané d'un enregistreur de température, relié à trois thermocouples placés dans l'étuve, dans la boîte à bornes, et au plus près du bobinage (chignons).

Un moteur sera considéré opérationnel s'il fonctionne pendant une durée minimale de 2h, à partir du moment où l'étuve atteint 400°C.

A la suite d'une campagne interne d'essais de prototypes incluant différents systèmes d'isolation, deux composants du système d'isolation ont pu être mis en défaut, le fil émaillé et le vernis d'imprégnation. A l'instar de moteurs équipés en fil émaillé PI (classe thermique 240°C), les prototypes équipés de fil émaillé PEI/PAI (classe thermique 200°C) ont souvent été défaillants. De la même manière, les moteurs incluant un vernis d'imprégnation à base époxy n'ont que très rarement pu résister aux conditions de test, à l'inverse de l'utilisation d'un vernis à base PEI.

Problématique

Des travaux antérieurs [1], menés au laboratoire Laplace de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, ont permis de comparer les propriétés thermique et électrique des résines à base de PEI, PAI et PI sous forme de film. Alors que les films à base de PI et PAI présentent un comportement électrique relativement stable pour des températures allant jusqu'à 400°C, les films réalisés à partir de résine PEI monocouche et/ou surcouchés PAI, présentent des évolutions importantes à partir de 300°C. Les analyses thermogravimétriques d'une part, et infra-rouge après vieillissement thermique (1 heure) d'autre part, indiquent respectivement une perte de masse dès 350°C et une disparition de plusieurs bandes d'absorption IR à cette même température. Aucun lien direct n'a pourtant pu être mis en évidence entre l'évolution des propriétés physico-chimiques et diélectriques. De plus, l'étude de matériaux sous forme

de films cuits en isotherme sur plaque d'acier inoxydable, est très différente de celle de matériaux issus du procédé de fabrication du bobinage électrique qui se fait par cuisson « flash » (quelques secondes) à très haute température, sur un fil de cuivre cylindrique.

Les résultats obtenus à partir de ces travaux et des tests réalisés sur les prototypes, ont donc conduit à mettre en place une nouvelle étude focalisée exclusivement sur le fil de cuivre émaillé, dans le but d'appréhender les mécanismes de défaillance observés sur les fils émaillés, et de proposer une alternative au fil émaillé PI très onéreux.

Le manuscrit s'articule donc autour de trois parties :

- 1) La bibliographie décrira successivement les fils émaillés, allant de leur conception à leur comportement, ainsi que les propriétés physico-chimiques (thermique, électrique) des polymères étudiés dans le cadre de cette thèse.
- 2) Nous décrirons les matériaux et traiterons du développement de techniques d'analyses directement appliquées au fil émaillé ainsi que des protocoles choisis pour les étudier.
- 3) Nous détaillerons les résultats expérimentaux et les corrélations observées entre les propriétés physico-chimiques et diélectrique des différents matériaux, dans le but d'expliquer les défaillances observées sur les moteurs.

Enfin, une conclusion générale accompagnée des perspectives envisagées dans un futur proche terminera ce manuscrit.

III. Bibliographie

III.A. Les fils émaillés

III.A.1. Synthèse des oligomères ou pré-polymères

Les polymères les plus utilisés pour l'émaillage des conducteurs sont principalement des polyuréthanes (PU), des polyamides (PA), des polyesters (PE) et polyesterimides (PEI) modifiés ou non à l'aide d'un monomère trifonctionnel (THEIC), des polyamideimides (PAI) et des polyimides (PI).

Dans cette partie bibliographique, nous allons nous intéresser exclusivement au polyesterimide (PEI) modifiés avec du THEIC, au polyamideimide (PAI) et au polyimide (PI). Le tableau III-1 rappelle la nature des fonctions chimiques ester, amide et imide. Les fonctions anhydride et isocyanate y sont également présentées.

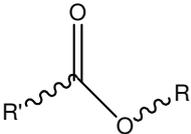
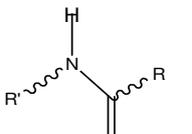
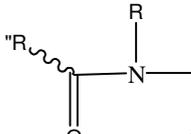
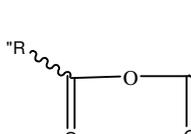
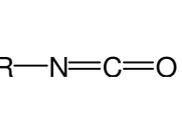
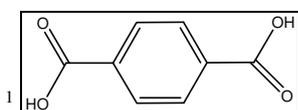
Ester	Amide	Imide	Anhydride	Isocyanate
				

Tableau III-1 : Fonctions chimiques des monomères

III.A.1.1. PEI

(1) Historique

Au début des années 60, la société Dr Beck and Co. GmbH [2] est la première à se lancer dans la production de vernis PEI, ayant pour application le domaine de l'émaillage. Le but de cette synthèse était d'élaborer un vernis combinant à la fois les bonnes propriétés mécaniques des polyesters (PE) à base d'acide téréphtalique¹, déjà utilisé depuis les années 50 pour cette application, et l'exceptionnelle tenue thermique des polyimides. Les polyimides



utilisés étaient synthétisés à partir de diamines aromatiques et d'anhydride trimellitique². Globalement, l'ajout de fonctions imides amélioreraient les propriétés thermiques, mécaniques mais aussi électriques avec, entre autres, des pertes diélectriques moins importantes à haute température [3].

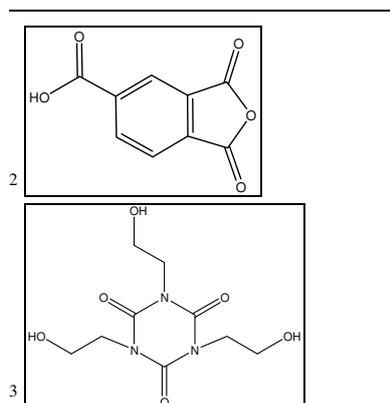
Une autre étape déterminante dans le développement des PEI a été l'élaboration d'un nouveau monomère introduit par Schenectady [4], le tris-(2-hydroxyéthyl) isocyanurate (THEIC)³. Cette molécule, en raison de sa trifonctionnalité (précurseur d'un réseau chimique), a amélioré notablement les caractéristiques mécanique et thermique des émaux polymères. Ces PEI modifiés au THEIC restent aujourd'hui la version la plus performante des PEI disponibles sur le marché [5].

(2) Chimie des PEI : Synthèse de la résine

NB : Tous les groupements R, R' ou R'' représentés dans les mécanismes réactionnels, seront des groupements alkyles ou autres de plus ou moins grandes masses moléculaires

La synthèse des PEI s'articule donc autour de la formation des fonctions ester et imide.

La réaction **d'estérification** (figure III-1) correspond à la condensation des fonctions hydroxyles (-OH), et des fonctions carboxyliques (-COOH) avec élimination d'eau. Elle est concurrente d'une autre réaction appelée **transestérification** [3] [5], (figure III-2). Cette dernière se produit entre un alcool réagissant sur un ester, et conduit à la formation d'un autre alcool. On peut noter que le THEIC peut, lui aussi, participer à cette réaction par le biais de ses trois fonctions hydroxyles.



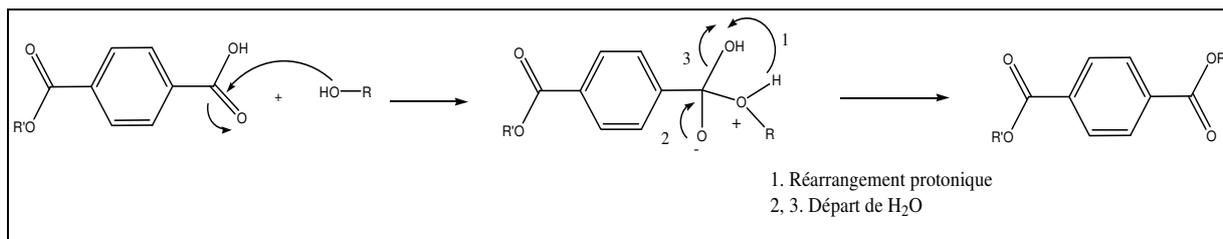


Figure III-1 : Réaction d'estérification

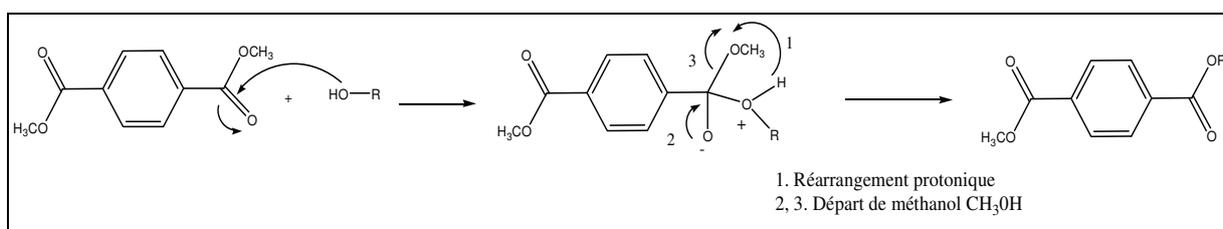


Figure III-2 : Réaction de transestérification

La transestérification peut, d'ailleurs, être catalysée de plusieurs façons, en utilisant soit des métaux (type zinc, étain, manganèse) [3] [6], des sels (d'acétate,...) soit des titanates [5]. Parmi eux, le titanate de tétrabutyle est fortement conseillé au niveau industriel car il ne crée pas de produits secondaires (impuretés) et permet de récupérer du glycol presque pur en excès. Un mécanisme de catalyse en 3 étapes est présenté figure III-3.

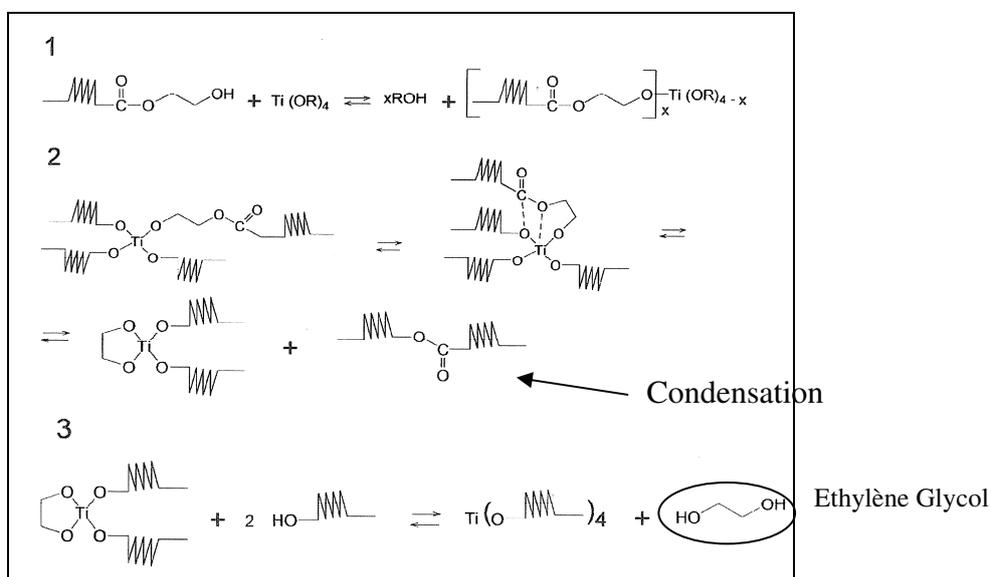


Figure III-3 : Mécanisme de la catalyse d'oligomère estérifié par un tétra-alkoxy de titane

La réaction d'**imidisation** [4] se fait soit entre un anhydride et une amine (figure III-4), soit entre un isocyanate et un alcool. Les matériaux obtenus à partir d'amines aromatiques présentent souvent une transition vitreuse T_g élevée, mais aussi des propriétés thermique et

mécanique remarquables [3] [5]. Ces monomères étant cancérigènes, il est préférable d'utiliser des isocyanates (figure III-5).

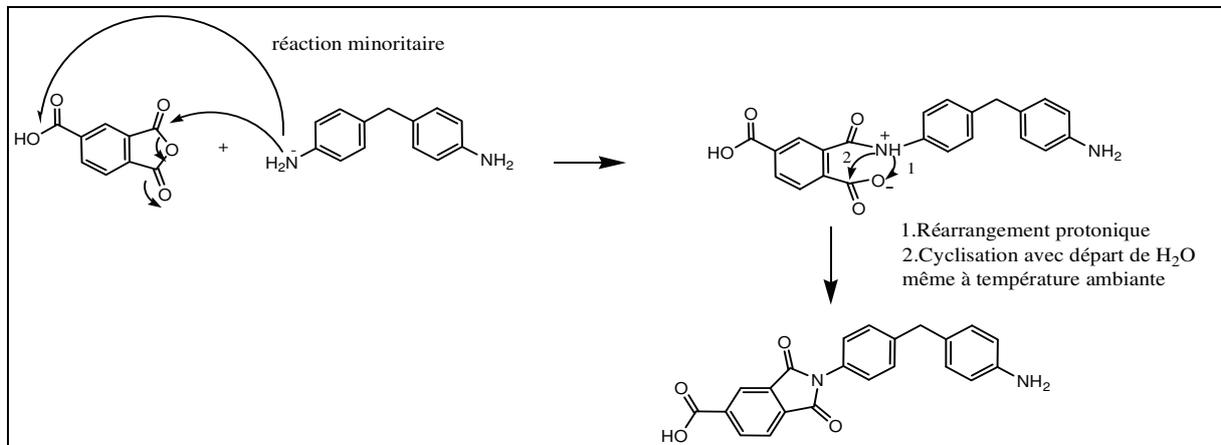


Figure III-4 : Réaction d'imidisation avec les amines

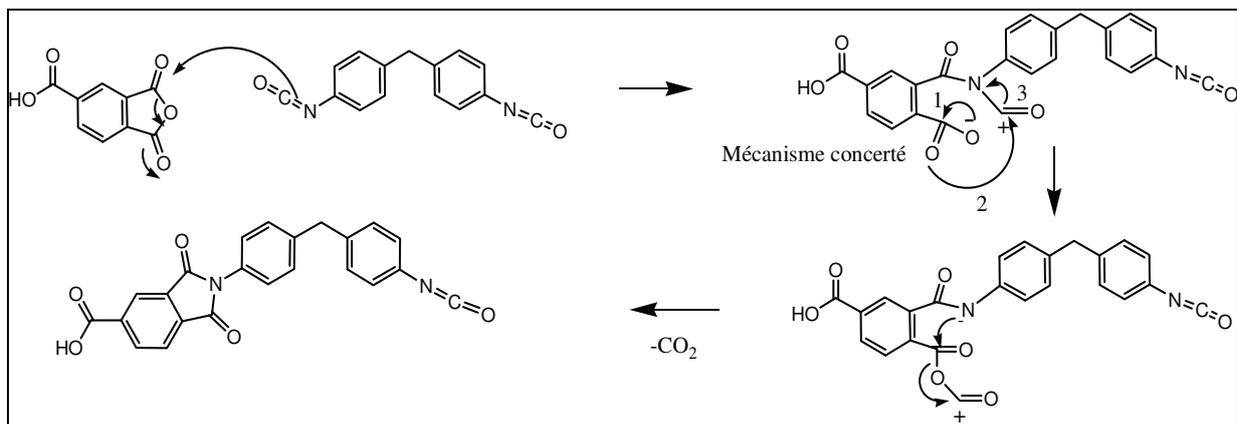


Figure III-5 : Réaction d'imidisation avec les isocyanates

Les deux mécanismes représentés en figures III-4 et III-5 sont les voies principales pour l'obtention de l'enchaînement imide dans la synthèse du PEI. La fabrication du vernis met en jeu un mélange complexe de monomères, et certaines réactions concurrentes sont possibles. La figure III-6 schématise l'une d'entre elles impliquant un ester d'anhydride et la diamine, présents dans le milieu réactionnel.

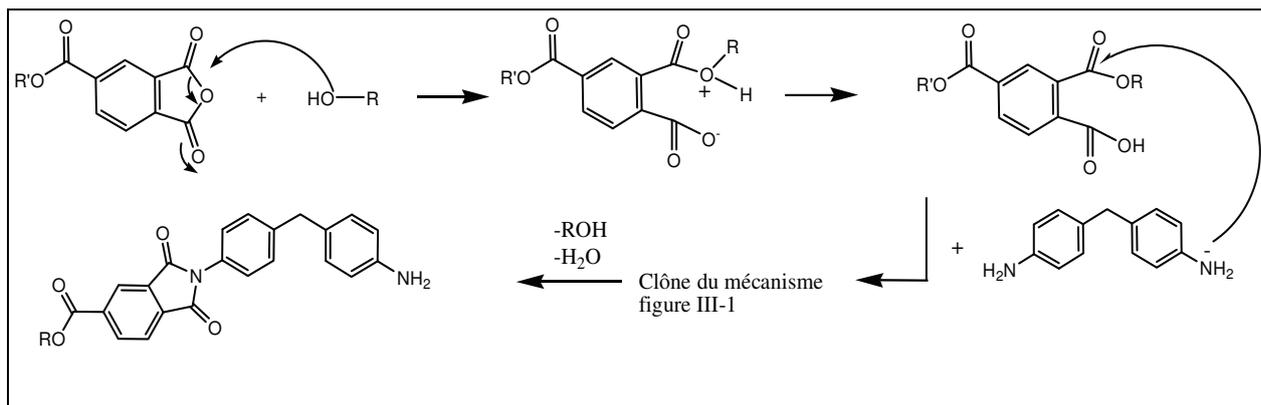


Figure III-6 : Réaction concurrente

Il apparaît donc que la polycondensation du PEI est relativement complexe, d'autant plus si l'on ne peut pas avoir accès à l'ensemble du procédé. De ce fait la structure « précise » du polymère est difficile à appréhender. Par ailleurs, il a été mis en évidence que les paramètres de synthèse tels que : l'ordre d'introduction et le choix des monomères utilisés [6] [7], la température, l'agitation et le temps de mélange [5], contribuent à influencer sur la structure du polymère et donc sur ses propriétés finales.

Les industriels de vernis d'émaillage ont développé leur savoir faire en mettant en place des mesures physico-chimiques adéquates. Ainsi, par le suivi du gradient de viscosité du milieu réactionnel, qui croît proportionnellement à la masse molaire, ils peuvent contrôler le degré d'avancement de la réaction. Parallèlement, la croissance de la chaîne moléculaire peut aussi être quantifiée par une mesure de SEC (Size Exclusion Chromatography). Celle-ci donnera non seulement une information sur l'avancement de la réaction mais aussi sur le taux d'oligomères présents dans le milieu réactionnel. Des travaux ont été menés pour qualifier l'impact du reste d'oligomère sur le vernis [8]. L'élimination des oligomères restants conduit à des résines aux propriétés renforcées [9] [10].

Finalement, le PEI dont nous avons pu disposer (DEATHERM 641) contient (entre autres) dans sa formulation, du THEIC et du glycérol ce qui nous permet d'envisager que sa structure soit telle que celle indiquée en figure III-7.

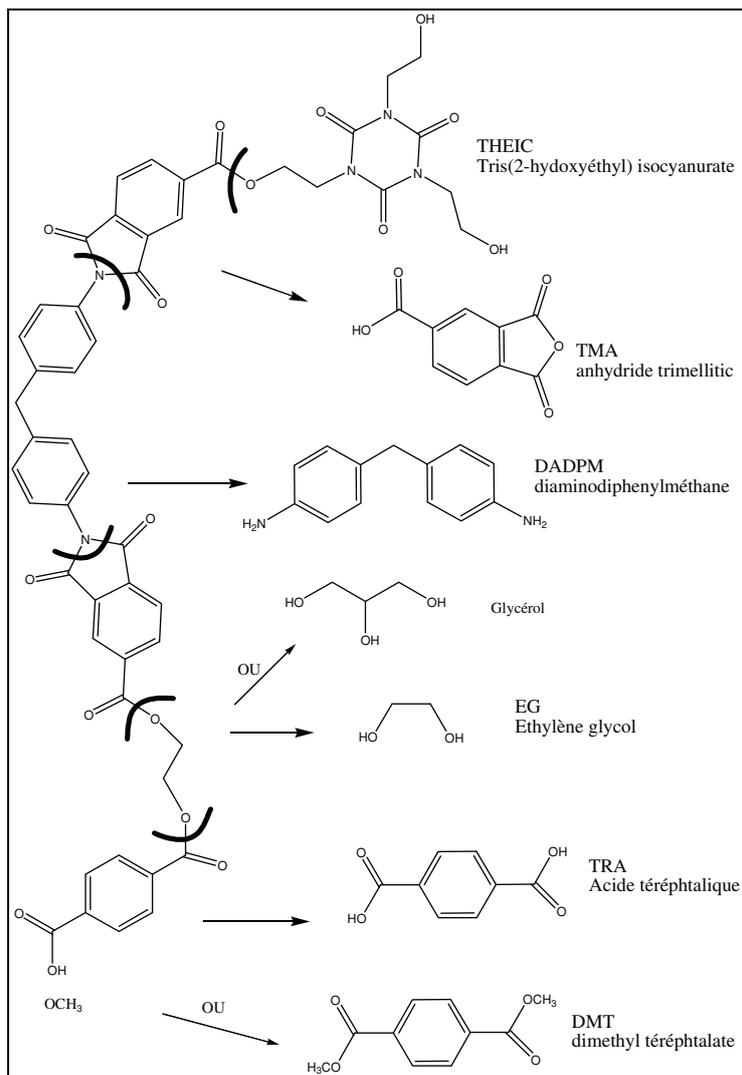


Figure III-7 : Motif du PEI modifié au THEIC

Le tableau III-2 récapitule les monomères les plus utilisés pour réaliser un vernis d'émaillage PEI et met en avant des propriétés particulières apportées au procédé ou aux propriétés finales.

Alcool	Structure	Caractéristiques
éthylène glycol (EG)	<chem>OCCO</chem>	Bonne diffusion et évaporation lors de l'émaillage [5]
1,4-butanediol	<chem>OCCCCO</chem>	Meilleure flexibilité de l'email [11]
Glycérol	<chem>OCC(O)CO</chem>	Réticulation possible

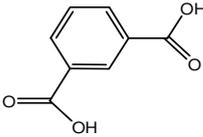
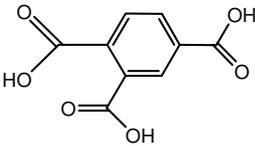
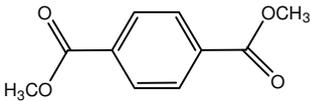
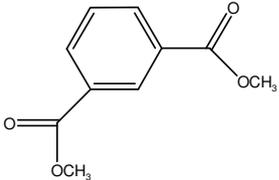
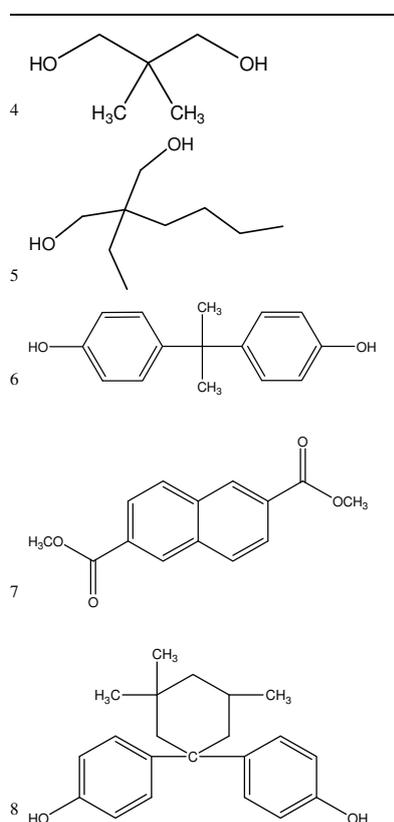
1,4-cyclohexanediol		Bonne résistance thermique et amélioration de la tenue au claquage [12]
Acide		
Acide téréphtalique		Monomère usuel
Acide isophtalique		Meilleure solubilité dans les solvants usuels [13]
Acide trimellitique		Amélioration de la stabilité thermique [5], [14]
Méthylester d'acide		
téréphtalate de diméthyle		Amélioration de la stabilité thermique et de la polymérisation grâce à la transestérification [5], augmente la T_g mais diminue la solubilité [15]
Isophtalate de diméthyle		Améliore la stabilité thermique et favorise la polymérisation grâce à la transestérification [5]

Tableau III-2 : Structures chimiques des monomères constituant d'un vernis

De nombreux travaux [11] [12] [14] [16] ont mis en avant les propriétés spécifiques que pouvaient conférer certains monomères dans le cadre du procédé d'émaillage ou du comportement des polymères. Ainsi, les chaînes aliphatiques favorisent la flexibilité et la résistance au claquage [11] [12], alors que les structures aromatiques améliorent la stabilité thermique des vernis [14]. L'utilisation de phénylphénoxaphosphine dans la structure du PEI [16] a fait l'objet d'un travail aboutissant à des polymères très stables en température et solubles dans les solvants usuels de type crésol. D'autres études [7] [15], ont été menées en utilisant des acides, alcools ou esters plus exotiques dans le but d'augmenter la solubilité, la T_g et d'améliorer les propriétés thermiques. L'introduction de monomère substitué comme le

néopentylglycol⁴ par rapport à l'éthylène glycol, bien qu'il induise une diminution de la T_g du polymère, améliore la solubilité des oligomères en diminuant leur énergie de cohésion [15]. Ce dernier point est important car il a une influence directe sur les propriétés d'émaillage lors de l'application du vernis. Pour certains diamètres de fil, il est intéressant d'appliquer des formulations ayant un extrait sec très élevé (40% au lieu de 20 à 30 %), de manière à obtenir des couches de vernis d'épaisseurs importantes. L'utilisation du 2-butyl-2-éthyl-propanediol⁵ et du p,p'-dihydroxy-diphényl-diméthyle méthane (bisphénol A)⁶ a permis de satisfaire à la fois les exigences de solubilité et de stabilité thermique des vernis. Ces formulations peuvent en effet atteindre 40% d'extrait sec, tout en maintenant l'indice thermique du fil à 180°C [7]. Il faut aussi noter que les triols sont employés pour leur propension à créer des pontages entre macromolécules au sein de la structure, contribuant ainsi à améliorer la tenue thermique. Le glycérol est ainsi couramment employé de même que des dérivées plus stables thermiquement, comme le THEIC [7]. Par contre, à défaut de diminuer légèrement la solubilité, les remplacements partiel ou total du DMT par le 2,6-naphtalènedicarboxylate de diméthyle⁷ et du bisphénol A par le (R,S)-1,1-bis(4-hydroxyphényl)-3,3,5-triméthylcyclohexane⁸, ont permis d'augmenter la T_g du vernis ainsi que sa stabilité thermique [17].



Les monomères pouvant être utilisés, pour obtenir ces caractéristiques, sont nombreux aussi leur choix doit être effectué judicieusement. En effet, la structure des monomères choisis oriente en quelque sorte la structure du polymère - même pour des polymères statistiques - et contribue à apporter les caractéristiques finales du matériau.

III.A.1.2. PAI

(1) Historique

En 1942, les premiers polyamideimides (PAI) aliphatiques sont synthétisés par Frosch [18]. Il faudra attendre les années 60 et le brevet de Monsanto [19] pour voir apparaître les premiers PAI industriels. Ces derniers sont de natures aromatiques et supportent de ce fait bien mieux les contraintes thermiques. Leur synthèse fait intervenir le chlorure d'acide trimellitique (TMAC) et une ou plusieurs diamines aromatiques comme par exemple la méthylène dianiline (MDA). La présence du chlorure d'acide trimellitique entraîne, au cours de la synthèse, un dégagement de chlorure d'hydrogène. Les ions chlorures sont connus pour modifier la surface du cuivre et entraîner des problèmes d'adhésion. En ajoutant au milieu réactionnel de l'oxyde d'éthylène qui réagira avec le HCl dégagé, on obtiendra un chloroalcool volatil [13] qui sera facilement éliminé lors de la cuisson. Le mécanisme de la réaction est proposé en figure III-8.

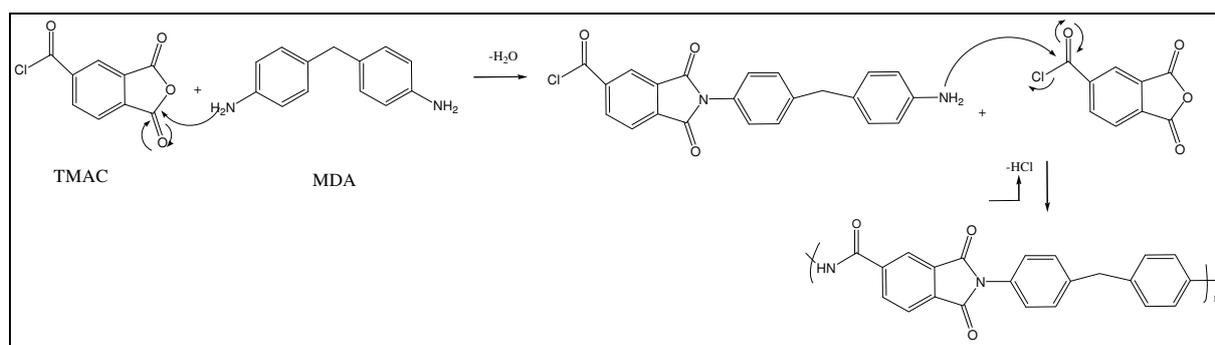


Figure III-8 : Réaction avec le TMAC

Cette réaction est toujours utilisée industriellement pour synthétiser le PAI.

(2) Chimie des PAI : Synthèse de la résine

La réaction d'Higashi-Yamakasi [20] [21] fait intervenir la trioxyphénylphosphine (TPP) comme groupe activateur de la fonction carboxylique pour obtenir un PAI. Le mécanisme présenté figure III-9 rend compte de cette réaction.

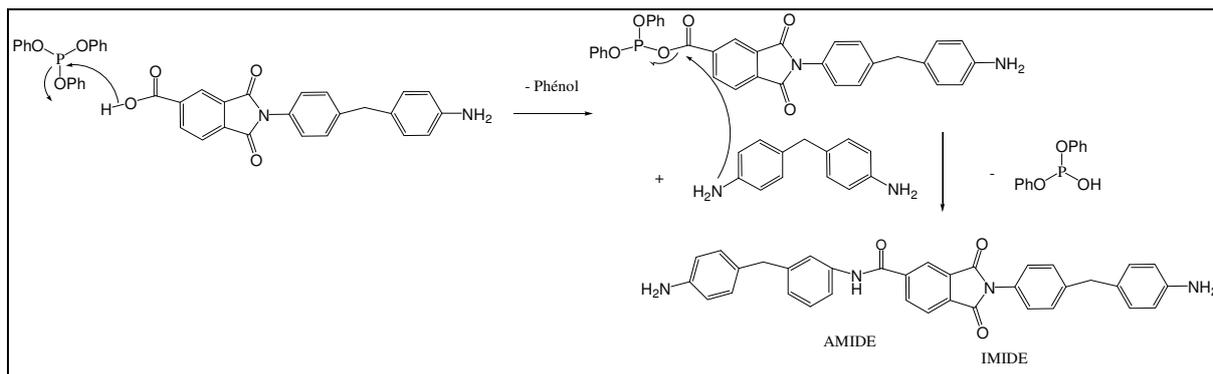


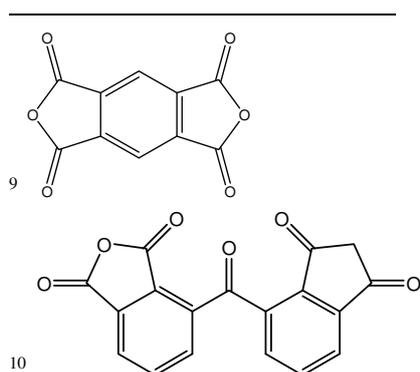
Figure III-9 : Synthèse activée par la trioxyphénylphosphine

Il a été montré que la réaction est facilitée par la présence d'une base telle que la pyridine ou l'imidazole [22]. Néanmoins du fait du coût et des quantités importantes de TPP + base, cette voie de synthèse n'est pas industriellement concevable.

La synthèse la plus couramment employée industriellement fait intervenir une diamine et le TMA en présence d'un diisocyanate. Pour modifier les propriétés du PAI, des variantes sont possibles. Par exemple, le TMA peut-être remplacé, partiellement, par d'autres diacides comme l'acide isophtalique, utilisé pour la synthèse du PEI, ou bien des dianhydrides. Le dianhydride pyromellitique⁹ (utilisé dans la synthèse du PI), ou le 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique dianhydride¹⁰, peuvent modifier dans des proportions non négligeables, les propriétés mécanique, thermique et électrique [23].

(3) PAI nanocomposite

De récents travaux décrivent l'utilisation de nanocomposites issus d'une suspension de nanoparticules d'alumine (Al_2O_3) traitées silane [24] [25], ou bien d'hybrides à base de silice liée de façon covalente par procédé sol-gel [26]. Les premiers décrivent le protocole expérimental de la synthèse, mais aussi les apports sur les propriétés à hautes températures.



Les seconds traitent de l'amélioration des propriétés mécaniques (module d'élasticité) et des propriétés à la rupture.

III.A.1.3. PI

(1) Historique

C'est en 1955 que la synthèse des premiers polyimides est réalisée par des chercheurs des laboratoires Dupont de Nemours [27] suivie immédiatement par d'autres synthèses [28-30]. Depuis l'avènement du Kapton™ PMDA-ODA, de nombreux dérivés de ce polyimide ont été synthétisés et testés, pour cibler des applications dévolues aux technologies de pointe (armement, aéronautique, ou microélectronique [31]).

(2) Chimie des PI : Synthèse de la résine

Bien qu'elle puisse être réalisée en une étape, cette synthèse s'effectue généralement en deux étapes dans un solvant polaire tel que la N-méthyl pyrrolidinone (NMP), le diméthylacétamide (DMAc) ou encore le diméthyle sulfoxyde (DMSO). La première étape consiste à obtenir le PolyAmideAcide (PAA). La seconde correspond à la cyclisation des fonctions amide-acide en imide, étape qui s'accompagne d'un départ d'eau. La cyclisation peut se faire par voie chimique avec capture de l'eau à l'aide d'un cosolvant tel que la NMP/Cyclohexyl pyrrolidone [32], soit par voie thermique. De nombreux travaux ont suivi cette réaction par analyse dynamique mécanique sur un film de PAA [33], et par HPLC, RMN et IR sur les polymères à l'état fondu [34]. La cyclisation devient globalement significative à des températures de réaction comprises entre 150° et 300°C, pour des temps de réaction allant de une à plusieurs heures. Pour obtenir un taux de conversion supérieur à 90%, la température de réaction doit se trouver au-delà de la température de transition vitreuse du polymère. Or celle-ci croît à mesure que le taux d'imidisation augmente. Cette compétition entre la température de réaction et la température de transition vitreuse limite de fait l'imidisation à des taux inférieurs à 100%.

Le vernis le plus utilisé dans le domaine de l'émaillage est le Pyre-ML de Sumitomo. Il résulte selon la fiche technique [35], de la condensation du dianhydride pyromellitique (PMDA) et d'une ou plusieurs diamines aromatiques non spécifiées, dans des solvants polaires.

(3) PI nanocomposite

On peut trouver dans la littérature des travaux concernant la synthèse d'hybrides PI-oxyde de baryum ou oxyde de titane [36] ainsi que PI-silice [37]. Ces derniers ont été réalisés par procédé sol-gel d'un polyamide acide contenant du tétraéthoxysilane en guise d'agent de couplage. En comparant les propriétés de ce matériau à celles obtenues pour le PI conventionnel issu du même procédé, les résultats de claquage diélectrique démontrent que l'hybride est moins sensible au vieillissement thermique sous air à 300°C, 350°C et 400°C [37].

III.A.2. Formulation générale d'un émail

L'élaboration d'une formule d'émaillage repose sur trois éléments :

- le ou les oligomères,
- les additifs,
- la formule solvante.

La synthèse d'un ou de plusieurs oligomères est réalisée en solution dans des mélanges de solvants, qui se composent classiquement d'un mélange d'acide crésylique (xylénol, p- et m-crésol, phénol) et d'hydrocarbures aromatiques utilisés comme diluants. Les oligomères appelés aussi prépolymères, sont obtenus par polycondensation. Les voies de synthèse ont été décrites au chapitre ci-dessus.

Les additifs rencontrés dans la formulation d'émaillage sont le plus souvent :

- des agents rhéologiques, qui modifient la viscosité de manière à favoriser l'enduction [38],
- des agents chimiques, qui favorisent la filmification lors du passage dans le four, comme des réactifs bloqués [6, 39], des agents réticulants [40] [41], des catalyseurs ou encore des agents anti-craquelures lors de l'évaporation de solvants [42].
- des agents fonctionnels, pour améliorer ou donner des propriétés intrinsèques au fil émaillé, comme les pigments, les agents antioxydants, de lubrification [42], et les promoteurs d'adhésion [43], [44].

La formule solvante est composée d'un solvant de synthèse (mélange d'acides crésyliques, phénol, xylénol,...) à haut point d'ébullition, et d'hydrocarbures aromatiques à bas point d'ébullition (xylène, solvesso® 100 ou 150,..), utilisés comme diluants.

Ceci permet lors de la cuisson, d'obtenir un bon compromis entre vitesse d'évaporation du mélange de solvant et condensation et/ou réticulation optimale de l'émail. Il faut noter que des défauts à la surface du fil comme des bulles ou des craquelures, sont souvent dus à une mauvaise formule solvante. Les contraintes résiduelles emmagasinées par le polymère ainsi que le piégeage du solvant, lors de l'émaillage, sont reconnus pour être responsables de ce phénomène [42].

Pour les PEI, le solvant à bas point d'ébullition est un hydrocarbure aromatique type xylène, et celui à haut point d'ébullition est de type phénol ou crésol [5]. L'extrait sec et la viscosité du PEI mis à notre disposition sont indiqués dans le tableau III-3.

Pour la résine PAI, le solvant utilisé est généralement la NMP. Les fabricants ont cherché à remplacer ce solvant, pour des raisons d'ordre financier et/ou environnementales, mais les propriétés de l'émail obtenues sont moindres [13]. D'où l'importance liée au choix des solvants. Cette résine est fournie dans un solvant 50/50 à 80/20 de NMP/ hydrocarbure aromatique [13], dont l'extrait sec et la viscosité sont indiqués dans le tableau III-3. Selon l'utilisation souhaitée, le formateur contrôle la viscosité du PAI, en bloquant avant le processus de polymérisation une partie des groupements isocyanates avec des alcools [39], de l'acide formique [45] et plus rarement des oximes, des amines ou bien des lactames [13]. En maintenant la température entre 0 et 50°C, la masse molaire du PAI peut donc varier de 10000 à 50000 g/mol. Nous noterons par ailleurs que la réticulation du PAI n'est pas à exclure lors de l'émaillage. Alors qu'un premier brevet [45] mentionne la possibilité pour les fonctions isocyanates bloquées, de générer des ponts entre les chaînes lorsque elles se débloquent, un second [41] cite explicitement l'utilisation d'un agent de réticulation, sans donner d'indication supplémentaire.

Bien que le PAI soit disponible en pleine couche, il est plus largement utilisé en tant que surcouche du PEI dans les proportions 60/40 à 80/20 en PEI/PAI [13]. De ce fait, la formulation du PAI doit donc contenir des lubrifiants, capables de migrer à la surface du fil lors de la cuisson. La résistance à l'abrasion est le second critère sur lequel la formulation du PAI doit être efficace. Elle est directement en contact avec les équipements de bobinage industriel qui fonctionnent à très haute vitesse et sollicitent particulièrement le vernis de

surcouche. Dans cette configuration, l'évaporation du solvant est d'autant plus importante, car la NMP est connue pour pouvoir migrer jusqu'à la sous-couche de PEI, réagir avec le polymère, et donc dégrader les propriétés du fil [46].

La particularité du vernis PI repose sur son faible extrait sec (12-19% pour le Pyre-ML [35]). De ce fait lors du procédé d'émaillage, le nombre de passe dans le four est compris entre 15 et 25 au lieu de 10 à 15 dans le cas du PEI et PAI, pour déposer suffisamment de matière et répondre au cahier des charges. Les extraits secs et les viscosités de tous ces émaux conventionnels sont reportés tableau III-3.

	Extrait sec (%)	Viscosité (mPa.s) à 25°C
PEI	20-40	400-1000
PAI	25-35	1000-3000
PI	12-17	2000-7000

Tableau III-3 : Caractéristiques des vernis d'émaillage

III.A.3. Polymérisation lors de la cuisson du vernis : Procédé d'émaillage

III.A.3.1. Présentation

L'émaillage de fils conducteurs est une technique très ancienne. En effet, la première machine à émailler fut construite en 1907 [2]. Le principe d'enduire le conducteur d'un émail, ou vernis, est resté le même depuis, mais les techniques se sont diversifiées et améliorées. Ainsi les fours se sont perfectionnés afin de favoriser la mise en œuvre de vernis avec une gamme de propriétés physico-chimiques plus étendues. De ce fait, les possibilités d'émaillage en termes de matériaux sont telles qu'elles satisfont un large domaine d'applications, allant des conducteurs pour l'électronique, aux fils pour bobinages massifs des moteurs électriques.

L'émaillage consiste à faire adhérer le vernis sur le fil conducteur (cuivre ou aluminium) de manière à obtenir une isolation, constituée le plus souvent, de plusieurs couches. L'enjeu de la cuisson est de conférer, à ce multicouche, le meilleur compromis existant entre propriétés thermiques, électriques et mécaniques.

Avant l'enduction, l'émailleur prépare le fil de cuivre avec beaucoup d'attention. L'influence de facteurs tels que : la qualité du fil de cuivre (laminage), le recuit avant et après tréfilage, sont de première importance pour les propriétés mécaniques finales du fil émaillé [47].

Les procédés d'émaillage diffèrent selon la géométrie des conducteurs, aussi nous nous limiterons à décrire ceux réservés aux fils ronds de diamètre intermédiaire (0,6 à 1,5mm).

Le fil passe dans des fours verticaux (figure III-10a) lorsque les diamètres sont supérieurs ou égaux à 0,95mm, et horizontaux (figure III-10b) pour ceux inférieurs à 0,95mm. L'enduction est réalisée au travers de filières pour la première, et de feutres pour la seconde. Ainsi, les diamètres successifs des 12 filières utilisées pour émailler un fil de cuivre de diamètre 0,67mm avec 12 couches sont de : 0.70- 0.71 - 0.71 - 0.72 - 0.72 - 0.73 - 0.73 - 0.74 - 0.75 - 0.76 - 0.76 - 0.77 mm.

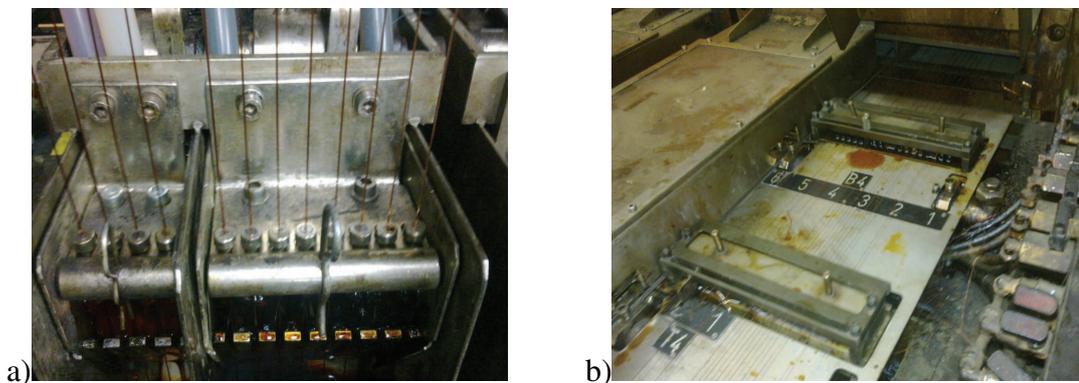


Figure III-10 : Four a) vertical et b) horizontal

III.A.3.2. Paramètres de cuisson

Les deux paramètres prépondérants pour la cuisson, sont la température et la vitesse du fil (temps de séjour) dans le four. Un réglage optimal de ces paramètres conditionnera les propriétés finales du fil.

Le fil de cuivre passe dans le four dont le profil de température est réglé par l'émailleur. Ce four présente trois zones de températures croissantes, qui s'échelonnent généralement de 300°C à 700°C. Pour un réglage de four donné, la vitesse du fil est déterminée à partir du diamètre nominal du cuivre. La machine d'émaillage est caractérisée par un indice « vd » (vitesse × diamètre) qui conditionne le niveau de cuisson du fil. La vitesse du fil se situe entre 30 et 50m/min, ce qui implique que le temps de séjour dans le four pour chaque couche appliquée, n'est que de quelques secondes.

La vérification du taux de conversion après cuisson se fait à chaque démarrage de production mais aussi de façon périodique. Celle-ci se fait par une méthode électrique rapide, qui mesure la valeur de $\tan\delta$ (et la capacité) en fonction de la température (25-300°C). Pour ce faire, un échantillon de fil émaillé est pincé aux deux extrémités par des pointes métalliques qui

viennent en contact du cuivre. Entre ces deux pointes, une laque, à base de graphite, est ensuite appliquée sur l'émail et séchée. Un exemple de la mesure sur le fil PEI est indiqué en Annexe 1. Le point d'intersection des deux pentes de $\tan\delta$, dit point T, sert à contrôler le « niveau de cuisson » de la résine. Il est représentatif de la température de transition vitreuse, ainsi que de l'évaporation des solvants (faible $\tan\delta$ avant la T_g). La valeur obtenue permet à l'opérateur d'ajuster éventuellement les paramètres du four, pour obtenir les caractéristiques requises.

III.A.3.3. Cycle thermique des fils émaillés

La température des fils en sortie de four a été mesurée à 95°C. Bien que toutes les informations ne soient pas disponibles, nous pouvons tout de même schématiser l'histoire thermique globale du fil lors du procédé d'émaillage. Par exemple, pour un émaillage 12 couches, la première couche enduite sur le cuivre sera entrée 12 fois dans le four alors que la dernière couche n'aura subi qu'une seule fois la cuisson du four, comme schématisé sur la figure III-11.

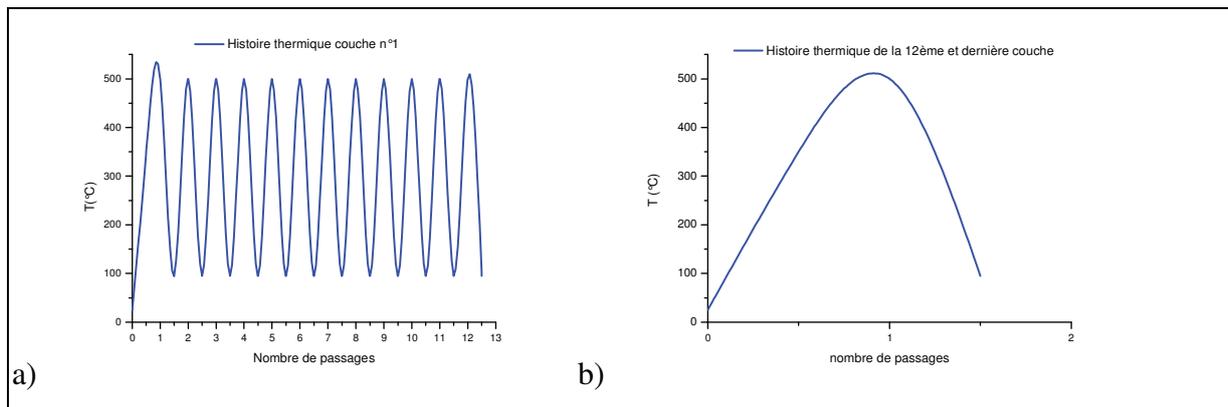


Figure III-11 : Histoire thermique schématisée de la première a) et dernière couche b)

Cette observation suppose donc que les réactions impliquées dans la filmification de l'émail se déroulent d'autant plus au contact du cuivre, qu'à la surface du fil. Ceci induit donc qu'un gradient de propriété doit être présent dans la direction radiale.

III.A.3.4. Cuisson des émaux : filmification

L'adhésion cuivre/émail résulte d'un système complexe obtenu par évaporation du solvant et polymérisation/filmification du vernis. Les réactions ainsi que la formation de produits secondaires lors de cette mise en œuvre, sont des points qui doivent être approfondis. L'adhésion cuivre/polymère et polymère/polymère est essentielle mais pas uniquement. Nous

décrivons ici quelques réactions chimiques pouvant survenir au cours du process de fabrication du fil émaillé à base de PEI, PAI et PI.

(1) Formulation à base de PEI

Xu et al. [48] ont étudié la cuisson d'émail à base de polyester modifié au THEIC à l'aide d'un spectromètre de masse couplé FTIR. Ils ont démontré que la transestérification conduisait à la formation d'un excès de glycol. Bien que cette observation suppose un allongement de chaîne, elle n'a pas permis de conclure quant à l'évolution de la masse molaire en cours de réaction.

Une autre étude menée par B. Plage [49] suggère que la β -élimination, mécanisme initial de dégradation des polyesters PE, fait partie intégrante du processus de cuisson. Ceci est mis en évidence par la spectroscopie de masse (MS) mais ne s'applique qu'aux polyesters ayant au moins un atome d'hydrogène en position β comme le montre le mécanisme présenté en figure III-12. D'autres auteurs [48] [50] ont confirmé cette interprétation.

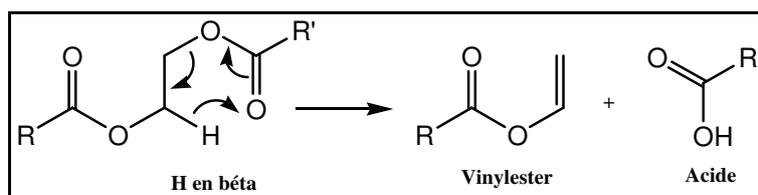


Figure III-12 : β -élimination sur un polyester

Ce mécanisme de dégradation corrobore l'étude de Lienert [51] qui s'est investi à analyser par GC-MS, la structure chimique des volatils lors de la cuisson de résine PE et PEI modifiées au THEIC. Il observe effectivement les présences d'éthylène glycol et d'acide téréphtalique, attribuées respectivement à la transestérification catalysée par les titanates, et à la β -élimination. Cependant, il ajoute que des dépôts prélevés sur les zones froides du four d'émaillage ne sont pas analysables par CG-MS. L'analyse IR, par contre, présente un spectrogramme équivalent à celui du polyester, ce qui laisse supposer que des segments de chaînes de la résine se condensent dans ces zones au détriment de l'émaillage. Il confirme cette hypothèse en réalisant des analyses IR sur des condensats de résines PE et PEI modifiées au THEIC, chauffées dans un ballon au-delà de 250°C [51].

(2) Formulation à base de PAI

L'analyse de la structure du PAI a été abordée par quelques équipes. L'équipe de Robertson [52] a étudié la structure du Torlon®4000T et a déterminé que les enchaînements amide-imide sont présents à 40%, alors que les deux autres enchaînements possibles, à savoir imide-imide et amide-amide, sont eux présents à concurrence de 30%.

Une autre équipe s'est intéressée à l'influence des paramètres de cuisson sur l'adhésion entre le PAI et le cuivre [53]. Prenant en compte l'oxydation du cuivre, il semblerait que plus la température et le temps de séjour sont importants, et plus la force d'adhésion diminue. Un traitement alcalin du cuivre tendrait à améliorer cette adhésion.

Alors que nous avons indiqué dans le chapitre précédent (cf : synthèse des oligomères / PAI B.2.2) que les formulations de PAI contiennent des agents bloquants (alcool, oximes, lactames,...), il est en fait fort probable que la cuisson débloque les bouts de chaîne [39], [42], [45]. Ceci impose deux remarques. La première est la possibilité qu'il y ait un allongement de chaîne [39], directement dans l'enceinte du four. La deuxième, semblable à celle faite sur le mécanisme d'évaporation des solvants, est que les réactifs bloquants, à défaut de s'évaporer, se retrouvent piégés dans l'émail. Leurs influences sur les propriétés finales du fil ne semblent cependant pas avoir été étudiées.

(3) Formulation à base de PI

Le PI comme spécifié précédemment, est une résine de PolyAmideAcide (PAA) soluble dans la NMP. Le passage dans les fours à hautes températures conduit à la cyclisation (partielle) des fonctions amide-acide en imide avec élimination d'eau. Une autre réaction rarement évoquée [55], mais peut-être envisageable dans ces conditions, est la réticulation du PI. En effet, l'action de l'acide, sur une fonction amide voisine, transforme le cycle imide en nœud de réticulation selon le mécanisme présenté en figure III-13.

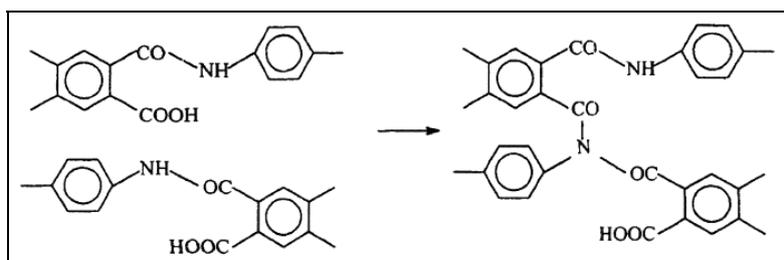


Figure III-13 : Réticulation du PI

La dégradation de films PAA lors de recuits à différentes températures a été suivie par ATG [56]. Il résulte de cette étude que la majorité des solvants utilisés au cours de la synthèse s'évapore pour des températures de recuits supérieures à leur point d'ébullition. Il est reconnu que la NMP a une affinité telle avec les fonctions imides et hydroxyles qu'elle s'élimine très lentement et difficilement. Cette rétention a pu être mise en évidence sur le polybenzhydrolymide (PBHI) dont la structure est représentée sur la figure III-14.

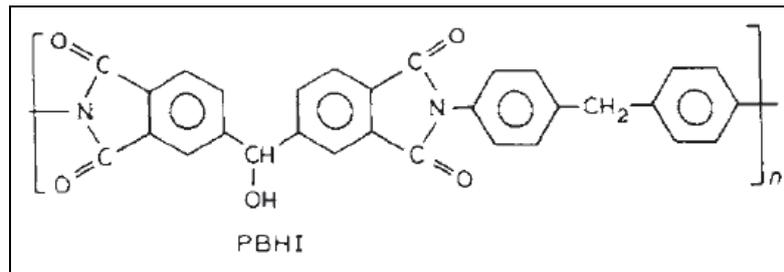


Figure III-14 : Structure chimique du PBHI

L'analyse des gaz en sortie d'ATG par couplage à une chromatographie gazeuse haute résolution indiquée sur la figure III-15 [57], montre que la NMP s'évapore entre 200°C et 340°, ce qui correspond à un domaine de température bien au-delà de sa température d'ébullition qui est de 202°C.

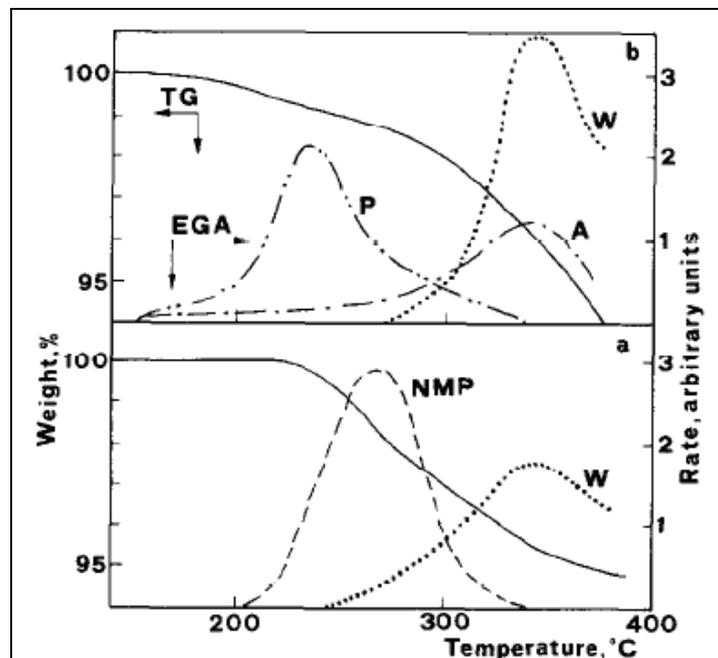


Figure III-15 : Analyse des gaz en sortie d'ATG du PBHI (EGA : Evolved Gaz Analysis, P : Pyridine, A : Aniline, W : Water)

III.A.3.5. Caractérisations et propriétés requises.

Les propriétés du fil émaillé sont testées selon des normes mais aussi selon les besoins spécifiques des utilisateurs. Les normes sont au nombre de trois dont la principale (IEC60851) concerne la caractérisation des fils émaillés. Les deux autres sont complémentaires et indiquent les spécifications à atteindre (IEC60317) ainsi que les modalités du conditionnement des fils émaillés (IEC60264).

La norme IEC60851 est elle-même composée de six points bien distincts :

- 1 - les généralités
- 2 - la dimension des échantillons
- 3 - les propriétés chimiques
- 4 - les propriétés thermiques
- 5 - les propriétés mécaniques
- 6 - les propriétés électriques

Plusieurs rubriques sont incluses dans chacun de ces items. Ainsi, les propriétés thermiques qui décrivent la capacité du fil à garder sa structure et ses propriétés à haute température se déclinent en quatre rubriques : le choc thermique, la thermoplasticité, l'indice de température (IEC60172) et la perte de masse.

Le choc thermique :

Ce test, ou propriété, décrit la capacité du fil à supporter une exposition à la température après qu'il ait été étiré et/ou enroulé ou courbé autour d'un mandrin.

La thermoplasticité :

C'est la température à laquelle il y a court-circuit entre deux conducteurs se croisant à angle droit, sous une charge spécifiée placée au point de croisement. Nous reviendrons sur ce test dans la partie résultat.

L'indice de température (TI index) :

C'est la température maximale à laquelle le fil peut être utilisé pendant 20000 heures.

La perte de masse :

Elle concerne le revêtement du fil (vernis) et est représentative du degré de cuisson.

Ces normes ne prennent cependant pas en compte l'évolution des propriétés des matériaux liées au vieillissement. Des essais complémentaires comme les « peel test », bien que non normalisés, renseignent sur le comportement du fil émaillé à long terme et permettent de mieux appréhender le cycle de vie du bobinage.

Le tableau III-4 présente un certain nombre de ces propriétés suivant la nature de l'isolant.

Nature	PEI	PEI au THEIC	PEI au THEIC +PAI	PAI	PI
Classe thermique	180°C	180°C	200°C	220°C	240°C
Gamme du fil (mm)	0.05-2	0.05-5	0.1-5	0.1-1.3	0.05-6
Choc Thermique	200°C	200°C	220°C	250°C	260-280°C
Thermoplasticité	>270°C	>300°C	>340°C	>400°C	>500°C
Claquage (CEI V/ μ m)	175	175	180	180	180

Tableau III-4 : Certaines propriétés de plusieurs fils émaillés

On remarque que le PI possède d'excellentes propriétés thermiques, suivi par le PAI, le PAI en surcouche du PEI, et le PEI seul.

III.A.4. Conclusion

Pour conclure, nous schématisons dans le tableau III-5, les objectifs industriels que doivent satisfaire les chimistes et les émailleurs pour mener à bien l'élaboration du bobinage électrique, et leur marge de manœuvre pour contrôler leurs propriétés. Ce tableau montre bien la complexité du processus de fabrication de l'émail, allant de la synthèse de la résine, responsabilité du chimiste, à l'émaillage, savoir faire de l'émailleur.

Comme le rappelle cette première partie de la bibliographie, des études, menées par des équipes de recherche industrielles et/ou académiques, ont parfaitement démontré l'existence de plusieurs phénomènes qui se manifestent au cours des étapes de synthèse et d'enduction. Nous pouvons cependant émettre qu'une réelle zone d'ombre existe au sujet de la compréhension des relations structures-propriétés des émaux.

Dans ce contexte évidemment industriel, nous pouvons nous poser les questions suivantes : « Les facteurs - présentés dans le tableau III-5 - sont-ils bien maîtrisés ? Des solutions réellement optimales aux applications spécifiques telles que la haute température sont-elles proposées ? Et à quel coût ? Les moyens technologiques et les connaissances scientifiques

sont-elles suffisantes, pour améliorer notablement les propriétés de certains fils émaillés (PEI et PAI) ? »

Nous tenterons au travers de la discussion des résultats d'y répondre.

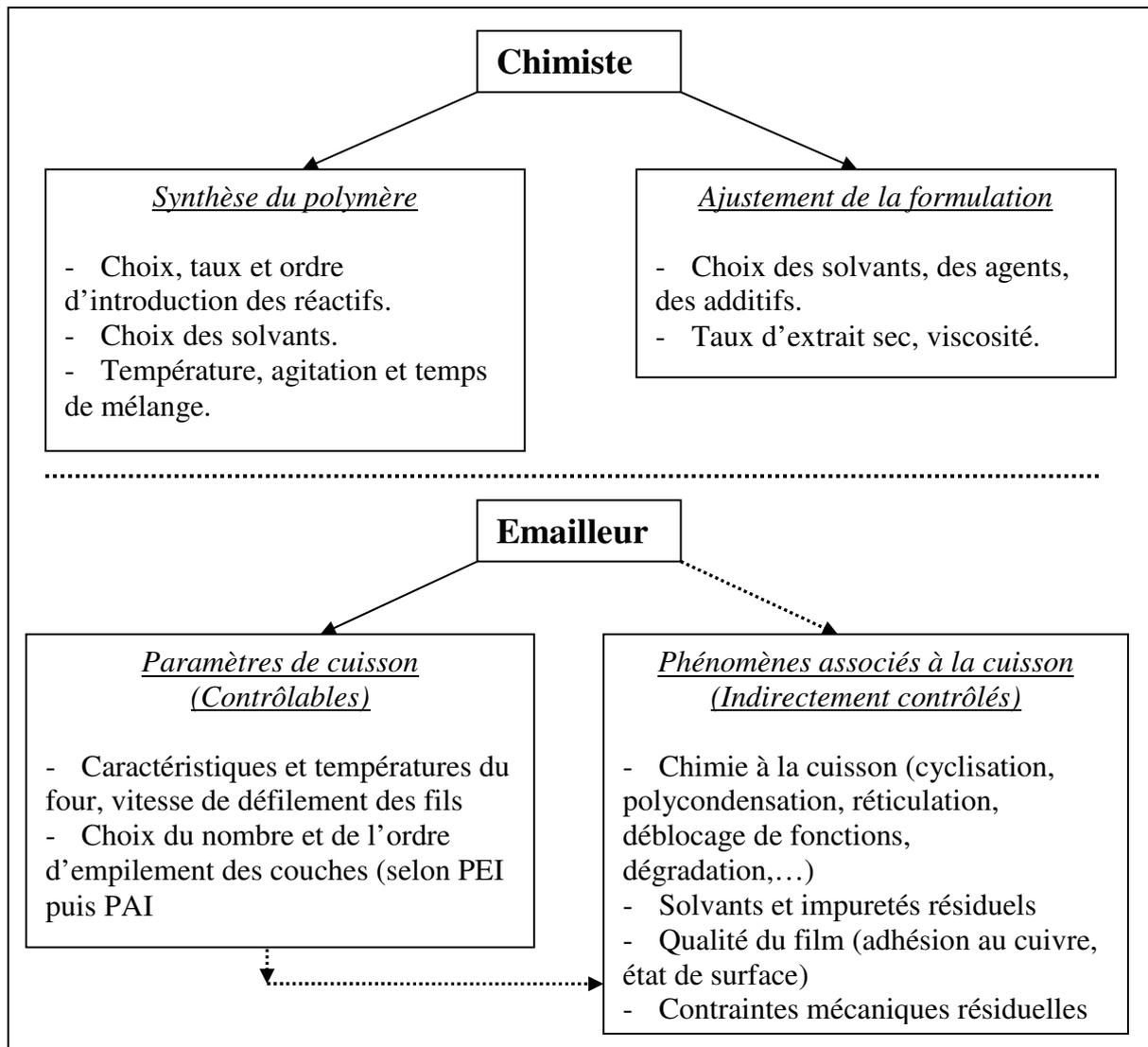


Tableau III-5 : Facteurs et phénomènes associés, responsables des propriétés finales du fil émaillé

III.B. Propriétés physico-chimiques des émaillages

III.B.1. Stabilité thermique des polymères

Les propriétés physico-chimiques des polymères dépendent directement de leur structure chimique, ainsi que des interactions s'établissant entre les chaînes polymères [58]. Toutes perturbations physiques ou réactions chimiques entraînant la modification de la masse molaire ou de la structure chimique du motif, généreront une modification des propriétés finales, et ce de manière généralement irréversible.

La température est l'une de ces perturbations physiques, et la stabilité thermique d'un polymère peut se définir comme la résistance de ce matériau à l'effet de la température. Aux températures élevées, l'énergie fournie peut conduire à des ruptures de liaisons covalentes entre deux atomes, ce qui est à la base de la réaction de décomposition. Ceci signifie que la dégradation thermique d'un polymère va être influencée par deux facteurs principaux que sont : la température et la nature même des liaisons chimiques présentes. Tout défaut de constitution, peut entraîner un abaissement du niveau d'énergie nécessaire à la réaction de décomposition. Ce phénomène peut, de ce fait, contrôler la cinétique de réaction de dégradation et donc la stabilité du polymère.

Pour quantifier la stabilité thermique des polymères, il faut s'intéresser aux conditions de dégradation.

III.B.1.1. Mécanismes de dégradation des polymères

Nous qualifions ici de « mécanisme initial », la réaction qui génère un macro-radical. Les « mécanismes secondaires » expliquent eux, les différentes possibilités de réaction de ces macro-radicaux.

Bien que, dans l'absolu, il devrait exister autant de mécanismes de dégradation que de polymères, du fait des nombreuses structures chimiques possibles, d'après la littérature les réactions initiales de dégradation se classent selon deux modes que nous décrivons ci-après.

(1) Réactions dans la chaîne polymère ou scission de chaînes

Pour les polymères vinyliques (type PE, PP), les mécanismes sont généralement de type radicalaire et amorcés par la scission homolytique d'une liaison C-C, comme indiqué figure III-16.

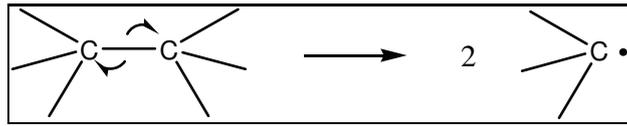


Figure III-16 : Réaction homolytique

Une compétition entre le processus de dépropagation, appelé « unzipping », et les réactions de transfert (figure III-17) dues à l'extraction d'un hydrogène intra ou intermoléculaire, entrent en jeu.

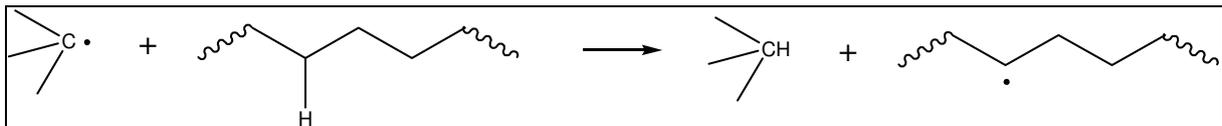


Figure III-17 : Réaction de transfert

La substitution des atomes d'hydrogène par des fluors, améliore la stabilité thermique du polymère car elle renforce la chaîne polymère et inhibe les réactions de transfert.

Pour les polymères ayant des fonctions chimiques dans la chaîne, l'effet de la température peut s'observer en premier lieu sur ces fonctions, généralement plus faibles en énergie que la liaison C-C. Le mécanisme de dégradation dépendra aussi de la nature de l'environnement chimique de cette liaison. Nous aborderons le cas particulier des polyesters, des polyamides et des polyimides dans la partie III-B-1-d.

(2) Réactions au niveau des groupes pendants

Les substituants latéraux présents peuvent, selon leur nature, être directement impliqués dans le mécanisme initial par des réactions d'élimination (cas du polychlorure de vinyle (PVC) – figure III-18 - ou du polyacétate de vynile (PVAc) –figure III-19), ou de cyclisation (cas du polyamide ou du polyacrylonitrile (PAN) – figure III-20).

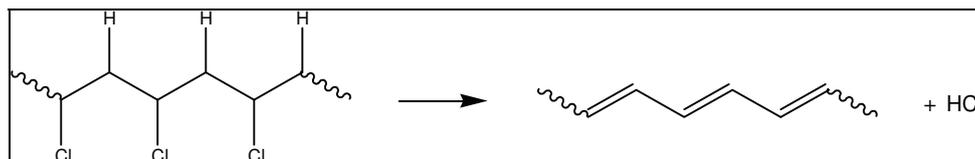


Figure III-18 : Dégradation du PVC

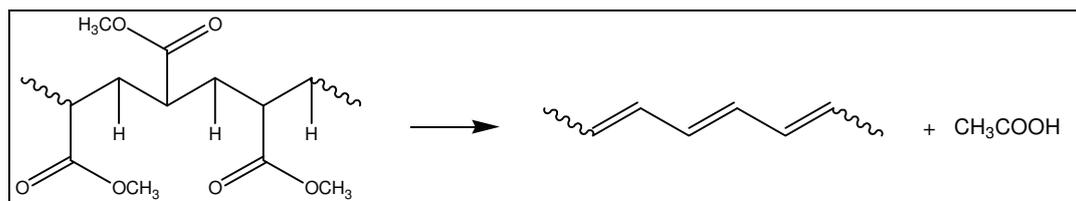


Figure III-19 : Dégradation du PVAc

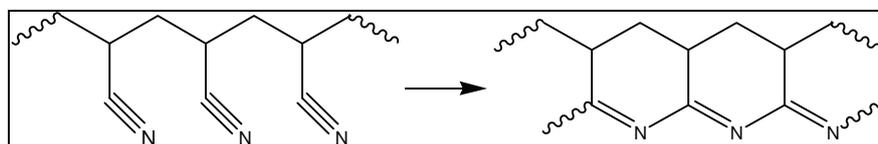


Figure III-20 : Dégradation du PAN

Les mécanismes secondaires dépendent de plusieurs facteurs, comme l'organisation macromoléculaire du polymère (amorphe ou semi-cristallin), sa structure chimique et la température. La réactivité du radical, intervenant dans le processus de dégradation, et la présence d'hydrogène labile sont les principaux facteurs structurels. Selon la réaction d'initiation de la dégradation, et la structure chimique du polymère, les mécanismes secondaires s'expriment par plusieurs réactions parallèles, compétitives et successives que nous détaillerons pour les émaux étudiés.

(3) Dégradation en milieu oxydant

Le mécanisme d'oxydation est régi par la diffusion de l'oxygène dans le matériau. Il est établi que la couche de surface s'oxyde et change souvent de coloration sous l'effet de l'oxygène. La diffusion du gaz au cœur du matériau, ainsi que sa vitesse de consommation, seront les deux critères qui détermineront la stabilité du polymère dans les conditions thermo-oxydantes [59] ; ces critères dépendent eux-mêmes de plusieurs facteurs tels que la morphologie et la structure chimique du polymère, ainsi que sa perméabilité à l'oxygène.

En atmosphère oxydante, malgré leur complexité [60], les réactions de dégradation ont un comportement similaire aux réactions radicalaires. Leurs mécanismes peuvent être décrits par les étapes d'initiation, de propagation, (de réticulation) et de terminaison [59], [61], [62].

(4) Thermolyse et thermo-oxydation

Les avis divergent concernant l'importance relative à accorder aux effets oxydants par rapport aux effets purement thermiques. Les résultats de Pogany [63] obtenus sur des résines époxydes grâce au pendule de torsion, démontrent que les effets du vieillissement sous gaz inerte à des températures modérées, sont plus sévères que sous oxygène, qui favorise dans ce cas la réticulation. Au contraire, les travaux de Tugdey [64], indiquent que le vieillissement

sous air entraîne une diminution la température de transition vitreuse, à l'opposé des tests réalisés sous azote. La densité de réticulation est aussi un facteur supplémentaire à prendre en compte. Les cinétiques de dégradation mesurées par Dyakonov [65] à 300°C, montrent qu'une augmentation du taux de réticulation obtenue lors de la synthèse, améliore la stabilité thermique et thermo-oxydante de l'échantillon. Dans cette étude, il démontre aussi que le changement de position méta en para du substituant d'un des monomères, inverse l'ordre de stabilité des composés sous air et sous azote.

D'autres résultats obtenus par Lazzari et Chiantore [66], montrent qu'après vieillissement à 110°C et 135°C pendant 115h sous air, les phénomènes de coupures de chaînes et de réticulation surviennent simultanément au sein des matériaux.

Enfin, des études de dégradation en isotherme d'Abate et al. [67], ont permis d'établir les énergies d'activation E_a associées aux réactions de dégradation de plusieurs polymères aromatiques sous air et sous azote, dont les structures chimiques sont indiquées figure III-21.

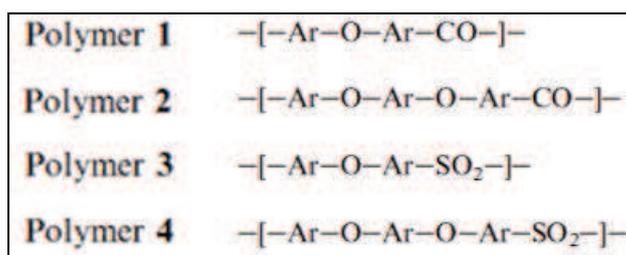


Figure III-21 : Structure chimique des polymères [67]

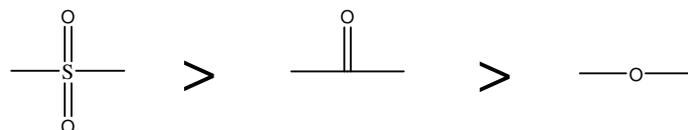
On observe sur la figure III-22, que les énergies d'activation qu'ils ont obtenues par la méthode de MacCallum [68], pour des taux de dégradation compris entre 5 et 20%, sont abaissées en présence d'oxygène.

	<u>Nitrogen flow</u>	<u>Static air atmosphere</u>
Polymer 1	210 (± 5)	138 (± 3)
Polymer 2	199 (± 11)	125 (± 5)
Polymer 3	241 (± 5)	167 (± 2)
Polymer 4	218 (± 7)	141 (± 3)

Figure III-22 : E_a (kJ/mole) de la dégradation en isotherme [67]

Les auteurs [67] établissent que cette différence est le résultat d'une probable modification du mécanisme initial de dégradation, auquel contribue un processus d'oxydation. Contrairement à Dyakonov [65], quelque soit l'atmosphère, on remarque que l'ordre des énergies

d'activation n'est pas modifié. Cette observation leur permet de donner l'ordre relatif de stabilité des groupes sulfone, cétone et éther suivant :



Pour expliquer ce classement, ils s'appuient sur l'électronégativité importante du groupe sulfone (SO₂) par rapport à celle du groupe cétone puis éther. La probabilité de délocalisation des électrons π des noyaux aromatiques est en effet plus importante dans le cas du sulfone, que dans le cas des fonctions cétone et éther [69]. Les radicaux formés sur la chaîne du polyethersulfone seront donc plus stables que ceux formés sur les chaînes du polyether cétone et du polyetherethercétone (PEEK).

Ces différents résultats illustrent bien la complexité du rôle joué par l'oxygène lors du vieillissement et/ou de la dégradation thermique des polymères. Selon la nature et la structure du composé, ainsi que le domaine de température où l'on se place par rapport à sa T_g, il semblerait que les effets de l'oxygène puissent accélérer les phénomènes de dégradation, ou au contraire les retarder.

III.B.1.2. Cinétique de dégradation

Comme toute cinétique chimique, la réaction de décomposition d'une espèce solide A, tel qu'un polymère, est caractérisée par une vitesse de dégradation, associée à un ordre de réaction n, comme l'indiquent Freeman et Carroll [70]. Si n_a est le nombre de moles de l'espèce A à un instant t, alors la vitesse de réaction s'écrit :

$$-\frac{d(n_a)}{dt} = k(n_a)^n \quad (1)$$

La constante k, ou vitesse spécifique de la réaction, est dépendante de la température et peut aussi être liée à d'autres facteurs extérieurs :

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (2)$$

avec : A, le facteur pré-exponentiel, E_a, l'énergie d'activation, R, la constante des gaz parfaits et T, la température (en ° Kelvin).

(1) Loi d'activation en mode dynamique

Flynn et Wall en 1966, sont les premiers à déterminer les paramètres cinétiques d'une réaction de dégradation en phase solide, en appliquant à l'échantillon, une rampe constante de température [71]. Le facteur de conversion ou degré d'avancement α est alors défini par l'expression :

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_\infty} \quad (3)$$

avec W_0 , la masse initiale, W la masse à un instant t , et W_∞ , la masse résiduelle. L'expression générale de la vitesse de dégradation devient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-Ea / RT) \times f(\alpha) \quad (4)$$

En intégrant l'expression (4), on définit la fonction $g(\alpha)$ telle que :

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \exp(-Ea / RT) t \quad (5)$$

En appliquant le logarithme népérien [72] à l'équation (5), on obtient :

$$-\ln t = \ln \left(\frac{A}{g(\alpha)} \right) - \frac{Ea}{RT} \quad (6)$$

Ce formalisme implique que la fonction $g(\alpha)$ soit indépendante de la rampe de température et de la température, ce qui peut éventuellement être le cas pour des dégradations en une étape [73] [74].

Pour des dégradations plus complexes, plusieurs modèles [75] [76] [77] proposent d'étudier la perte de masse en fonction de la rampe de température. En introduisant le degré de chauffage

$\beta = \frac{dT}{dt}$ dans la relation (4), nous obtenons :

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp(-Ea / RT) dT \quad (7)$$

En exploitant l'approximation de Doyle [78] [79], on obtient alors la relation sur laquelle se base la méthode de Flynn-Wall-Ozawa et s'écrit :

$$\log \beta = \log \left[\frac{AEa}{R \times g(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{Ea}{RT} \quad (8)$$

En supposant que α est indépendant de la rampe de chauffage, alors pour un taux de conversion donné, les valeurs $f(\alpha)$ et $g(\alpha)$ peuvent être considérées comme constantes. En traçant $\log \beta$ en fonction de $1/T$, nous pouvons alors retrouver des valeurs approchées de l'énergie d'activation.

(2) Loi d'activation en isotherme

La dégradation n'étant dépendante que du temps, la méthode de travail en isotherme semble plus précise car elle permet de s'affranchir de l'expression de la fonction de dégradation [80].

La méthode de MacCallum [68] a été utilisée de nombreuses fois pour déterminer les paramètres cinétiques en isotherme ([67], [81], [82])

On définit dans cette méthode D , le taux de dégradation, qui correspond à la fraction massique restante obtenue en ATG :

$$D = \frac{W_d}{W_0} = \frac{W_0 - W}{W_0} \quad (9)$$

avec W_d , la masse de polymère volatilisé, W_0 , la masse de l'échantillon initiale et W la masse à un instant t .

La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$\frac{-d(1-D)}{dt} = kf(1-D) \quad (10)$$

avec $(1-D)$ la fraction massique restante, t le temps, k la constante de vitesse de la dégradation, et $f(1-D)$ la fonction d'avancement du degré de la dégradation.

L'intégration de l'équation (10) donne :

$$F(1-D) = kt \quad (11)$$

avec :

$$F(1-D) = -\int \frac{d(1-D)}{f(1-D)} \quad (12)$$

une intégrale de la fonction $f(1-D)$.

Il est alors admis qu'à température constante, $F(1-D)$ prend la même valeur dans le domaine de température étudié, quelque soit le taux de dégradation D .

A partir des équations 2 et 3, nous obtenons :

$$\ln(t) = a + b/T \quad (13)$$

avec $a = \ln(F(1-D)) - \ln A$ et $b = Ea/R$

Cette dernière équation indique que le logarithme du temps, pour un taux de dégradation donné, tracé en fonction de $1/T_{\text{iso}}$, où T_{iso} correspond à l'isotherme, permet d'obtenir l'énergie d'activation (figure III-23).

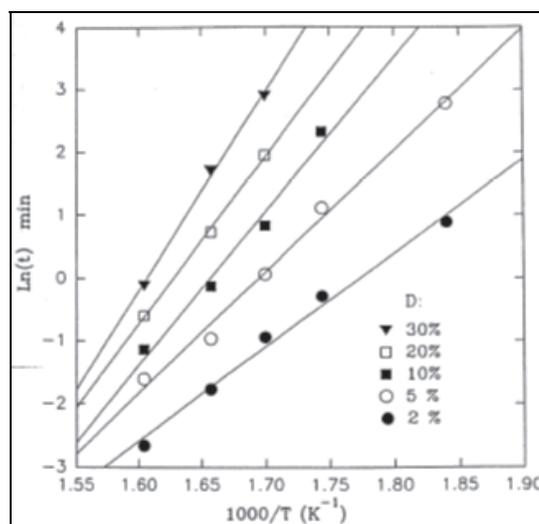


Figure III-23 : Détermination de l'Ea par la méthode de MacCallum à plusieurs taux de dégradation [81]

D'autres travaux [67] [82] menés par Abate et al. ont eu pour but de rechercher le lien existant entre vitesse de dégradation et température, pour plusieurs polymères. Entre 5 et 20% de dégradation, ils ont en effet remarqué que la vitesse de dégradation suit une relation soit linéaire soit exponentielle avec le temps, quelque soit la température.

Dans ces conditions on définit α et β , strictement positifs, tels que :

$$D = D_0 e^{\alpha t} \quad (14)$$

$$D = D_0 + \beta t \quad (15)$$

En traçant ensuite α et β en fonction de $1/T_{iso}$ comme indiqué sur la figure III-24, ils ont observé une relation de type exponentielle, rappelant une relation de type Arrhenius.

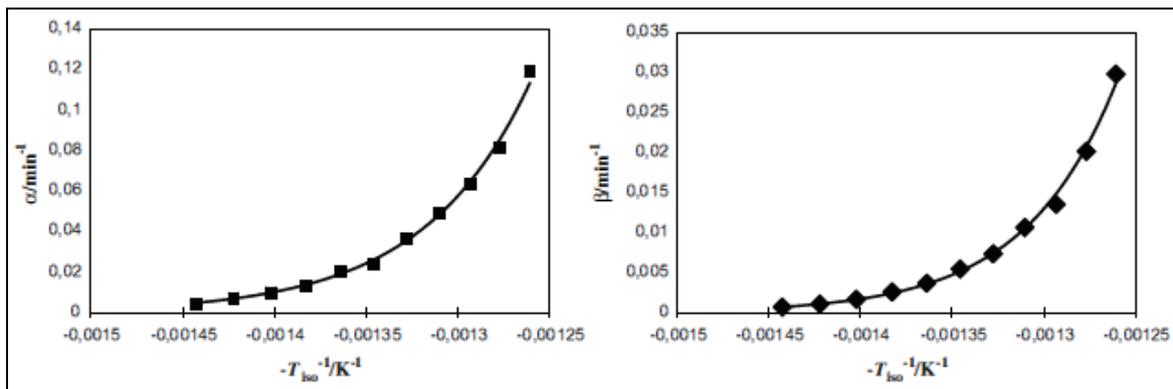


Figure III-24 : Relation exponentielle entre α ou β , en fonction de $1/T_{iso}$

La relation entre β (ou α) et T peut alors s'établir ainsi :

$$\beta = A \exp(-b / T_{iso})$$

Ou encore :

$$\ln \beta = \ln A - b / T_{iso}$$

avec $b = Ea / R$ et Ea , l'énergie d'activation de la dégradation.

En utilisant cette méthode de calcul, leurs résultats sont très proches sous air et légèrement éloignés sous azote, par rapport à ceux obtenus par la méthode de Mac Callum. Ils remarquent

qu'ils sont aussi équivalents aux résultats obtenus en dynamique avec la méthode de Kissinger (en dynamique) sous atmosphère inerte, mais présentent une importante différence sous air. Cette méthode semble donc valable pour étudier la dégradation en régime isotherme, et sera utilisée pour calculer l'énergie d'activation de ce phénomène.

III.B.1.3. Dégradation des polymères

Nous détaillons dans ce paragraphe les différences de stabilité thermique et les mécanismes de dégradation des polyesters, polyamides et polyimide afin de mieux présenter ceux des PEI et PAI.

(1) Polyester

- **Atmosphère inerte**

Même si dans la littérature, nombreuses sont les publications ayant trait aux polyesters, les mécanismes de dégradation concernant la fonction ester ne sont, eux pas très nombreux.

Dans des conditions inertes, le mécanisme initial peut provenir d'une réaction de scission de la chaîne polymère mettant en jeu un proton en position β de la fonction ester, tel que nous l'avons décrit en III.A.3.d. Pohl [83] a montré que l'utilisation d'alcools ne possédant pas de proton en position β , tel que le 2,2-diméthylpropanediol-1,3, améliore la stabilité thermique du polyester. L'élimination d'un proton en α est, quant à elle, très peu probable [84]. Pohl indique aussi que l'emploi du décaméthylène glycol, présentant une longue chaîne carbonée (C10), ainsi que le diéthylène glycol possédant une fonction éther, fragilisent la structure de la chaîne. Cette observation est confirmée par les travaux de Chi et al. [85]. Selon plusieurs auteurs, le mécanisme intervient à des températures relativement faibles. D'après Montaudo et al. [84], la réaction peut se déclencher entre 230°C et 300°C. Pour Goldfarb et al [86], la dégradation de l'ester d'adipate commence dès 275°C. Enfin pour Lienert [51], la dégradation de la résine PEI pour l'émaillage se manifeste dès 250°C.

La transestérification est le deuxième mécanisme initial de dégradation et peut intervenir de manière intra (formation d'un cycle) ou intermoléculaire [84] [87]. L'extrémité de chaîne peut en effet réagir soit avec une fonction ester de la même chaîne, soit avec une fonction d'une chaîne adjacente. Ces travaux ont mis en évidence que ce mécanisme peut apparaître dès 400°C, pour un ester aliphatique, 420-450°C pour un ester partiellement aromatique, et 520°C pour un ester totalement aromatique.

Les extrémités de chaînes vinylester et acide peuvent aussi donner lieu à plusieurs réactions secondaires, avec production de volatils [88]. Les réactions sont regroupées ci-dessous (figure III-25).

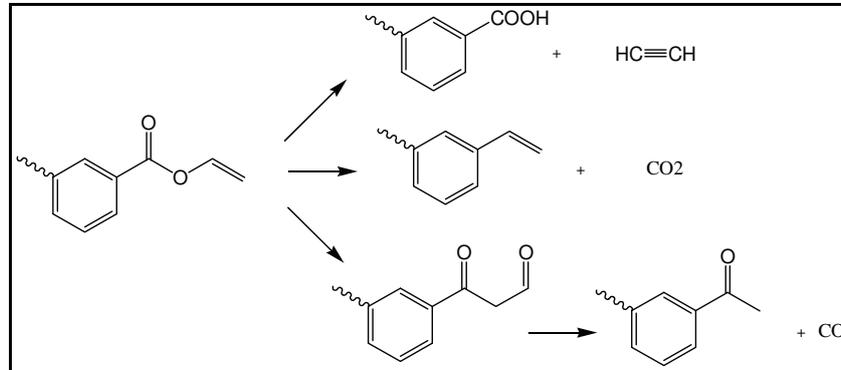


Figure III-25 : Réactions secondaires du vinylester

- **Atmosphère oxydante**

En atmosphère oxydante viennent se rajouter d'autres mécanismes à ceux présentés ci-dessus. La thermo-oxydation se manifeste dès lors qu'un radical est présent sur la chaîne. Ce radical provient de l'extraction du proton préférentiellement en position alpha d'un groupement ester. L'oxygène réagit ensuite avec le radical pour former le radical peroxy, indiqué sur la figure III-26. Ce radical va ensuite arracher un proton, de préférence sur une autre chaîne, pour former l'hydroperoxyde.

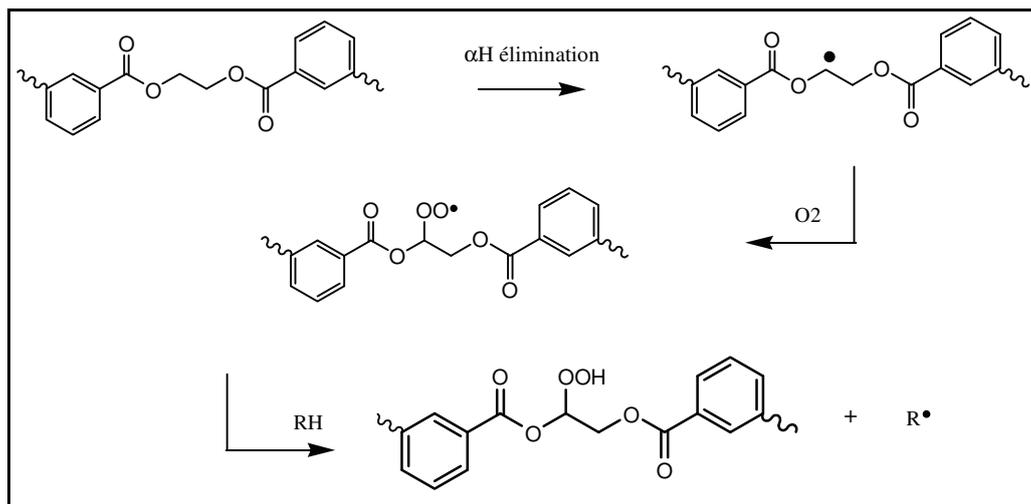


Figure III-26 : Réaction d'initiation de l'oxydation du PET

L'hydroperoxyde peut alors se décomposer de deux manières, soit en formant un radical alkoxy et °OH, soit un radical alkyl et °OOH [89] (figure III-27).

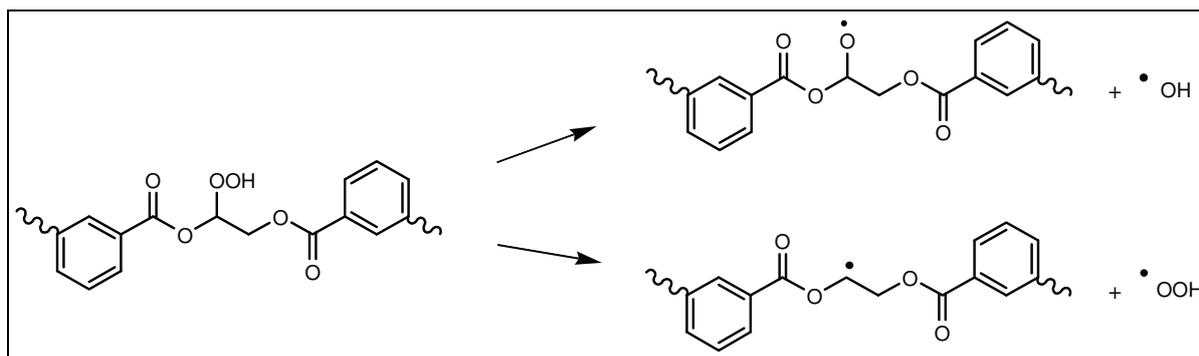


Figure III-27 : Réactions de l'hydroperoxyde

Le radical alcoxy pourra conduire à des fonctions acide et aldéhyde en bout de chaîne par un mécanisme cyclique [89] (figure III-28).

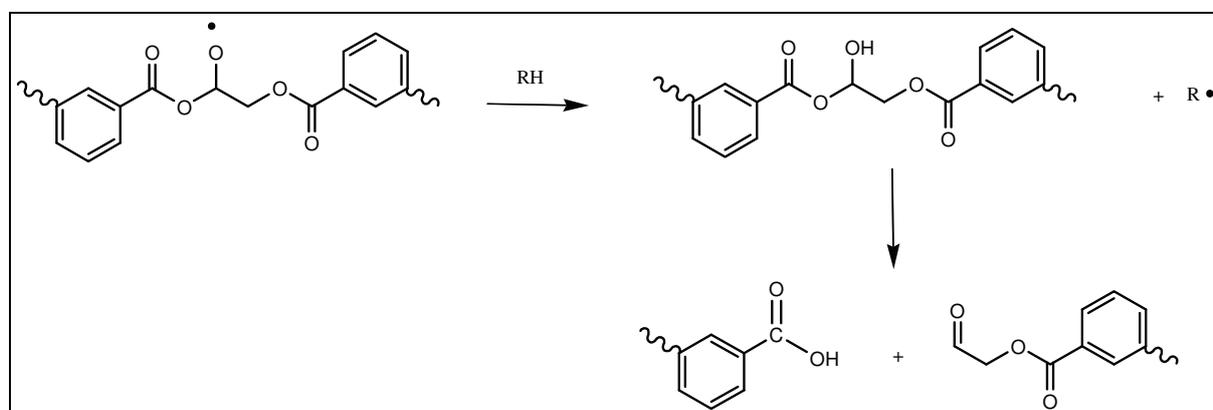


Figure III-28 : Réaction du radical alcoxy

Les réactions de terminaison deviennent ensuite prépondérantes à mesure que le milieu réactionnel s'appauvrit en oxygène.

Dans les processus décrits, nous n'avons pas abordé les possibles réactions de gélification et/ou réticulation du PET [90].

(2) Polyamides

- **Atmosphère inerte**

Les mécanismes de dégradation des polyamides aliphatiques (figure III-29) ont été étudiés par plusieurs équipes [62] [91] [62, 92] qui présentent comme première étape, l'hydrolyse de la fonction amide, et ce avant la température de dégradation proprement dite. L'étape suivante étant la rupture homolytique des liaisons C-C, C-N et C-H, elle produit des volatils tels que : CO, cétone cyclique et NH₃.

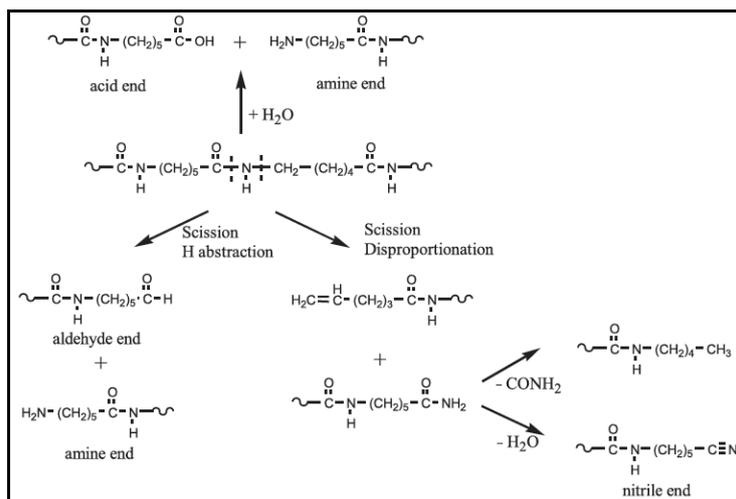


Figure III-29 : Mécanisme de dégradation du polyamide aliphatique

Jang et al. [92], observent la première étape dès 370°C dans le cas d'un polyamide 6. Cette étude a démontré que les gaz émis contiennent en grande majorité le monomère de départ, à savoir le caprolactame. Celui-ci est en effet régénéré par une réaction de dégradation intra ou intermoléculaire (figure III-30).

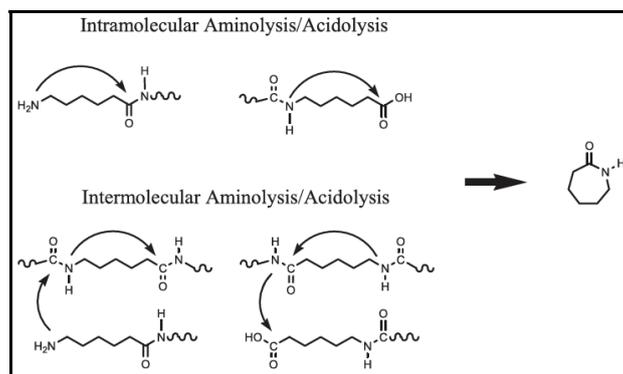


Figure III-30 : Réaction de dégradation produisant le caprolactame [92]

L'introduction de cycles aromatiques dans la structure permet d'augmenter de 50°C la température de dégradation des polyamides [93] [94]. L'isomérisation des monomères détermine aussi grandement la stabilité thermique. Ainsi les isomères para, lorsqu'ils sont utilisés dans la synthèse, augmentent de 10 kcal/mole l'énergie d'activation du polymère (Kevlar®) par rapport à l'enchaînement para-méta (Nomex®), et de 20 kcal/mole par rapport à l'enchaînement méta-para, comme indiqué en figure III-31 [95].

L'encombrement stérique étant minimisé dans le cas du Kevlar®, la cohésion entre chaînes est très forte. Une seconde raison évoquée par Moldoveanu [96], indiquée sur la figure III-32,

est la présence supplémentaire de liaisons hydrogènes intermoléculaires, qui favorisent cette cohésion.

Les mécanismes de dégradation des polyamide aromatiques, dits aussi aramides, se révèlent être une combinaison de l'hydrolyse et de la rupture homolytique de la liaison amide en dégageant des espèces telles que le CO₂ ou l'eau pour la première et, le benzène, l'acide benzoïque, l'aniline, le benzonitrile et le 1-3-benzediamine pour la seconde [96].

Polymer	Isomer		E _a , kcal/mole
	Acid residue	Amine residue	
	<i>para</i>	<i>para</i>	53.2
	<i>para</i>	<i>meta</i>	42.4
	<i>meta</i>	<i>para</i>	31.4
	<i>meta</i>	<i>meta</i>	33.8

Figure III-31 : Energies d'activation dépendantes de la substitution des monomères [95]

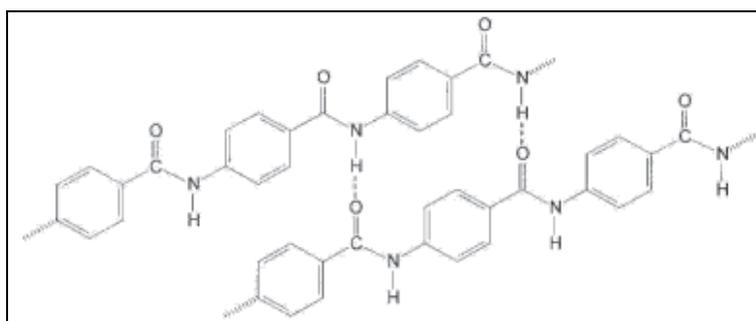


Figure III-32 : Liaisons hydrogènes dans la structure Kevlar®

- **Atmosphère oxydante**

Une étude menée par Grigg [60] sur le PA6 et s'appuyant sur de nombreux travaux, décrit les mécanismes de dégradation en milieu oxydant, présentés figure III-33.

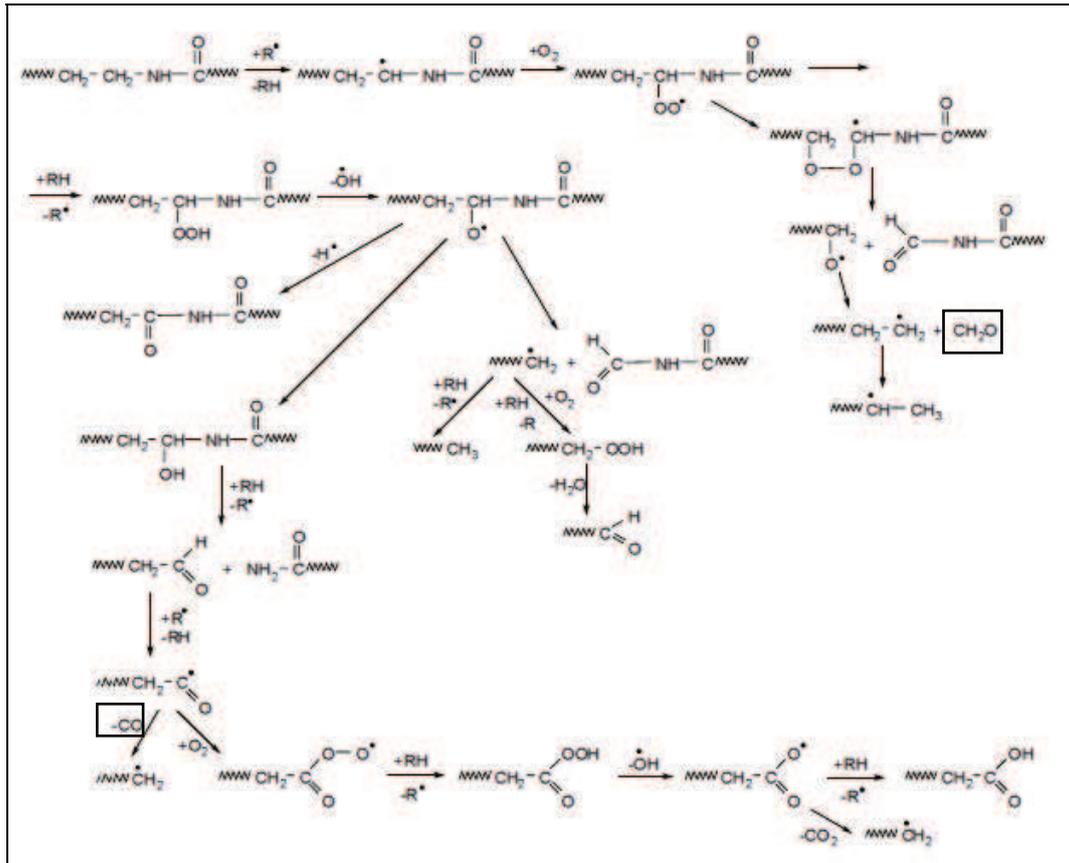


Figure III-33 : Mécanismes de dégradation de polyamide aliphatique sous oxygène [60]

L'oxygène réagit sur le polymère après rupture homolytique d'une liaison C-H dans la chaîne principale. On observe que les mécanismes initiés par les radicaux alcoxy et hydroperoxy formés sont nombreux, et donnent lieu à l'apparition de fonction aldéhyde, méthyl ou encore acide en fin de chaîne. On trouve parmi les produits volatils ainsi formés, du formaldéhyde ou bien du monoxyde de carbone.

Les amides aromatiques, ne contenant pas d'hydrogène labile dans leur structure chimique, ces mécanismes ne peuvent pas être envisagés. L'étude du comportement thermique de plusieurs aramides réalisée par Cai [97], montre par ATG que les températures de dégradations commencent bien au-delà de 400°C (figure III-34).

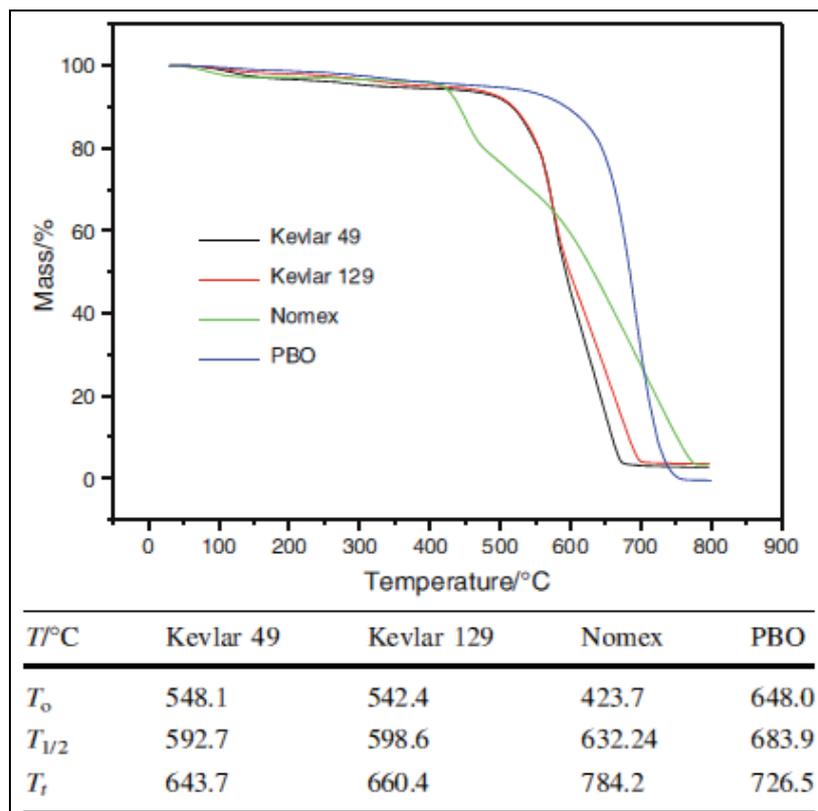


Figure III-34 : Courbes thermogravimétriques de plusieurs aramides
(PBO : poly (*p*-phenylene benzobisoxazole) ; T_0 , $T_{1/2}$, T_f : température initiale, à la moitié et à la fin de la dégradation)

Les spectres IR, obtenus par ATG couplé FTIR (ATG/FTIR), des gaz émis des quatre produits, indiquent entre 425°C et 700°C la présence de CO, CO₂, H₂O, NO et HCN. L'analyse par chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse des gaz émis de la pyrolyse des polymères (Py-GC/MS) à 600°C indiquent quant à elle, la présence de CO₂, benzène, benzonitrile ou 1,4 diaminobenzène, ce qui se rapproche fortement des produits obtenus sous atmosphère inerte.

(3) Polyimide

- **Atmosphère inerte**

Le PMDA-ODA ne possède aucun hydrogène labile et est hautement aromatique. Ces caractéristiques lui permettent de résister aux coupures de chaînes, c'est-à-dire à la création de radicaux, et ce jusqu'à de très hautes températures.

Dans la littérature [98] [99] [100] [101], le premier mécanisme apparaissant entre 350°C-450°C, accompagné d'un dégagement de CO₂, est la décarboxylation des fonctions amide-acide n'ayant pas totalement cyclisées lors de l'imidation du PolyAmideAcide (PAA), présentée figure III-35.

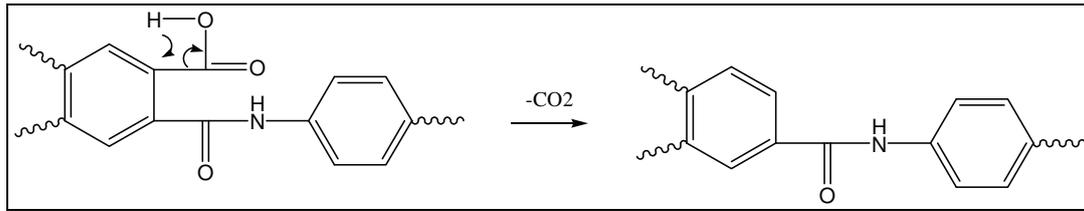


Figure III-35 : Décarboxylation de la fonction amide-acide

La fonction amide restante se dégrade ensuite comme expliqué dans le paragraphe précédent. La structure chimique du PI ne commence à se dégrader qu'à partir de 450°C-500°C selon les conditions utilisées (vitesse de la rampe, débit des gaz) [1] [102] [103]. Les travaux d'Aymonino et al. [1] montrent par exemple que la résine d'émaillage commence à se dégrader vers 450°C (figure III-36).

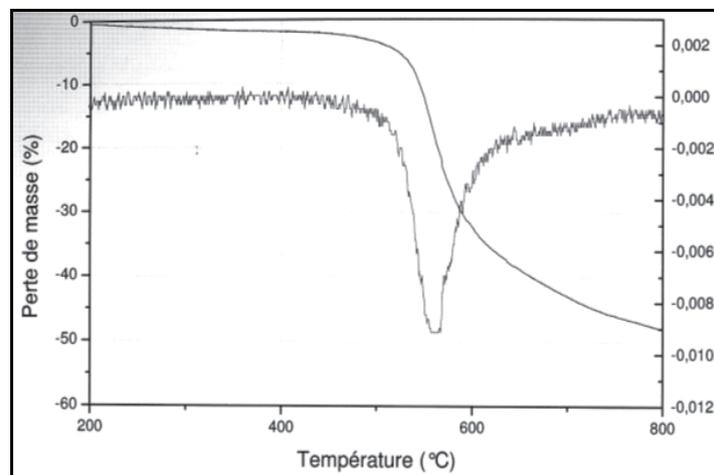


Figure III-36 : Dégradation du PI sous hélium

Snyder et al. [104] ont mis en évidence que le dégagement d'une grande partie du CO₂ était dû à la formation de l'isoimide, dont la présence a été suivie par FTIR.

Le mécanisme principal de dégradation du polyimide PMDA-ODA fait intervenir une rupture homolytique de la liaison C-N du cycle imide avec dégagement de monoxyde de carbone (figure III-37) [105].

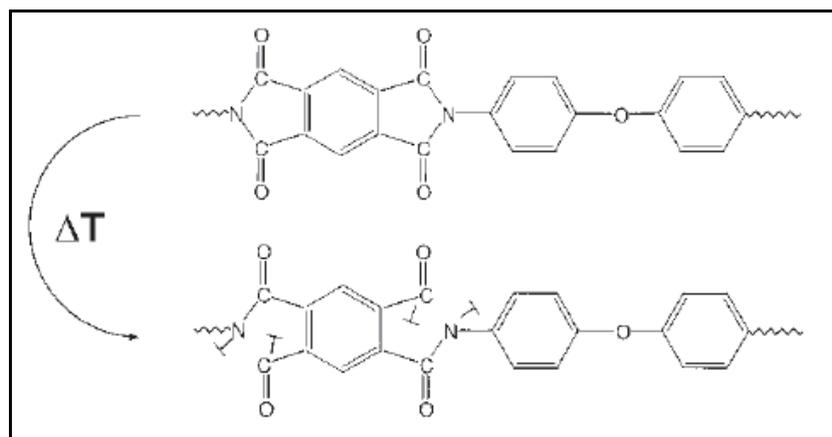


Figure III-37 : Mécanisme principal de la dégradation du PI

A partir de 600°C, il ne reste plus qu'un résidu azoté à structure graphitique, devenant de plus en plus conducteur [106]. Des volatils tels que l'aniline, le benzène, le phénol ou le benzonitrile, sont identifiés lors de la pyrolyse du PMDA-ODA à 600°C [107].

- **Atmosphère oxydante**

Sroog et al. [29] montrent que des composés sans hydrogène aliphatique (type ODA) sont plus stables d'environ 30°C, et que la cinétique de dégradation à 400°C est similaire à celle observée en milieu inerte. Les différences apparaissent au-delà de 425°C et sont nettement plus marquées à 450°C. A 500°C, l'énergie d'activation est deux fois plus grande sous air que sous vide [107], et la cinétique de dégradation du PMDA-ODA est dix fois supérieure sous air par rapport à celle obtenue sous argon [108]. Le taux de résidu passe quant à lui de 60% sous argon à quelques % sous air [108].

(4) PEI

Le point de faiblesse de la structure PEI est la fonction ester qui est la première à se dégrader et ce dès 350°C sous gaz inerte par scission de la liaison C-O-C [6, 16, 109]. La vitesse maximale de cette décomposition est observée entre 360°C et 530°C [110] [111] [112] [113]. La dégradation d'une résine PEI sous hélium [1], présente deux étapes successives dont les vitesses sont maximales vers 420°C et 460°C (figure III-38).

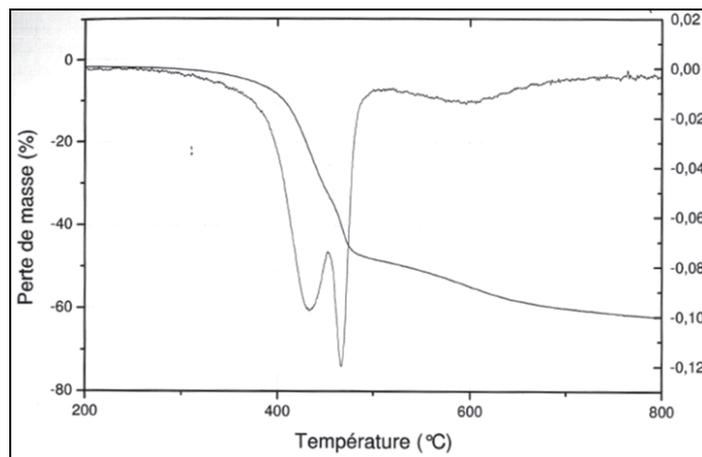


Figure III-38 : Dégradation d'une résine PEI sous hélium

Les mécanismes de dégradation impliquant les fonctions amide acide, amide et imide décrits précédemment s'observent entre 450° et 620°C [85] [109]. Un schéma de dégradation du PEI est proposé en figure III-39 [109].

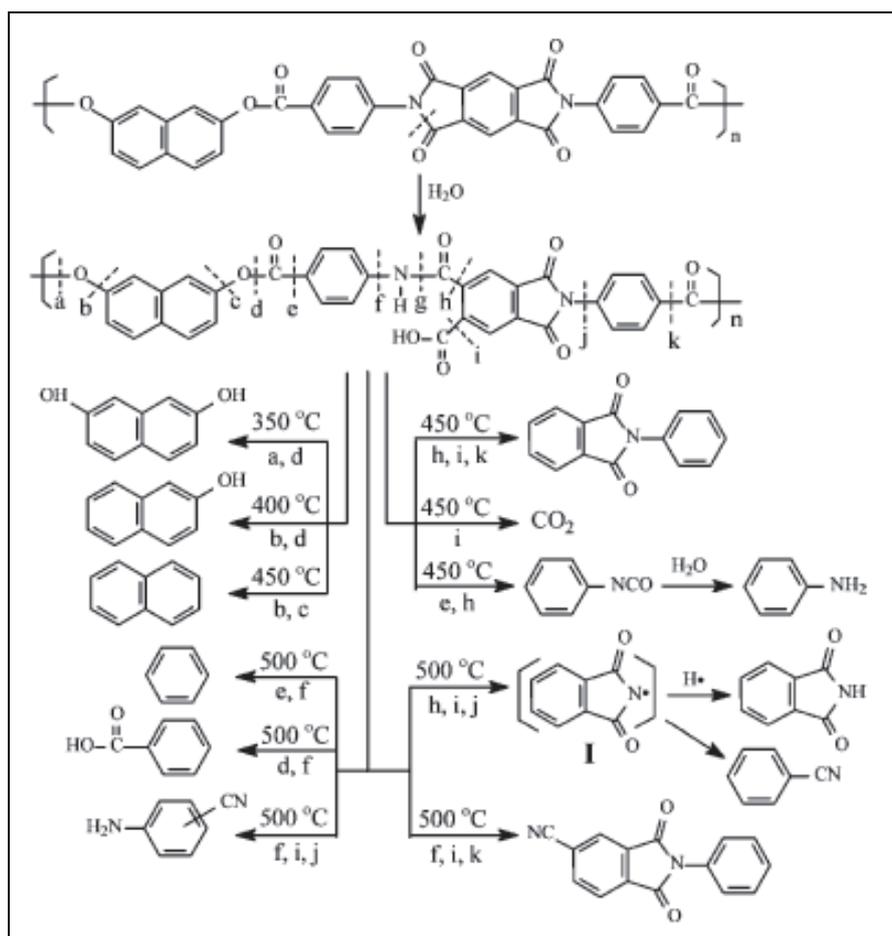


Figure III-39 : Schéma de la dégradation du PEI entre 350 et 500°C

(5) PAI

Les mécanismes de dégradation impliquent à la fois la fonction amide et la fonction imide. Le début de la dégradation met en jeu la fonction amide (§ III.B.1.c. iii). La fonction amide-acide non cyclisée pourra aussi être la marque d'une perte de masse dès 350°C (figure III-36). Puis à partir de 420°C, la dégradation devient plus importante impliquant probablement les liaisons amides, comme l'indique la figure III-40. Elle se poursuit avec la rupture des liaisons imides entre 500°C et 600°C [1] [101, 114-116].

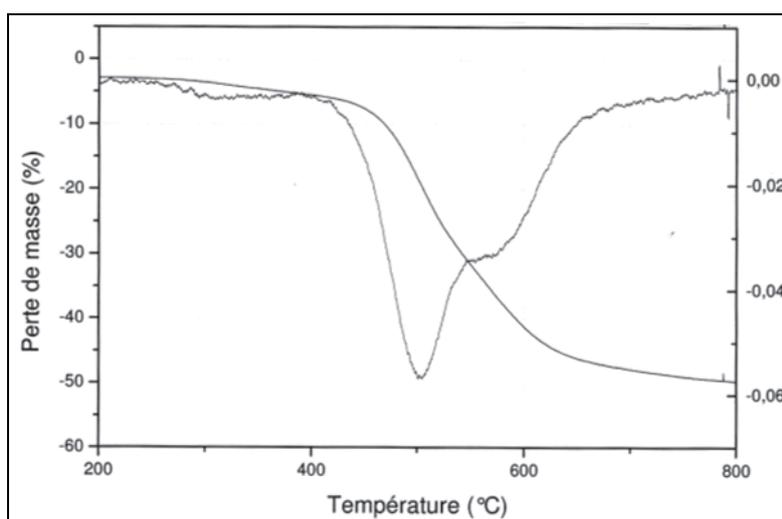


Figure III-40 : Dégradation du PAI sous hélium [1]

En faisant varier le taux de fonction imide dans la chaîne de 37 à 77%, Wang et al. [117] ont pu démontrer qu'une augmentation de ce taux conduit à un polymère ayant une température de transition vitreuse et une stabilité thermique accrues, repoussant ainsi la température initiale de dégradation (figure III-41).

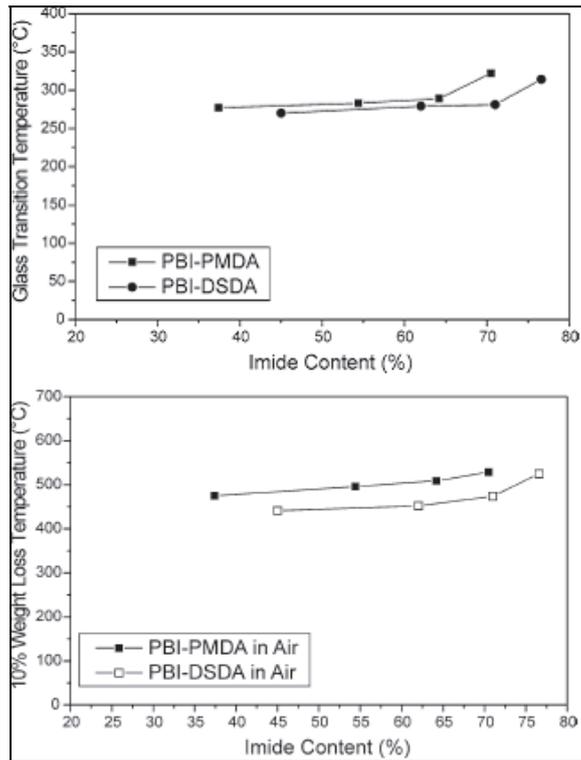


Figure III-41 : Relation entre le taux de fonction imide et les propriétés thermiques d'un PI [117]

L'analyse thermique sous air d'un vernis d'émaillage conduite par Gornicka et al. [101], révèle une augmentation notable de la température à 5% de masse perdue, après vieillissement thermique des fils émaillés à 290°C pendant 150, 250 et 350 heures (figure III-42).

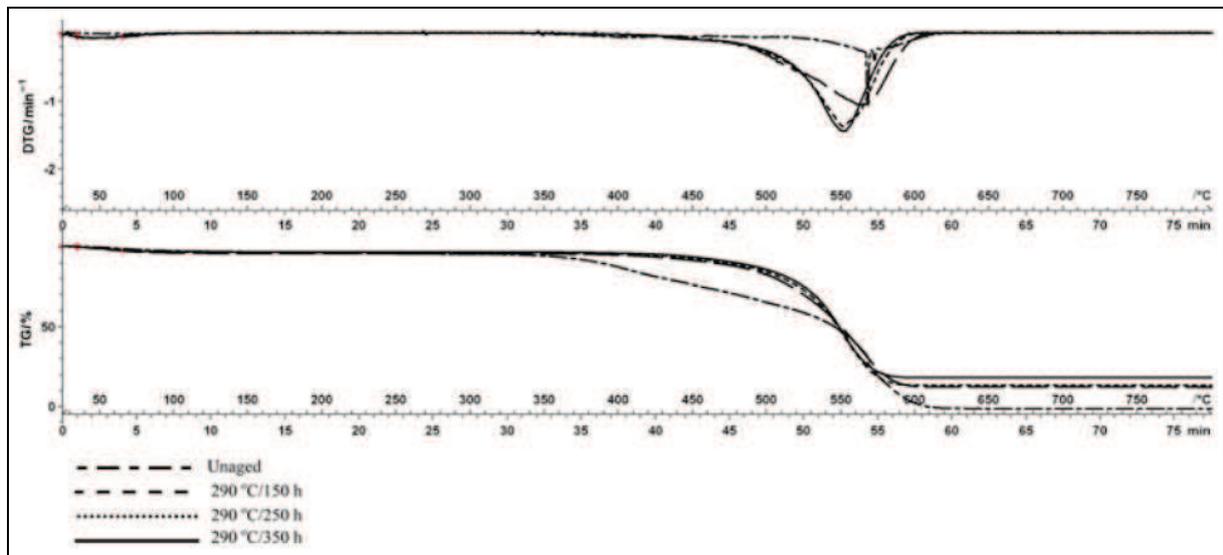


Figure III-42 : Propriétés thermiques d'un fil émaillé vieilli

Ils attribuent à l'augmentation du résidu, la diffusion progressive de cuivre dans l'émail, phénomène déjà cité antérieurement pour des fils émaillés PEI [118].

III.B.2. Conclusion

Concernant les propriétés thermiques des trois familles de matériaux, nous observons les différences importantes entre les températures initiales de dégradation. Le PEI commence à se dégrader à une température proche de 350°C, alors que le PAI ne commence à se dégrader qu'à partir de 420°C. Le PI reste le plus stable et se dégrade que vers 480°C. Dans ces conditions dynamiques d'analyse ATG, l'oxygène abaisse généralement l'énergie d'activation de la dégradation.

Nous tenterons dans la partie expérimentale de mettre en évidence ces différences de stabilité, et ce, sous plusieurs atmosphères. L'étude de la cinétique de dégradation de deux PAI sera entreprise en régime dynamique et isotherme, afin de pouvoir les comparer. Nous essaierons enfin de mettre en relation ces résultats avec les différentes propriétés physiques explorées.

III.C. Propriétés électriques des émaillages

Nous présentons succinctement dans ce paragraphe la réponse d'un diélectrique à un champ alternatif ou continu. Nous expliciterons les phénomènes de polarisation puis nous décrirons la réponse d'un condensateur à un échelon de tension ou à un champ alternatif.

III.C.1. Différents types de polarisation

Selon le domaine de fréquence utilisé, différents types de polarisation peuvent être observés. Il existe quatre types de polarisation diélectrique : électronique, atomique, d'orientation et interfaciale (figure III-43), les deux dernières étant importantes dans notre étude.

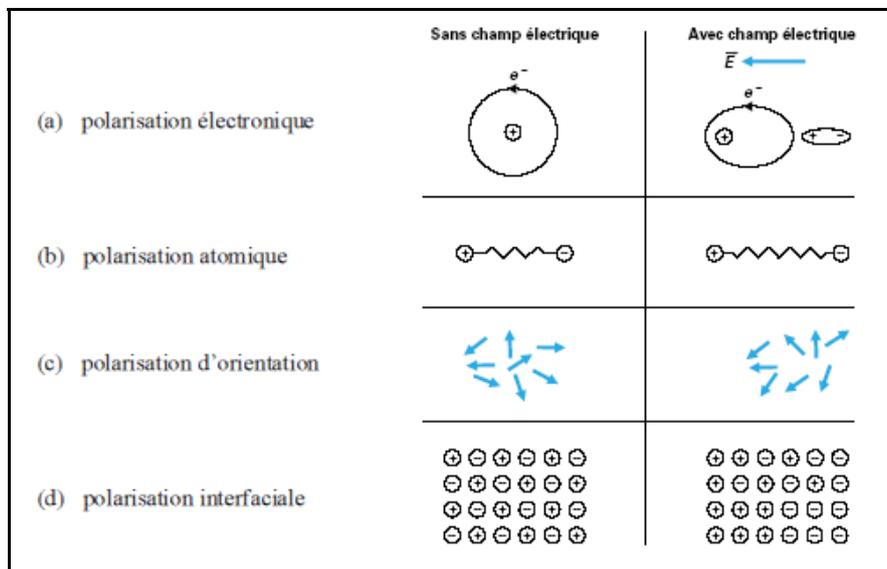


Figure III-43 : Différents types de polarisation

Polarisation électronique

Sous l'action d'un champ électrique, le nuage électronique appartenant à chaque atome va se déplacer par rapport au noyau, engendrant la création d'un moment dipolaire électronique. Cette polarisation est généralement observée à très hautes fréquences ($\sim 10^{15}$ Hz).

Polarisation atomique

Le champ électrique, appliqué à une molécule, en induisant un déplacement des atomes les uns par rapport aux autres, va faire apparaître un moment dipolaire atomique. Ce moment dipolaire induit est l'origine de la polarisation atomique. Elle s'observe généralement pour des fréquences de l'ordre de 10^{12} à 10^{13} Hz.

Polarisation d'orientation

La différence d'électronégativité entre deux atomes de la chaîne, entraîne une déformation du nuage électronique de cette liaison. Ainsi, la probabilité de présence des électrons est plus importante autour de l'atome le plus électronégatif. Le moment dipolaire associé à cette liaison est dit permanent. Les macromolécules vont alors, en s'orientant de manière plus ou moins coopératives, donner lieu à une polarisation, qualifiée ici d'orientation.

Ce phénomène s'accompagne d'une consommation d'énergie non nulle, appelée pertes diélectriques. Ces pertes diélectriques, restituées à l'isolant sous forme de chaleur, dépendent de la viscosité du milieu et sont responsables du retard de phase observé entre le champ imposé et le courant mesuré.

Polarisation interfaciale (appelée aussi Maxwell-Wagner-Sillars MWS)

Le mélange de deux matériaux hétérogènes (organique-inorganique, deux polymères chimiquement différents,...) implique qu'ils possèdent des propriétés diélectriques et de conductivités intrinsèques différentes. L'interface entre ces deux matériaux peut alors être le siège d'une accumulation de charges électriques, responsable de la polarisation interfaciale. Une polarisation équivalente peut se développer à l'interface polymère électrode. Les temps d'observation pour cette polarisation sont assez longs : elle s'observe généralement entre 10^{-1} et 10^2 Hz et est fortement dépendante de la température.

III.C.2. Phénomènes de polarisation

Un diélectrique est défini comme un matériau étant capable de se polariser sous l'action d'un champ électrique, c'est-à-dire qu'il se comporte comme un ensemble de dipôle situé dans le vide. Cette création de dipôle est le phénomène de polarisation induite. Un diélectrique est alors considéré parfait, si la polarisation induite qu'il acquiert, est simultanée à l'application du champ.

On compare sur la figure III-44 la répartition des charges sous l'action d'un champ \vec{E} dans le cas du vide et du diélectrique parfait.

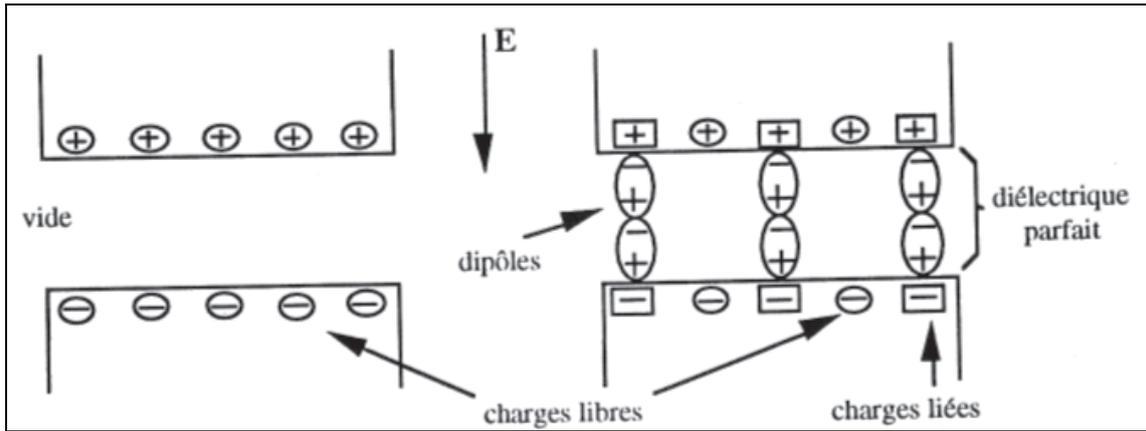


Figure III-44 : Condensateur vide et contenant un diélectrique parfait

On remarque au niveau des électrodes dans le cas d'un diélectrique parfait, la présence de deux types de charges :

- Les charges liées, qui s'associent aux charges générées par la polarisation (charges de polarisation) au voisinage des électrodes,
- Les charges libres.

Le vecteur déplacement de courant total \vec{D} , est alors associé aux charges surfaciques libres, et aux charges surfaciques liées issues de la polarisation :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

avec $\vec{P} = N_0 \alpha_g \vec{E} = \chi \epsilon_0 \vec{E} = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \vec{E}$ où \vec{P} est le vecteur polarisation (la densité de dipôle par unité de volume), N_0 la densité de dipôles intrinsèques, et α_g est la polarisabilité globale. χ est la susceptibilité du diélectrique, exprimant le rapport entre les charges liée et libre.

III.C.2.1 Réponse d'un diélectrique à un champ continu

Polarisation dipolaire

Selon le temps d'acquisition, la réponse du diélectrique sera différente. On peut distinguer deux cas :

- à temps très court, la contribution du phénomène de relaxation à la polarisation sera négligeable. Seules les polarisations atomique et électronique subsisteront. La réponse du diélectrique sera alors considérée comme instantanée.

- à un temps important, les dipôles vont pouvoir tous s'orienter dans la direction du champ électrique.

La polarisation dipolaire au temps t , $P_{\text{dip}}(t)$, est une exponentielle décroissante telle que :

$$P_{\text{dip}}(t) = P_{\text{dip}}(\infty) (1 - e^{-t/\tau})$$

avec τ le temps de relaxation et $P_{\text{dip}}(\infty)$, la polarisation dipolaire au temps infini.

Conductivité

La conductivité des matériaux isolants provient du déplacement des charges libres présentes dans le matériau.

La conductivité de type ionique s'écrit :

$$\sigma_{\text{ionique}} = \sum_i n_i q_i \mu_i$$

avec n_i : le nombre de porteurs, q_i leurs charges et μ_i leurs mobilités

La conductivité de type électronique s'établit suivant la même logique :

$$\sigma_{\text{electronique}} = \sigma_n + \sigma_p = q \cdot \mu_n \cdot n + q \cdot \mu_p \cdot p$$

avec σ_n et σ_p les conductivités partielles dues aux migrations des électrons et des trous, n et p les concentrations en électrons et trous, q la charge élémentaire et μ_n et μ_p les mobilités des électrons et des trous.

Cette conductivité est relié à la conductivité AC par la relation suivante [119]:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} + K \omega^n \quad (16)$$

où σ_{DC} est la valeur de conductivité au plateau, K un facteur dépendant de la température et n l'exposant de la loi puissance.

Les courants sont des grandeurs physiques thermiquement activées. Une augmentation de température tend à augmenter la mobilité des dipôles dans le matériau. De ce fait les courants de polarisation s'établissent avec des temps plus courts (figure III-45).

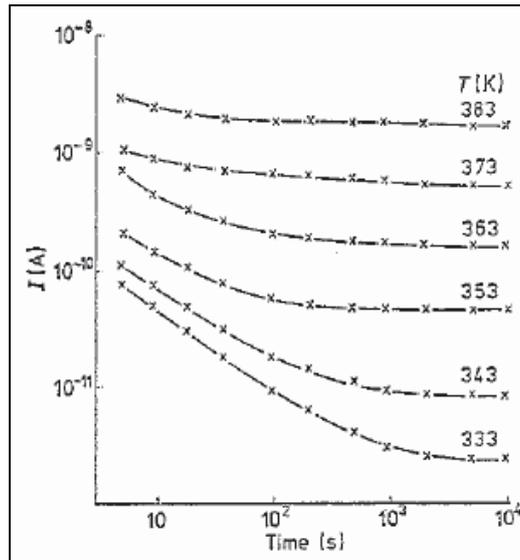


Figure III-45 : Courant d'absorption et de conductivité en fonction de la température [120]

On remarque de plus que l'amplitude du courant de conduction augmente avec la température [120]. La mobilité des porteurs de charges, étant favorisée à hautes températures, elle conduit à une augmentation du courant de fuite. L'évolution de la conductivité avec la température dans le domaine linéaire suit en général une loi physique de type Arrhenius :

$$\sigma_{(T)} = \sigma_0 \exp(-Ea / k_B T) \quad (17)$$

avec k_B la constante de Boltzmann qui vaut $8.62 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$

III.C.2.2 Réponse du diélectrique à un champ alternatif

La capacité complexe $C^* = C' + jC''$ d'un condensateur plan se définit par la relation suivante :

$$C^* = \epsilon_0 \epsilon^* \frac{S}{e}$$

avec $\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$, la permittivité complexe de ce condensateur.

L'impédance équivalente du diélectrique, alors assimilée à un circuit RC en parallèle, s'écrit :

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{1} + \frac{1}{R} + \frac{1}{j\omega C^*}$$

Le condensateur n'étant pas parfait, le courant qui le traverse n'est pas en quadrature avec la tension appliquée. L'angle de perte δ , dont la tangente est reliée à la permittivité complexe du diélectrique s'écrit :

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} + \frac{1}{R\varepsilon'\omega}$$

Or $R = \rho \frac{e}{S} = \frac{e}{\sigma S}$ et $C' = \varepsilon_0 \varepsilon' \frac{S}{e}$

avec σ la conductivité et ρ la résistivité.

Par conséquent :

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon' \omega}$$

avec $\tan\delta$, appelé **facteur de dissipation diélectrique**, représente le rapport entre le terme résistif, ε'' , qui représente les **pertes diélectriques**, et le terme capacitif, ε' , la **constante diélectrique**. Le terme $\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \varepsilon' \omega}$ symbolise les pertes par conduction, dont nous ne pourrons pas nous affranchir lors de l'étude des polymères en spectroscopie diélectrique. C'est d'ailleurs pourquoi nous les schématisons généralement par un circuit RC en parallèle.

Les pertes diélectriques permettent de calculer la conductivité AC de la manière suivante :

$$\sigma_{ac}(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) \quad (18)$$

Il est à noter que dans le cas de notre étude, le diélectrique sera cylindrique et sa capacité sera alors définie par la relation suivante :

$$C^* = 2\pi L \varepsilon_0 \varepsilon^* / \ln(R/r) \quad (19)$$

avec L, la longueur du condensateur, R, le rayon extérieur du condensateur, et r, le rayon du conducteur.

III.C.3. Comportement électrique des polymères étudiés

Nous tenterons de mettre en relation, comme on a pu le montrer au travers d'études citées, le comportement électrique avec l'évolution des propriétés physico-chimiques suite à un vieillissement thermique. Nous nous limitons au comportement diélectrique des polymères étudiés ainsi qu'à leurs propriétés sous champ continu.

III.C.3.1. PEI

Les propriétés électriques du PEI ont été étudiées par Aymonino et al [1]. Le $\tan\delta$ du PEI (en comparaison à celles du PAI et d'un bicouche PAI/PEI) est représenté sur la figure III-46.

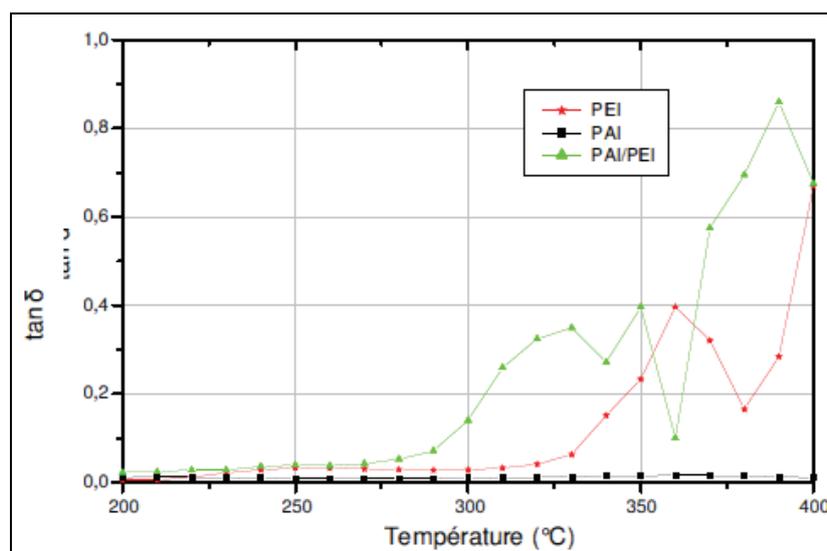


Figure III-46 : $\tan\delta$ à 10kHz du PEI en comparaison au PAI et PAI/PEI

Ils observent la faible évolution de ces pertes pour le PAI sur le domaine de température étudié. A l'inverse, celles du PEI augmentent notablement dès 320°C avec la prédominance de phénomènes de conduction.

D'autres travaux [121], [122], [123], [124] ont porté sur les propriétés électriques de paires torsadées en utilisant des champs forts pulsés (seuil d'apparition des décharges partielles - PDIV). Bien que ces études s'adressent plus particulièrement à des moteurs alimentés par des variateurs, la formulation du vernis d'imprégnation (secondary insulation) a aussi été prise en compte en incorporant des micro et nanoparticules de silice dans la formulation [121], [124].

Le seuil d'apparition des décharges partielles est plus important dans le cas d'une paire torsadée imprégnée par le vernis nanochargé (2600 Vrms), que celui observé pour la paire non imprégnée (2150 Vrms). La paire imprégnée par un vernis microchargé montre quant à elle un seuil d'apparition des décharges partielles inférieures (1400 Vrms). Ils expliquent cette évolution par la probabilité d'avoir dans la structure du composite des micro-vides où les décharges partielles apparaissent favorablement [124].

Une autre étude [125] analyse le temps de vie de paires torsadées de fils émaillés PEI, alimentées sous une tension continue de 1 à 5kV. Les statistiques de Weibull utilisées pour caractériser l'évolution $U=f(t)$ de cette rupture diélectrique (figure III-47), indiquent un changement de comportement à partir de 3kV. Les auteurs attribuent ceci à une évolution du mécanisme de dégradation du matériau.

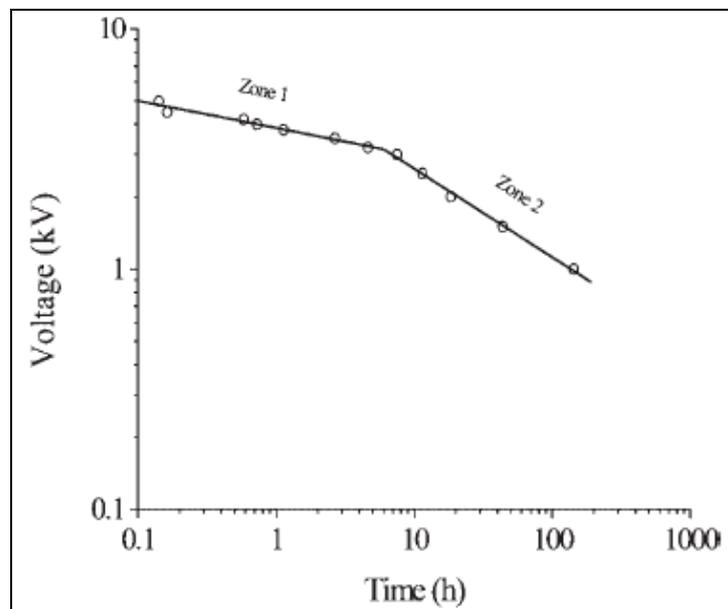


Figure III-47 : Rupture diélectrique de paires torsadées

III.C.3.2. PAI

Les résultats d'analyse diélectrique réalisés sur deux PAI de nature différente entre 0°C et 400°C sous gaz inerte [126], sont reportés figure III-48.

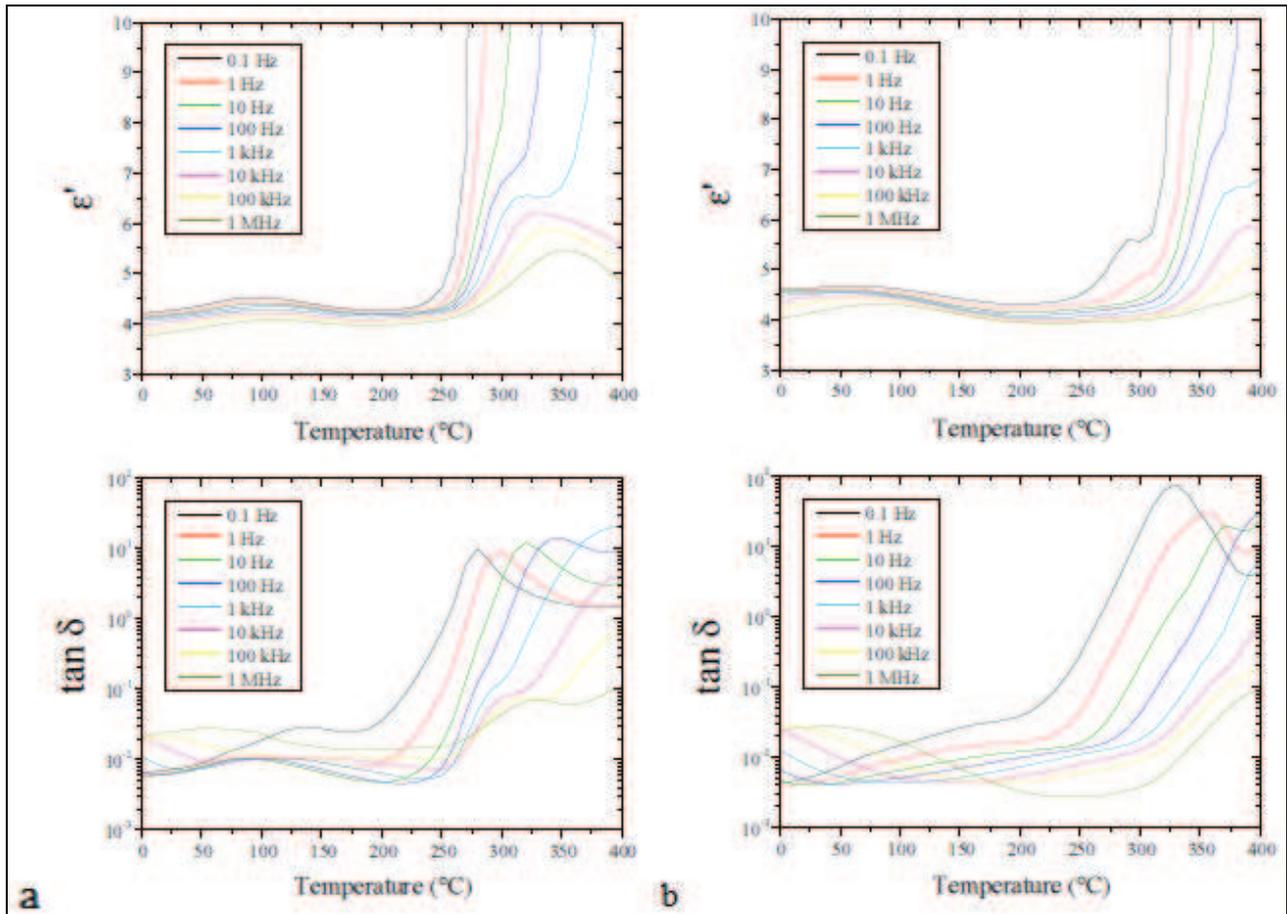


Figure III-48 : Permittivité et facteur de perte de a) PAI 1 et b) PAI 2

Ces spectrogrammes révèlent, pour les deux PAI, quatre phénomènes :

- $0^{\circ}\text{C} < T < 50^{\circ}\text{C} \Rightarrow$ Relaxation moléculaire localisée,
- $50^{\circ}\text{C} < T < 150^{\circ}\text{C} \Rightarrow$ Diminution de la permittivité reliée au départ d'eau,
- $250^{\circ}\text{C} < T < 350^{\circ}\text{C} \Rightarrow$ Relaxation associée à la T_g et polarisation d'électrode en relation avec les processus de conduction.

Lida et al. [127] se sont intéressés à la rupture diélectrique de PAI, et ont comparé les valeurs relevées à celle du matériau nanocomposite chargé en silice, préparé par procédé sol-gel. Les résultats montrent que la charge n'influe pas sur cette propriété à température ambiante. Après un vieillissement thermique sous air à 300°C pendant 3 et 5 heures, le claquage du film conventionnel passe en moyenne de 5 et 4MV/cm à 6 et 4MV/cm pour le nanocomposite. Afin d'interpréter cette différence d'un point de vue structural, ils effectuent des analyses IR des deux matériaux, figure III-49.

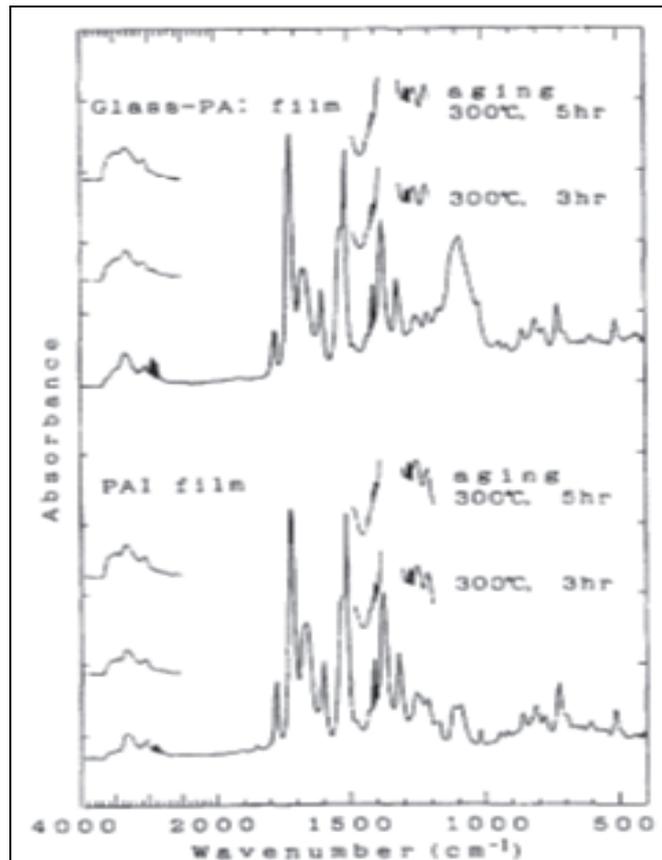


Figure III-49 : Spectre IR de PAI pur et chargé en silice, non vieilli et vieilli à 300°C.

Ils attribuent à la bande située à 2925 cm^{-1} , la superposition des vibrations de fonctions CH_2 de l'agent de couplage et du diphényl méthane de la chaîne PAI. A 1280 cm^{-1} , ils notent la déformation du CH_2 du diphényle méthane, et à 1410 cm^{-1} , l'élongation $\text{C}=\text{O}$ du diphénylcétone. L'atténuation des deux premières, et l'apparition ainsi que l'évolution de la troisième, supposent que le diphénylméthane s'oxyde en diphénylcétone. Ils ajoutent que l'agent de couplage s'est aussi dégradé dans ces conditions. Ils suggèrent donc que la différence des propriétés de rupture diélectriques observées est liée à l'oxydation des matériaux, qui est plus importante en présence de l'agent de couplage et de la silice.

III.C.3.3. PI

A température ambiante, le polyimide kapton® est un matériau présentant une faible conductivité de l'ordre de $10^{-17} \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$, et un facteur de perte proche de 10^{-3} . Les propriétés diélectriques d'un PI, bien que très particulier du fait de sa structure relativement flexible (figure III-50), ont été étudiées par Hamciuc et al [128] jusqu'à 300°C.

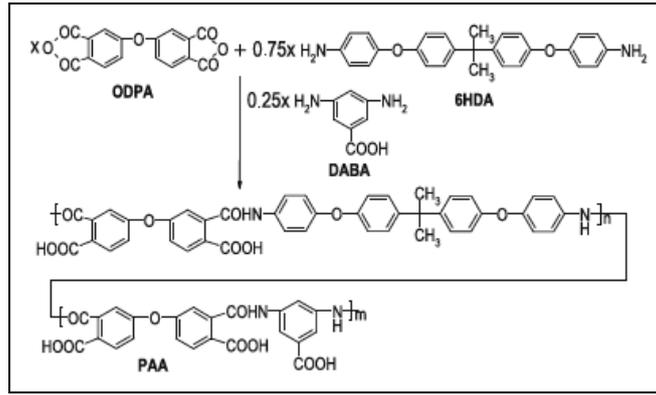


Figure III-50 : Synthèse d'un PI

Les spectres de ϵ' et ϵ'' en fonction de la température sont donnés sur la figure III-51, avec en a) une première montée en température allant de -100°C à 240°C et en b) une deuxième montée en température allant de -100°C à 300°C . Les auteurs rapportent trois relaxations γ , β et α , dans ce domaine de température. La première ne s'observe plus lors de la deuxième montée en température, du fait de l'évaporation de l'eau. La seconde β est liée à des mouvements localisés en relation avec le cycle imide. La relaxation α , associée à la transition vitreuse du polymère, s'observe mieux au-delà de 240°C , lors de la deuxième rampe en température.

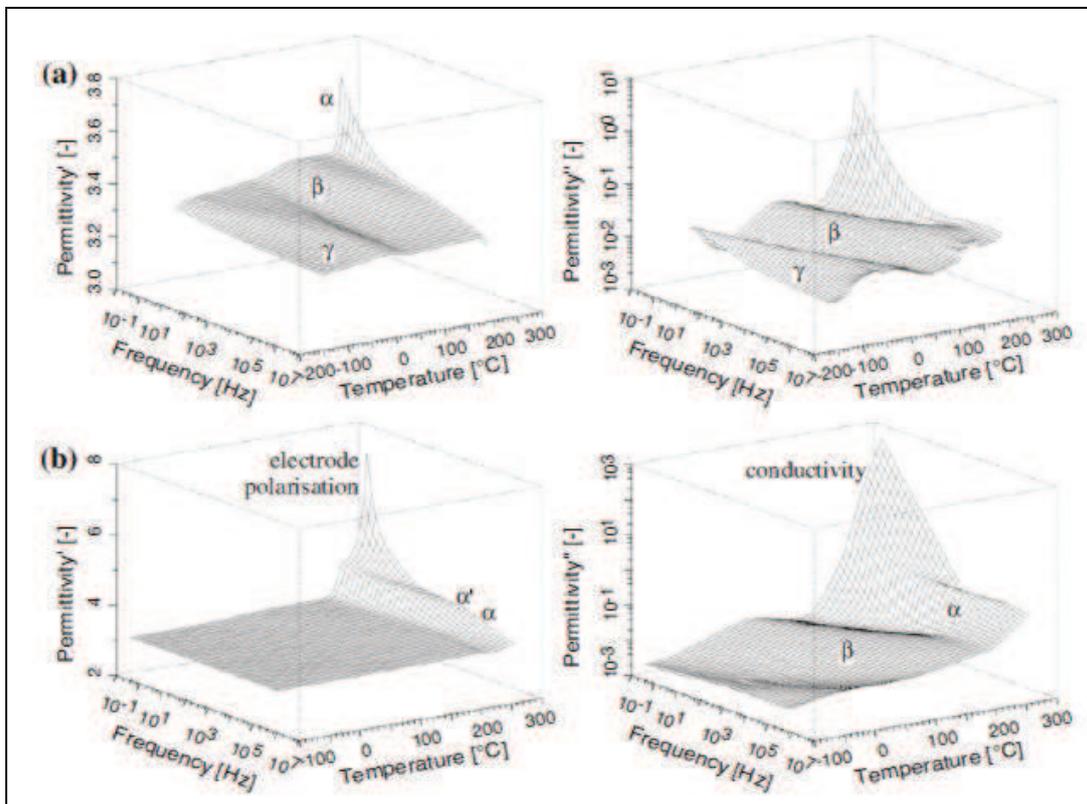


Figure III-51 : Propriétés diélectriques du PI entre -100°C et 300°C

L'évolution de la capacité et du facteur de perte de films PI préparés à partir de vernis d'émaillage, ont quant à eux été comparés aux propriétés du kapton® par Aymonino et al [1]. La capacité du kapton® diminue constamment et son facteur de perte reste relativement constant et inférieur à 10^{-3} (figure III-52). Ceci traduit l'importante stabilité de ce film jusqu'à 400°C. A l'inverse, le vernis d'émaillage PI présente une augmentation de la capacité et des pertes à partir de 350°C, évolutions qui doivent être associées à la T_g du polymère.

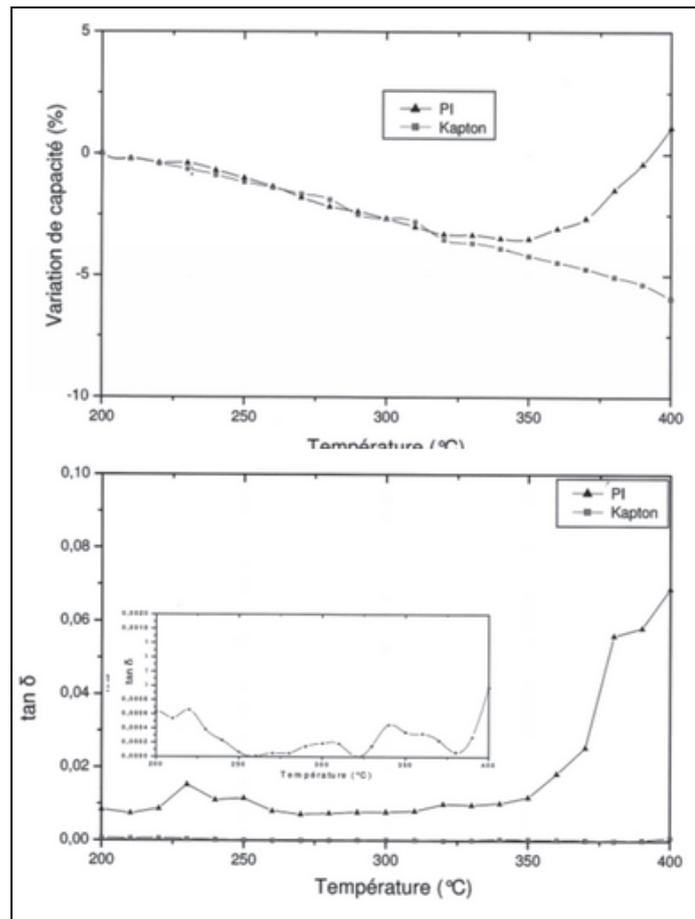


Figure III-52 : $\tan \delta$ et variation de la capacité du PI et du Kapton® à 10KHz

Une autre étude menée sur le polyimide PMDA-ODA dans une gamme de température allant de -150°C à 370°C, a permis de déterminer les variations de conduction de l'échantillon soumis successivement au chauffage et au refroidissement de la cellule électrique [129]. La conduction DC calculée avec de la relation (16) est reportée sur la figure III-53, lors de ce cycle thermique. La rupture de pente qui apparaît vers 320°C est associée par les auteurs à la T_g du matériau, elle-même donnée à 330°C. Ils ont pu déterminer à partir de la relation (17) les énergies d'activation associés au processus de conduction, soit de 1.95eV en-deçà de la température de transition vitreuse, et de 2.4 eV au-delà de cette température.

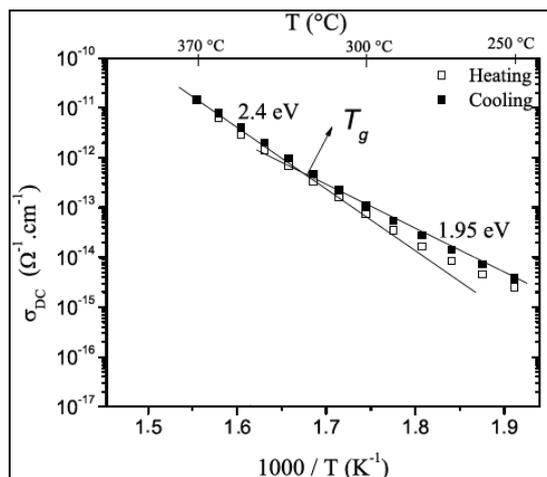


Figure III-53 : Conductivité DC du PMDA-ODA entre 250°C et 370°C lors du chauffage puis du refroidissement de l'échantillon

Effet du vieillissement thermique et oxydant

Des mesures réalisées sous air et sous azote à 300 et 350°C, par Kazhaka et al. [130], ont permis de mettre en évidence les effets d'un vieillissement de 200 heures à 300°C, sur a) la permittivité et b) la conductivité AC (figure III-54).

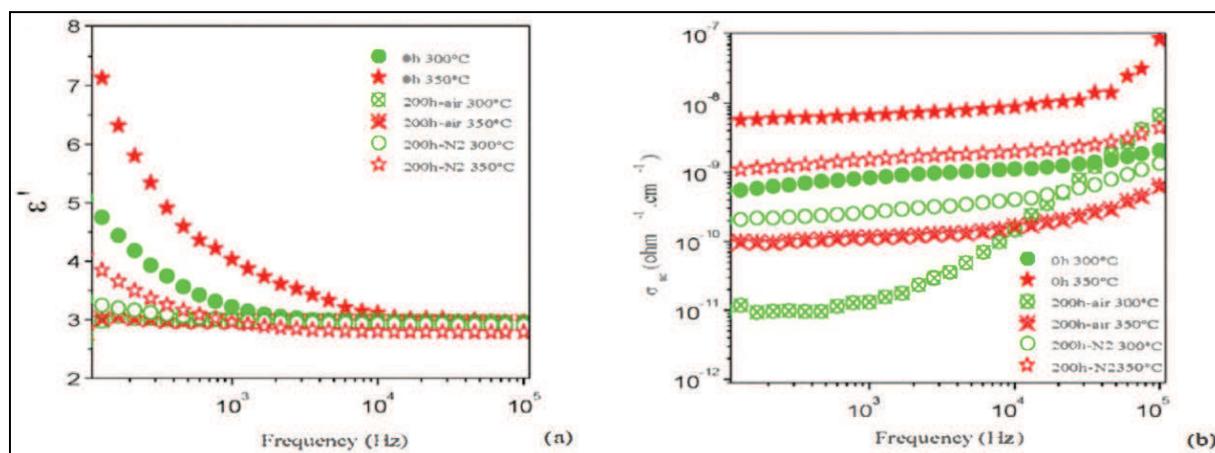


Figure III-54 : a) Permittivité et b) Conductivité AC avant et après vieillissement

Ils ont noté, tout d'abord sur les échantillons non vieillis, que la permittivité est plus importante à 350°C qu'à 300°C, en accord avec les relaxations hautes températures observées. Le vieillissement a aussi pour effet de diminuer la conductivité, et ce d'autant plus sous air que sous azote. Les auteurs attribuent cette évolution à une diminution du nombre de porteurs de charges ou de leur mobilité, en raison d'une post-réticulation du matériau, favorisée sous air.

L'analyse de l'effet du vieillissement à 300°C sous l'air et l'azote a été aussi menée [131] sur l'évolution des facteurs de pertes et la conductivité en fonction du temps (figure III-55). Sous

azote les auteurs observent une dégradation des propriétés électriques avec une augmentation de $\tan\delta$ après 4000 minutes. Ils remarquent par contre sous air une amélioration du comportement électrique indiqué par une diminution des pertes qui semblent se stabiliser après 10000mn (167h). Les mesures de conductivité DC présentent des évolutions similaires ce qui confirme les résultats obtenus sous champ alternatif.

Pour interpréter ces évolutions, des analyses IR, après vieillissement à 300°C sous air et azote pendant 100 heures, ont été comparées à celle d'un PI non vieilli. Des modifications structurales ont pu être détectées dans la région d'absorption des bandes C-H et C=O après vieillissement sous air (figure III-56). Par contre l'invariance du spectre IR obtenu sous azote ne permet pas de corréler directement la dégradation des propriétés électriques à une évolution de la structure chimique.

L'amélioration des propriétés électriques sous air est interprétée comme pouvant provenir de trois phénomènes indépendants : l'augmentation du taux d'imidisation dans le matériau lors du vieillissement, la réorganisation des chaînes accompagnée d'une augmentation du taux de cristallisation ou alors une réticulation des chaînes suite au mécanisme radicalaire de thermo oxydation.

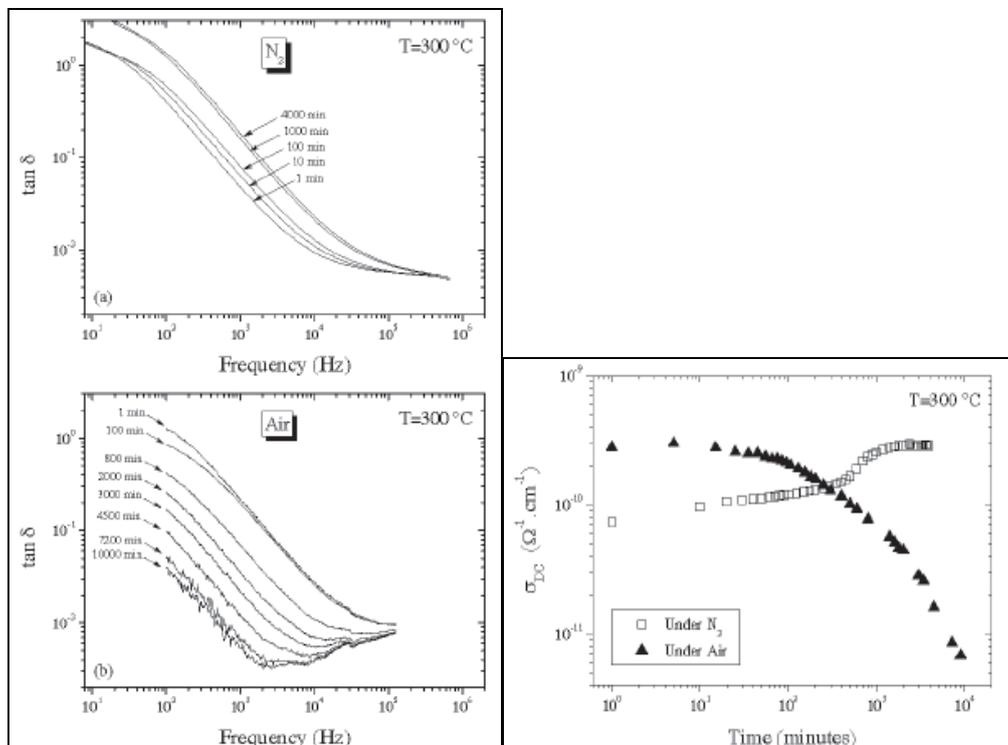


Figure III-55 : Facteur de dissipation et conductivité DC à 300°C

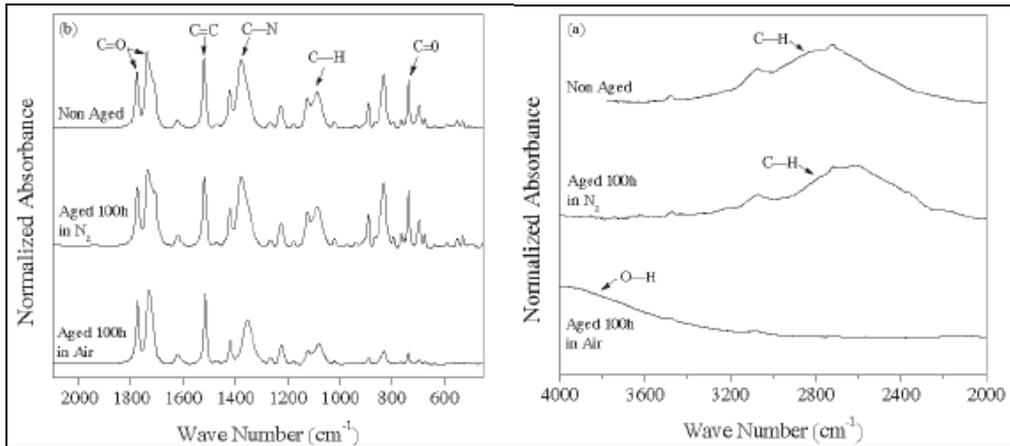


Figure III-56 : Spectres IR du PI avant et après vieillissement

Même si l'étude de la rupture diélectrique n'a pas été traitée dans ce travail de thèse, elle a fait l'objet d'études [37] [132], s'intéressant à l'apport de nanoparticules de silice. Les auteurs de la première étude remarquent, qu'après vieillissement thermique sous air à 300°C, 350°C et 400°C, la tenue de la rigidité diélectrique est beaucoup plus importante, comme cela est présenté sur la figure III-57.

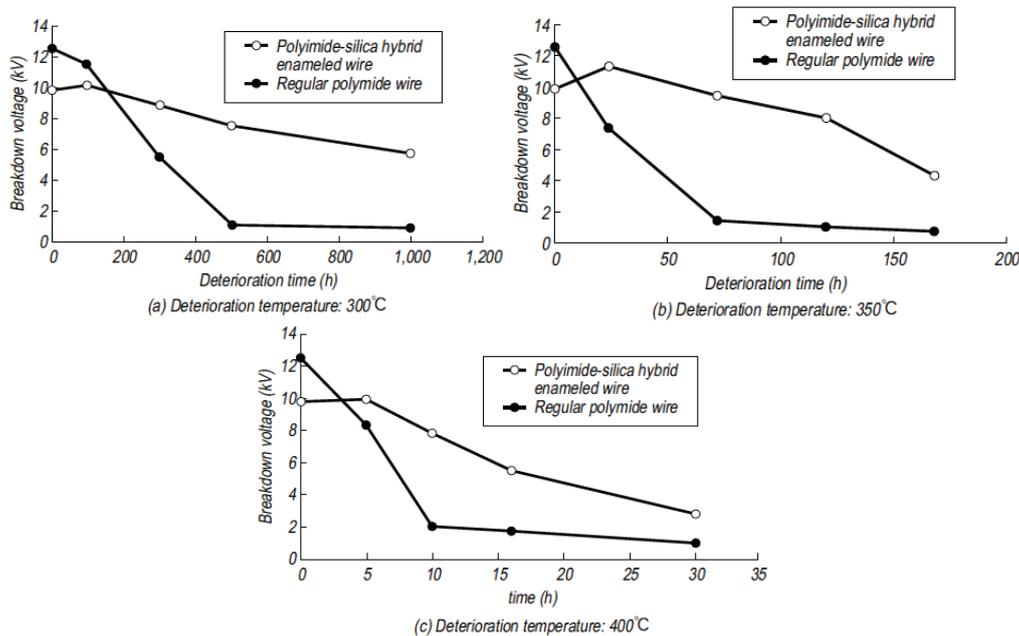


Figure III-57 : Rupture diélectrique d'un PI pur et d'un PI nanochargé avant et après vieillissement

Sans apporter pour autant de réelles interprétations, les études démontrent que le PI supporte beaucoup mieux les effets du vieillissement lorsqu'il est nanochargé, à tel point que l'indice thermique, défini dans les conditions de norme JIS C3003, passe de 245°C à 280°C (figure III-58).

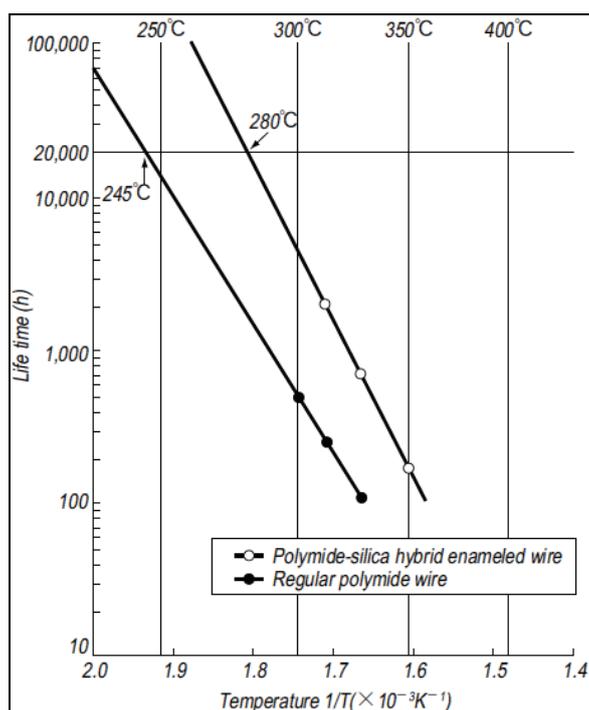


Figure III-58 : Indice thermique du PI pur et nanochargé

D'autres travaux [132] confirment, eux aussi, une amélioration de la tenue au claquage diélectrique qui passe de 3.7 MV.cm^{-1} à 4.7 MV.cm^{-1} après 100h de vieillissement thermique.

III.C.4. Conclusion

Nous avons pu voir que les propriétés électriques des PEI, PAI et PI ont déjà été étudiées à hautes températures par spectroscopie diélectrique ou sous polarisation continue. Le PEI ne semble pas être très stable à partir de 320°C . En ce qui concerne le PAI, il semblerait qu'il maintienne toutes ses propriétés jusqu'à 400°C , démontrant néanmoins un assez haut niveau de perte diélectriques (comprises entre 10 et 100) à cette température. Les expériences menées sur le PI montrent que ce matériau présente une très bonne stabilité électrique dans cette gamme de température. De plus, il semblerait que le fil émaillé PI présente une classe thermique sous-évaluée. L'évolution des propriétés consécutives à des vieillissements thermiques a pu aussi être mise en évidence par couplage à des techniques telles que la spectroscopie IR.

III.D. Conclusion

Cette bibliographie nous a permis de dresser l'état de l'art de l'usage pas seulement des vernis d'émaillages dans son ensemble. Nous avons insisté sur la nature de leurs formulations chimiques en raison de la complexité des synthèses mais aussi sur leurs propriétés attendues lors de l'émaillage puis à l'état de fil émaillé. De manière à mieux cibler notre étude, nous avons reporté un certain nombre d'informations, tirées de résultats expérimentaux, en liaison avec la structure des matériaux. Ainsi les propriétés thermiques et électriques des familles de polymères étudiés dans le cadre de notre thèse (PEI, PAI, PI) ont pu être décrites.

L'analyse thermique se révèle indispensable pour déterminer la stabilité thermique des polymères. Il est à remarquer que cette technique n'a cependant jamais été employée pour analyser directement un fil émaillé. Les cinétiques de dégradation en isotherme et en dynamique, seront proposées en atmosphère oxydante. Si le suivi de la dégradation des polymères a été, dans la littérature, effectué par comparaison de spectre IR d'un vernis d'émaillage PAI [133], on peut noter que le module ATR ne semble pas avoir été utilisé pour analyser directement le fil émaillé.

L'analyse diélectrique est choisie pour étudier le comportement de l'isolation sous champ alternatif, et pour déterminer les effets de polarisation et de conduction dans les matériaux étudiés. Des mesures sous champ continu seront aussi entreprises pour déterminer l'évolution de la résistance d'isolement de l'email à hautes températures. Nous tenterons de déterminer au moyen d'un critère de fin de vie, le temps de vie à 400°C des différents fils émaillés étudiés.

IV. Matériaux et méthodes d'analyses

IV.A. Fils de cuivre émaillés

Nature des fils émaillés

La société d'émaillage Acebsa a fourni pour cette étude 13 échantillons :

-le cuivre nu

-le fil émaillé 12 couches utilisé dans la confection des moteurs

-et 11 autres fils obtenus par prélèvement lors du procédé et couvert de 1, 2, 3, ... couches, tout d'abord de PEI jusqu'à 8 couches puis jusqu'à 4 couches PAI pour arriver à 12.

Øcuivre(mm)	PEI (nb couches) ELANTAS Deatherm E 641	PAI (nb couches) IVA (conventionnel) 19902LC30	Nombre total d'échantillons
0,956	8	4	13 (cf Tableau IV-2)

Tableau IV-1 : Echantillonnage au début de la thèse

L'épaisseur des multicouches a été mesurée à l'aide du micromètre optique Keyence LS3034 et est reportée dans le tableau IV-2. En caractère gras sont indiqués les échantillons utilisés le plus fréquemment dans le cadre de cette étude sur le comportement du PEI.

Ø=0.95			
Nombre de couche	Diamètre du fil (mm)	Epaisseur de la couche (µm)	Epaisseur de l'émail (µm)
Cuivre nu	0.956		
1	0.9604	2.2	2.2
2	0.9664	3	5.2
3	0.9705	2.05	7.25
4	0.9781	3.3	10.55
5	0.9852	3.55	14.10
6	0.9940	4.4	18.5
7	0.9988	2.4	20.9
8	1.0066	3.9	24.8
9	1.0108	2.1	26.9
10	1.0142	1.7	27.6
11	1.0185	2.15	29.75
12	1.0254	3.45	33.2

Tableau IV-2 : Epaisseur de chaque multicouche

De plus les sociétés Becker et Acebsa ont donné d'autres fils soit PAI pleine couche soit PI pleine couche. Ces derniers, très stables en température ont permis de valider certaines

hypothèses de travail fournissant un point de repère en termes de propriétés diélectrique et thermique.

Le PAI fourni initialement est dit conventionnel du fait qu'il ne possède pas de charges particulières. Un second fil émaillé PAI (BGM) en cours de développement a pu être approvisionné avec une formulation contenant des nanoparticules. A diamètre de fil équivalent, les filières utilisées pour l'émaillage sont les mêmes, hormis pour les formulations PI qui s'émaillent sur des lignes spécifiques du fait du faible extrait sec. L'épaisseur de dépôt de ces 2 types de fil PAI et de fil PI obtenue à la fin du procédé, à diamètre de fil fixé, sont relativement proche (tableau V-3).

	Ø fil de cuivre (mm)	Épaisseur d'émail	Fournisseur
PEI/PAI (LC30)	0,67	31,5 µm	Acebsa
PAI LC30 (conventionnel)	0,67	30 µm	Acebsa
PAI BGM (nanochargé)	0,67	30 µm	Acebsa
	0,95	36 µm	Acebsa
PI	0,67	30,5 µm	Acebsa
	0,95	34 µm	Becker

Tableau IV-3 : Echantillons complémentaires fournis pour la thèse

Paramètres d'émaillage des fils

Nous n'avons pas pu avoir connaissance de toutes les conditions d'émaillage pour l'ensemble des fils étudiés. A titre d'information, nous présentons dans le tableau IV-4, les paramètres du process d'émaillage utilisés pour les fils PEI/PAI 12 couches de diamètre 0.95mm.

Ø=0.95	Zone de cuisson 1	Zone de cuisson 2	Zone de cuisson 3	« vd »
PEI/PAI 12 couches	362°C	440°C	480°C	?

Tableau IV-4 : Paramètres d'émaillage

Conditionnement du cuivre

Dans le cadre de notre étude, les fils de cuivre sont, à diamètre équivalent, laminés et tréfilés avec des traitements thermiques identiques.

Rapport massique émail/cuivre

Les rapports massiques de l'émail pour le fil émaillé sont reportés dans le tableau IV-5. Ils ont été calculés en suivant le protocole décrit en Annexe 2, à partir de résultats obtenus sur un fil émaillé d'une longueur de 0,5 à 1 mètre. La masse du fil émaillé (M_e) divisée par celle du cuivre, (M_c), permet de calculer le pourcentage massique d'émail :

$$\%_{\text{massique}} = \frac{M_e}{M_c} \times 100$$

Fil émaillé	PEI 8cc	PEI/PAI 12cc	PAI LC30 12cc	PAI BGM 12cc	
Diamètre	0.95	0.95	0.67	0.67	0.95
$\%_{\text{massique}}$	1.7	2.4	3	2.7	2.2

Tableau IV-5 : Rapport massique des émaux

Dans ce tableau le pourcentage massique obtenu pour les fils émaillés PI n'a pas été reporté car la décohésion du revêtement de ceux-ci s'avère être très délicate. Nous n'avons, en effet, réussi à décoller que partiellement les émaux à base de PI car :

- le film présente une résistance telle que, lorsque l'on crée la génératrice, le scalpel ne peut pas pénétrer dans toute la profondeur du film sur une longueur de plus de 2cm. De ce fait nous ne récupérons donc, lors de la torsion, qu'une partie de l'épaisseur du revêtement.
- L'adhérence cuivre/PI est telle, que la contrainte imposée lors de la torsion est insuffisante pour générer la décohésion entre l'émail et le conducteur.

IV.B. Développement des méthodes d'analyses

Le travail de thèse portant sur le comportement de l'émail pour le système « fil émaillé », plusieurs techniques expérimentales ont été envisagées, de manière à les adapter à ce type de configuration.

Nous abordons dans cette partie l'énumération des problèmes techniques ou artefacts de mesures, rencontrés lors de l'analyse du fil émaillé. Puis, nous présentons les protocoles élaborés afin de palier à ces problématiques. Enfin nous indiquons, quand cela a pu être mis en évidence, les « domaines de fiabilité » des techniques d'analyses employées. Ceci afin de minimiser le nombre d'hypothèses de travail et valider ces techniques dans le cadre de cette étude.

IV.B.1. Analyse thermique

IV.B.1.1. Fonctionnement de l'ATG et facteurs influençant la mesure

L'appareillage que nous avons utilisé est une ATG Q500 de TA Instruments. Le protocole employé étant particulier, il est impératif de remplacer l'élément faisant office de « contrepoids » par un système spécifique. Aussi, lorsque nous avons utilisé un support différent de la nacelle en platine (support traditionnel), nous avons pris la précaution de réaliser la tare dans des conditions adéquates. La description du four vertical utilisé ainsi que les facteurs influençant la mesure sont portés en Annexe 3.

IV.B.1.2. Développement et optimisation de la méthode d'analyse

L'analyse est réalisée directement sur le conducteur émaillé placé dans une nacelle en platine. Les programmes de température utilisés en dynamique et en isotherme sont indiqués en Annexe 4. Pour les fils émaillés standards, présentés dans le tableau IV-1, on observe sous hélium une perte de masse faible (<1,5%) qui correspond à la dégradation de l'émail (figure IV-1). Logiquement, on remarque que plus le nombre de couche est important, et plus la perte de masse est élevée.

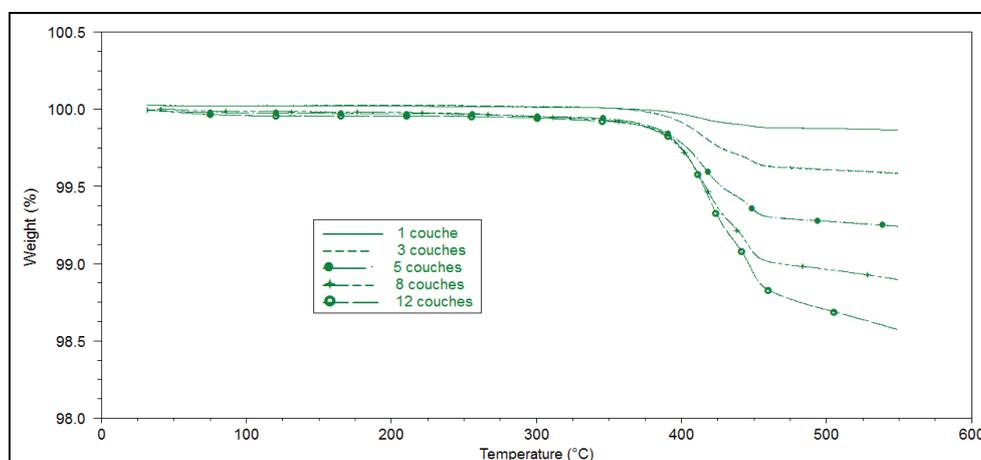


Figure IV-1 : Thermogrammes des fils standards de 1, 3, 5 et 8 couches de PEI et 12 couches de PEI/PAI (8 PEI + 4 PAI) à 5°C/min.

Lors de ces expériences, nous avons constaté visuellement que la dégradation de la surface du fil n'est pas homogène si l'on compare la surface en contact avec la nacelle par rapport à la face « libre ». Ceci laisse donc supposer qu'il pourrait exister un gradient de température à la surface du fil probablement généré par la conductivité thermique du platine. De manière à s'affranchir de cela, d'autres essais ont été effectués en accrochant le fil émaillé directement sur la canne de l'ATG (figure IV-2a). De cette façon, la surface totale du fil est en contact

avec l'atmosphère ambiante, et subit, de ce fait, l'effet de la température avec une plus grande homogénéité.

Cette méthode présente toutefois encore des inconvénients qui sont :

- la quantité restreinte de fil émaillé pouvant être introduite : la longueur du fil ne peut en effet pas dépasser 3cm ce qui correspond à une masse de polymère inférieure à 1mg.

- le léger gradient thermique entre les deux extrémités du fil.

Afin de pallier à ces inconvénients, le fil a été enroulé autour d'un mandrin afin d'obtenir une géométrie de ressort. Ceci nous permet de positionner horizontalement un échantillon de plus de 250mg (3 à 6mg de polymère) dans le four (figure IV-2b).

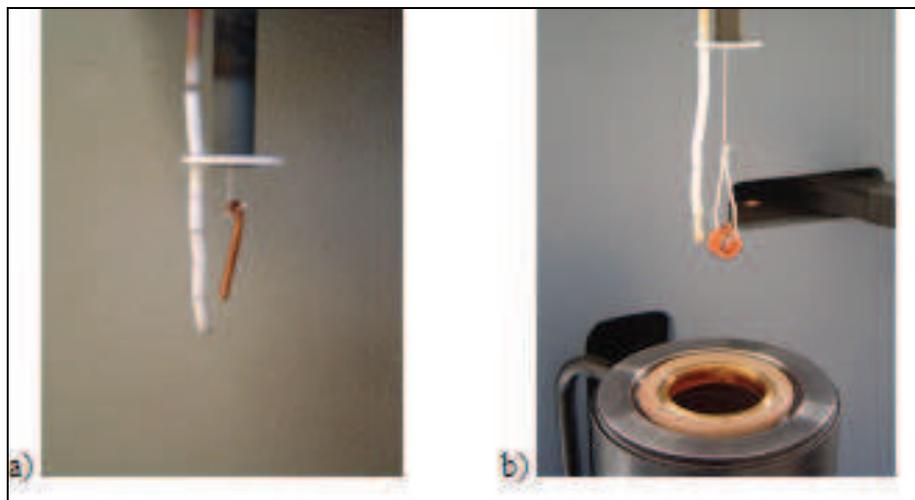


Figure IV-2 : Echantillonnage et positionnement sur l'ATG

Nous avons effectué cinq mesures de dégradation sous air en isotherme à 420°C, pour vérifier la bonne reproductibilité de cette méthode (figure IV-3).

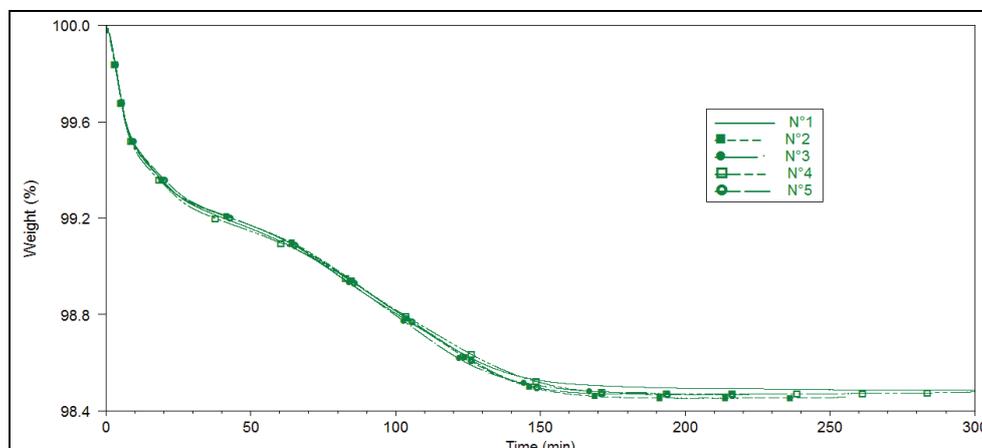


Figure IV-3 : Isotherme à 420°C sur cinq échantillons de PEI 8 couches

Sur cette figure nous observons une très faible disparité de nos thermogrammes. Pour déterminer l'incertitude de nos mesures, nous calculons les paramètres statistiques (moyenne, variance et écart-type) de la population et ce à plusieurs temps de dégradation. Pour ce faire, nous évaluons la masse initiale de polymère de nos échantillons en utilisant le pourcentage massique indiqué précédemment (Tableau IV-5).

Dans le cas du PEI 8 couches ce rapport est de 1.7%. Les masses de polymères sont reportées dans le tableau IV-6.

échantillons	Masses initiales	
	Fil (mg)	Email (mg)
N°1	249,86	4,37
N°2	248,87	4,35
N°3	250,47	4,38
N°4	248,51	4,35
N°5	249,07	4,36

Tableau IV-6 : Masse de polymère des différents échantillons

Les pertes de masses d'email calculées pour les cinq échantillons, à différents temps de dégradation, sont indiquées dans le tableau IV-7.

	% massique restant							
	2min	5min	10 min	20min	40min	60min	90min	120min
N°1	95,326	83,874	71,417	62,914	54,457	48,869	36,086	23,383
N°2	95,134	83,255	71,120	62,856	55,201	49,964	37,300	23,321
N°3	95,835	83,439	71,369	62,691	55,089	49,464	35,968	21,555
N°4	94,396	82,796	70,639	62,478	53,918	48,752	37,266	24,779
N°5	94,953	83,669	71,855	63,692	55,211	49,862	37,068	23,586

Tableau IV-7 : Pertes de masse d'email

Les moyennes, variances et écart-types aux différents temps de dégradation sont reportés dans le tableau IV-8.

	2min	5min	10 min	20min	40min	60min	90min	120min
Moyenne	95,13	83,41	71,28	62,93	54,78	49,38	36,74	23,32
Variance	0,22	0,14	0,16	0,17	0,26	0,25	0,34	1,06
Écart-type	0,47	0,37	0,40	0,41	0,51	0,50	0,59	1,03

Tableau IV-8 : Paramètres statistiques de la population

Nous constatons que l'écart type est très faible (<1,03%) et ce quel que soit l'avancement de la dégradation. Ceci confirme donc la bonne reproductibilité de ces expériences et valide par la même cette méthode d'analyse.

Phénomène lié à l'oxydation du cuivre

En présence d'air, le cuivre s'oxyde et ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de masse de l'échantillon. Cet effet va donc à l'encontre du phénomène de dégradation du polymère qui, lui, s'accompagne d'une perte de masse. Pour s'assurer que, lors des caractérisations, la perte de masse enregistrée ne soit liée qu'à la dégradation de l'émail et ne comporte donc pas d'autres phénomènes « parasites », nous avons évalué l'influence de l'oxydation du cuivre sur l'ensemble de la gamme de température étudiée a été établie. Le comportement thermique du cuivre sous atmosphère inerte et oxydante a été suivi afin d'envisager des hypothèses de travail qui nous permettront par la suite, de ne considérer qu'une perte de masse à savoir celle liée à la dégradation de l'émail.

Dans un premier temps le comportement du cuivre a été étudié puis a ensuite été comparé aux comportements du fil émaillé et de l'émail. Ces expériences ont été conduites avec les fils émaillés PEI qui est le matériau le moins stable thermiquement parlant, de manière à pouvoir étendre la validation de la technique d'analyse à l'ensemble des fils émaillés étudiés.

a) Influence du cuivre

Les spectres issus de rampes dynamiques à 5°C /min sous air et sous hélium sont comparés sur le thermogramme de la figure IV-4.

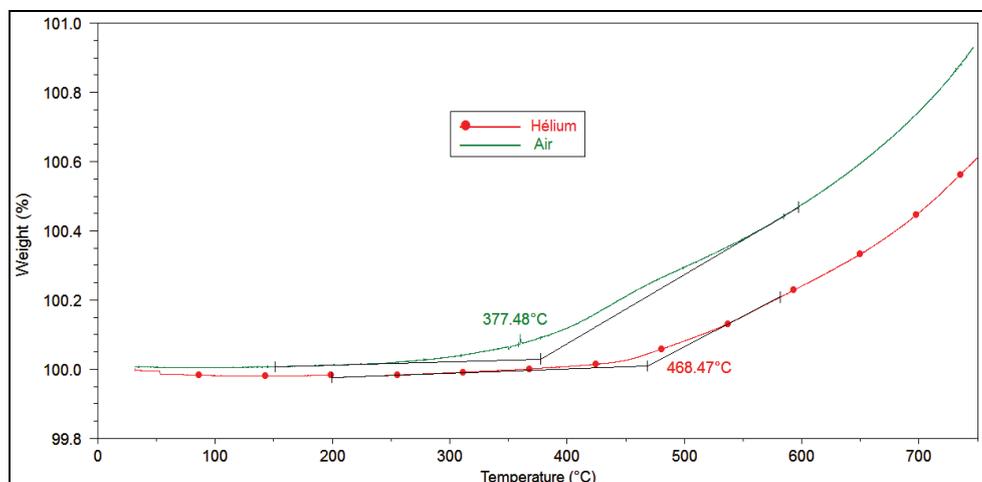


Figure IV-4 : Thermogramme du cuivre « nu » sous air et sous hélium à 5°C/min

La prise de masse commence à environ 300°C sous air alors que, sous hélium, elle n'apparaît que vers 450°C. La prise de masse sous hélium, retardée par rapport à celle observée sous air, n'était toutefois pas attendue.

Un élément de réponse peut se trouver dans la constitution initiale du cuivre. Le cuivre sélectionné pour l'émaillage est un cuivre électrolytique, eCu₂, présentant une concentration maximale d'oxygène de 0.2%. Si l'on évalue la masse finale après conversion complète de cet oxygène occlus en oxyde de cuivre CuO₂, oxyde le plus souvent rencontré dans des conditions « inertes », cette masse ne peut que diminuer. Cet effet ne permet donc pas d'explicitier la variation de masse observée.

Le four de l'ATG qui est fait en céramique, matériau poreux et de ce fait perméable à l'oxygène, pourrait être l'origine de la prise de masse observée sous atmosphère inerte, par rapport au résultat obtenu sous air.

Les phénomènes oxydatifs du cuivre, dans la configuration du fil émaillé, sont donc complexes à cerner. En effet, l'émail constitue une barrière à l'oxydation mais, à mesure que la dégradation de l'émail se produit, la diffusion de l'oxygène vers le cuivre est de plus en plus favorisée. L'oxydation sera donc d'autant plus importante et rapide que l'épaisseur du film sera faible. Les figures IV-5 et IV-6 montrent l'influence de l'oxydation du cuivre pour différentes épaisseurs d'émail, sous hélium et sous air.

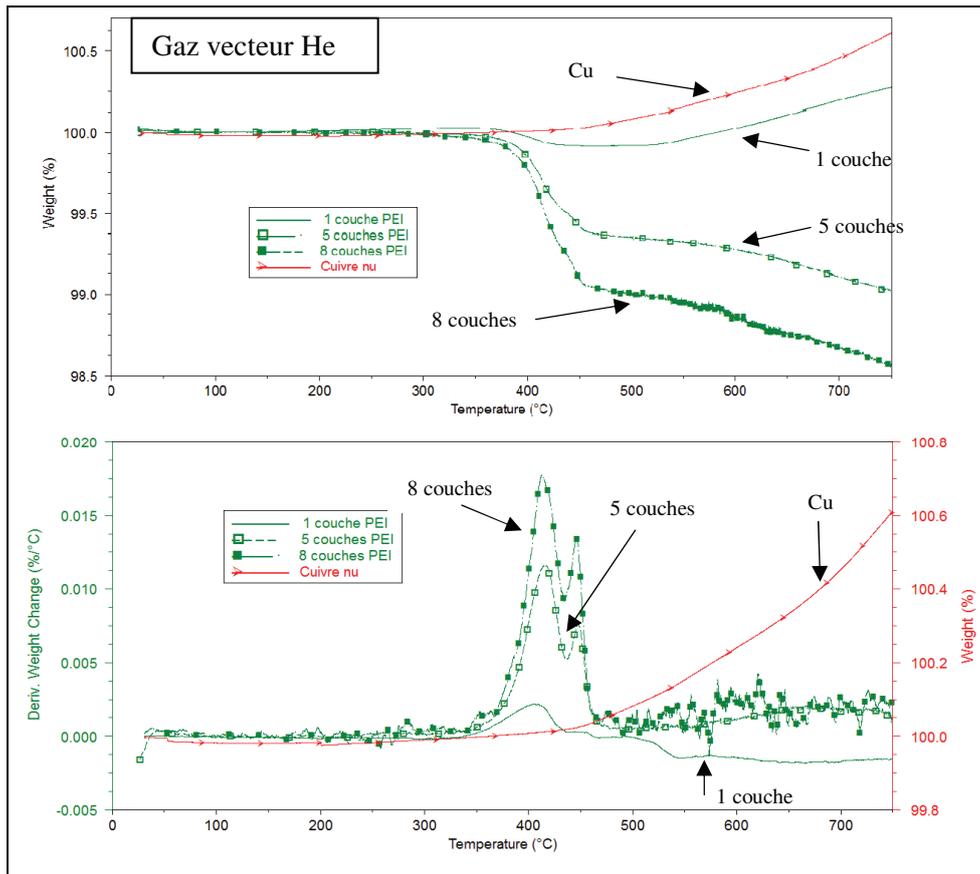


Figure IV-5 : Influence de l'oxydation du cuivre ($v=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; He)

Sous hélium, au-delà de 5 couches, le phénomène de dégradation est prépondérant vis-à-vis de l'oxydation. On peut donc envisager que la cinétique de dégradation n'est pas altérée par les effets d'oxydation du cuivre dans le domaine de température étudié, pour des fils présentant au moins 5 couches d'émail.

Sous atmosphère oxydante (air), nous observons deux effets :

- un décalage de la température de dégradation vers les hautes températures,
- la persistance de l'effet lié à l'oxydation du cuivre quel que soit le nombre de couches.

De plus un troisième pic de dégradation à partir de 4 couches peut être observé et se trouve décalé à plus haute température pour le 8 couches. Comparativement à la dégradation sous hélium, il est évident que les phénomènes mis en jeu diffèrent et ce d'autant plus lorsque le nombre de couche est supérieur à 4. Sous air, nous ne pouvons observer la dégradation du polymère que jusqu'à 550°C , l'oxydation du cuivre prenant alors le pas sur ce phénomène.

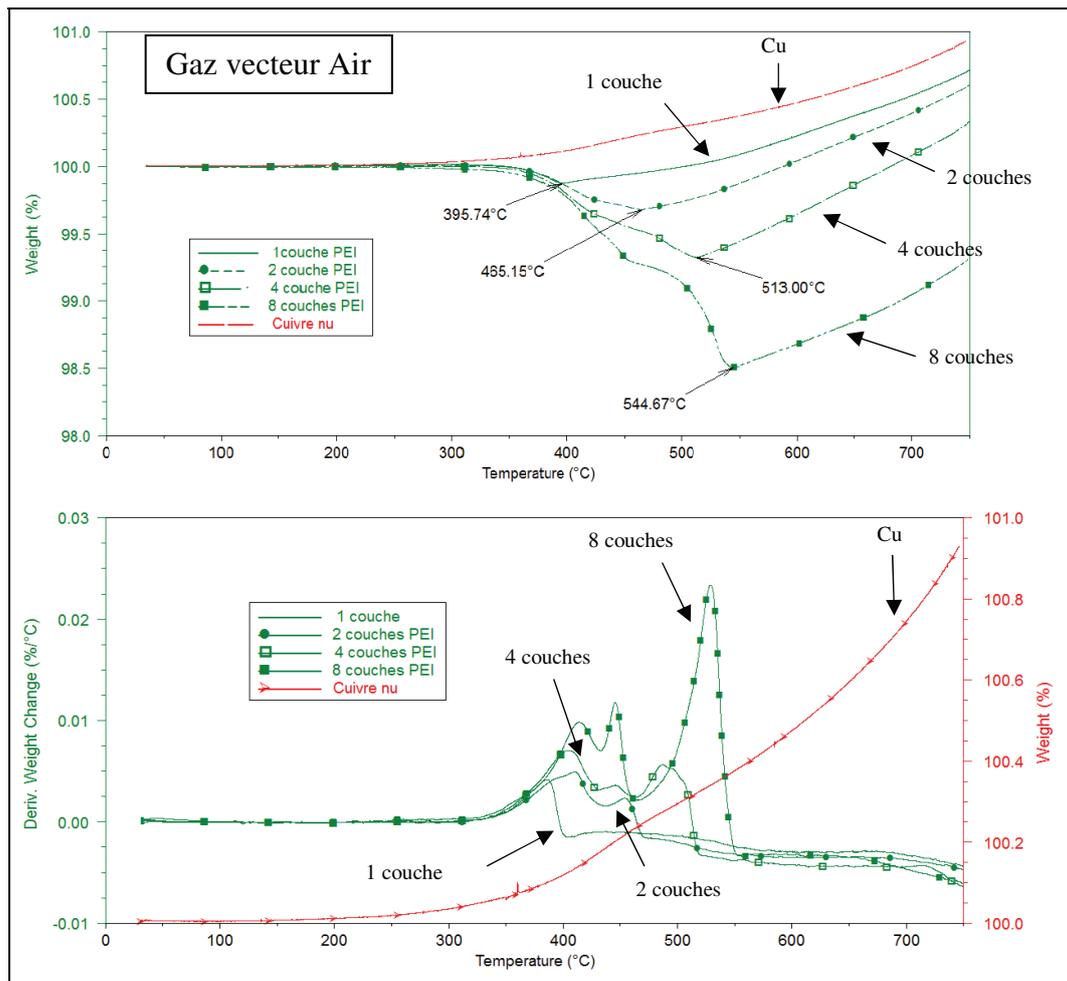


Figure IV-6 : Influence de l'oxydation du cuivre ($v=50C/min$; Air)

b) Dégradation de l'émail (PEI)

Nous abordons dans ce paragraphe la dégradation d'émail PEI obtenu après torsion du fil, tel que décrit dans l'annexe 2. Sur les figures IV-7 et IV-8 nous comparons les thermogrammes obtenus respectivement sous hélium et sous air, pour le cuivre « nu », le fil émaillé (8 couches) et l'émail seul.

Sous hélium, on constate que l'allure des dérivées est quasi identique pour le fil et le film, avec vraisemblablement deux mécanismes mis en jeu lors de la dégradation. Les vitesses maximales de décomposition apparaissent à une température légèrement plus basse pour le fil émaillé, ce qui pourrait laisser présager d'un effet catalytique du cuivre sur les réactions de décomposition. Cependant des facteurs externes (masse, forme de l'échantillon) peuvent également être à l'origine de ce décalage.

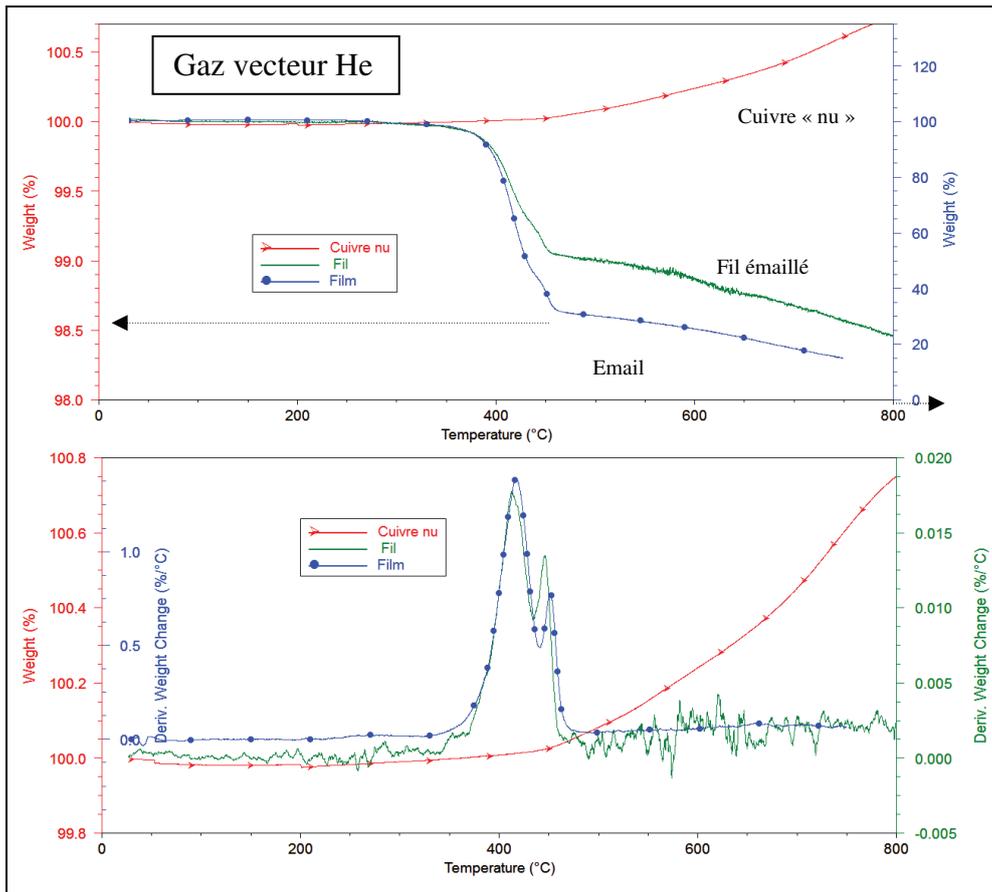


Figure IV-7 : Comparaison de dégradations en fonction de la température du cuivre « nu », du fil émaillé et de l'émail PEI ($v=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; He)

Nous avons évalué la dégradation de l'émail présent sur le fil émaillé en « soustrayant » l'effet du cuivre ce cette dégradation. La figure IV-8 compare la courbe ainsi obtenue à celle obtenue pour l'émail seul.

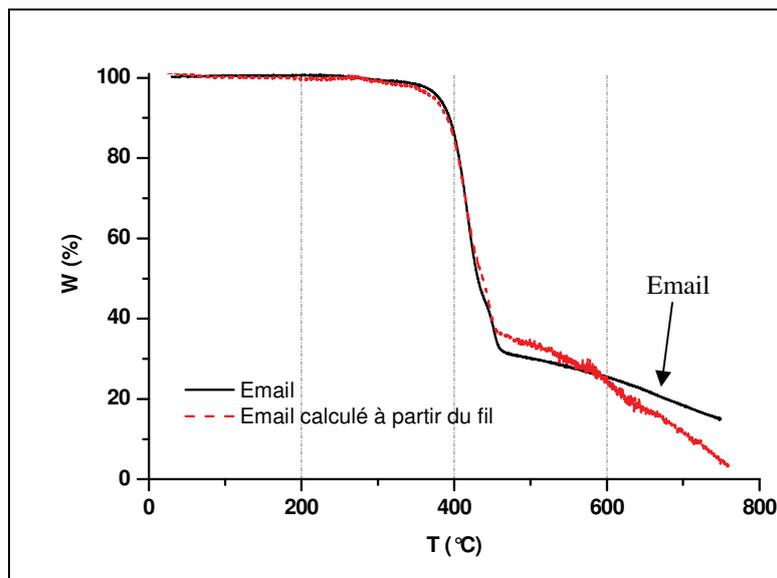


Figure IV-8 : Email et émail calculé à partir de la perte de masse du fil émaillé ($v=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; He)

Les dégradations sont similaires jusqu'à 420°C , puis entre 420°C et 450°C , l'émail se dégrade légèrement plus vite. Après 450°C , on remarque une légère différence de cinétique, celle-ci étant en effet moins rapide pour l'émail seul.

Les résultats sont malgré tout relativement proches. La différence d'échantillonnage a certainement aussi un rôle à jouer dans les variations observées. Il nous est donc difficile, par analyse ATG, de conclure quant à l'effet catalytique du cuivre sur la dégradation, si ce n'est qu'il doit être relativement faible. L'expérience sur l'émail seul nous permet d'évaluer la quantité du résidu restant à 750°C à 15%.

Sous air, les dégradations de l'émail et du fil émaillé sont très proches jusqu'à 450°C (figure IV-9). On note ensuite un ralentissement de la dégradation pour le fil émaillé entre 450°C et 500°C . Comme nous l'avons spécifié précédemment, on constate la présence d'un épaulement (pic supplémentaire sur la dérivée) traduisant un mécanisme de dégradation non observé sous hélium. Enfin, on observe qu'au-delà de 550°C , l'effet lié à l'oxydation du cuivre est prépondérant.

L'allure des dérivées est similaire ce qui démontre, ici aussi, que les mécanismes de dégradation mis en jeu lors de la décomposition du film sont de même nature, que ce soit en présence ou non de cuivre. On remarque cependant un décalage de 13°C pour le troisième pic, probablement lié là aussi à la différence d'échantillonnage.

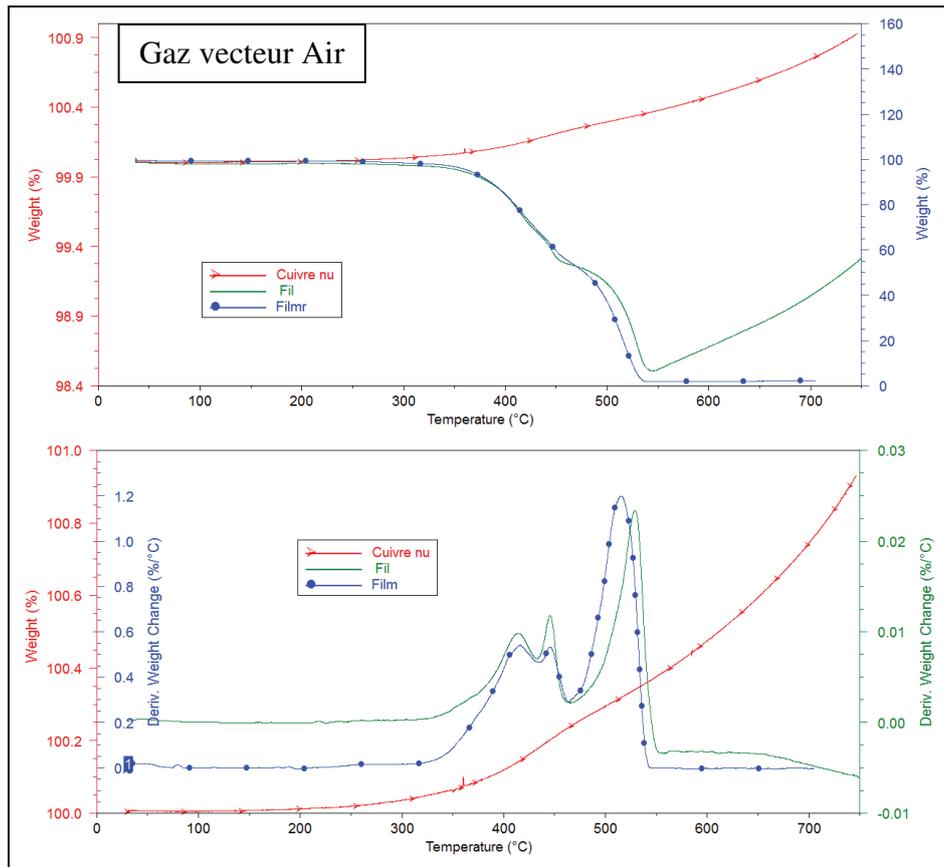


Figure IV-9 : Comparaison fil émaillé avec émail seul correspondant sous air ($v= 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; Air)

Comme précédemment, nous avons évalué la perte d'émail à partir du fil émaillé et nous l'avons comparé à la dégradation de l'émail seul (figure IV-10). On remarque une légère différence entre 450°C et 500°C. Celle-ci peut s'expliquer par le fait que l'émail seul a deux faces en contact avec l'oxygène contrairement à l'émail du fil émaillé qui lui n'en a qu'une. Ceci induirait donc une dégradation moindre.

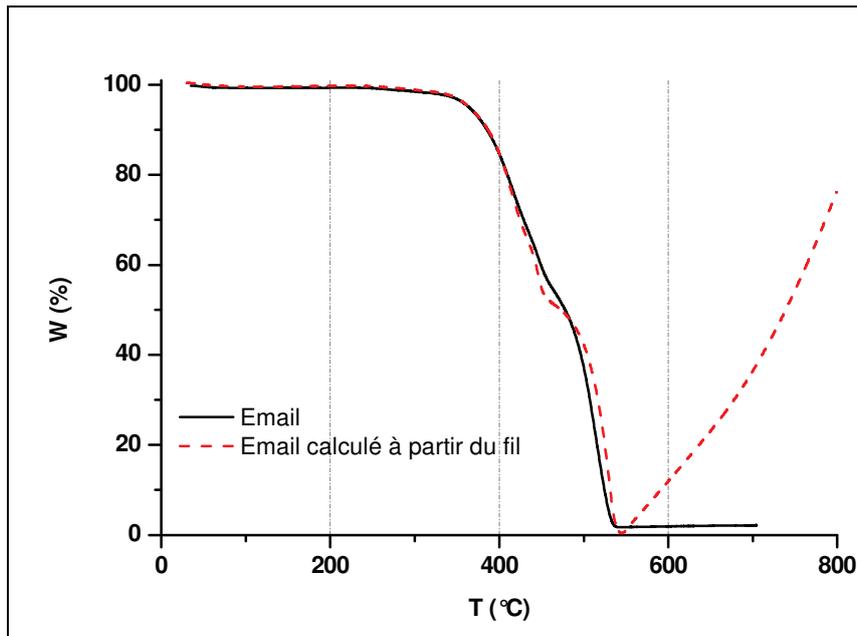


Figure IV-10 : Email et émail calculé à partir de la perte de masse du fil émaillé ($v= 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; Air)

Au vu de ces résultats, l'oxydation du cuivre a un rôle négligeable sur la perte de masse pour un échantillon ayant au moins 8 couches d'émail. Sous hélium la prise de masse liée au phénomène d'oxydation du cuivre est inexistante et sous air, elle ne se manifeste qu'après avoir atteint la dégradation totale de l'émail.

IV.B.2. Caractérisation de la structure chimique après vieillissement : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

IV.B.2.1. Mesure IR

Le principe théorique de la mesure infrarouge est indiqué en Annexe 5. La technique IR que employée dans ce travail est celle du moyen IR, de 4000 à 675 cm^{-1} , ce qui correspond à une transition énergétique entre deux niveaux de vibration. Le spectre infrarouge se compose alors de plusieurs bandes d'absorption provenant des différents modes de vibrations de la molécule. Cependant, le nombre de bandes ne coïncide pas exactement avec ce nombre de modes de vibration. En effet, on n'observera pas de bande d'absorption si la vibration ne change pas la polarité totale de la molécule. De plus, dans certains cas, des bandes supplémentaires dues à des harmoniques (absorption à un nombre d'onde double du nombre d'onde normal) ou à des combinaisons (sommées ou différences de deux ou plusieurs vibrations fondamentales) s'ajoutent au spectre.

IV.B.2.2. Interprétation d'un spectre IR

La position, l'intensité relative et la largeur de la bande d'absorption sont les trois critères à prendre en compte pour interpréter un spectre.

La position de la bande dépend de la force et donc de la nature des atomes impliqués dans la liaison chimique. En assimilant cette liaison à un ressort de raideur k , constitué de deux atomes A et B de masses m_A et m_B , d'après la loi de Hooke, elle oscillera selon :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

avec : c , la vitesse de la lumière et μ , la masse réduite des atomes A et B ($\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$).

Ce modèle ne suffit pas à expliquer, à lui seul, la position d'une bande d'absorption. La fréquence d'absorption va aussi dépendre de **l'environnement de la liaison**. En effet, l'électronégativité des atomes voisins mais aussi la possibilité d'avoir des formes mésomères ou bien des liaisons hydrogènes intra ou intermoléculaires vont intervenir dans le phénomène d'absorption. Ainsi, l'effet de la mésomérie sur une fonction cétone décale son absorbance à un plus bas nombre d'onde (figure IV-11).

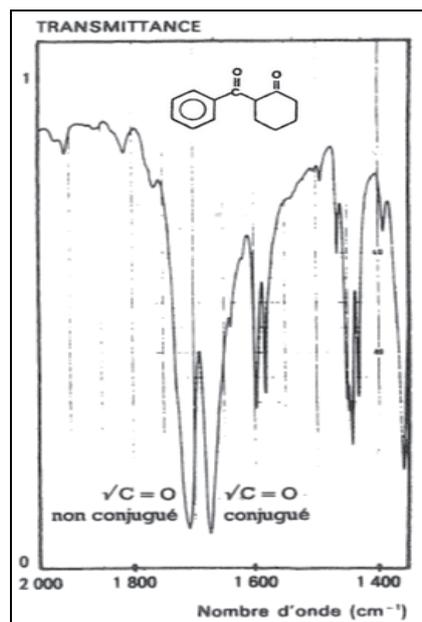


Figure IV-11 : Effet de l'environnement sur l'énergie de vibration d'une liaison chimique (C=O conjugué ou non)

Plus la structure d'une molécule (a fortiori d'un polymère) sera complexe, plus la probabilité que des bandes se superposent ou que des épaulements apparaissent sera importante.

IV.B.2.3. Description de la méthode expérimentale

La spectroscopie infrarouge via un microscope peut être réalisée selon trois modes : en réflexion, en transmission et en réflexion totale atténuée (ATR).

Conditions d'analyse

Le microscope utilisé est équipé de deux détecteurs, un détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure) et un détecteur DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate). Le détecteur MCT, refroidi à l'azote liquide, présente l'avantage d'être jusqu'à 10 fois plus sensible que le DTGS (donnée Nicolet). Ceci permet d'analyser des zones de très petites tailles qui peuvent être réduites à un carré de 10 μ m de côté (en mode réflexion). Il ne commence à absorber le rayonnement IR qu'à partir de 650cm⁻¹, voire 600cm⁻¹, ce qui est suffisant pour notre étude. La résolution des spectres est de 4cm⁻¹.

Le background (I₀) est réalisé dans l'air pour les modes ATR et transmission, et sur un support en or pour la réflexion. Les spectres IR, réalisés au cours de cette étude, seront présentés en absorbance et le positionnement des bandes sera donné en nombre d'onde.

Réflexion

L'absorbance des polymères étudiés par ce mode est relativement importante. Ainsi, dès que l'épaisseur du film analysé dépasse 2 couches, soit environ 5 μ m, plusieurs bandes IR saturent.

Ceci rend donc difficile l'interprétation des spectres. La figure IV-12 présente les spectres obtenus sur un fil émaillé PEI constitué de 2, 3 et 4 couches. Les zones mises en avant par des ronds englobent, en partie, les vibrations C=O des fonctions esters et imides alors que les zones pointées par des rectangles correspondent aux bandes d'absorption propres au polymère.

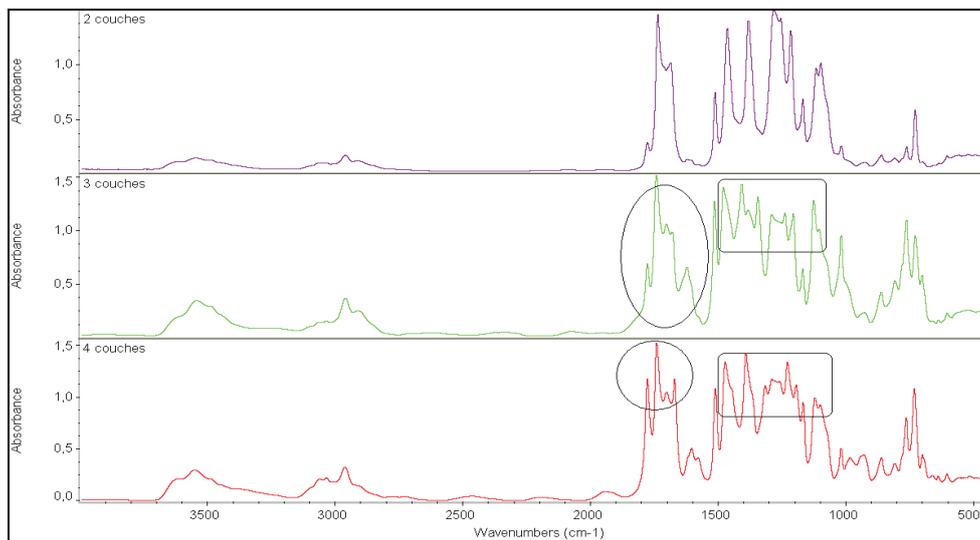


Figure IV-12 : Limite de l'analyse du fil émaillé en réflexion

Réflexion Totale Atténuée (ATR)

Cette technique permet d'étudier un grand nombre de matériaux solides qu'il est parfois difficile de « pastiller » à l'état de poudre. En microscopie, le mode ATR met en jeu un cristal (dans notre cas en germanium) en forme de prisme, ayant un indice de réfraction élevé, que l'on vient mettre au contact de l'échantillon (figure IV-13).

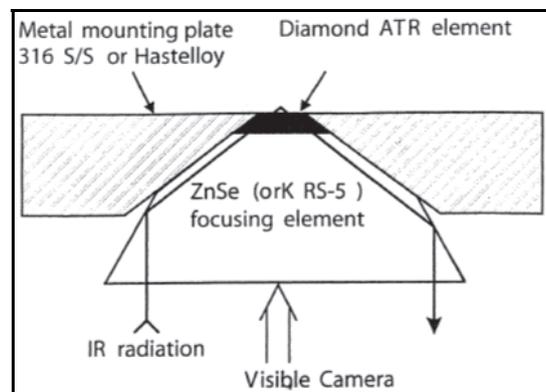


Figure IV-13 : Exemple d'un ATR diamant (d'après [134])

Lorsqu'un faisceau lumineux, ayant un angle d'incidence assez important (au-delà de l'angle limite de réfraction), s'approche de l'interface il n'est pas entièrement réfléchi. Une partie du faisceau pénètre dans l'échantillon à des profondeurs faibles qui avoisinent généralement le micromètre.

Cette profondeur de pénétration dépend de la longueur d'onde du signal, de l'indice de réfraction du cristal (n_2) et de l'échantillon (n_1) ainsi que de l'angle d'incidence θ :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}}$$

D'après Nicolet, dans nos conditions expérimentales, la pénétration du faisceau IR serait de l'ordre de $0,3\mu\text{m}$ pour 3000cm^{-1} et $0,7\mu\text{m}$ pour 1000cm^{-1} . Un autre facteur, qui ne doit pas être négligé, est la pression appliquée par le cristal sur l'échantillon. En effet, plus cette pression est importante, plus le risque d'analyser la couche sous-jacente est grand. Nous pouvons appliquer des forces normalisées s'échelonnant de 10 à 50. Nous avons choisi de travailler en utilisant la valeur minimale (10) car celle-ci nous permet d'obtenir un spectre IR bien résolu et uniquement de la couche de surface.

IV.B.3. Mesures électriques

Conditionnement du fil

Pour évaluer directement les propriétés électriques du fil émaillé, nous avons métallisé la surface du fil de manière à réaliser un condensateur cylindrique. Ceci est fait par évaporation d'aluminium, sous vide secondaire (5.10^{-5} Pa) sur des fils qui sont insérés sur un support (figure IV-14). Ce support est lui-même positionné sur un axe tournant dont la vitesse de rotation est fixée à environ 60tr/min. L'emplacement du mobile garde la même inclinaison par rapport au filament de tungstène (W) servant à la sublimation. La quantité d'aluminium employée pour la sublimation a été fixée à 50mg.

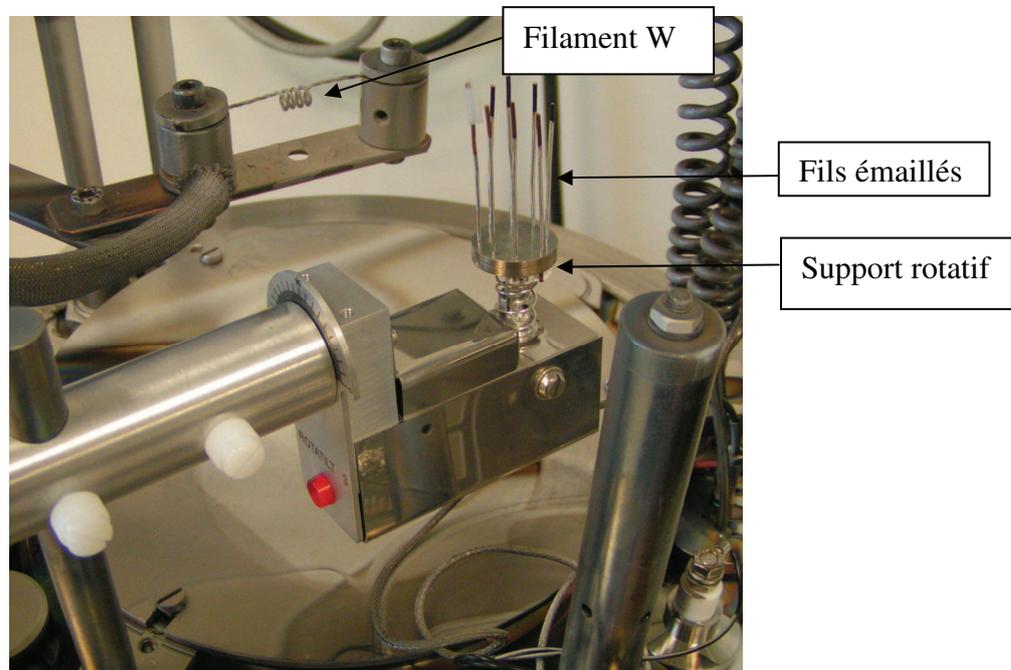


Figure IV-14 : Métallisation des fils émaillés

Pour réaliser la mesure capacitive, nous décapons l'émail à l'une des extrémités du fil à l'aide d'un scalpel. On veille à ce qu'il y ait un espace d'au moins 5mm d'émail entre le cuivre et la métallisation, pour éviter de court-circuiter les bornes du condensateur ainsi fabriqué (figure IV-15).

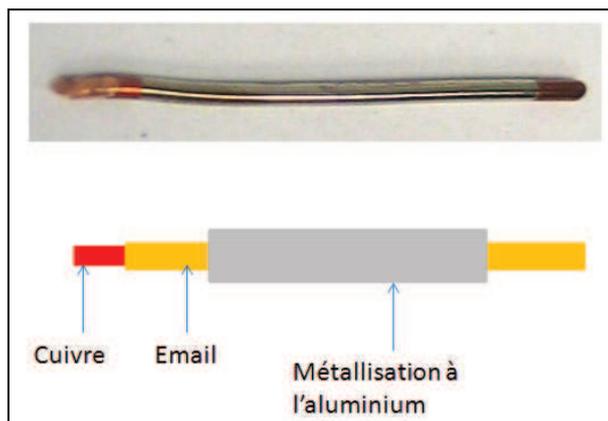


Figure IV-15 : Fil émaillé métallisé

IV.B.3.1. Spectroscopie diélectrique

Dans un premier temps, le Dielectric Analyser (DEA) 2970 de Dupont a été utilisé. Cet appareillage est principalement dédié à l'étude d'échantillon solide plan ou liquide. Il est toutefois possible d'étudier un échantillon cylindrique en prenant certaines précautions. Mais, même après avoir réglé à plusieurs valeurs la force appliquée sur l'échantillon, ou bien donné diverses formes à l'échantillon, aucun spectre diélectrique continu n'a pu être obtenu avec un signal électrique stable.

De nouvelles mesures ont ensuite été effectuées avec un autre appareillage (Novocontrol). Nous avons choisi les conditions expérimentales suivantes :

- Balayage en température de 25°C à 400°C avec un pas de 5°C
- Balayage en fréquence de 0.1Hz à 10⁶ Hz
- Gaz vecteur : azote

La partie réelle de la capacité complexe, C' , enregistrée lors d'une montée en température est reportée en figure IV-16.

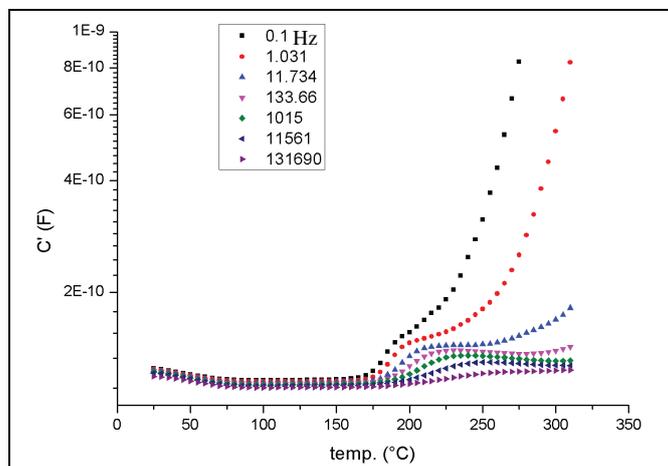


Figure IV-16 : Evolution de C' du fil émaillé PEI 8 couches en fonction de la température (Novocontrol)

Pour cet exemple les résultats ne sont présentés que jusqu'à 310°C car, lors de l'expérience, l'appareillage a été endommagée, suite à l'imposition d'une consigne de température trop importante. Sur ce spectre, une augmentation de la capacité à partir de 170°C, qui est reliée à la relaxation α (T_g) du PEI, a pu être observée.

Cet appareillage ne supportant pas les températures élevées, nous avons alors réalisé des mesures avec la cellule diélectrique Polymer Laboratories (PL). Cette cellule est équipée d'une double enveloppe assurant un chauffage par convection et est contrôlée par un régulateur WEST 6100 ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). Elle est reliée à un analyseur diélectrique 4284A Hewlett Packard LCR meter.

Après plusieurs essais, nous avons finalement décidé d'ôter l'électrode supérieure de la cellule pour ne privilégier que des contacts mécaniques « doux ». Ainsi, le cuivre est relié à l'une des électrodes par l'intermédiaire d'un connecteur en acier inoxydable et d'un fil de platine. Une pince, recouverte d'une feuille d'aluminium, assure le contact avec la métallisation. De cette manière, l'émail ne subit pas de « contrainte mécanique » risquant de générer des fissures dans l'émail (figure IV-17). Ce système est balayé par de l'azote gazeux contenant 0,2% d'oxygène résiduel (concentration supérieure aux conditions inertes de l'ATG : <10ppm).

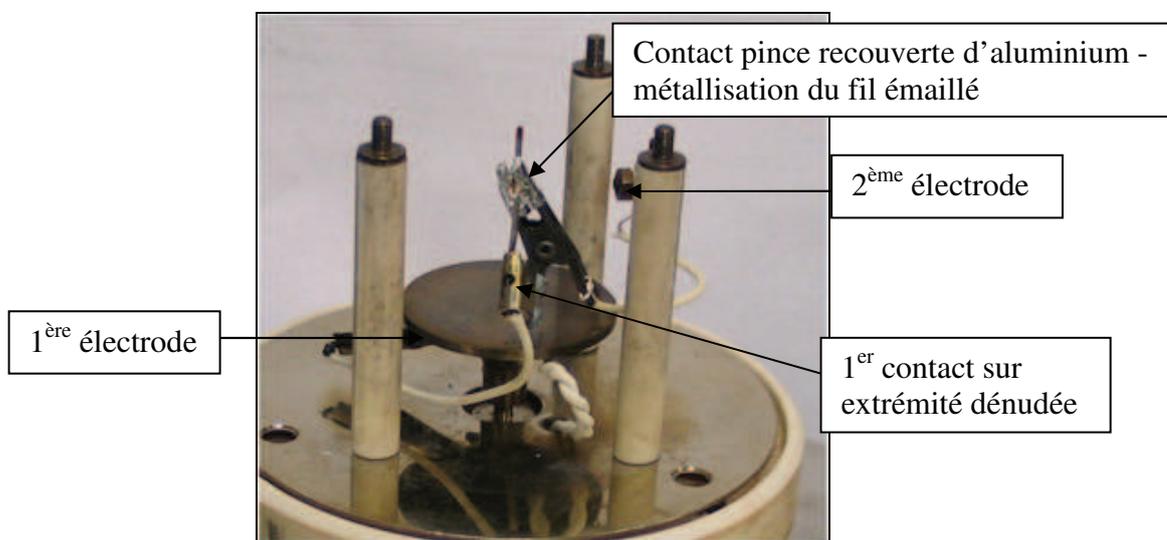


Figure IV-17 : Montage électrique de la cellule PL

La résistance globale, de part et d'autre du diélectrique, est contrôlée avant chaque analyse et a toujours été identifiée comme étant inférieure à 5 Ω . Avec ce montage, on obtient un spectre diélectrique, présentant un signal stable et continu, jusqu'à des températures élevées

maintenues durant plus de 2 heures. L'évolution de la capacité d'un fil émaillé de PI ($\varnothing=0.95\text{mm}$) est représentée sur la figure IV-18.

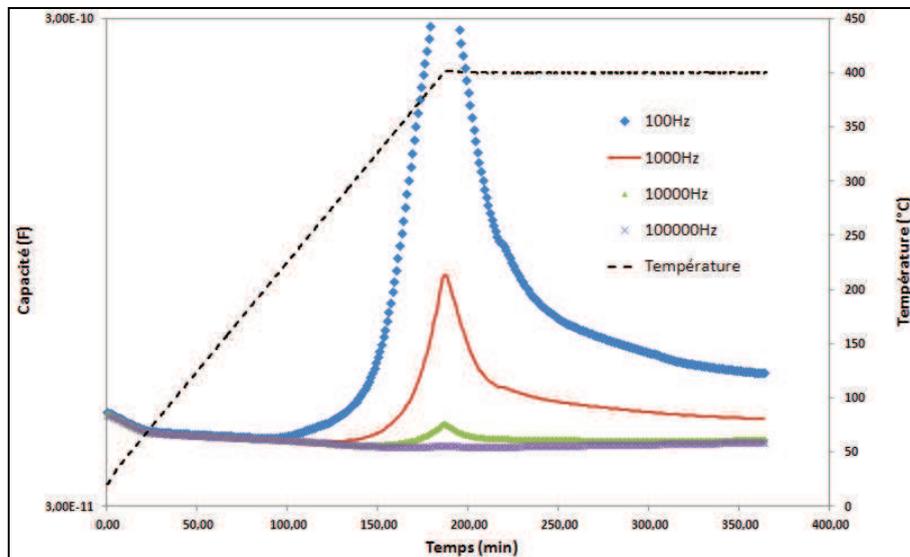


Figure IV-18 : Evolution de la capacité du PI (cellule PL, rampe 2°C/min)

Du fait de l'absence de variations critiques sur le signal électrique, cet essai sur fil émaillé PI nous a également permis de vérifier que la métallisation n'était pas dégradée dans cette gamme de température.

IV.B.3.2. Mesure sous champ continu

Un électromètre Keithley 237 a été utilisé pour réaliser ces mesures. La tension est appliquée entre le cuivre et la métallisation par l'intermédiaire des électrodes mises en place pour le montage de la cellule PL (figure IV-17). L'évolution du courant, obtenue lors d'une rampe en température à 2°C/min sur un fil émaillé 8 couches, est présentée en figure IV-19, pour une tension de 100V.

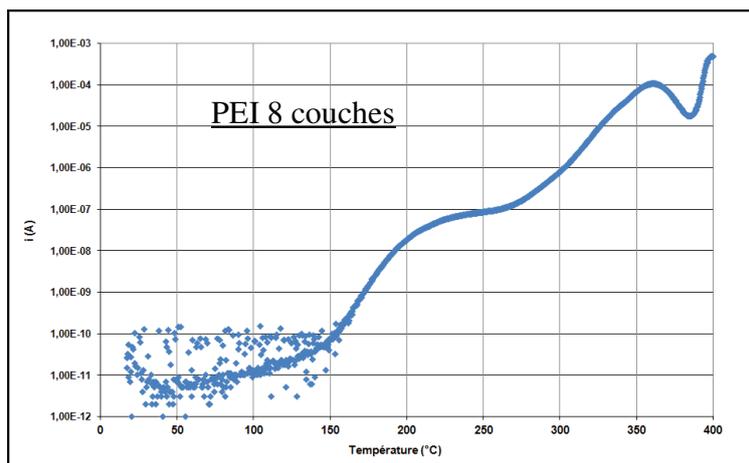


Figure IV-19 : Courant de conduction pour $U=100V$

Nous remarquons une grande dispersion des mesures en-deçà de $150^{\circ}C$. Ceci vient du fait que nous mesurons des courants très faibles à la limite de détection de l'appareil pour le montage expérimental réalisé. En effectuant la même analyse en augmentant le champ, on constate une moindre dispersion des points en deçà de $150^{\circ}C$ (figure IV-20).

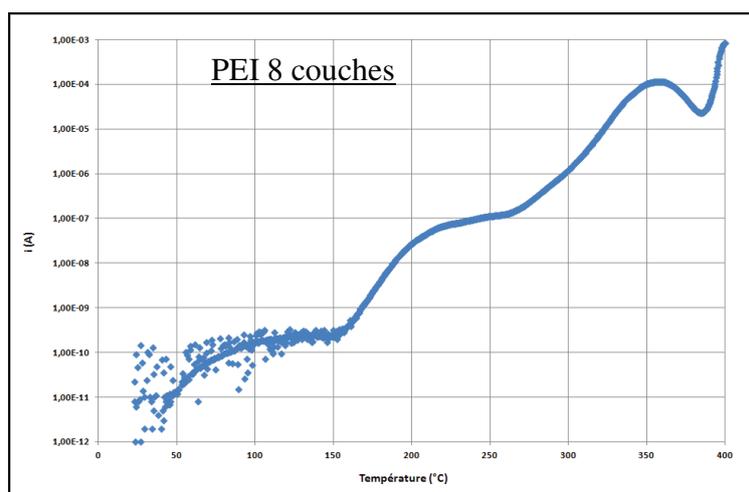


Figure IV-20 : Courant de conduction pour $U=200V$

Afin de rester dans le domaine linéaire et éviter les mécanismes d'injection de charge, nous n'appliquerons pas de champ important lors de nos expériences. Par ailleurs, du fait de la dispersion des résultats en deçà de $150^{\circ}C$, nous ne traiterons les courbes qu'au delà de cette température.

Résistivité

Nous présenterons ces résultats en termes de résistivité établie à partir des courants mesurés. La résistivité ou la conductivité sont en effet des grandeurs utilisées pour qualifier une isolation.

Pour un échantillon plan, la résistivité ρ est définie par :

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (20)$$

La résistivité pour une géométrie cylindrique s'écrit donc :

$$\rho = \frac{2\pi RL}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)} \quad (21)$$

avec dans notre cas, a, le rayon du conducteur et b le rayon du condensateur.

Validité de la mesure

Nous vérifions que le courant mesuré est bien un courant transversal et non superficiel. A cette fin, nous avons réalisé deux échantillons de fil émaillé PI de diamètre 0.67mm, avec une longueur de métallisation de 1 et 2cm. La figure IV-21 présente les courants obtenus pour ces deux échantillons soumis à une tension de 100V.

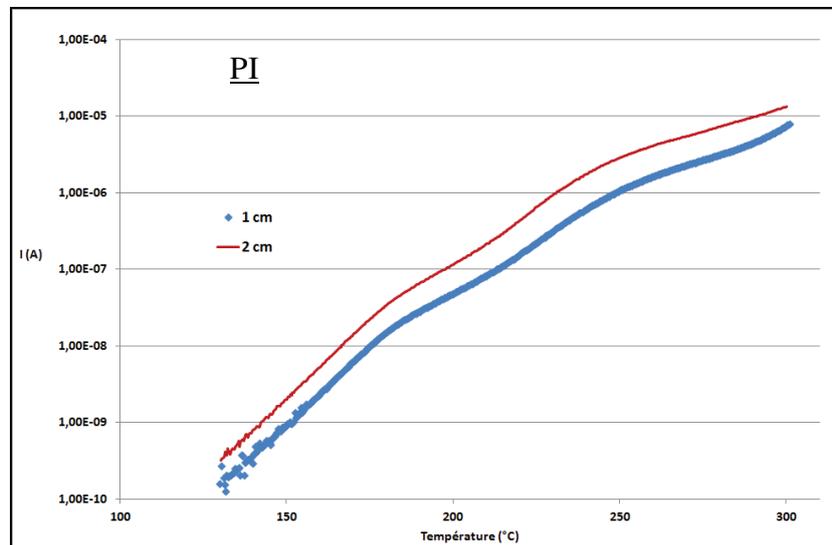


Figure IV-21 : Evolution du courant pour une métallisation de 1 et 2 cm sur un échantillon de PI

Le risque de mesurer des courants de contournement est nettement plus probable pour une métallisation de 2 cm que pour celle de 1cm. Nous évaluons, à partir du courant mesuré pour l'électrode de 2 cm, le courant attendu pour une métallisation de 1cm. En comparant ce

courant « théorique » à celui obtenu avec l'échantillon métallisé sur 1 cm, nous serons à même de confirmer si nous mesurons bien un courant transversal.

La résistivité du matériau étant la même en tout point, nous obtenons d'après la relation (21) :

$$\rho_{1cm} = \frac{2\pi R_{1cm} \times 0.01}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)} \quad \text{et} \quad \rho_{2cm} = \frac{2\pi R_{2cm} \times 0.02}{\ln\left(\frac{b}{a}\right)}$$

En postulant que : $\rho_{1cm} = \rho_{2cm}$

Nous avons : $R_{1cm} = \frac{R_{2cm}}{2}$

De plus nous considérons que le matériau présente un comportement ohmique à cette tension.

Nous obtenons donc :

$$I_{theorique - 1cm} = \frac{I_{2cm}}{2}$$

Sur la figure IV-22, nous avons reporté le courant mesuré sur 1 cm de métallisation et le courant théorique calculé pour cette même longueur de métallisation.

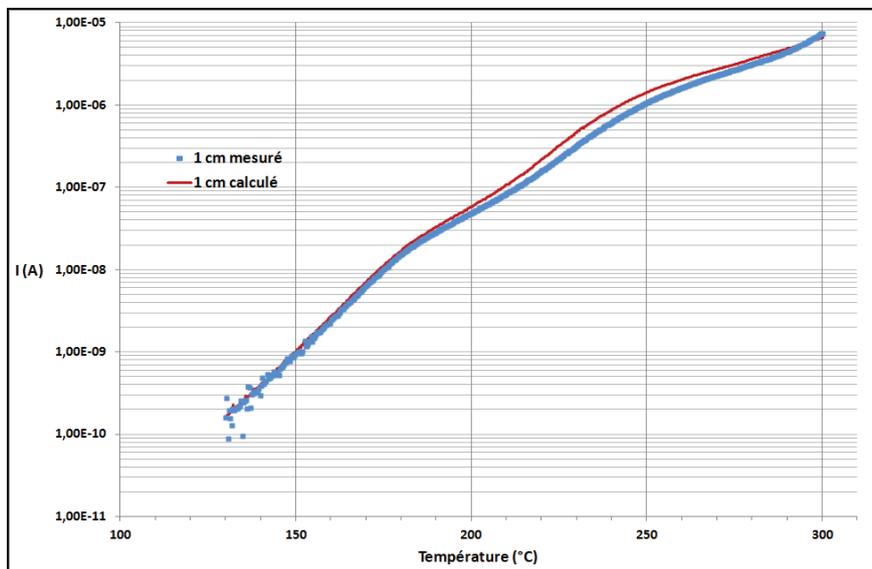


Figure IV-22 : Courant de conduction pour 1 cm de métallisation, mesuré et calculé à partir de 2cm de métallisation

On remarque que les courbes sont quasi superposables, ce qui tend à valider le fait que, le courant mesuré est bien un courant transversal.

IV.B.4. Analyse thermomécanique

Principe de la mesure

Nous avons effectué les analyses thermomécaniques à l'aide de l'appareil Q400 de TA Instruments. Une canne en quartz est positionnée sur le fil émaillé (figure IV- 23) et exerce sur celui-ci une force constante. Le déplacement vertical de la sonde, permet de suivre les variations dimensionnelles de l'échantillon lors d'une rampe de température.

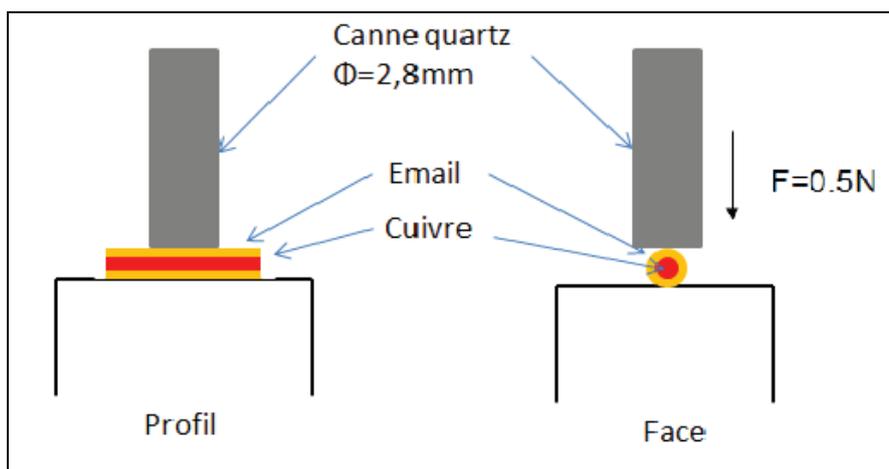


Figure IV-23 : Schéma de l'analyse thermomécanique

Choix des paramètres d'analyse

Un échantillon de fil émaillé de longueur 1 cm est positionné sur le support de l'appareil de telle sorte que la sonde de diamètre 2.8mm, recouvre entièrement le fil en son centre. On qualifie la « dilatation » par un changement de dimension positif ($l-l_0 > 0$) et la « pénétration » par une variation négative ($l-l_0 < 0$).

Nous avons réalisé deux expériences sur le fil émaillé PEI 8 couches avec des forces de 0.05 et 0.5N (figure IV-24).

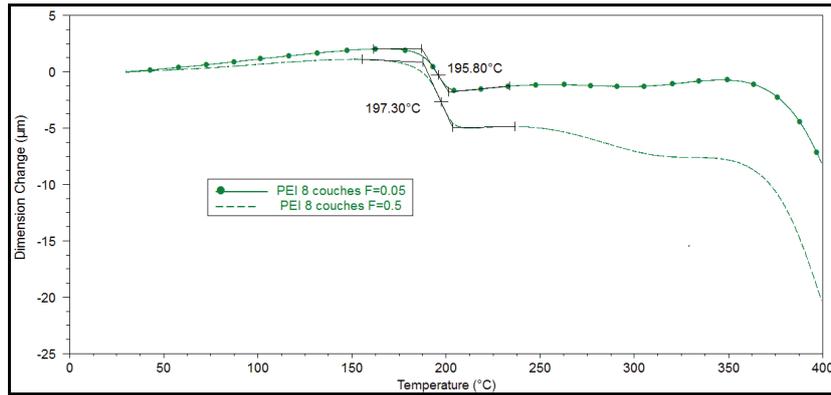


Figure IV-24 : Etude des variations dimensionnelles du fil émaillé PEI 8 couches par analyse thermomécanique à 3°C/min.

Nous remarquons que les courbes ont des évolutions similaires. Toutefois, on observe que la force appliquée a une incidence sur l'amplitude des phénomènes observés. On note ainsi une plus grande amplitude des phénomènes de « pénétration », et une moindre amplitude des phénomènes de « dilatation », lorsque la force appliquée est de 0.5N.

Pour s'assurer que ces évolutions ne soient dues qu'à l'émail, nous comparons sur la figure IV-25 la réponse thermomécanique du cuivre « nu » à celle du PEI 8 couches. On applique pour ces analyses une force de 0.5N.

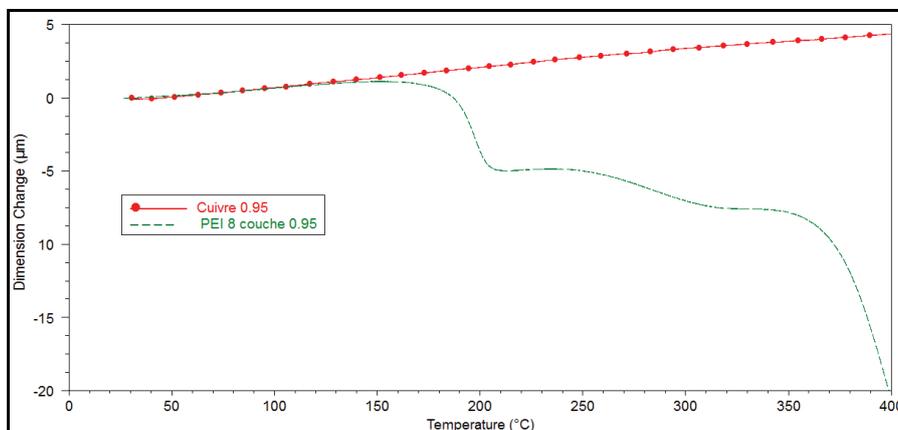


Figure IV-25 : Comportement thermomécanique du cuivre et du PEI 8 couches à 3°C/min.

On remarque que sur la plage de température de notre étude, le cuivre « nu » présente une dilatation constante.

Il découle de cette observation que les variations observées sur les fils émaillés combinent à la fois la dilatation du cuivre et le comportement thermomécanique de l'émail. Nous privilégierons donc une force suffisamment importante permettant de minimiser les effets liés à la dilatation du cuivre. La force utilisée pour nos analyses sera ainsi de 0.5N.

V. Résultats et Discussions

Les résultats obtenus sur chaque famille de matériau (PEI, PAI, PAI nanochargé, PI) avec les différentes techniques employées sont organisés en quatre parties. En premier lieu seront abordées les propriétés thermiques et structurales. Nous poursuivrons avec les analyses thermomécaniques des fils émaillés obtenues sous charge constante. Enfin nous détaillerons les résultats électriques, en nous appuyant sur les observations faites précédemment de manière à expliquer la défaillance des moteurs électriques à hautes températures.

V.A. Propriétés thermiques des fils émaillés

V.A.1 Positionnement de l'étude

L'étude de la dégradation de l'émail n'est pas aisée car d'une part l'émail ne constitue environ que 2% à 3% de la masse totale du fil émaillé, et d'autre part certains émaux sont chargés d'une quantité non négligeable d'espèces inorganiques (additifs, nanocharges,...). Les interactions entre ces charges et la matrice auront indubitablement une influence sur la dégradation de cette dernière. Nous avons donc non seulement vérifié si les vernis d'émaillage contenaient des nanocharges, mais aussi le taux et la nature de celles-ci.

Dans le cas des fils émaillés **PEI**, la présence de charges inorganiques a pu être mise en évidence par analyse MEB (figure V-1). Nous observons pour un émail 4 couches, la présence de charges de tailles variables, allant du micron au nanomètre.

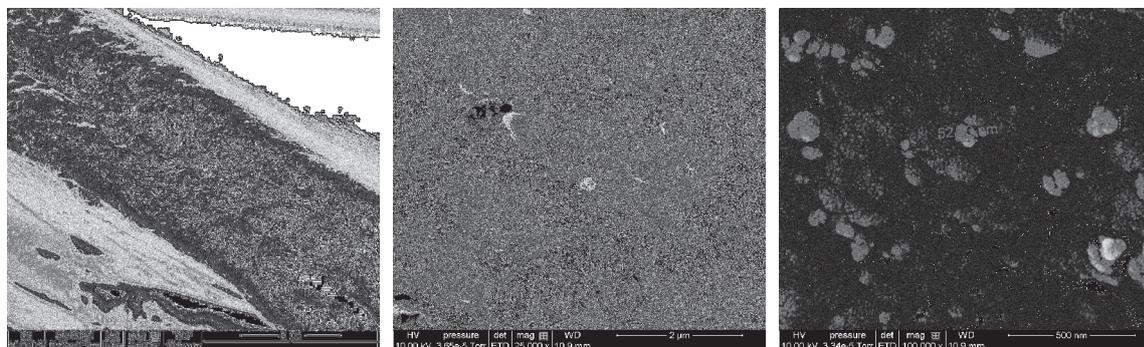


Figure V-1 : Clichés MEB dans l'épaisseur de l'émail PEI 4 couches (coupe transversale)

Disposant du vernis PEI, nous avons aussi analysé un film polymérisé à 250°C pendant 2h puis surfacé par microtomie, nous avons pu observer, là aussi, la présence de charges sous la forme d'agrégats de particules dont la taille varie de 50 à 60nm (figure V.2).

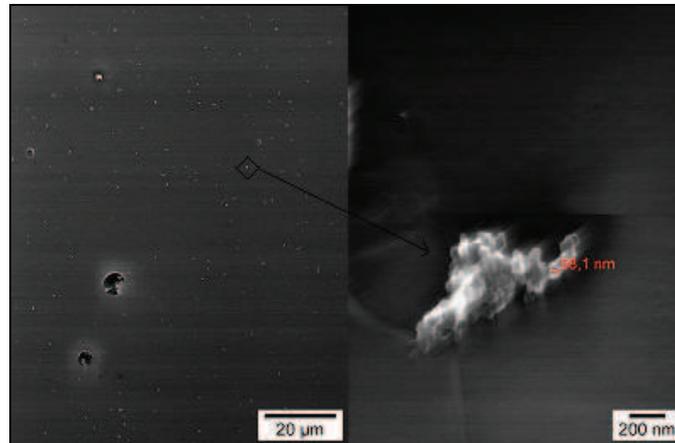


Figure V-2 : Clichés MEB du vernis PEI polymérisé à 250°C.

La nature de ces particules a été déterminée par spectroscopie EDX (Energie Dispersive X-ray). La figure V-3 présente trois raies caractéristiques de l'élément titane, dont la plus nette est située à 4,5 keV. Le titane peut provenir de deux sources : soit de la condensation des catalyseurs de titanates, la transestérification ayant lieu probablement lors de la synthèse, soit directement d'un ajout de poudre fine d'oxyde de titane. Dans l'industrie, il est courant d'utiliser des charges de titane pour diminuer le coût d'une formulation. A notre connaissance cette charge n'apporte aucune amélioration tant au niveau des propriétés électriques que mécaniques.

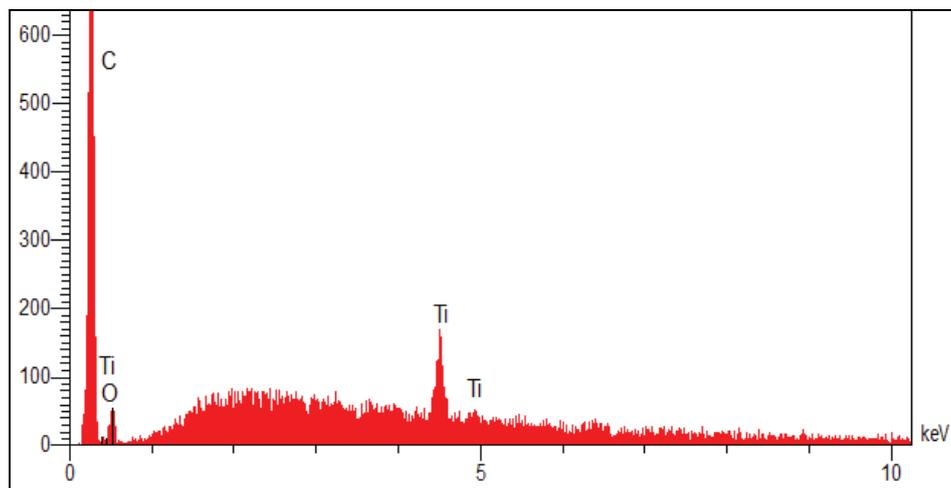


Figure V-3 : Analyse EDX sur le film PEI

Nous n'avons pas pu, par cette technique, obtenir avec précision le pourcentage massique de cette charge. Cette information ayant un intérêt limité dans le cadre de notre travail, nous n'avons pas cherché à connaître cette valeur de façon plus précise.

En ce qui concerne le **PAI LC30**, les clichés MEB ne montrent pas de traces de charges dans la matrice. Seules des impuretés de cuivre, vraisemblablement apportées au cours de l'étape de préparation de l'échantillon (Annexe 6), sont décelables.

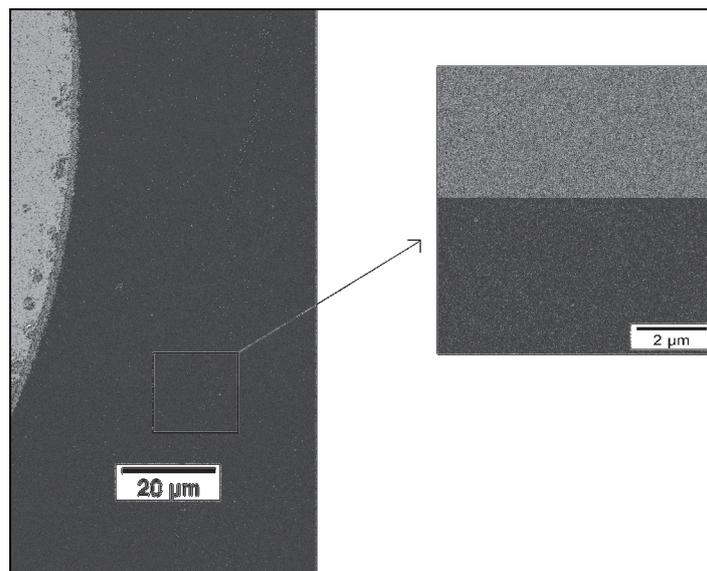


Figure V-4 : Cliché MEB du fil émaillé PAI LC30 ($\theta=0.67$)

L'analyse EDX confirme l'absence d'espèce inorganique dans cet émail (figure V-5).

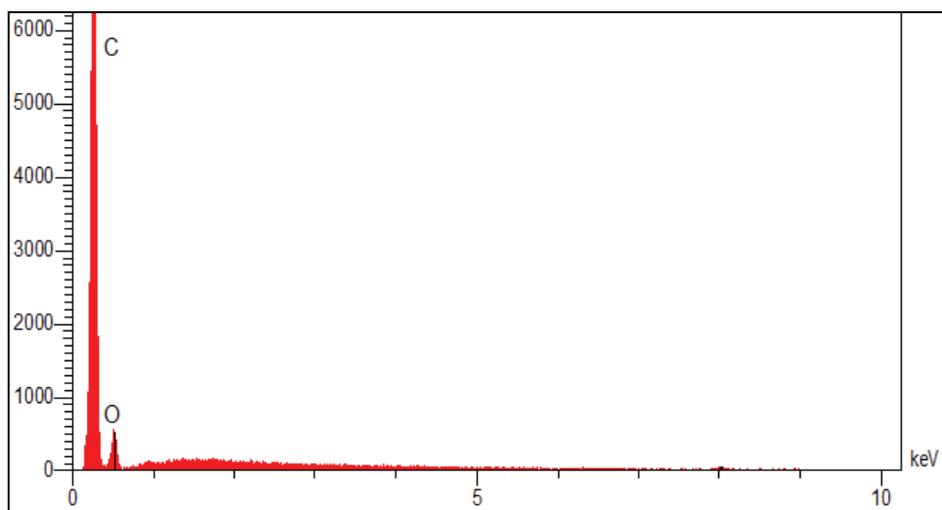


Figure V-5 : Analyse EDX du fil émaillé PAI LC30 ($\theta=0.67$)

Dans le cas du **PAI BGM**, les clichés MEB révèlent la présence de nombreuses particules de tailles micros et nanométriques (figure V-6).

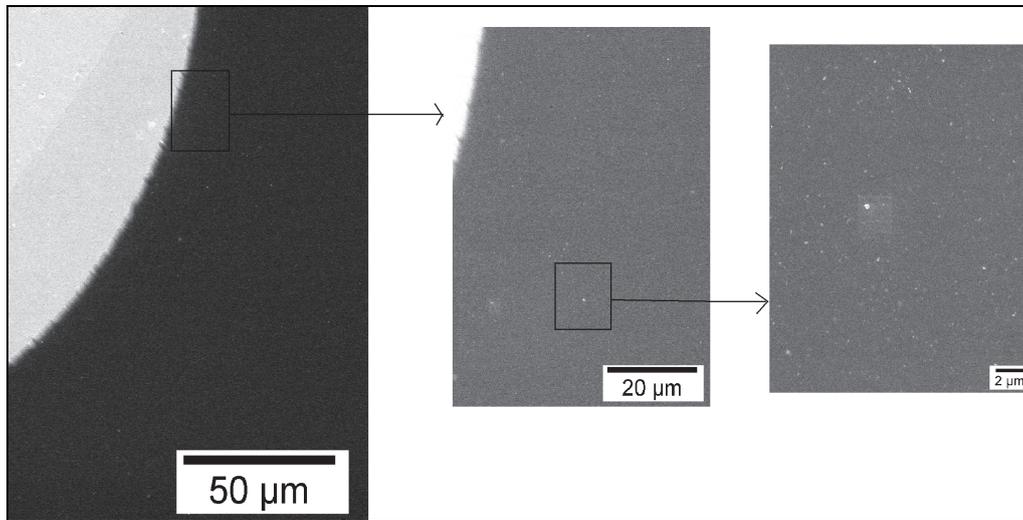


Figure V-6 : Clichés MEB du fil émaillé PAI BGM de diamètre 0.67

Les raies spécifiques des atomes d'alumine, de silice, de phosphore et de soufre ont été détectées par l'analyse EDX (figure V-7).

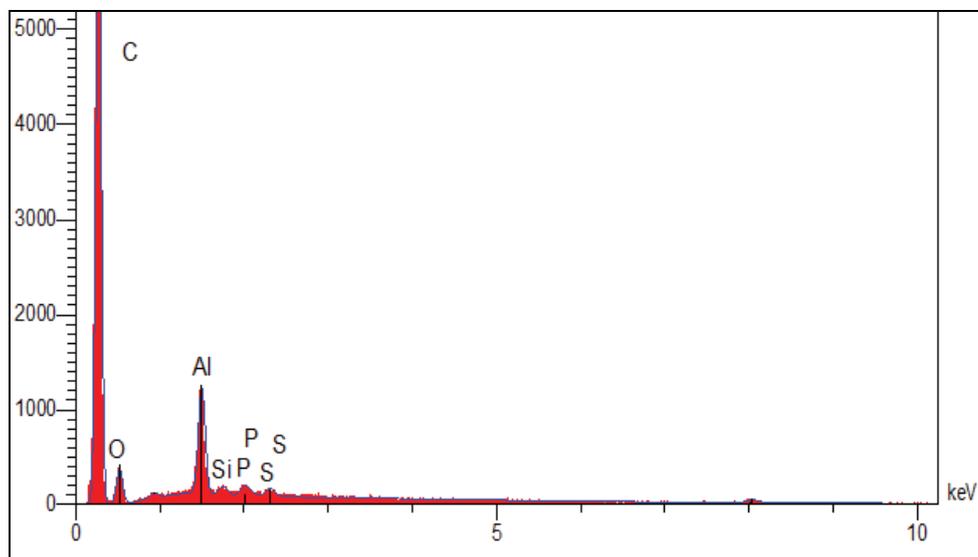


Figure V-7 : Analyse EDX sur le PAI BGM ($\theta=0.67$)

Bien que cette analyse ne soit pas quantitative, nous indiquons dans le tableau ci-dessous les proportions relatives des divers éléments afin de donner un ordre de grandeur de leurs concentrations dans la matrice (tableau V-1).

Elément	% massique
C	76.6
O	17.4
Al	4.4
Si	0.5
P	0.6
S	0.5
	100.00

Tableau V-1 : Analyse élémentaire EDX du PAI BGM ($\Theta=0.67$)

Nous remarquons, parmi les éléments inorganiques du PAI BGM, une forte concentration en composés à base d'aluminium. Ceci tend à indiquer que la nanocharge est bien constituée de cet élément, ce que nous a confirmé le fournisseur de vernis. Par contre, la présence de silicium ne nous a pas été confirmée et, si l'on se rapporte à la littérature, nous pouvons constater que cet élément a pu être ajouté soit en tant qu'agent de couplage entre l'alumine et le polymère [24], soit en tant que nanocharge. La présence de phosphore peut être expliquée par le fait que l'une des voies de synthèse du PAI est basée sur l'utilisation de trioxyphénylphosphine comme groupe activateur (figure III-9). La présence de cet élément peut aussi s'expliquer par le fait des propriétés ignifugeantes de ce composé. Ainsi plusieurs travaux mentionnent l'utilisation de précurseurs phospho-silanés dans les polymères pour améliorer la tenue au feu de ces composés [135]. Cependant cette propriété n'est pas, à notre connaissance, recherchée par les utilisateurs de fils émaillés. Parallèlement, des monomère(s) phosphoré(s) ont été utilisés dans la synthèse de PAI [21]. Ces derniers ont une tenue thermique améliorée ce qui est une raison assez plausible pour expliquer la présence de phosphore dans l'émail PAI BGM. En ce qui concerne la présence de soufre, nous avons pu voir dans la partie III.B.1.1 que la fonction aromatique sulfone présente une meilleure stabilité thermique que la fonction aromatique cétone ou éther. Ceci pourrait donc être une explication de la présence de soufre dans l'analyse élémentaire.

Pour l'étude de la cinétique de décomposition de ce matériau et sa comparaison avec celle du PAI non chargé, il est essentiel de connaître de façon précise le taux de charge, de manière à pouvoir recalculer les pertes de masse de l'émail seul. Ce taux de charge a été déterminé à **1.8%** en masse par ATG (résultat et méthode décrits en annexe 7).

V.A.2. Dégradation en régime dynamique

Les études de la dégradation des matériaux ont été réalisées soit sous atmosphère inerte d'hélium soit sous air. Pour l'interprétation des phénomènes de dégradation nous utiliserons essentiellement les résultats obtenus sur le fil émaillé. Par contre, pour les études cinétiques (dynamique ou isotherme), nous exploiterons le taux de dégradation calculé par rapport à la masse d'émail initial.

V.A.2.1. PEI

Nous allons suivre la dégradation des fils émaillés PEI sous différentes atmosphères.

Atmosphère inerte : hélium

Le suivi de la dégradation du fil émaillé, avec 8 couches de PEI, en fonction de la température est reporté sur la figure V-8.

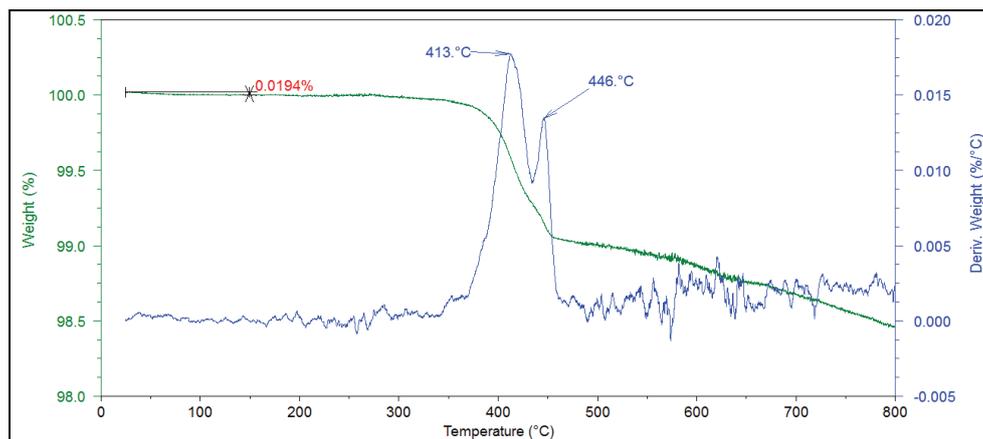


Figure V-8 : Dégradation du fil PEI 8 couches ($\theta=0.95$, He, $5^\circ\text{C}/\text{min}$)

On remarque tout d'abord une légère perte de masse de 0.02% (soit 1.2 % dans l'émail) en-dessous de 100°C , qui correspond à la perte de l'eau résiduelle. La dégradation proprement dite commence aux environs de 340°C selon deux mécanismes dont les cinétiques sont maximales à 413°C ($T_{1\text{max}}$) et 446°C ($T_{2\text{max}}$). Ce double pic peut être associé aux températures de dégradation des fonctions esters aliphatiques et aromatiques présentes dans le PEI, comme cela a été noté dans la partie bibliographie (III.B.1.3.i). La dégradation des fonctions imides n'est pas clairement assignée mais il est fort probable qu'elle soit à l'origine de la perte de masse progressive observée après 450°C . Les thermostables, contenant des unités imides

aromatiques, sont connus pour former des résidus stables (structure chimique proche de celle du coke), ce qui peut expliquer la rupture de pente observée vers 450°C.

Une analyse par microscopie IR réalisée sur un fil traité sous hélium jusqu'à 500°C à 5°C/min (figure V-9), confirme l'absence de fonctions esters (normalement bandes larges à 1200-1250cm⁻¹) et la présence de fonctions imides (bandes à 1770, 1720, 1370, 1093, 741cm⁻¹). Cette observation conforte notre précédente remarque concernant la tenue des fonctions ester aliphatique et aromatique.

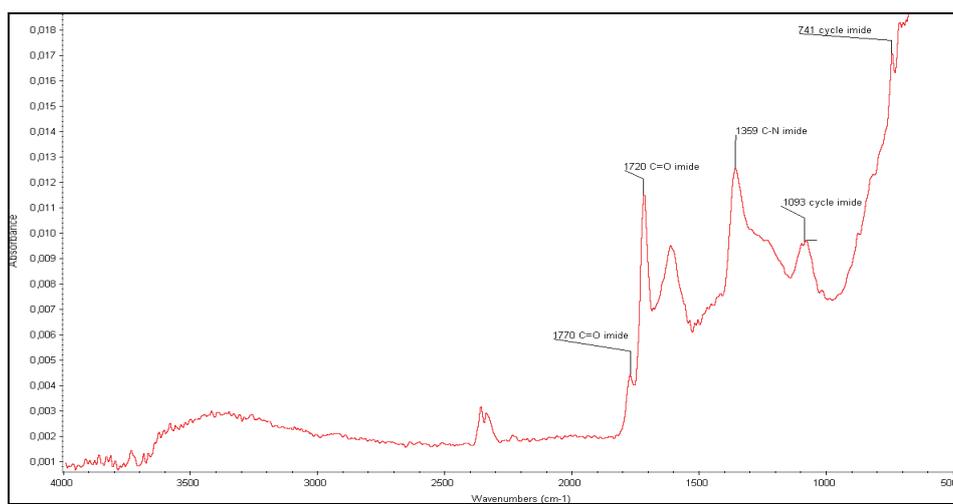


Figure V-9 : Spectre IR du fil PEI traité jusqu'à 500°C ($\theta=0.95$, He, 5°C/min)

Atmosphère oxydante : air

Dans ces conditions et jusqu'à 460°C, la dégradation sous air du PEI présente un double pic (figure V-10) similaire à celui observé précédemment sous atmosphère inerte.

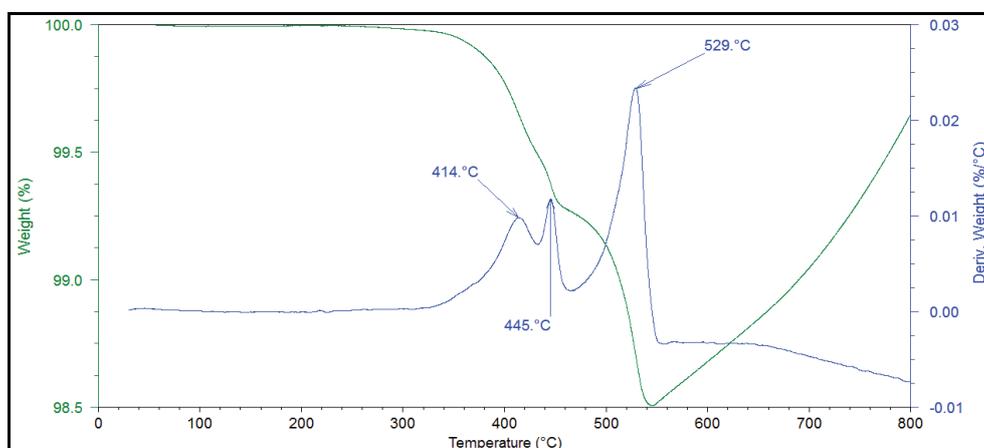


Figure V-10 : Dégradation du fil PEI 8 couches ($\theta=0.95$, Air, 5°C/min)

Toutefois, on note que le premier pic est plus large et que la dégradation débute vers 320°C, probablement due à l'oxydation. On constate, de plus, la présence d'un troisième mécanisme, dont la vitesse maximale se situe à 529°C. Celui-ci n'étant pas présent sous atmosphère inerte, il peut donc être défini comme purement oxydatif. On peut alors supposer que ce mécanisme de dégradation est associé aux fonctions imides et à la structure aromatique du matériau.

V.A.2.2. PAI

Nous allons suivre la dégradation des fils émaillés à base de deux types de PAI sous différentes atmosphères.

Atmosphère inerte : hélium

PAI LC30

La figure V-11 montre que la dégradation commence vers 350°C. Elle se poursuit en présentant également deux mécanismes de dégradations, avec T_{1max} à 474°C et T_{2max} à 538°C. Ces deux mécanismes sont certainement liés à la dégradation des fonctions amides de la chaîne polymère.

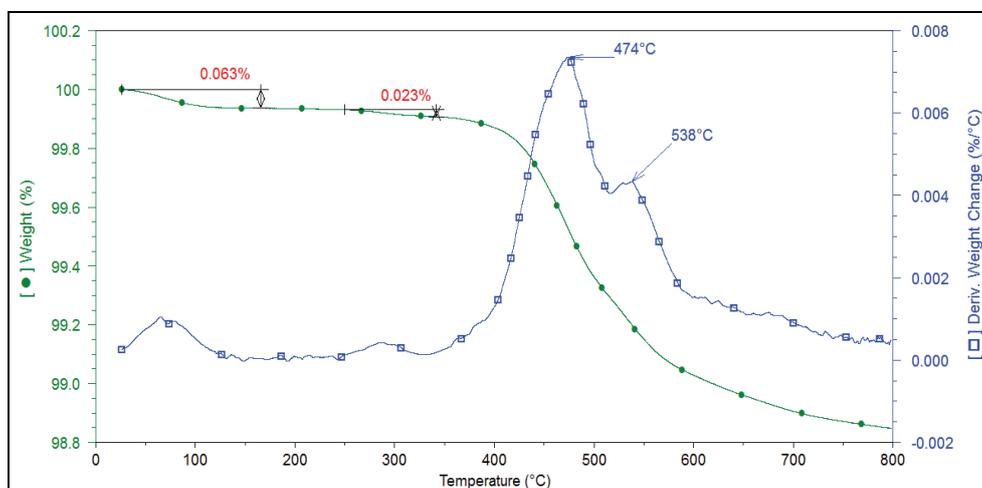


Figure V-11 : Dégradation du fil PAI LC30 ($\theta=0.67$, He, 5°C/min)

Nous observons de plus des pertes de masse non négligeables entre 25°C et 150°C (0,06% pour le fil \Leftrightarrow 2,1% dans l'émail) puis entre 250°C et 340°C (0,02% \Leftrightarrow 0,77% pour l'émail). La première provient, vraisemblablement du départ de l'eau absorbée par le polyamide-imide, et la seconde est liée à d'autres composés volatils. Pour identifier ces-derniers, nous avons procédé à une analyse CG-MS des volatils jusqu'à 300°C (procédure décrite en Annexe 8). Trois pics se distinguent dans le chromatogramme des volatils dont les temps de rétention se

situent à 2.27, 3 et 3.07 mn. L'identification des molécules a été effectuée par comparaison des spectres de masse obtenus avec ceux de la base de données SDBS. Les spectres de masse des espèces détectées à 2.27, 3 et 3.07 mn (figures V-12, V-13 et V-14), peuvent correspondre à celui du benzaldéhyde ($T_{\text{éb}}=179^{\circ}\text{C}$), de l'indane ($T_{\text{éb}}=177^{\circ}\text{C}$), et de la NMP ($T_{\text{éb}}=205^{\circ}\text{C}$). L'indane, provenant de goudron pétrochimique, peut être employé comme co-solvant avec la NMP. La présence de cette dernière s'explique en tant que solvant résiduel tandis que le benzaldéhyde a vraisemblablement été introduit dans la formulation en tant que bloqueur de chaîne. La vaporisation de ce dernier conduit alors au déblocage des extrémités de chaînes, ce qui entraîne une post-condensation du matériau.

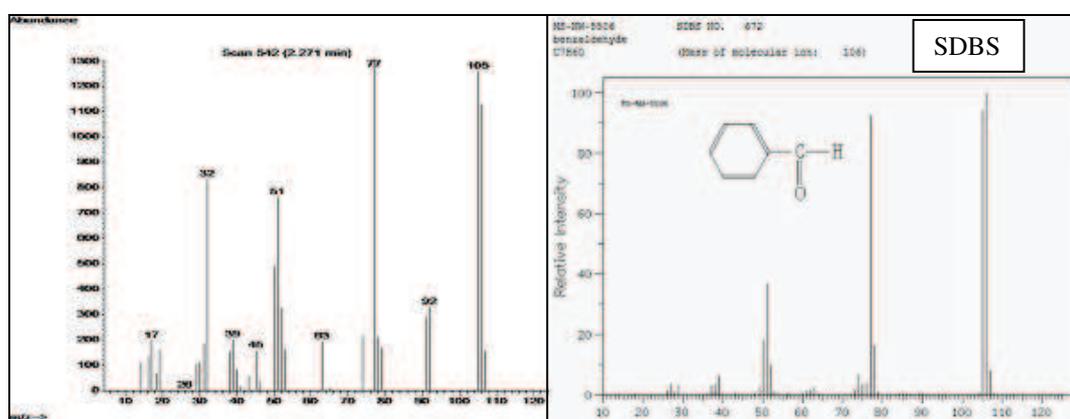


Figure V-12 : Spectre de masse à 2.27 mn comparé au spectre de masse du benzaldéhyde (SDBS)

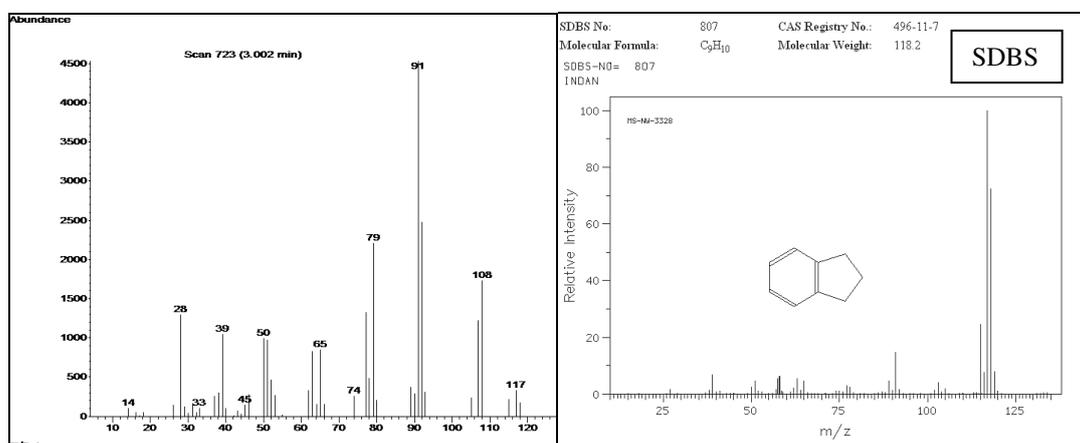


Figure V-13 : Spectre de masse à 3 mn comparé au spectre de masse de l'indane (SDBS)

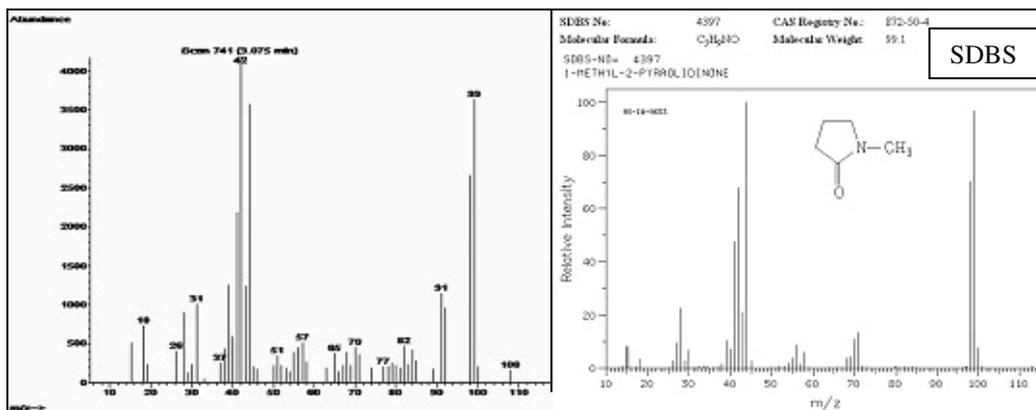


Figure V-14 : Spectre de masse à 3.07 mn comparé au spectre de masse de la NMP (SDBS)

PAI BGM

Bien que le second pic de la dérivée soit moins bien défini que celui observé pour le PAI LC30, l'évolution de la perte de masse du PAI BGM est fortement similaire à celle de ce dernier (figure V-15).

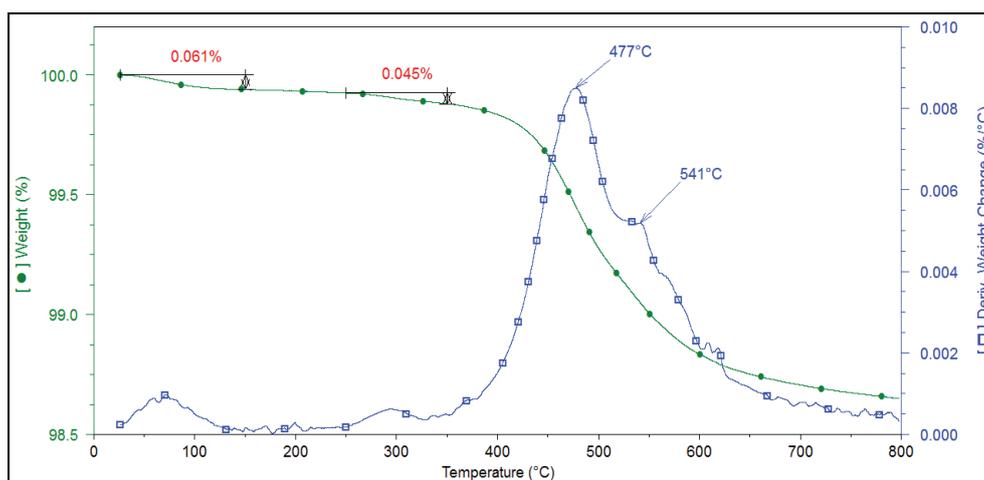


Figure V-15 : Dégradation du fil PAI BGM ($\theta=0.67$, He, $5^\circ\text{C}/\text{min}$)

Nous notons là encore des pertes de masse faibles avant 150°C et entre 250°C et 340°C . La teneur en eau et les impuretés résultantes sont respectivement de 2.2% et 1.7% lorsqu'elles sont rapportées à l'émail seul.

Une analyse CG-MS a aussi été effectuée suivant le mode opératoire utilisé précédemment (annexe 8). Plusieurs espèces ont pu être détectées (annexe 9) et leurs attributions sont reportées dans le tableau V-2.

tr (min)	2.3	2.56	2.6	3.03	3.09	3.18
molécule	benzaldéhyde	Vinylimidazole	?	Indane	NMP	Caprolactame

Tableau V-2 : Nature des volatils contenus dans le fil émaillé PAI BGM

La présence de benzaldéhyde, d'indane et de la NMP, est très certainement due aux mêmes raisons que celles mentionnées précédemment. L'imidazole peut être utilisé dans les formulations pour inhiber la corrosion du cuivre voire également améliorer l'adhérence du polymère sur le cuivre [136]. La présence du caprolactame ($T_{\text{éb}}=267^{\circ}\text{C}$), peut provenir : d'un excès de réactif n'ayant pas totalement réagi lors de la synthèse du polymère, ou bien parce qu'il est utilisé comme bloqueur de chaîne au même titre que le benzaldéhyde. Ceci indique clairement que le process d'émaillage mis en place ne permet pas une élimination totale des solvants utilisés dans la formulation du vernis. Nous déterminons un taux d'impureté deux fois plus important, pour le PAI BGM que pour le PAI LC30 ce qui peut avoir une incidence sur le comportement électrique de l'isolant (conductivité). Les bloqueurs de chaîne (benzaldéhyde et caprolactame) se volatilisent avant la température de dégradation du polymère, ceci permet de supposer qu'une réaction de post-condensation pourrait alors avoir lieu.

Atmosphère oxydante : air

PAI LC30

Sous atmosphère oxydante, la dégradation débute entre 370°C et 380°C (figure V-16) probablement par l'attaque oxydante des fonctions amides. Cette oxydation semble cependant avoir un effet stabilisant pour l'émail qui se dégrade non seulement plus tard mais aussi plus lentement que sous atmosphère inerte (figure V-11).

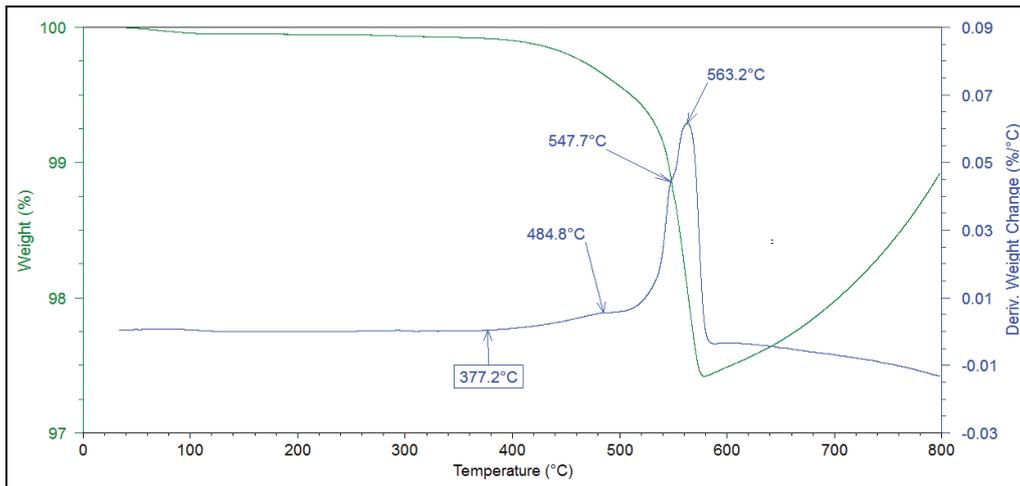


Figure V-16 : Degréation du fil PAI LC30 (5°C/min)

La cinétique de cette réaction est assez lente jusqu'à 510°C. Ensuite la perte de masse s'accroît car, à cette température, la dégradation des fonctions imides entre aussi en jeu. La dérivée présentant un épaulement à 547°C, ceci peut laisser supposer que la dégradation des fonctions amides se termine à cette température et que la perte de masse n'est ensuite due qu'à la réaction de décomposition des fonctions imides.

PAI BGM

On note que l'évolution de la dégradation du PAI BGM (figure V-17) est, ici aussi, relativement proche de celle du LC30.

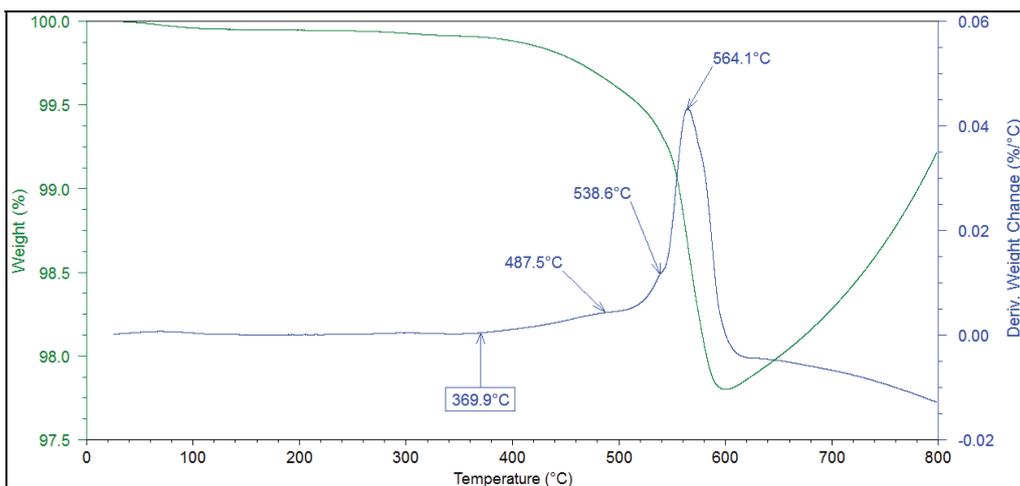


Figure V-17 : Degréation sous air du PAI BGM (5°C/min)

Afin de comparer les dégradations des deux PAI de façon plus précise, nous avons calculé la perte de masse en ne considérant que l'émail, de manière à s'affranchir des différences

existant entre ces deux produits, et mieux appréhender la quantité d'émail restant (figure V-18).

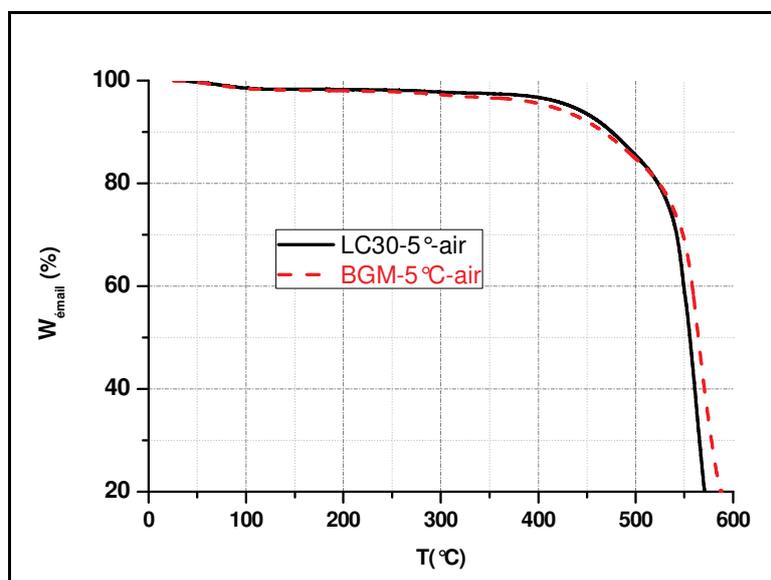


Figure V-18 : Comparaison de la perte de masse recalculée en % émail des deux PAI

On observe que le BGM semble se dégrader légèrement plus tôt que le LC30 mais présente une « meilleure » stabilité à partir de 530°C. Ceci pourrait provenir du fait que la structure du polymère est légèrement différente (monomère phosphoré, taux des réactifs, nature des enchaînements,...), ou bien que l'introduction des nanocharges (vraisemblablement traitées en surface) contribue à créer des interactions avec la chaîne polymère améliorant in-fine la stabilité thermique du PAI BGM. L'introduction des nanocharges peut conduire à :

- une augmentation de la tortuosité ce qui tendrait à minimiser la diffusion de l'oxygène et les produits de décomposition au sein du matériau,
- une élévation de la conductivité thermique du matériau ($K_{\text{alumine}}=36 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} \gg K_{\text{polymère}}$) ce qui améliorerait la diffusion de la chaleur dans le matériau,
- la formation d'une « couche céramique » protectrice à la surface de l'émail. Ce concept de céramisation, que nous n'avons pas pu vérifier, nous a été indiqué par le fournisseur de vernis.

Analyse des cinétiques de dégradation

Influence de la vitesse de montée en température et étude cinétique

Des dégradations à 1, 5, 10 et 20°C/min ont été réalisées sur les deux fils PAI (LC30 figure V-19 et BGM figure V-20) afin de pouvoir évaluer les paramètres cinétiques de la dégradation par la méthode de Flynn-Wall-Ozawa (III.B.1.1.i).

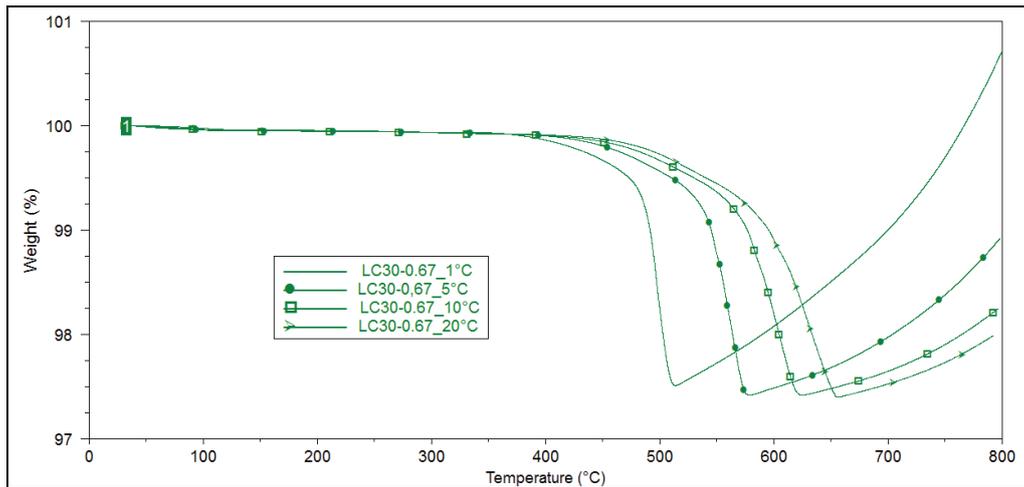


Figure V-19 : Dégradation en dynamique à 1, 5, 10, 20°C/min (LC30)

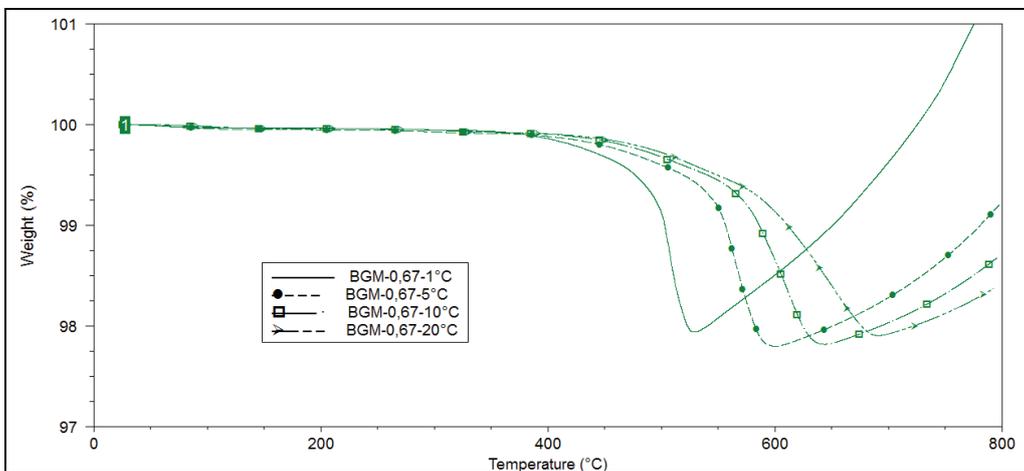


Figure V-20 Dégradation en dynamique à 1, 5, 10, 20°C/min (BGM)

Afin de s'affranchir du cuivre présent dans nos échantillons, nous avons évalué la perte de masse uniquement liée à l'émail. Pour le PAI BGM, nous tenons en outre compte de la quantité des nanocharges (1.8%). L'évolution du degré d'avancement (α) de la dégradation du polymère seul est présentée sur la figure V-21.

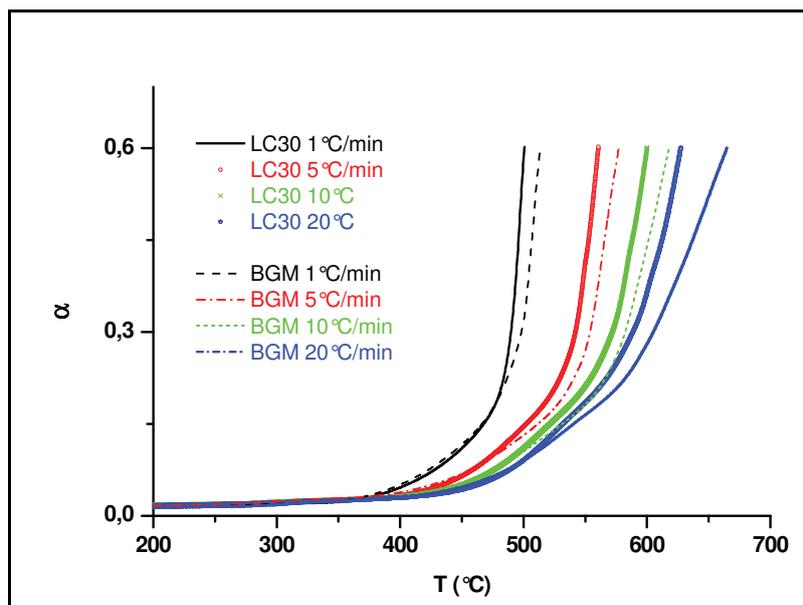


Figure V-21 : Degré d'avancement de la dégradation des deux PAI en régime dynamique

Cette figure montre que la dégradation du PAI LC30 est plus rapide que celle du BGM, et ce quel que soit la vitesse de montée en température. On constate également que l'écart entre le comportement des deux PAI s'accroît lorsque la rampe de température augmente. Les effets de la nanocharge indiqué p.128, peuvent en être la cause.

Pour déterminer les paramètres cinétiques de dégradation, nous avons tracé l'évolution du degré de chauffage (β) en fonction de $1/T$, pour des taux de dégradation compris entre 5 et 50% (figure V-22 et figure V-23).

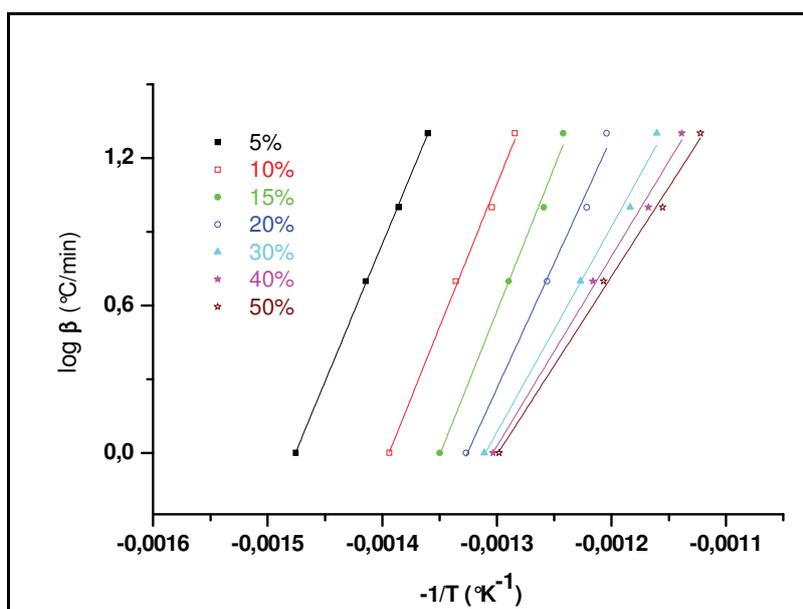


Figure V-22 : Fonctions $\log \beta = A + 0.4567Ea/RT$ pour le PAI LC30

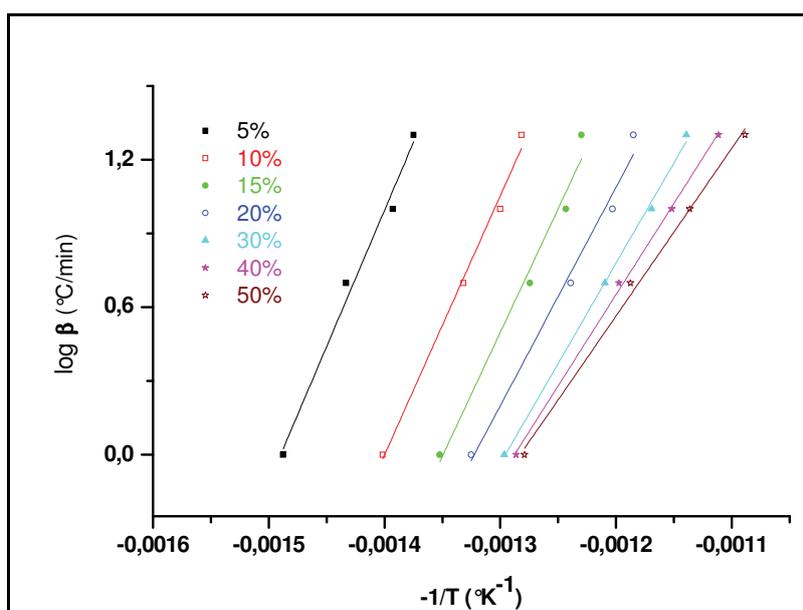


Figure V-23 : Fonctions $\log \beta = A + 0.4567Ea/RT$ pour le PAI BGM

La pente des droites construites nous permet de déterminer les énergies d'activation apparente liées au phénomène de dégradation des PAI (tableaux V-3 et V-4). Nous avons reportés ces valeurs dans les tableaux V-3 pour le PAI LC30 et V-4 pour le BGM.

Dégradation LC30 (%)	Ea (kJ/mol)	r ²
5	204,7	1,000
10	211,5	0,995
15	213,4	0,991
20	185,9	0,987
30	152,5	0,990
40	140,6	0,994
50	132,1	0,995

Tableau V-3 : Ea apparente de la dégradation du **PAI LC30** en mode dynamique

Dégradation BGM (%)	Ea (kJ/mol)	r ²
5	201,5	0,981
10	191,7	0,990
15	183,2	0,971
20	161,7	0,980
30	148,4	0,997
40	135,1	0,998
50	124,0	0,994

Tableau V-4 : Ea apparente de la dégradation du **PAI BGM** en mode dynamique

Ces résultats montrent que l'énergie d'activation de la dégradation du PAI BGM est toujours inférieure à celle du PAI LC30 ce qui est clairement mis en évidence sur la figure V-24.

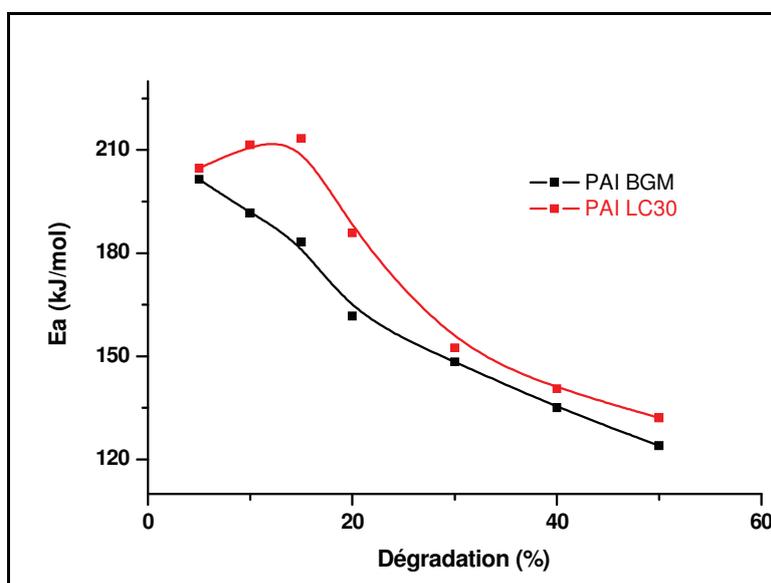


Figure V-24 : E_a apparente de la dégradation selon la méthode de Flynn-Wall-Ozawa

Contrairement à ce que ces résultats indiquent, c'est le PAI BGM qui est pourtant le plus stable à haute température. Ceci peut s'expliquer lorsqu'une charge est présente. Nous reviendrons sur ce point, plus en détail, à la fin des résultats obtenus en régime isotherme.

V.A.2.3. PI

Comme les autres matériaux, le PI présente une faible perte de masse d'eau de 0.02% (figure V-25). Il commence ensuite à se dégrader vers 467°C quel que soit l'atmosphère. On remarque une cinétique plus rapide sous air, et ce jusque vers 550°C. De la même manière qu'avec le PEI ou les deux PAI, la dégradation est totale sous air alors qu'elle n'est que partielle sous hélium, cette dernière conduisant à la formation d'un composé stable thermiquement à structure de type aromatique (coke).

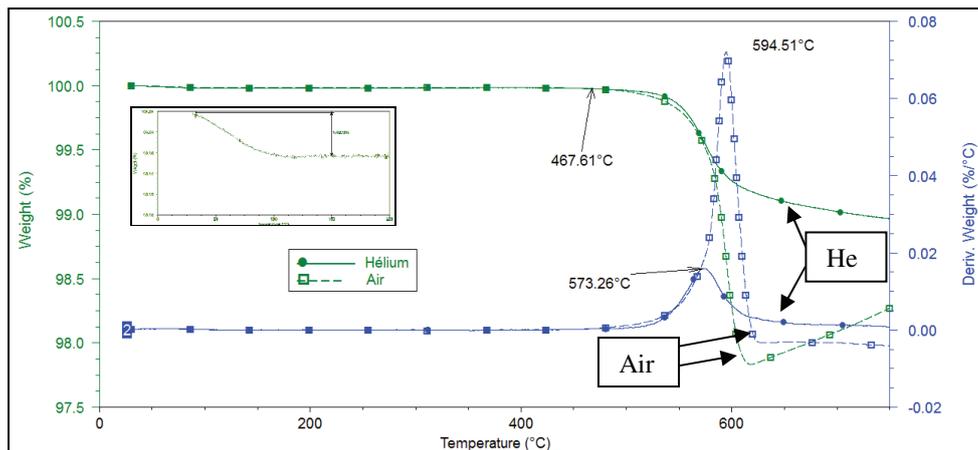


Figure V-25 : Dégradations du PI sous hélium et sous air ($\theta=0.95$)

Toutefois, le PI présente des caractéristiques thermiques réellement supérieures aux autres matériaux, avec une température de dégradation bien plus élevée que celle du PEI et des PAI.

V.A.3. Dégradation en régime isotherme

Afin de déterminer les paramètres cinétiques de dégradation en isotherme et comparer les stabilités thermiques des deux PAI, nous avons réalisé des analyses en régime isotherme à 390°C, 420°C, 450°C, 470°C, et 490°C sur le LC30 (figure V-26) et le BGM (figure V-27).

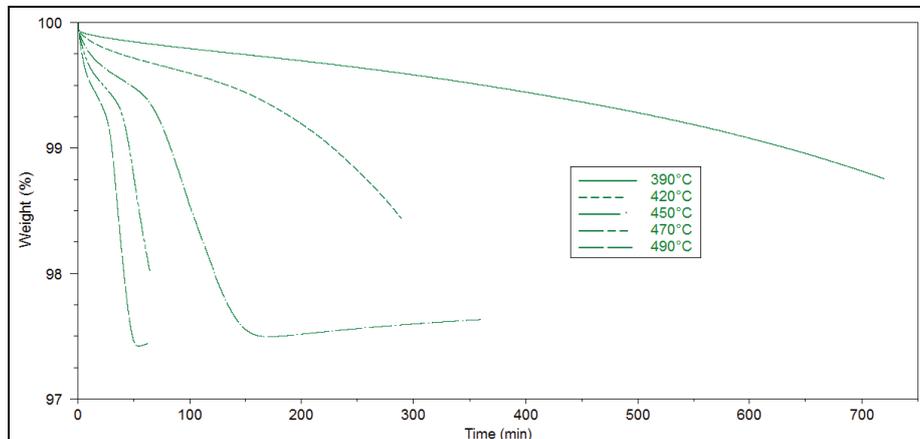


Figure V-26 : Analyse de la dégradation du PAI LC30 en régime isotherme pour différentes températures

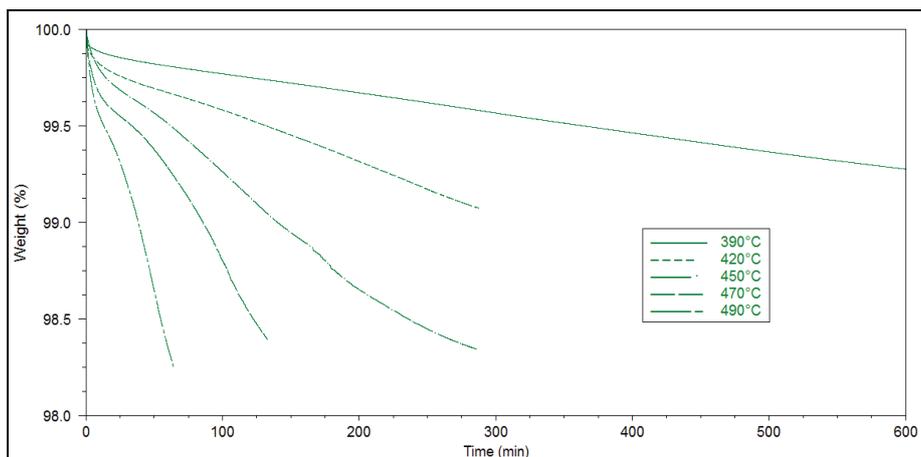


Figure V-27 : Analyse de la dégradation du PAI BGM en régime isotherme pour différentes températures

Comme précédemment, pour ces deux matériaux, nous nous sommes affranchis du cuivre et avons calculé l'avancement de la dégradation de l'émail seul pour ces deux matériaux (figure V-28 et V-29).

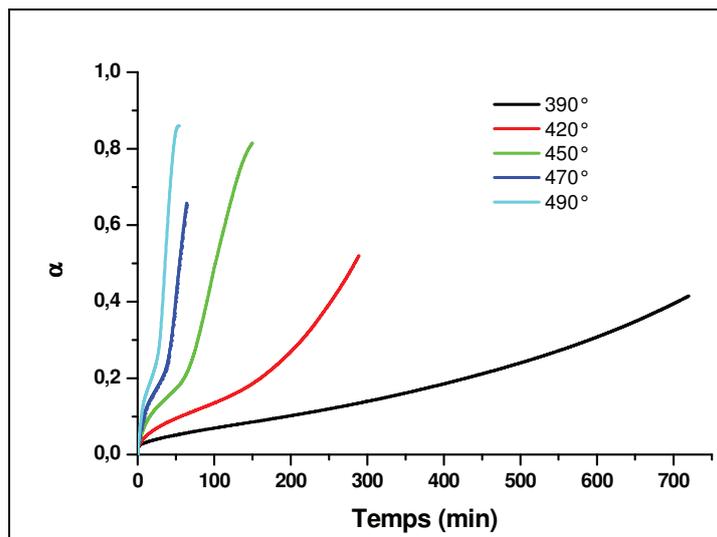


Figure V-28 : Degré d'avancement de la dégradation du **PAI LC30** en isotherme

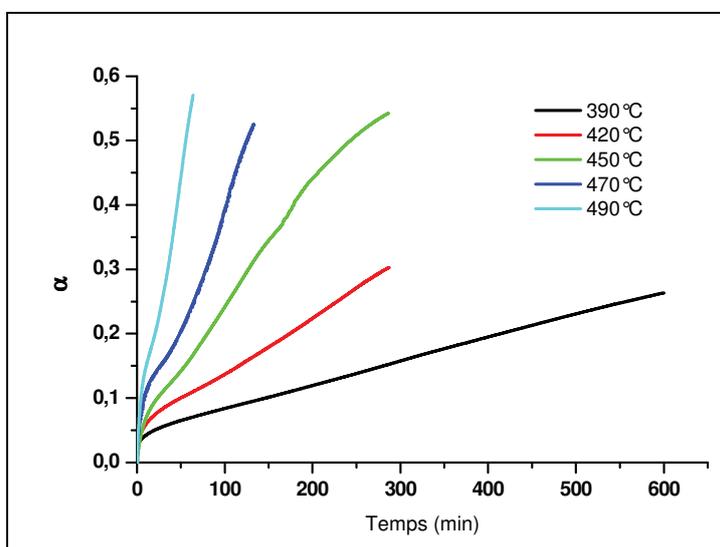


Figure V-29 : Avancement de la dégradation du **PAI BGM** en isotherme

Nous avons choisi d'évaluer les énergies d'activation par la méthode d'Abate (III.B.1.2.2). Cette méthode impose de sélectionner des intervalles de température appropriés où l'on observe un lien de proportionnalité entre le degré d'avancement et le temps. Les intervalles sélectionnés des degrés d'avancement sont : 0.08-0.15 et 0.25-0.4 pour le PAI LC30 (figure V-30 et V-31), et l'intervalle 0.15-0.25 pour le PAI BGM (figure V-32). Nous ne pouvons pas, pour ce dernier, étudier l'intervalle 0.25-0.4 car les isothermes à 390°C et 420°C n'ont pas duré assez longtemps. Néanmoins, au regard de l'évolution des courbes, nous pouvons penser que le degré d'avancement lors de ces isothermes reste linéaire avec le temps. L'énergie d'activation déterminée pour l'intervalle 0.15-0.25, considérée comme identique à celle mesurée sur l'intervalle 0.25-0.4, nous permettra de comparer le PAI BGM au PAI LC30.

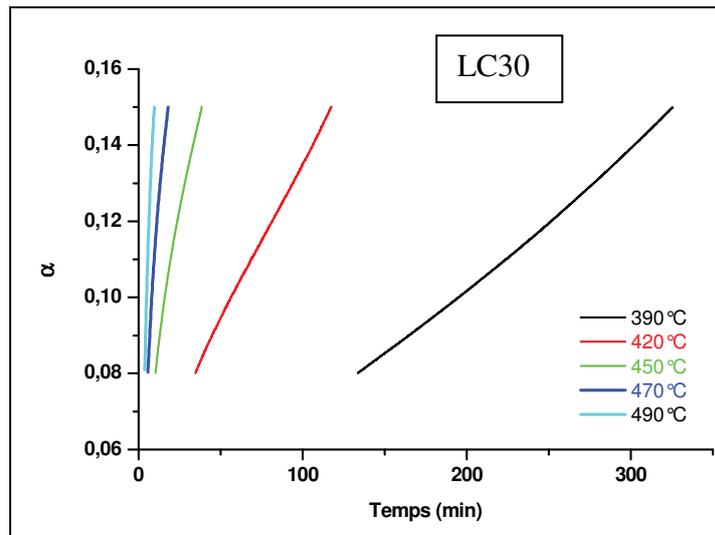


Figure V-30 : Avancement de la dégradation compris entre 8 et 15% (LC30)

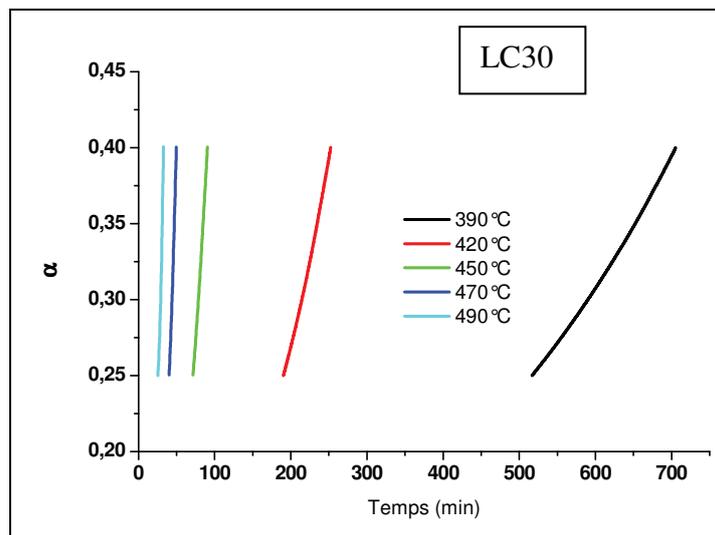


Figure V-31 : Avancement de dégradation compris entre 25 et 40% (LC30)

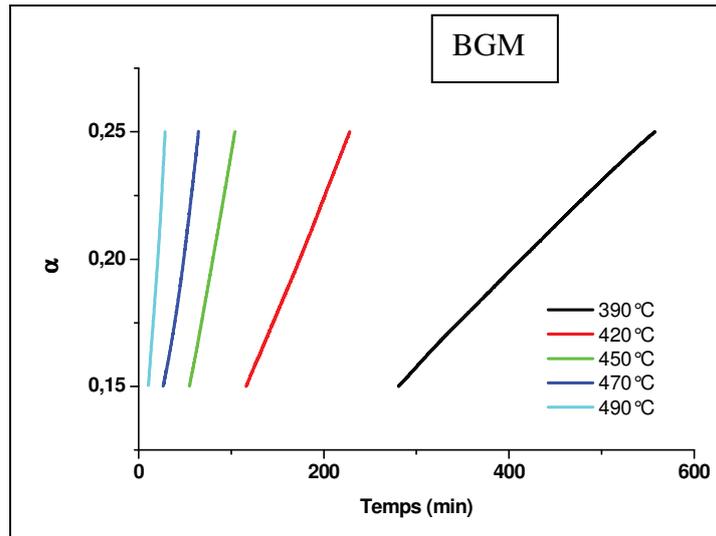


Figure V-32 : Avancement de la dégradation compris entre 15 et 25% (**BGM**)

Nous remarquons que sur ces intervalles, l'évolution de la dégradation est quasi linéaire avec le temps, et ce quel que soit l'isotherme appliquée. En effectuant une régression linéaire nous pouvons accéder à la valeur des pentes (β) de chaque isotherme et ce, pour les différents intervalles de dégradation (tableau V-5 et V-6).

<i>PAI LC30</i>	0.08 < α < 0.15		0.25 < α < 0.40	
	β	r^2	β	r^2
390°C	0.0003	0.9979	0.0008	0.996
420°C	0.0009	0.9966	0.0024	0.996
450°C	0.0024	0.9886	0.008	0.9978
470°C	0.0055	0.982	0.0159	0.994
490°C	0.0117	0.9827	0.0205	0.9735

Tableau V-5 : Valeurs du coefficient directeur (β) pour les différentes isothermes réalisées (**PAI LC30**)

<i>PAI BGM</i>	0.15 < α < 0.25	
	β	r^2
390°C	0.0004	0.9997
420°C	0.0009	0.9996
450°C	0.002	0.9997
470°C	0.0026	0.9922
490°C	0.0054	0.9951

Tableau V-6 : Valeurs du coefficient directeur (β) des isothermes réalisées sur le (**PAI BGM**)

Connaissant les valeurs de β , nous pouvons alors tracer la fonction qui nous permettra d'obtenir les énergies d'activation liées aux phénomènes de dégradation pour le PAI LC30

(figure V-33) et BGM (figure V-34). Cette fonction est telle que : $\ln \beta = \ln A - \frac{Ea}{RT_{iso}}$.

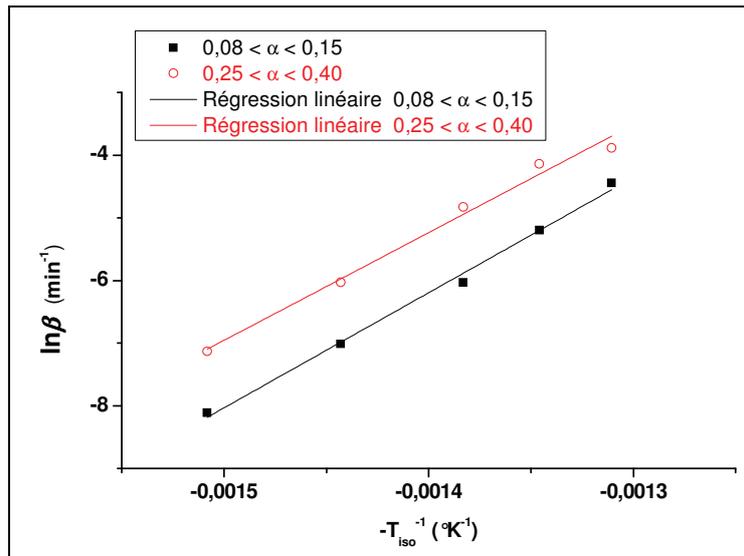


Figure V-33 : Régression linéaire permettant l'obtention des paramètres cinétiques (LC30)

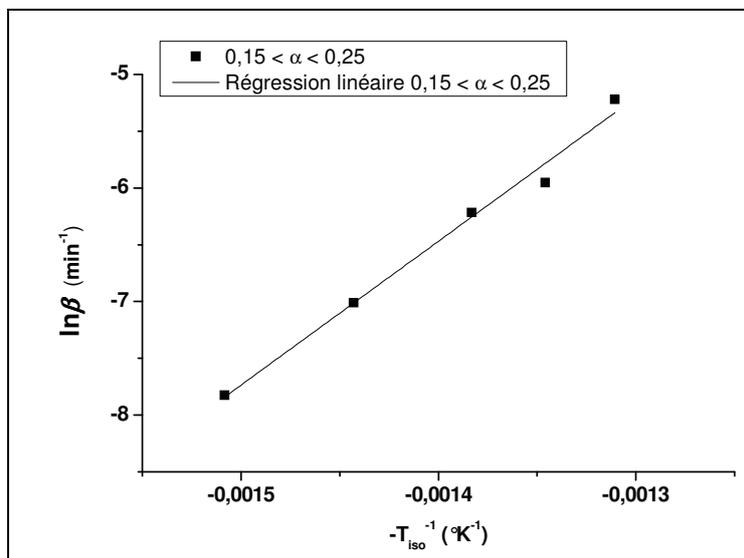


Figure V-34 : Régression linéaire permettant l'obtention des paramètres cinétiques (BGM)

L'ensemble des paramètres cinétiques concernant les intervalles de dégradation considérés est indiqué respectivement pour le PAI LC30 et le PAI BGM dans les tableaux IV-7 et IV-8.

Intervalle de dégradation	$\ln A$ (min^{-1})	E_a/R ($^{\circ}\text{K}$)	r^2	E_a (kJ/mol)
$0,08 < \alpha < 0,15$	19,5	18375	0,994	152,7
$0,25 < \alpha < 0,4$	18,8	17196	0,985	142,9

Tableau V-7 : Paramètres cinétiques du PAI LC30 en isotherme

Intervalle de dégradation	$\ln A$ (min^{-1})	E_a/R ($^{\circ}\text{K}$)	r^2	E_a (kJ/mol)
$0.15 < \alpha < 0.25$	11,3	12668	0,985	105,3

Tableau V-8 : Paramètres cinétiques du **PAI BGM** en isotherme

Nous constatons que les E_a , en régime isotherme, sont inférieures à celles trouvées en régime dynamique mais restent néanmoins du même ordre de grandeur. Par rapport aux résultats obtenus en régime dynamique, que l'ordre des E_a est conservé en régime isotherme à savoir : $E_{a \text{ BGM}} < E_{a \text{ LC30}}$. Comme pour le mode dynamique, la stabilité supérieure du PAI BGM peut s'expliquer par l'introduction de la nanocharge d'alumine.

Un effet similaire a déjà été décrit lors de l'introduction de nanosilice dans une matrice PU [137]. Ainsi, bien qu'il soit plus stable thermiquement, le composite chargé à 2% de nanosilice traitée par du silane présente une E_a apparente de dégradation inférieure à la matrice seule.

Ces éléments viendraient donc bien confirmer la possibilité qu'un matériau chargé avec une particule traitée commence à se dégrader plus tardivement que la matrice seule, avec toutefois, une énergie d'activation moindre. Nous pouvons imaginer que les liaisons issues de la réaction entre l'agent de surface de la charge avec la chaîne polymère, soient des liaisons plus faibles en énergie que celles du polymère lui-même. Ceci tendrait donc vers une énergie d'activation apparente moindre que celle de la matrice seule.

V.A.4. Conclusion

Nous avons déterminé dans cette partie, les températures caractéristiques des mécanismes de dégradation en régime dynamique et isotherme (statique) de différents polymères dans les conditions d'application. Le tableau V-9 reprend les grandeurs déterminées dans le cadre du régime dynamique.

5°C/min	Hélium			Air			
	T ₀ (onset)	T _{1max}	T _{2max}	T ₀ (onset)	T _{1max}	T _{2max}	T _{3max}
PEI	340	413	446	320	414	445	529
PAI_{LC30}	350	473	535	370	484	548	563
PAI_{BGM}	350	477	541	370	487	539	564
PI	467	574		467	594		

Tableau V-9 : Températures caractéristiques de la dégradation des différents fils émaillés

Alors que pour le PI les températures sont élevées, nous enregistrons que le PEI et les PAI, se dégradent eux avant 400°C, température imposée par la norme. Les PAI sont néanmoins plus stables que le PEI. L'étude cinétique montre que l'énergie d'activation du PAI BGM est toujours inférieure à celle du PAI LC30 alors que ce dernier se dégrade plus tôt.

Les résultats de cinétique obtenus en isotherme suivent la même tendance. Le PAI BGM se dégrade légèrement moins vite que le PAI LC30. Son énergie d'activation reste là aussi inférieure à celle calculée pour le PAI LC30. Ceci pourrait provenir de la nature du traitement de surface de la nanocharge, qui, une fois chimiquement liée au polymère, conduit à des liaisons d'énergies plus faibles que celles initialement rencontrées dans le polymère.

V.B. Analyse de l'évolution de la structure chimique des fils émaillés par IRTF-ATR

Les spectres infrarouges des polymères sont généralement constitués d'une multitude de bandes d'absorption dont l'indexation s'avère délicate. Cette dernière constitue néanmoins la signature des fonctions présentes dans le matériau.

Dans le but de suivre l'évolution de la structure chimique après un vieillissement thermique, nous nous sommes attachés à indexer les bandes d'absorption IR des spectres collectés, ou tout au moins celles qui subissent des variations. Les vieillissements thermiques ont été réalisés sous air dans une étuve.

V.B.1. PEI

Les spectres IR réalisés sur les fils émaillés PEI non vieillis et vieillis pendant 2 heures à 300°C, 350°C et 400°C sont comparés sur la figure V-35.

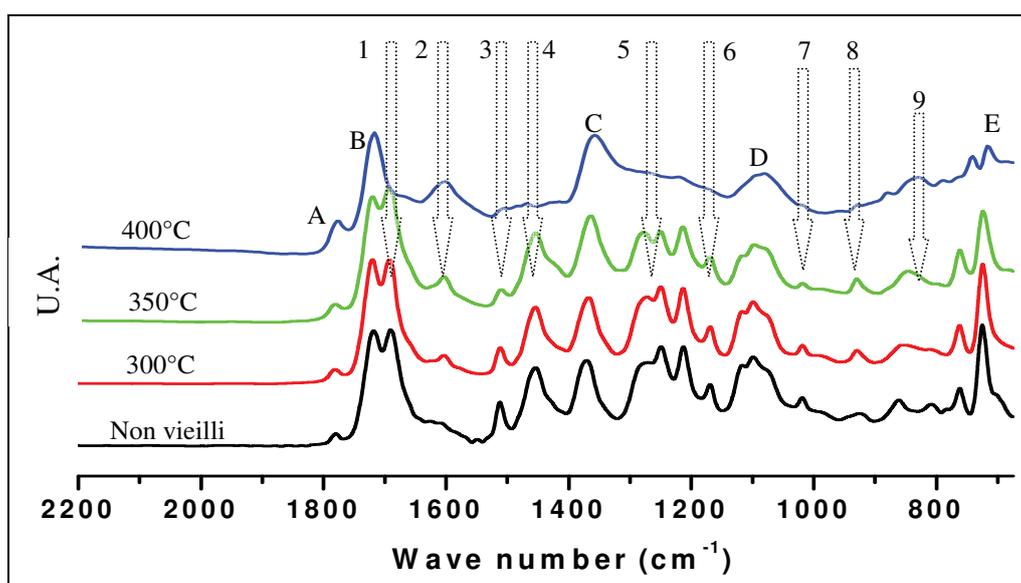


Figure V-35 : Evolution de la structure chimique du PEI après vieillissement sous air de 2 heures aux températures indiquées

Les lettres indiquent les bandes d'absorption associées à la fonction imide cyclique. On constate que ces bandes sont présentes quel que soit le traitement thermique. De manière à quantifier ces évolutions nous calculons, en fonction de ces vieillissements, les rapports des aires des bandes A (1779cm^{-1}), C (1373cm^{-1}) et E (730cm^{-1}) associées à la fonction imide [139]. Cette fonction est supposée stable dans la gamme de température étudiée (figure V-36).

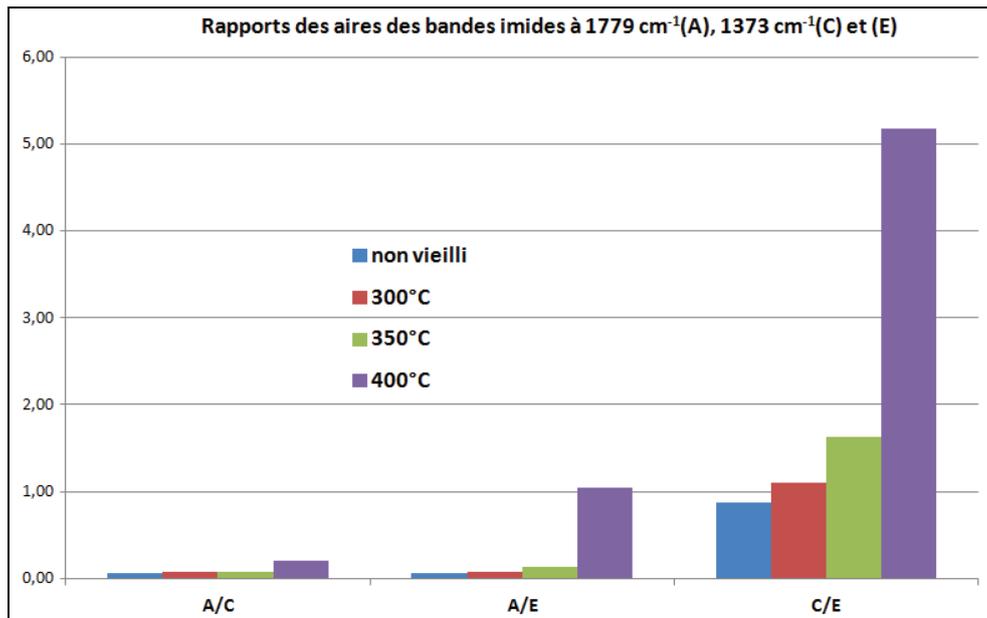


Figure V-36 : Rapports des aires des bandes A, C et E pour le PEI

Nous remarquons pour les trois rapports de bandes considérés ($1779\text{cm}^{-1}/1373\text{cm}^{-1}$, $1779\text{cm}^{-1}/730\text{cm}^{-1}$ et $1373\text{cm}^{-1}/730\text{cm}^{-1}$) une évolution de la valeur de ce rapport en fonction de la température de vieillissement. Nous pouvons alors déterminer un « facteur de déviation » en divisant les rapports des aires après vieillissement ($r_{300^\circ\text{C}}$, $r_{350^\circ\text{C}}$ et $r_{400^\circ\text{C}}$), par celui de l'échantillon non vieilli ($r_{\text{non vieilli}}$). Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau V-10.

	Facteur de déviation pour les rapports d'aire choisis		
	A/C	A/E	C/E
$r_{300^\circ\text{C}} / r_{\text{non vieilli}}$	1,08	1,35	1,25
$r_{350^\circ\text{C}} / r_{\text{non vieilli}}$	1,17	2,18	1,86
$r_{400^\circ\text{C}} / r_{\text{non vieilli}}$	2,99	17,62	5,89

Tableau V-10 : Facteurs de déviation des trois bandes imides après vieillissement du PEI

Nous constatons que ce facteur de déviation évolue pour chaque rapport et peut même décupler. Ceci indique donc que nous ne contrôlons pas l'ensemble du phénomène d'absorption IR. Plusieurs raisons sont à l'origine de ces évolutions :

a) La variation du chemin optique (profondeur de pénétration de l'onde évanescente) du fait d'une évolution non mesurée de l'indice de réfraction du matériau suite au vieillissement (noircissement).

b) Il se peut que la dureté et la rugosité de la surface des échantillons soient aussi indirectement responsables de ces variations.

c) Le mode de calcul nous impose de sélectionner une ligne de base et des bornes encadrant la bande d'absorption considérée. Or après vieillissement et/ou dégradation thermique, l'environnement des fonctions chimiques de la chaîne évolue. Nous pouvons alors enregistrer des distorsions de bandes telles que le calcul de l'aire devient délicat.

Pour ces raisons, nous n'envisageons pas de poursuivre plus en avant le fait de ne pas quantifier la variation des bandes des spectres IR. Nous apporterons donc à notre analyse une interprétation purement qualitative. A cette fin, nous indiquons dans le tableau V-11 la façon dont les bandes d'absorption ainsi que les fonctions chimiques associées évoluent.

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Fonction chimique	Non vieilli	300°C/2h	350°C/2h	400°C/2h
A	1779	C=O _{imide}	→			→
B	1730	C=O _{imide}	→			→
1	1705	C=O _{ester}	→		→	↘
2	1600	C=C	→	→		→
3	1510	?	→		→	→
4	1455	CH ₂	→		→	↘
C	1373	C-N _{imide}	→			→
5	1286-1251	C-O-C _{ester}	→	→		↘
6	1171	?	→		→	↘
D	1103	C-N _{imide}	→			→
7	1076	?	→		→	↘
8,9	930 et 800-860	C-H _{arom}	→		→	↘
E	730	C-N _{imide}	→		→	↘

Tableau V-11 : Synoptique de l'évolution des bandes d'absorption IR caractéristiques du PEI

Suite au vieillissement à 300°C, on remarque une évolution au niveau des bandes d'absorption situées à 810 cm⁻¹ et 860 cm⁻¹. Ces bandes correspondent à des déformations de protons aromatiques, mais l'origine de leur évolution n'a pas pu être explicitée. L'intensité de

la bande à 1510 cm^{-1} , que nous n'avons pas pu attribuer, diminue légèrement. Par contre la bande située à 1600 cm^{-1} , qui correspond à la liaison $\text{C}=\text{C}$, devient plus intense. Pourtant, du fait des faibles variations relevées entre le spectre de référence et celui obtenu après un vieillissement à 300°C , on peut affirmer que la structure chimique du PEI n'est pas réellement altérée à cette température.

Les spectres enregistrés après un vieillissement à 350°C présentent des évolutions plus marquées. Les bandes d'absorption relatives à la fonction ester et positionnées entre 1286 et 1251 cm^{-1} [139], diminuent en intensité. De plus, l'amplitude de la bande située à 1600 cm^{-1} croît avec la température de vieillissement ce qui indique qu'une élévation du taux d'insaturation a eu lieu dans le polymère. La réaction de β -élimination des fonctions esters aliphatiques en est probablement la cause.

Après un vieillissement à 400°C , la signature IR du polymère a changé de façon plus drastique. Les bandes correspondant aux fonctions ester et attribuées aux vibrations asymétriques des liaisons $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ à 1251 cm^{-1} (*en position méta*) et 1286 cm^{-1} (*en position para*) ainsi qu'à la vibration de la liaison $\text{C}=\text{O}$ situé à 1705 cm^{-1} ont complètement disparu. On note également la disparition de la bande à 1455 cm^{-1} associée à la déformation du groupement $-\text{CH}_2$ d'alcools comme le glycérol ou bien de la diamine (MDA).

Pour cette température de 400°C , des vieillissements ont également été réalisés à des temps intermédiaires (30 et 60mn), ceci afin de mieux de mieux appréhender l'évolution de la dégradation du matériau. La figure V-37 compare les spectres obtenus à ceux du matériau non vieilli ainsi qu'à celui traité durant 2 heures à 400°C .

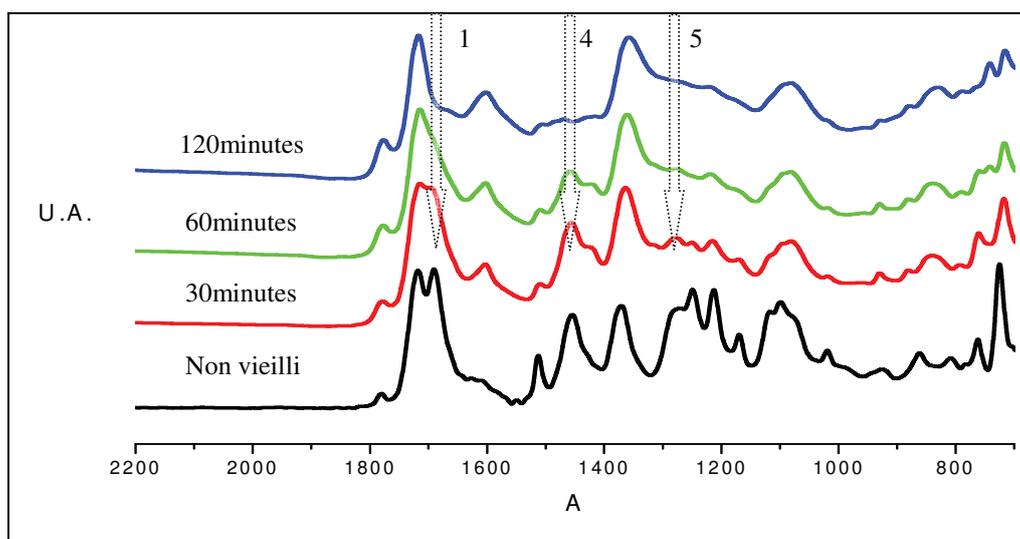


Figure V-37 : Spectres IR du PEI – effet du vieillissement à 400°C sous air

On observe que l'absorbance des fonctions esters (bandes 1 et 5) est affectée dès 30 minutes de vieillissement puis diminue progressivement. Nous constatons par contre que la bande n°4, absorbance du -CH₂, ne disparaît, elle, qu'au bout de deux heures. Or ces groupements -CH₂ sont soit situés entre deux cycles imides (monomère diamine), soit entre deux fonctions esters (monomère bi- ou tri-alcool). Ceci indique donc que, à 400°C, la dégradation du polymère commence par la rupture des fonctions ester, pour s'étendre par la suite aux groupements flexibles présents au sein de la chaîne.

Nous avons essayé de corréliser les évolutions constatées en IR aux pertes de masse, enregistrées en ATG. Pour ce faire les thermogrammes obtenus à 300°C, 350°C et 400°C ont été reportés sur la figure V-38

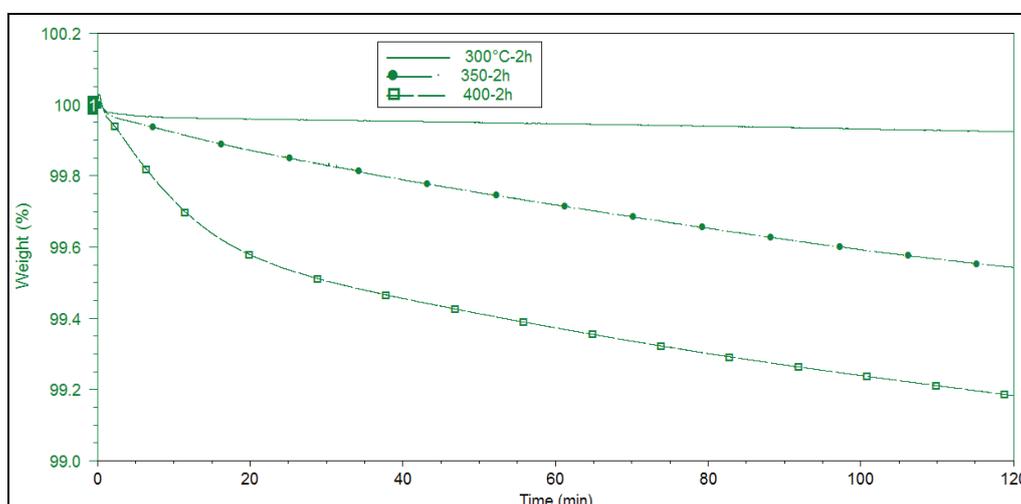


Figure V-38 : Isothermes de dégradation à 300, 350 et 400°C du PEI sous air

Il est possible de constater que les changements de structure chimique sont en adéquation avec l'évolution de la perte de masse. Ainsi à 300°C, la perte de masse est quasi nulle ce qui corrobore la stabilité du spectre IR correspondant. Toutefois, à 350°C, on enregistre une perte de masse relativement importante (0.4% sur le fil ⇔ environ 25% d'émail) alors que le spectre IR ne présente, lui, que des faibles évolutions des bandes caractéristiques des structures aromatiques et des fonctions esters. A 400°C, la perte de masse importante (environ 50%) explique la disparition des bandes esters du spectre IR.

V.B.2. PAI

Les spectres du PAI LC30 non vieilli et traités pendant 2 heures à 350°C et 400°C sont représentés sur la figure V-39.

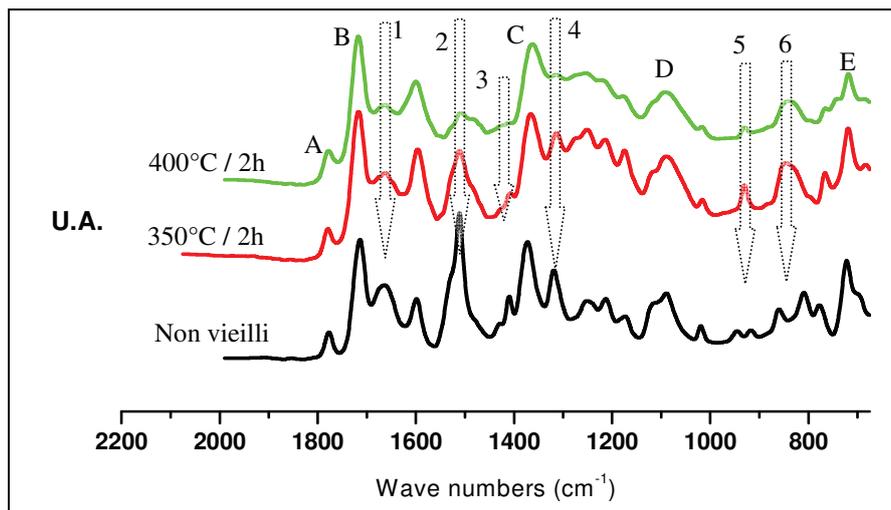


Figure V-39 : Evolution de la structure chimique du PAI LC30 après vieillissement de 2 heures aux températures indiquées

Nous avons reporté dans le tableau V-12 l'attribution et l'évolution des bandes d'absorption indexées sur la figure V-39.

Bandes	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Nature de la liaison	Non vieilli	350°C	400°C
A	1779	C=O _{imide}	→	→	→
B	1730	C=O _{imide}	→	→	→
1	1663	C=O _{amide}	→	→	↘
2	1511	N-H _{amide} (+ C-N _{amide})	→	→	↘
3	1410	?	→	→	↘
C	1373	C-N _{imide}	→	→	→
4	1320	C-N _{amide} (+ N-H _{amide})	→	→	↘
D	1103	C-N _{imide}	→	→	→
5,6	900-960 810-870	C-H _{arom}	→	→	↘
E	730	C-N _{imide}	→	→	↘

Tableau V-12 : Synoptique de l'évolution des bandes d'absorption IR caractéristiques du PAI

On remarque à 350°C et plus notablement à 400°C, une diminution de l'intensité des bandes d'absorption 1, 2 et 4, caractéristiques de la fonction amide [21].

Celle située à 1410 cm^{-1} (3), non attribuée, disparaît progressivement, pendant que celles localisées dans l'intervalle 900-960 et 810-870 cm^{-1} (protons aromatiques) évoluent d'une manière équivalente à ce qui a été décrit pour le PEI. Comme précédemment, nous présentons

l'évolution du spectre IR du PAI après un vieillissement imposé à 400°C, durant 30, 60 et 120 minutes (figure V-40).

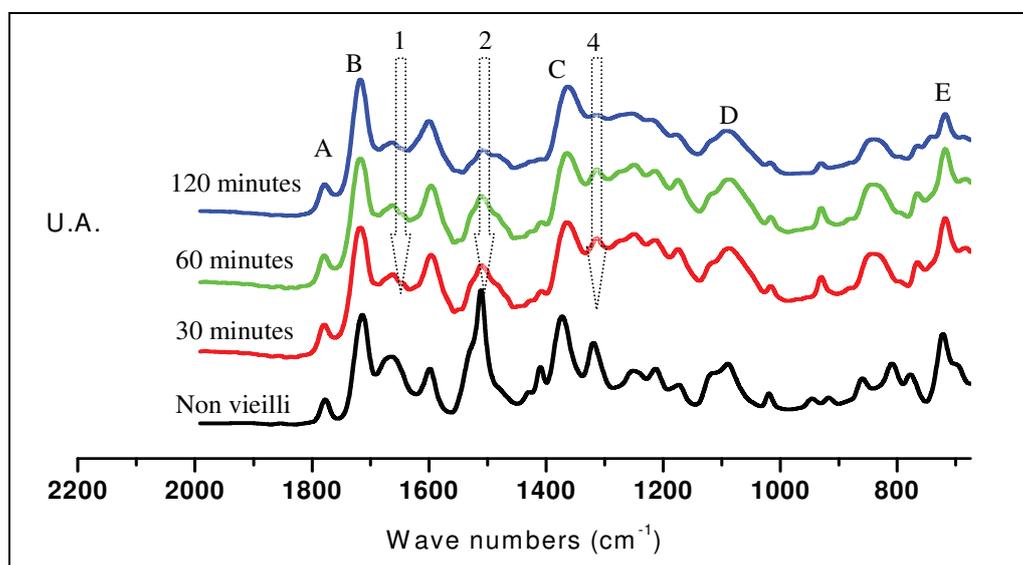


Figure V-40 : Spectres IR du PAI LC30 – effet du vieillissement à 400°C sous air

On observe une diminution progressive de l'intensité des bandes caractéristiques de la fonction amide (1, 2 et 4), ce qui paraît logique au vu des résultats précédents. Les bandes relatives aux fonctions imides (A, B, C, D, E) n'évoluent pour ainsi dire pas ce qui confirme que ces fonctions ne sont pas altérées. A l'aide de la figure V-41 nous pouvons mettre en relation les pertes de masse et l'analyse IR.

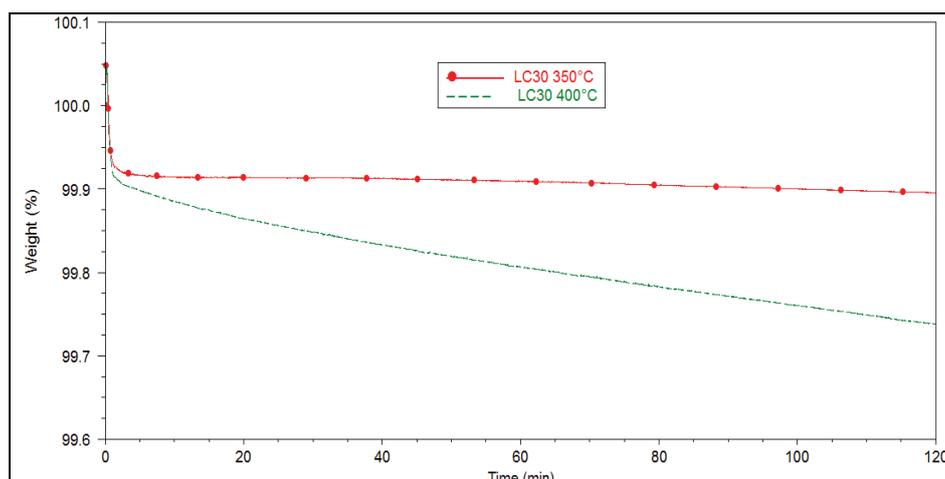


Figure V-41 : Isotherme de dégradation à 350°C et 400°C du PAI LC30 sous air

A 350°C, le PAI est stable thermiquement et ne montre aucune perte de masse. Ceci corrobore les très faibles variations enregistrées sur les spectres IR. A 400°C, nous

remarquons une perte de masse relativement faible (0,25% sur le fil \Leftrightarrow environ 8% d'émail) probablement liée à la dégradation des fonctions amides ce qui est en adéquation avec la diminution de l'intensité des bandes d'absorption correspondantes.

V.B.3. PI

La perte de masse ne débutant qu'à des températures supérieures à 450°C, la figure V-42 rapporte uniquement les spectres IR du PI non vieilli et vieilli 2 heures à 400°C.

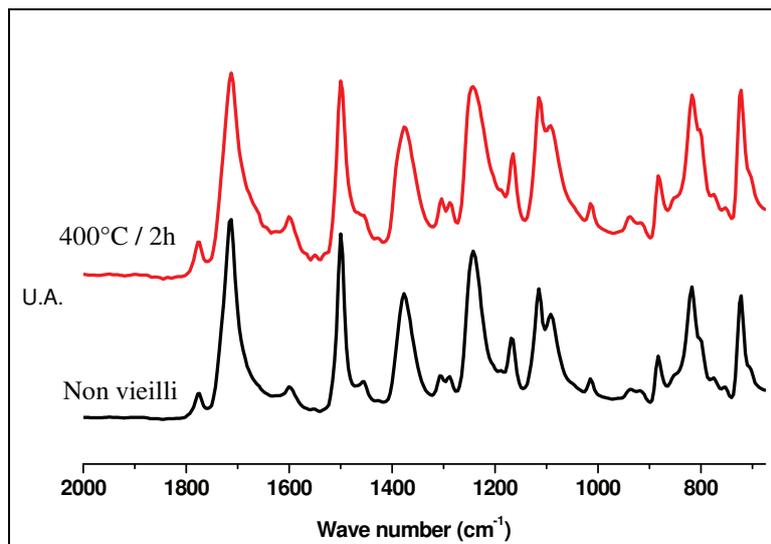


Figure V-42 : Spectre IR du PI avant et après vieillissement à 400°C pendant 2 heures

On constate effectivement que le spectre IR après vieillissement est inchangé. L'isotherme effectuée sous air à cette même température (figure V-43), indique que la perte de masse est négligeable (0,04% sur le fil \Leftrightarrow 1 à 2% d'émail). Ceci confirme bien la qualité des propriétés thermiques du PI.

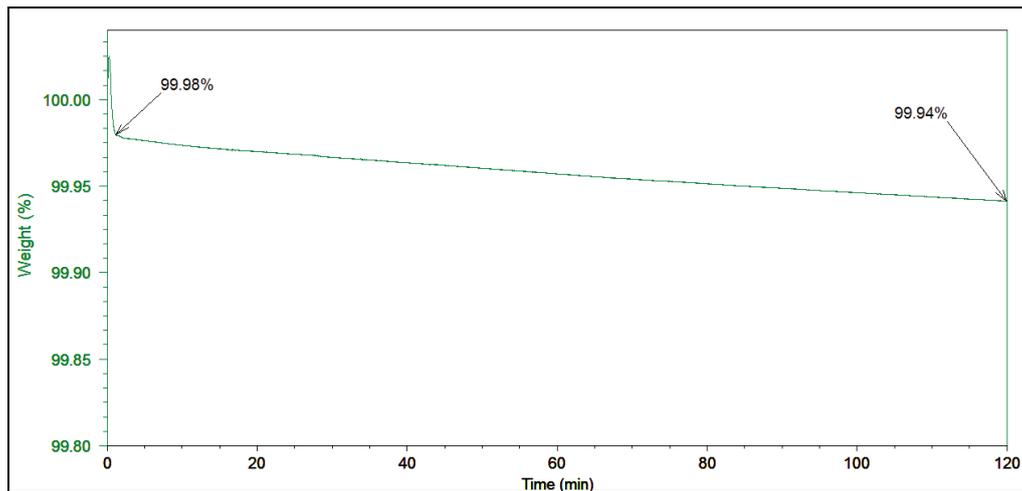


Figure V-43 : Isotherme à 400°C du fil PI sous air

V.B.4. Conclusion

Nous avons pu, par ces analyse IR, non seulement suivre l'évolution de la structure chimique des émaux après vieillissement thermique mais aussi déterminer quels étaient les groupements « sensibles ».

Nous avons mis en évidence qu'à 400°C au bout de deux heures, le fil émaillé PEI ne présente pas une bonne stabilité thermique. Il perd en effet 50% de sa masse due, en partie, à la dégradation des fonctions esters.

L'évolution des spectres de PAI, n'est pas aussi marquée que celle des spectres IR du PEI, aussi nous pouvons anticiper que les propriétés électriques de celui-ci seront supérieures.

Le PI, quant à lui présente une telle stabilité thermique que la perte de masse est négligeable et, de ce fait, on ne distingue aucune modification du spectre IR après un vieillissement à 400°C pendant 2 heures. Ceci explique pourquoi ce fil émaillé PI serait le candidat le plus apte à l'application recherchée.

V.C. Essais thermomécaniques

L'analyse des propriétés thermomécaniques a été entreprise pour suivre et quantifier les changements dimensionnels de l'émail en fonction de la température et ce jusqu'à 400°C. Ces changements donnant lieu à des phénomènes d'expansion, de relaxation, de fluage ou bien de dégradation ont aussi été étudiés par Steinhaus et al. [140] et des groupes industriels [141] [142]. Ces mesures devraient permettre d'apporter des informations supplémentaires à même de compléter les interprétations proposées de la défaillance de l'isolation électrique. Elles ont été réalisées sur des fils émaillés selon le mode opératoire décrit au chapitre IV.B.4. avec l'application d'une force constante (0.5N) à la surface du fil. Ces analyses étant faites sur le diamètre du fil, les variations indiquées sur les graphes seraient à diviser par deux si l'on souhaitait ne considérer qu'une face de l'émail.

V.C.1. Fil émaillé PEI

La figure V-44 présente la variation dimensionnelle enregistrée pour le PEI 8 couches. Nous observons trois grandes évolutions de dimension dans la plage de température étudiée.

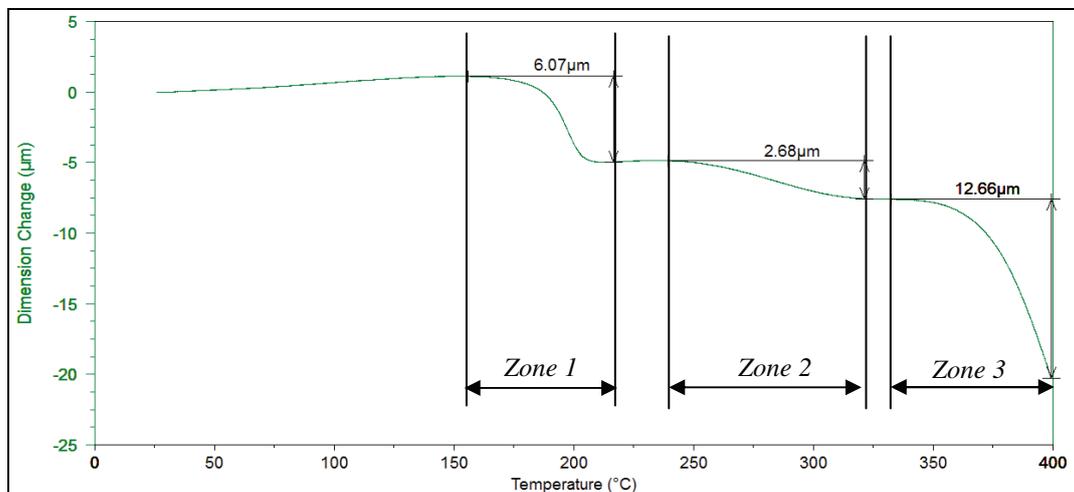


Figure V-44 : Analyse TMA du PEI 8 couches ($\theta=0.67$)

-La première variation, relative à la T_g du polymère, est caractérisée par une pénétration d'environ 3µm de la sonde dans le polymère. Elle se situe entre 190°C et 200°C.

-Le deuxième changement dimensionnel, localisé entre 250°C et 300°C, se traduit par une légère pénétration de la sonde dans l'émail. Celle-ci peut provenir de phénomènes tels que :

- 1) l'évaporation de solvants et de produits de la réaction de (trans)estérification (eau),

2) la rétractation de l'émail, due à la densification du réseau, liée à un effet de post-cuisson

-La troisième variation apparaît dès 335°C et impacte l'échantillon de 12 µm. La pénétration constante de la sonde est ici très certainement due aux phénomènes de dégradation du polymère, rupture et réarrangement des chaînes qui diminuent la résistance mécanique de l'émail. Cette évolution dimensionnelle est en adéquation avec les variations observées en ATG et analyse IR.

Influence du vieillissement thermique à 250°C

Nous avons réalisé des mesures sur des fils émaillés vieillis dans une étuve préchauffée à 250°C pendant 30 mn, 90mn et 240 mn, afin de mieux comprendre et interpréter les évolutions observées au niveau de la zone 2. Cette température est suffisamment importante pour induire des transformations dans l'émail sans pour autant être trop proche des conditions de dégradation (cf. V.A.). Les résultats sont comparés au cuivre seul ainsi qu'à un fil non vieilli (figure V-45).

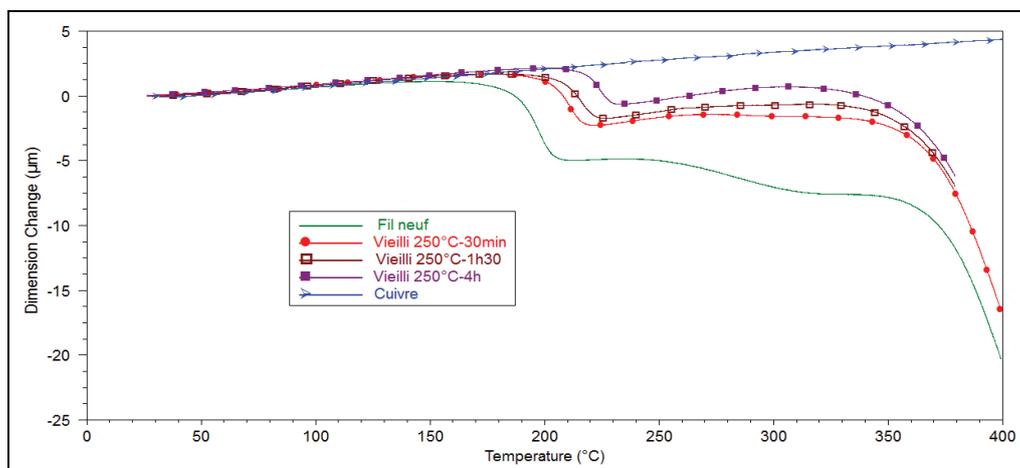


Figure V-45 : Effet du vieillissement thermique sur les propriétés thermomécaniques du PEI

On note que la T_g augmente avec la durée du vieillissement ce qui confirme que la réticulation du PEI, accompagnée d'un départ d'eau, se poursuit au-delà de 90mn de vieillissement. L'oxygène de l'air, ou les monomères trifonctionnels résiduels, peuvent être la cause de cette post-réticulation. Les températures et temps de cuisson du process d'émaillage pourraient donc induire une réticulation incomplète.

La deuxième pénétration, qui est déjà très atténuée après un vieillissement de 30 mn, ne s'observe pas avec l'échantillon vieilli pendant 240 mn. Pour ce dernier on enregistre, dans

cette zone, une variation dimensionnelle qui reste voisine tout en étant supérieure à celle du cuivre.

On remarque enfin que la température à laquelle la dégradation apparaît se décale légèrement vers les basses températures quand l'échantillon a été vieilli. Ceci laisse supposer que lorsque la réticulation est complète, la tenue mécanique en température du PEI serait moindre. La cuisson partielle de l'émail serait donc peut-être recherchée dans le sens où elle permettrait de maintenir une certaine tenue mécanique à 300-350°C.

V.C.2. Fil émaillé PAI

Les thermogrammes obtenus pour le PAI LC30 et le PAI BGM sont comparés sur la figure V-46.

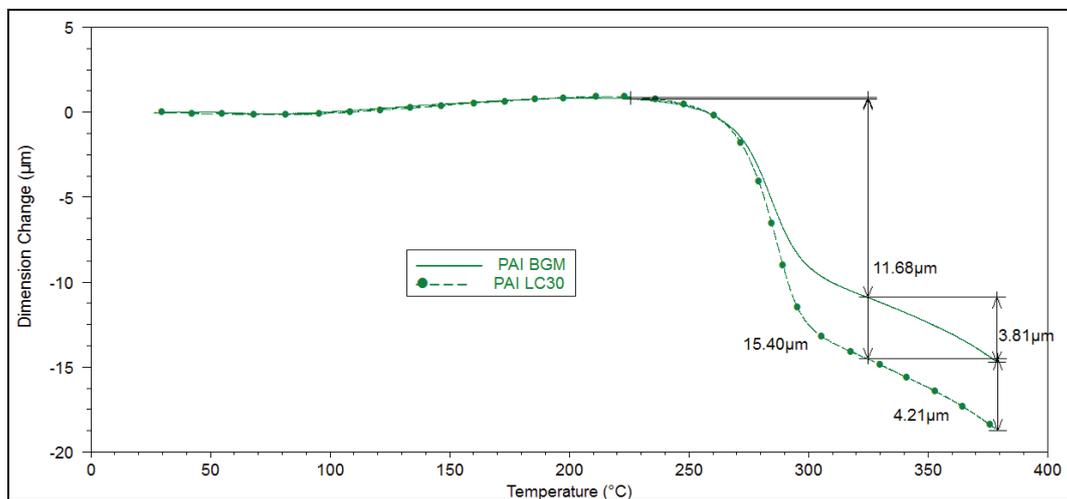


Figure V-46 : Analyse TMA des PAI LC30 et BGM ($\Theta=0.67$)

On ne détecte qu'à partir de 80°C une variation positive de la dimension de l'échantillon, principalement liée à la dilatation du cuivre. La légère contraction engendrée au préalable peut être reliée à la contraction de l'émail suite à sa désorption. On observe ensuite, au passage de la T_g du PAI, un « ramollissement » important de l'émail se traduisant par une profondeur de pénétration de la sonde plus importante pour le LC30 que pour le BGM. Puis la pénétration se poursuit de façon progressive et constante durant le « fluage » du matériau. Ce comportement confirme, si besoin est, la nature thermoplastique des deux PAI.

L'évolution des propriétés thermomécaniques des deux PAI est donc similaire si ce n'est que la tenue mécanique du PAI LC30 est inférieure à celle du PAI BGM au passage de la T_g . Nous attribuons ceci au renfort mécanique apporté par les nanocharges incorporées dans le PAI BGM.

Influence du vieillissement thermique à 250°C (étuve préchauffée)

Les figures V-48 et V-49 présentent respectivement les résultats obtenus pour des échantillons PAI LC30 et PAI BGM vieillis à 250°C pendant 90mn et 180mn. Comme précédemment, nous comparons ces variations à celles du cuivre nu et du fil non vieilli.

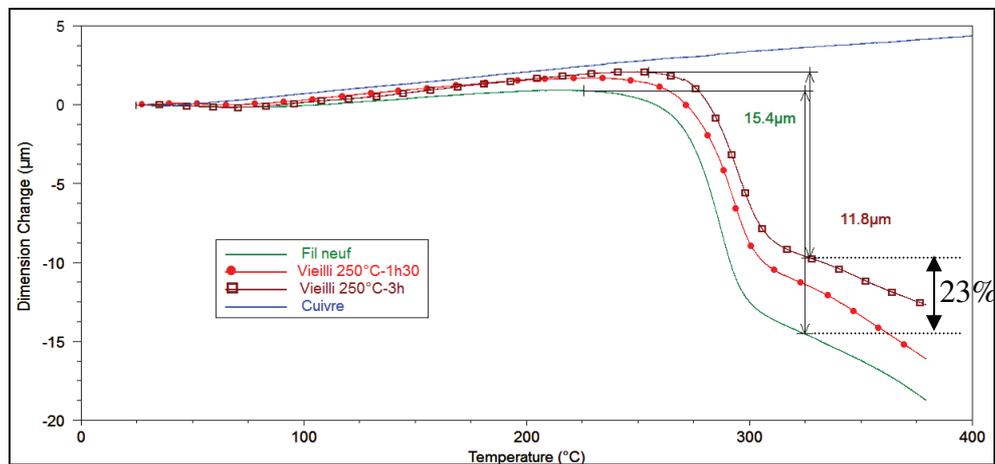


Figure V-47 : PAI LC30 – Effet du temps de vieillissement thermique à 250 °C

On constate que les échantillons vieillis, contrairement à celui non vieilli, présentent un phénomène de dilatation beaucoup plus proche de celui du cuivre. Le vieillissement thermique à 250°C tendrait donc à améliorer l'organisation macromoléculaire du PAI. Etant effectué à une température proche de la T_g du matériau, ce vieillissement fournirait en effet suffisamment d'énergie pour que les chaînes macromoléculaires se réorganisent. Cette réorganisation peut provenir de :

- la poursuite de l'imidisation des unités amide-acide,
- l'élimination soit d'espèces faisant office de plastifiant, soit de solvants résiduels (NMP) et autres petites molécules (H_2O, \dots).

On remarque une réduction non négligeable (23%) du fluage du matériau après passage de la T_g lorsque les échantillons sont vieillis. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'émail est devenu plus « rigide » et résiste donc mieux à la pression de la sonde.

Les évolutions des propriétés thermomécaniques du PAI BGM sont similaires à celles observées avec le PAI LC30. Les remarques évoquées précédemment s'appliquent aussi pour ce nanocomposite. Le fluage au passage de la T_g n'est, par contre, réduit que de 10% après vieillissement, la présence des nanocharges pouvant générer des interactions avec la matrice polymère minimisant ainsi le processus.

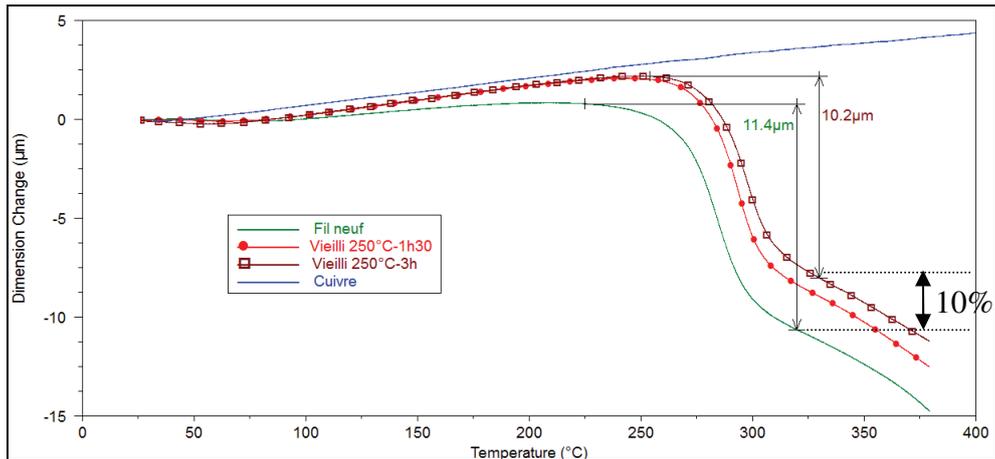


Figure V-48 : PAI BGM – Effet du temps de vieillissement thermique à 250°C

V.C.3. Fil émaillé PEI / PAI

Les résultats obtenus sur le fil émaillé standard non vieilli et vieilli à 250°C sont présentés sur la figure V-50.

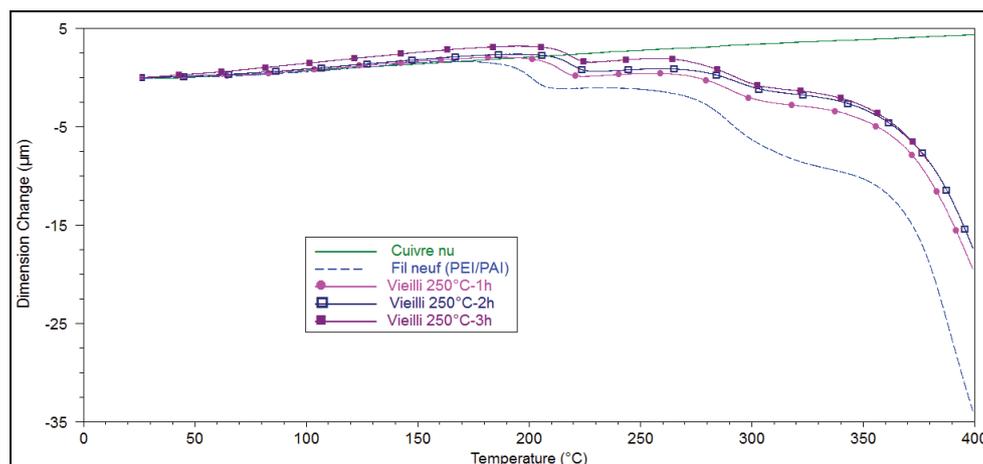


Figure V-49 : Analyse TMA du fil PEI/PAI avant et après vieillissement ($\phi=0.95$)

Sur le fil non vieilli, on observe les variations attribuables respectivement aux T_g du PEI ($\approx 190^\circ\text{C}$) et du PAI ($\approx 280^\circ\text{C}$). A partir de 350°C la sonde pénètre de façon continue dans l'émail, suite probablement à la dégradation conjointe du PEI et du PAI.

Après vieillissement, on note que la T_g du PEI est décalée à plus haute température, comme nous l'avons constaté pour le PEI pleine couche. On remarque ensuite que la variation dimensionnelle liée à la T_g du PAI est moindre et subit peu de décalage en température. Ceci est certainement lié aux effets combinés du durcissement du PEI (post-réticulation) et du réarrangement du PAI. Bien que la température à laquelle débute la dégradation ne soit pas modifiée, on observe que l'amplitude du phénomène est fortement réduite. Ceci peut

s'expliquer par la diminution du fluage du PAI en surcouche, conduisant à une pénétration moindre de la sonde dans le multicouche.

Le vieillissement du revêtement PEI/PAI à 250°C semble donc améliorer notablement ses propriétés thermomécaniques en durcissant l'émail (PEI) tout en diminuant le fluage (PAI).

V.C.4. Fil émaillé PI

Les propriétés thermomécaniques du PI sont reportées sur la figure V-51, et comparées à celles du cuivre. On observe seulement un phénomène lié à la dilatation jusqu'à 450°C. La sonde ne pénètre pas dans l'échantillon, qui s'avère donc plus rigide que le PEI et le PAI. Cette rigidité du matériau ne permet pas de déceler la T_g . Nous ne pouvons que constater à nouveau la très bonne tenue du PI en température.

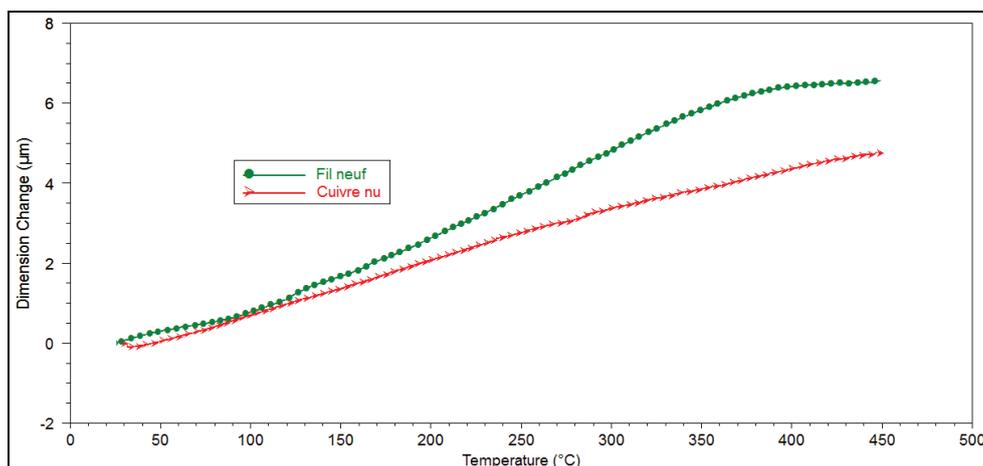


Figure V-50 : Propriétés thermomécanique du PI

V.C.5. Conclusion

Nous observons pour les fils PEI, PEI/PAI et PAI, que cette analyse thermomécanique permet de bien déterminer la T_g des différents émaux. Nous avons aussi pu mettre en évidence entre 250°C et 300°C dans le cas du PEI, une évolution dimensionnelle relative à des phénomènes de post-réticulation et/ou de (trans)estérification. On remarque ensuite à partir de 350°C une pénétration très importante pour les échantillons contenant du PEI, qui traduit le début de la dégradation du polymère. On enregistre après la T_g du PAI une pénétration, certes moins importante que pour le PEI, traduisant le fluage de l'émail. L'amplitude de ce phénomène étant plus prononcée pour le PAI LC30 que pour le PAI BGM, nous avons attribué cette

amélioration des propriétés thermomécaniques à la présence de nanocharges dans la matrice du PAI BGM.

La dégradation du PEI réduit considérablement sa résistance mécanique. Quant au PAI, il est fort probable que le fluage du polymère, caractérisé au-delà de la T_g et accompagné d'une probable diminution d'épaisseur, fasse chuter les propriétés de l'émail, et en particulier l'isolation électrique.

V.D. Analyses électriques

On présente, dans ce dernier chapitre, les réponses des différents fils émaillés sollicités sous champ alternatif (ϵ^* ; ϵ' , ϵ'') et sous tension continue (σ_{DC}), dans des conditions d'analyses dynamiques. Ensuite nous poursuivons ces analyses en isotherme à 400°C, ce qui s'approche des contraintes vues par l'émail lors du fonctionnement en condition réelle, et exploitons les paramètres diélectriques (ϵ' , σ_{AC}) et le courant obtenu. L'objectif est de mieux comprendre et appréhender le comportement des matériaux à cette température ce qui permettra, in-fine, de définir un temps de vie et de comparer les matériaux entre eux.

V.D.1. Réponses diélectriques et sous champ statique en régime dynamique

Nous proposons dans un premier temps d'étudier les propriétés des fils émaillés jusqu'à 400°C. Puis nous détaillons l'influence de divers traitements thermiques et présentons pour chaque matériau les valeurs des permittivités réelles ϵ' (constantes diélectriques) et imaginaires ϵ'' (pertes diélectriques) obtenues lors d'une montée en température à 2°C/min sous 10Vrms en mode AC, ainsi que les valeurs de conductivité sous 100V en mode DC.

V.D.1.1 Fil émaillé PEI

La figure V-51 montre que la permittivité relative du PEI évolue selon quatre zones de température distinctes. La première se situe en deçà de 150°C, domaine où cette grandeur diminue régulièrement quelle que soit la fréquence, pour se stabiliser à une valeur de 3,1 à 100Hz. Cette diminution correspond à l'élimination de l'eau résiduelle présente dans le polymère qui a été évaluée à 1.2% par ATG.

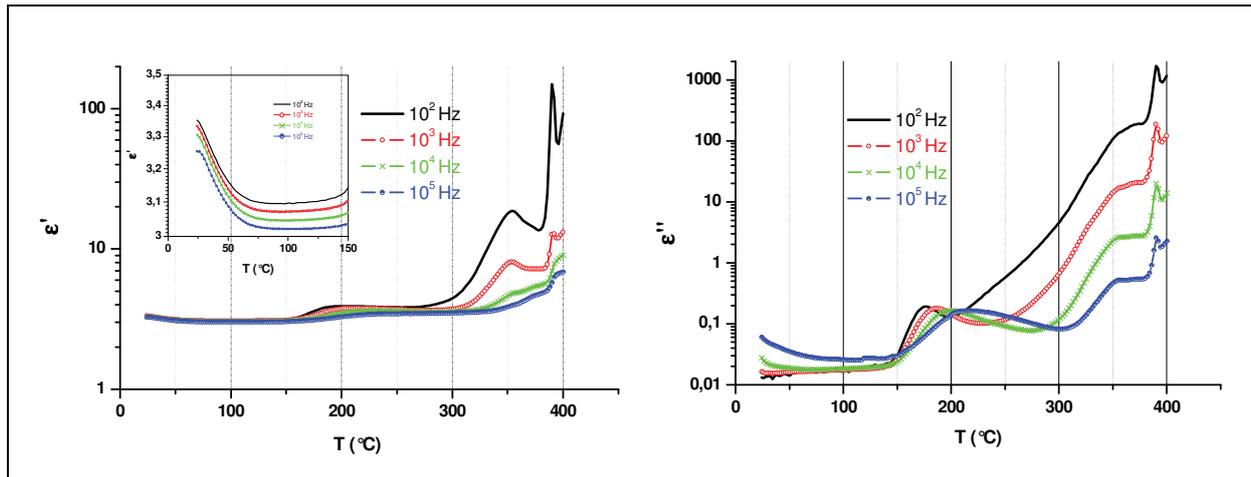


Figure V-51 : Propriétés diélectriques du fil émaillé PEI jusqu'à 400°C

Dans cette première zone, on observe également une diminution significative des pertes diélectriques qui provient plus d'un contact électrique trop résistif que d'un phénomène de relaxation. En effet, un contact résistif peut entraîner des fluctuations significatives qui sont d'autant plus visibles à hautes fréquences.

Entre 150°C et 250°C, on observe une augmentation de la permittivité et la présence d'un pic de relaxation sur le spectre des pertes diélectriques. Ces effets sont en corrélation avec les résultats de l'analyse thermomécanique présentés dans le chapitre précédent, et correspondent à la relaxation α du matériau (transition vitreuse).

On note, dans une troisième zone entre 250°C et 350°C, une nette augmentation de ϵ' et ϵ'' qui est liée aux effets de conduction au-delà de la T_g , par suite de l'accroissement de la température. Ces effets induisent des phénomènes de polarisation interfaciale et notamment des effets de polarisation aux électrodes.

Enfin, au-delà de 350°C et jusqu'à 400°C, on détecte sur le spectre représentant la variation de la permittivité en fonction de la température, la présence de deux pics. L'un est situé à 360°C et l'autre à 390°C, et dont la position est indépendante de la fréquence d'analyse. L'origine de ces deux pics est vraisemblablement liée à des phénomènes relatifs à des modifications physicochimiques du matériau plutôt que des phénomènes de polarisation. A 360°C, on note, sur la figure V-51 des pertes diélectriques, une rupture de pente. En partant du principe que l'épaisseur de l'isolant n'est pas modifiée, cette évolution semble indiquer que la mobilité dipolaire et ionique du matériau, suite à une post-réticulation ou bien une élimination d'espèces chimiques, diminue à un tel point qu'on observe : une conductivité moindre et une diminution de la permittivité. Le pic situé à 390°C est vraisemblablement lié à une évolution critique du matériau. En effet, l'amplitude de ce pic approchant la décade, il est

fort probable que la variation brutale de capacité sous-jacente provienne des prémices du phénomène de rupture diélectrique. Nous pouvons relever que ce phénomène se produit dans la gamme de température pour laquelle nous avons constaté le début de la dégradation du polymère par ATG.

Pour confirmer ceci, nous avons réalisé l'analyse IR d'un échantillon ayant été porté à 380°C dans des conditions équivalentes aux analyses diélectriques (figure V-52).

Nous observons plus particulièrement sur ce spectre que les bandes d'absorption IR, associées aux fonctions esters (1250-1280 cm^{-1}) ont diminué d'intensité. Ceci indique donc qu'à 380°C la structure chimique du polymère commence à se dégrader. Cette dégradation pourrait expliquer l'évolution anarchique des pertes et de la permittivité observées à partir de 360°C.

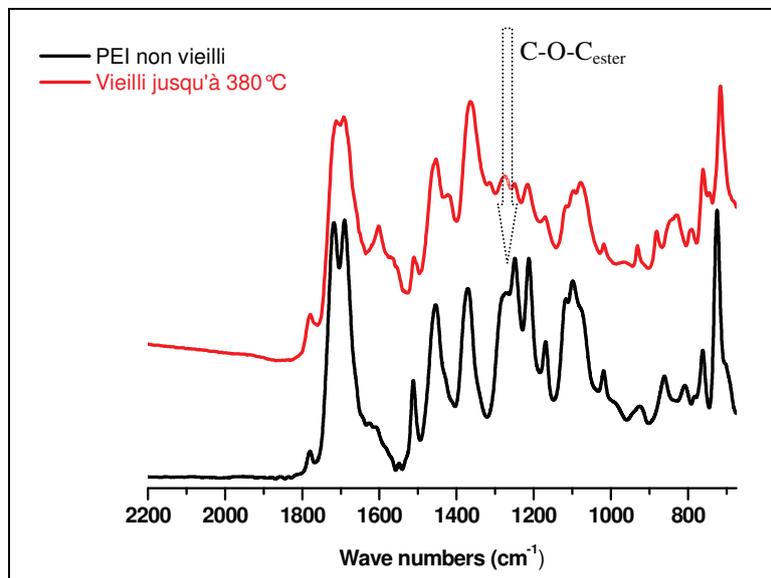


Figure V-52 : Spectre IR avant et après vieillissement à 2°C/min jusqu'à 380°C de l'émailage PEI

Afin de compléter notre compréhension du comportement électrique de ce matériau, nous avons réalisé des mesures de courant sous tension continue (figure V-53).

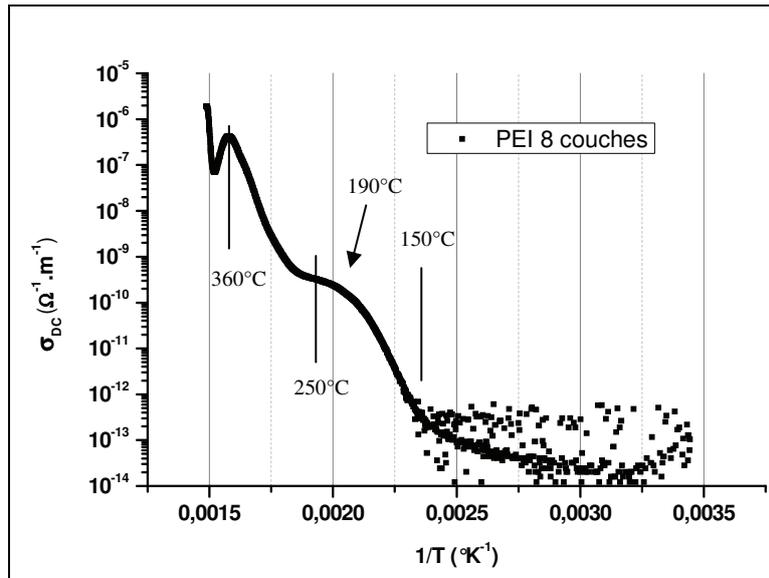


Figure V-53 : Conductivité du PEI 8 couches mesuré sous 100V

Lors de ce premier cycle thermique, le courant de conduction présente un point d'inflexion proche de 250°C et varie selon trois zones de température qui sont :

- 150°C < T < 250°C : La conductivité augmente linéairement avec la température (comportement selon un processus d'Arrhénius), et présente une rupture de pente au passage de la $T_g = 190^\circ\text{C}$. Mais contrairement à ce qui a été montré sur le Polyimide PMDA-ODA (figure III-53), nous observons pour le PEI une diminution de la conduction au passage de la T_g .
- 250°C < T < 360°C : La conductivité subit une deuxième rupture de pente vers 280°C et évolue d'une manière assez équivalente à celle observée avant la T_g .
- 360°C < T < 380°C et 380°C < T < 400°C : La conductivité chute brutalement puis augmente à nouveau comme nous l'avons constaté sur les spectres des pertes diélectriques.

L'évolution singulière de la courbe entre 150°C et 300°C nous a donc conduits à réaliser des expériences complémentaires. Nous avons ainsi effectué une première montée en température jusqu'à 220°C à 2°C/min, suivie d'une isotherme de 30 minutes à cette même température. Par ce recuit nous souhaitons vérifier s'il y a des effets qui seraient liés à la reprise d'eau et/ou au process. La figure V-54 présente l'évolution enregistrée lors des diverses rampes de température.

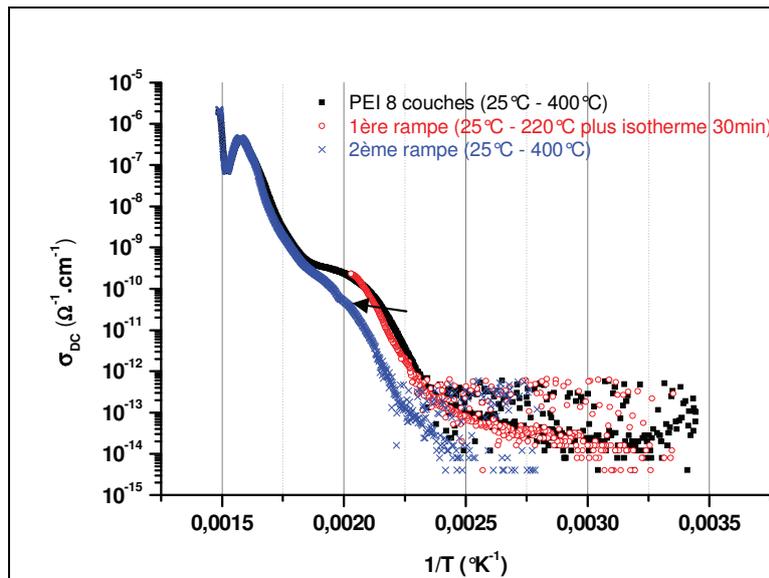


Figure V-54 : Influence d'une première rampe jusqu'à 220°C dans la cellule diélectrique sur le courant de conduction du PEI

On constate après la première rampe que la zone singulière de variation de la conductivité est non seulement décalée vers les hautes températures (180°C au lieu de 150°C), mais aussi que le point d'inflexion est moins marqué. Comme nous l'avons indiqué, la perte d'eau doit être en partie à l'origine de ce décalage mais nous pensons qu'un autre phénomène, à savoir la relaxation de contraintes résiduelles emmagasinées lors du procédé d'émaillage, peut aussi expliquer une telle évolution. On remarque qu'après 270°C les courants de conduction se superposent. Ceci laisse donc penser que ce traitement, à 220°C, n'affecte pas les propriétés de conduction aux hautes températures. Par ailleurs, nous notons une forte similitude entre les évolutions des pertes diélectriques et des courants de conduction pour les températures supérieures à 360°C. Cette similitude conforte le fait qu'il y ait une modification importante de l'isolation après 360°C.

Afin de vérifier si le process peut aussi être à l'origine de l'évolution constatée après le traitement à 220°C, nous avons évalué par analyse mécanique dynamique en traction uniaxiale les propriétés mécaniques de l'émail seul (PEI - 4 couches). Nous indiquons sur la figure V-55, la variation dimensionnelle enregistrée lors de deux rampes successives jusqu'à 250°C réalisées sur deux échantillons distincts.

Bien que l'amplitude des phénomènes ne soit pas identique, nous remarquons une évolution similaire pour les deux échantillons. Au cours de la première rampe, l'échantillon se rétracte avec une amplitude importante au passage de la T_g . Lors de la deuxième rampe, le

comportement est totalement différent. L'échantillon s'allonge puis se rétracte légèrement au passage de la T_g , il atteint aussi une stabilité dimensionnelle lors de la 1^{ère} rampe.

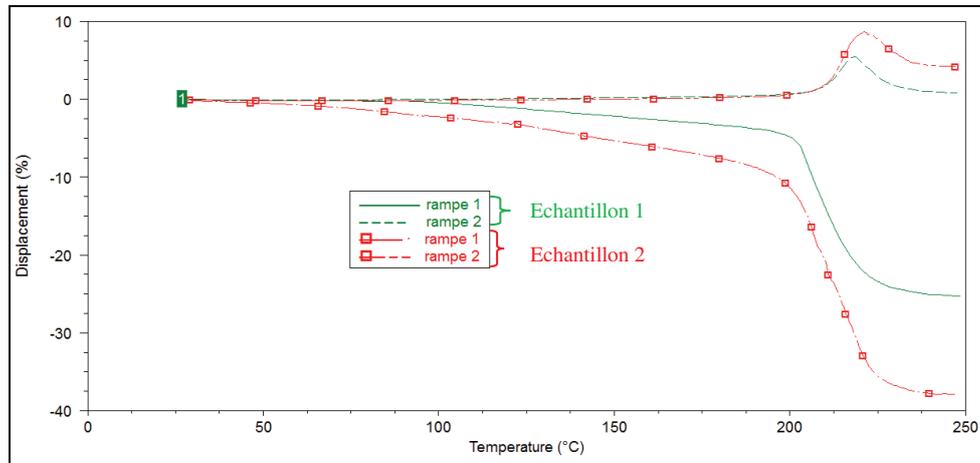


Figure V-55 : Longueurs de films après deux rampes successives à 250°C (PEI-4 couches)

Par ailleurs, les évolutions du facteur de perte enregistrées lors de ces deux rampes (figure V-56), montrent que le maximum de $\tan\delta$ se décale de 10°C. Ceci indique que la densité de réticulation augmente au cours de la première rampe et donc par voie de conséquence que cette réticulation était incomplète.

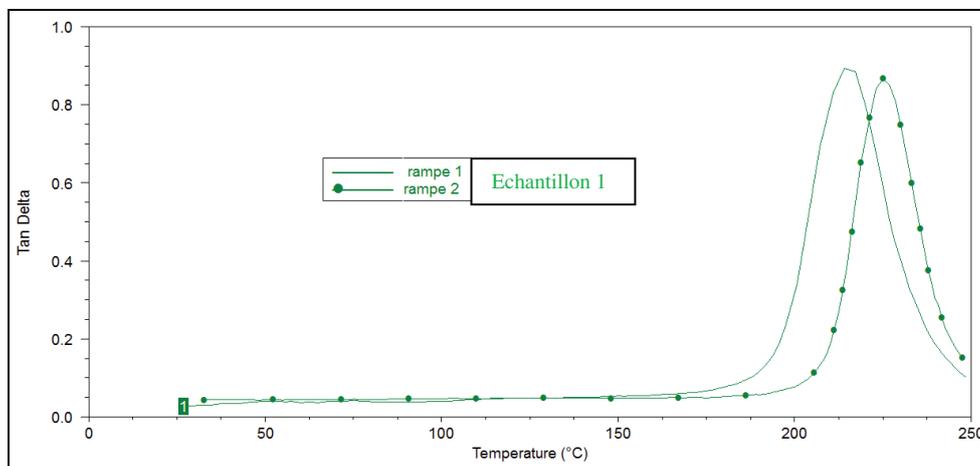


Figure V-56 : Evolution de $\tan\delta$ pour deux rampes successives de T_{amb} à 250°C ($f=1\text{Hz}$)

Nous savons que la concentration des résidus volatils (crésol, ...) doit être très faible dans cette gamme de température car l'analyse CG-MS, ne révèle aucune trace d'espèce chimique. L'évolution enregistrée ne provient donc pas non plus d'une perte de « plastifiant ».

Ces différentes observations laissent donc penser que l'émail a emmagasiné, lors de sa mise en œuvre, de nombreuses contraintes internes. La structure relaxe donc très fortement au

passage de la T_g , ce qui est caractéristique des contraintes résiduelles. Il faut toutefois rester prudent vis-à-vis de cette interprétation car l'opération conduisant à récupérer l'émail s'exécute par torsion du fil émaillé. Cette opération a donc peut-être généré, ou modifié, des contraintes. Nous ne sommes de ce fait pas certains que ces contraintes proviennent uniquement du procédé de mise en œuvre.

Enfin, les résultats thermomécaniques (figure V-44) ont permis de mettre en évidence une rétraction de l'émail entre 250°C et 300°C associée à des effets de post-cuisson. Les résultats obtenus par ces analyses thermomécaniques (réticulation, relaxation de contraintes résiduelles, rétraction) peuvent donc contribuer à expliquer pourquoi la conductivité ne suit pas une évolution arrhénienne entre 150 et 300°C.

Compte tenu des résultats du recuit à 220°C pendant 30 minutes, nous avons envisagé de vieillir le fil émaillé à 250°C pendant une heure dans une étuve préchauffée.

Influence du vieillissement thermique à 250°C (étuve préchauffée)

Nous avons souhaité vérifier si un traitement thermique d'une heure à 250°C pouvait affecter les propriétés diélectriques de l'émail. A cette fin, nous avons donc soumis des échantillons à des recuits durant 1 heure. Nous notons que la relaxation α associée à la T_g est décalée de 15°C vers les hautes températures du fait de la « post-réticulation ». Cet effet a déjà été observé en analyse thermomécanique (figure V-57).

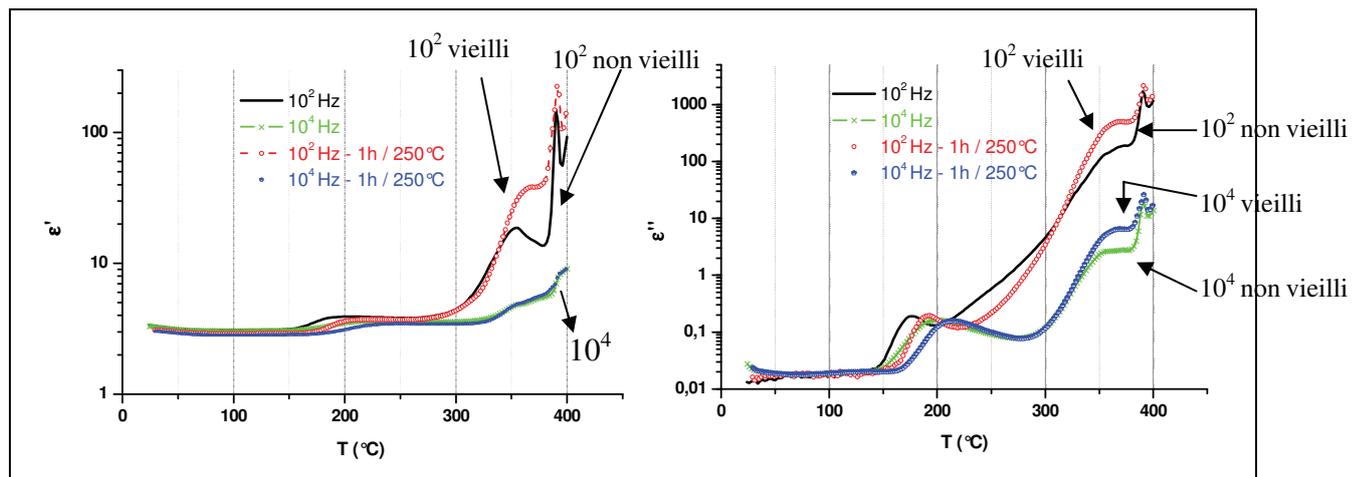


Figure V-57 : Comparaison des propriétés diélectriques du fil PEI 8 couches non vieilli et traité à 250°C/1h à 10^2 et 10^4 Hz

De plus le traitement thermique semble également avoir une influence sur les propriétés diélectriques entre 250°C et 400°C. En effet, bien que l'on n'observe pas de réelle différence

à 10^4 Hz, nous remarquons qu'à 100 Hz la constante diélectrique continue d'augmenter après 350°C et que sa valeur est supérieure à celle du fil non vieilli.

Nous avons indiqué que lors du traitement thermique, des phénomènes tels que la relaxation de contraintes résiduelles, l'élimination d'espèces chimiques ou bien une post-réticulation pouvaient avoir lieu. Les traitements thermiques stabilisant l'émail (figure V-44 et V-45), l'évolution de la permittivité au-delà de 350°C ainsi que des pertes entre 200°C et 300°C , peuvent être mis en relation avec une évolution structurale du PEI. Par contre, ces effets qui ont tendance à élever la densification de l'émail, ne permettent pas d'interpréter l'augmentation des pertes diélectriques enregistrées après recuit. Il semblerait donc que celui-ci soit en partie régi par un autre phénomène, le « wrinkling » [143] ou structuration. Son origine proviendrait d'une différence de coefficient de dilatation thermique entre le polymère et l'aluminium le recouvrant. Ces effets peuvent avoir pour conséquence d'augmenter la capacité et la conductivité des matériaux testés [143]. Nous avons pu observer cette structuration sur un échantillon ayant subi une montée en température à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 380°C (figure V-58). Ces conditions sont celles du test diélectrique.

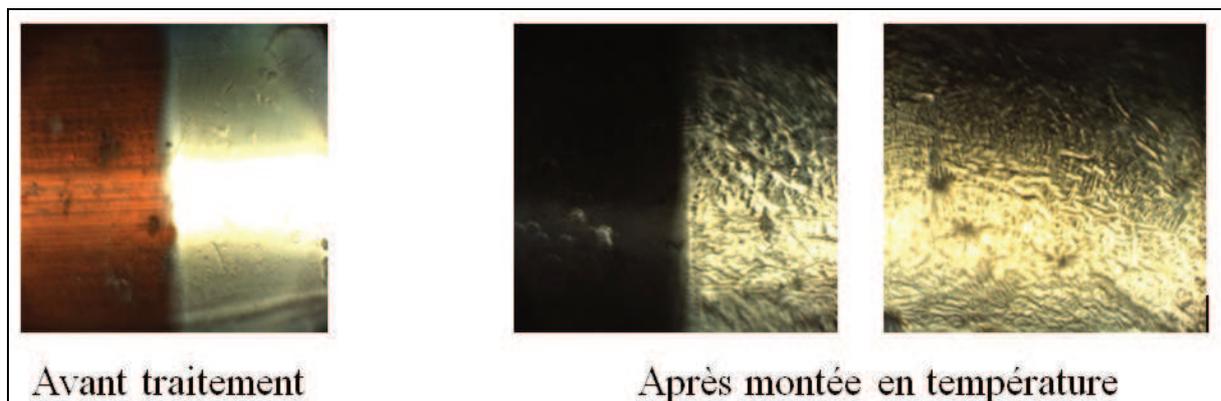


Figure V-58 : Structuration à la surface du fil PEI 8 couches après montée en température à 380°C

Au vu de ces clichés, nous pouvons envisager que le recuit effectué à 250°C pendant une heure joue non seulement sur la réticulation de l'émail mais aussi sur l'interface PEI/aluminium. Même si les effets de la structuration paraissent négligeables avant 300°C , il se peut que la contribution apportée par ceux-ci s'exprime davantage au-delà de cette température. En effet plus la température du traitement thermique est élevée (au-delà de la T_g du matériau), et plus les effets liés à la structuration de l'échantillon sont importants. Ceci expliquerait donc pourquoi nous observons des pertes diélectriques supérieures après le vieillissement thermique de 1 heure à 250°C .

En conclusion, après l'étude de cet émail PEI, nous avons pu mettre en évidence par des analyses électriques, mais aussi mécaniques, que le fil émaillé contient vraisemblablement de fortes contraintes mécaniques résiduelles. Nous avons aussi pu constater que son degré de réticulation n'est pas optimum. Cela étant, dans le cadre de l'application des fils émaillés fortement sollicités en traction dans les process de bobinage et où la flexibilité du fil est une propriété importante, il n'est pas forcément rédhibitoire d'avoir une réticulation incomplète du réseau. De plus, il ne semble pas, à priori, y avoir de quantités importantes de résidus chimiques volatils. C'est donc la dégradation du polymère qui est certainement en grande partie responsable des changements brutaux du comportement électrique dans la gamme 350°C-400°C. En effet, cette dégradation, qui débute vers 350°C (figure V-8), conduit à un matériau qui va être en perpétuelle évolution « structurelle ». Les différents mécanismes présentés dans le chapitre III - création de radicaux, recombinaison, départ de molécules - expliquent alors pourquoi la réponse électrique devient relativement complexe. Une décohésion de l'émail à l'interface avec le cuivre peut aussi expliquer la diminution de la conductivité et de la permittivité dans cet intervalle de température, mais cette hypothèse, qui ne doit pas être écartée, n'a pas pu être vérifiée.

V.D.1.2. Fil émaillé PAI

Dans cette partie nous distinguons le PAI non chargé (LC30) du PAI chargé (BGM).

PAI LC30

La permittivité n'augmente que très légèrement jusqu'à 240°C (figure IV-56). A 100Hz, sa valeur évolue de 3,95 à 30°C, à 4,6 à 230°C. Dans ce domaine de température, nous notons aussi une légère fluctuation des pertes avec un décalage en fréquence. Nous associons ces faibles variations à une relaxation secondaire de type β qui se manifeste par des mouvements locaux de chaînes. Dans notre cas, cela pourrait être la rotation des groupements présents de part et d'autre de la fonction méthyl du méthylène dianiline (MDA).

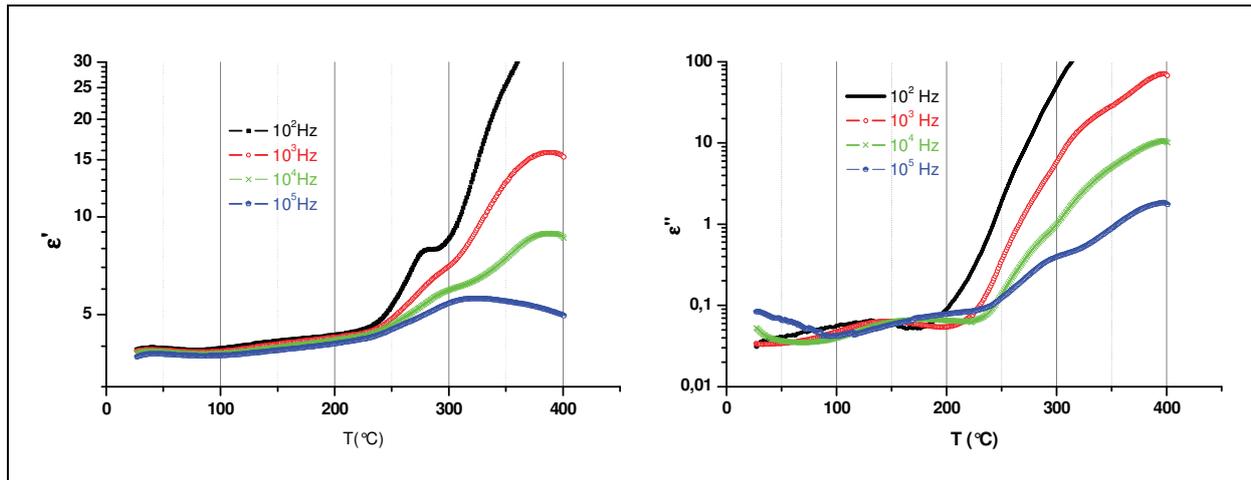


Figure V-59 : Propriétés diélectriques du PAI LC30

Nous observons ensuite une augmentation de la permittivité entre 240°C et 300°C jusqu'à une valeur de 8 à 100Hz. Cet incrément s'explique par la contribution des mouvements coopératifs des chaînes polymère au passage de la T_g . Malgré la présence d'épaulements vers 300°C à 10KHz et 100KHz, il est très difficile de discerner, sur le spectre des pertes, la contribution apportée par la polarisation d'orientation α , les phénomènes de conduction étant en effet prépondérants. Ils débutent dès 220°C à la fréquence de 1000Hz.

Au-delà de 300°C la permittivité relative croît, de façon constante, en relation avec les phénomènes de polarisation d'électrode. Contrairement au cas de l'émailage PEI, nous remarquons que les pertes augmentent jusqu'à 400°C sans présenter de comportement critiques. La stabilisation observée vers 375°C à 1000Hz de ϵ' et ϵ'' est à mettre en relation avec le comportement thermomécanique de l'émail décrit sur la figure V-46.

Pour compléter l'analyse diélectrique, des mesures de conductivité sous tension continue ont été réalisées (figure V-60).

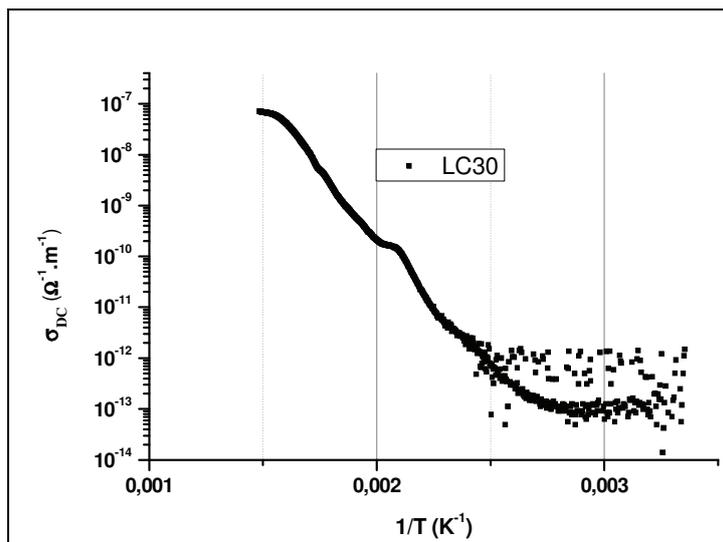


Figure V-60 : Conductivité du PAI LC30

Nous observons à 200°C une légère rupture de pente qui ne semble pas, à priori, liée à la T_g du matériau, puis à partir de 350°C, une stabilisation du courant et donc de la conductivité. Ce comportement est à rapprocher de la stabilisation du spectre diélectrique observée vers 375°C. Pour tenter de mieux comprendre l'origine de la cette modification de pente, nous réalisons, une première rampe jusqu'à 220°C, suivie d'une isotherme de 5 minutes, avant d'effectuer une seconde rampe toujours à 2°C/min jusqu'à 400°C (figure V-61). Suite à ce traitement, on constate que le phénomène apparaissant à 200°C a complètement disparu. La conductivité de l'échantillon est linéaire en fonction de $1/T$ en suivant une loi d'Arrhénius.

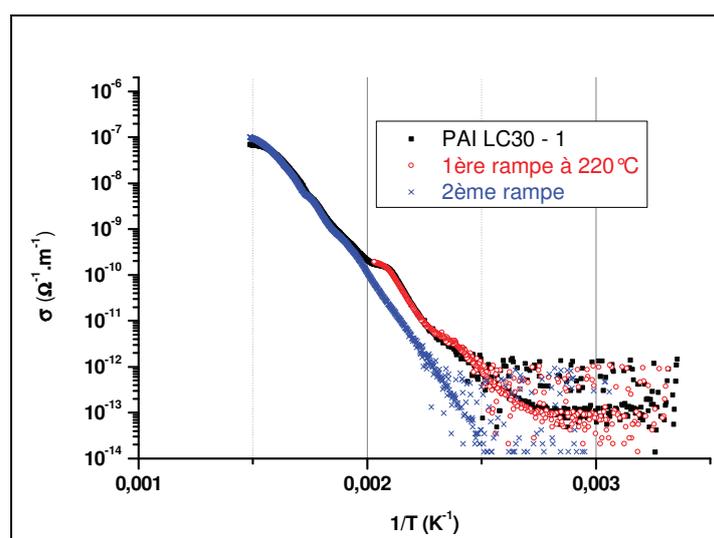


Figure V-61 : Conductivité du PAI LC30 non vieilli et traité à 220°C

D'après les résultats obtenus par ATG, ainsi que les analyses CG-MS, nous n'avons pas décelé de départ de volatils avant 220°C, hormis la présence d'humidité. Bien que les

propriétés mécaniques de cet émail n'aient pas été évaluées, il est fort probable que, pour celui-ci aussi, des contraintes résiduelles aient été emmagasinées lors du process. L'évolution du signal, après traitement thermique, est donc probablement le résultat de leur relaxation au cours de la première montée en température.

PAI BGM (nanochargé)

Pour cet émail, nous relevons dans un premier temps en-deçà de 100°C que ϵ' diminue de 4,4 à 4,1 en raison très certainement d'une perte d'eau présente dans le matériau (figure V-62). Sur le spectre des pertes diélectriques, on note, comme pour le PAI LC30, la présence d'une relaxation secondaire entre 80°C et 240°C qui est particulièrement visible aux fréquences de 10^3 Hz et 10^4 Hz. Nous attribuons cette relaxation aux mouvements locaux de rotation autour de la fonction méthyle du méthylène dianiline (MDA). Ces phénomènes expliquent pourquoi la permittivité croît légèrement jusqu'à 240°C.

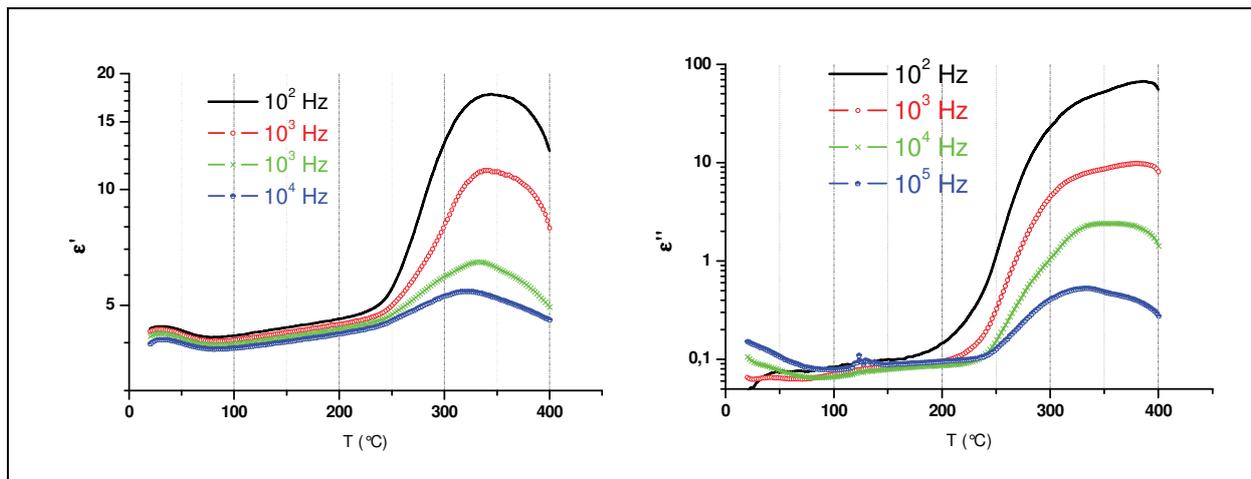


Figure V-62 : Propriétés diélectriques du fil PAI BGM

A partir de 240°C et jusqu'à 330°C, la constante diélectrique augmente fortement ce qui provient probablement des effets combinés, liés à la transition vitreuse (270°C-280°C) ainsi qu'à la polarisation d'électrode. En plus des effets de la température sur la conductivité du matériau, la relaxation α du PAI observée en TMA (figure V-46) induit une nette augmentation des pertes dans ce domaine de température.

Enfin les pertes diélectriques atteignent des valeurs maximales et commencent à diminuer à l'approche de 400°C. Ceci peut s'expliquer en partie par l'élimination des impuretés présentes dans le matériau (Tableau V-2). Contrairement au PAI LC30 (figure V-59), la constante

diélectrique du PAI BGM chute après 330°C. Il est probable que la contribution apportée par la polarisation d'électrode soit plus faible du fait de la diminution de la conductivité et de la concentration des porteurs de charges.

Pour mieux appréhender l'ensemble des propriétés électriques, nous présentons les évolutions de la conductivité sous champ continu sur la figure V-63.

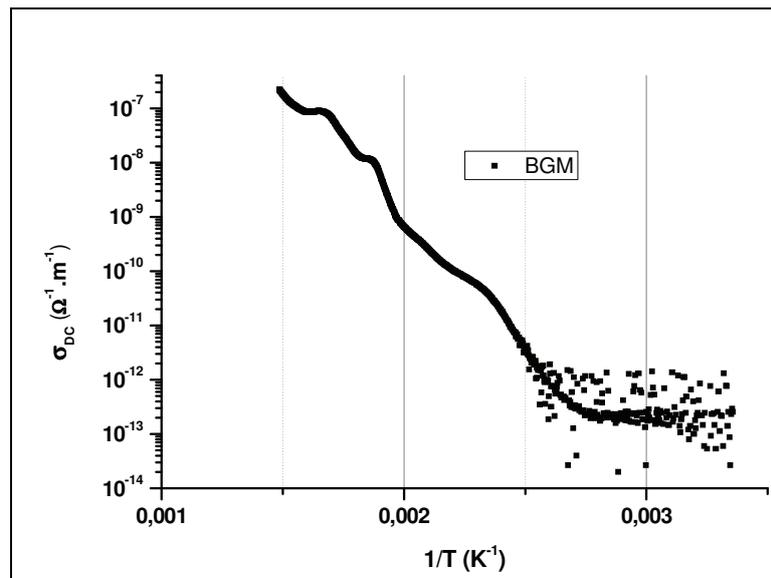


Figure V-63 : Conductivité du PAI BGM

Le comportement sous champ statique apparaît plus « complexe » que celui du PAI LC30. En effet, nous observons sur cette figure plusieurs modifications de pente. Celle située vers 150°C peut être due à la relaxation des contraintes internes résiduelles. On note ensuite à 260°C, à l'approche de la transition vitreuse, une autre rupture qui donne lieu à une brève stabilisation de la conductivité. Celui-ci augmente à nouveau à partir de 280°C et présente une deuxième stabilisation entre 320°C et 360°C. Des phénomènes comme la poursuite de la réaction de cyclisation (imidisation) ou bien la volatilisation d'impuretés, peuvent être la cause de ces deux stabilisations.

Afin de déterminer si ces évolutions sont directement liées à des propriétés intrinsèques du polymère, nous avons réalisé cette fois ci deux mesures lors de deux rampes successives comportant une isotherme de 10 min à 220°C pour l'une et 270°C pour l'autre. Nous rapportons sur la figure V-64 la conductivité du PAI BGM non vieilli que nous comparons aux conductivités obtenues suite à ces deux recuits.

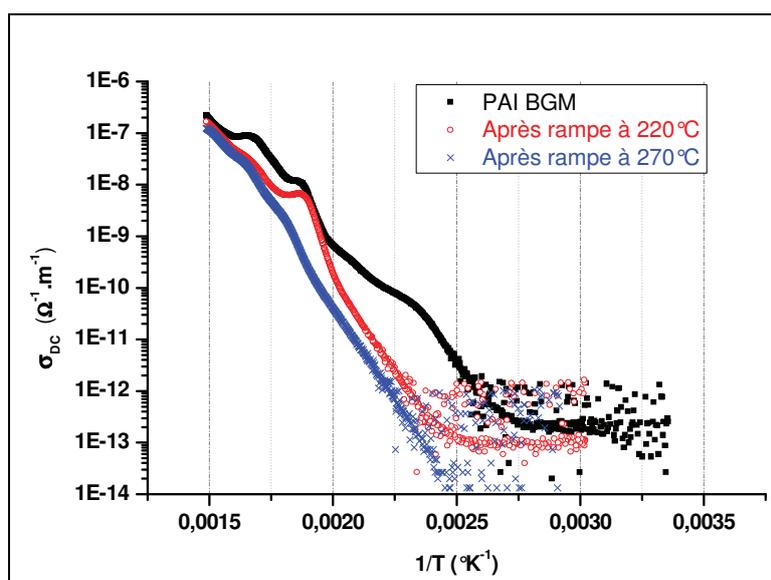


Figure V-64 : Conduction du PAI BGM non vieilli et traité à 220°C et 270°C

Après une isotherme à 220°C, la rupture de pente observée précédemment à 150°C n'apparaît plus. Ce traitement a donc permis de supprimer les contraintes emmagasinées lors du procédé d'émaillage et/ou d'éliminer une partie des impuretés présentes dans l'émail. A partir de 240°C, le courant retrouve une évolution similaire à celle obtenue sur l'échantillon non traité si ce n'est que les pentes sont moins prononcées,

Après l'isotherme à 270°C, les trois changements de pente présents à 150°C, 250°C et 320°C ont, pour le premier complètement disparu et sont, pour les deux autres, fortement atténués et décalés à plus haute température. Outre le fait de relaxer les contraintes potentielles, nous avons non seulement éliminé une grande quantité des impuretés présentes dans le matériau (voir analyse CG-MS), mais aussi poursuivi la réaction d'imidisation vraisemblablement inachevée jusqu'alors. Ces deux phénomènes sont effectivement connus pour induire une diminution de la conductivité globale du matériau [144]. Cet émaillage nanochargé, étant toujours en phase de développement, il se peut que les paramètres de cuisson ne soient effectivement pas optima. Finalement, bien que légèrement plus conducteur que le PAI LC30, ce matériau présente une conductivité inférieure au PEI, de presque une décade à 400°C ($10^{-7} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ au lieu de $10^{-6} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$).

V.D.1.3. Fil émaillé PEI/PAI

On rapporte sur la figure V-65 l'évolution des spectres ϵ' et ϵ'' , en fonction de la température, pour un fil standard comportant 8 couches de PEI et 4 couches de PAI.

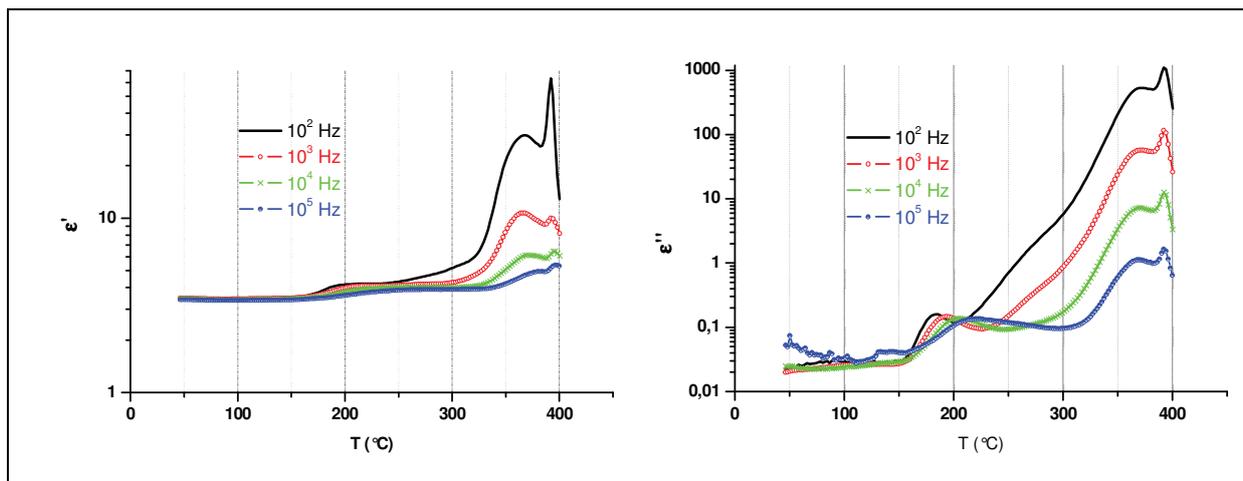


Figure V-65 : Propriétés diélectriques du fil PEI/PAI (8+4 couches)

La relaxation associée à la T_g du PEI de ce complexe, apparaît à plus haute température ($\sim 10^\circ\text{C}$) que celle du PEI seul. Ceci tend à mettre en avant que le multicouche PEI présent sous les 4 couches de PAI, a un taux de réticulation supérieur à celui de l'émail constitué uniquement de 8 couches de PEI. Il est à noter que, pour le complexe, le cycle thermique est plus long (cf III.A.3.3), ce qui justifie ce décalage. On peut remarquer au-delà de 250°C une légère augmentation de la permittivité et un épaulement sur ϵ'' qui proviennent vraisemblablement de la polarisation d'orientation du PAI (voir T_α du PAI LC30 figure V-59). Ensuite, la permittivité augmente fortement du fait de la polarisation d'électrode. Enfin jusqu'à 400°C , lorsque nous comparons le comportement du PEI/PAI à celui du PEI seul (figure V-66), nous remarquons un léger décalage du premier pic de la permittivité et des pertes légèrement supérieures, comme nous l'avons constaté sur le PEI vieilli $250^\circ\text{C}/1\text{h}$. Toutefois, ces grandeurs diminuent notablement à l'approche de 400°C , ce qui peut provenir d'un effet de stabilisation du PAI en surcouche. Ceci tend à indiquer que le comportement diélectrique du PEI prédomine sur celui du PAI du fait de la présence de phénomènes électriques caractéristiques de l'évolution structurale du PEI.

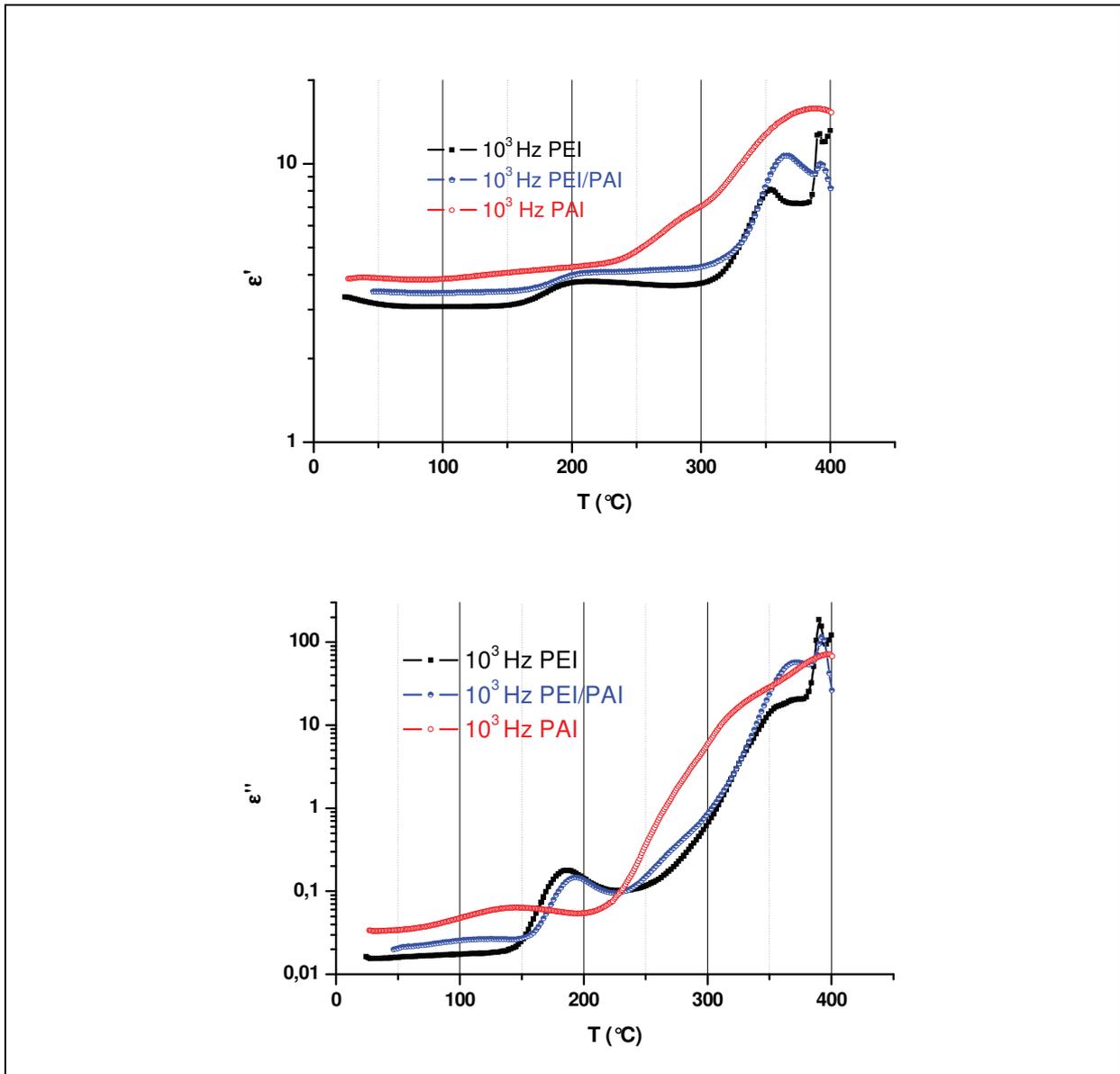


Figure V-66 : Spectres diélectriques du fil PEI, PEI/PAI et PAI LC30 à 1KHz

Les résultats obtenus sous champ continu se rapprochent, eux aussi, des valeurs de conductivité du PEI (figure V-67).

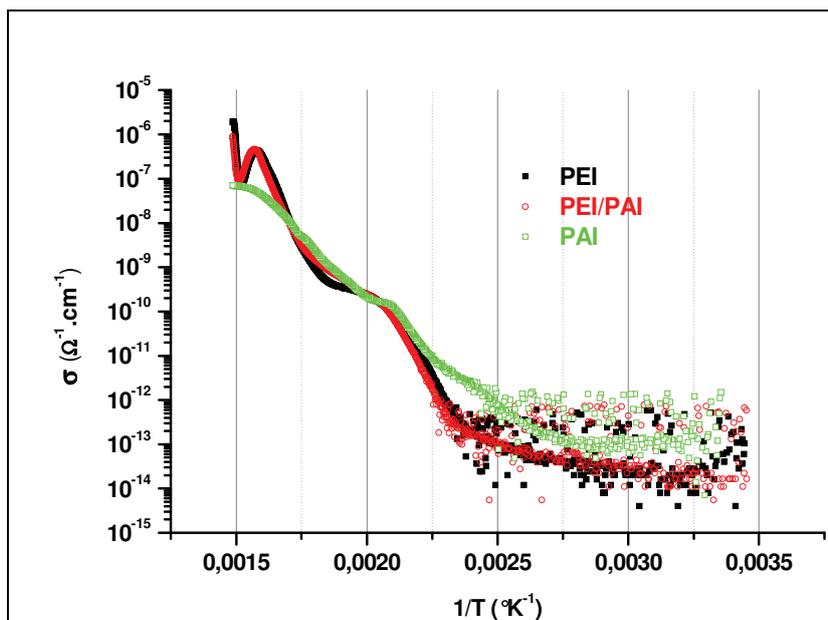


Figure V-67 : Conductivité du fil PEI, PEI/PAI et PAI LC30

On remarque néanmoins que le complexe présente une conductivité légèrement inférieure à celle du PEI seul. Ceci est probablement dû à la contribution du PAI, ce dernier étant en effet moins conducteur que le PEI à ces températures.

V.D.1.4. Fil émaillé PI

Nous remarquons avant 100°C, une diminution de la permittivité liée à une désorption d'eau du matériau (figure V-69). A la fréquence de 1000Hz, la permittivité diminue légèrement jusqu'à 300°C, puis augmente pour atteindre 6 à 400°C. Cette augmentation est majoritairement due à la polarisation d'électrodes. A plus haute fréquence on remarque, d'une part que la permittivité reste faible et d'autre part qu'elle diminue légèrement sur l'ensemble de la gamme de température étudiée.

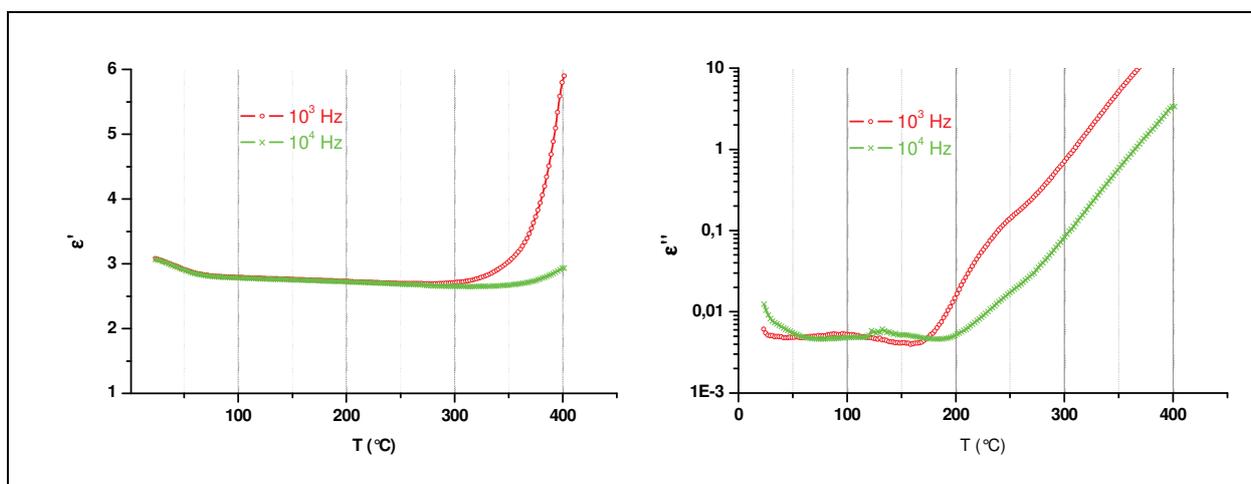


Figure V-68 : Propriétés diélectriques du fil PI jusqu'à 400°C

Nous constatons sur le spectre de ϵ'' , la présence d'une relaxation secondaire de faible amplitude ($80 < T_\beta < 150^\circ\text{C}$) associée, là encore, aux mouvements de rotation autour de la fonction éther de l'oxydianiline. Enfin les pertes augmentent significativement, dès 190°C, atteignant des valeurs de 5.2 et 0.6 pour 10^3 et 10^4 Hz à 350°C. Ces valeurs restent inférieures à celles trouvées pour les autres matériaux. Nous constatons de plus qu'il est très difficile, pour ce matériau, d'identifier une quelconque variation correspondant à la T_g du système.

De même que pour les autres matériaux, une analyse de la conductivité sous champ statique a été effectuée (figure V-72).

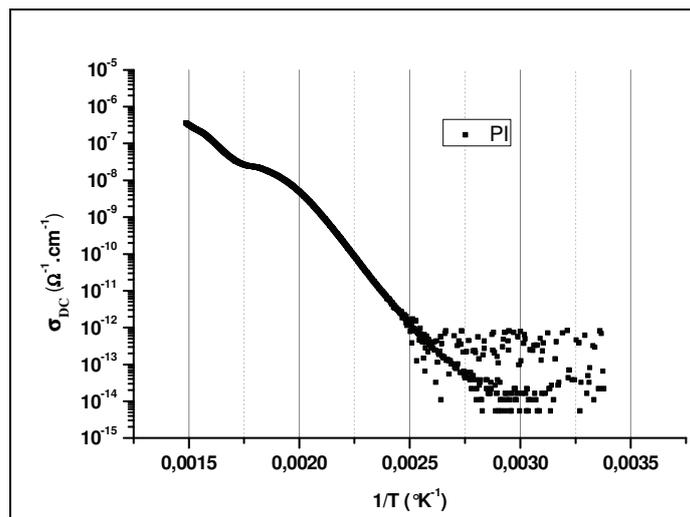


Figure V-69 : Conductivité de PI (diamètre 0.95)

Le graphe montre que le courant présente une évolution non continue à partir de 250°C. Cet écart vis-à-vis d'un comportement purement arrhénién, s'observe néanmoins à plus haute température (250°C) comparativement aux autres fils étudiés. L'évolution du courant, jusqu'à 450°C suite à une première montée en température à 360°C, est donnée figure V-70 pour un fil de diamètre inférieur. Il semblerait, au vu du décalage observé entre la première et la seconde rampe, que l'état de l'émail ne soit, là encore, pas complètement « figé » (présence d'impuretés, de contraintes résiduelles, imidisation incomplète,...).

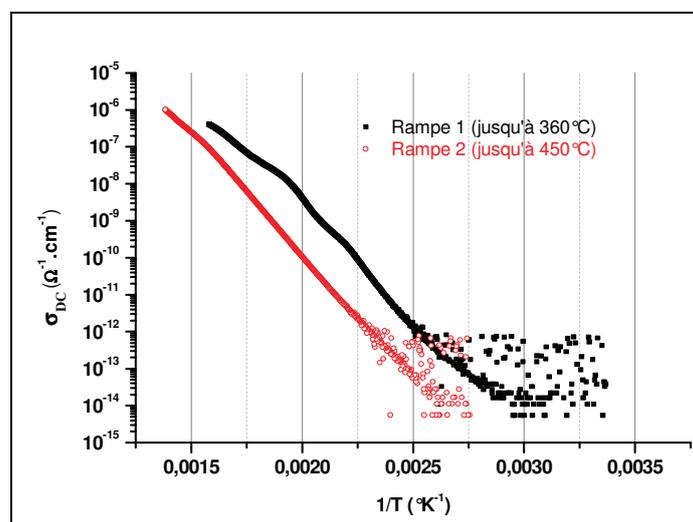


Figure V-70 : Conductivité du PI lors de deux rampes successives

Comme observé pour le PAI BGM, le recuit du PI induit une diminution de la conductivité. Nous pouvons à nouveau supposer que l'imidisation, qui se poursuit lors de la première rampe, explique cette baisse de la conductivité.

V.D.2. Isotherme à 400°C : temps de vie

Compte tenu des résultats des analyses électriques et de conductivité en dynamique obtenus précédemment, il nous a semblé intéressant de poursuivre ces analyses en isotherme à 400°C, en portant nos échantillons à 400°C après une rampe à 2°C/min puis en restant à 400°C jusqu'à claquage ou un temps suffisamment long pour caractériser les propriétés.

V.D.2.1. Fil émaillé PEI

La figure V-71 indique que le PEI devient de plus en plus conducteur et présente une permittivité en constante évolution. On peut établir ici un temps de vie de 30 minutes de ce matériau à 400°C.

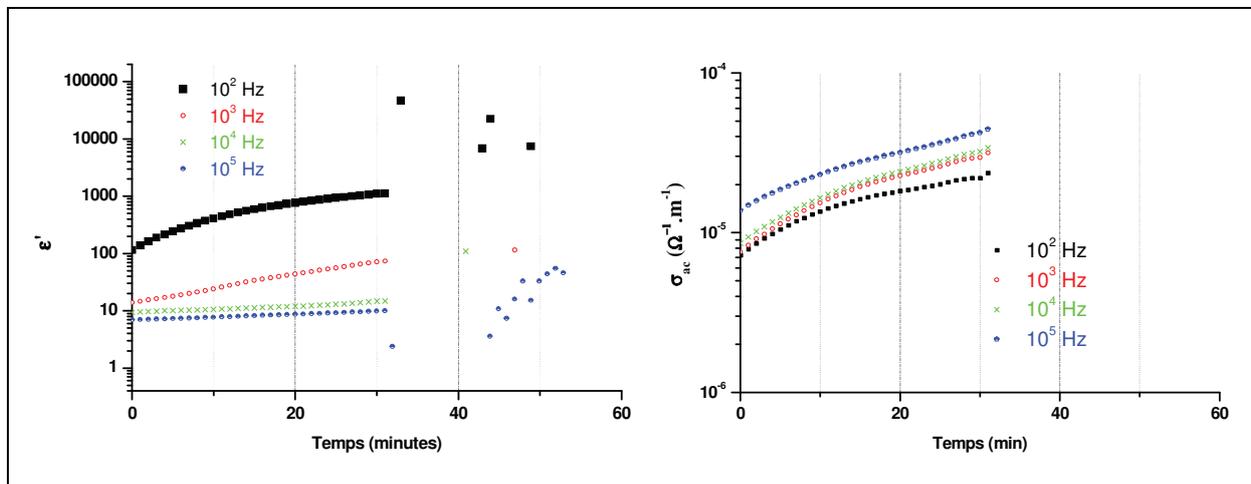


Figure V-71 : ϵ' et σ_{ac} du PEI à 400°C

Le comportement d'un fil émaillé préalablement vieilli à 250°C pendant 1 heure contribue à modifier légèrement le comportement de l'émail à 400°C. Ce traitement permet d'accroître de 10 minutes le temps de vie du matériau (figure V-72).

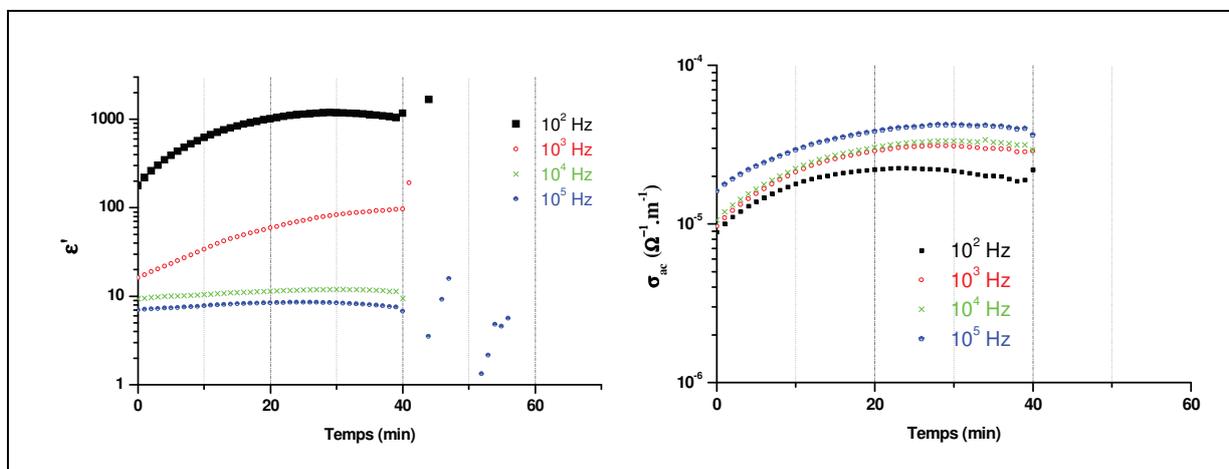


Figure V-72 : ϵ' et σ_{ac} du PEI vieilli à 250°/1h

Sous courant continu, le matériau est à la limite de son comportement isolant (figurer V-73). On peut ici aussi constater que la durée de vie du fil augmente après un traitement thermique à 220°C.

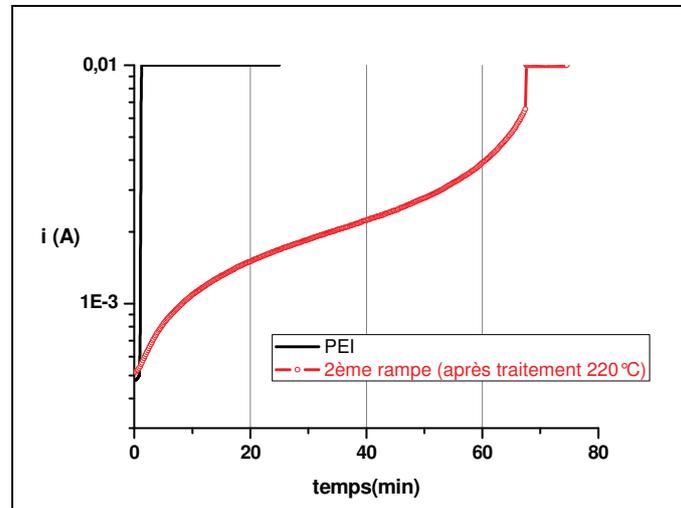


Figure V-73 Courant DC à 400°C du PEI non traité et traité à 220°C

Pour expliquer la perte rapide de la fonction isolation du PEI, nous avons reporté sur la figure V-77, la perte de masse enregistrée à 400°C dans des conditions équivalentes à celles du test électrique. La perte de masse du PEI après 30 minutes, essentiellement due à la dégradation des liaisons esters (figure V-37), est proche de 40% ce qui explique cette durée de vie. On peut donc corréler perte de masse et durée de vie de notre matériau.

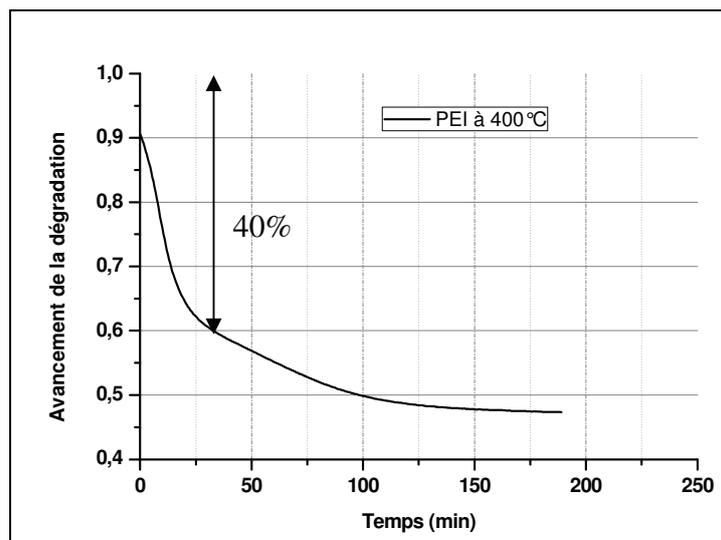


Figure V-74 : Perte de masse du PEI à 400°C (rampe de température de 2°C/min)

V.D.2.2. Fil émaillé PAI

PAI LC30

La permittivité et la conductivité AC diminuent lors des trois premières heures (figure V-75). Après cette période alors que la permittivité s'est stabilisée, la conductivité augmente jusqu'à la rupture diélectrique. Le temps de vie estimé de ce matériau dans ces conditions est d'environ 250 minutes. Cette valeur approche celles requises pour l'application envisagée.

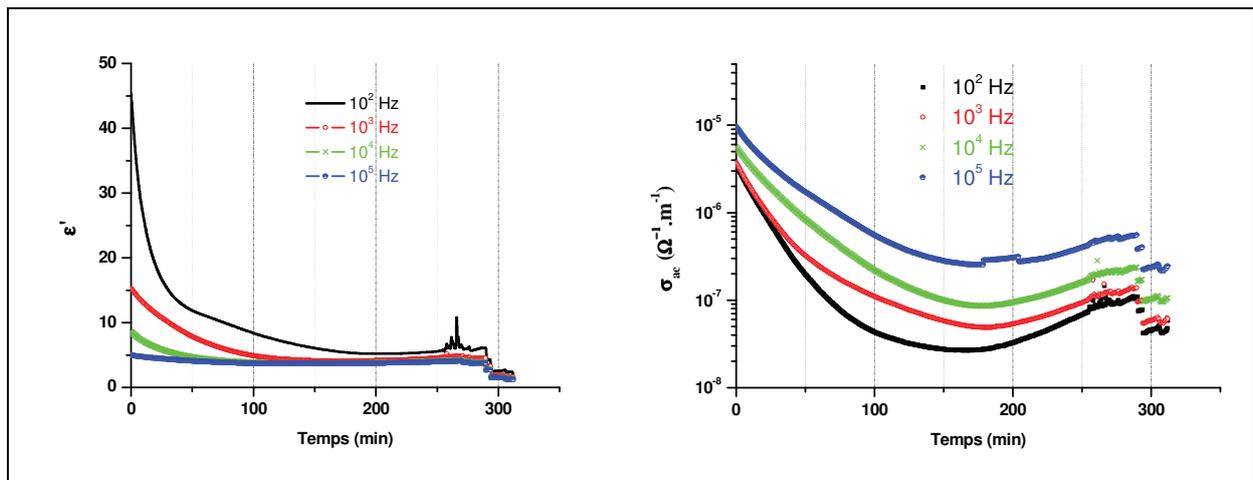


Figure V-75 : ϵ' et σ_{ac} du PAI LC30 à 400°C

On remarque, par contre, que les temps de vie sous champ statique sont plus courts. Ceci est probablement lié à la tension appliquée qui est dix fois supérieure à celle appliquée sous tension alternative et au courant de fuite qui en découle. Quel que soit l'échantillon, vieilli ou non, les temps de vie n'excèdent pas 150 minutes (figure V-76).

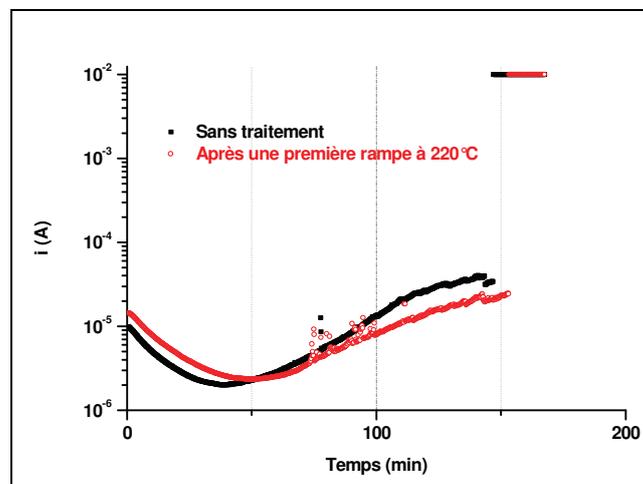


Figure V-76 : Courant DC du PAI LC30 à 400°C

Nous avons constaté lors des analyses IR, que les fonctions amides du PAI se dégradent progressivement à 400°C (figure V-40). L'analyse ATG, réalisée dans les mêmes conditions que les analyses électriques, montre une perte de masse de 23% pendant les trois premières heures (figure V-77). Ces phénomènes sont incontestablement responsables de la perte des propriétés isolantes du PAI à haute température. Nous pouvons toutefois relever que la perte de masse n'est pas l'unique critère à prendre en compte pour corrélérer la perte de propriété isolante.

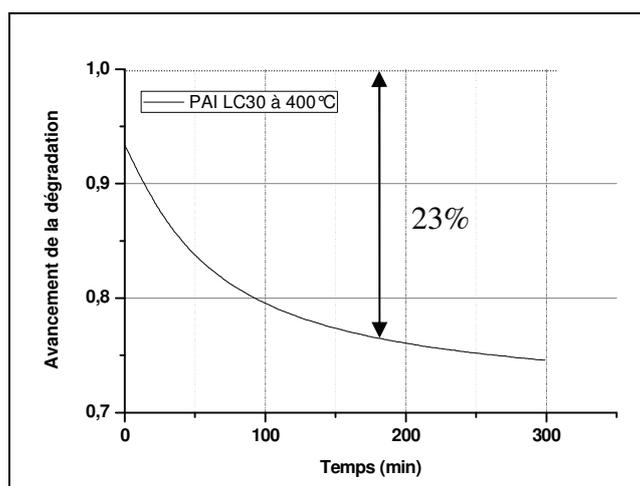


Figure V-77 : Perte de masse du fil PAI LC30 à 400°C (rampe de température de 2°C/min)

PAI BGM (nanochargé)

La permittivité de ce matériau se stabilise plus rapidement que celle du PAI LC30. Nous notons également que la conductivité AC est inférieure (figure V-78). Le temps de vie est difficile à déterminer de façon objective car le signal électrique devient très irrégulier au – delà de 200 minutes.

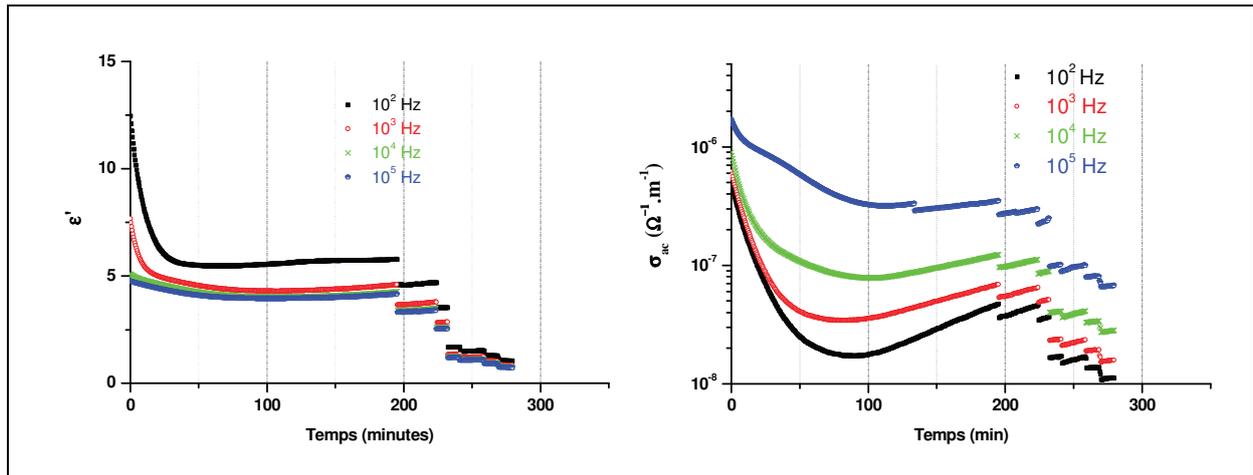


Figure V-78 : ϵ' et σ_{ac} du PAI BGM à 400°C

L'évolution du courant, sous tension continue, suit globalement celle de la conductivité AC (figure V-79), le temps de vie restant plus marqué comme pour le PAI LC30 suite aux effets de champ (environ 200 minutes).

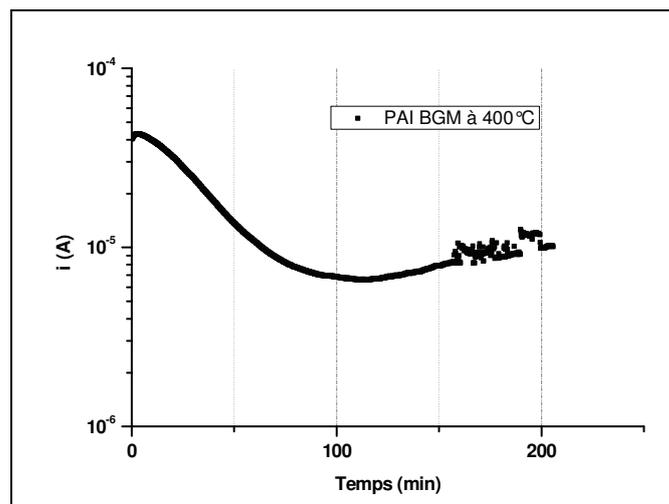


Figure V-79 : Courant DC du PAI BGM à 400°C

En ce qui concerne la perte de masse enregistrée par ATG suivant les mêmes conditions que les analyses électriques, nous pouvons constater que celle du PAI BGM est de 22% (figure V-83). La dégradation du polymère nanochargé est très légèrement inférieure à celle du PAI pur. Nous pensons que cette dégradation est ici aussi la cause principale de la détérioration des propriétés isolantes du matériau.

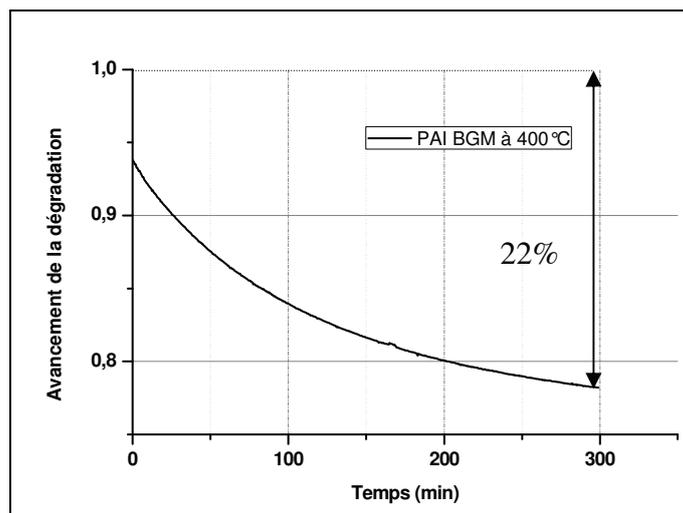


Figure V-80 : Perte de masse du PAI BGM à 400°C (rampe de température de 2°C/min)

V.D.2.3. Fil émaillé PEI/PAI (standard)

Nous remarquons, sur la figure V-81, que la permittivité augmente beaucoup moins que celle du PEI seul et que la conductivité AC reste relativement stable pendant plus de 60 minutes.

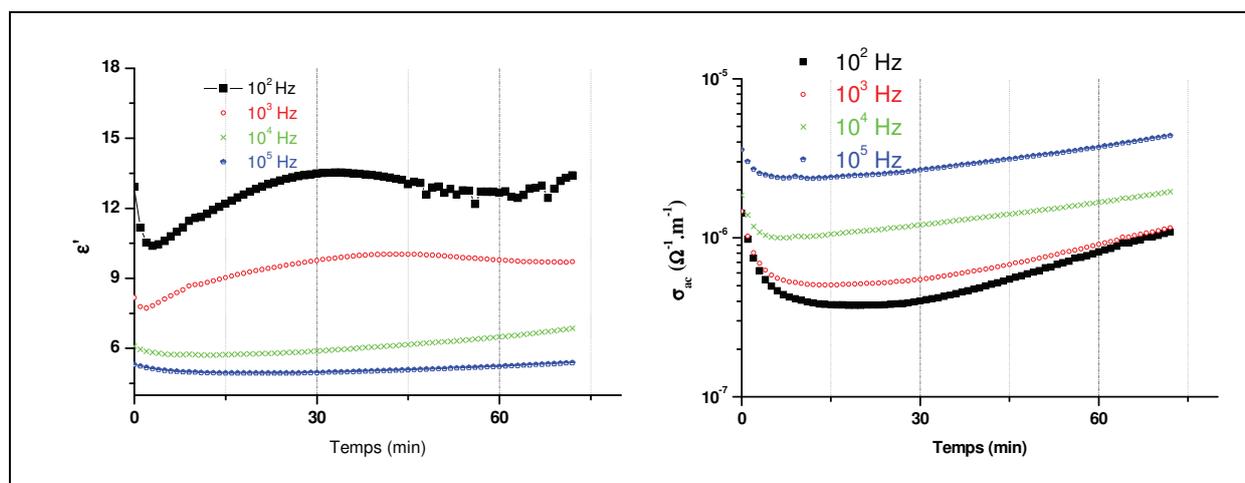


Figure V-81 : ϵ' et σ_{ac} du fil standard PEI/PAI à 400°C

Sous champ continu, le temps de vie enregistré est proche de celui du PAI seul (figure V-82).

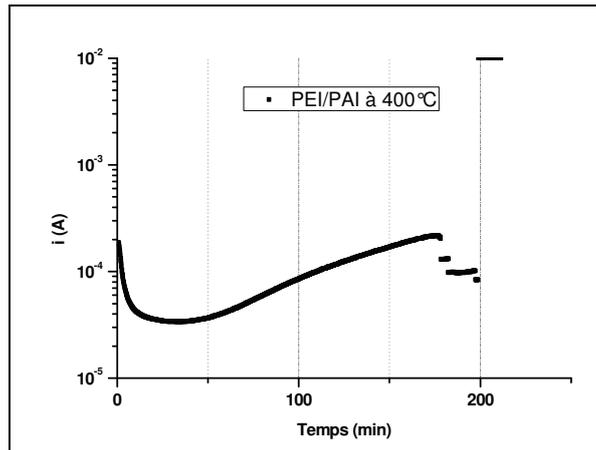


Figure V-82 : Courant DC du fil PEI/PAI à 400°C

La perte de masse de l'isolation PEI/PAI enregistrée au bout de 30mn est de 32% comme l'analyse ATG de la figure V-83 le montre. Nous remarquons que ce pourcentage correspond au même pourcentage calculé en sommant ceux mesurés précédemment qui étaient de 40% pour le PEI et de 15% pour le PAI, soit 26% et 5% dans le système mixte PEI/PAI où la répartition en PEI et PAI est approximativement 2/3 – 1/3. Les couches de PAI ne ralentissent donc pas la cinétique de dégradation du PEI mais assurent la stabilité de l'émail et l'isolation électrique malgré la dégradation des couches de PEI

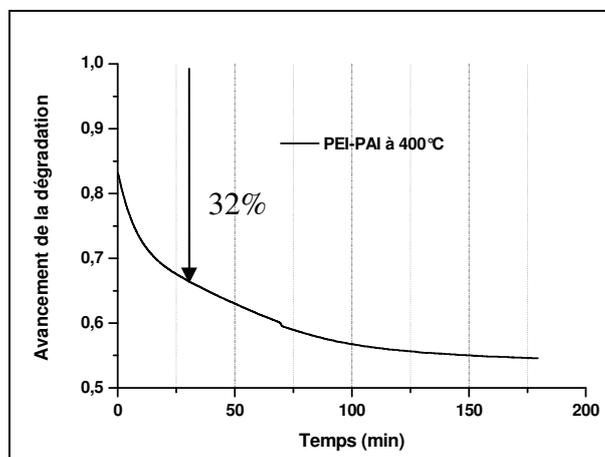


Figure V-83 : Perte de masse du PEI/PAI à 400°C (rampe de température de 2°C/min)

V.D.2.4. Fil émaillé PI

En ce qui concerne le fil émaillé PI, nous constatons que la permittivité se stabilise après 180mn d'isotherme à 400°C (figure V-84) à l'inverse de la conductivité AC qui ne cesse de diminuer.

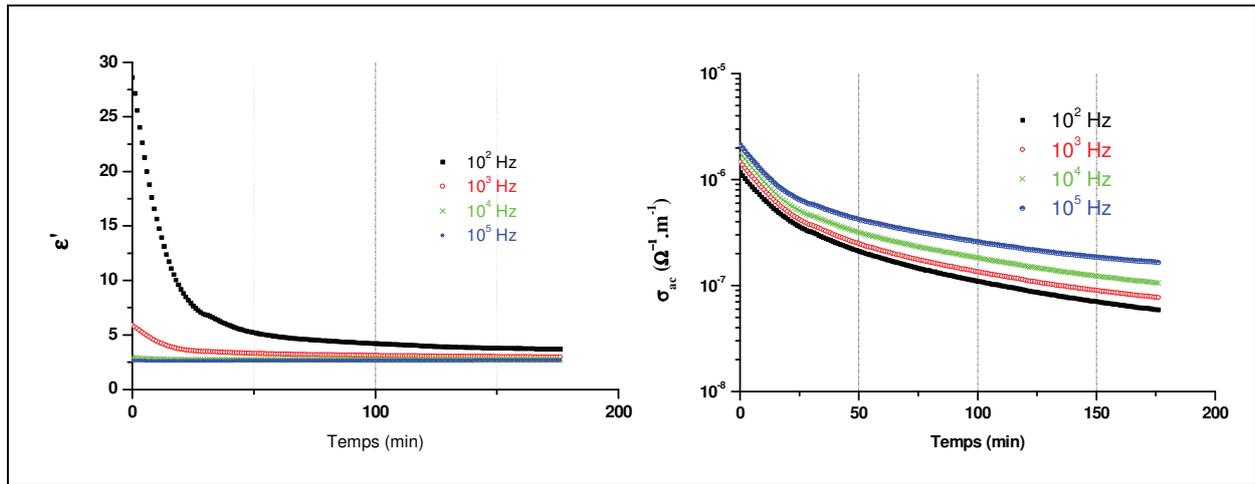


Figure V-84 : ϵ' et σ_{ac} du fil PI à 400°C

Les courants de conduction suivent une évolution similaire et ne semblent pas présenter de valeur asymptotique (figure V-85). Ceci indique que des transformations, du type cyclisations, peuvent se poursuivre à cette température. Ces dernières s'accompagnent d'une élimination d'eau qui est vraisemblablement à l'origine de la faible perte de masse enregistrée par ATG, dans les mêmes conditions que l'analyse électrique (figure V-86).

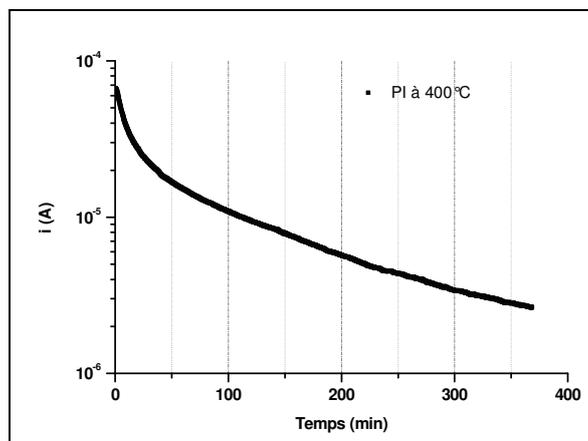


Figure V-85 : Courant DC du fil PI à 400°C

Cette perte de masse après 2h d'isotherme à 400°C n'est que de 0.06%. En considérant un rapport massique d'émail de 3% sur le fil émaillé (valeur non déterminée voir chapitre IV-A), cette perte de masse correspondrait à une perte de masse d'émail de seulement 2%.

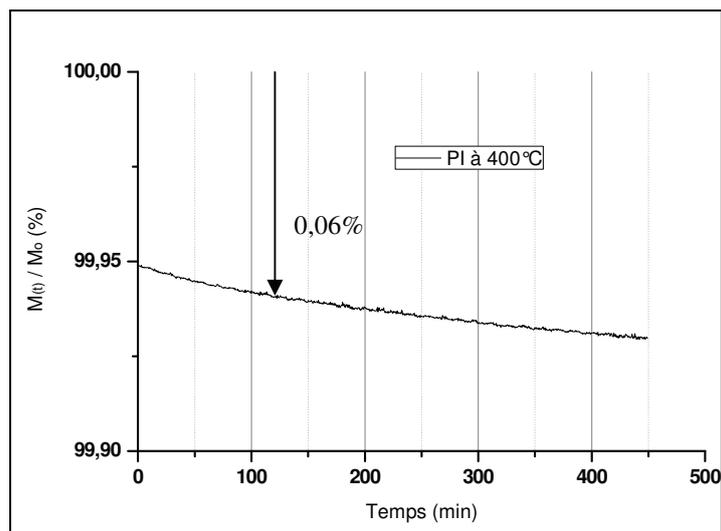


Figure V-86 : Perte de masse du PI à 400°C (rampe de température de 2°C/min)

Ainsi à l'identique des analyses IR qui ne présentent pas de modifications structurales ni de perte de masse à 400°C (figure V-42), les caractérisations électriques demeurent stables dans ces conditions d'analyses. Ces résultats confirment que ce matériau reste donc le plus approprié pour le type d'application visé.

V.D.3. Essais sur prototypes : du laboratoire à l'application industrielle.

En réalisant des essais sur prototypes, nous voulons tester les fils émaillés PEI/PAI, PAI et PI, dans les conditions réelles d'utilisation.

V.D.3.1 Protocole expérimental

Le protocole mis en place est le suivant :

- Installation du moteur en étuve.
- Mise en fonctionnement du moteur pendant 30 minutes puis début de la rampe de température jusqu'à 400°C.
- Simultanément, on enregistre la température de l'étuve, au niveau de la boîte à bornes et du chignon.
- Attente de l'arrêt du moteur suite à une défaillance.

V.D.3.2 Résultats du test

Les températures enregistrées au niveau du chignon des moteurs ainsi que dans l'enceinte du four sont présentées sur la figure V-87. Les bobinages sont constitués avec du fil PEI/PAI, du fil PAI LC30 et du fil PI. Le diamètre des conducteurs est de 0,67mm.

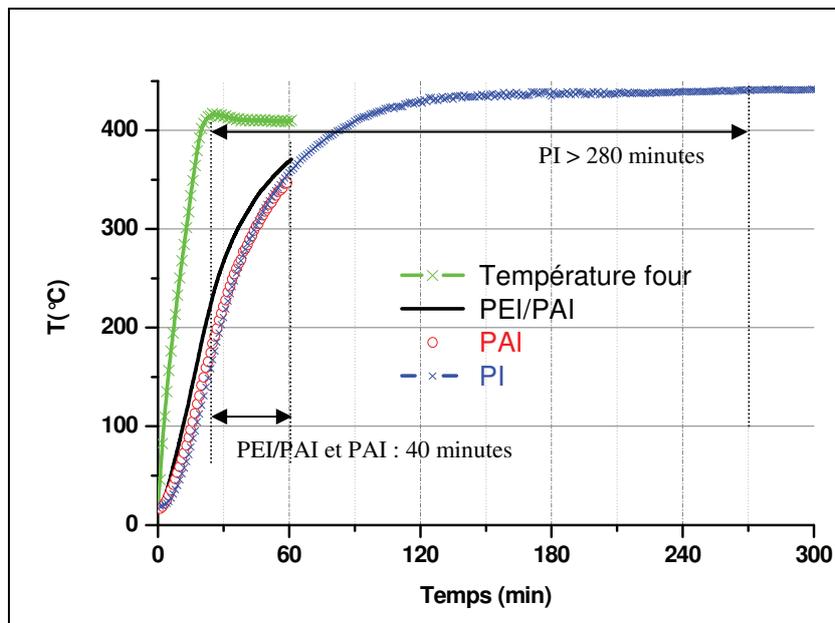


Figure V-87 : Température au niveau du chignon des moteurs pendant le test

On constate que le moteur équipé du fil PI tient les exigences du test et aurait, probablement, pu tenir plus longtemps que 280mn si nous n'avions pas stoppé le test en cours. Ce résultat est en parfaite adéquation avec les résultats obtenus en analyses thermique, structurale, mécanique et électrique.

A l'inverse, les moteurs équipés des fils PEI/PAI et PAI LC30 se sont arrêtés alors que la température de consigne n'était atteinte que depuis 40 minutes. La température mesurée à proximité du bobinage n'est d'ailleurs, à ce moment-là, que de 370°C pour le PEI/PAI et de 350°C pour le PAI LC30. Nous avons montré qu'à ces températures :

- Le fil émaillé PEI subit une dégradation thermique, ce qui affaiblit notablement ses propriétés mécanique et électrique. En outre, nous avons confirmé que les propriétés mécanique et électrique du fil PEI/PAI dépendent en grande partie du comportement du PEI.
- Le PAI, ce qu'indique nos analyses IR et ATG, n'est pas à proprement parlé dégradé dans ce domaine de température. Par contre, nous avons pu mettre en évidence, par analyse TMA, l'instabilité thermomécanique du fil émaillé PAI liée au fluage de l'émail au-delà de sa T_g .

Ces remarques nous permettent de postuler que la dégradation thermique du PEI et l'instabilité thermomécanique du PAI sont grandement responsables de la défaillance observée sur ces moteurs.

Pour mettre en évidence à quel point cette instabilité mécanique peut être pénalisante pour l'isolation électrique, nous avons procédé à des tests de thermoplasticité, tels que décrits par la norme IEC 60851-6 (Annexe 10). Nous avons imposé, lors de ces essais, d'alimenter directement les fils mis en contact avec une tension continue de 100 volts. Notre objectif est d'enregistrer le courant de fuite généré durant cet essai (figure V-88) jusqu'à ce que les âmes des deux fils soient en contact (arrêt du test).

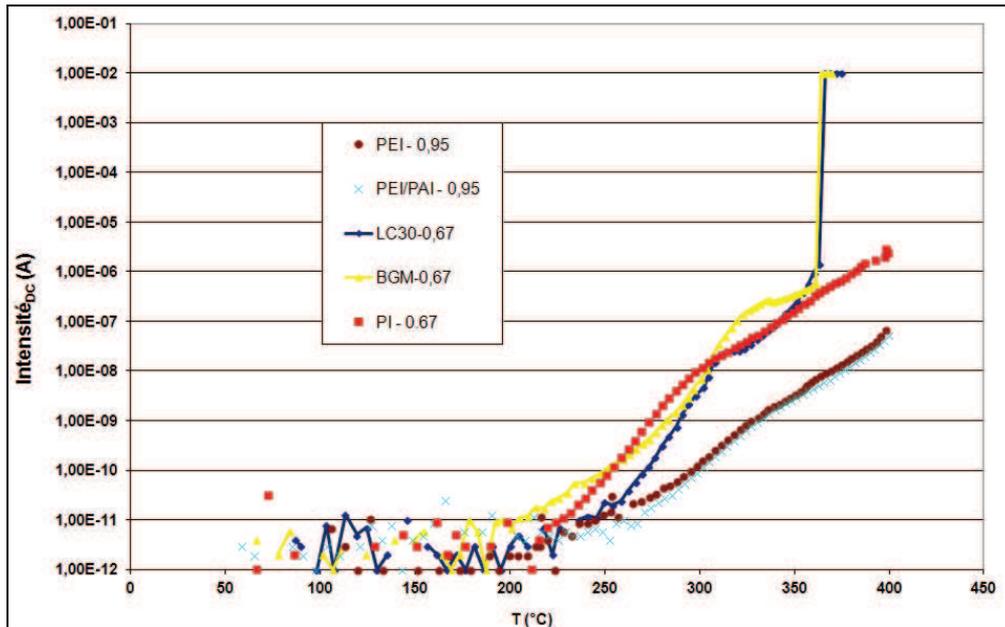


Figure V-88 : Courant enregistré dans les conditions de test de thermoplasticité lors d'une montée en température sur des fils de 0.95 de diamètre (PEI et PEI/PAI) et de 0.67 de diamètre (PAI LC30, PAI BGM et PI)

Pour tous les matériaux, nous sommes en mesure de détecter le courant de fuite à partir de 200°C. Cette analyse permet de mettre en évidence le fluage des deux fils émaillés PAI qui ne peuvent résister aux conditions thermomécaniques de ce test que jusqu'à 360°C. Il est à noter que cette température est très proche de la température à laquelle le moteur équipé du PAI LC30 est défaillant. Ceci nous laisse donc penser que l'instabilité thermomécanique du fil émaillé PAI, liée au fluage de l'émail au-delà de sa T_g , est grandement responsable de la défaillance observée sur ces moteurs.

A l'inverse, les fils émaillés en PEI, PEI/PAI et PI, sont à même de maintenir l'isolement entre les deux conducteurs jusqu'à 400°C. Ceci est dû vraisemblablement à leur meilleure rigidité mécanique. Néanmoins, comme l'indique la figure V-89, les fils émaillés PEI (et PEI/PAI) ne résistent que quelques minutes à 400°C, suite à la dégradation thermique et, par voie de conséquence, mécanique du PEI que nous avons mis en évidence par les analyses TMA.

Le courant de fuite mesuré sur les fils émaillés PI diminue constamment, comme nous l'avons remarqué dans le chapitre V.D.2.4. Les propriétés thermomécaniques de cet émail, réellement supérieures à celles des autres émaux (figure V-50), lui permettent de maintenir ses propriétés d'isolation électrique à un niveau acceptable.

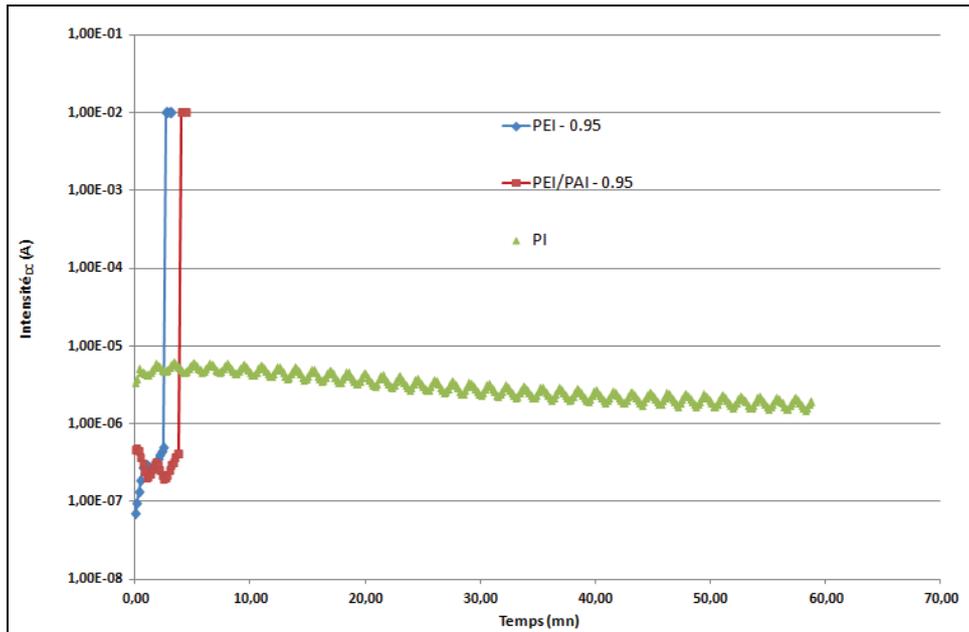


Figure V-89 : Courant de conduction isotherme à 400°C suite à la rampe imposée précédemment

En plus de valider nos travaux réalisés essentiellement sur un seul conducteur, ce test « pratique » était les éléments avancés pour justifier le dysfonctionnement des machines équipées de fil PEI/PAI et PAI (dégradation thermique du PEI et fluage du PAI).

La mise en place de ce dispositif, alliant température, contrainte mécanique et mesure du courant de fuite, permet ainsi d'évaluer la capacité de l'émail à résister aux contraintes combinées rencontrées dans les machines tournantes en fonctionnement à haute température.

V.D.4. Conclusion

Nous avons examiné, dans ce chapitre, les comportements diélectriques des fils émaillés jusqu'à 400°C, que nous avons complété par des analyses sous champ continu.

Après traitements thermiques nous avons mis en évidence, pour tous les fils émaillés, une diminution de la conductivité. Le tableau V-13 rassemble, pour chaque type de fil, les effets constatés, probables et peu probables de ces traitements thermiques sur l'évolution de divers phénomènes (réticulation, départ de solvant,...).

Effets des différents traitements thermiques	PEI	PAI LC30	PAI BGM	PI
Post-réticulation	O	X	x	x
Relaxations de contraintes mécaniques résiduelles	O	X	x	x
Evaporation de solvants résiduels	x	O	O	x
Post-condensation (par déblocage et/ou bout de chaîne réactive)	N	O	O	x
Imidisation par cyclisation des fonctions amide-acides	x	X	x	x

Tableau V-13 : Effets des différents traitements thermiques sur l'émail (O : constaté ; x : probable ; N : peu probable)

Les propriétés électriques mesurées à 400°C, jusqu'à l'apparition d'un court-circuit, nous ont permis d'établir un temps de vie pour les différents échantillons. Ces informations sont reportées dans le tableau V-14 sur lequel les pertes de masses enregistrées après 2 heures à 400°C sont également reportées.

	<u>PEI</u>	<u>PAI_{LC30}</u>	<u>PAI_{BGM}</u>	<u>PEI/PAI_(LC30)</u>	<u>PI</u>
Temps de vie AC (mn)	30	250	200	>70	>175
Temps de vie DC (mn)	1	150	175	175	>350
Perte de masse après 2h à 400°C	52%	22%	17%	43%	1-2%

Tableau V-14 : Temps de vie des différents fils émaillés sous champ alternatif et tension continue

Comparé à celle du PEI, la perte de la fonction isolation relevée à 400°C pour les PAI apparaît plus tardivement. Cette perte d'isolation provient de la dégradation progressive de l'émail et/ou du départ de volatils liée à la dégradation des fonctions esters, dans le cas du PEI, et des fonctions amides, dans le cas des PAI. La cinétique de dégradation des amides étant plus lente que celle des fonctions esters, nous ne détectons que 17% de perte de masse pour le PAI BGM et 22% pour le PAI LC30, contre 52% pour le PEI. L'ensemble de ces

résultats confirme que le PAI, du fait de sa meilleure stabilité thermique, permet d'améliorer le temps de vie du fil utilisé conjointement avec le PEI.

Nous avons pu remarquer qu'un traitement thermique du PEI a tendance à augmenter légèrement le temps de vie à 400°C. Cependant, tant que les effets liés aux phénomènes interfaciaux cuivre/émail et/ou émail/aluminium (wrinkling) ne sont pas mis hors de cause, il est difficile d'affirmer qu'il existe un lien direct entre le temps de vie et les traitements thermiques.

Les résultats obtenus sur les moteurs équipés de fil PEI/PAI et PAI LC30 ne satisfont pas aux conditions requises par les normes, contrairement à ceux équipés de fil PI. Tandis que la dégradation thermique du PEI détériore ses propriétés isolantes, nous avons montré que le fil PAI LC30 était plus stable thermiquement et chimiquement que le système mixte à 400°C et qu'il présentait une conductivité plus faible ainsi qu'un temps de vie supérieur à deux heures. Les contraintes mécaniques, combinées aux contraintes thermiques et électriques, seraient donc directement impliquées dans le processus aboutissant à la défaillance du moteur. Cette hypothèse a pu être vérifiée grâce à la mise en place d'une mesure du courant de fuite entre deux fils émaillés lors d'une analyse de thermoplasticité. Les conditions de cette analyse reflètent mieux les contraintes subies par le fil émaillé dans une machine électrique en fonctionnement contrairement à celles appliquées lors des analyses électriques sur fil émaillé métallisé. Bien que le fil PEI/PAI soit de classe thermique supérieure à celle du PAI LC30 (220°C au lieu de 200°C), le fait de le remplacer par un fil entièrement composé de PAI n'apporte pas d'amélioration en terme de temps de vie du moteur.

VI. Conclusions générales

Dans ce travail de thèse, nous avons validé plusieurs techniques d'analyses adaptées directement aux fils émaillés ce qui nous a permis d'étudier le comportement global des émaux.

- Les températures de dégradation des polymères sous air et sous hélium ont pu être mises en évidence. Les paramètres cinétiques de dégradation sous air en dynamique et en isotherme pour les deux émaux PAI, ont été calculés par les méthodes de Flynn-Wall-Ozawa et d'Abate. Nous avons remarqué que l'émail PAI BGM (nanochargé) était légèrement plus stable thermiquement que le PAI LC30, avec une énergie d'activation associée au mécanisme de dégradation moindre. Cette différence peut s'expliquer en outre par la présence de nanocharges dans le PAI BGM et/ou par la différence de formulation en terme de monomères et d'additifs (présence d'atomes de phosphore et de silicium dans le PAI BGM).
- Bien que conduites que jusqu'à 300°C, les analyses CG-MS des volatils (impuretés, produits de réaction,...) provenant des fils émaillés, ont permis d'expliquer :
 - les pertes de masse avant la dégradation des polymères,
 - les effets de recuits,
 - les évolutions des réponses électriques (ϵ^* , σ) et thermomécaniques lors de rampes jusqu'à 300°C.
- Nous avons pu confirmer, par spectroscopie IR (mode ATR), les températures auxquelles les polymères subissent des dommages irréversibles au sein de leur structure. Ceci se caractérise par la diminution puis la perte des fonctions esters et des fonctions amides respectivement à partir de 350°C pour l'émail PEI, et à partir de 400°C pour l'émail PAI. Dans les mêmes conditions, nous avons constaté que la structure du PI ne subissait pas d'évolutions notables confirmant son excellente stabilité thermique. Ceci est d'ailleurs mis en exergue par les analyses ATG où nous avons enregistré, au bout de 2 heures à 400°C, une perte de masse de 50% pour le PEI, de 8% pour le PAI LC30 et seulement de 1 à 2% pour le PI.

- La thématique principale de cette thèse étant au final la problématique du fonctionnement d'un moteur à 400°C pendant 2 heures, nous avons tenté de déterminer, par un critère électrique, le temps de vie des différents émaux. L'émail PEI, du fait de sa stabilité thermique insuffisante pour les conditions requises, montre des signes de faiblesse dès 360°C. Sa durée de vie à 400°C n'excède pas 30 minutes. Concernant l'émail PAI nous avons constaté, pour les deux types de PAI (nanochargé ou non) que la conductivité (et les pertes diélectriques) diminuent pendant la première heure. Mais, contrairement à l'émail PI, dont la conductivité continue de diminuer après 5 heures et demie de test, nous observons ensuite une élévation de cette conductivité. Les réponses électriques deviennent alors moins stables au bout de 150 minutes. Ceci peut s'expliquer par les conditions de test et à fortiori par la métallisation dont la cohésion avec l'émail a dû diminuer, suite à la dégradation de ce dernier.

Les propriétés thermiques de l'émail, mesurées directement sur les fils émaillés sont proches de celles obtenues sur les films étudiés lors de la thèse de M. Aymonino [1]. Par contre, les propriétés diélectriques mesurées sur les fils émaillés (PEI, PEI/PAI et PAI) fluctuent beaucoup plus que ce qui a été observé sur les films. Les propriétés thermiques des vernis d'émaillages semblent donc être moins affectées par le substrat et le procédé de cuisson que les propriétés électriques. En conséquence, afin d'étudier les propriétés électriques des vernis d'émaillage, notre travail permet d'affirmer qu'il est fortement conseillé de les évaluer sur un fil émaillé plutôt que sur un film obtenu par « casting » d'une solution.

- Des essais réalisés sur des prototypes en conditions réelles d'utilisation ont aussi été conduits. Les moteurs équipés de bobinages à base de fils émaillés PEI/PAI et PAI LC30 sont défaillants 40 minutes après avoir atteint l'isotherme de 400°C. Pourtant nous pouvions attendre du moteur équipé de fil PAI pleine couche, qu'il fonctionne plus longtemps. L'indice thermique du fil passe en effet de 200°C lorsque ce PAI est appliqué en surcouche au PEI, à 220°C dans une configuration pleine couche. Du fait d'un important fluage au-delà de la T_g , et ce même sur un échantillon recuit à 250°C pendant 3 heures, le PAI n'est pas suffisamment stable « mécaniquement », pour que l'isolation perdure pendant 2 heures à 400°C. L'aspect mécanique des contraintes imposées lors du fonctionnement du moteur est donc critique vis-à-vis de la tenue de l'émail à haute température. La mise en place d'un dispositif de mesure du courant de fuite lors de l'application d'une charge sur le croisement de deux fils émaillés, reflétant ainsi les

contraintes subies par l'émail lors du fonctionnement du moteur, a permis de valider les hypothèses faites sur l'analyse du dysfonctionnement du moteur.

Les moteurs équipés de fil émaillé PI continuent de fonctionner bien au-delà de 2 heures, ce qui confirme les résultats obtenus sur ce matériau par les différentes techniques, et leur utilisation dans l'application visée.

VII. Perspectives

Dans les conditions réelles de son utilisation, un moteur fonctionne en atmosphère oxydante. Néanmoins, nous ne pouvons pas assurer que l'atmosphère en contact du fil émaillé ait une teneur en oxygène importante (présence du vernis d'imprégnation à la surface du fil). La perméabilité du vernis d'imprégnation à l'oxygène pourrait faire l'objet d'une étude afin de quantifier cet effet.

Expérimentalement les vieillissements thermiques des fils, pour étudier l'influence du recuit sur les propriétés électrique et thermomécanique, n'ont été conduits que sous air. Il pourrait être intéressant de réaliser ces vieillissements sous gaz inerte afin de comparer leurs influences sur les propriétés du fil émaillé (perte de masse, évolution de la structure chimique, propriétés électrique et mécanique) à celles observées suite aux vieillissements réalisés sous air. Il faudrait aussi déterminer les paramètres cinétiques des deux PAI sous hélium.

Nous avons montré l'importance de l'aspect mécanique, il serait donc intéressant de poursuivre les essais mécaniques sur le film seul de manière à observer la variation des modules jusqu'à rupture de l'échantillon à 400°C. Des tests avant et après recuit pourraient être conduits pour déterminer si la présence de contraintes résiduelles est un atout ou au contraire pénalise les propriétés mécaniques à 400°C des émaillages. Pour les PAI, il serait important de démontrer l'existence de contraintes résiduelles par DMA, et déterminer si les recuits améliorent réellement la tenue mécanique à haute température (fluage moins important).

Du point de vue de la classe thermique, le fil émaillé PAI est actuellement le seul fil intermédiaire entre le fil standard (PEI/PAI) et le fil PI. Nous avons démontré, dans la configuration choisie (vernis d'imprégnation polyestermide B919), que nous ne pouvons pas faire usage du fil émaillé PAI LC30 dans l'application recherchée. Les propriétés thermomécaniques insuffisantes au-delà de la T_g du polymère, semblent en être la cause principale. Des moteurs équipés de fil émaillé PAI BGM sont actuellement prêts à être testés. Même si les propriétés thermiques du fil sont légèrement supérieures à celles du PAI LC30, il semblerait que les temps de vie à 400°C obtenus par les analyses électriques soient assez similaires. Comme l'évolution des propriétés thermomécaniques des deux PAI sont aussi

assez proches, il est fort probable que les moteurs équipés de fil émaillé PAI BGM dysfonctionneront de la même manière.

Suite à nos travaux de thèse, nous préconiserions de poursuivre en priorité :

-L'étude de la perméabilité des vernis d'imprégnation à l'oxygène de l'air, pour pouvoir déterminer le taux de gaz au contact de l'émail.

-L'étude complète du système d'isolation fil émaillé/vernis d'imprégnation.

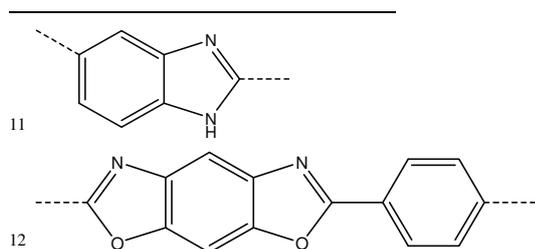
-La synthèse de nouveau vernis d'émaillage.

Ce dernier point est cité car nous n'avons pas pu, dans ce travail, déterminer le comportement du système d'isolation complet {fil émaillé + vernis d'imprégnation}. Pourtant, plusieurs points mériteraient d'être éclaircis comme la compatibilité chimique entre ces deux composants lors du process ou encore l'écoulement du vernis dans les encoches du moteur lors de la phase d'imprégnation. Il faudrait aussi pouvoir déterminer les comportements thermique, mécanique et électrique du vernis d'imprégnation seul. En effet, ce vernis a pour première fonction de maintenir mécaniquement les chignons du bobinage. Cependant, cette fonction ne peut être maintenue, si à hautes températures, le vernis se dégrade. En conséquence, l'étude de l'influence de paramètres tels que le taux d'imide ou de réticulation dans la formulation, sur les propriétés finales de ces vernis, semble cruciale pour s'approcher encore mieux des conditions réelles d'utilisation.

Pour trouver un « concurrent » au PI, il faudrait alors :

-soit améliorer la formulation des PAI, de manière à exploiter entièrement leurs propriétés thermiques satisfaisantes,

-soit synthétiser un nouveau polymère haute performance (polysulphone, polybenzimidazole¹¹, poly(p-phenylène-2,6,benzobisoxazole¹²,...), adapté aux problématiques inhérentes aux procédés d'émaillage.



VIII. Références

1. Aymonino F., *Contribution à l'étude du comportement des systèmes d'isolation des machines tournantes à courant alternatif fonctionnant sous très hautes températures (200-400°C)*. Thèse, 2008. Université Paul Sabatier Toulouse III.
2. Anton A., K.-W. Lienert, and G. Hegemann, *Wire Enamels – An application for high performance polymers unknown to chemists*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2008. 293(5): p. 331-339.
3. Lienert K.-W., *Poly(ester-imide)s for Industrial Use*. *Advances in Polymer Science Progress in Polyimide Chemistry II 1999*. Volume 141.
4. Meyer J., US 3426098, 1965. Schenectady Chem Inc.
5. Biondi G., *Poly(esterimide) Wire Enamels: coatings with the right combination of thermal and mechanical properties for many applications*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2008. 293(5): p. 361-372.
6. Chiang W.-Y. and W.-C. Chiang, *Condensation polymerization of multifunctional monomers and properties of related polyester resins. II. Thermal properties of polyester—imide varnishes*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1988. 35(6): p. 1433-1439.
7. Wardzinska E., P. Penczek, J. Stanecka, B. Los-kuchta, E. Platek, K. Wiaduch, W. Jewloszewicz, and T. Jarmulski, *Method for making polyesterimide varnishes*. US5907028 1999.
8. Bhanu V.A., *Polyester wire enamels – reliable coatings in the wire industry from the beginning to nowadays*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2008. 293: p. 340-349.
9. Hampl E.F. and Iqbal M., *High purity aromatic polyesters*. US5295040 1994.
10. Kotoura M. and K. Tsunashima, *Polyester film and process for the preparation thereof* EP 778316, 1997.
11. Yamaguchi K., M. Fujiomori, and M. Aizawa, JP 56062823. Nitto Electric Ind. Co Ltd, 1979.
12. Uchiyam A. and K. Suzuki, JP 8188713. Hitachi Chem. Co Ltd, 1996.
13. Murray T.J., *Poly(amide-imides) : Wire enamels with excellent thermal and chemical properties*. *Macromol. Mat. Eng.*, 2008. 293: p. 350-360.
14. Rost A.S., *Coating for solderable wires for the modern electric industry*. *Macromol. Mat. Eng.* , 2008. 293(373-386).
15. Leca M., O. Segarceanu, and S. Serban, *Solubility, curing and heat resistance of some ester-imide oligomers as a function of the nature and content of some comonomers*. *Thermochimica Acta*, 1997. 299(1-2): p. 153-160.
16. Sato M., H. Kondo, and M. Yokoyama, *Preparation of phosphorus-containing polymers. XXVII. Polyester-imides that contain phenoxaphosphine rings*. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1982. 20(2): p. 335-342.
17. Wardzinska E. and P. Penczek, *Polyesterimide resins with built-in polycyclic compounds*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. 100: p. 4066-4073.

18. Frosch C., *Linear polymer containing cyclic imide groups*. US 2421024, 1947. Bell Telephone Labs.
19. Lavin E., *Coating composition prepared from condensation products of aromatic primary diamines and tricarboxylic compounds* US 3260691, 1966. Monsanto
20. Yamazaki N., F. Higashi, and M. Matsumoto, *Studies on reaction of the N-phosphonium salts of pyridines XIV. Wholly aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by using phosphate in the presence of metal salts*. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1975. 13: p. 1373-1380.
21. Banihashemi A., B. Tamami, and A. Abdolmaleki, *Synthesis and characterization of new aromatic poly(amide-imide)s derived from Bis(3-trimellitimidophenyl) Phenyl phosphine oxide and various aromatic diamines*. Journal of the Iranian chemical society, 2004. 1(2): p. 141-151.
22. Fan S., G. Schwarz, and H. Kricheldorf, *Cyclic aromatic polyamides via the triphenylphosphite method*. J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem., 2006(41): p. 779.
23. Keating J.T. and J.L. Simonian, *Polyamide-imide resins prepared from the reactions of aromatic diisocyanate with mixtures of polycarboxylic acid and anhydride*. US3843587, 1969.
24. Cancilleri E., G. Biondi, and G. Loggi, *Nano-modified wire enamels and enamelled wires thereof*. EP1983022A1, 2008.
25. Calebrese C., J.K. Nelson, L.S. Schadler, and D. Schweickart, *Polyamideimide-alumina nanocomposites for high-temperatures*. 10th IEEE International Conference on Solid Dielectrics (ICSD) 2010.
26. Mesaki M. and Y. Tatematsu, *Hybrid composites of polyamide-Imide and silica applied to wire insulation*. Furukawa Review, 2002. 22.
27. Edwards W.M. and I.M. Robinson, *Polyimides of pyromellitic acid*. US 2710853, 1955. E.I. Dupont de Nemours and Company.
28. Gresham W.F. and M.A. Naylor, *Novel Polyimides*. US2731447, 1956. Dupont de Nemours and Company.
29. Sroog C.E., A.L. Endrey, S.V. Abramo, C.E. Berr, W.M. Edwards, and K.L. Olivier, *Aromatic polypyromellitimides from aromatic polyamic acids*. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1965. 3(4): p. 1373-1390.
30. Endrey A.L., *Process for preparing polyimide by treating polyamide-acids with lower fatty monocarboxylic acid anhydride*. US 3179630, 1965. Dupont de Nemours and Company.
31. Dhara M.G. and S. Banerjee, *Fluorinated high-performance polymers: Poly(arylene ether)s and aromatic polyimides containing trifluoromethyl groups*. Progress in Polymer Science, 2010. 35(8): p. 1022-1077.
32. Gain O., *Synthèse et caractérisation de polyimides aromatiques à propriétés diélectriques spécifiques*. Thèse de Doctorat, 1995. Université Lyon1.
33. Feger C., *Curing of polyimides*. Polymer Engineering & Science, 1989. 29(5): p. 347-351.
34. Grenier-Loustalot M.-F., F. Joubert, and P. Grenier, *Mechanisms and kinetics of polymerization of thermoplastic polyimides. II. Study of "bridged"*

- dianhydride/aromatic amine systems*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1993. 31(12): p. 3049-3063.
35. <http://www.istusa.com/pdf/Pyre-ML-Technical-Bulletin.pdf>, Visité le 25/04/2012.
 36. Hamciuc E., C. Hamciuc, and M. Olariu, *Thermal and electrical behavior of polyimide/silica hybrid thin films*. Polymer Engineering & Science, 2010. 50(3): p. 520-529.
 37. Suzuki K., K. Murouchi, and Y. Magari, *New heat resistant magnet wire "Poly-imide silica hybrid enameled wire"*. Hitachi Cable Review, 2001. 20.
 38. Hennebicq B., *Contribution à la synthèse de vernis d'émaillage à prise photochimique*, in *Thèse, Université Lyon 1*. 2001.
 39. McGregor C.W. and S.E. Summers, *High solids polyamide-imide magnet wire enamel*, 1982, US4374221, 1982 Essex Group, Inc.
 40. Incremona J.H., *Polyamide-imide polymer having an ordered structure*. US3852106, 1969. Dupont de Nemours and Company.
 41. König S.T., K.W. Lienert, Schmidt G., *Polyamide-imide resin solution and the use thereof for producing wire enamels*. US7122244, 2001. Altana Electrical Insulation GmbH
 42. Xu J.J., *Polyamideimide composition*. US6914093, 2005.
 43. Xu J.J., *Abrasion resistant coated wire*. EP1067560, 2001.
 44. Lee J.H., *Enamel varnish composition for enamel wire and enamel wire using the same* US 7972693, 2005.
 45. Anton A. and R. Wagner, *Vernis à base de polyamide-imide modifié et son procédé de fabrication*. EU 0315925, 1988. Alsthom.
 46. Foureys J.L., R. Wagner, and A. Anton, *Procédé de fabrication d'un vernis d'émaillage à base de polyamide-imide à solvant polaire aprotique et vernis d'émaillage obtenu par ce procédé*. EP 0516536A1, 1992. GEC Alsthom SA.
 47. Diner O. and J. Arsonneau, *Influence de certains facteurs de fabrication sur les propriétés mécaniques finales de fil de cuivre émaillés 0,32mm, pour deux qualités différentes de cuivre*. Revue de Statistique Appliquée, 1962. 10(2): p. 17-39.
 48. Xu J.J., A.R. Kneer, K.D. Bultmeier, and M.W. Lindvay, *Curing of magnet wire coatings monitored by real-time FTIR* Proc. EEIC/EMCW, 1997: p. 233.
 49. Plage B., and H.-R. Schulten., *Thermal degradation and mass spectrometric fragmentation processes of polyesters studied by time-/temperature-resolved pyrolysis-Field ionization mass spectrometry*. Macromolecules, 1990. 23: p. 2642-2648.
 50. Trezvov V., A. Arsenyev, and N. Saratovskaya, *The use of FTIR spectroscopy for determination of the optimal regime of enamelling process with polyesterimide enamels*. Proc. EEIC/EMCW 1997: p. 229.
 51. Lienert K-W., *Investigation of the curing reaction mechanism of polyester and polyesterimide wire enamels*. EEIC/EMCW conference, 1995: p. 233-237.
 52. Robertson G.P., M.D. Guiver., Yoshikawa M., Brownstein S., *Structural determination of Torlon®4000T polyamide-imide by NMR spectroscopy*. Polymer, 2004. 45: p. 1111-1117.

53. Cho J.H., D.I. Kong, C.E. Park, and M.Y. Jin, *Effect of curing temperature on the adhesion strength of polyamideimide/ copper joints*. Journal of adhesion science and technology, 1998. 12: p. 507-521.
54. Xu J.J., *Polyamideimide composition*. US6914093, 2005.
55. Niyogi S., S. Maiti, and B. Adhikari, *Polyimide and nylon 6 blend film: preparation, characterization and thermal behavior*. Polymer Engineering & Science, 2002. 42(2): p. 336-345.
56. Pramoda K.P., S. Liu, and T.-S. Chung, *Thermal imidization of the precursor of a liquid crystalline polyimide*. Macromolecular Materials and Engineering, 2002. 287(12): p. 931-937.
57. Costa L., G. Camino, M.E. Quennesson, and M. Bartholin, *Thermal behaviour of polybenzhydrolimides*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1987. 11(0): p. 251-261.
58. Korshak V.V. and S.V. Vinogradova, *Dependence of thermal stability of polymers on their chemical structure*. Russian Chemical Reviews, 1968. 37(11): p. 885.
59. Bush X., *Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural époxyde*. Thèse, 2000. Ecoles des Mines de Paris.
60. Grigg M.N., *Thermo-oxidative degradation of polyamide 6*. 2006.
61. Bolland J.L. and G. Geoffrey, *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins*. Transactions of the Faraday Society, 1946. 42: p. 236-243.
62. Conley R.T., *Thermal stability of polymers*. 1970.
63. Pogany G.A., *Heat resistance of epoxy resins*. British Polymer Journal, 1969. 1(4): p. 177-179.
64. Tudgey G. F., *The effects of oxidative and hygrothermal ageing on carbon fibre composites comprising hydrophobically enhanced epoxy matrices*. Ph D, 1998.
65. Dyakonov T., P.J. Mann, Y. Chen, and W.T.K. Stevenson, *Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems-II: Residues of degradation*. Polymer Degradation and Stability, 1996. 54(1): p. 67-83.
66. Lazzari M. and O. Chiantore, *Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers*. Polymer, 2000. 41(17): p. 6447-6455.
67. Abate L., I. Blanco, A. Orestano, A. Pollicino, and A. Recca, *Kinetics of the isothermal degradation of model polymers containing ether, ketone and sulfone groups*. Polymer Degradation and Stability, 2005. 87(2): p. 271-278.
68. MacCallum J.R., *Comprehensive polymer science*. Vol. 1, 1989. Allen G. ,editor.(Oxford : Pergamon).
69. Carlier V., J. Devaux, R. Legras, and P.T. McGrail, *The percentage of rigid chain length, (PRCL), a new concept for predicting glass transition temperatures and melting points of poly(aryl ether ketones) and poly(aryl ether sulfones)*. Macromolecules, 1992. 25(24): p. 6646-6650.
70. Freeman E.S. and B. Carroll, *The Application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate*. The Journal of Physical Chemistry, 1958. 62(4): p. 394-397.

71. Flynn J.H. and L.A. Wall, *A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1966. 4(5): p. 323-328.
72. Vyazovkin S., *Computational aspects of kinetic analysis.: Part C. The ICTAC Kinetics Project - the light at the end of the tunnel?* Thermochemica Acta, 2000. 355(1-2): p. 155-163.
73. Budrugaec P., A.L. Petre, and E. Segal, *Some problems concerning the evaluation of non-isothermal kinetic parameters*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1996. 47(1): p. 123-134.
74. Jankovic B., *A kinetic study of the isothermal degradation process of Lexan® using the conventional and Weibull kinetic analysis*. Journal of Polymer Research, 2009. 16(3): p. 213-230.
75. Ozawa T., *Estimation of activation energy by isoconversion methods*. Thermochemica Acta, 1992. 203(0): p. 159-165.
76. Coats A.W. and J.P. Redfern, *Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data*. Nature, 1964. 201(4914): p. 68-69.
77. MacCallum J.R. and J. Tanner, *The kinetics of thermogravimetry*. European Polymer Journal, 1970. 6(7): p. 1033-1039.
78. Doyle C.D., *Kinetic analysis of thermogravimetric data*. Journal of Applied Polymer Science, 1961. 5(15): p. 285-292.
79. Doyle C.D., *Series approximations to the equation of thermogravimetric data*. Nature, 1965. 207(4994): p. 290-291.
80. Flynn J.H., Journal of Thermal Analysis, 1988. 34: p. 367.
81. Hill D.J.T., L. Dong, H. O'Donnell, G. George, and P. Pomery, *Thermal degradation of polymethacrylonitrile*. Polymer degradation and stability, 1993. 40: p. 143-150.
82. Abate L., I. Blanco, A. Pollicino, and A. Recca, *Determination of degradation apparent activation energy values of polymer*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002. 70: p. 63-73.
83. Pohl H.A. and A. Herbert, *The thermal degradation of polyesters*. Journal of the American Chemical Society, 1951. 73(12): p. 5660-5661.
84. Montaudo G. and C. Puglisi, *Thermal degradation mechanisms in condensation polymers*. Developments in polymer degradation, 1987. 7: p. 48-51.
85. Chi Z., X. Yao, Y. Zhang, and J. Xu, *Thermal decomposition kinetics of thermotropic liquid crystalline polyesterimides*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. 98(6): p. 2467-2472.
86. Goldfarb I.J. and McGuhan R., *Thermal degradation of polyester*. Air Force Materials Laboratory, 1968. TR-68-182(Part 1).
87. Spassky N., V. Simic, L.G. Hubert-Pfalzgraf, and M.S. Montaudo, *Synthesis of aliphatic polyesters by controlled ring-opening polymerization of cyclic esters. Characterization, properties, transesterification reactions*. Macromolecular Symposia, 1999. 144(1): p. 257-267.
88. Ritchie P.D., Soc. Chem. Ind., 1961. Monograph 13: p. 107-131.
89. Fairgrieve S., *Degradation and stabilisation of aromatic polyesters*. Smithers Rapra Technology, 2009: p. 65-102.

90. Yoda K., A. Tsuboi, M. Wada, and R. Yamadera, *Network formation in poly(ethylene terephthalate) by thermooxidative degradation*. Journal of Applied Polymer Science, 1970. 14(9): p. 2357-2376.
91. Straus S. and L.A. Wall, *Influence of Impurities on the Pyrolysis of Polyamides I*. Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry, 1959. 63A(3).
92. Jang B.N. and C.A. Wilkie, *The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites*. Polymer, 2005. 46(10): p. 3264-3274.
93. Dine-Hart R.A., B.J.C. Moore, and W.W. Wright, *Aromatic polyamides*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1964. 2(4): p. 369-373.
94. Rodé V.V., P.N. Gribkova, Y.S. Vygodskii, S.V. Vinogradova, and V.V. Korshak, *Thermal oxidation of certain aromatic polyamides at high temperatures*. Russian Chemical Bulletin, 1969. 18(1): p. 73-76.
95. Krasnov E.P., Savinov V.M., Sokolov L.B., Logunova V.I., Belyakov V.K., and Polyakova T.A., *Thermal degradation of isomeric aromatic polyamides*. Polymer Science USSR, 1966. 8: p. 380.
96. Moldoveanu S., *Analytical pyrolysis of synthetic organic polymer*. Techniques and instrumentation in analytical chemistry, 2005. 25.
97. Cai G. and W. Yu, *Study on the thermal degradation of high performance fibers by TG/FTIR and Py-GC/MS*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011. 104(2): p. 757-763.
98. Rudakov A.P., M.I. Bessonov, M.M. Koton, Pokrovsk.Ei, and E.F. Fedorova, *Isomeric High-Temperature Transformations in Polyimides*. Doklady Akademii Nauk Sssr, 1965. 161(3): p. 617-&.
99. Sazanov Y.N. and L.A. Shibaev, *High-Temperature degradation of compounds modeling polyimide fragments*. Thermochemica Acta, 1976. 15(1): p. 43-54.
100. Li L.Q., C.X. Guan, A.Q. Zhang, D.H. Chen, and Z.B. Qing, *Thermal stabilities and the thermal degradation kinetics of polyimides*. Polymer Degradation and Stability, 2004. 84(3): p. 369-373.
101. Gornicka B. and L. Gorecki, *TGA/DTG/DSC investigation of thermal ageing effects on polyamide-imide enamel*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010. 101(2): p. 647-650.
102. Hu Z.Q., M.H. Wang, S.J. Li, X.Y. Liu, and J.H. Wu, *Ortho alkyl substituents effect on solubility and thermal properties of fluorenyl cardo polyimides*. Polymer, 2005. 46(14): p. 5278-5283.
103. Lua A.C. and J.C. Su, *Isothermal and non-isothermal pyrolysis kinetics of Kapton((R)) polyimide*. Polymer Degradation and Stability, 2006. 91(1): p. 144-153.
104. Snyder R.W., B. Thomson, B. Bartges, D. Czerniawski, and P.C. Painter, *Ftir studies of polyimides - Thermal curing*. Macromolecules, 1989. 22(11): p. 4166-4172.
105. Ortelli E.E., F. Geiger, T. Lippert, and A. Wokaun, *Pyrolysis of Kapton (R) in air: An in situ DRIFT study*. Applied Spectroscopy, 2001. 55(4): p. 412-419.
106. Sazanov Y.N., *Thermoanalytical investigation of high-temperature transformations of polyimides*. Journal of Thermal Analysis, 1988. 34(4): p. 1117-1139.

107. Bruck S.D., *Thermal degradation of an aromatic polypyromellitimide in air and vacuum-I - Rates and activation energies*. Polymer, 1964. 5(9): p. 435-446.
108. Clark R.P., *The Thermal decomposition of poly-4,4'-oxydiphenylene pyromellitimide*. Thermochemica Acta, 1973. 6(5): p. 473-480.
109. Guo W., T.-H. Chuang, S.-T. Huang, W.-T. Leu, and S.-H. Hsiao, *Thermal degradation behaviour of aromatic poly(ester-imide) investigated by pyrolysis-GC/MS*. Journal of Polymer Research, 2007. 14(5): p. 401-409.
110. Li H., D. Wang, L. Fan, and S. Yang, *Preparation and characterization of a novel thermally stable unsaturated poly(ester-imide) based on 1,4-bis[2'-trifluoromethyl-4'-(4''-carboxylic acid)trimellitimido phenoxy]benzene*. European Polymer Journal, 2006. 42(3): p. 534-543.
111. Hsiao S.-H. and W.-T. Leu, *Synthesis and properties of novel aromatic poly(esterimide)s bearing naphthalene-2,7-diyl units*. High Performance Polymers, 2004. 16(3): p. 461-479.
112. Kricheldorf H.R. and R. Pakull, *New polymer syntheses. 20. Liquid-crystalline poly(ester imides) derived from trimellitic acid, .alpha.,.omega.-diaminoalkanes, and 4,4'-dihydroxybiphenyl*. Macromolecules, 1988. 21(3): p. 551-557.
113. Puglisi M., *Thermal degradation mechanisms in condensation polymers*. Developments in polymer degradation, 1987. 7: p. 35.
114. Havens S.J. and P.M. Hergenrother, *Polyamideimides containing carbonyl and ether connecting groups*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1990. 28(9): p. 2427-2436.
115. Banihashemi A. and H. Behniafar, *Synthesis and characterization of novel aromatic poly(amide-imide)s derived from 2,2'-bis(4-trimellitimidophenoxy)biphenyl or 2,2'-bis(4-trimellitimidophenoxy)-1,1'-binaphthyl and various aromatic diamines*. Polymer International, 2003. 52(7): p. 1136-1144.
116. Tsay S.-Y., M.-F. Tsai, and B.-K. Chen, *Synthesis and properties of fluorinated polyamideimides with high solubility*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. 95(2): p. 321-327.
117. Wang H. H. and S.P. Wu, *Synthesis and their thermal and thermo-oxidative properties of poly(benzimidazole amide imide) copolymers*. Journal of Polymer Research, 2005. 12(1): p. 37-47.
118. Araki C. and T. Taguchi, *Thermal degradation of polyesterimide magnet wire*. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1993.
119. Jonscher A.K., *The universal dielectric response*. Nature, 1977. 267(5613): p. 673-679.
120. Das-Gupta D.K., K. Doughty, Brockley R.S., *Charging and discharging currents in polyvinylidene fluoride*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1980. 13(11): p. 2101-2114.
121. Nguyen M.Q., D. Malec, D. Mary, P. Werynski, B. Gornicka, L. Therese, and P. Guillot, *Investigations on dielectric properties of enameled wires with nanofilled varnish for rotating machines fed by inverters*. IEEE Electrical Insulation Conference, 2009.
122. Kikuchi Y., T. Murata, N. Fukumoto, M. Nagata, Y. Wakimoto and T. Yoshimitsu, *Investigation of partial discharge with twisted enameled wires in atmospheric humid*

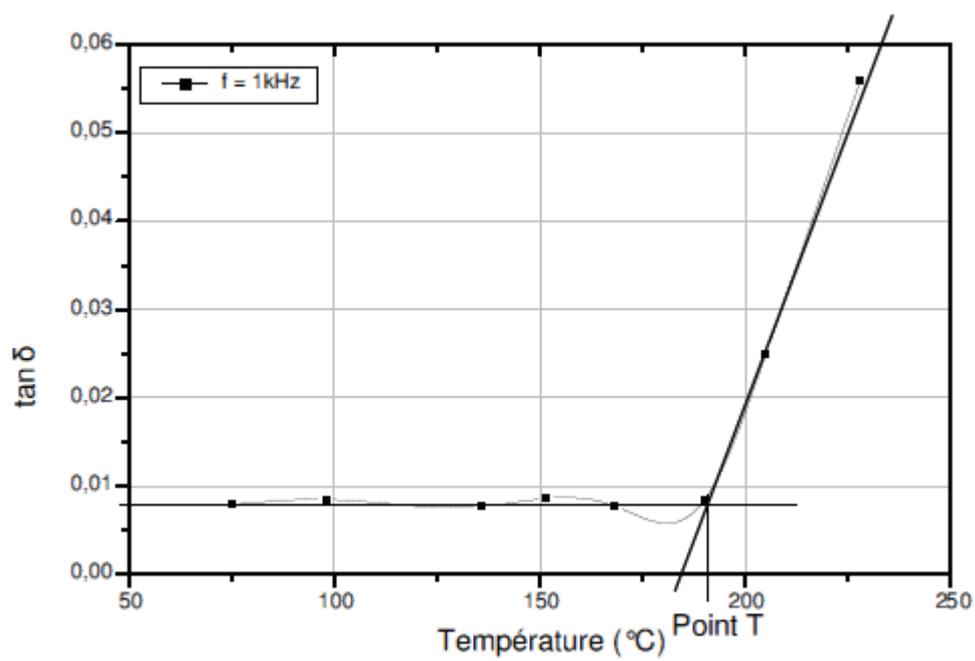
- air by optical emission spectroscopy*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2010. 17(3): p. 839-845.
123. Kikuchi Y., T. Murata, Y. Uozumi, N. Fukumoto, M. Nagata, Y. Wakimoto and T. Yoshimitsu, *Effects of ambient humidity and temperature on partial discharge characteristics of conventional and nanocomposite enameled magnet wires*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008. 15(6): p. Dec 2008.
 124. Winkeler M. and R.W. Goetter, *Nanomaterials in liquid electrical insulation for use in inverter duty applications*. IEEE Electrical Insulation Conference, 2009
 125. Nedjar M. and A. Beroual, *Weibull statistics in electrical aging of polyesterimide under AC voltage*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. 116(3): p. 1593-1596.
 126. Diahm S., M.L. Locatelli, T. Lebey, and S. Dinculescu, *Dielectric and thermal properties of polyamide-imide (PAI) films*. IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2009 p. 482-485.
 127. Lida K., R. Nakanishi, S. Nakamura, G. Sawa, T. Okumura, and C. Takeya, *Preparation of polyamideimide films containing glass by sol-gel process and their dielectric breakdown* IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 1993: p. 618-623.
 128. Hamciuc C., E. Hamciuc, L. Okrasa, and Y. Kalvachev, *The effect of zeolite L content on dielectric behavior and thermal stability of polyimide thin films*. Journal of Materials Science, 2012. 47(17): p. 6354-6365.
 129. Khazaka R., M.L. Locatelli, S. Diahm, P. Bidan, L. Dupuy, and G. Grosset, *Broadband dielectric spectroscopy of BPDA/ODA polyimide films*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013. 46(6): p. 065501.
 130. R. Khazaka, M.L. Locatelli, S. Diahm, *Conductivity spectroscopy and conduction current measurements of poly imide thin films during high temperature aging*. 14th International Symposium on Electrets (IEEE), 2011: p. 107-108.
 131. Diahm S., M.L. Locatelli, and Thierry Lebey, *Improvement of polyimide electrical properties during short-term of thermal aging*. 2008 Annual report of the IEEE CEIDP, 2008: p. 79-82.
 132. Diahm S., S. Zelmat, M.-L. Locatelli, S. Dinculescu, M. Decup, T. Lebey, *Dielectric breakdown of polyimide films: area, thickness and temperature dependence*. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 2010. 17(1): p. 18-27.
 133. Bremer P.J. and G. Geesey, *Determination of the feasibility of using attenuated total reflectance Fourier transform-infrared spectroscopy to evaluate thermal ageing of enamel-coated magnet wire*. Journal of Materials Science, 1997. 32(1): p. 141-146.
 134. Kellner R., J.-M. Mermet, M. Otto, M. Valcarel, and H.M. Widmer, *Analytical Chemistry : A modern approach to analytical science, second edition*. 2004.
 135. Nieuwenhuys P.V., *Synthèse de nouveaux ignifugeants par génération in situ de charge inorganique à base de phosphore en matrice polymère fondu* in Thèse, Université de Lyon. 2008.
 136. Boullanger C., J.P. Chapel, L. Danel, and J. Fournier, *Adhesion mechanisms of enamel-varnishes on copper: Adhesion promoter versus corrosion inhibitor*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. 89(4): p. 952-958.

137. Vega-Baudrit J., M. Sibaja-Ballesteros, P. Vazquez, S. Nunez, J.M. Martin-Martinez, and L. Benavides-Rodriguez, *Kinetics of isothermal degradation studies in adhesives by thermogravimetric data: effect of hydrophilic nanosilica fillers on the thermal properties of thermoplastic polyurethane-silica nanocomposites*. 2008. 2(3): p. 220-226.
138. Vlad-Bubulac T., C. Hamciuc, O. Petreus, and M. Bruma, *Synthesis and properties of new phosphorus-containing poly(ester-imide)s*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2006. 17(9-10): p. 647-652.
139. Holland B.J. and J.N. Hay, *The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-fourier transform infrared spectroscopy*. *Polymer*, 2002. 43(6): p. 1835-1847.
140. Steinhaus R., *Better curing control of enamelled winding wire by means of thermo-analytical test procedures* Proceedings of the 19th EEIC/ICWA 1989: p. 164 - 168
141. Mettler and Toledo, *Thermal Analysis Tutorial Kit*. p. 23.
142. Sichina W.J., *Characterization of polymers by TMA*. Perkin Elmer Technical Note. http://www.axelproducts.com/downloads/PEtech28_TMA.pdf.
143. Serghei A., M. Tress, D. Chen, F. Kremer, and T.P. Russell, *Enhancing the electrical performance of materials by wrinkling*. Manuscript submitted to ACS Nano, 2012.
144. Diahham S., *Etude du comportement sous haute température de matériaux polyimide en vue de la passivation de composants de puissance à semi-conducteurs grand gap*, in *Thèse, Université Toulouse III*. 2009.
145. Paulik F. and J. Paulik, *Investigations under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions by means of the derivatograph*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1973. 5(2): p. 253-270.
146. Simon J., *Some considerations regarding the kinetics of solid-state reactions*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1973. 5(2): p. 271-284.
147. Freeman E.S. and A.J. Becker, *Thermal degradation of nadic methyl anhydride-crosslinked novolac epoxy resin*. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 1968. 6(10): p. 2829-2851.

IX. Annexes

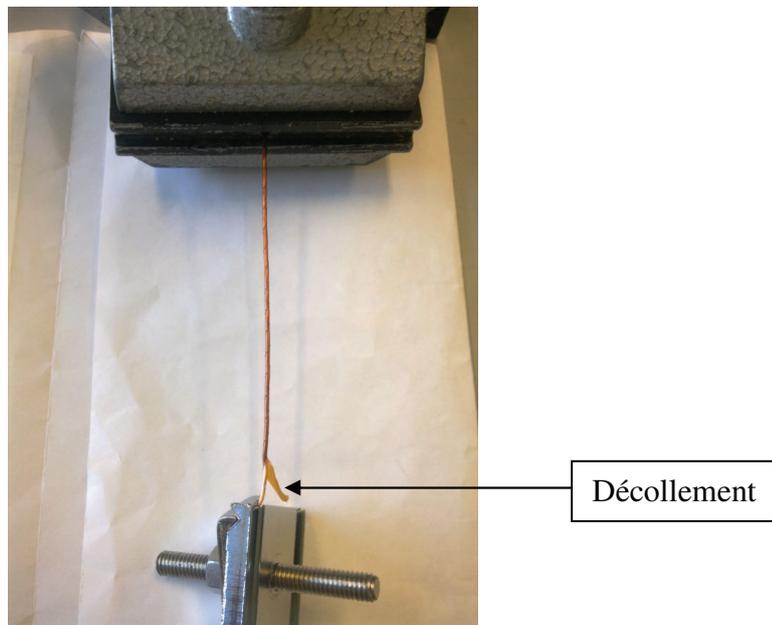
Annexe 1 : Détermination du point T du fil PEI

Le point T est défini par l'intersection des deux pentes de $\tan \delta$, ce qui donne une idée approximative de la T_g du matériau, et donc du « niveau de cuisson » du fil émaillé.



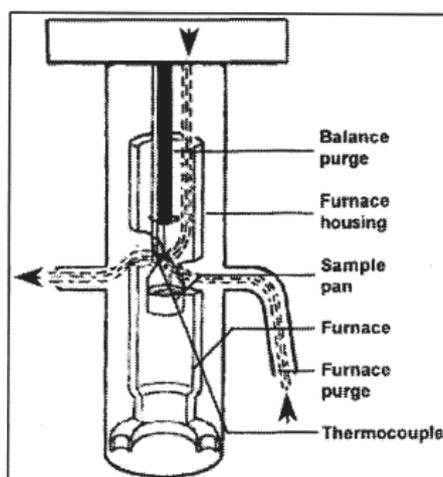
Annexe 2 : Protocole pour décoller l'émail du fil

Afin de décoller l'émail du fil, une génératrice est créée le long de celui-ci à l'aide d'un scalpel. L'une des extrémités du fil est bloquée alors que l'autre extrémité est maintenue en torsion jusqu'au décollage de l'émail du fil de cuivre.



Annexe 3 : Principe de la mesure ATG – description du four et facteurs influençant la mesure.

Le four céramique régule la température par l'intermédiaire d'un thermocouple placé au plus proche de l'échantillon à analyser. La double enveloppe recouverte d'une fine couche d'or assure la convection de la chaleur. De ce fait, elle contribue grandement à l'équilibre du flux de chaleur autour de l'échantillon et du thermocouple. Les événements du four céramique situés au niveau de la nacelle permettent aux gaz (air ou hélium) de s'écouler sur l'échantillon (figure ci-dessous).

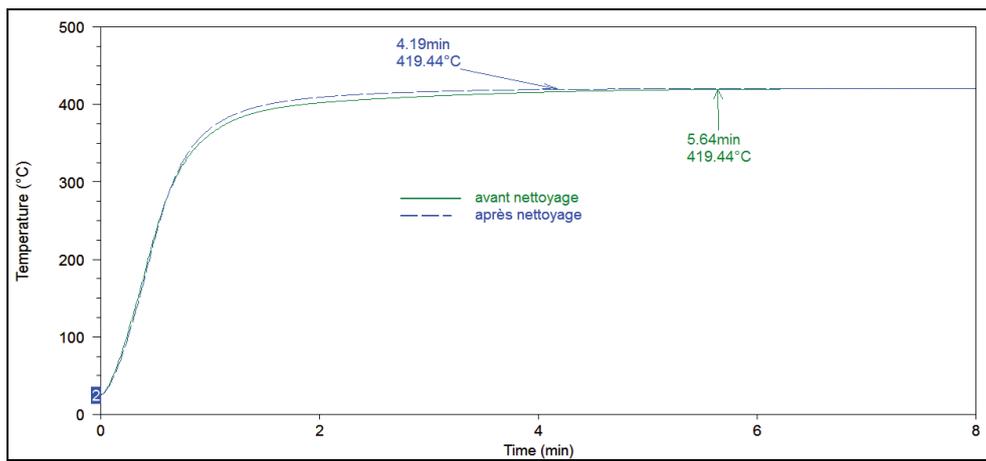


Circulation des gaz dans le four ATG

Les facteurs qui peuvent influencer sur la qualité de l'analyse sont :

- le choix de la nacelle et sa tare [145] [146], ainsi que la position du thermocouple,
- la taille et la forme de l'échantillon [146] [147],
- le débit et la nature du gaz vecteur,
- le bon état de la double enveloppe du four (phénomène de convection).

Comme le montre la figure ci-dessous, si la double enveloppe n'est pas suffisamment propre, la capacité de chauffe du four s'en ressent. Ainsi, en appliquant la même procédure, un écart de plus d'une minute a pu être observé pour atteindre l'isotherme de 420°C lorsque la double enveloppe est encrassée. La dérive du profil de température s'observe dès 300°C, ce qui implique que la température des fluides s'écoulant à la surface de l'échantillon est différente. Ainsi cette différence peut avoir une incidence sur l'analyse des pertes de masse obtenues en mode isotherme, aussi nous avons contrôlé systématiquement la propreté de la double enveloppe.



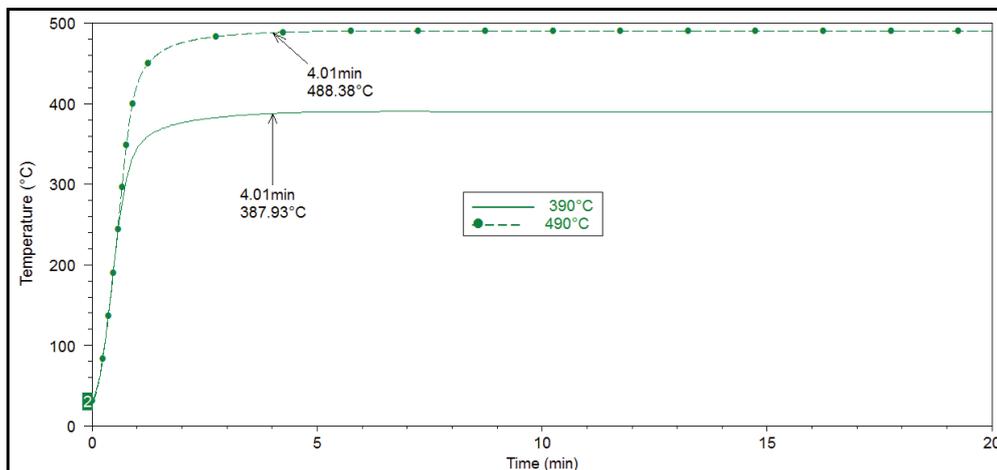
Influence de la propreté de la double enveloppe

Annexe 4 : Protocole expérimental des analyses ATG.

Les analyses sont réalisées soit en dynamique, soit en isotherme. Une purge de 10 à 15 minutes est systématiquement réalisée, afin d'éliminer toute trace d'air dans le four lorsque les études sont faites sous hélium.

- Pour le *mode dynamique*, la rampe de température ainsi que la nature du gaz sont imposées.
- *En isotherme*, la procédure doit imposer une montée en température rapide, afin de minimiser la perte de masse pouvant survenir avant l'établissement de l'isotherme. La procédure choisie comporte deux « segments » :
 - « Jump : Montée rapide à une consigne de X °C (à 340°C/min) »
 - « Isothermal : isotherme à X°C pour Y minutes »

Ainsi pour la gamme de température étudiée, nous avons pratiquement atteint la consigne fixée au bout de 4 minutes (figure ci-dessous). Ce protocole, permet d'atteindre la consigne plus rapidement et surtout indépendamment de la température choisie (pour notre gamme). Nous pouvons donc considérer que l'équilibre thermique, au sein du four, est rapidement atteint.



Profil de température pour deux isothermes fixées à 390°C et 490°C.

Annexe 5 : Principe de la mesure IR

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse structurale qui permet de caractériser le type des liaisons entre atomes dans une molécule.

Une lumière infrarouge de fréquence ν , fait passer une molécule d'un état d'énergie E_1 à un état d'énergie supérieur E_2 tel que :

$$E_2 - E_1 = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

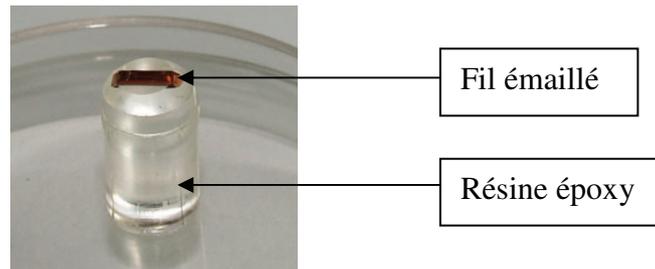
avec :

h : la constante de Planck, λ : la longueur d'onde, c : la vitesse de la lumière.

L'absorption infrarouge correspond à des changements énergétiques qui affectent les états de vibration et/ou de rotation des liaisons entre atomes et est donc caractéristique de la structure d'un échantillon. Un spectre IR est généralement tracé dans l'infrarouge moyen (longueur d'onde comprise entre 25 et 2,5 μm ou nombre d'onde $\bar{\nu} = 10000/\lambda$ compris entre 4000 et 400 cm^{-1}).

Annexe 6 : Microtomie, technique de préparation d'un échantillon pour l'obtention d'un cliché MEB.

La technique de microtomie a été employée pour surfacier l'échantillon. Un couteau en diamant est appliqué à température ambiante, parallèlement au fil émaillé, maintenu dans une résine époxy (figure ci-dessous).



Annexe 7 : Méthode pour déterminer le taux de nanoparticules dans le PAI BGM

Nous avons réalisé une analyse ATG en utilisant un protocole alternant la dégradation sous hélium et sous air, de manière à évacuer le maximum de cendre « organique ». Ainsi nous avons pu déterminer un taux de nanoparticules à 1.8% en appliquant la procédure suivante :

- Gaz : Hélium

-Rampe 10°C/min jusqu'à 550°C

-Isotherme pendant 20 minutes à 550°C.

- Gaz : Air

-Rampe 10°C/min jusqu'à 700°C

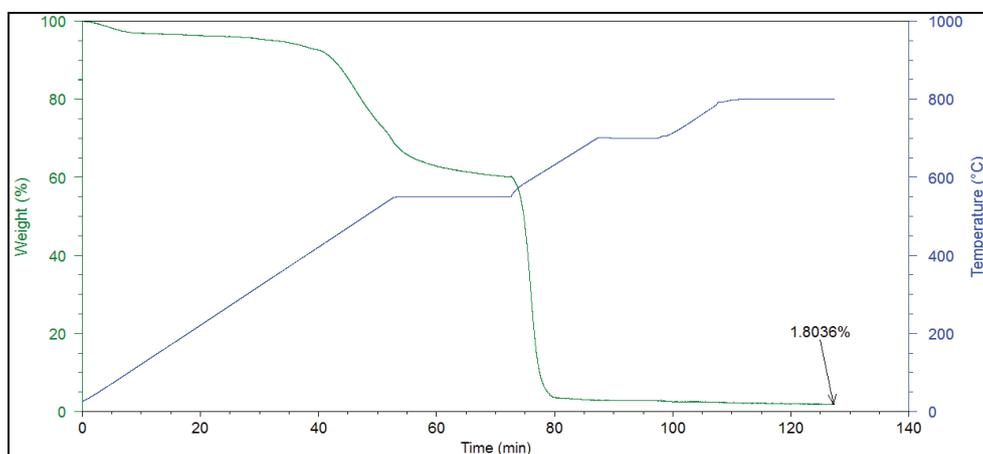
-Isotherme pendant 10 minutes à 700°C.

- Gaz : Hélium

-Rampe 10°C/min jusqu'à 800°C

-Isotherme pendant 20 minutes à 800°C.

La dégradation ainsi réalisée est indiquée sur la figure ci-dessous.



Annexe 8 : Protocole d'analyse de la CG-MS

Une masse de fil émaillé d'environ 1.5g est introduite dans une ampoule en verre puis on sature l'atmosphère en argon.

L'ampoule est ensuite scellée et introduite dans une étuve programmée jusqu'à 300°C avec une vitesse de montée en température à 2°C/min.

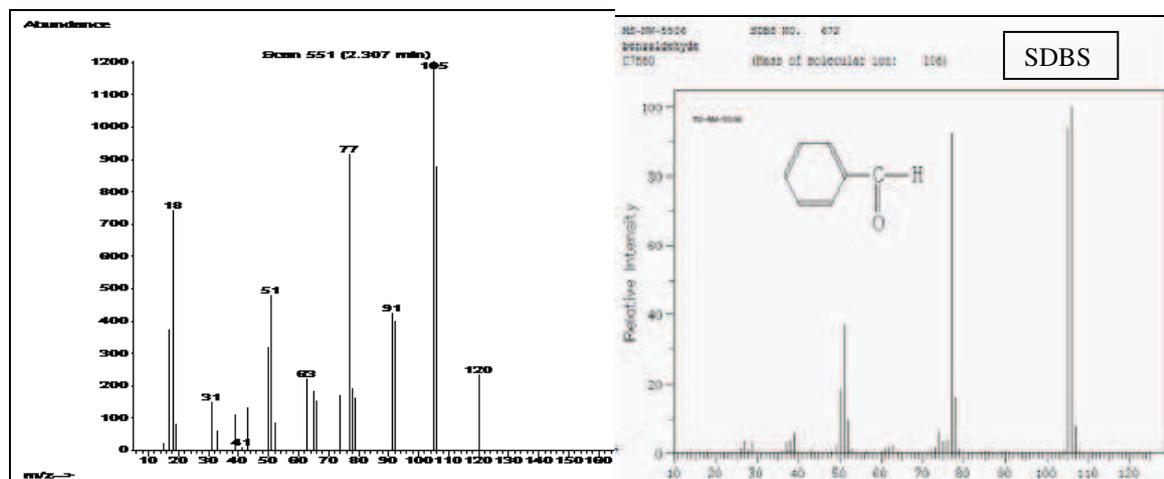
Les ampoules sont ensuite ouvertes.

Les volatils condensés sur les fils et les parois de l'ampoule sont récupérés en les rinçant avec 2mL d'éthanol pur.

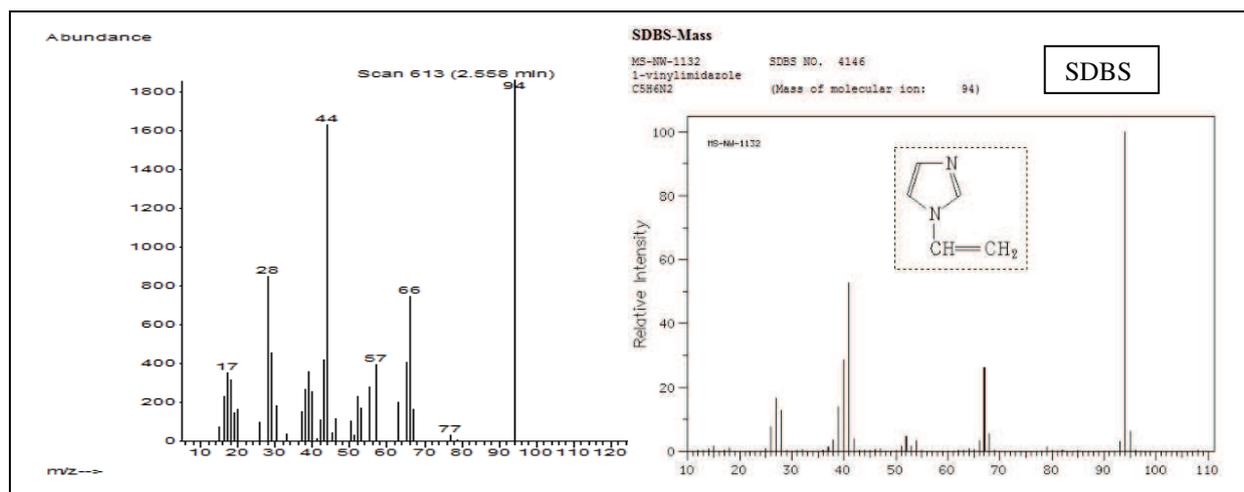
La solution est ensuite analysée par CG-MS.

Annexe 9 : Temps de rétention Tr et identification des volatils du PAI BGM par analyse CG-MS.

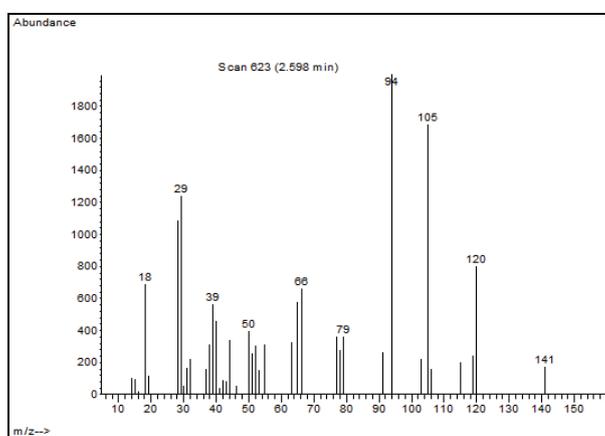
Tr = 2.307 : benzaldéhyde



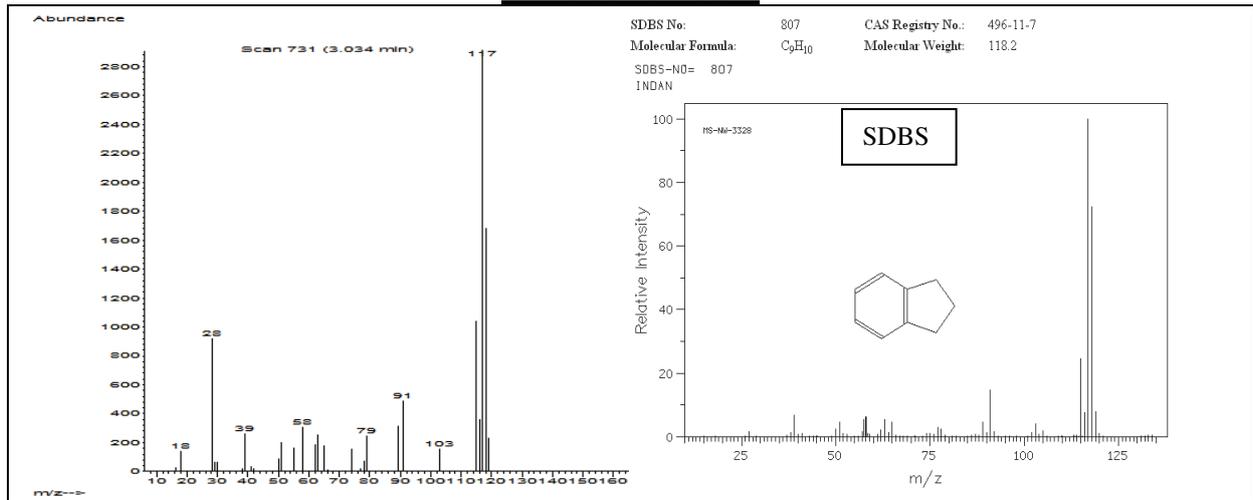
Tr= 2.558 : 1-Vinylimidazole



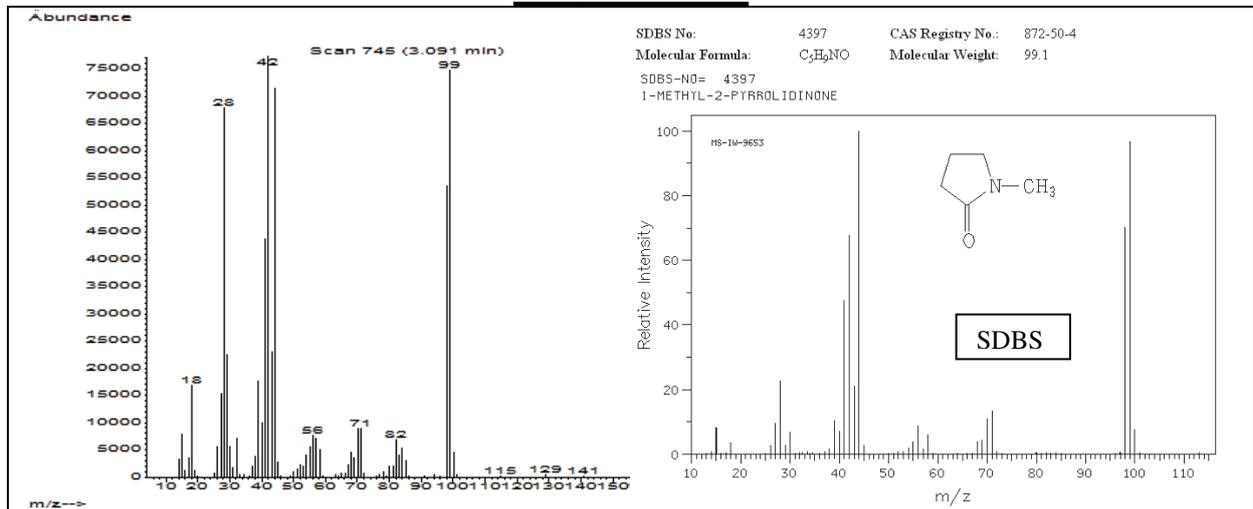
Tr = 2.598 : Spectre de masse non attribué



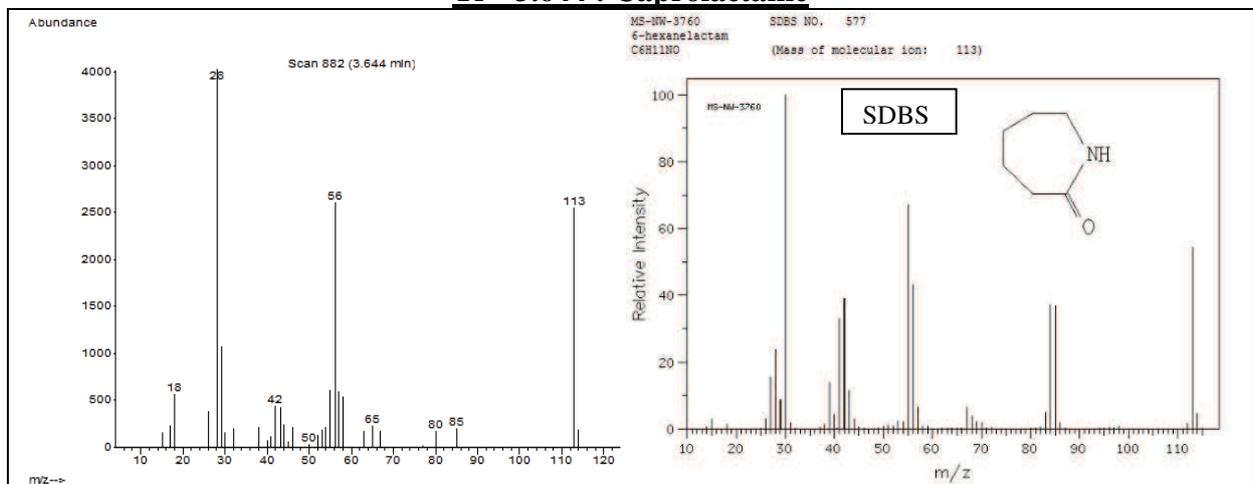
Tr = 3.034 : Indane



Tr= 3.091 : NMP



Tr= 3.644 : Caprolactam



Annexe10 : Test de thermoplasticité

Le test de thermoplasticité est utilisé dans l'industrie du fil émaillé pour évaluer non seulement la qualité de cuisson d'un fil, mais aussi ses performances thermomécaniques à une température donnée. Pour ce faire, on introduit dans un plateau chauffant deux fils se croisant à angle droit. Une différence de potentiel de 100V est alors appliquée entre les deux fils émaillés, puis on applique une force constante (4,5N pour les fils de diamètre 0.67mm et 9N pour les fils de diamètre 0.95mm) au niveau du croisement de ces fils. On enregistre alors le laps de temps entre l'application de la force et l'apparition d'un court-circuit.

Typiquement, les fils homologués pour l'application haute température (400°C-2h) doivent résister pendant 600 secondes à 400°C.