



**HAL**  
open science

# Isolants organiques hautes températures à base de polyesterimides insaturés - propriétés thermomécaniques et diélectriques

Louiza Fetouhi, Eric Dantras, Benoit Petitgas, Juan Martinez-Vega

## ► To cite this version:

Louiza Fetouhi, Eric Dantras, Benoit Petitgas, Juan Martinez-Vega. Isolants organiques hautes températures à base de polyesterimides insaturés - propriétés thermomécaniques et diélectriques. Symposium de Genie Electrique, Jun 2016, Grenoble, France. hal-01361633

**HAL Id: hal-01361633**

**<https://hal.science/hal-01361633>**

Submitted on 7 Sep 2016

**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.

# Isolants organiques hautes températures à base de polyesterimides insaturés - propriétés thermomécaniques et diélectriques.

Louiza FETOUHI<sup>1,2,3</sup>, Benoit PETITGAS<sup>3</sup>, Eric DANTRAS<sup>4</sup>, Juan MARTINEZ-VEGA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Université de Toulouse; UPS, INP; CNRS LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie);

<sup>2</sup>CNRS; LAPLACE; F- 31062 Toulouse, France.

118 route de Narbonne, F- 31062 Toulouse Cedex 9, France

<sup>3</sup>Emerson Industrial Automation; Bd Marcellin Leroy, F- 16915 Angoulême Cedex 9, France

<sup>4</sup>Physique des Polymères, Institut Carnot CIRIMAT, Université Paul Sabatier

**RESUME** – L'objectif de ce travail est la caractérisation des propriétés diélectriques et mécaniques d'une résine à base de polyesterimide insaturé, BDDMA (1,4 butandiol diméthacrylate) et un autre monomère méthacrylate utilisé dans l'imprégnation des machines tournantes. Les techniques de spectrométrie d'impédance et d'analyse mécanique dynamique (AMD) ont permis de quantifier les évolutions des propriétés diélectriques et mécaniques en fonction de la température. Les résultats obtenus montrent des évolutions importantes de la conductivité et de la viscosité du matériau à haute température, caractérisées par deux relaxations principales  $\alpha$ . La présence de ces relaxations a été confirmée par des analyses d'enthalpie différentielle (DSC). Des analyses infrarouges (ATR-FTIR) et thermogravimétriques (ATG) ont été également effectuées afin d'évaluer l'effet de la température sur les propriétés physiques et de les corréler aux comportements diélectrique et mécanique de la résine.

**Mots clés :** Vernis d'imprégnation, polyesterimides insaturés, BDDMA, monomère méthacrylate, propriétés mécaniques, relaxation diélectrique, dégradation thermique.

## 1. INTRODUCTION

Les résines à base de polyesterimide sont largement utilisées dans l'industrie d'imprégnation afin de fournir un support mécanique et électrique aux bobinages des machines tournantes. Les polyester-imides insaturés sont utilisés en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques et d'isolation électrique à haute température [1].

Leur synthèse est réalisée en trois étapes [2-3]. La première étape consiste en la synthèse du pré-polymère polyesterimide insaturé et implique une réaction de polycondensation entre les dialcools, diacides insaturés et un précurseur imide [3]. La synthèse du vernis se poursuit par une réaction de copolymérisation radicalaire entre les fonctions éthyléniques du pré-polymère insaturé obtenu et un diluant réactif. Cette étape de copolymérisation va consister à former le réseau réticulé 3D, qui se caractérise par la transition du polymère d'un état liquide à un état viscoélastique. Ce phénomène de gélification se produit sur deux étapes successives : formation de micro-gels suivie de leur coalescence qui mène à la formation de macro-gels.

Le diluant réactif le plus communément utilisé est le styrène. Du fait de sa très forte volatilité et de sa nature reconnue comme polluant atmosphérique dangereux [4] voire cancérigène [5], le remplacement du styrène est devenu un enjeu majeur dans l'industrie des résines d'imprégnation.

De part sa bonne compatibilité avec les polyesters, sa faible viscosité et sa très faible volatilité pendant la polymérisation (1-3%), le BDDMA (1,4 ButanDiol DiMéthAcrylate) présente des caractéristiques intéressantes pour remplacer le styrène en tant que diluant réactif. Le choix du BDDMA apparaît potentiellement intéressant car son utilisation a permis d'obtenir des résines aux propriétés équivalentes (voire meilleures) à celles formulées dans le styrène, aussi bien au niveau des conditions de mise en œuvre des vernis que dans la tenue thermique ou mécanique des résines polymérisées.

La résistance des résines à des sollicitations mécaniques et diélectriques dépend aussi de la température et de la fréquence de sollicitation. Par conséquent, l'étude des relaxations caractéristiques en fonction de la fréquence de sollicitation est l'une des clés pour comprendre le comportement de ces isolants électriques sous des contraintes sévères de température.

Dans cette étude, nous déterminons les propriétés diélectriques et mécaniques d'un vernis polyesterimide insaturé, formulé à base de BDDMA et d'un autre monomère méthacrylate, dans une gamme de température allant de -50 °C à 210 °C et de fréquence allant de 0,1 Hz à 1 MHz. La détermination des relaxations caractéristiques du réseau nous a aidé à améliorer notre connaissance du comportement des chaînes polymères sous des contraintes sévères de température. Une étude complémentaire de l'influence de la température sur les propriétés diélectriques et mécaniques de la résine a été également réalisée à l'aide des techniques d'analyse infrarouge (FTIR), enthalpique différentielle (DSC) et thermogravimétrique (ATG).

## 2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET RESULTATS

## 2.1. Protocole expérimental

Les mesures de la permittivité complexe de la résine PEI ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre d'impédance (Novocontrol®) sur des échantillons solides en forme de disque de 15 mm de rayon, et de 0,3 mm d'épaisseur. Quatre balayages successifs allant de -50 °C à 210 °C avec une rampe de 3 °C/min ont été effectués en appliquant une tension de 1 Vrms aux fréquences de 0,1, 1, 10, 50, 10<sup>2</sup>, 10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup>, 10<sup>5</sup> et 10<sup>6</sup> Hz.

Les mesures du module mécanique complexe de la matrice PEI ont été réalisées à l'aide d'un dispositif d'analyse mécanique dynamique (AMD) (ARES TA®). Une contrainte sinusoïdale de cisaillement a été appliquée sur des échantillons parallélépipédiques de 50 mm de longueur, 10 mm de largeur et 0,5 mm d'épaisseur. La caractérisation a été effectuée sous une rampe de température de 3 °C/min allant de -50 à 240 °C à une fréquence de 0,1 Hz.

Des analyses thermiques telles que la DSC et l'ATG ont été réalisées respectivement à l'aide d'un analyseur enthalpique différentiel (TA 2010 CE®) et d'un analyseur thermogravimétrique (TA Instruments®) pour identifier les températures caractéristiques ainsi que le taux de pertes de masses en mode dynamique de la résine. Deux balayages successifs en température ont été réalisés en DSC, sur une plage de température allant de -50 °C à 210 °C avec une rampe de 40 °C/min. Cette vitesse de balayage importante a été choisie pour amplifier le spectre de puissance et améliorer ainsi la résolution de l'appareil sur les sauts endothermiques de Cp associés à la transition vitreuse du vernis. En ATG, nous avons appliqué sur un échantillon de résine PEI d'une masse initiale de l'ordre de 9 mg, une rampe de température de 10 °C/min allant de la température ambiante à 400 °C sous air.

Enfin une analyse infrarouge (ATR-FTIR), conduite sur un appareillage Bruckers®, a été réalisée sur l'échantillon ayant subi 4 balayages au spectromètre diélectrique, pour évaluer l'influence de ces balayages sur la composition chimique du vernis.

Les échantillons ont été caractérisés dans leur forme solide. Ils ont été préalablement soumis à un cycle de cuisson pendant lequel la résine réticule. Le cycle de température appliqué a été choisi à partir des cycles habituellement appliqués dans l'industrie.

## 2.2. Résultats de la spectroscopie mécanique

L'évolution du module conservatif  $G'$  (en noir) et dissipatif  $G''$  (en rouge) de la résine PEI en fonction de la température au premier (trait continu) et au second passage (trait discontinu) obtenus par DMA sont représentés sur la figure 1. Le facteur de pertes ( $\tan(\delta)$ ) correspondant est représenté dans la figure 2.

Sur la figure 1, au 1<sup>er</sup> passage, nous observons une importante chute du module élastique ( $G'$ ) sur une large gamme de température : de 20 °C à 140 °C. Le module vitreux initialement de l'ordre de 1 GPa diminue d'un facteur 100 sur cette gamme. Ceci montre une importante diminution de la viscosité du polymère au passage de la transition vitreuse. Nous remarquons également que la plage de température à laquelle le module  $G'$  du matériau décroît se décale de 20 °C vers les hautes températures au 2<sup>ème</sup> passage. Le module complexe ( $G''$ ) présente un maximum autour de 20 °C au premier passage et autour de 40 °C au 2<sup>ème</sup> passage. Nous pouvons également souligner la

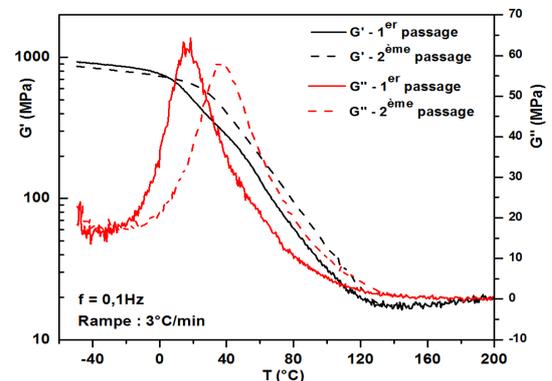


Fig. 1. Module conservatif ( $G'$ ) et dissipatif ( $G''$ ) de la résine PEI en fonction de la température obtenu au 1<sup>er</sup> et au 2<sup>ème</sup> passage par AMD à 0,1 Hz.

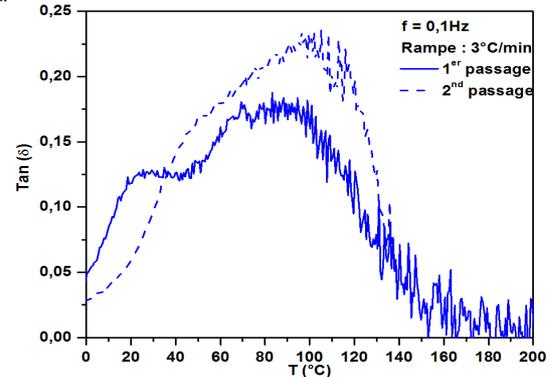


Fig. 2. Facteur de pertes ( $\tan(\delta)$ ) de la résine PEI en fonction de la température obtenu au 1<sup>er</sup> et au 2<sup>ème</sup> passage par AMD à 0,1 Hz.

diminution de l'amplitude du module complexe  $G''$  lors du deuxième balayage. En effet, la valeur de  $G''_{max}$  passe de 60 MPa au premier passage à 55 MPa au deuxième passage. Les deux phénomènes observés, à savoir le décalage vers les hautes températures ainsi que la diminution de l'intensité de  $G''$  indiquent une densification du réseau probablement due à un effet de post-réticulation lors du premier balayage [6].

Le matériau présente deux relaxations mécaniques distinctes correspondant aux pics observés sur les spectres de  $\tan(\delta)$  obtenus au premier passage (Figure 2). Le premier se situe autour de 20 °C et le second autour de 85 °C. Lors du deuxième passage, les relaxations observées tendent à s'atténuer et à se décaler vers les hautes températures pour atteindre respectivement 40 °C et 100 °C. Ce phénomène a été associé au phénomène de post-réticulation mentionné plus haut.

## 2.3. Résultats de la spectroscopie diélectrique

Les valeurs de mesures de permittivité ( $\epsilon'$ ), de pertes diélectriques ( $\epsilon''$ ) et de facteur de pertes ( $\tan(\delta)$ ) obtenues au deuxième passage sur l'échantillon de PEI sont représentés sur les figures 3, 4 et 5, en fonction de la température et pour des fréquences de balayage allant de 0,1 Hz à 10<sup>6</sup> Hz.

Les valeurs diélectriques évoluent suivant trois zones. La première se situe sur la plage de température allant de -50 °C à 20 °C. Dans cette zone, les valeurs de permittivité demeurent stables autour de 3. Les valeurs de pertes diélectriques et de  $\tan(\delta)$  montrent une légère fluctuation qui se décale vers les hautes températures, dû à un effet de fréquence. Nous associons ces variations à une relaxation secondaire de type  $\beta$  qui se manifeste à plus faible température par des mouvements locaux de chaînes. Nous observons ensuite dans la seconde zone, entre 20 °C et

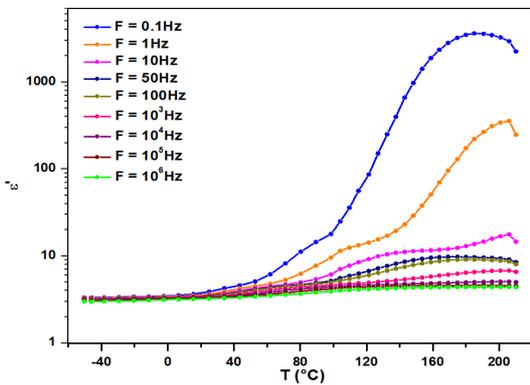


Fig. 3. Permittivité ( $\epsilon'$ ) en fonction de la température pour plusieurs fréquences obtenue au 2<sup>ème</sup> passage par spectrométrie diélectrique.

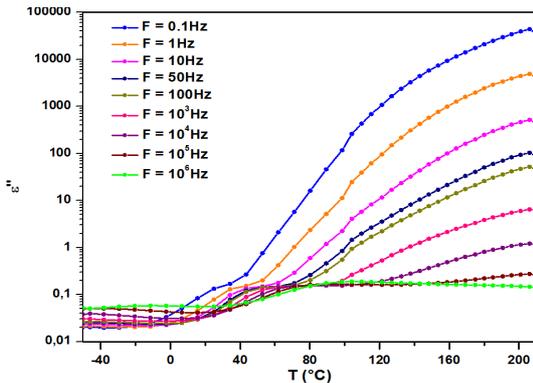


Fig. 4. Pertes diélectriques ( $\epsilon''$ ) en fonction de la température pour plusieurs fréquences obtenues au 2<sup>ème</sup> passage par spectrométrie diélectrique.

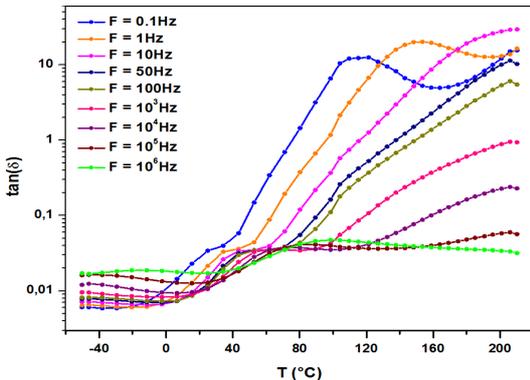


Fig. 5. Facteur de pertes ( $\tan(\delta)$ ) en fonction de la température pour plusieurs fréquences obtenu au 2<sup>ème</sup> passage par spectrométrie diélectrique.

80 °C, une légère augmentation des valeurs diélectriques. Dans cette zone, la permittivité atteint la valeur de 6 à 0,1 Hz. Cette augmentation s'explique par la contribution des mouvements coopératifs des chaînes du polymère au passage de la  $T_g$ . Dans la dernière zone située au-delà de 90 °C pour 0,1 Hz, plusieurs phénomènes se superposent mettant en évidence la complexité des mécanismes associés aux différentes grandeurs. En effet, la forte augmentation des valeurs de permittivité ( $\epsilon'$ ) pour les fréquences de 0,1 et 1 Hz suggère un phénomène de polarisation des électrodes ( $\rho$ ) [7]. Ce phénomène est analogue à la polarisation inter-faciale et se produit particulièrement à faible fréquence. Une interface se crée entre les électrodes de mesure et le polymère isolant. Cette interface se comporte comme une barrière rendant possible l'accumulation et la mobilité des porteurs de charges tels que les ions. Dans le même temps, les valeurs de

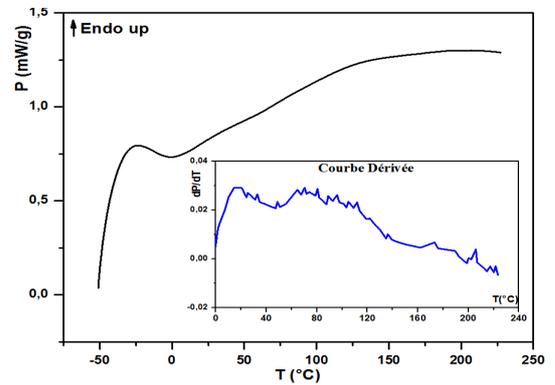


Fig. 6. Courbe de puissance (P) et sa courbe dérivée du PEI insaturé en fonction de la température obtenue par DSC lors du 2<sup>ème</sup> balayage.

$\epsilon''$  et de  $\tan(\delta)$  augmentent considérablement. Les spectres obtenus à hautes fréquences ( $10^3 - 10^5$  Hz) montrent une seconde fluctuation due probablement à une polarisation des dipôles rendant ainsi compte de la présence d'une seconde relaxation  $\alpha'$  à plus haute température (autour de 200 °C). Pour les plus basses fréquences [0,1 –  $10^3$  Hz], aux effets de la température sur la conductivité du matériau [7] s'ajoutent les phénomènes de polarisation des électrodes et l'éventuelle seconde relaxation  $\alpha'$ .

Cet ensemble de phénomènes expliquerait l'augmentation des pertes diélectriques et du facteur de pertes observée sur les spectres diélectriques.

### 3. DISCUSSION

#### 3.1. Spectre de relaxations

Les résultats obtenus par spectroscopie mécanique et diélectrique, mettent en évidence la présence de deux relaxations  $\alpha$  et  $\alpha'$  dans la gamme de température étudiée. La première se situe autour de la température ambiante, qui se retrouve décalée vers 40 °C à mesure que la réticulation du polymère se poursuit. La seconde relaxation  $\alpha'$ , se situe autour 100 °C en AMD et autour de 115 °C dans le cas de la spectroscopie diélectrique à 0,1 Hz, en prenant en compte le 2<sup>ème</sup> passage. Ceci est conforté par le caractère continu de la chute du module  $G'$  (figure 1). La diminution continue de la viscosité sur toute la gamme [20 °C – 140 °C] pourrait recouvrir les deux relaxations observées autour de 40 et 100 °C [8]. La présence éventuelle de deux relaxations dans le réseau polymère de la résine suggère l'existence de deux transitions vitreuses. La résine PEI serait un mélange d'au moins deux polymères avec des niveaux variables de miscibilité. La résine étudiée est composée d'un précurseur polyesterimide présent dans un diluant réactif à base de BDDMA et d'un autre monomère méthacrylate. La miscibilité partielle du polyesterimide dans le réactif diluant, ou les réactions secondaires qui se déroulent pendant la synthèse peuvent induire la ségrégation de phases dans le matériau [9].

Par ailleurs nous observons un décalage de 15 °C entre les relaxations mécaniques et diélectriques. Ce décalage observé entre les relaxations mécaniques des segments des chaînes polymères et les relaxations des dipôles contenus dans ces chaînes est souvent mentionné dans la littérature, notamment dans les travaux de Hardy [10] sur les polyesters aromatiques.

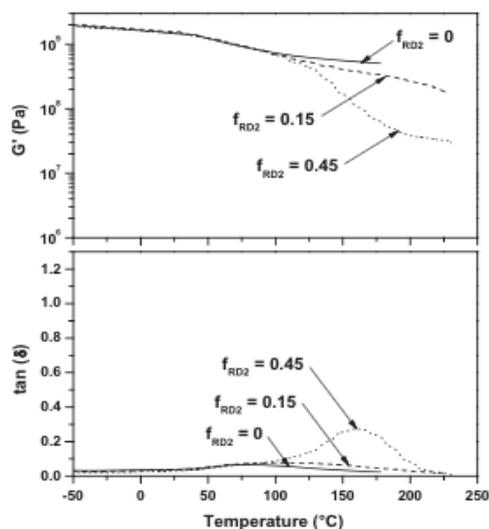


Fig. 7. Module élastique ( $G'$ ) et  $\tan(\delta)$  d'une résine UP-BDDMA diluée dans l'IBOMA à des concentrations de 0 ; 0,15 et 0,45 [12].

La méthode la plus communément utilisée pour évaluer la miscibilité de composants dans un mélange est la mesure des températures de transition vitreuse. La présence de deux  $T_g$  indique la présence de deux phases dans le système polymère et la présence d'une  $T_g$  unique est souvent attribuée à la formation de mélanges de polymères parfaitement miscibles [11]. Les résultats obtenus lors d'un deuxième balayage en DSC sur la matrice PEI sont présentés sur la figure 6. Le thermogramme associé au flux de chaleur ne permet pas d'observer correctement les sauts endothermiques associés à la transition vitreuse. La solution choisie, outre l'augmentation de la vitesse de balayage et le vieillissement physique (recouvrance structurale) de la résine pour la mise en évidence de ces variations, a été d'utiliser la dérivée de la puissance (le saut endothermique devient un pic) en fonction de la température. La courbe dérivée, présentée également sur la figure 6 (en bleu), montre deux variations endothermiques. La première se situe autour de 20°C et la seconde est localisée autour de 80°C, sur une large gamme de température [40 °C - 140 °C].

Les études menées par Cousinet *et al.*, [12] sur les polyester insaturés dissous dans des diluants réactifs à bases de composés méthacrylates tels que le BDDMA et l'IBOMA (Isobornyl méthacrylate), mettent en évidence la présence de deux pics sur  $\tan(\delta)$ . Les spectres du module élastique  $G'$  et de  $\tan(\delta)$  obtenus par AMD d'une résine UP-BDDMA-IBOMA sont exposés sur la figure 7. Ainsi le premier pic situé autour de 70 °C provient de la partie UP-BDDMA plus précisément de la phase riche en résine polyester. Le second maximum autour de 165 °C est relatif à la phase d'IBOMA dont l'intensité augmente en fonction de la concentration de ce réactif dans le mélange global.

### 3.2. Effets de la réticulation sur les propriétés mécaniques et diélectriques

Pour étudier l'effet du taux de réticulation de la résine PEI sur les propriétés mécaniques et diélectriques, nous avons effectué deux balayages supplémentaires sur les échantillons ayant précédemment subi deux balayages en spectroscopie mécanique dynamique et diélectrique.

Les valeurs du facteur de pertes ( $\tan(\delta)$ ) de la résine PEI obtenues sur les 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> passages par AMD sont représentées sur la figure 9.

Les pics de  $\tan(\delta)$  initialement observés dans les 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> passages (figure 2) tendent à s'atténuer et à s'homogénéiser dans les 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> passages (figure 9). Ceci suggère que les deux relaxation distinctes  $\alpha$  et  $\alpha'$  mises en évidence précédemment tendent à se confondre à mesure que le système avance dans sa réticulation. L'hétérogénéité du réseau polymère est caractérisée par l'augmentation de la demi-profondeur de  $\tan(\delta)$  [13]. Or nous observons, dans le cas de la résine PEI, un rétrécissement de l'aire sous la courbe de  $\tan(\delta)$  à mesure des balayages successifs en température. Ceci mène à deux hypothèses. Dans un premier temps, nous pouvons en déduire que les mélanges présents dans la résine deviennent de plus en plus miscibles à mesure que la réticulation augmente. Ensuite, comme nous l'avons indiqué en introduction, la copolymérisation radicalaire entre le diluant réactif et les unités fonctionnelles du précurseur polyesteramide, mène à la formation d'un gel chimique 3D qui durcit sous l'effet de la chaleur. C'est donc pendant la polymérisation que se forme le réseau réticulé infusible. En poursuivant alors la réticulation du réseau, la

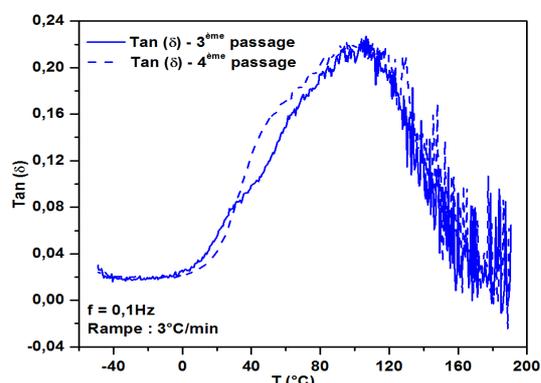


Fig. 9.  $\tan(\delta)$  du PEI insaturé en fonction de la température obtenu au 3<sup>ème</sup> et au 4<sup>ème</sup> passage par AMD à 0,1 Hz.

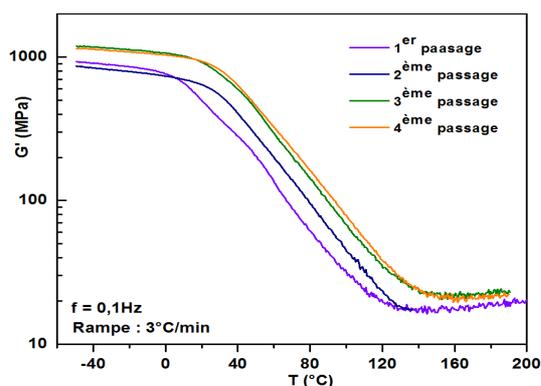


Fig. 10. Comparaison des modules conservatifs ( $G'$ ) des 4 balayages successifs effectués par AMD à 0,1 Hz.

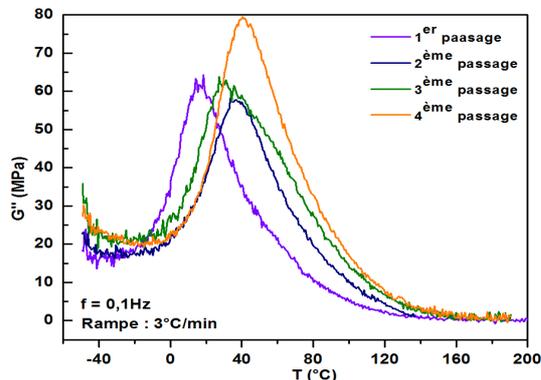


Fig. 11. Comparaison des modules dissipatifs ( $G''$ ) des 4 balayages successifs effectués par AMD à 0,1 Hz.

copolymérisation se poursuivrait [14].

Les modules conservatif ( $G'$ ) et dissipatif ( $G''$ ) obtenus sur les 4 passages consécutifs réalisés par AMD sont montrés sur les figures 10 et 11.

Le module conservatif ( $G'$ ) évolue au fur et à mesure des balayages en température. Nous observons une augmentation du module sur le 4<sup>ème</sup> passage d'environ 5 MPa sur le plateau caoutchoutique. L'augmentation des valeurs du module  $G'$  sur le plateau caoutchoutique s'explique par l'effet du phénomène de post-réticulation [6]. En effet, ce phénomène irréversible, permet de densifier le réseau du polymère et par conséquent d'augmenter sa rigidité.

Sur la figure 11, nous observons un décalage des pics des modules dissipatifs ( $G''$ ) vers les hautes températures au fur et à mesure des passages successifs, hormis le maximum du 3<sup>ème</sup> passage qui apparaît à température légèrement plus basse que le 2<sup>ème</sup> passage pour une raison inconnue. L'amplitude des modules  $G''$  diminue sur le 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> passage en raison de l'effet de post-réticulation. En effet, le module dissipatif  $G''$  caractérise la mobilité des chaînes polymères. La post-réticulation produite pendant les balayages successifs en température ont pour conséquence l'augmentation de la densité du réseau et donc de réduire la mobilité des chaînes. Le module  $G''$  montre cependant une augmentation de son amplitude de 20 MPa au 4<sup>ème</sup> passage. Le réseau étant plus dense, cette augmentation de mobilité des chaînes pourrait être expliquée par l'initiation d'un mécanisme de dégradation chimique du réseau polymère (scission de chaînes). Les cycles de températures à 3 °C/min appliqués à l'échantillon peuvent être à l'origine d'un début de thermo-dégradation de certaines fonctions chimiques du polymère. Montaudo *et al.* [15] ont situé l'initiation de dégradations des polyesters entre 230 °C et 300 °C sous atmosphère inerte.

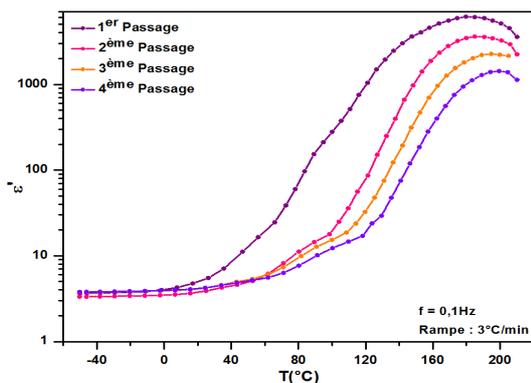


Fig. 12. Permittivité ( $\epsilon'$ ) en fonction de la température obtenue sur les 4 passages successifs au spectromètre d'impédance à 0,1 Hz.

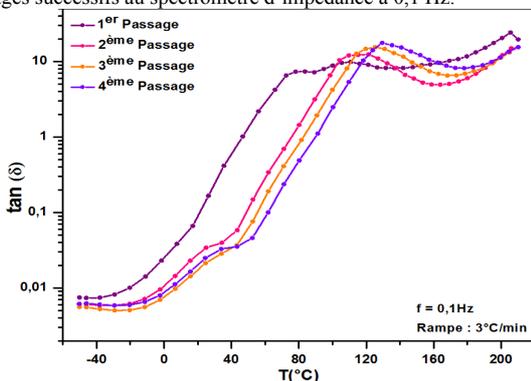


Fig. 13. Facteur de pertes ( $\tan(\delta)$ ) en fonction de la température obtenu sur les 4 passages successifs au spectromètre d'impédance à 0,1 Hz.

Les valeurs de  $\epsilon'$  et de  $\tan(\delta)$  obtenues lors des 4 passages consécutifs à 0,1 Hz sur le même échantillon de résine PEI sont respectivement présentées sur les figures 12 et 13.

Dans ce cas, la réticulation a également pour effet le décalage des relaxations observées  $\alpha$  et  $\alpha'$  vers les hautes températures à mesure que l'échantillon est chauffé. Le second effet de la réticulation est la diminution importante dans les valeurs de permittivité. Ceci indique une forte diminution de la conductivité et de la polarisation du matériau analysé. Cette évolution des propriétés diélectriques pourrait également provenir de l'élimination de l'humidité résiduelle et des composés volatils pendant la mesure.

### 3.3. Effets de la dégradation sur les propriétés mécaniques et diélectriques

Les résultats de l'analyse infrarouge obtenue sur l'échantillon ayant servi à la mesure des propriétés diélectriques sont montrés sur la figure 14. Après les quatre balayages au spectromètre d'impédance subissant une montée en température allant de -50 °C à 210 °C à la vitesse de 3 °C/min, le spectre d'absorption infrarouge (ATR) montre une légère diminution du pic relatif à la double liaison C=O de la fonction ester localisée à 1701  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic situé à 1720  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à une fonction imide montre une légère diminution négligeable. D'autres pics montrent une légère baisse d'intensité, dont celui situé au nombre d'onde de 1250  $\text{cm}^{-1}$  liée à la fonction chimique C-O-C<sub>ester</sub>. Ce dernier correspond également à la diminution de la concentration des fonctions ester. Ceci conforte notre hypothèse annoncée plus haut suggérant une amorce de dégradation des fonctions esters après quatre balayages consécutifs.

Les analyses ATG obtenues sur un échantillon de résine

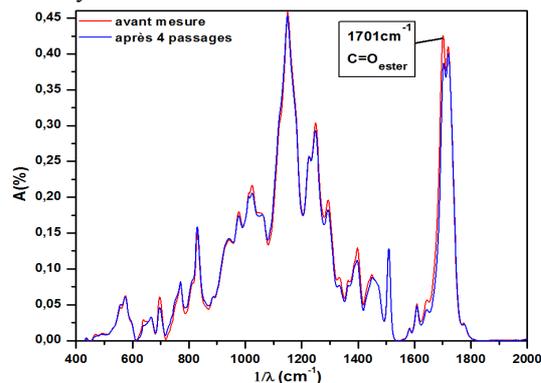


Fig. 14. Spectre d'absorption (ATR-FTIR) d'un échantillon de résine PEI avant et après les 4 balayages en température réalisés au spectromètre diélectrique.

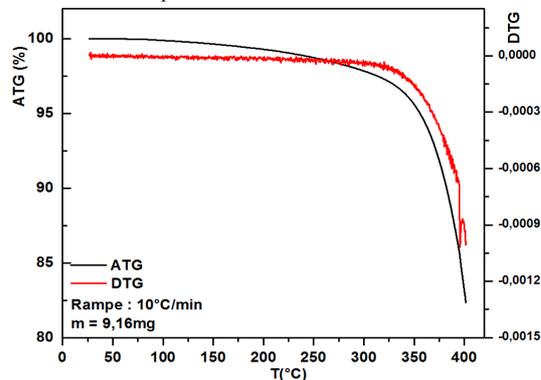


Fig. 15. Résultats de l'analyse ATG de la résine PEI sous air à 10 °C/min.

PEI, sous une atmosphère oxydante (sous air) allant de 25 °C à 400 °C avec une vitesse de balayage de 10 °C/min, sont présentées sur la figure 15.

L'initiation de la dégradation est située à la température  $T_{onset}$  de 325 °C. La courbe DTG montre une accélération brusque de la dégradation à partir de cette température qui est liée aux premiers mécanismes de dégradation de la résine PEI. Au-dessous de celle-ci, le pourcentage de masse perdue durant l'analyse thermogravimétrique n'excède pas 5% et est attribué aux taux de volatils et d'humidité résiduelle qui sont évacués lors de la montée en température. De plus, l'atmosphère oxydante peut être à l'origine de l'initiation de réactions en chaînes qui se produisent lorsqu'un radical est présent dans la chaîne polymère. Quatre passages allant jusqu'à 210 °C à une vitesse de 3 °C/min, peuvent avoir pour conséquence de diminuer la température de l'initiation de la dégradation initiale et ainsi expliquer les résultats obtenus par FTIR-ATR et AMD.

#### 4. CONCLUSION

Ce travail a permis de mettre en évidence une relation de complémentarité entre les propriétés mécaniques et diélectriques des résines PEI corrélées aux caractéristiques physico-chimiques obtenues. De plus, les caractérisations effectuées ont permis d'évaluer l'influence de la température sur les propriétés fonctionnelles de la résine PE.

Les relaxations de la résine PEI localisées autour de 40 °C et 100 °C mises en évidence par des analyses mécaniques dynamiques semblent être également présentes aux températures de 40 °C et 115 °C sur les spectres diélectriques au 2<sup>ème</sup> passage et à une même fréquence de 0,1 Hz. Les analyses DSC montrent des sauts endothermiques (associés à la  $T_g$ ) au voisinage de ces températures s'étalant dans une large gamme de température [40 °C - 140°C]. La présence de deux voire trois transitions vitreuses dans le réseau suggère l'existence de mélanges à base de PEI avec des niveaux variables de miscibilité. Cela suppose une miscibilité ou une compatibilité non parfaite du précurseur polyesterimide avec le réactif diluant constitué de BDDMA et d'un autre monomère méthacrylate. Cependant, il est important de signaler que les pics liés aux relaxations observés, sur le 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> passage sur le spectre de  $\tan(\delta)$  obtenu par AMD, semblent s'homogénéiser (Cf. Fig. 6). Ceci suppose, d'une part, une augmentation de la miscibilité du polyesterimide dans le BDDMA. D'autre part, le phénomène de post-réticulation observé sur les passages successifs, semble poursuivre la réaction de copolymérisation radicalaire entre le réactif diluant et le polyesterimide.

Le phénomène de post-réticulation a été observé à la fois sur les propriétés mécaniques et les propriétés diélectriques de la résine PEI. Ce phénomène s'est manifesté par l'évolution des propriétés mécaniques et diélectriques au cours des mesures, permettant le décalage des  $T_g$  du matériau vers des températures plus élevées ainsi que l'amélioration des propriétés d'isolation électrique de la résine, en réduisant les valeurs de permittivité et de pertes diélectriques.

La diminution continue et considérable du module mécanique conservatif ( $G'$ ) observé dans le domaine de température des transitions vitreuses indique une importante dilatation du matériau. Ceci pourrait induire deux effets distincts. Le premier effet est lié à la diminution de la rigidité du matériau, ce qui confère au matériau plus de flexibilité et pourrait aider à absorber les différentes vibrations et/ou contraintes mécaniques auxquelles est soumis le vernis

durant le fonctionnement de la machine. Le second est relié à la présence des  $T_g$  dans le domaine de température de fonctionnement de la machine : 40 – 120 °C. Ceci implique la transition continue du matériau entre le plateau vitreux et le plateau caoutchoutique [14]. Par conséquent, le matériau est constamment soumis à des contraintes internes de dilatation et de compression, qui pourraient alors contribuer à l'accélération du vieillissement de la résine et potentiellement induire des microfissures.

Enfin, l'augmentation observée du module de pertes mécaniques ( $G''$ ) dans le 4<sup>ème</sup> passage corrélée aux analyses ATG ainsi qu'aux spectres ATR-FTIR suppose l'initiation de la dégradation des chaînes du réseau polymère.

Cette étude fait partie d'un projet plus général qui devrait nous permettre, à long terme, d'obtenir une modélisation de la contribution des contraintes mécaniques, électriques et thermiques au vieillissement voire à la dégradation des propriétés isolantes des vernis d'imprégnation.

#### 5. REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient l'entreprise Leroy Somer (Emerson) et l'ANRT (France) pour leurs contributions financières à ce projet.

#### 6. REFERENCES

- [1] K-W. Lienert. Poly(ester-imide)s for industrial use. Beck Elektroisolier-Systeme, Postfach 280 180, D-20514 Hamburg, 1999.
- [2] H.V. Boenig, Polyesters, unsaturated, Encyclopedia of polymer science and technology, vol.11, pp.129-168.
- [3] Schmidt, K.; Wille, D. U.S. Patent 3, 562, 219, 1971.
- [4] Environmental protection agency (2003), vol. 68.
- [5] US department of health and human services, public health services (2011). Report on concinogens, National toxicology program, 12th ed.
- [6] N. M. Alves et al. Viscoelastic behavior of poly(methyl methacrylate) networks with different cross-linking degrees. *Macromolecules* (2004), 37, p. 3735-3744.
- [7] S. Diahm, M. Locatelli. Novel high glass transition polyamide-imide:  $T_g$  influence on electrical conductivity at high temperature. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* (2015), Vol. 22.
- [8] L. Fetouhi, B. Petitgas, E. Dantras, and J. Martinez-Vega. Mechanical and the dielectric properties of unsaturated polyesterimide resins in the low frequency range. *First International Symposium on Dielectric Materials and Applications. ISyDMA' 2016*. May 4-6, Kenitra-Rabat, Morocco. (*in press*)
- [9] E.M.S. Sanchez, C.A.C. Zavaglia, M.I. Felisberti. Unsaturated polyester resins: influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties. *Polymer* 41 (2000), p. 765-769.
- [10] L. Hardy, I. Stevenson, G. Boiteux, G. Seytre, and A. Schönhals. Dielectric and dynamic mechanical relaxation behaviour of poly(ethylene 2,6 naphthalene dicarboxylate). I. Amorphous films. *Polymer* 42 (2001), p. 5679-5687.
- [11] Xian L, Weiss RA. Relationship between the Glass Transition Temperature and the Interaction Parameter of Miscible Binary Polymer Blends. *Macromolecules* 25 (1992), p. 3242-3246.
- [12] Cousinet S. et al. Toward replacement of styrene by bio-based methacrytes in unsaturated polyester resins. *European Polymer Journal* 67 (2015), p. 539-550.
- [13] R. Ley. Structural heterogeneities and mechanical properties of vinyl/dimethacrylate networks synthesized by thermal free radical polymerisation. *Polymer* 43 (2002) 4375-4384.
- [14] L. Fetouhi, B. Petitgas, E. Dantras, and J. Martinez-Vega. Dielectric and Mechanical Properties Correlated to Physico-Chemical Characteristics of a Polyester-Imide Resin Used in Rotating Machines Insulations. *International Conference on Dielectric ICD 2016*. juillet 3-7, Montpellier, France. (*in press*)
- [15] Montaudo G., C. Puglisi, Thermal degradation mechanisms in condensation polymers. *Developments in polymer degradation*, 1987. Vol 7: p. 48-51.