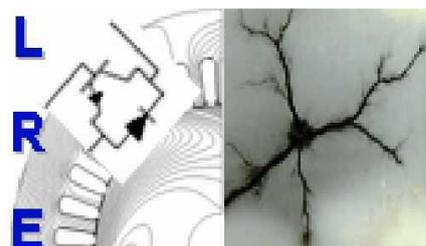


République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique



Département d'Electrotechnique  
Laboratoire de Recherche en Électrotechnique

## Thèse de Doctorat

Présentée par :

**Yasmina SEBBANE**

Master en Électrotechnique de L'ENP  
Master en Physique et Ingénierie de l'Energie de l'ENS Cachan

Pour l'obtention du titre de  
**Docteur Troisième Cycle (D/LMD) en Électrotechnique**

Thème

*Influence du vieillissement thermique et de  
l'adsorption d'eau sur les propriétés des câbles MT  
18/30 kV isolés au PRC*

Soutenue le **26/01/2023** devant la commission d'examen composé de :

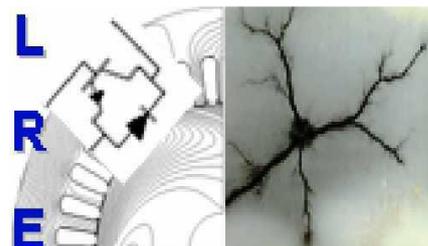
Président :	<b>TEGUAR Madjid</b>	Professeur/ENP
Rapporteurs :	<b>BOUBAKEUR Ahmed</b>	Professeur/ENP
	<b>MEKHALDI Abdelouahab</b>	Professeur/ENP
Examineurs :	<b>NEZLI Lazhari</b>	Professeur/ENP
	<b>TAHMI Redouane</b>	Professeur/ENP
	<b>BOUKEZZI Larbi</b>	Professeur/Université de Djelfa
	<b>MOULAI Hocine</b>	Professeur/USTHB
Invitée :	<b>HAMADOUCHE Naima</b>	Directrice QHSE Elsewedy Electric Algérie



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique



Département d'Electrotechnique  
Laboratoire de Recherche en Électrotechnique

## Thèse de Doctorat

Présentée par :

**Yasmina SEBBANE**

Master en Électrotechnique de L'ENP  
Master en Physique et Ingénierie de l'Energie de l'ENS Cachan

Pour l'obtention du titre de  
**Docteur Troisième Cycle (D/LMD) en Électrotechnique**

Thème

*Influence du vieillissement thermique et de  
l'adsorption d'eau sur les propriétés des câbles MT  
18/30 kV isolés au PRC*

Soutenue le **26/01/2023** devant la commission d'examen composé de :

Président :	<b>TEGUAR Madjid</b>	Professeur/ENP
Rapporteurs :	<b>BOUBAKEUR Ahmed</b>	Professeur/ENP
	<b>MEKHALDI Abdelouahab</b>	Professeur/ENP
Examineurs :	<b>NEZLI Lazhari</b>	Professeur/ENP
	<b>TAHMI Redouane</b>	Professeur/ENP
	<b>BOUKEZZI Larbi</b>	Professeur/Université de Djelfa
	<b>MOULAI Hocine</b>	Professeur/USTHB
Invitée :	<b>HAMADOUCHE Naima</b>	Directrice QHSE Elsewedy Electric Algérie

## ملخص

تدخل هذه الأطروحة ضمن موضوع البحث المتعلق في دراسة تأثير التسخين الحراري وامتصاص الماء على خصائص للبوليتيلان المتشابك كيميائيا (ب.م.ك) المستخدم كعازل في الكوابل ذات التوتر المتوسط 18 / 30 كيلو فولط المصنعة من قبل شركة السويدي للكابلات (عين الدفلى) العمل العلمي المنجز يهدف الى تشخيص تأثير التسخين الحراري المسرع تحت تأثير ثلاث درجات الحرارة 80°م, 100°م و 140°م على الخصائص العازلة الميكانيكية والفيزيوكيميائية للبوليتيلان المتشابك كيميائيا (ب.م.ك). الجديد في هذه الدراسة انها تحتوي على نتائج إضافية مهمة اعتمدت على تقنيات فيز وكيميائية لتشخيص التغير الحاصل تحت تأثير التسخين الحراري على التركيبة الكيميائية قبل وبعد امتصاص الماء

الجزء الأول خصص لتغيرات الخصائص الميكانيكية بدلالة زمن التسخين، تأثير امتصاص الماء على الاستطالة الحرارية، وتشخيص التغيرات الحاصلة تحت تأثير الحرارة قبل وبعد امتصاص الماء على مستوى التركيب الجزيئي للبوليتيلان المتشابك كيميائيا (ب.م.ك).

اعتمدنا في هذا التشخيص على مجموعة من التجارب الفيز وكيميائي DSC و MEB, FTIR النتائج المحصل عليها اثبتت بان التسخين الحراري وامتصاص الماء لها اثر كبير على خصائص البوليتيلان المتشابك كيميائيا (ب.م.ك).

قدمنا في الجزء الثاني تغيرات خصائص الكهربائية والكهرو عزلية (معامل الضياع العزلي، الشحنة الظاهرة) بدلالة التواتر والجهد الكهربائي المختبري على عينات من الكابلات المشيخة حراريا. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها ان التسخين الحراري وامتصاص الماء لهما تأثير كبير على خصائص للبوليتيلان المتشابك كيميائيا (ب.م.ك).

**كلمات البحث:** التسخين الحراري، البوليتيلان المتشابك كيميائيا(ب.م.ك)، الخصائص الميكانيكية، امتصاص الماء، خصائص العزل الكهربائي، التشخيص الفيزيو كيميائي. الشحنة الظاهرة.

## Abstract

Our thesis enters in the thematic of research on the study of thermal aging and the water adsorption effects on the properties of Cross-Linked Polyethylene (XLPE) used as insulation in medium voltage cables (18/30kV) manufactured by Elsewedy Cables Company (Ain Defla). The research work carried out consists to characterize the dielectric, mechanical and physico-chemical properties of the XLPE subjected to an accelerated thermal aging at three temperatures 80°C, 100°C and 140°C. The originality of this study lies in the fact that we present a complement of results based on the physico-chemical analysis to identify the molecular changes in the XLPE structure caused by thermal aging before and after water adsorption.

In a first part, devoted to the mechanical properties evolution according to the aging time, the water adsorption effect on the hot elongation and to characterize changes which take place in the molecular structure of XLPE under thermal constraint before and after water adsorption. This physico-chemical characterization was carried out using FTIR, MEB and DSC analysis.

In a second part, we present the variations of the dielectric and electric properties (dielectric losses factor, apparent load) according to the frequency and the test voltage on samples thermally aged cables. The obtained results show that thermal aging and the water adsorption have a great influence on the XLPE properties.

**Key words:** Thermal aging, Water adsorption, Cross-Linked Polyethylene (XLPE), Mechanical Properties, Physico-chemical Characterization. Dielectric Properties, apparent load.

## Résumé

Notre thèse entre dans la thématique de recherche sur l'étude de l'influence du vieillissement thermique et de l'adsorption d'eau sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension (18/30 kV) fabriqués par l'entreprise Elsewedy Cables (Ain Defla). Les travaux de recherche réalisés consistent à caractériser les propriétés diélectriques, mécaniques et physico-chimiques du PRC soumis à un vieillissement thermique accéléré à trois températures 80°C, 100°C et 140°C. L'originalité de cette étude réside dans le fait qu'elle présente un complément de résultats de caractérisation basé sur des techniques physico-chimiques pour identifier les changements causés par le vieillissement thermique avant et après adsorption d'eau à l'échelle moléculaire.

La première partie, est consacrée à l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement, l'effet de l'adsorption d'eau sur l'allongement à chaud et à la caractérisation des changements causés par la contrainte thermique avant et après adsorption d'eau. Cette caractérisation physico-chimique est effectuée en utilisant des analyses FTIR, MEB et DSC. Dans la deuxième partie nous présentons les variations des propriétés diélectriques et électriques (facteur de pertes diélectriques, la charge apparente) en fonction de la fréquence et de la tension d'essai sur des tronçons de câbles vieillis thermiquement. Les résultats obtenus montrent que le vieillissement thermique et l'adsorption d'eau ont une grande influence sur les propriétés du PRC.

**Mots clés :** Vieillissement thermique, Adsorption d'eau, Polyéthylène Réticulé Chimiquement (PRC), Propriétés Mécaniques, Caractérisation Physico-chimique, propriétés diélectriques, charge apparente.

## *Remerciements*

Je tiens à remercier toute l'équipe qui m'a entouré pendant ces années, à commencer par mes chers professeurs **Ahmed Boubakeur et Abdelouahab Mekhaldi** qui ont codirigé cette thèse. Je les remercie de l'aide qu'ils m'ont apporté pour définir l'orientation de cette thèse, pour découvrir des domaines qui m'étaient inconnus (je pense notamment à tout ce qui concerne les mesures physico-chimiques), pour exploiter les résultats obtenus et pour prendre les décisions nécessaires à l'avancée des travaux.

Je remercie également le professeur **Eric David** d'avoir participé à ce travail en m'apportant son savoir, son expérience et ses idées, ainsi qu'Amanda Velazquez-Salazar pour son aide précieuse dans la quasi-totalité des expérimentations réalisées au sein du laboratoire du département génie mécanique à l'ETS Montréal. L'association de leurs connaissances et de leurs compétences a, de mon point de vue, très bien fonctionné et a permis le déroulement de la thèse dans les meilleures conditions possibles. Je tiens également à remercier Madame **Hamadouche** pour m'avoir guidé sur les attentes d'Elsewedy cable vis-à-vis de ce sujet et pour m'avoir permis d'effectuer des essais au sein du laboratoire de l'entreprise.

Mes remerciements s'adressent maintenant aux **membres du jury** pour l'intérêt porté à mon travail et pour avoir accepté de le juger. Ce travail de thèse a nécessité la réalisation de nombreuses expérimentations dispersées entre **Alger, Ain Defla et Montréal**. Pour cela je tiens à adresser mes remerciements à toutes les personnes que j'ai croisées à ces occasions et qui ont pris de leur temps pour me permettre la réalisation de mes analyses : Je remercie le personnel du laboratoire Elsewedy pour le montage et la préparation des échantillons : **Ahmed et Miloud**. Je remercie également le reste de l'équipe de l'ETS pour leur accueil et je finirai par remercier mes collègues promo 2014 ainsi que tous mes amis du master PEI Cachan promo 2015.

Il me reste à remercier tous ceux qui ont pu me motiver et me soutenir et même penser à m'aider lors de ces années difficiles.

## Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail,*

*A mes très chers parents, surtout à ma mère pour son soutien et sa patience dont elle a fait preuve avec la garde de mes enfants durant toutes les années de ma formation et au cours de mon stage à l'étranger;*

*A mes frères Kamel et Moussa que j'aime énormément,*

*A mon mari qui m'a toujours encouragé de continuer et de se battre pour réussir ; A mes chers enfants Amir, Mounia et Dania qui m'ont donné une force incroyable pour aller jusqu' au bout de mes rêves et à qui j'ai voulu être une fierté dans leur avenir,*

*A mes beaux-parents et à mes belles sœurs,*

*Ainsi qu'à tous les électrotechniciens de ma promotion 2014 surtout ma chère copine Samira chouiref ;*

*A tous ceux qui m'aiment et qui me souhaitent le bonheur ;*

*Yasmina*

## Table des matières

### Liste des figures

### Liste des tableaux

## Introduction Générale ..... 14

### Chapitre I Synthèse Bibliographiques des Polyéthylènes

## I.1. Introduction..... 19

## I.2. Un peu d'histoire ..... 19

## I.3 Exemples d'utilisation d'isolants électriques organiques..... 20

## I.4. Généralités sur le polyéthylène ..... 20

### I.4.1. Différentes classes de polyéthylène ..... 20

#### I.4.1.1. Polyéthylène haute densité (HDPE ou High Density PolyEthylene) ..... 21

#### I.4.1.2. Polyéthylène basse densité (LDPE ou Low Density PolyEthylene) ..... 21

#### I.4.1.3 Polyéthylène Réticulé chimiquement (XLPE Cross Linked Polyethylene) ..... 21

## I.5 Processus de réticulation..... 22

### I.5.1 Réticulation avec le peroxyde..... 22

### I.5.2 Réticulation au silane ..... 23

### I.5.3 Réticulation par les radiations ..... 24

## I.6 Mesure de degré de réticulation..... 24

## I.7 Impact de la réticulation sur les propriétés ..... 24

### I.7.1. Conséquences sur la microstructure ..... 24

### I.7.2. Conséquences sur les propriétés mécaniques ..... 25

## I.8 Avantage de la réticulation du polyéthylène..... 26

## I.9 Mécanismes de vieillissement des polymères ..... 26

### I.9.1 Vieillissement thermique..... 26

#### I.9.1.1. Conséquences sur la structure chimique..... 27

#### I.9.1.2 Conséquences sur la microstructure ..... 27

#### I.9.1.3 Conséquences sur l'architecture macromoléculaire ..... 28

### I.9.2 Vieillissement hydrolytique des polymères ..... 30

#### 1.9.2. a) Vieillissement physique des polymères par absorption d'eau ..... 30

#### I.9.2. c) Vieillissement chimique des polymères en présence d'eau : l'hydrolyse ..... 31

### I.9.3 Conséquences de l'absorption d'eau sur les propriétés physiques des polymères ..... 32

### I.9.4 Impact du couplage de vieillissement thermique et hydrolytique sur les polymères..... 33

## I.10 Propriétés électriques des polymères..... 34

### I.10.1 Polarisation dans les polymères..... 34

#### I.10.1.a) La polarisation électronique ..... 34

I.10.1.b) La polarisation atomique :	34
I.10.1.c) La polarisation de Debye (ou d'orientation) :	34
I.10.1.d) La polarisation interfaciale (charge d'espace ou Effet Maxwell-Wagner-Sillars).	34
<b>I.11 Facteurs influençant la polarisation</b>	<b>35</b>
I.11.a Influence de la fréquence.	35
I.11.b Influence de la température.	35
I.11.c) Influence de la pression hydrostatique.	36
I.11.d) Influence de la cristallinité.	37
I.11.e) Influence de la réticulation.	37
I.11.f) Influence des impuretés.	37
I.11.g) Influence des plastifiants.	37
<b>I.12. Influence du vieillissement thermique et la variation de la tension d'essai</b>	<b>37</b>
<b>I.13. Influence du vieillissement thermique et la variation de la température</b>	<b>38</b>
<b>I.14 Influence du vieillissement thermique sur la tension seuil d'apparition des décharges partielles</b>	<b>39</b>
<b>I.15 Conclusion</b>	<b>39</b>

## Chapitre II Matériaux et Techniques Expérimentales

<b>II.1 Introduction</b>	<b>42</b>
<b>II.2 Câble étudié et échantillonnage</b>	<b>42</b>
II.2.1 Structure	42
II. 2.2 Caractéristique et dimensions du câble	42
II. 2.3 Propriétés du PRC utilisé [87].	43
a) Enveloppe isolante	43
<input type="checkbox"/> Propriétés physiques	43
<input type="checkbox"/> Propriétés diélectriques :	43
b) Écran semi-conducteur [88] : Supersmooth LE8280	44
<input type="checkbox"/> Propriétés Physiques :	44
<input type="checkbox"/> Propriétés électriques :	44
II.2.4 Echantillonnage	44
II.2.4.1 Echantillons pour essais électriques et diélectriques.	44
<input type="checkbox"/> Listes des câbles échantillons	45
II.2.4.2 Echantillons pour caractérisation mécaniques et essai d'adsorption d'eau.	46
<b>II.3. Dispositifs pour Caractérisations électriques et diélectriques</b>	<b>47</b>
II.3.1 La spectroscopie diélectrique par la Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS).	47
II.3.2. Pont de Schering	48
<input type="checkbox"/> Caractéristiques [90].	48
<input type="checkbox"/> Avantages.	48

II.3.3. Décharge Partielle .....	49
<b>II.4. Dispositifs pour la caractérisation mécanique .....</b>	<b>50</b>
II.4.1 Mesure de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction .....	51
II.4.2 Mesure de l'allongement à chaud (Hot-Set-Test) .....	52
II.4.3 Mesure de la perte de masse .....	53
<b>II.5. Essai de l'adsorption d'eau .....</b>	<b>53</b>
II.5.1 Mesure de l'adsorption d'eau en fonction de temps de l'adsorption .....	54
<b>II.6 Dispositifs pour la caractérisations physicochimiques .....</b>	<b>55</b>
II.6.1 Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) .....	55
II.6.2 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	56
<b>II.6.3 Microscope électronique à balayage à émission de champ SU8230 .....</b>	<b>57</b>
Mode opératoire.....	58
<input type="checkbox"/> Préparations des échantillons PRC pour le MEB .....	58
<input type="checkbox"/> Métallisation .....	59
II.6.4 Microscope optique .....	60
<b>II.7 Vieillissements artificiels .....</b>	<b>61</b>
<b>Chapitre III Résultats Des caractérisations mécaniques et physico-chimiques avant et après adsorption d'eau</b>	
<b>III. 1 Introduction .....</b>	<b>64</b>
<b>III.2 Caractérisations Mécaniques .....</b>	<b>64</b>
III.2.1 Allongement à la rupture .....	64
III.2.2 Résistance à la traction.....	65
III.2.3 Conséquences de dégradation .....	66
III.2.3.1 Changement de couleur.....	66
III.2.3.2 Perte de masse .....	67
III.2.3.3 Changement morphologiques .....	68
<b>III.3 Adsorption d'eau .....</b>	<b>68</b>
III.3.1 Allongement à chaud (Hot-Set-Test) avant adsorption d'eau .....	71
III.3.2 Allongement à chaud (Hot-Set-Test) après adsorption d'eau .....	72
<b>III.4 Caractérisation physico-chimiques.....</b>	<b>74</b>
III.4.1 MEB-EDX .....	74
III.4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	76
III.4.2.1 Analyse FTIR avant adsorption d'eau .....	77
III.4.2.2 Analyse FTIR Après adsorption d'eau .....	79
III.4.3 Analyse Enthalpique Différentielle (DSC).....	81
III.4.3.1 DSC avant adsorption d'eau .....	82
III.4.3.2 DSC Après Adsorption d'eau .....	86

<b>III.5 Discussions générales et résultats.....</b>	<b>89</b>
<i>III.5.1 Effet du vieillissement thermique avant et après adsorption sur le comportement mécanique.....</i>	<i>89</i>
III.5.1.1 Avant adsorption d'eau .....	89
III.5.1.2 Après adsorption d'eau .....	90
<i>III.5.2 Effet du vieillissement sur la structure morphologique du PRC.....</i>	<i>90</i>
III.5.2.1 Analyse morphologique MEB-EDX.....	90
<i>III.5.3. Analyse infrarouge FTIR .....</i>	<i>90</i>
III.5.3.1 Avant adsorption d'eau .....	90
III.5.3.2 Après adsorption d'eau .....	91
<i>III.5.4 Analyse calorimétrique différentielle DSC .....</i>	<i>91</i>
III.5.4.1 Avant adsorption d'eau .....	91
III.5.4.2 Après adsorption d'eau .....	92

## **Chapitre IV Liens entre les caractérisations physicochimiques et le comportement diélectriques des câbles**

<b>IV.1 Introduction .....</b>	<b>95</b>
<b>IV.2 Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la tension .....</b>	<b>95</b>
<b>IV.3 Variation de la charge apparente en fonction de la tension d'essai.....</b>	<b>96</b>
<b>IV.4 Variation de facteur de pertes diélectrique en fonction de la fréquence.....</b>	<b>99</b>
<b>IV.5 Caractérisations physico-chimiques des câbles isolés au PRC vieillis thermiquement .....</b>	<b>102</b>
<i>IV.5.1 Analyse infrarouge des tronçons de câbles complets et extrudés avant et après vieillissement thermique .....</i>	<i>102</i>
<b>IV.6 Analyse enthalpique Differentielle (DSC) .....</b>	<b>105</b>
<b>IV.7 Conclusion .....</b>	<b>107</b>
<b>Conclusion Générale et Perspectives.....</b>	<b>110</b>
<b>Bibliographies.....</b>	<b>115</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>121</b>

# Liste des figures

- I.1** Structure chimique du polyéthylène [49].
  - I.2** Représentation de la structure chimique du PE avant et après réticulation [50].
  - I.3** Décomposition thermique du peroxyde de dicumyle [50].
  - I.4** Etapes de propagation et de ramification lors du processus de réticulation [50].
  - I.5** Etape de terminaison lors du processus de réticulation [50].
  - I.6** Réaction de réticulation du polyéthylène au silane [50].
  - I.7** Mécanisme de réticulation par radiations [50].
  - I.8** Thermogrammes DSC de HDPE contenant différents taux de peroxyde (gauche). Variation des températures de fusion, de cristallisation et du taux de cristallinité en fonction du taux de peroxyde (droite) [57].
  - I.9** Courbes contrainte-déformation pour des PE réticulés au peroxyde contenant différents taux de DCP [60].
  - I.10** Evolution du spectre IR du LLDPE réticulé peroxyde au cours du vieillissement thermique à 90°C [66].
  - I.11** Evolution du taux de cristallinité du XLPE en fonction du temps de vieillissement à  $T < T_f$  (80°C, 100°C) et à  $T > T_f$  (120°C, 140°C). [67].
  - I.12** Thermogrammes DSC de PE réticulé peroxyde avant et après thermo-oxydation à 90°C [66].
  - I.13** Variation de fraction de gel lors de la thermo-oxydation à 90°C pour des PE réticulés silane (VTES) et peroxyde (DCP) [60].
  - I.14** Micro-dureté Vickers et module d'Young mesurés au cours du vieillissement thermique à 90°C de PE réticulé [66].
  - I.15** Les différents types de désorption d'adjuvants [72].
  - I.16** Effet plastifiant des molécules d'eau sur un polymère [76].
  - I.17** Évolution d'une propriété (par exemple mécanique) d'un polymère [76].
  - I.18** Augmentation de la masse d'une résine époxy-amine au cours de son exposition dans différents environnements oxydants et/ou humide [77].
  - I.19** Influence des différents types de polarisations sur la permittivité  $\epsilon'$  et l'indice de perte  $\epsilon''$  [79].
  - I.20** Variation des isothermes des indices de pertes pour le polyéthylène [79].
  - I.21** Variations de  $t_g$  en fonction de la tension après 2000h de vieillissement thermique [83].
  - I.22** Variations de  $t_g \delta$  en fonction de la température avant et après 2000 heures [83].
  - I.23** Évolution de la tension seuil de D.P en fonction de la durée de vieillissement continu [83].
- 
- II.1** Cable unipolaire MT 18/30kV.
  - II.2** Tronçons de câble pour essais électriques et diélectrique.
  - II.4** Echantillons coupés de câble préparé pour la caractérisation physico-chimique.
  - II.5** Epruvette en forme haltère.
  - II.6** Vue d'ensemble pour le dispositif de mesure de spectroscopie diélectrique.
  - II.7** Principe de mesure de l'impédance diélectrique.
  - II.8** Pont de mesure de la capacité et de facteur de perte diélectrique.
  - II.9** Schéma électrique du dispositif de mesure des décharges partielles50.
  - II.10** Appareil de mesure de DP.
  - II.11** extrémités d'un tronçon de câble préparé pour les mesures de décharges partielles.
  - II.12** (A) Machine pour préparation des bandes, (B) Emporte pièces51.
  - II.13** Machine à traction uniaxiale ZWICK-ROELL.
  - II.14** Etuve utilisée pour essai d'allongement a chaud52.
  - II.15** Principe de mesure de l'allongement à chaud HOT SET.
  - II.16** matériels utilisés pour l'essai de l'adsorption d'eau.
  - II.17** Dispositifs de mesure de DSC.
  - II.18** Principe de mesure avec la DSC.
  - II.19** Spectromètre infrarouge type Parkin Elmer.

- II.20** Microscope électronique à balayages SU8230.
- II.21** MICROTOME LEICA RM226.
- II.22** La chambre froide d'usage DU MICROTOME.
- II.23** Machine à pulvérisation pour métallisation des échantillons.
- II.24** Echantillons Prêts pour le scan.
- II.25** Microscope optique de type OPTIKA.
- II.26** Etuve pour vieillissement thermique.
- II.27** Les tronçons de câbles complets et extrudés au cours de vieillissement thermique.

- III.1** Variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement.
- III.2** Variation la résistance à la traction en fonction du temps de vieillissement.
- III.3** Changement de couleur du PRC au cours du vieillissement pour les différentes températures de vieillissement.
- III.4** Changement de couleur du PRC sur des câbles MT (18/30) kV au cours du vieillissement pour différentes températures de vieillissement.
- III.5** Variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement.
- III.6** Images de microscopie de PRC thermo-oxydé pendant 1000h,3000h et 1500 pour les différentes températures de vieillissement 80°C.,100°C.,140°C. Respectivement.
- III.7** Evolution de la prise de masse des échantillons immergés dans l'eau distillée à la température de vieillissement 80°C en fonction du temps d'adsorption.
- III.8** Evolution de la prise de masse des échantillons immergés dans l'eau distillée à la température de vieillissement 100°C en fonction du temps d'adsorption.
- III.9** Evolution de la prise de masse des échantillons immergés dans l'eau distillée à la température de vieillissement 140°C en fonction du temps d'adsorption.
- III.10** Processus d'adsorption d'eau après vieillissement thermique.
- III.11** Variation de l'allongement à chaud en fonction du temps de vieillissement.
- III.12** Evolution de HST en fonction de temps de vieillissement avant et après adsorption d'eau pour les trois températures de vieillissement 80°C, 100°C et 140°C.
- III.13** Image microscope optique de l'échantillon PRC vieillis (140°C 1500h) pendant l'essai H.S.T après adsorption d'eau.
- III.14** Résumé des résultats de H.S.T avant et après adsorption d'eau.
- III.15** Approche multi échelles sur les résultats obtenus avant et après adsorption d'eau des propriétés mécaniques avec T la température de vieillissement.
- III.16** images MEB obtenues sur des coupes des échantillons (A) Vierge ,(B) Vieillis 80°C -5000 heures,(C) Vieillis 100°C - 5000heures,(D) vieillis 140°C -1500heures.
- III.17** Compositions élémentaires des échantillons thermo-oxydés pendant 1500h à 140°C.
- III.18** Spectre infrarouge du PRC vierge.
- III.19** Spectre infrarouge du PRC avant et après vieillissement thermique sans adsorption d'eau.
- III.20.** Spectre infrarouge partiel de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $1500\text{ cm}^{-1}$ .
- III.21** Spectre infrarouge partiel de  $1500\text{ cm}^{-1}$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$ .
- III.22** Spectre infrarouge du PRC après vieillissement thermique et adsorption d'eau pour les deux températures 80°C et 100°C.
- III.23** Spectre infrarouge partiel de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $1500\text{ cm}^{-1}$  avant et après adsorption d'eau.
- III.24** Spectre infrarouge partiel de  $1600\text{ cm}^{-1}$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$  avant et après adsorption d'eau.
- III.25** Histoire thermique d'un échantillon vierge du PRC en DSC.
- III.26** Thermogramme DSC pour le 1 er cycle de chauffage des échantillons vierges et vieillis thermiquement avant adsorption d'eau.
- III.27** Thermogramme DSC pour le 2 cycle de chauffage des échantillons vierges et vieillis thermiquement avant adsorption d'eau.

**III.28** Thermogramme DSC du 1<sup>er</sup> cycle de refroidissement des échantillons vierges et vieillis thermiquement avant adsorption d'eau.

**III.29** Thermogrammes de DSC des échantillons vieillis thermiquement à 1500 heures avant et après adsorption d'eau pendant le 1<sup>er</sup> cycle de chauffage.

**III.30** Thermogrammes de DSC des échantillons vieillis thermiquement à 1500 heures avant et après adsorption d'eau pendant le 2<sup>ème</sup> cycle de chauffage.

**III.31** Thermogrammes de DSC des échantillons vieillis thermiquement à 1500 heures avant et après adsorption d'eau pendant le 1<sup>er</sup> cycle de refroidissement.

**IV.1** Variations de  $\tan\delta$  en fonction de la tension a) Echelle linéaire.

**IV.2** Variation de la charge apparente en fonction de la tension d'essai des tronçons de câble vierge et vieillis thermiquement.

**IV.3** Variation de la charge apparente en fonction de la tension d'essai des tronçons de câble complets et extrudés vierges et vieillis thermiquement.

**IV.4** Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour les tronçons de câbles vierges et vieillis thermiquement à 80°C, 100°C et 140°C.

**IV.5** Le facteur de pertes diélectriques dans le domaine fréquentiel allant de 10Hz à 500Hz.

**IV.6** Le facteur de pertes diélectriques dans le domaine fréquentiel allant de 500Hz à 100kHz.

**IV.7** Le facteur de pertes diélectriques dans le domaine fréquentiel allant de 100kHz à 300kHz.

**IV.8** Variation de facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour les tronçons de câbles complet et extrudé vieillis à des températures de vieillissement 80°C, 100°C et 140°C.

**IV.9** Spectres infrarouges des tronçons de câbles avant et après vieillissement à 80°C, 100°C et 140°C.

**IV.10** Spectre infrarouge partiel allant de 400  $cm^{-1}$  à 1500  $cm^{-1}$ .

**IV.11** Spectre infrarouge partiel allant de 1500  $cm^{-1}$  à 1800  $cm^{-1}$ .

**IV.12** Spectre infrarouge partiel allant de 1500  $cm^{-1}$  à 4000  $cm^{-1}$ .

**IV.13** Spectres infrarouges des tronçons de câbles complets et extrudés avant et après vieillissement à 80°C, 100°C et 140°C.

**IV.14** Thermogramme DSC pour le 1<sup>er</sup> cycle de chauffage des tronçons de câbles vierges et vieillis thermiquement après 5000 heures pour 80°C et 100°C et après 1500 heures pour 140°C.

**IV.15** Thermogramme DSC pour le 2<sup>ème</sup> cycle de chauffage des tronçons de câbles vierges et vieillis thermiquement après 5000 heures pour 80°C et 100°C et après 1500 heures pour 140°C.

**IV.16** Thermogramme DSC pour le 1<sup>er</sup> cycle de refroidissement des tronçons de câbles vierges et vieillis thermiquement après 5000 heures pour 80°C et 100°C et après 1500 heures pour 140°C.

## Liste des tableaux

**I.1** Exemples d'utilisation des isolants organiques solides.

**II.1** Rôles des Constituants du câble 18/30kV.

**II.2.** Liste des câbles retenus pour essais diélectriques et électriques.

**II.3** Des éprouvettes destinées pour l'essai de l'adsorption d'eau.

**III.1** Taux de variation de la résistance à la traction pour les températures de vieillissement 80°C et 100°C.

**III.2** Résultats de la composition élémentaire du PRC thermo-oxydé pendant 1500 heures à 140°C.

**III.3** Différentes grandeurs physiques obtenues du premier cycle de chauffage avant d'adsorption d'eau.

**III.4** Différentes grandeurs physiques obtenues du deuxième cycle de chauffage avant d'adsorption d'eau.

**III.5** Les paramètres du polyéthylène [131].

**III.6** Valeurs de l'épaisseur de la lamelle cristalline du PRC avant et après vieillissement thermique (1 er cycle).

**III.7** Différentes grandeurs physiques obtenues du premier cycle de chauffage après adsorption d'eau.

**III.8** Différentes grandeurs physiques obtenues du deuxième cycle de chauffage après adsorption d'eau.

**III.9** Valeurs de l'épaisseur de la lamelle cristalline du PRC avant et après vieillissement adsorption d'eau (1 er cycle).

**IV.1** Résultats obtenus par analyse DSC lors du 1 cycle de chauffage

**IV.2** Résultats obtenus par analyse DSC lors du 2ème cycle de chauffage



# **Introduction Générale**

## **A. Contexte de la thèse**

De par leurs propriétés physico-chimiques, leur facilité de mise en forme et leurs avantages économiques, les polymères sont des matériaux d'un intérêt particulier pour l'industrie. Néanmoins, le vieillissement et le recyclage des polymères sont deux verrous technologiques qui s'opposent à leur utilisation à l'échelle industrielle dans des secteurs stratégiques. Cette thèse s'inscrit dans le cadre général d'un projet de recherche sur les matériaux isolants lancé par le Laboratoire de Haute Tension de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) en collaboration avec, les laboratoires physique et électrique de l'Entreprise Elsewedy Cables (Ain Defla), et les laboratoires mécaniques de l'Ecole de Technologies Supérieures (ETS Montréal). Ces partenaires ont uni leurs efforts autour de deux buts distincts: d'une part, elle donne des éléments sur l'origine et les conséquences des vieillissements thermique et humide du polyéthylène réticulé chimiquement d'où l'originalité de cette étude qui s'articule autour d'un complément de résultats de caractérisation basé sur des techniques physico-chimiques afin d'identifier les changements causés par l'adsorption d'eau à l'échelle moléculaire. D'autre part, ces mesures contribuent à l'enrichissement de la base de données existante dans la littérature et vérifie la reproductibilité des résultats. L'eau étant un des principaux facteurs du vieillissement des polymères, cette thèse est dédiée à son absorption par les polymères

## **B. Objectifs de l'étude**

De nombreux polymères sont d'excellents isolants électriques. Ils sont largement employés par les câbleries électriques. Le succès de ce type d'isolant s'accompagne malheureusement de risques encourus suite à leur dégradation. Concernant la perte d'efficacité de la couche isolante de type PRC (polyéthylène réticulé chimiquement) des câbles MT après une certaine période d'utilisation sur le réseau électrique, il semble pertinent de rechercher à isoler d'éventuels marqueurs (chimiques, physico-chimiques, morphologiques, ...) pouvant être reliés à la tenue diélectrique de cet isolant. Malgré de nombreuses recherches réalisées sur ce sujet depuis les années 1960, on ne dispose pas de marqueurs clairs et facilement mesurables pour déterminer l'état de vieillissement de la couche polymère d'isolation des câbles MT. Le seul phénomène de vieillissement actuellement bien connu est lié à la présence d'arborescences électrochimiques, dues à l'action combinée de l'eau et du champ électrique sur l'isolant [1]. De nombreuses études s'attachent actuellement à mettre en évidence d'autres phénomènes et grandeurs caractéristiques du vieillissement des câbles à isolation en PRC [2-5]. L'influence du vieillissement thermique sur le PRC a fait l'objet de nombreuses études pendant les derniers 50 ans. La première conclusion dégagée est que la contrainte thermique accélère le vieillissement, et que son influence est concentrée principalement au niveau de la morphologie du matériau par la variation du rapport cristallin-amorphe [6,7]. Dans des travaux récents, il a été montré que les propriétés diélectriques du PRC comme la rigidité diélectrique, le facteur de pertes diélectriques et la conductivité électrique, dépendent de la morphologie [8], de l'oxydation et des contaminations ou impuretés [9,10]. Des études d'analyses physico-chimiques effectuées sur le PRC vieilli entre 110 °C et 120°C [11], ont montré que sous l'action prolongée de la chaleur, les matériaux organiques sont le siège des réactions chimiques qui les dégradent progressivement de sorte qu'ils deviennent inaptes à supporter les contraintes électriques et mécaniques auquel ils sont soumis en service. Concernant le phénomène d'adsorption d'eau, ce dernier est un facteur reconnu du vieillissement pour avoir des effets sur les propriétés structurales des polymères. S'il est admis que l'adsorption d'eau ne se fait que dans la phase amorphe, certains auteurs proposent

que l'interface phase amorphe/phase cristalline soit modifiée par l'eau de par la création de contraintes et de microcavités [12].

L'eau serait également à l'origine d'une diminution de la température de cristallisation des polymères [13].

L'eau est souvent désignée comme un plastifiant des polymères. En d'autres termes, l'eau absorbée augmente la mobilité des chaînes de polymère, ce qui se caractérise par la diminution de la température de transition vitreuse  $T_g$  des polymères. [13, 14, 15,16-22]

L'eau modifie les propriétés mécaniques comme la contrainte à rupture, l'élongation à rupture ou le module d'élasticité. [12, 18, 19,21] De la même manière, l'eau peut amplifier certaines relaxations diélectriques des polymères [23] La modification des propriétés diélectriques est fonction de la quantité en eau du polymère. [24,25] La variation de la conductivité des polymères avec leur teneur en eau fait l'objet d'applications industrielles. [26,27] Enfin, l'eau peut entraîner un vieillissement chimique des polymères : c'est l'hydrolyse. L'hydrolyse consiste en la réaction de l'eau sur des chaînes de polymères, réactions qui peuvent entraîner la scission des chaînes. [12, 20, 22,28-39] Mais l'influence de l'eau sur les propriétés d'un polymère se manifeste dès l'étape de mise en forme du matériau. Ainsi, la présence d'eau lors de cette phase peut avoir des répercussions sur la densité, la cristallinité, la  $T_g$ , l'absorption de colorants ou les propriétés mécaniques du polymère [13,28].

Néanmoins, l'influence de l'eau n'est ni un phénomène atemporel, ni un phénomène découplé des autres facteurs de vieillissement; d'où l'intérêt de nos travaux dans cette thèse. Ainsi, une des complexités de compréhension de son influence sur les propriétés d'un polymère réside en la synergie qui peut exister entre les différents facteurs de vieillissement. Martin et al. [40] montrent sur une large gamme de polymères, que les propriétés mécaniques présentent des variations complexes et non linéaires au cours du temps en fonction des conditions en température et en humidité auxquelles ils sont soumis. Dans la même étude, les auteurs signalent que le taux d'eau à saturation n'est pas directement corrélé à l'effet de l'eau car certains polymères peu hydrophiles sont plus affectés par la présence d'eau que certains polymères hydrophiles. De plus, il apparaît que toutes les propriétés ne montrent pas la même sensibilité, ni les mêmes « temps de réactions » vis-à-vis de l'eau. D'autres auteurs ont encore montré que l'hydrolyse d'un polymère pouvait augmenter son hydrophilie ce qu'ils ont expliqué par la création de sites hydrophiles [12].

### **C. Organisation du travail et structure de la thèse**

Ce travail de thèse a été organisé en quatre tâches principales réparties en quatre chapitres successifs.

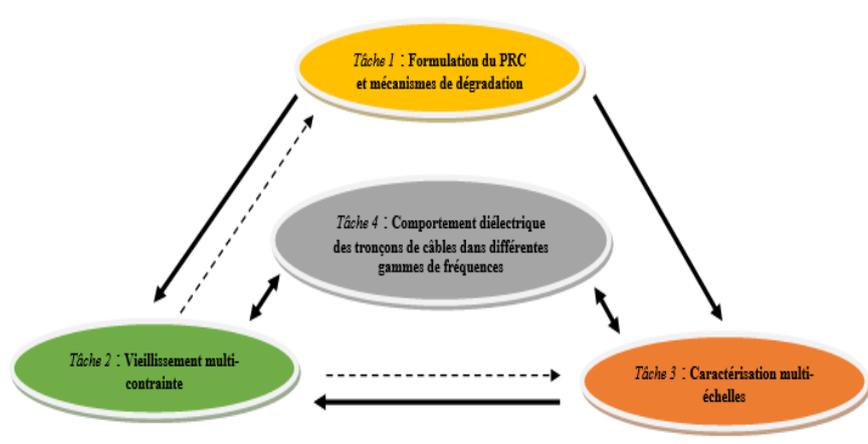


Figure 1. Organisation de l'étude

Le premier chapitre de thèse est consacré à l'étude bibliographique—tout d'abord, nous débiterons notre étude par une description actuelle du polyéthylène en se focalisant sur les conséquences de sa réticulation à différentes échelle microscopiques et macroscopique. Ensuite, la deuxième partie de ce chapitre aborde le vieillissement des matériaux polymères, en se basant plus particulièrement sur les effets multi-échelles du vieillissement thermique du polyéthylène réticulé (contraintes électrique, thermique, mécanique et humidité)...Nous poursuivrons par l'étude du vieillissement hydrolytique et son influence sur l'hydrophilie des polymères. Les conséquences de l'adsorption d'eau sur les propriétés physiques et mécaniques seront ensuite présentées. Enfin, la dernière partie est consacrée à l'étude du vieillissement thermique sur la tension seuil d'apparition des décharges partielles et les propriétés diélectriques du PRC.

Le deuxième chapitre concerne la préparation et la mise en place des essais de vieillissement accéléré. Le but est de pouvoir tester l'impact des différentes contraintes thermiques, mécaniques et humides sur le PRC, soit appliquées de façon indépendante, soit couplées, d'où la nécessité de la mise en place d'un moyen d'essai permettant de coupler l'ensemble de ces contraintes.

Les principaux facteurs d'essais sont le champ électrique (des tronçons de câbles afin de pouvoir travailler en appliquant des tensions d'essais suffisamment élevées), la température (adaptation des étuves pour différentes formes d'échantillons (haltères et tronçons) afin de pouvoir appliquer des températures de vieillissement allant jusqu'à 140°C), l'humidité (étuve à air et fioles jaugés de type BORO), ainsi que la contrainte mécanique (conception de dispositifs de mise sous contrainte des échantillons). Au vu du nombre de contraintes possibles, il a été nécessaire de prévoir un plan d'expériences optimal afin de minimiser le nombre d'échantillons et d'enceintes nécessaires, tout en gardant une certaine robustesse au niveau des résultats ;

Afin de pouvoir suivre l'évolution du PRC et de ses propriétés, la structure du matériau a été analysée avant et après vieillissement à différentes échelles dans le troisième chapitre. L'analyse est concentrée à l'échelle:

- **Moléculaire** (évolution de la formulation du PRC et de la structure chimique de la chaîne polymère)
- **Macromoléculaire** (modifications macromoléculaires, coupures de chaîne, réticulation,...)
- **Microscopique** (morphologie, cristallinité, hétérogénéité, diffusion d'oxygène)
- **Macroscopique** (évolution des propriétés diélectriques et mécaniques)

Les différents moyens de caractérisations physico-chimique et morphologique nécessaires à cette étude sont disponibles au sein des laboratoires partenaires impliqués dans ce projet : spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier, calorimétrie différentielle à balayage, et microscopie électronique à balayage, ... Le couplage de ces différentes méthodes a été utilisé pour rechercher des marqueurs pouvant être directement reliés à la perte de la propriété isolante du PRC, qui a été suivie par des méthodes diélectriques et mécaniques (spectroscopie diélectrique, mesures de la charge apparente, mesure de l'allongement à la rupture, l'allongement à chaud et de la force de traction) au cours du vieillissement.

Les résultats de caractérisation de notre matériau vieilli suivis par des interprétations, des commentaires et des comparaisons à d'autres résultats obtenus par les mêmes tronçons de câbles extrudés ont été présentés dans le quatrième chapitre. Dans une première partie de ce chapitre sont présentées les variations des propriétés diélectriques et électriques (facteur de pertes diélectriques et la charge apparente) en fonction de la fréquence et de la tension d'essai. La corrélation des évolutions observées au niveau de la caractérisation physico-chimique avec les évolutions des propriétés diélectriques des câbles isolés au PRC fait l'objet de la deuxième partie. Les changements causés par la dégradation thermo-oxydante et l'évolution de la cristallinité ont été évalués par le spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). En outre, le taux de cristallinité et la température de fusion ont été évalués en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).



# **Chapitre I**

## **Synthèse Bibliographique sur les Polyéthylènes**

## I.1. Introduction

Ce premier chapitre de thèse est consacré à l'étude bibliographique du Polyéthylène et le PRC Il est construit de la façon suivante : tout d'abord, nous débuterons notre étude par une description actuelle du polyéthylène en se focalisant sur les conséquences de sa réticulation à différentes échelle microscopiques et macroscopique. Ensuite, la deuxième partie de ce chapitre aborde le vieillissement des matériaux polymères, en se basant plus particulièrement sur les effets multi-échelles du vieillissement thermique du polyéthylène réticulé....Nous poursuivrons par l'étude du vieillissement hydrolytique et son influence sur l'hydrophilie. Les conséquences de l'adsorption d'eau sur les propriétés physiques et mécaniques seront ensuite présentées. Enfin, la dernière partie est consacrée à l'étude du vieillissement thermique sur la tension seuil d'apparition des décharges partielles et les propriétés diélectriques du PRC.

## I.2. Un peu d'histoire

Les matériaux polymères (du grec *polus*, « plusieurs » et *meros*, « partie »), appelés aussi matériaux plastiques ou simplement plastiques sont constitués de la répétition d'un grand nombre d'unités constitutives appelées monomères. Ces derniers sont des molécules organiques comprenant un ou plusieurs atomes de carbone. L'appellation matériau polymère est une combinaison des définitions d'un polymère et d'un plastique. En effet, le terme polymère est plutôt réservé pour définir le matériau obtenu de manière naturelle ou par synthèse organique. Le terme plastique souligne plus fortement le caractère de matériau de synthèse fini [41].

Bien que les matières plastiques soient considérées comme matériaux modernes, leur histoire date de plus d'un siècle et demi. Dès le milieu des années 1920, les bases scientifiques nécessaires à leur développement ultérieur étaient fondées. Avec l'invention de la première résine synthétique, la bakélite (résine phénolique qui durcit sous l'effet de la pression et de la chaleur), Baekeland posa la première « pierre » dans le domaine de la production en grande série de pièces en matière thermodurcissable. A cette époque, ces matières étaient essentiellement connues pour leur utilisation en électrotechnique. A partir de 1926 un bouleversement dans le développement des thermoplastiques a été observé avec les travaux du chimiste allemand Staudinger [42]. En effet, lors de ses investigations, il a mis en évidence que les matières plastiques sont effectivement formées de longues chaînes moléculaires, appelées macromolécules. Ce concept constitue encore aujourd'hui la base scientifique de l'étude systématique des matières plastiques. Une nouvelle impulsion importante pour le développement des matières plastiques survint à partir de la deuxième guerre mondiale avec la conversion d'une matière première, le charbon, en dérivés pétrochimiques. Les principaux thermoplastiques dérivés sont le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) et le poly (chlorure de vinyle) (PVC) [42].

En 1939, le polyéthylène sert d'isolant aux câblages électriques des sous-marins de la Navy américaine. Les Allemands en étudient des fragments, trouvés sur des bombes larguées sur Berlin en 1944. Après la guerre, c'est en Allemagne que les firmes BASF et Hoechst mettent au point le polyéthylène réticulé, encore plus résistant et plus durable. Au début des années 1980, la résistance exceptionnelle à la corrosion de ce matériau permet son utilisation en plomberie. Les entreprises chimiques de nombreux pays (France, Danemark,...) participent aux améliorations. Aujourd'hui, trois méthodes (dont la plus importante est celle mise au point en 1971 par le Professeur Thomas Engel dans le cadre d'un partenariat États-Unis/Suède) permettent la production industrielle de tubes PER (polyéthylène réticulé haute densité) ou PEX pour son appellation internationale [43].

### I.3 Exemples d'utilisation d'isolants électriques organiques

Dans le domaine électrique, le champ d'application des isolants organiques solides (les polymères) est étendu : lignes de transport d'énergie, câbles de télécommunication, condensateurs, alternateurs, moteurs électriques, systèmes électroniques et composants de puissance terrestres et embarqués sur satellites... L'utilisation de ces matériaux dans l'isolation électrique présente plusieurs avantages tels que: d'excellentes propriétés électriques (résistivité, rigidité, permittivité), une bonne tenue mécanique et tribologique et une stabilité dimensionnelle. Tableau 1.1 présente quelques exemples d'utilisation d'isolants organiques solides dans les systèmes de génie électrique.

Tableau I. 1 Exemples d'utilisation des isolants organiques solides

Exemples des polymères isolants	Applications
Polyéthylène (PE)	Câbles HT, HF
Polyéthylène réticulé (PR)	Câbles THT
Polyamides	Câbles BT des alimentations des avions
Polypropylène (PP)	Condensateurs de puissance
Poly époxy	Electrotechnique : entretoise, moteurs, isolateurs
Polychlorure de vinyle (PVC)	Câbles BT

Les câbles MT (20 kV) constituent une très grande partie du réseau de distribution d'énergie électrique. Les câbles basse tension quant à eux, constituent le plus sûr et le plus esthétique moyen de distribution de l'énergie électrique à l'utilisateur. Une grande partie des câbles moyenne et haute tension utilise encore une technologie « papier imprégné d'huile » [44]. Les premiers câbles haute tension alternative (225 kV) utilisant du polyéthylène extrudé ont été posés en 1972, puis en 1985 pour la tension 400-500 kV.

### I.4. Généralités sur le polyéthylène

#### I.4.1. Différentes classes de polyéthylène

Le polyéthylène est le polymère thermoplastique le plus utilisé au monde. En effet, sa structure chimique simple, son extrême variété de structure moléculaire et de morphologie cristalline permet l'obtention d'une gamme de matériaux aux propriétés différentes et par conséquent aux usages divers.

La structure chimique du polyéthylène est illustrée sur la **Figure I.1**.

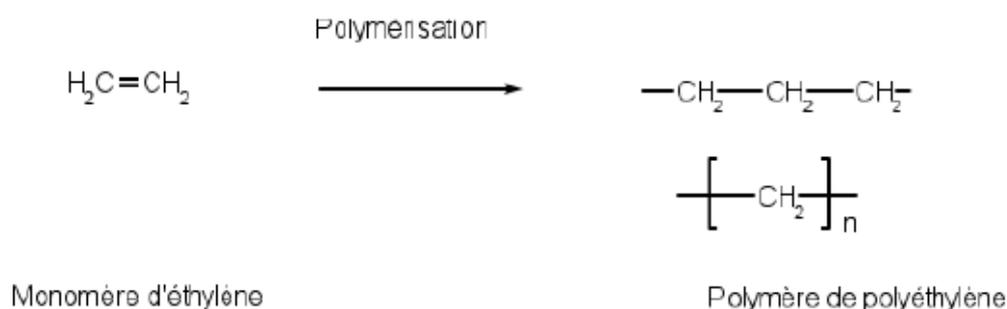


Figure I. 1 Structure chimique du polyéthylène [49].

Selon les conditions de polymérisation (pression, température, catalyseurs (Ziegler-Natta et métallocène) on distingue deux grandes variétés de polyéthylène : le polyéthylène à basse densité (PEBD) et le polyéthylène à

haute densité (PEHD). Ajouté à ces deux types, on peut obtenir par réticulation le polyéthylène réticulé chimiquement dit PRC.

#### I.4.1.1. Polyéthylène haute densité (HDPE ou High Density PolyEthylene)

Les HDPEs sont généralement des homopolymères contenant moins de 1 branchement court méthyle  $\text{CH}_3$  pour 1000 atomes de carbone de la chaîne principale. Ces branchements sont obtenus par polymérisation sous une basse pression à 50 bars et la température est voisine de  $100^\circ\text{C}$ . Sa densité est de  $0.96 \text{ g/cm}^3$  et son taux de cristallinité de 93%. Sa température de fusion est comprise entre  $130^\circ\text{C}$  et  $145^\circ\text{C}$  [45,46]. Les chaînes de PEHD sont beaucoup plus alignées que celles de PEBD, ce qui explique la valeur élevée de sa densité.

#### I.4.1.2. Polyéthylène basse densité (LDPE ou Low Density PolyEthylene)

Les LDPEs sont des matériaux contenant des chaînes macromoléculaires comprenant des ramifications latérales de longueurs variables [47]. La présence de ces ramifications dans la chaîne de polyéthylène influe sur les propriétés physiques (densité, flexibilité, viscosité,...), et favorise l'initiation de l'oxydation [48]. La polymérisation du PEBD se fait à une pression comprise entre 1000 et 3000 atmosphères et à une température comprise entre  $100^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$ . Leur densité située entre 0.91 et 0.92, son taux de cristallinité est d'environ 43% à 50% et sa température de fusion cristalline est située entre  $105^\circ\text{C}$  et  $115^\circ\text{C}$  [45].

Le PEHD se trouve sous trois formes de synthèse [49].

- Le polyéthylène linéaire basse densité (*LLDPE ou Linear Low Density PolyEthylene*) ;
- Le polyéthylène ultra basse densité (*ULDPE ou Ultra Low Density PolyEthylene*) ;
- Le polyéthylène ultra haute masse (*UHMWPE ou Ultra High Molecular Weight PolyEthylene*).

#### I.4.1.3 Polyéthylène Réticulé chimiquement (XLPE Cross Linked Polyethylene)

Le polyéthylène est un thermoplastique de la famille de polyoléfines il peut être fondu et remis en forme à l'infini. Néanmoins, à des températures élevées, les cristallites ayant fondu, il s'écoule. Cela peut limiter ses applications. Pour empêcher cet écoulement, le PE peut être réticulé, c'est-à-dire que des liaisons covalentes interchaines sont créées. Tous les types de polyéthylènes peuvent être réticulés. La réticulation conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel [50] (Figure I.2). Le polyéthylène réticulé présente de nombreuses applications, notamment dans l'emballage ou l'isolation de câbles électriques.

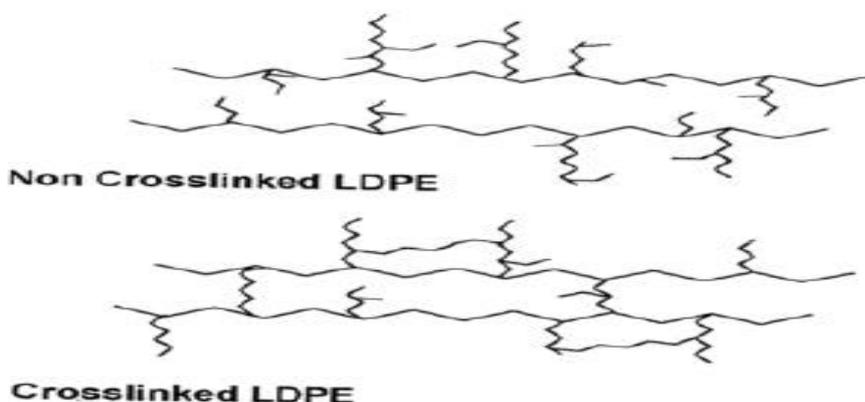


Figure I. 2 Représentation de la structure chimique du PE avant et après réticulation [50].

## I.5 Processus de réticulation

Il existe trois principales méthodes de réticulation du PE : la réticulation au peroxyde de dicumyle (DCP – Dicumyl Peroxyde), la réticulation par greffage de silane et la réticulation par radiations.

### I.5.1 Réticulation avec le peroxyde

La réticulation au peroxyde est la méthode la plus utilisée pour la réticulation des thermoplastiques, notamment pour le polyéthylène. L'introduction du peroxyde dans le PE se fait à l'état fondu. La réaction de réticulation se déroule ensuite à la température de décomposition du peroxyde (180°C) et à haute pression. La réaction se poursuit jusqu'à la consommation totale du peroxyde.

Le processus de réticulation au peroxyde se déroule en 4 étapes : l'amorçage, la propagation, la ramification et la terminaison [50].

L'amorçage met en jeu la décomposition thermique du peroxyde de dicumyle avec la température en deux radicaux alcoyles. Les radicaux formés viennent arracher un hydrogène sur la chaîne de polymère, et ainsi créer un radical sur la chaîne ( $P^\bullet$ ) (Figure I.3).

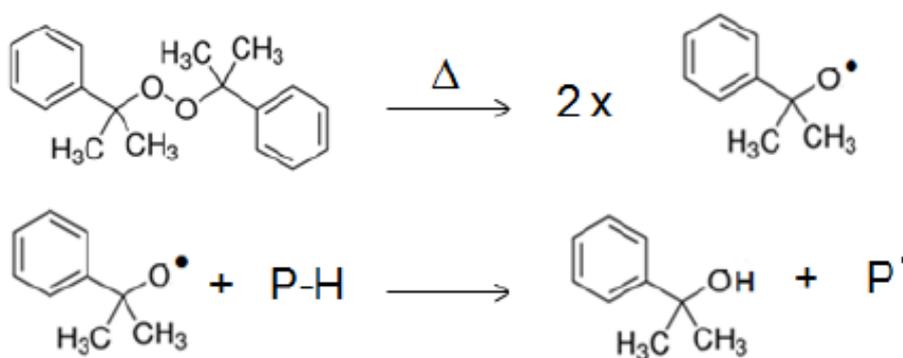
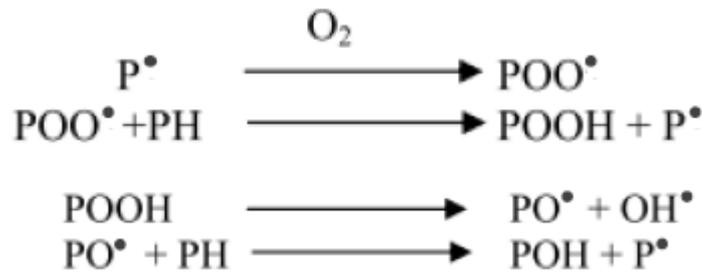


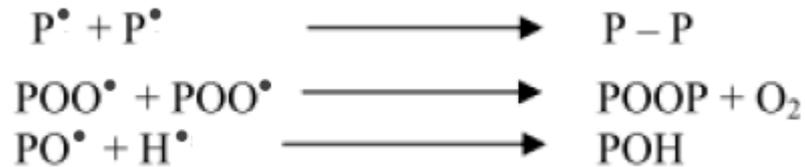
Figure I. 3 Décomposition thermique du peroxyde de dicumyle [50].

Ce schéma s'applique à l'ensemble des polymères hydrocarbonés saturés non stabilisés. Il regroupe les réactions élémentaires subies par tout polymère PH sous les effets combinés de la température ( $\Delta$ ) et de l'oxygène ( $O_2$ ).

Les macros radicales  $P^\bullet$  réagissent avec l'oxygène atmosphérique pour former des radicaux peroxydes  $POO^\bullet$ , qui peuvent à leur tour arracher un hydrogène sur la chaîne de polymère et former des hydroperoxydes, et régénérer une macro radicale  $P^\bullet$  : c'est l'étape de propagation. Les peroxydes sont instables, et se décomposent pour former d'autres radicaux  $P^\bullet$  : c'est l'étape de ramification (Figure I.4) [50]. Enfin, la terminaison a lieu par réaction de radicaux  $P^\bullet$  : de différentes natures entre eux et forme des sous-produits de réaction (Figure 5) [50]. Lorsque deux radicaux  $P^\bullet$  : se recombinent, ils créent une liaison covalente P-P entre deux atomes de carbone du polymère, c'est-à-dire un pont de réticulation.



**Figure I. 4** Etapes de propagation et de ramification lors du processus de réticulation [50].



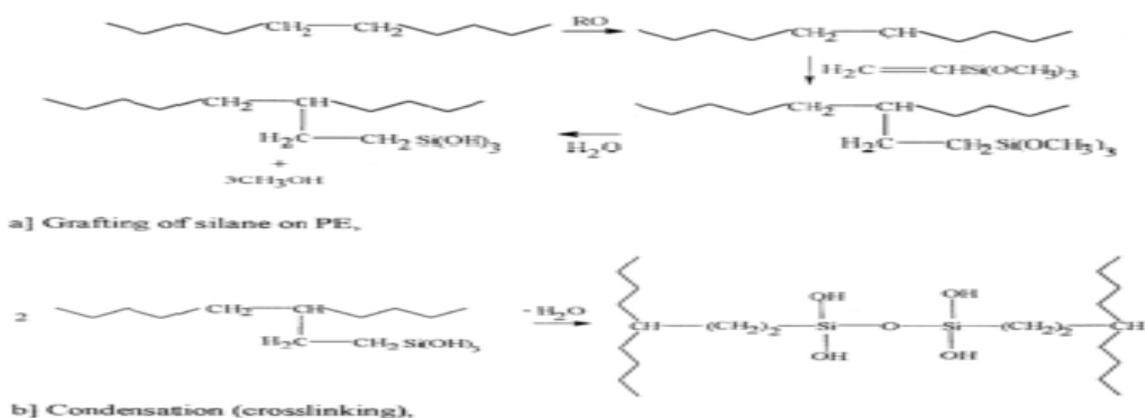
**Figure I. 5** Etape de terminaison lors du processus de réticulation [50].

Le DCP crée aussi des sous-produits de décomposition : l' $\alpha$ -cumyl alcool, l'acétophénone,  $\alpha$ -méthylestyryène et le méthane [51]. Des études sur l'influence des produits de décomposition sur la formation et la distribution de la charge d'espace ont été entreprises. Boukezzi et al [52], ont abouti à l'hypothèse que la charge d'espace est fortement influencée par la présence de produits de décomposition. Ces derniers jouent un rôle de pièges et contribuent à la formation et à la distribution d'une densité très importante de l'hétéro-charge à l'interface entre l'isolant et les électrodes.

### I.5.2 Réticulation au silane

Cette méthode présente des avantages par rapport à la réticulation au DCP. En effet, elle se fait à température peu élevée, elle est peu coûteuse et permet d'obtenir des taux de réticulation élevés. En revanche, le procédé est plus long que la méthode au DCP.

Le silane le plus utilisé pour cette méthode est le vinyltriméthoxysilane, il est greffé sur les chaînes polymères lors de son mélange avec le PE (Figure I.6). Le PE est ensuite réticulé par hydrolyse du groupe méthoxysilane avec de l'eau suivie d'une condensation du groupe hydroxyle. Cette réaction s'effectue en général entre 50 et 80°C et à pression atmosphérique.



**Figure I. 6** Réaction de réticulation du polyéthylène au silane [50].

### I.5.3 Réticulation par les radiations

En termes de mécanisme réactionnel, cette méthode est assez voisine de la méthode au peroxyde de dicumyle, sauf que les radicaux sont générés au sein de la chaîne de polymère par l'énergie des radiations (Figure I.7) [50].

La réticulation par les radiations présente l'avantage de se dérouler à température ambiante, de ne pas utiliser d'additif et d'être de courte durée. En revanche, le coût, la difficulté de mise en œuvre et les précautions de sécurité à prendre en font une méthode moins utilisée que les précédentes (peroxyde et silane).

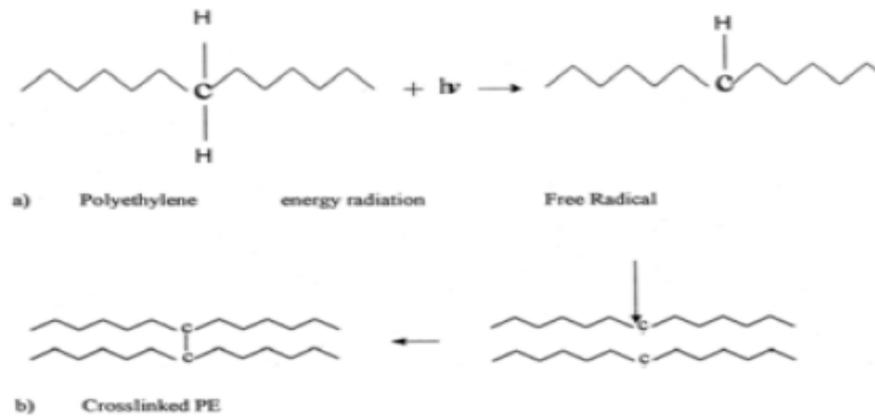


Figure I.7 Mécanisme de réticulation par radiations [50].

### I.6 Mesure de degré de réticulation

Le degré de réticulation dépend de la nature du polymère ; il peut augmenter considérablement dans le cas d'un polymère réticulable traité en l'absence d'oxygène [53]. Le taux de réticulation peut être déterminé par différentes méthodes :

- Mesure de la solubilité dans un solvant approprié (xylène ou toluène) [54].
- Mesure de la déformation à chaud sous contrainte « Hot-Set-test » [54].
- Mesure au moyen de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [55]

Cette méthode consiste à mesurer le degré de réticulation  $\alpha$  qui est égale à la quantité de chaleur convertie divisée par l'enthalpie de réaction

$$\alpha = H/\Delta H_R$$

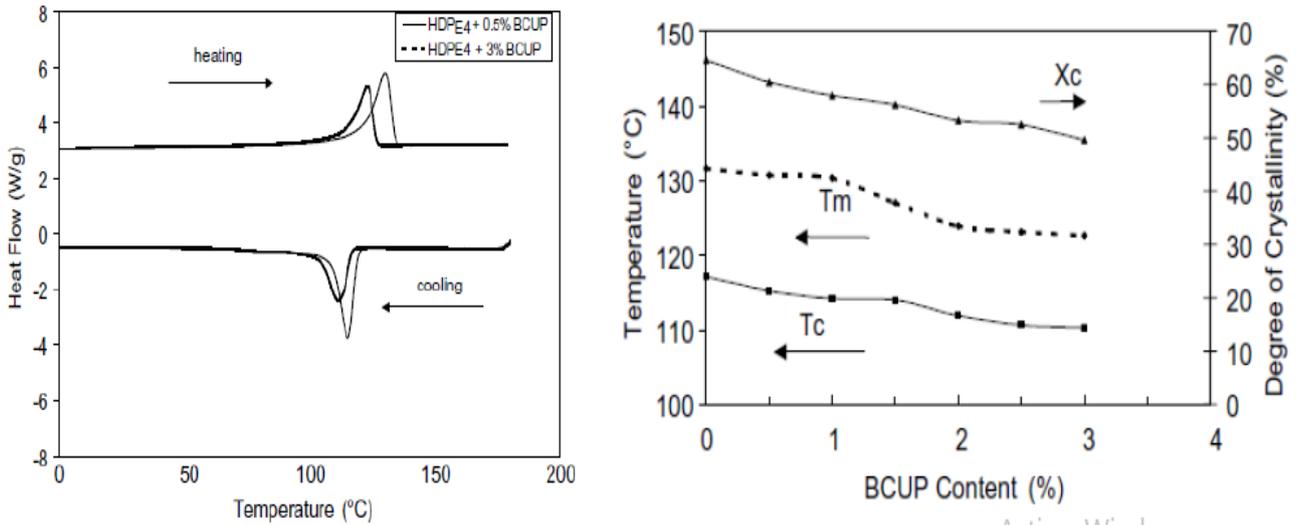
Le degré de réticulation d'un échantillon déjà (partiellement) réticulé peut être déterminé par l'enthalpie résiduelle de la post-réticulation, HPC (post-cure). Alors, le degré de réticulation peut être calculé comme

$$\alpha = 1 - (H_{PC}/\Delta H_R)$$

### I.7 Impact de la réticulation sur les propriétés

#### I.7.1. Conséquences sur la microstructure

Il est connu dans la littérature que le PRC présente des températures de fusion et de cristallisation plus basses que le polyéthylène non réticulé (Figure I.8) [57]. D'après [56], les liaisons chimiques entre les chaînes réticulées gênent la croissance des cristaux d'où les aires sous les pics de fusion et de cristallisation sont plus faibles.

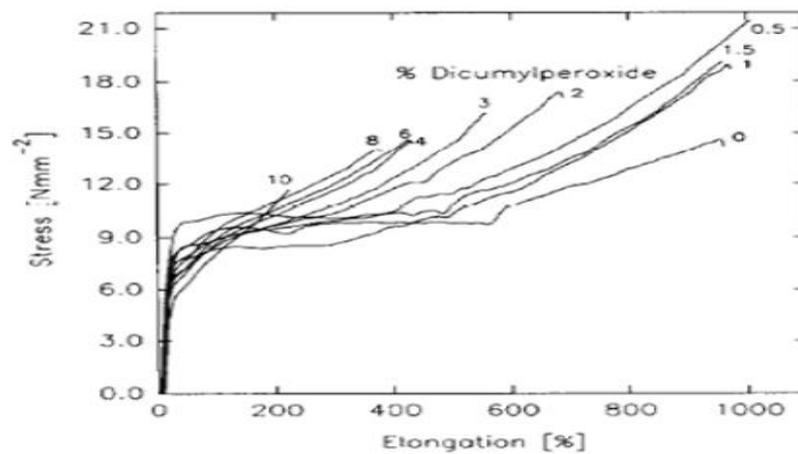


**Figure I.8** Thermogrammes DSC de HDPE contenant différents taux de peroxyde (gauche). Variation des températures de fusion, de cristallisation et du taux de cristallinité en fonction du taux de peroxyde (droite) [56].

### I.7.2. Conséquences sur les propriétés mécaniques

Tamboli et al. [50] ont montré que la réticulation augmente la résistance à l'impact à la propagation des fissures et au fluage, sans affecter la contrainte maximale  $R_m$  que le polymère peut supporter. La diminution l'élongation à la rupture coïncide avec la diminution du degré de cristallinité également avec la diminution de l'épaisseur des cristaux du PE réticulé au peroxyde [58].

Le matériau réticulé au peroxyde, ses propriétés mécaniques fortement sont modifiées (Figure I.9) : diminution de l'élongation à la rupture de 1000% à 400% et diminution de la contrainte à la rupture lorsque le taux de DCP augmente, du fait d'une réticulation devient plus efficace [59].



**Figure I.9** Courbes contrainte-déformation pour des PE réticulés au peroxyde contenant différents taux de DCP [59].

## I.8 Avantage de la réticulation du polyéthylène

Le polyéthylène réticulé présente de nombreux avantages. Toutefois, contrôler le degré de réticulation est très difficile et le choix du bon agent réticulant est crucial. La réticulation du polyéthylène a pour conséquence les principaux avantages suivants :

- La réticulation confère au PEBD des propriétés mécaniques améliorées et en particulier une meilleure résistance au fluage (déformation à chaud). Celles-ci peuvent également être améliorées par l'incorporation de charges renforçantes au polymère. Le produit obtenu est un thermoplastique. Sa tenue au vieillissement thermique est améliorée par rapport à celle du PEBD [60] ;
- Le PRC possède une meilleure résistance à la fissuration sous l'effet de contraintes mécaniques extérieures ;
- Du fait de la réticulation, la température d'utilisation à la corde est de 90°C et la température tolérée en court-circuit est de 250°C [49] par contre la température de service du PEBD est de 70°C ainsi, que sa température de court-circuit est de 150°C ;
- Les propriétés thermiques et électriques du PRC ne sont pas très différentes de celles du PE. Le PRC résiste mieux à la propagation des arborescences électriques qu'un PE [60].

## I.9 Mécanismes de vieillissement des polymères

Sous l'effet des facteurs environnementaux tel que la température [61], l'oxygène ou encore les irradiations [62], les polymères subissent en général une dégradation de leur propriétés. De nombreuses études ont déjà été menées sur le vieillissement du polyéthylène, qu'il soit thermique, électrique, radiochimique ou photochimique. Dans le cadre de ces travaux de thèse, c'est l'impact du vieillissement induit par la température et la présence d'eau sur le PRC du câble MT 18/30kV qui est étudié.

Une première partie est consacrée la description des conséquences du vieillissement thermique du PRC à toutes les échelles : moléculaire, macromoléculaire, microstructurale, morphologique... Nous poursuivrons par l'étude de l'impact du vieillissement hydrolytique sur les propriétés physique et chimique des polymères. L'effet du couplage des vieillissements hydrolytiques et thermiques sur les polymères seront ensuite présentés. Enfin, la dernière partie est consacrée aux propriétés électriques et les facteurs influençant sur les polarisations du polyéthylène.

### I.9.1 Vieillissement thermique

La thermo-oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la chaleur en présence d'oxygène. Pour décrire cette réaction, il existe ce que l'on appelle un "schéma standard" des mécanismes d'oxydation des polymères, composé essentiellement de trois étapes et qui peut être écrit comme suit) [63]:

**Amorçage :** polymère ou impureté  $\rightarrow$   $P^\bullet$  (radicaux)

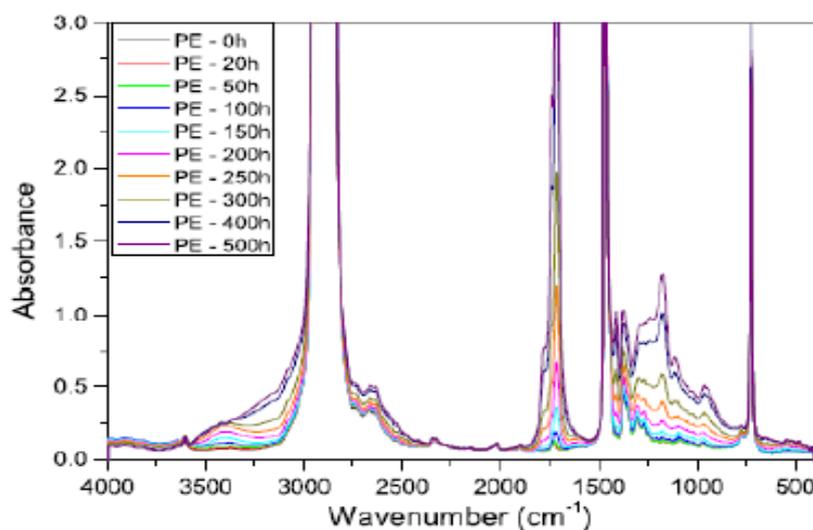
**Propagation :**  $P^\bullet + O_2 \rightarrow PO_2^\bullet$                        $PO_2^\bullet + PH \rightarrow PO_2H + P^\bullet$

**Terminaison**  $PO_2^\bullet + PO_2^\bullet \rightarrow$  produits inactifs

### I.9.1.1. Conséquences sur la structure chimique

Boukezzi et al. [64] ont étudié l'impact du vieillissement thermique de PE réticulé au peroxyde à différentes températures : en-dessous et au-dessus de sa température de fusion. Ils ont observé par spectroscopie IR la formation de produits d'oxydation carbonylés, comme dans le PE non réticulé, et la diminution de la bande d'absorption à  $1305\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à la perte de l'acétophénone (sous-produit de décomposition du DCP) par évaporation lors du vieillissement. Le vieillissement thermique provoque plus de modifications du spectre IR lorsqu'il est effectué au-dessus de la température de fusion du polymère.

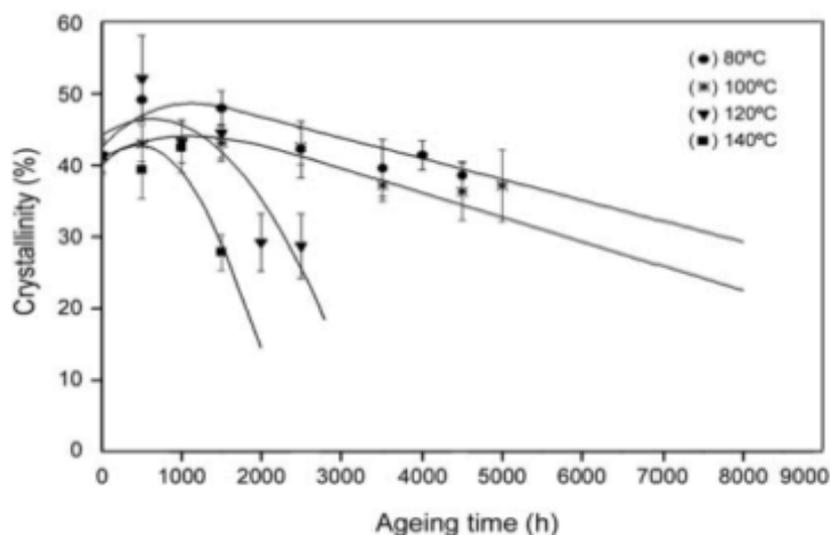
Perthué et al. [65] ont également étudié le vieillissement thermique à  $90^\circ\text{C}$  de LLDPE réticulés au peroxyde. L'évolution des spectres IR au cours du vieillissement thermique sont similaires au cas du PE non réticulé (Figure I.10). Ces auteurs ont mis en évidence le mécanisme des coupures de chaînes lors de la thermo-oxydation du PE réticulé.



**Figure I. 10** Evolution du spectre IR du LLDPE réticulé peroxyde au cours du vieillissement thermique à  $90^\circ\text{C}$  [64].

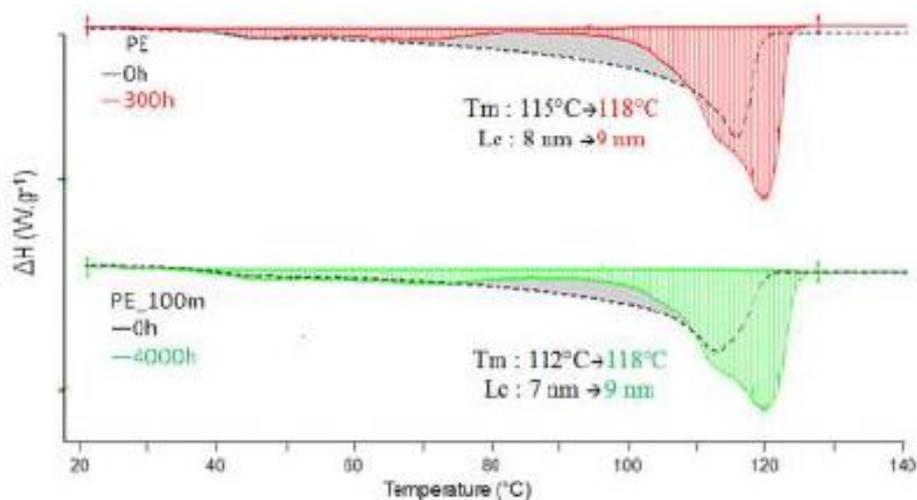
### I.9.1.2 Conséquences sur la microstructure

Boukezzi et al. [64] ont également suivi par DSC l'impact du vieillissement thermique de PE réticulé au peroxyde. Le vieillissement à  $T < T_f$  provoque une légère augmentation du taux de cristallinité par effet de recuit, l'augmentation de température favorisant la mobilité des chaînes et donc la cristallisation de celles-ci sans fondre les grosses cristallites existantes. En revanche, le vieillissement à  $T > T_f$  provoque une diminution de la  $T_f$  et du taux de cristallinité (Figure I.11). Les auteurs attribuent ce phénomène à une forte dégradation qui se produit à la surface des lamelles cristallines, augmentant leur énergie de surface et réduisant ainsi leur température de fusion.



**Figure I.11** Evolution du taux de cristallinité du XLPE en fonction du temps de vieillissement à  $T < T_f$  (80°C, 100°C) et à  $T > T_f$  (120°C, 140°C). [66].

Perthué et al. [65] ont également étudié l'impact du vieillissement thermique à 90°C de LLDPE réticulé au peroxyde sur ses propriétés thermiques suivies par DSC (Figure I.12). Lors du vieillissement, les auteurs ont constaté une augmentation du taux de cristallinité et de la  $T_f$  qui ont été attribuées à un phénomène de chimie-cristallisation.



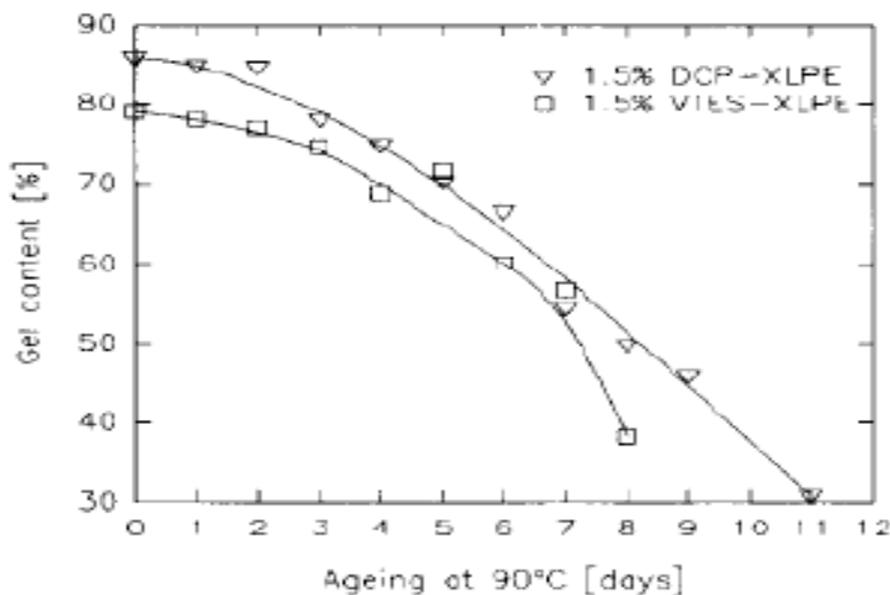
**Figure I.12** Thermogrammes DSC de PE réticulé peroxyde avant et après thermo-oxydation à 90°C [65].

### I.9.1.3 Conséquences sur l'architecture macromoléculaire

Celina et al. [59] ont caractérisé la dégradation de PE réticulé au peroxyde et au silane par thermo-oxydation à 90°C et par photo-oxydation sous UVB. Les deux voies de réticulation ont signalé des différences significatives de propriétés entre les deux PE à l'état initial. Cette disparité provoque également des comportements différents lors de la dégradation thermique ou photochimique des matériaux. La coupure de chaînes est le mécanisme dominant, comme Perthué et al. [65] et Figueroa et al. [66] l'ont confirmé.

Le PE réticulé au silane se dégrade de façon hétérogène est présente une sensibilité au vieillissement. En effet, la dégradation des propriétés mécaniques et les diminutions de fraction de gel (Figure I.13) au cours du

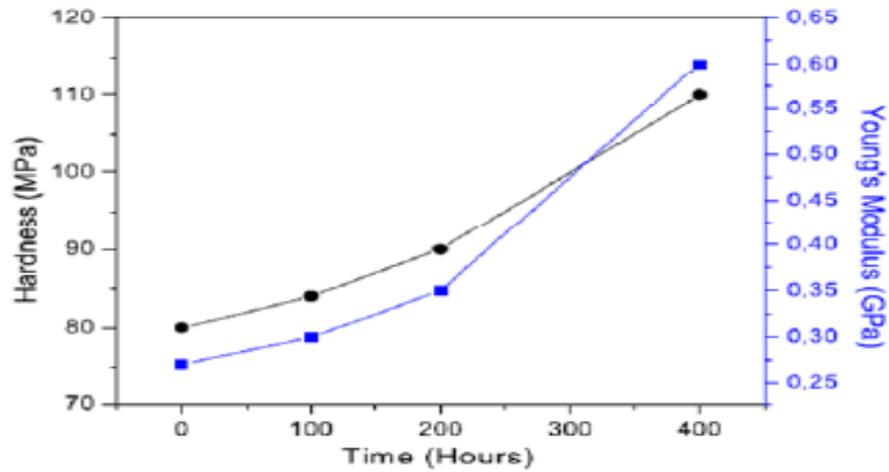
vieillissement sont brutales, ce qui interprète un processus hétérogène et un réseau non uniforme, certaines zones du matériau étant plus réactives, plus sensibles à l'oxydation. La fragmentation du réseau par des coupures de chaînes spatialement hétérogènes conduit plus facilement à un matériau soluble.



**Figure I.13** Variation de fraction de gel lors de la thermo-oxydation à 90°C pour des PE réticulés silane (VTES) et peroxyde (DCP) [59].

Boukezzi et al. [52] ont observé une forte fragilisation du PE réticulé au cours du vieillissement thermique (diminution de l'élongation à la rupture (de 600% à 250% après 3500 h de vieillissement à 120°C) et de la contrainte maximale  $R_m$ . L'impact est d'autant plus accentué que la température de vieillissement est élevée. La diminution d'élongation à la rupture après vieillissement a également été mise en évidence par Zamotaev et al. [67] sur du PE réticulé au peroxyde thermo oxydé à 155°C, et par Celina et al. [68] sur des PE réticulés formulés pour l'isolation de câbles au cours de la radio et thermo-oxydation de la température ambiante à 120°C.

Une forte diminution de l'élongation à la rupture, une augmentation de la dureté Vickers (de 80 à 110 MPa après 400h à 90°C) et du module d'Young (de 0,30 à 0,60 GPa après 400h à 90°C) ont été provoqué par le phénomène de thermo oxydation sur le PE réticulé à 90 °C [65] (Figure I.14). Après 400h de vieillissement à 90°C, des fissures empêchent toute mesure de propriétés mécaniques. Ce comportement est relié à l'augmentation du taux de cristallinité observé précédemment par ces auteurs au cours du vieillissement.



**Figure I.14** Micro-dureté Vickers et module d'Young mesurés au cours du vieillissement thermique à 90°C de PE réticulé [65].

## 1.9.2 Vieillissement hydrolytique des polymères

On connaît depuis longtemps les effets d'un milieu humide sur la corrosion des métaux, mais en ce qui concerne les matériaux polymères, les effets sont moins bien connus car ils peuvent se manifester de différentes manières et à long terme sur plusieurs années. L'eau peut avoir un impact physique lié essentiellement à l'hydrophilie du polymère et se manifestant par la diffusion des molécules d'eau à l'intérieur du matériau avec éventuellement une modification de sa structure macromoléculaire de celui-ci (plastification, gonflement...) et/ou un effet chimique se caractérisant par des coupures de chaînes (hydrolyse).

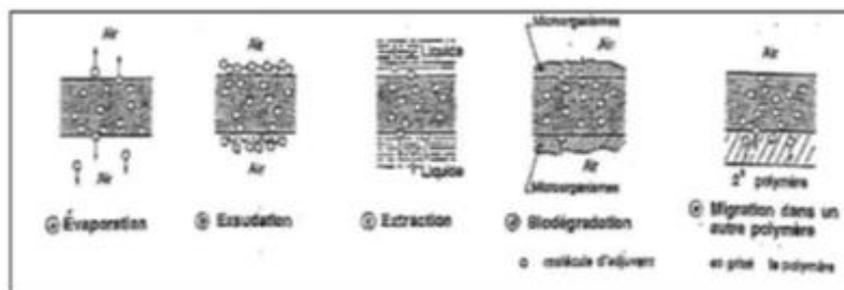
### 1.9.2. a) Vieillissement physique des polymères par absorption d'eau

L'effet physique de l'eau sur les propriétés des matériaux polymères est lié essentiellement à l'hydrophilie du polymère. La molécule  $H_2O$ , du fait de sa polarité élevée, est capable d'établir des liaisons hydrogène relativement fortes avec les groupes polaires portés par le polymère. Il est donc important de faire quelques rappels sur le caractère hydrophile des polymères afin de mieux comprendre les mécanismes physiques qui se produisent au sein du matériau en contact de l'eau. Si la phase cristalline d'un polymère peut être détruite par l'eau et que de l'eau peut interagir à la surface de cristaux [68] il est généralement admis que l'absorption d'eau se passe dans la phase amorphe d'un polymère.

### 1.9.2. b) Le vieillissement par désorption

II

Différents processus de migration ont été identifiés [73], comme le montre la figure



s'agit de la migration d'adjuvants et d'additifs tels que des stabilisants ou des antioxydants qui avaient été introduits dans la matrice polymère à différentes fins. Ce sont aussi des molécules très petites par rapport aux chaînes macromoléculaires. Ces molécules se trouvent hors équilibre thermodynamique puisque leur pression de vapeur dans l'environnement du polymère est nulle. Elles ont donc tendance à migrer vers l'extérieur pour équilibrer leur potentiel

- **L'évaporation** se produit quand l'additif est volatil. A la traversée de l'interface, ces molécules se vaporisent.
- **L'exsudation** correspond au même phénomène, mais là l'adjuvant n'est pas volatil et reste donc sous forme d'une fine couche liquide à la surface du matériau.
- **L'extraction** quand le polymère est en contact avec un liquide où la concentration de l'additif est inférieure à celle du même additif au sein du polymère. Dans certains cas, le polymère se trouve en contact avec un milieu organique ou des organismes peuvent se développer. Par exemple, c'est le cas du PVC enterré ou immergé. Les microorganismes peuvent se nourrir de certains additifs présents à la surface du matériau (polyphénols, par exemple).

### 1.9.2. c) Vieillessement chimique des polymères en présence d'eau : l'hydrolyse

Sur le plan pratique le phénomène de l'hydrolyse se manifeste sur des coupures statistiques du squelette macromoléculaire entraînant ainsi, une diminution de la masse molaire et une dégradation des propriétés mécaniques. L'hydrolyse peut également intervenir sur des liaisons latérales (par exemple esters acryliques) [74].

L'hydrolyse peut être schématisée comme suit [76].



Les principales caractéristiques des phénomènes d'hydrolyse sont les suivantes :

- L'hydrolyse est une réaction activée thermiquement : elle devient très rapide aux températures de mise en œuvre, d'où l'importance d'une dessiccation des poudres et granulés de polymère.
- L'hydrolyse est une réaction susceptible d'être catalysée par des agents chimiques divers: ions H<sup>+</sup>, métaux de transition, ..., d'où l'importance de la composition du milieu réactionnel sur le vieillissement.

Les principaux groupements chimiques hydrolysables dans les polymères sont [74]:

- **Les groupes ester** : dans les polyesters linéaires (polyéthylène téréphtalate (PET), polybutylène téréphtalate (PBT), polycaprolactone, polycarbonate et polyesters aromatiques), les polyesters tridimensionnels (polyesters insaturés, poly-(phtalate de diallyle), résines alkydes...), les aramides, les époxydes réticulés par des anhydrides,
- **Les groupes amide** : les polyamides et les poly (amides-imides),
- **Les groupes imide** : les polyamides et les poly (amides-imides).

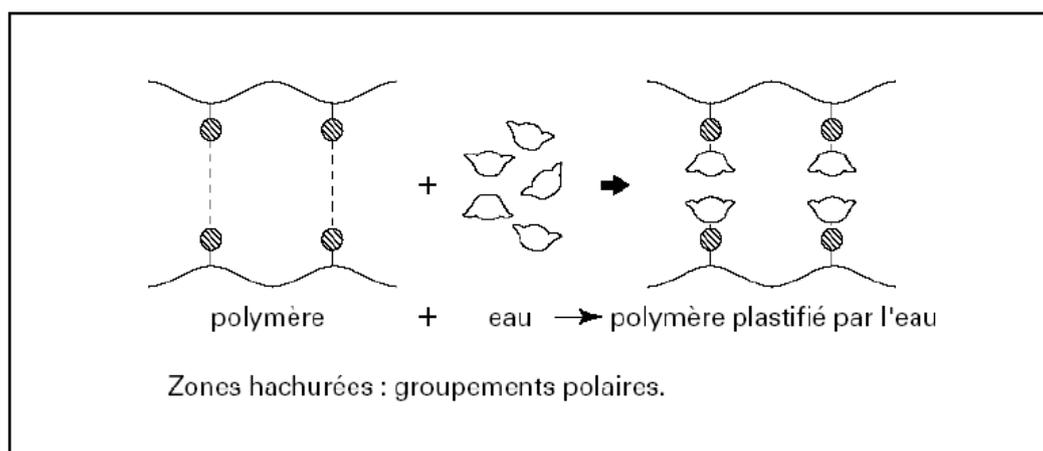
D'autres groupes sont également réactifs vis-à-vis de l'eau, mais à un degré moindre que les précédents, comme par exemple les liaisons silicones (Si-O-), les polyéthers (C-O-).

### I.9.3 Conséquences de l'absorption d'eau sur les propriétés physiques des polymères

L'absorption d'eau peut modifier les propriétés physiques du polymère, généralement de façon réversible, par gonflement ou plastification, ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques et des conséquences importantes sur le comportement physico-chimique du polymère vieilli. [30]. Les molécules d'eau détruisent partiellement la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par ces liaisons secondaires et augmentent la mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. Cette mobilité accrue va affecter les propriétés mécaniques ainsi que physico-chimiques du polymère [72].

#### *Plastification:*

Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et détruisent les liaisons secondaires de type Van der Waal ou liaisons hydrogène entre groupes polaires portés par des chaînes macromoléculaires voisines [73] pour établir des liaisons préférentielles avec eux comme le montre la figure I.16 [74]. La plastification se traduit également par un abaissement de la température de transition vitreuse. Lorsqu'on mélange deux composés ayant deux températures de transition vitreuse différentes, la transition vitreuse du mélange obtenu se situe entre celle du polymère et le solvant. Le solvant étant une petite molécule, sa transition vitreuse est généralement très basse. L'absorption de l'eau par les polymères, dont la température de transition vitreuse est supérieure à 120 K, va donc se traduire par l'abaissement de la transition vitreuse du polymère résultant [71].



**Figure I.15** Effet plastifiant des molécules d'eau sur un polymère [74].

Les effets de l'hydrolyse se superposent aux effets physiques de l'absorption d'eau décrits précédemment. Dans le cas des effets physiques en l'absence d'endommagement, les propriétés se stabilisent après saturation du matériau [74]. Cependant, les effets chimiques entraînent la disparition du palier de stabilisation dans les courbes d'évolution des propriétés physiques (figure I.17).

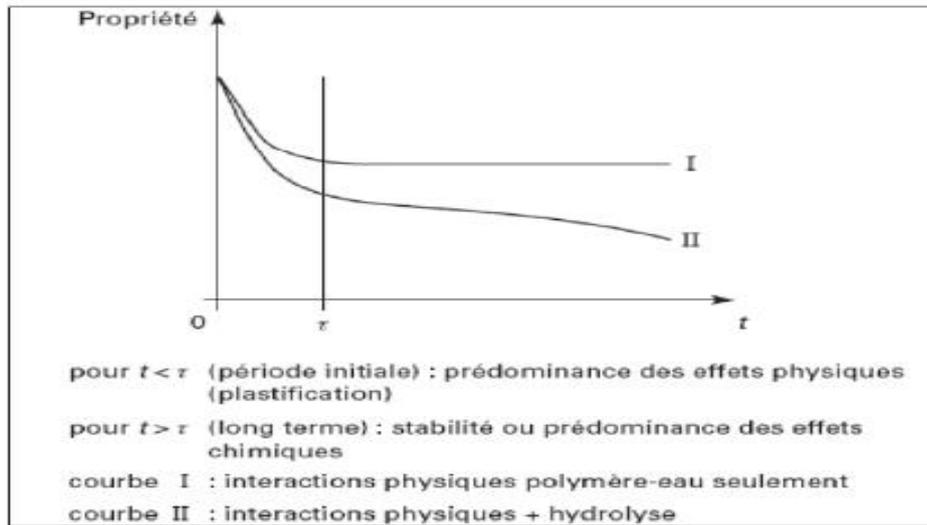


Figure I.16 Évolution d'une propriété (par exemple mécanique) d'un polymère [74].

#### I.9.4 Impact du couplage de vieillissement thermique et hydrolytique sur les polymères

Le couplage entre le vieillissement thermique et le vieillissement hydrolytique a été très peu étudié dans la littérature. Dans ses travaux de thèse [75], Simar a étudié l'effet du vieillissement thermo-oxydant sur les propriétés d'adsorption d'eau d'une résine époxy-amine. Elle a notamment mis en évidence une augmentation de la masse d'eau à l'équilibre d'éprouvettes préalablement vieilles à 70 °C sous 3 bar d'oxygène pendant 350 h et ensuite exposées en atmosphère humide (85 % d'HR à 70 °C), comme montré sur la Figure I.18. De plus, la déviation à la loi de Fick, déjà observée sur des éprouvettes non vieilles thermiquement, est plus importante après thermo-oxydation. Ce comportement peut être expliqué par la création de nouveaux produits d'oxydation très polaires, comme des hydroperoxydes, des acides, des amides ou encore des alcools. D'après Van Krevelen [76], ces produits augmentent sensiblement l'hydrophilie du matériau.

Une étude sur le PE a également montré que la prise de masse d'eau dans ce polymère a lieu lorsqu'il est oxydé [65]. En effet, sa thermo-oxydation entraîne la formation d'hydroxyles et de carbonyles qui augmentent sa polarité.

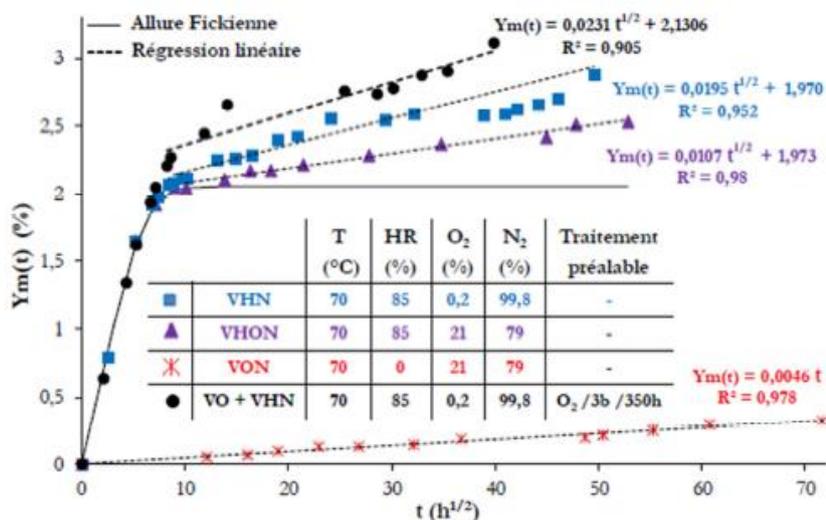


Figure I. 17 Augmentation de la masse d'une résine époxy-amine au cours de son exposition dans différents environnements oxydants et/ou humide [75].

## **I.10 Propriétés électriques des polymères**

La structure chimique et l'évolution de la permittivité en fonction de la température et de la fréquence diffèrent selon les types de polymères apolaires et polaires.

Les polymères apolaires connus comme de très bons isolants avec un indice de perte faible de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  et une permittivité quasi constante 2,5 à 3 dans un large domaine de température et de fréquence. Leur formule chimique contient du carbone et d'hydrogène ou contient des atomes électronégatifs, tels que le fluor ou le chlore placés symétriquement le long de la chaîne carbonée comme le polyéthylène, polypropylène et le polystyrène

**Les polymères polaires** possèdent dans leurs molécules des atomes électronégatifs fournissant des dipôles tels que le F, Cl, N, O. Ils ont un indice de permittivité élevée (3,5 à 10) et un indice de perte élevé  $10^{-2}$  à 10 comme le PVC.

Les propriétés diélectriques des matériaux diélectriques sont étroitement liées aux phénomènes de polarisation.

### **I.10.1 Polarisation dans les polymères**

La polarisation joue un rôle très important dans les matériaux diélectrique. Elle contribue en effet à la valeur de la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) et influence sa variation avec la fréquence ou la température. Elle influe également sur le facteur de perte diélectrique ( $\tan \delta$ ). La dissipation d'énergie provient en effet essentiellement de la relaxation des différentes polarisations. Il existe quatre grands types de polarisation [77] :

#### **I.10.1.a) La polarisation électronique :**

Elle est liée au déplacement sous l'action d'un champ du nuage électronique entourant l'atome. Elle est observée dans le domaine des fréquences optiques ( $10^{15}$  Hz).

#### **I.10.1.b) La polarisation atomique :**

Les électrons d'une liaison covalente se déplacent naturellement vers l'atome le plus électronégatif. Il se crée de cette manière un dipôle induit qui, sous l'effet d'un champ, se déplace et donne naissance à une polarisation atomique. Ce type de polarisation est observée jusqu'à des fréquences de  $10^{12}$  Hz.

#### **I.10.1.c) La polarisation de Debye (ou d'orientation) :**

Ce type de polarisation est observé lorsque les molécules considérées possèdent un moment dipolaire permanent. Sous l'effet d'un champ et si la mobilité moléculaire le permet, les molécules vont s'orienter dans le sens du champ électrique appliqué. Ce type de polarisation est observée jusqu'à des fréquences de  $10^8$  Hz.

#### **I.10.1.d) La polarisation interfaciale (charge d'espace ou Effet Maxwell-Wagner-Sillars)**

Ce type de polarisation est observée aux basses fréquences ( $10^{-1}$  à  $10^2$ ), elle apparaît dans les matériaux hétérogènes et provient de l'accumulation de charges aux interfaces des différentes phases présentes, lorsque ces

phases ont des conductivités et des permittivités différentes. C'est par exemple le cas pour des polymères semi-cristallins ou chargés.

Ces phénomènes de polarisation existent car les groupements polaires ou les charges ne s'orientent pas instantanément lorsqu'on applique un champ électrique au matériau. Il en découle que, dans le cas des polymères, des phénomènes de relaxation multiples se produisent. Ceux-ci correspondent à des mouvements moléculaires d'origines coopératifs, partiellement coopératifs et locaux et sont classés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ... (Par ordre de fréquence d'apparition croissante à température constante ou de température décroissante à fréquence constante) [77].

## I.11 Facteurs influençant la polarisation

### I.11.a Influence de la fréquence

L'apparition des pertes diélectriques s'expliquent en fonction de la variation des fréquences (figure I.19) comme suit [77] :

- Aux très basses fréquences la polarisation suit le champ alternatif ce qui fait que la contribution de la constante diélectrique est maximale et les pertes n'apparaissent pas.
- Aux très hautes fréquences le champ alterne trop vite et la polarisation augmente et il n'y a aucune contribution de la constante diélectrique c.-à-d. aucune énergie n'est perdue dans le milieu, mais quelques part la polarisation commence à prendre du retard par rapport au champ électrique d'où la dissipation de l'énergie.

On peut donc dire, que à plus basses fréquences les quatre types de polarisation contribuent apportées à une valeur élevée de la permittivité relative et lorsque la fréquence croit, la contribution apportées par chaque type de polarisation disparaissent les unes après les autres ; la permittivité décroît avec la fréquence. Le facteur de perte présente des pics dans la région du domaine spectral où un type de polarisation cesse de répondre au signal appliqué-

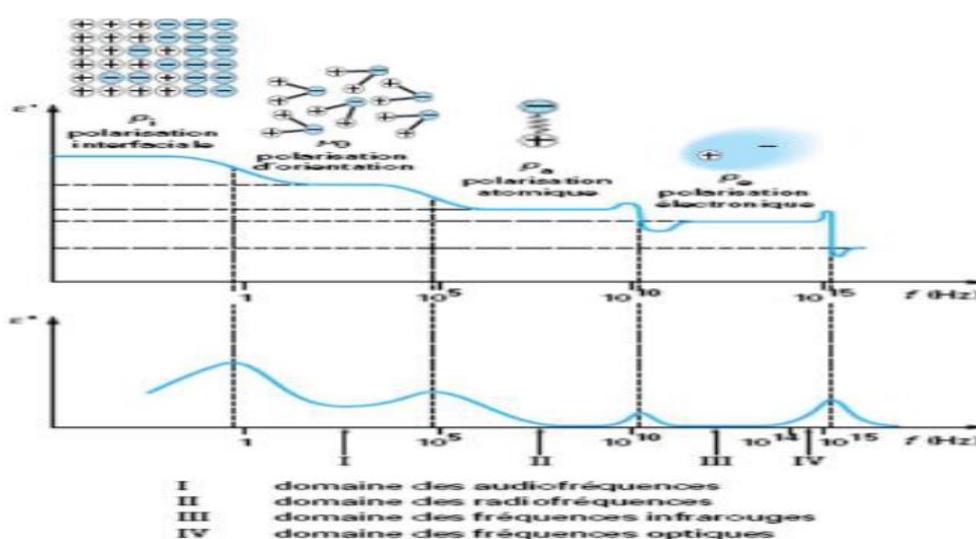


Figure I.18 Influence des différents types de polarisations sur la permittivité  $\epsilon'$  et l'indice de perte  $\epsilon''$  [77].

### I.11.b Influence de la température

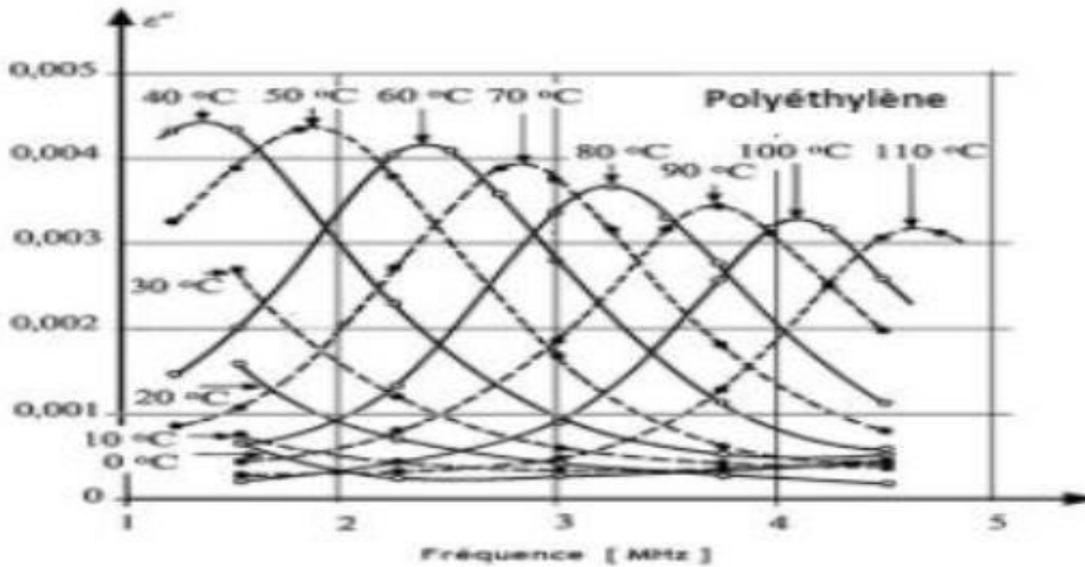
La température présente un effet significatif sur le comportement diélectrique des polymères. Il est à noter que :

- La polarisation électronique est faiblement affectée par la température ;
- La polarisation atomique est affectée puisque les forces de liaisons entre les ions et les électrons varient avec la température ;
- La polarisation d'orientation est affectée également puisque l'habilité d'un dipôle de tourner sous un champ alternatif dépend de la température ;
- La polarisation interfaciale est affectée puisque la mobilité des charges dépend de la température.

La figure I.20 présente les variations de la constante diélectrique et  $\tan \delta$  en fonction de la température/ ou de fréquence (isothermes ou des équifréquences) [78].

Il est noté que les courbes d'absorption et de dispersion ont déplacées :

- Vers les températures les plus élevées lorsque la fréquence augmente ;
- Vers les fréquences les plus élevées lorsque la température augmente.



**Figure I. 19** Variation des isothermes des indices de pertes pour le polyéthylène [77].

Quand la température augmente le milieu devient moins visqueux et donc le temps de relaxation de la polarisation de Debye devient plus court. Par conséquent le pic des indices de pertes sera détecté à des fréquences plus élevées. De même lorsqu'on augmente la fréquence ce pic sera détecté à des températures plus élevées [77].

### **I.11.c) Influence de la pression hydrostatique**

Elle déplace en général les pics des pertes vers les fréquences les plus basses en particulier le pic  $\alpha$  correspondant à la transition vitreuse. Le temps de relaxation de la polarisation augmente avec la présence de la pression hydrostatique [77].

#### **I.11.d) Influence de la cristallinité**

La cristallinité est un facteur important car il varie en fonction du fabricant. L'augmentation de la cristallinité réduit la largeur du pic associée aux régions désordonnées et augmente les pics provenant des parties cristallines [77].

#### **I.11.e) Influence de la réticulation**

L'effet de liaisons de réticulation est de diminuer les mouvements des chaînes de polymères et donc d'abaisser les fréquences maximum des pertes (Les temps de relaxation de polarisation deviennent plus lents) [77]

#### **I.11.f) Influence des impuretés**

Les impuretés augmentent les pertes diélectriques. C'est l'effet du groupement carbonyle dans le polyéthylène ou des plastifiants polaires. Les impuretés électrolytiques et l'eau accroissent les pertes aux basses fréquences par augmentation de la conductivité et par polarisation interfaciale. L'absorption d'eau dans les plastiques est à prendre en compte car il peut mener au claquage thermique dû à des pertes importantes provoquant un échauffement [77].

#### **I.11.g) Influence des plastifiants**

Dans le cas des polymères apolaires comme le polyéthylène, le plastifiant va entraîner une augmentation des pertes. On peut dire que le plastifiant provoque un effet contraire à la réticulation c.-à-d. qu'il libère le mouvement des chaînes et abaisse par conséquent la fréquence des pics de chaîne.

### **I.12. Influence du vieillissement thermique et la variation de la tension d'essai**

Mecheri et al. [80] ont étudié la variation de la tangente de l'angle de pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) en fonction de la tension sur une gamme variant de 5 kV à 35 kV après le vieillissement thermique sous les températures de 80°C, 100°C, 120°C et 140°C (figure I.21) [80]. Aux températures de vieillissement de 120°C et 140°C, le facteur de pertes diélectriques atteint des valeurs importantes après 2000 heures. Le facteur de dissipation diélectrique est d'autant plus important que la température de vieillissement soit élevée. Ceci serait attribué à l'augmentation de la mobilité moléculaire et la diminution de la viscosité avec l'accroissement de la température. Il est généralement admis que le facteur de pertes diélectriques mesuré dans les polymères solides est dû au déplacement des porteurs de charges et à la contribution de la charge d'espace interfaciale. L'accroissement du facteur de dissipation diélectrique après vieillissement serait lié aux mécanismes de dégradation thermique (réactions de décomposition) accompagnant le vieillissement du PRC. Pour le polyéthylène réticulé chimiquement, on assiste à une dégradation thermo-oxydante caractérisée par la formation de groupes polaires tels que : cétone, alcool, aldéhyde et acide. Les coupures de chaînes entraînent la diminution de la viscosité du polymère et les groupes polaires favorisent la mobilité des porteurs de charges [79]. En effet, l'oxydation joue un rôle négatif dans la détérioration du facteur de pertes diélectriques. Les réactions d'oxydation ont pour effet d'introduire des dipôles électriques sur les macromolécules provoquant ainsi une augmentation du facteur de pertes et une diminution de la rigidité diélectrique du matériau [64].

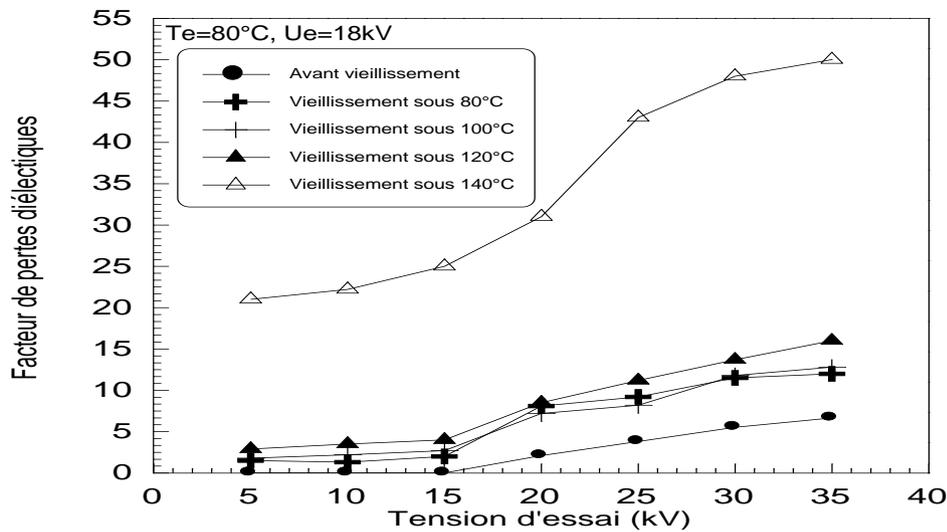


Figure I.20 Variations de tg en fonction de la tension après 2000h de vieillissement thermique [80].

### I.13. Influence du vieillissement thermique et la variation de la température

Mecheri et al. [80] ont montré que le facteur de pertes diélectriques présente des valeurs nettement supérieures à celles obtenues avant le vieillissement. Cet accroissement des valeurs de  $tg\delta$  en fonction de la température de vieillissement serait dû à la diminution de la viscosité du matériau dans le temps. Ceci a comme conséquence une grande mobilité des porteurs de charges conduisant à une augmentation du facteur de dissipation diélectrique [79]. En effet, le comportement des polymères aux contraintes élevées de température est caractérisé par les phénomènes de conduction ; des charges électriques peuvent être injectées du métal (l'âme conductrice dans les câbles) vers le matériau isolant, alors que d'autres sont susceptibles de prendre naissance par dissociation ionique et s'ajoutent aux charges déjà présentes dans le matériau pour former la charge d'espace. L'influence considérable de la température sur les valeurs de  $tg\delta$  laisse présumer une dégradation thermique de type oxydante. Ceci a été confirmé par des analyses physico-chimiques de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pratiquées sur des échantillons de câbles vieillis en service [9]. Cette étude a permis de mettre en évidence la présence de bandes d'absorption sur le spectrogramme caractérisant les groupes polaires  $-OH$  et  $C=O$ . Les spectres du facteur de pertes diélectriques obtenus par [80] sur les câbles PRC en fonction de la température dévoilent le même comportement que celui observé par L. E. Leguenza et al. [81]

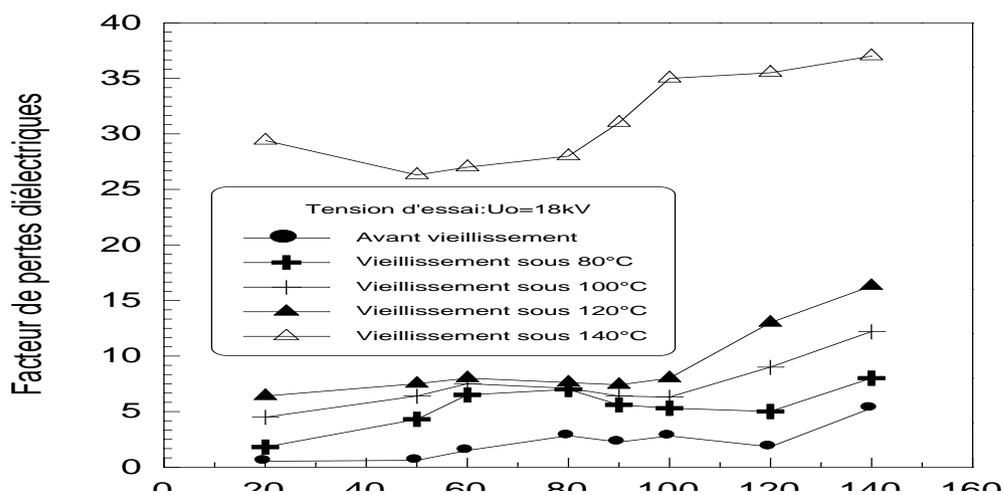


Figure I.21 Variations de  $tg\delta$  en fonction de la température avant et après 2000 heures [80].

## I.14 Influence du vieillissement thermique sur la tension seuil d'apparition des décharges partielles

La mesure de la tension seuil d'apparition des décharges partielles est cruciale, car elle est révélatrice de l'état diélectrique de l'isolation et de la qualité de fabrication des câbles électriques. Mecheri et al. [80] ont étudié l'évolution de la tension seuil d'apparition des décharges partielles en fonction du temps de vieillissement thermique. L'étude de cette caractéristique a fait apparaître une décroissance de la tension seuil d'apparition des décharges partielles en fonction de la durée et de la température de vieillissement (figure I.23).

La diminution de la tension seuil d'apparition des décharges partielles annonce une dégradation de l'isolant qui au cours du temps, provoque le changement des propriétés aussi bien mécaniques, électriques que physico-chimiques du matériau. En effet, sous le vieillissement continu, la tension seuil diminue d'une façon monotone à partir de 45 kV pour atteindre 38 kV et 20 kV après 2000 heures de vieillissement respectivement sous 80°C et 140°C. Ces résultats expérimentaux sont bien en accord avec ceux obtenus par de nombreux auteurs [82] sur des modèles réduits (bandes) de polyéthylène réticulé prélevés sur des câbles MT 20 kV vieillis en service pendant plusieurs années. L'apparition des décharges partielles est probablement associée au processus de fabrication. En effet, le processus de réticulation le PRC pourrait entraîner une formation d'une multitude de microcavités, d'impuretés – provenant en grande partie des semi-conducteurs fortement contaminés - et de l'eau en quantité importante.

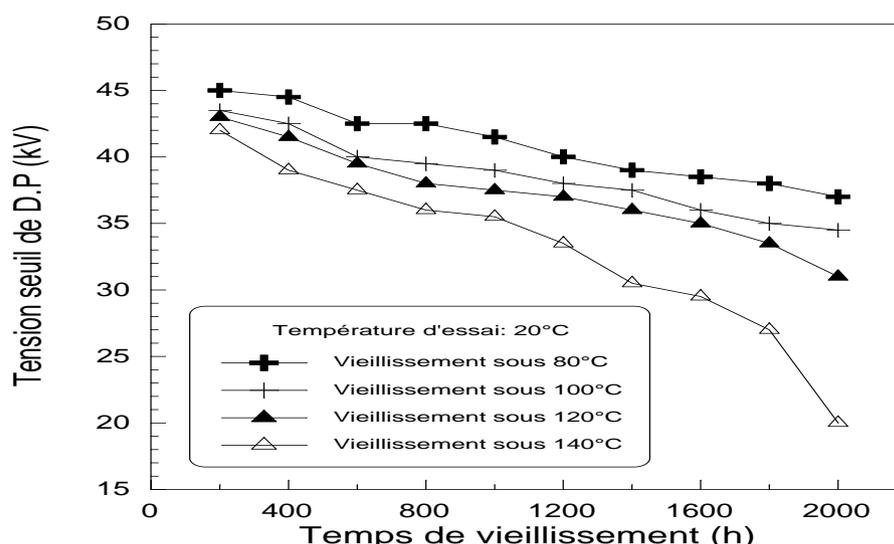


Figure I. 22 Évolution de la tension seuil de D.P en fonction de la durée de vieillissement continu [80].

## I.15 Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence la complexité des phénomènes impliqués dans le vieillissement du polyéthylène réticulé chimiquement dans ses conditions d'usage (température et adsorption d'eau). D'après la littérature, plusieurs paramètres entrent en jeu comme la nature du polyéthylène, sa cristallinité, sa morphologie, sa structure (réticulation). Chaque système doit être traité comme un cas particulier.

Bien que le vieillissement thermo-oxydant du polyéthylène ait été largement étudié et qu'un mécanisme de thermo-oxydation soit proposé, les études consacrées à l'évolution des propriétés et la compréhension des

mécanismes dans le cas de la thermo-oxydation du polyéthylène réticulé au peroxyde, ce qui rend le système encore plus complexe et particulier.

Le couplage entre le vieillissement thermique et le vieillissement hydrolytique n'a quasiment pas été étudié dans la littérature. En effet, les effets de l'absorption d'eau sur les propriétés physiques et mécaniques ont été abordés pour des polymères comme le PEI (Polyétherimide), PEEK Poly (éther éther cétone et le PE (polyéthylène) mais pas pour le PRC.

Les principales conséquences tirées de ces études sont la plastification et l'hydrolyse entraînant une chute de Tg et une modification des propriétés mécaniques.



# Chapitre II

## Matériaux et techniques expérimentales

## II.1 Introduction

L'objectif de ce deuxième chapitre est de présenter les matériaux étudiés (polymères, mise en forme), la procédure de vieillissement ainsi que les principales techniques d'analyse et de caractérisation des propriétés utilisées au cours de ce travail de thèse.

Dans une première partie sont tout d'abord présentés les matériaux utilisés, leur mise en œuvre sur mélangeur externe, calandrage et pressage à chaud. Dans une seconde partie, les techniques de vieillissement des échantillons et le choix des températures de vieillissement sont décrits. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des différentes techniques analytiques de caractérisation des échantillons. Les techniques sont regroupées selon l'échelle de la mesure : analyses spectroscopiques, thermiques, structurales et mécaniques.

## II.2 Câble étudié et échantillonnage

### II.2.1 Structure

Pour nos essais, nous avons utilisé des échantillons de PRC. Celui-ci provient de la firme Autrichienne (Tribunal de commerce de Vienne) qui le commercialise sous l'appellation BOREALIS Supercure LS4201R. Ce matériau est utilisé par la firme algérienne : (Elsewedy câbles Ain Defla) comme isolant dans la fabrication des câbles monophasés unipolaires de transport d'énergie électrique en moyenne tension (18/30kV) présentés dans la figure II.1.

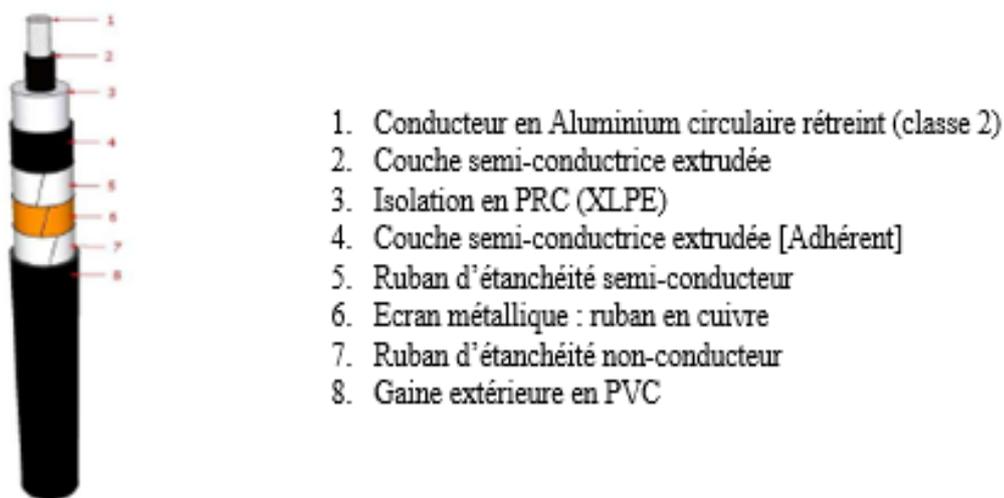


Figure II. 1 Câble unipolaire MT 18/30kV

### II. 2.2 Caractéristique et dimensions du câble

- Tension de service : 18/30 kV.
- Section de l'âme : 120 mm<sup>2</sup>.
- Diamètre de l'âme : 12,7 mm

- Diamètre de semi-conducteur interne : 13,9 mm
- Diamètre de semi-conducteur externe : 30,3 mm ;
- Diamètre externe : 37,9 mm
- Section de l'écran métallique 7 mm<sup>2</sup>
- Diamètre de l'isolant : 29,3 mm
- Température assignée maximale de l'âme en service normal : 90°C.
- Température assignée maximale de l'âme pendant le court-circuit : 250°C.
- Température assignée maximale de l'écran en service normal : 80°C.
- Température assignée maximale de l'écran pendant le court-circuit : 200°C.

**Tableau II. 1** Rôles des Constituants du câble 18/30kV

COUCHE	ROLE
Aluminium circulaire rétreint	Assurer le transport de l'énergie Section 120 mm <sup>2</sup> = 415 A
Couche semi conductrice extrudée	Contient de noir de carbone elle sert à uniformiser le champ électrique Simuler un câble massif pour supprimer l'effet des brins
Couche isolante XLPE	Très bon isolant Pouvoir d'induction élevé Pas nocif en cas de combustion
Ruban d'étanchéité semi-conducteur	Ralentir l'intrusion de l'humidité dans le câble
Ecran métallique en cuivre	empêcher la propagation du flux électromagnétique assurer le retour du courant en cas de court-circuit,
Gaine extérieure PVC	Assurer la protection mécanique (corrosion et usure mécanique) Assurer la protection chimique du câble

### II. 2.3 Propriétés du PRC utilisé [88]

Les propriétés du compound (sous forme de granulés), matériau de base de l'isolation du câble sont :

#### a) Enveloppe isolante Supercure LS4201R

- Propriétés physiques :

- Densité volumique : 922 kg/m<sup>3</sup>
- Résistance à la rupture en traction (250mm/min) : >17 MPa
- Allongement à la rupture (250 mm/min) : > 450 %.
- Allongement à chaud sous charge (200°C, 20 N/mm<sup>2</sup>) : 75%
- Allongement à chaud résiduel : 5%
- Température de transition vitreuse : 90°C
- Température de fusion : 130°C-140°C
- Elastographie : 0,56-0,67 Nm
- Methanol wash : <1.000 ppm [mg/L]
- Humidité : < 200 ppm

- Propriétés diélectriques :

- Permittivité relative : 2,30
- Facteur de pertes diélectriques à 50 Hz :  $5 \cdot 10^{-4}$
- Résistivité volumique en courant continu :  $> 10 \text{ POhm.c}$
- Rigidité diélectrique à 50 Hz : 22 kV/mm

b) Écran semi-conducteur [87] : Supersmooth LE8280

- Propriétés Physiques :

- Densité : 1135 kg/m<sup>3</sup>
- Allongement à la rupture (25 mm/min) : 200 %
- Résistance à la traction (25 mm/min) : 22 MPA
- Propriétés d'allongement après vieillissement (240 h, 135 °C) :  $< 20 \%$
- Allongement à chaud (200 °C, 0,20 MPA) sous charge : 25 %
- 

- Propriétés électriques :

Résistivité volumique en courant continu (23 °C)  $< 100 \text{ Ohm.cm}$

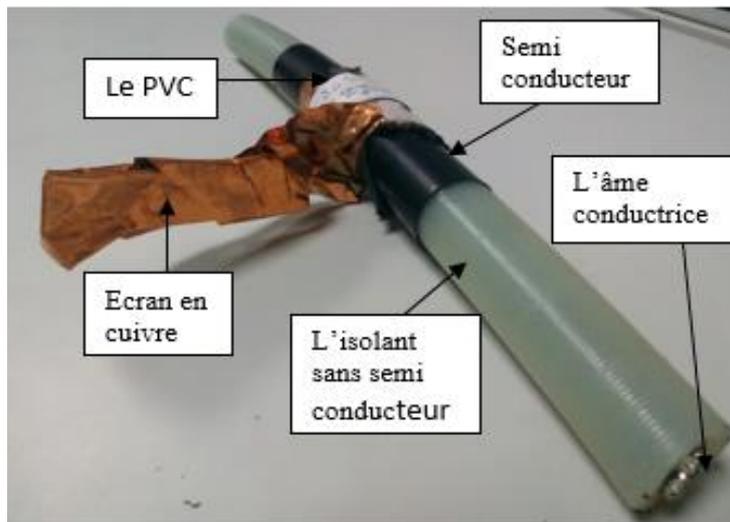
## II.2.4 Echantillonnage

### II.2.4.1 Echantillons pour essais électriques et diélectriques

La plupart des câbles MT unipolaires à isolation XLPE sont encore en fonction dans les différents sites où ils ont été posés, des prélèvements sont stockés sur tourets de plusieurs mètres voire kilomètres au sein de l'entreprise EL SEWEDY CABLE. Ces longueurs sont adaptées à des mesures pour expertise Elsewedy câble mais ne conviennent pas aux moyens d'essais du LRE pour lesquels des échantillons plus courts sont nécessaires.

Compte tenu des dimensions des étuves et enceintes prévues pour le vieillissement thermique et en se référant aux spécifications de l'appareil destiné à réaliser les mesures de spectroscopie diélectrique (novocontrol Alpha-N High Resolution Dielectric Analyser), des longueurs maximales et minimales à respecter afin d'avoir une gamme de valeurs mesurées ayant la meilleure précision possible. Il a fallu donc utiliser des échantillons dont la longueur est comprise entre 500 mm à 550 mm

La figure II.2 présente ces tronçons de câbles destinés pour des essais diélectriques et décharge partielle (il faut indiquer les figures II. 3 et II.4 sont destinées pour quels essais.



**Figure II 2** tronçons de câble pour essais électriques et diélectrique.



**Figure II.3** Câble préparé pour la spectroscopie diélectrique (BDS).



**Figure II. 3** Echantillons coupés de câble préparé pour la caractérisation physico-chimique.

- Listes des câbles échantillons

Le Tableau ci-dessous répertorie les tronçons de câbles destinés pour les caractérisations électriques et physico-chimiques

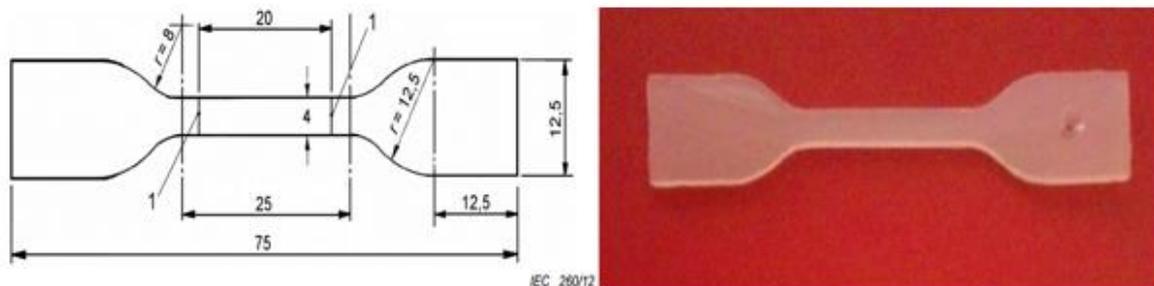
**Tableau II. 2.** Liste des câbles retenus pour essais diélectriques et électriques.

Câbles vieillis			
Température de vieillissement	Temps de vieillissement	Réf thèse des câbles	Longueur
80°C	5000 heures	C (complet)	500 mm
		CI câble vieilli avec couche isolante)	
100°C	5000 heures	C (complet)	
		CI câble vieilli avec couche isolante)	
140°C	1500 heures	C (complet)	
		CI câble vieilli avec couche isolante)	
Câbles non vieillis			
Longueurs	500 mm		

#### II.2.4.2 Echantillons pour caractérisation mécaniques et essai d'adsorption d'eau

Selon la norme [89] nous avons enlevé des échantillons d'enveloppes isolantes du câble cité au-dessus, d'une longueur suffisante d'environ 100 mm puis nous avons pris chaque échantillon parallèlement à l'axe du conducteur pour obtenir au minimum cinq bandes, chacune est de deux faces parallèles et lisses, l'épaisseur des bandes doit être comprise entre 0,8 et 2,0 mm

Au moyen d'un poinçon (ou emporte-pièce), nous avons découpé les éprouvettes en forme d'haltère dont l'empreinte est conforme à la Figure II.5



**Figure II. 4** Échantillon en forme d'haltère des éprouvettes destinées pour les essais mécaniques et les essais d'adsorption d'eau.

Pour améliorer la fiabilité des résultats, il est recommandé de suivre les indications suivantes [89] :

- ✚ L'emporte-pièce doit être très affûté pour réduire les imperfections dans l'éprouvette,
- ✚ Un papier ou un autre support adapté doit être disposé entre la bande et la contre-plaque,
- ✚ Ce support doit être marqué, mais pas complètement coupé par l'outil lorsque l'on découpe l'éprouvette,
- ✚ On doit éviter les bavures sur les côtés de l'éprouvette.

**Tableau II. 3** éprouvettes destinées pour les essais d'adsorption d'eau.

Les éprouvettes					
vieillies				Vierges	
Température de vieillissement	Temps de vieillissement (Heures)				
80°C	1000	1500	2000		2500
100°C	1000	1500	2000		2500
140°C	1000	1500	2000		

Tableau II. 4 éprouvettes destinées pour les essais mécaniques

Les éprouvettes									
vieillies									
Température de vieillissement	Temps de vieillissement (Heures)								
	80°C	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500
100°C	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
140°C	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000

### II.3. Dispositifs pour Caractérisations électriques et diélectriques

Dans ce qui suit, nous décrivons les différentes techniques expérimentales utilisées lors de la caractérisation de l'effet de vieillissement thermique et d'adsorption d'eau sur les propriétés du PRC.

#### II.3.1 La spectroscopie diélectrique par la Broadband Dielectric Spectroscopy (BDS)

Afin d'étudier le comportement diélectrique de nos câbles vierges et vieillis sous contrainte thermique de longueur de 500 mm en fonction de la fréquence nous avons utilisé Spectroscopie de type novocontrol (Alpha-N High Resolution Dielectric Analyser) (figure II.6)

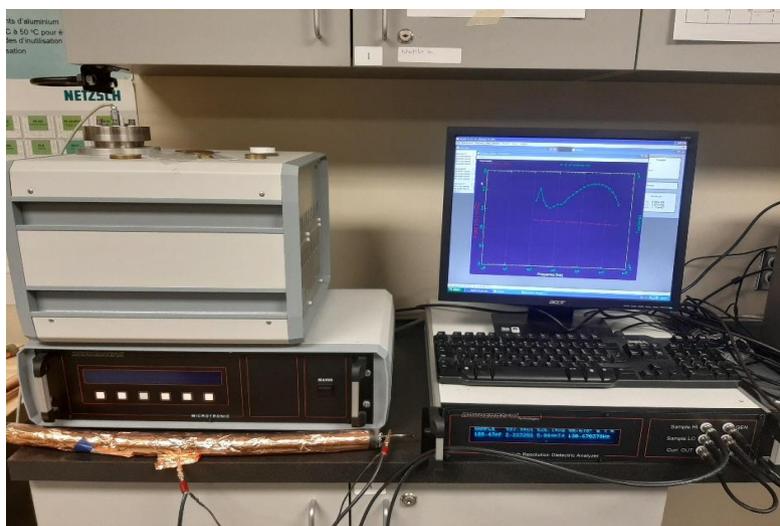


Figure II.5 Vue d'ensemble pour le dispositif de mesure de spectroscopie diélectrique.

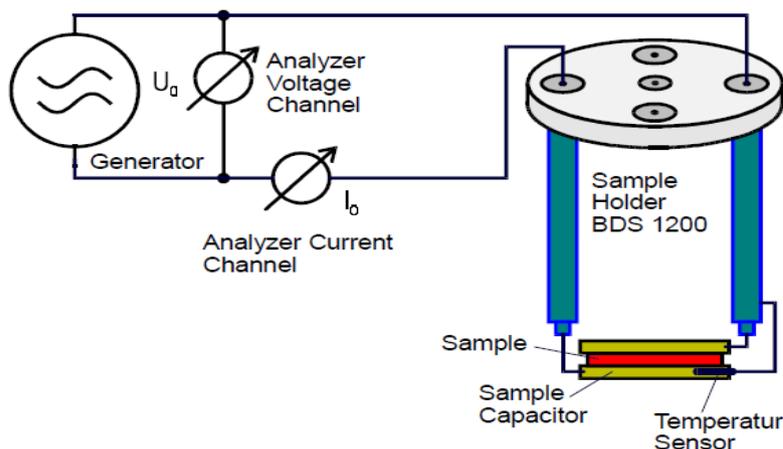


Figure II.6 Principe de mesure de l'impédance diélectrique.

Les analyseurs Alpha et Beta mesurent l'impédance de matériaux à des fréquences comprises entre 3  $\mu$ Hz et 20 MHz avec une grande précision. Il est spécialement optimisé pour les matériaux diélectriques à faible facteur de perte sur une large plage de fréquences et la version de lettre utilisé dans notre cas est le N qui limite la fréquence à 20 MHz

Pour des résultats de mesure optimaux, la géométrie de l'échantillon doit être choisie en fonction des règles suivantes :

- ✚ Les meilleures performances seront atteintes avec des capacités d'échantillonnage comprises entre 50 et 200 pF (optimum autour de 100 pF) dans la gamme de fréquences allant de 100 kHz à 20 MHz,
- ✚ À des fréquences plus basses, des capacités supérieures jusqu'à 2 nF donneront également de bons résultats,
- ✚ La capacité parasite est due à blindage non idéal des fils de connexion des électrodes. Il doit être soustrait de la valeur mesurée.

Les données sont traitées par le logiciel WinDETA.

Nous avons couvert tous les tronçons de câbles par un ruban de cuivre afin d'augmenter la surface de l'électrode puis nous avons branchés les deux sondes sur deux extrémité de câble et nous avons lancé la mesure après avoir calibré l'appareil à une basse capacité.

### II.3.2. Pont de Schering

Le pont le plus utilisé est généralement le pont de Schering qui est adapté à la caractérisation dans le domaine temporel sous haute tension et basse fréquence.

Pour nos essais sur des tronçons de câble ; nous avons utilisé un pont Presco AG de type TG-3MOD contrôlable par PC.

Le TG-3 est un pont de mesure entièrement automatique de la capacité et du facteur de dissipation pour diagnostic de haute précision de l'isolation haute tension.

Le principe de mesure est basé sur l'équilibrage classique du comparateur du courant inductif

Ce pont est installé au laboratoire des essais électriques d'ELSEWEDY CABLE et intégré dans le système de mesure de DP cité dans la Figure II.8.

- Caractéristiques [86]
  - ✚ Incertitude du facteur de dissipation  $10^{-5}$ ,
  - ✚ Mesure les impédances dans les quatre quadrants,
  - ✚ Interface RS232 intégré,
  - ✚ Options : plage de courant Cx plus, logiciel utilisé PC.
- Avantages

La compatibilité matérielle en aval est un avantage pratique : Un pont de Schering ou un pont comparateur des anciennes constructions Tettex, H, B ou siemens peuvent être enfoncé facilement dans un commutateur TG.



**Figure II.7** Pont de mesure de la capacité et de facteur de perte diélectrique.

L'angle de pertes diélectriques est lu directement sur le pont, et est donné par la relation :

$$\text{Tg}\delta = C_4 R_4 \omega$$

$C_4$ : Capacité variable [pF].

$R_4$ : Résistance variables à décades [ $\Omega$ ].

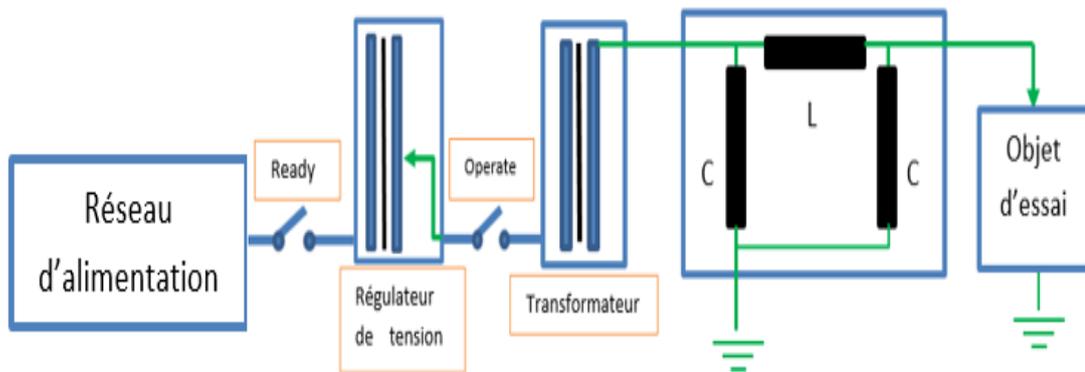
### II.3.3. Décharge Partielle

La mesure de décharges partielles est une technique qui permet de détecter la présence de cavités dans le matériau ou un décollement entre le matériau et les couches qui l'entourent.

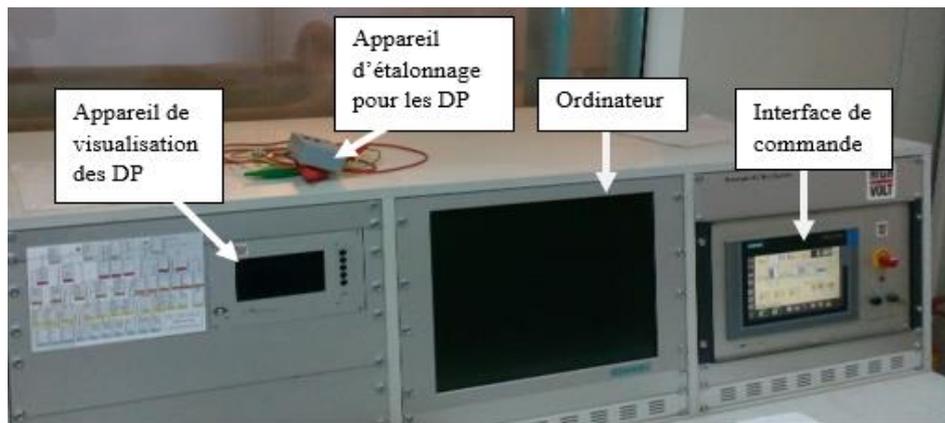
Les mesures sont réalisées à l'aide du dispositif mis en place au laboratoire d'ELSEWEDY CABLE est présenté dans la figure II.9

Le schéma électrique du dispositif de mesure des décharges partielles est représenté sur la figure 8. Il est composé essentiellement de :

- ✚ Un régulateur de tension qui reçoit la tension du réseau à l'entrée et délivre une tension variable de 0V jusqu'à 220 V à la sortie ;
- ✚ Une source de haute tension constituée d'un transformateur de puissance 2500 kVA, 220 V/ 200 kV qui permet d'élever la tension à la sortie du régulateur ;
- ✚ Un filtre, comportant une bobine avec deux capacités en parallèle, pour empêcher que les impulsions dues aux décharges soient court-circuitées par la source à haute tension et pour réduire les perturbations provenant de la source.
- ✚ Un objet en essai (Figure II.11) qui, est considéré comme une capacité C ;
- ✚ Un appareil de mesure de marque siemens (SIMATIC HMI) pour mesurer les décharges partielles, cet appareil est associé à un ordinateur en utilisant un logiciel spécial (voir la figure II.10).



**Figure II. 8** Schéma électrique du dispositif de mesure des décharges partielles



**Figure II.9** Appareil de mesure de DP



**Figure II.10** Extrémités d'un tronçon de câble préparé pour les mesures de décharges partielles,

## II.4. Dispositifs pour la caractérisation mécanique

La caractérisation mécanique est effectuée au laboratoire des essais mécaniques à ELSEWEDY CABLE

#### II.4.1 Mesure de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction

L'appareil utilisé pour les mesures de traction est une machine de traction appelée Zwick-Roell (figure II.12) assistée par ordinateur en utilisant le logiciel traction PE ZPV- testXpert. Ce dispositif comporte un capteur de force qui transforme en potentiel électrique la force appliquée à un échantillon en cours de déformation. L'échantillon est attaché à deux mâchoires dont l'une est fixe et l'autre mobile. Cette dernière est attachée à une traverse qui se déplace sur deux vis sans fin à une vitesse prédéterminée (25-250 mm/min) grâce à un système d'engrenage. Au cours de l'étirement, le capteur de force transmet un signal proportionnel à la force imposée sur l'échantillon. Les capteurs de force ne sont sensibles que dans un intervalle restreint de forces, mais ils sont facilement interchangeables.

Selon la norme IEC 60811-501 [85] qui étudie l'influence du traitement de vieillissement sur les caractéristiques mécaniques et après le calcul de la force de traction et l'allongement à la rupture conformément aux définitions données dans [87],

Les formules suivantes sont utilisées:

$$V_T = \frac{T_E - T_U}{T_U} \cdot 100 \quad (1)$$

$$V_E = \frac{E_E - E_U}{E_U} \cdot 100 \quad (2)$$

$V_T$  Variation de la force de traction en pourcentage,

$T_E$  Force de traction de l'éprouvette vieillie,

$T_U$  Force de traction de l'éprouvette non traitée,

$V_E$  Variation de l'allongement à la rupture en pourcentage,

$E_E$  L'allongement à la rupture de l'éprouvette vieillie,

$E_U$  L'allongement à la rupture de l'éprouvette non traitée.

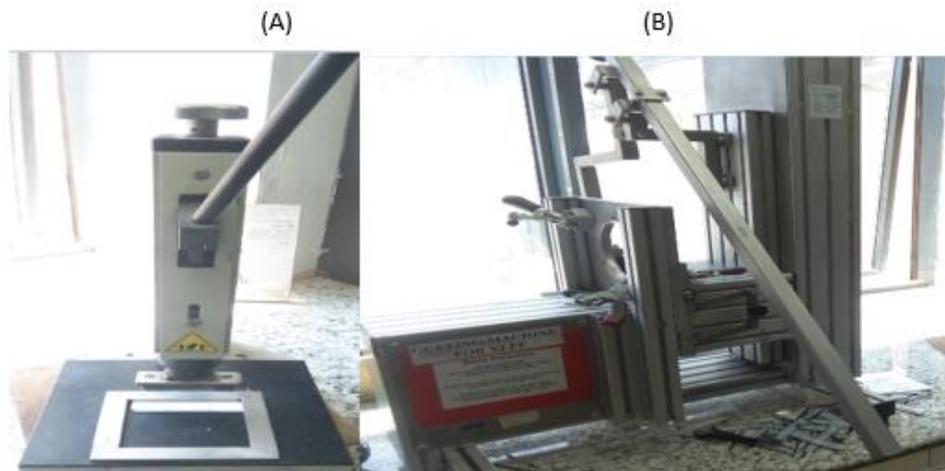
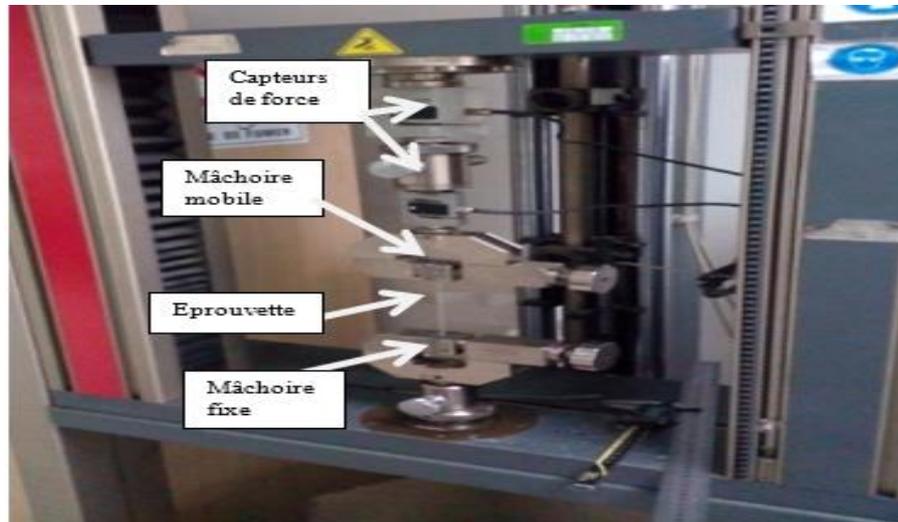


Figure II.11 (A) Machine pour préparation des bandes, (B) Emporte pièces



**Figure II. 12** Machine à traction uniaxiale ZWICK-ROELL.

#### II.4.2 Mesure de l'allongement à chaud (Hot-Set-Test)

Comme l'indique la norme IEC 60811-502, l'essai se fait dans une étuve maintenue à 200°C, Les éprouvettes doivent être suspendues verticalement dans l'étuve et les masses doivent être attachées à la mâchoire inférieure pour appliquer une contrainte de traction ( $20 \pm 0,5$ ) N/cm<sup>2</sup> figure II.14.

La force de traction est obtenue en ajoutant une masse M tel que

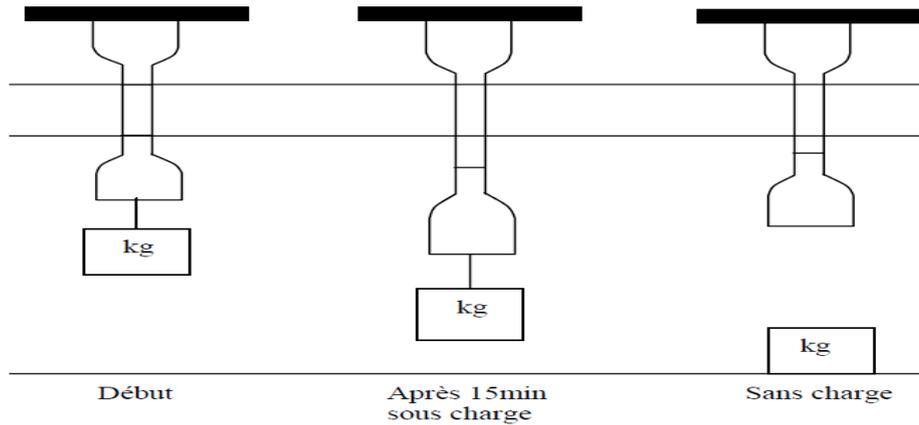
$$M = e \cdot 81.584 \text{ g}$$

Où : e : l'épaisseur de l'éprouvette.

Après maintenir les éprouvettes pendant 15 minutes dans l'étuve, on mesure la distance entre les traits de repère et on calcule le pourcentage d'allongement. On supprime alors la force de traction exercée sur les éprouvettes, et on les laisse reposer pendant 5 minutes à la température spécifiée. Ensuite, on les retire de l'étuve où on les laisse refroidir lentement jusqu'à la température ambiante, après quoi on mesure à nouveau la distance entre les traits de repère. Le schéma de principe de la méthode de mesure est présenté sur la figure II.15



**Figure II.13** Etuve utilisée pour essai d'allongement a chaud



**Figure II. 14** Principe de mesure de l'allongement à chaud HOT SET.

### II.4.3 Mesure de la perte de masse

Après le vieillissement thermique, nous retirons les éprouvettes destinées pour le calcul de perte de masse de l'étuve à air et nous les mettons dans un dessiccateur afin d'éliminer l'humidité. Une balance d'une sensibilité de 0,1 mg est enfermée à l'intérieur d'une enceinte afin d'éviter tout courant d'air. L'éprouvette à peser doit être prise est introduite par la porte de l'enceinte qui doit être fermée lors l'essai.

La surface de vaporisation d'une éprouvette selon la norme IEC 60811-409 est calculée suivant l'équation (3)

$$A = \frac{1256 + 180 \delta}{100} \quad (3)$$

- ✚  $\delta$  est l'épaisseur moyenne des bandes en mm
- ✚ A surface d'évaporation en  $cm^2$
- ✚ Épaisseur des éprouvettes est  $(1,0 \pm 0,2)$  mm

### II.5. Essai de l'adsorption d'eau

Le suivi gravimétrique est une méthode classique pour suivre le vieillissement d'un matériau en milieu aqueux. Un protocole très précis pour le prélèvement, le séchage superficiel et la pesée doit être mis au point. En effet, cette méthode nécessite une grande précision et une bonne répétitivité, car en fonction du séchage, la masse de l'échantillon pesé peut varier dans des proportions importantes.

Les essais d'absorption d'eau doivent être effectués rapidement et de manière fiable afin de pouvoir intervenir dans le procédé de fabrication et d'éviter des interruptions de production prolongées. Par conséquent, en vue d'assurer la qualité de leurs produits, de nombreux fabricants déterminent directement dans la ligne de production le taux d'absorption d'eau des matières premières, des produits intermédiaires et finis. Ces essais sont généralement applicables aux mélanges réticulés et thermoplastiques utilisés dans les matériaux d'isolation et de gainage.

Le matériel (Figure II.16) d'essai comporte :

- Balance analytique Pionner de reproductibilité de  $\pm 0,1$  mg,
- Une fiole jaugée Boro 3.3 contenant l'eau distillée,
- Papier absorbant d'eau pour éliminer l'humidité à la surface des éprouvettes,
- Une étuve à circulation d'air.

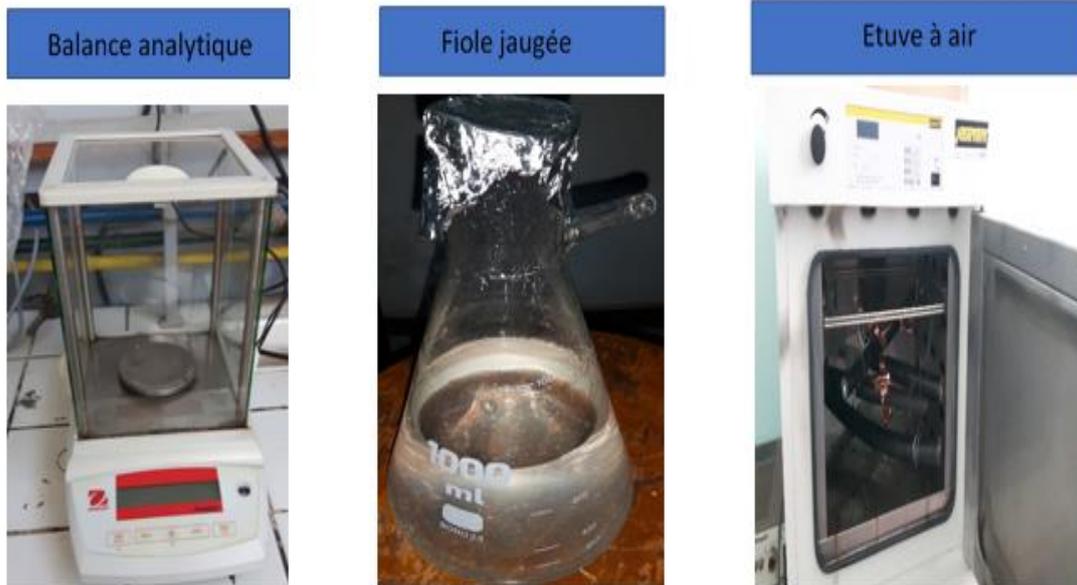


Figure II.15 matériels utilisés pour l'essai de l'adsorption d'eau.

Tableau II. 5 Des éprouvettes destinées pour l'essai de l'adsorption d'eau

Les éprouvettes					
vieillies				Vierges	
Température de vieillissement	Temps de vieillissement (Heures)				
80°C	1000	1500	2000		2500
100°C					
140°C					

### II.5.1 Mesure de l'adsorption d'eau en fonction de temps de l'adsorption

Selon la norme IEC 60811-402 le mode opératoire de cet essai comporte trois étapes :

- ✚ Nous avons mis les éprouvettes préparées dont les surfaces ont été soigneusement nettoyées, dans l'étuve à l'air à une température  $(70 \pm 2)$  °C sous vide (pression résiduelle voisine de 1 mbar) pendant 72 h. Après ce traitement, les éprouvettes doivent être refroidies pendant 1 h dans un dessiccateur et pesées à 0,1 mg près (masse M1).
- ✚ Ensuite, nous avons immergé ces éprouvettes dans l'eau distillée à la température 80°C et durant une période du temps d'adsorption (7 jours, 14 jours, 21 jours et 28 jours), afin de voir l'évolution du taux d'eau absorbée par le PRC en fonction du temps du vieillissement. Après ce traitement du vieillissement, nous avons refroidi les éprouvettes dans l'eau distillée à la température ambiante.

Chaque éprouvette doit ensuite être sortie de l'eau, secouée pour enlever les gouttes d'eau, séchée avec un papier filtre spécial sans peluche, et pesée à 0,1 mg près (masse M2).

- ✚ Enfin, l'éprouvette doit être traitée dans les mêmes conditions que celles utilisées avant immersion. Soit M3 la masse finale en milligrammes.

Si la masse finale M3 est inférieure à la masse M1:

$$\Delta M = (M2 - M3)/A$$

Si la masse finale M3 est supérieure à la masse M1:

$$\Delta M = (M2 - M1)/A$$

A est la surface totale de l'éprouvette immergée, en centimètres carrés avec :

$$A = L \cdot l + 2(L + l) \cdot e$$

A est la surface totale de l'éprouvette immergée, en centimètres carrés avec :

L : Longueur de l'éprouvette,

l : largeur de l'éprouvette,

e : épaisseur de l'éprouvette.

## II.6 Dispositifs pour les caractérisations physicochimiques

Les analyses physicochimiques ont été réalisées sur des échantillons vierges et vieillis thermiquement avant et après adsorption d'eau.

Les différentes techniques expérimentales utilisées pour les caractérisations physicochimiques sont: l'Analyse Enthalpique Différentielle (DSC), La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), Microscope optique et le Microscope Electronique à Balayage (MEB).

### II.6.1 Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

La calorimétrie à balayage différentiel en anglais DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode d'analyse permettant d'étudier le comportement thermique des matériaux au cours des cycles d'échauffement et de refroidissement embrassant toutes les transitions thermiques du polymère étudié (fusion de la partie cristalline, transition vitreuse,...).

L'appareillage utilisé dans notre étude est un DSC de marque PERKIN ELMER PYRIS figure II.17 qui est un calorimètre à compensation de puissance installée au Laboratoire de Génie mécanique de l'Ecole des Technologies Supérieure de Montréal (ETS).

Les avantages que possède un DSC à compensation de puissance, le PYRIS 1 DSC par rapport aux anciens modèles sont :

- ✚ Un micro calorimètre où l'échantillon et la référence sont confinés,
- ✚ des performances supérieures à basse température,
- ✚ une ligne de base améliorée,
- ✚ un bruit inférieur,

✚ une sensibilité de mesure plus élevée.

Le Pyris 1 DSC est relié à un ordinateur contenant le logiciel PYRIS qui contrôle l'analyseur par l'intermédiaire des programmes de gestion de la température. Les tests sont effectués sur une gamme de températures allant de 20°C à 160°C. Cette gamme de température est balayée avec une vitesse linéaire de 10°C/min afin d'étudier les réactions endothermique et exothermiques produisant dans notre échantillon qui se trouve dans une atmosphère d'azote circulant à flux constant afin d'éviter toute oxydation.

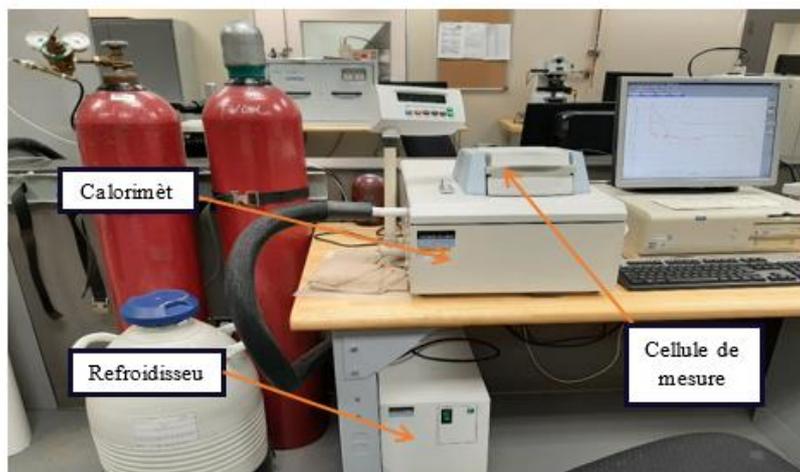


Figure II.16 Dispositifs de mesure de DSC.

La caractéristique supplémentaire de ce type d'appareil est que les thermocouples sont remplacés par les thermomètres à résistance de platine.

La cellule de mesure contient deux récipients (platine/iridium) incluses dans un bloc d'aluminium (radiateur), dans l'un des deux est le récipient témoin conçu pour les matériaux encapsulés (PRC) de masse de 10 mg à 20 mg environ et l'autre est le récipient référence (une capsule vide) Figure II.18.

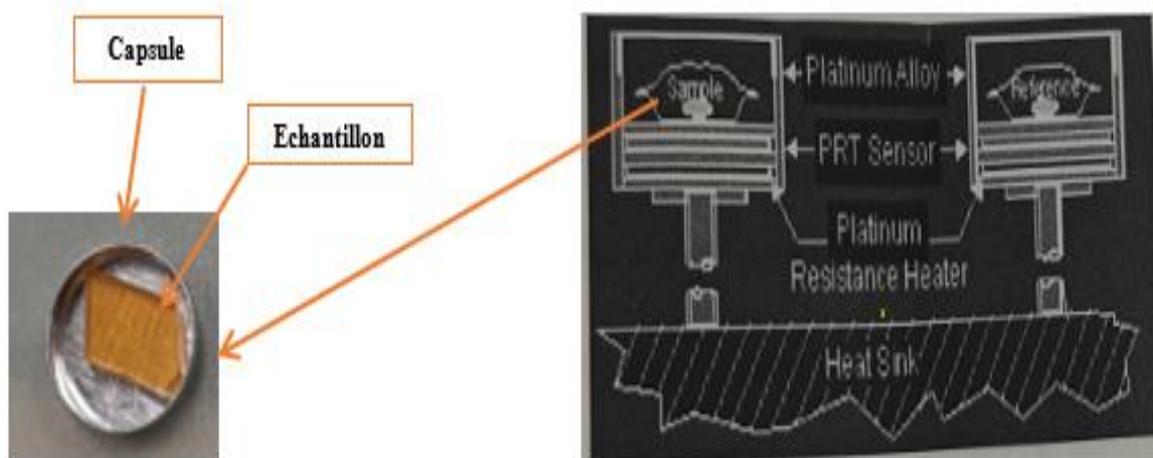


Figure II.17 Principe de mesure avec la DSC.

## II.6.2 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

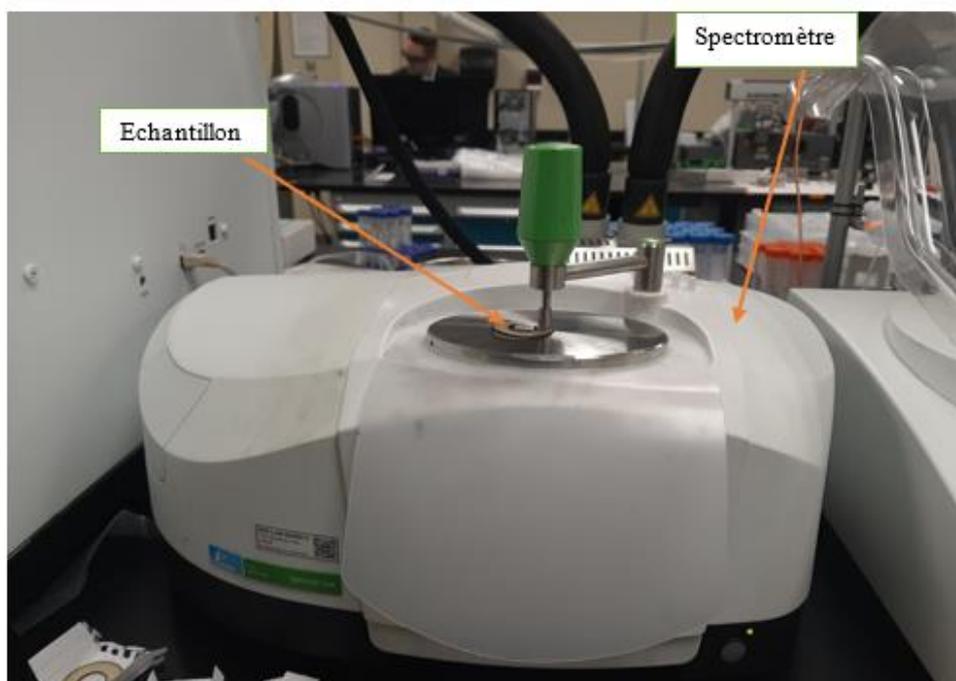
Dans le but d'évaluer les changements dans la structure chimique causés particulièrement par l'oxydation du PRC vieilli thermiquement, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge qui est une technique expérimentale permettant l'identification de matériaux par la nature des fonctions chimiques qui les constituent. Son principe

repose sur l'interaction entre une source polychromatique, émettant des photons dont la longueur d'onde se situe dans le domaine de l'infrarouge, et le matériau permettant la détection des différents modes de vibration des liaisons chimiques présentes.

Les analyses infrarouges sont réalisées avec un spectromètre infrarouge de type Parkin Elmer installé au Laboratoire de Génie civil de l'ETS Montréal (voir figure II.19) permettant de réaliser des analyses en réflexion ou en transmission.

Pour nos essais nous avons réalisé de spectres IR en mode ATR (Attenuated Total Réflectance), pour lesquels on sonde à l'aide d'un cristal la surface du matériau sur une épaisseur de quelques microns. L'intérêt de cette technique par rapport à la transmission et la possibilité d'analyser un échantillon très épais sans aucune préparation. Son inconvénient est qu'elle n'est pas quantitative. Grâce à l'enregistrement possible d'une cartographie en surface de l'échantillon, le mode ATR a été utilisé pour balayer le matériau suivant l'épaisseur.

Le déroulement de l'essai est complètement automatisé, un PC relié directement au spectromètre permet l'acquisition et le traitement des données. Cette analyse est effectuée à l'aide d'un logiciel de type Perkin Elmer Spectrum.



**Figure II. 18** Spectromètre infrarouge type Parkin Elmer.

### **II.6.3 Microscope électronique à balayage à émission de champ SU8230**

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) en anglais (Scanning Electron Microscopy SEM) utilise un faisceau focalisé d'électrons à haute énergie pour générer une variété de signaux à la surface des échantillons solides. Les signaux qui en découlent des interactions électrons-échantillon révèlent des informations comprenant une morphologie externe (texture), la composition chimique, la structure cristalline et l'orientation des matériaux constituant l'échantillon [84].

Pour notre étude nous avons utilisé la technique SEM-EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) pour l'analyse micro élémentaire du PRC avant et après vieillissement thermique.



Figure II.19 Microscope électronique à balayages SU8230.

#### Mode opératoire

#### ✚ Préparations des échantillons PRC pour le MEB

Afin d'avoir une qualité de résultats excellente nous avons coupé nos échantillons de manière à obtenir une surface lisse à l'aide d'un microtome type Leica RM2265 figure II.21

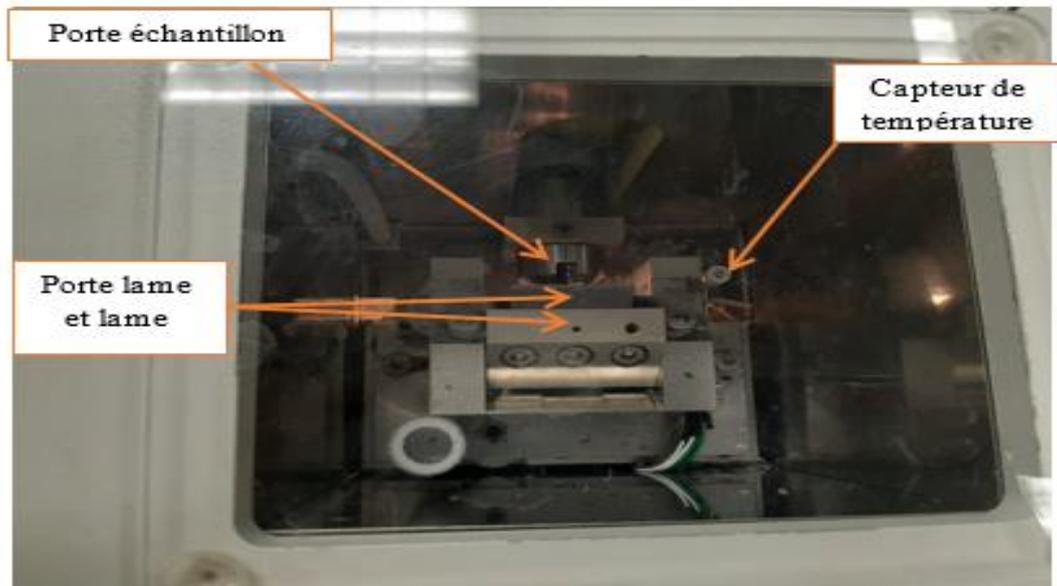


Figure II. 20 MICROTOME LEICA RM226.

- 1- Panneau de commande interne,
- 2- Panneau de commande externe,
- 3- Canal portant de l'azote liquide,
- 4- Interrupteur d'arrêt d'urgence,
- 5- Manivelle avec fonction de centrage,

## 6- Afficheur de température et de niveau d'azote liquide.

Après avoir coupé les échantillons du PRC vierge et vieillis à une température on les fait plonger dans un bain d'azote froide de  $-30^{\circ}\text{C}$  (voir figure II.22).



**Figure II. 21** La chambre froide d'usage DU MICROTOME.

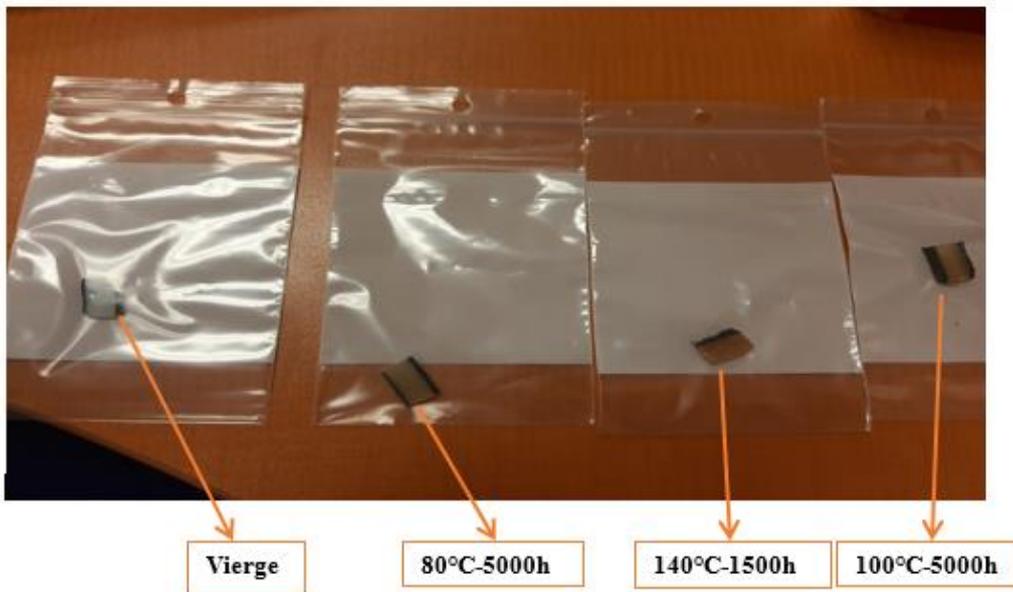
La lame est fabriquée en matière de carbure de tungstène est extrêmement dur et très important pour les industries du travail des métaux, des mines et du pétrole. Il est fabriqué en mélangeant de la poudre de tungstène et celle de carbone et en le chauffant à  $2200^{\circ}\text{C}$ . Il constitue d'excellents outils de coupe et de forage.

### ✚ Métallisation

Nous avons métallisé les échantillons à l'aide d'une machine de pulvérisation polyvalente de type Q150T équipé d'un moniteur d'épaisseur de film (qui mesure l'épaisseur du revêtement sur un cristal de la chambre, pour contrôler le revêtement appliqué sur échantillon. Par exemple, le Q150T peut terminer automatiquement un cycle de revêtement lorsque le l'épaisseur requise a été atteinte. La version utilisée dans notre cas est Q150T S version à revêtement par pulvérisation uniquement. (Figure II.23)



**Figure II.22** Machine à pulvérisation pour métallisation des échantillons.



**Figure II. 23** Echantillons Prêts pour le scan.

#### II.6.4 Microscope optique

Afin de visualiser les conséquences de dégradation concernant le changement de couleur et l'adsorption d'eau des éprouvettes vieillies sous contrainte thermique, nous avons utilisé un microscope optique de type OPTIKA au niveau de Laboratoire Sciences et Génie des Matériaux l'ENP

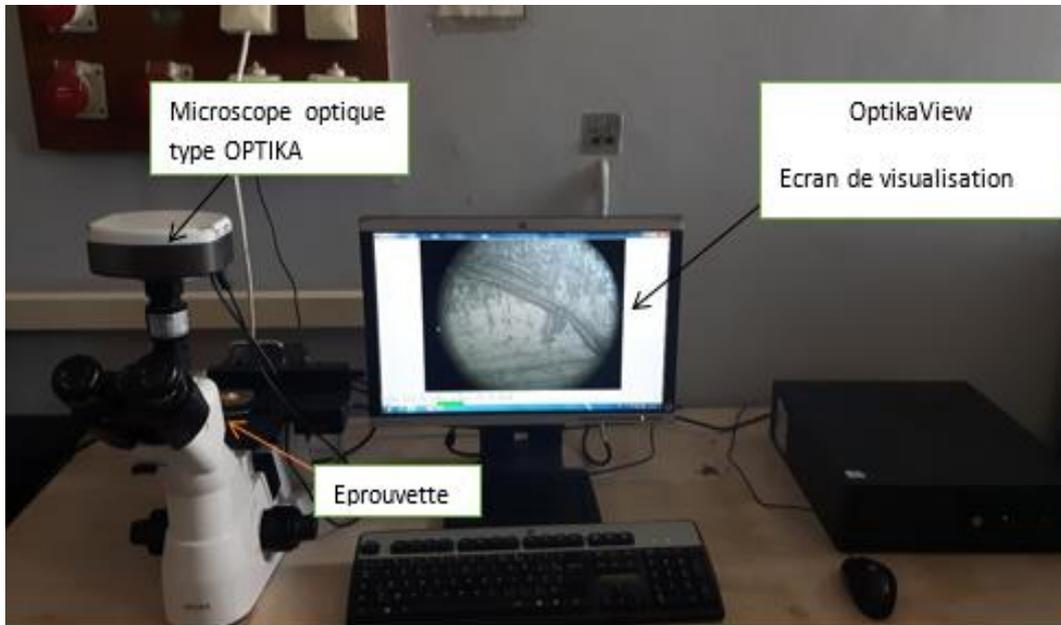


Figure II. 24 Microscope optique de type OPTIKA

## II.7 Vieillissements artificiels

Les températures de vieillissement sont les suivantes : 80°C, 100°C et 140°C. La première température a été choisie afin de se rapprocher de la Température assignée maximale de l'âme en service normal qui est de 90°C. Les deux autres ont été choisis par le souhait d'accélérer encore les phénomènes « normaux » de vieillissement, sans pour autant impliquer de nouveaux phénomènes inhérents à une température trop élevée pour le PRC (température de fusion). Un vieillissement complémentaire de type hydrolytique (immersion dans l'eau) a également été réalisé.

Le suivi de vieillissement continu s'effectue sur les tronçons de câbles (de 5000 heures pour les températures 80°C, 100°C et de 1500 heures pour la température 140°C).



Figure II.25 Etuve pour vieillissement thermique



**Figure II. 26** Les tronçons de câbles complets et extrudés au cours de vieillissement thermique.



**Chapitre III**  
**Résultats des**  
**caractérisations mécaniques**  
**et physico-chimiques du PRC**  
**Avant et après adsorption**  
**d'eau**

### **III. 1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux caractérisant l'influence du vieillissement thermique avant et après l'adsorption d'eau sur les propriétés du PRC utilisé dans l'isolation des câbles de transport d'énergie électrique. Nous avons d'abord réalisé une caractérisation mécanique. Cette caractérisation porte sur l'évolution des propriétés mécaniques (résistance à la traction, allongement à la rupture et l'allongement à chaud) du PRC en fonction du temps de vieillissement. Ensuite, nous avons étudié l'impact de l'adsorption d'eau sur l'évolution de l'allongement à chaud. Les Résultats de mesure des propriétés mécaniques sont présentés afin de s'approcher d'une caractérisation mécanique du matériau. Dans le but d'étudier les changements moléculaires du PRC, nous regardons l'impact du vieillissement thermique sur l'adsorption d'eau en déterminant les propriétés d'analyses physico-chimiques (FTIR, DSC) avant et après adsorption dans les deux matrices vierge et vieillie du PRC. Enfin une corrélation entre les résultats des caractérisations mécaniques et physico- chimiques seront déduites.

### **III.2 Caractérisations Mécaniques**

La caractérisation mécanique est réalisée chaque 500h sur des prélèvements d'échantillons de sept éprouvettes, les cinq premières sont destinées pour les essais de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction, et les deux autres sont réservées pour les essais d'allongement à chaud (Hot-Set-Test) avant et après adsorption d'eau.

#### **III.2.1 Allongement à la rupture**

La figure III.1 représente les variations de l'allongement à la rupture du PRC en fonction du temps de vieillissement pour différentes températures de vieillissement.

Nous constatons que l'allongement à la rupture diminue en fonction du temps de vieillissement. Cette diminution est d'autant plus accentuée que la température de vieillissement est élevée. La réduction des propriétés mécaniques est liée à la dégradation thermo-oxydante du matériau, qui s'accompagne de coupure de chaînes et dont la vitesse augmente avec l'élévation de la température [88]. Lors du phénomène d'oxydation, les espèces les plus actives se recombinent avec l'oxygène pour former des produits réactifs, qui vont se déposer à la surface du polymère et détruire les liaisons chimiques. Ces évolutions chimiques conduisent à la diminution de la taille de la région amorphe et de la masse moléculaire, ainsi affectant la détérioration des propriétés de traction au vieillissement chimique du polymère [89,90]. Fabrice Dertez a montré que le comportement mécanique est gouverné par les caractéristiques morphologiques du polymère comme le degré de cristallinité, l'épaisseur des cristallites et le rapport cristal-amorphe [91]. D. Andjelkovic et al. [92]. ont mis en évidence que sous contrainte thermique, les propriétés mécaniques (allongement à la rupture et résistance à la traction) et la cristallinité diminuent en fonction du temps de vieillissement de la même manière, ce qui implique certainement l'existence d'une relation entre le comportement mécanique et la morphologie du matériau.

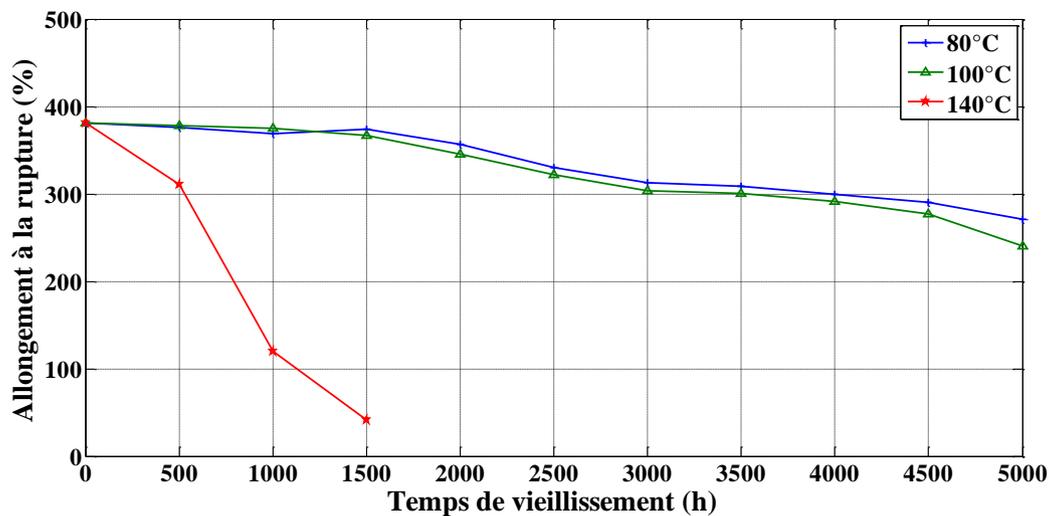


Figure III. 1 . Variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement.

### III.2.2 Résistance à la traction

La résistance à la traction est mesurée simultanément avec l'allongement à la rupture. Elle est obtenue par le rapport entre la force de traction mesurée à la rupture et la section droite de l'éprouvette.

Après une exposition prolongée à la chaleur, nous constatons que la résistance à la traction présente aussi des variations décroissantes en fonction du temps de vieillissement (figure III.2). Cette décroissance est d'autant plus accentuée que la température de vieillissement est élevée. Les mêmes facteurs influant sur l'allongement à la rupture (dégradation thermo-oxydante, coupure de chaînes, diminution du taux de réticulation, variation du degré de cristallinité) sont aussi responsables de la diminution de la résistance à la traction. La dégradation des propriétés mécaniques dépendent aussi de la position de lamelle cristalline par rapport à l'axe de traction suivant la microstructure du polymère, du temps et de la température inhérente à la phase amorphe qui change l'état du matériau vitreux à caoutchoutique [91].

Pour la température de vieillissement 140°C, la dégradation est atteinte après des temps de vieillissement relativement courts 1500 heures. Cependant pour les autres températures de vieillissement 80°C et 100°C la décroissance est relativement longue.

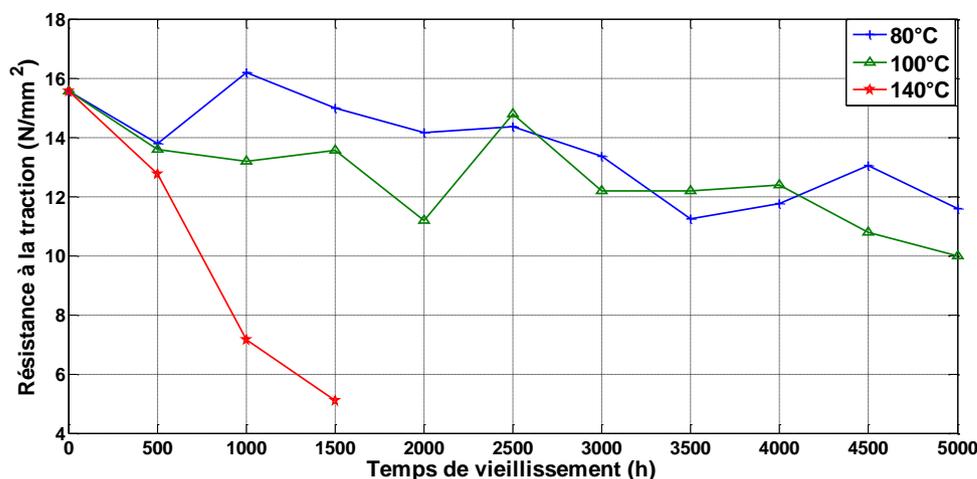


Figure III. 2 Variation la résistance à la traction en fonction du temps de vieillissement.

Suivant la relation (1) citée dans la partie expérimentale, nous présentons le taux de variations de la résistance à la traction dans le tableau III.1.

**Tableau III 1** Taux de variation de la résistance à la traction pour les températures de vieillissement 80°C et 100°C

Temps de vieillissement [hr]	Taux de variation la résisatance à la traction [%]	
	80°C	100°C
500	11,25	12,54
1000	4,18	15,11
1500	3,53	12,86
2000	9	25
2500	7,71	5
3000	14,14	21,54
3500	25	21,54
4000	24,7	20,25
4500	16,07	21,6
5000	19,61	20,25

Du point de vue vérification de la qualité de l'isolant en se référant à la norme CEI 502 [93]. Nous remarquons que la caractéristique de taux de variation de résistance à la traction répond aux recommandations de la norme (la valeur maximale recommandée égale à 25 %) pour les températures de vieillissement 80°C et 100°C. Par contre, pour la température 140°C, la caractéristique, ne répond pas aux exigences de la norme en vigueur.

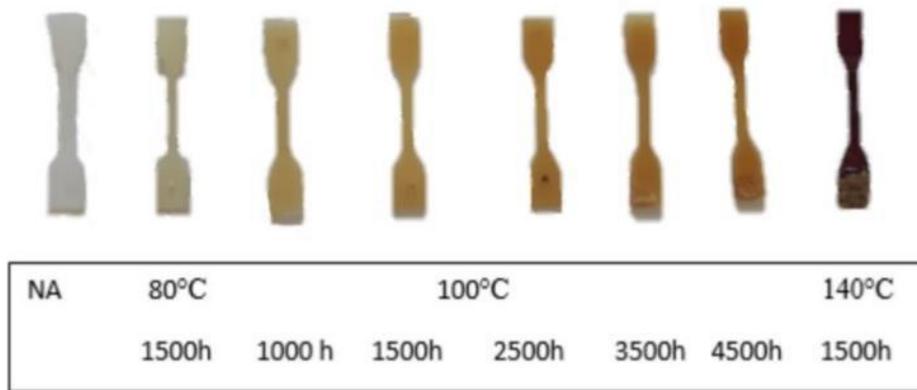
### III.2.3 Conséquences de dégradation

Le vieillissement thermique des échantillons du PRC a pour conséquences :

#### III.2.3.1 Changement de couleur

Dans la figure III.3 sont présentées des photographies des éprouvettes après des temps de vieillissement donnés pour chacune des températures de vieillissement. Pour la température 80°C nous n'observons pratiquement aucun changement de couleur après 1500h de vieillissement. Par contre, pour la température 100°C la couleur passe du jaune claire au marron foncé après 4500 heures de vieillissement. Pour la température de vieillissement 140°C, la couleur des éprouvettes est passée du blanc au marron noire après 1500 heures de vieillissement. Cette couleur s'est manifestée sur toute la surface des éprouvettes, et devient de plus en plus noircie au cours du vieillissement.

Ce changement de couleur est attribué à la formation des doubles liaisons conjuguées ou séquences de polyène (-CH=CH-) n dans la structure moléculaire du matériau au cours du vieillissement thermique [93] et à la formation des groupes vinyles et vinylidènes ou d'autres groupes non saturés dans les chaînes du polyéthylène [95]. Ces résultats seront confirmés par FTIR.



**Figure III. 3** Changement de couleur du PRC au cours du vieillissement pour les différentes températures de vieillissement.



**Figure III. 4** Changement de couleur du PRC sur des câbles MT (18/30) kV au cours du vieillissement pour différentes températures de vieillissement.

### III.3.2-2 Perte de masse

Pour chaque période de 500 heures, nous interrompons le vieillissement et nous pesons à nouveau chaque éprouvette. La figure III.5 représente les variations de la perte de masse du PRC pour les deux températures de vieillissement 80°C et 100°C en fonction du temps de vieillissement.

A partir des résultats présentés dans la figure III.5, nous constatons une légère perte de masse et cette perte se fait suivant trois phases, à des vitesses différentes. La vitesse de la perte augmente rapidement au cours de la deuxième phase entre 2500 heures et 3500 heures puis diminue pendant la troisième. Cette perte de masse est due principalement à la perte de masse moléculaire due aux coupures des chaînes macromoléculaires dans le squelette du polymère [96], à la perte des constituants volatiles et des produits de décompositions formés durant le processus de vieillissement et au séchage des échantillons [97].

Plus que la perte en masse est importante le phénomène de la thermo oxydation domine, et cela est normal puisque ce dernier est un phénomène surfacique.

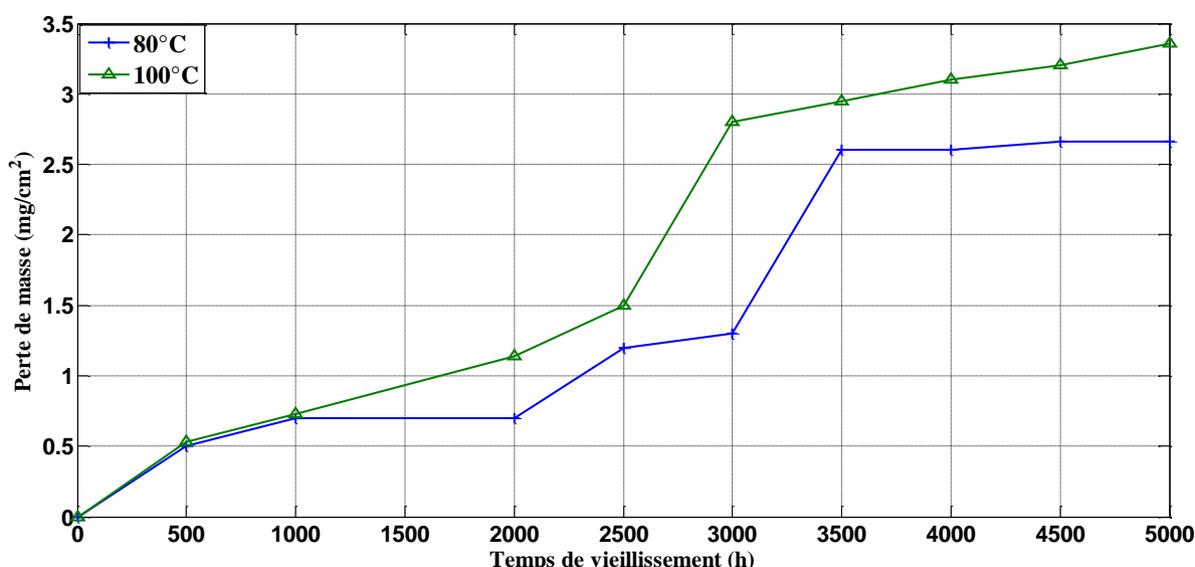


Figure III. 5 Variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement.

### III.2.3.3 Changement morphologiques

Le phénomène de la thermo-oxydation est un phénomène surfacique cela a un rapport direct avec les couche oxydées observées.

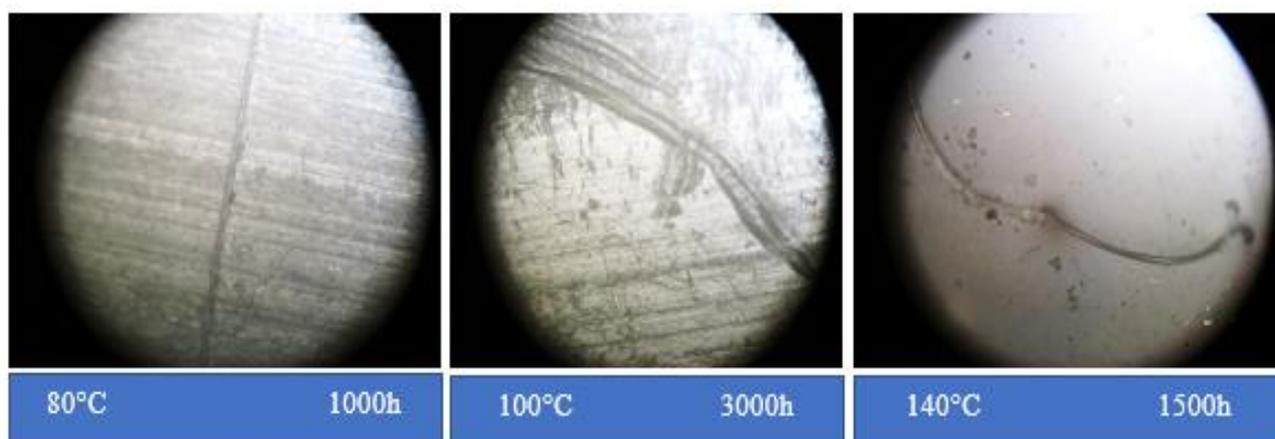


Figure III. 6 . Images de microscopie de PRC thermo-oxydé pendant 1000h,3000h et 1500 pour les différentes températures de vieillissement 80°C.,100°C.,140°C. Respectivement.

### III.3 Adsorption d'eau

L'interaction physique du matériau avec l'eau est liée à l'adsorption de l'eau dans le polymère. Nous étudierons les propriétés d'adsorption d'eau dans le polymère, puis les conséquences de cette adsorption sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques.

Les figures III.7,III.8 et III.9 illustrent l'évolution du taux d'adsorption d'eau des échantillons vierges et vieillis pour les différentes températures de vieillissements 80°C, 100°C et 140°C en fonction du temps d'adsorption qui est 28 jours.

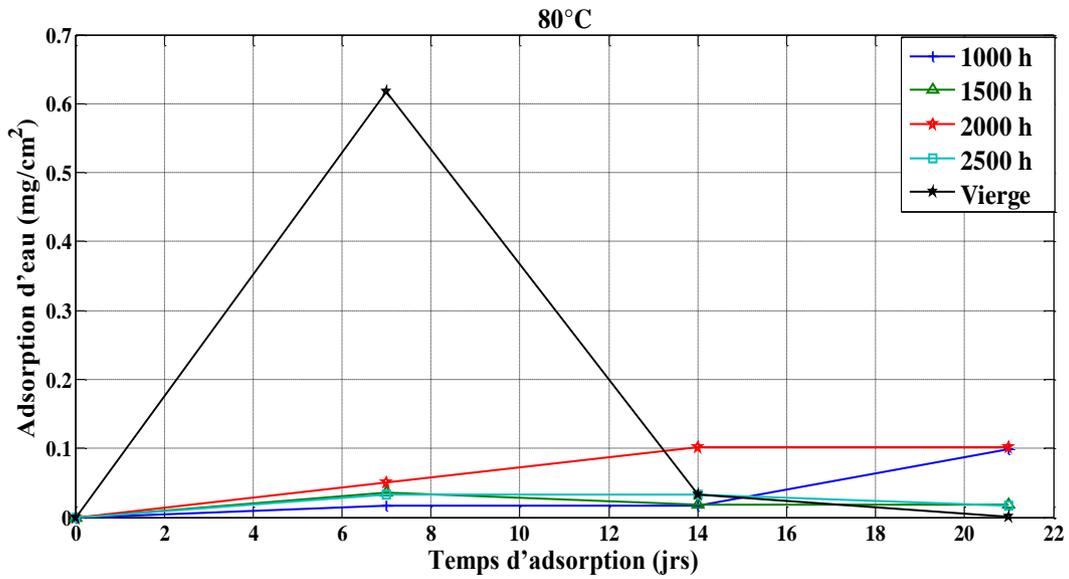


Figure III. 7 Evolution de la prise de masse des échantillons immergés dans l'eau distillée à la température de vieillissement 80°C en fonction du temps d'adsorption.

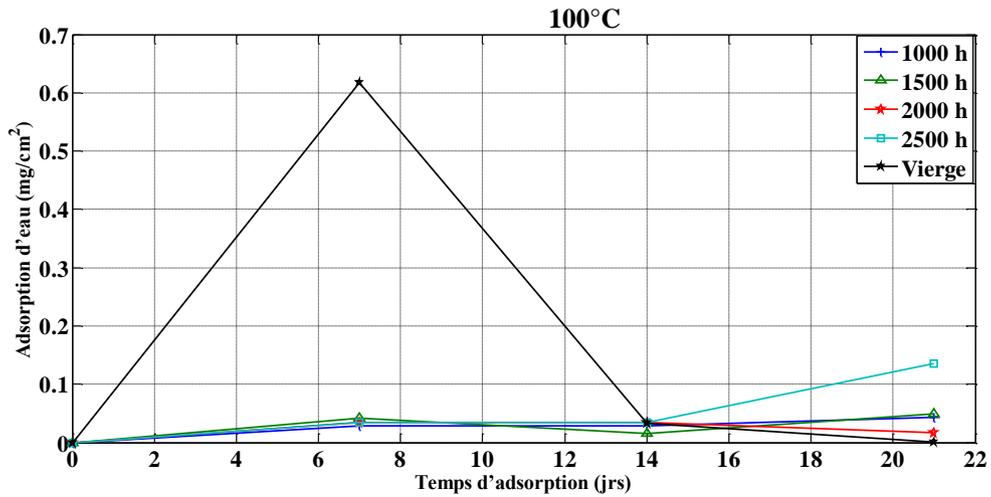


Figure III. 8 Evolution de la prise de masse des échantillons immergés dans l'eau distillée à la température de vieillissement 100°C en fonction du temps d'adsorption.

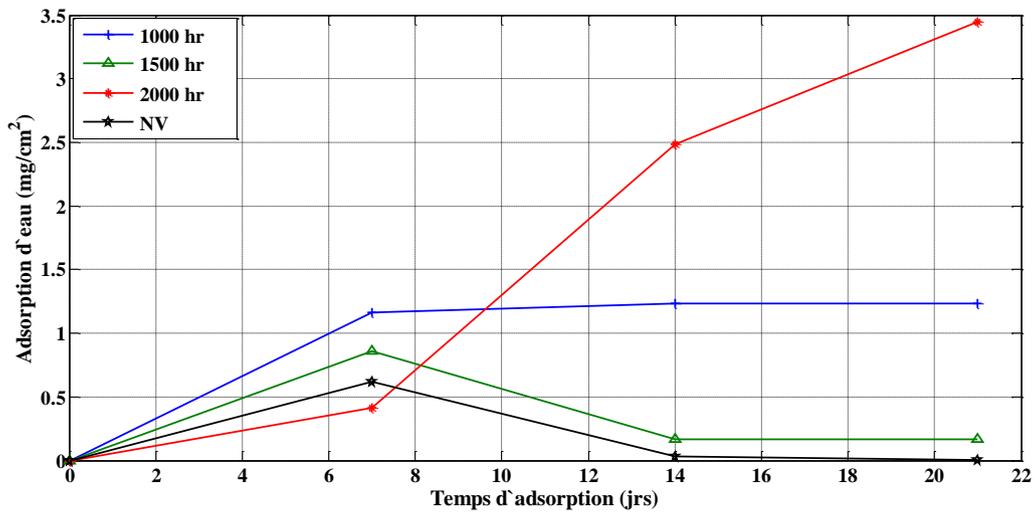


Figure III. 9 Evolution de la prise de masse des échantillons immergés dans l'eau distillée à la température de vieillissement 140°C en fonction du temps d'adsorption.

A partir des trois figures, nous avons pu distinguer deux phases dans l'adsorption d'eau. La première, le taux d'adsorption d'eau a augmenté de façon remarquable cette phase s'étend jusqu'à 7 jours (168 heures). La seconde phase, à partir de 168 heures, le processus d'adsorption varie aléatoirement (adsorption/gain et désorption/perte).

La première phase peut être expliquée par l'adsorption fickienne, tandis que la seconde peut être attribuée aux dommages hydrothermaux dus au phénomène de l'hydrolyse dans la matrice polymérique [98]. L'hydrolyse des matériaux polymères entraîne un comportement non fickien en effet un nouveau gain en masse d'eau est liée à l'hydrolyse du polymère [99]. Le gain en masse d'eau pendant la seconde phase s'explique par la transformation des groupements hydrolysables en groupes plus polaires (acides carboxyliques, diols et hydroxyles). L'hydrolyse consomme des molécules d'eau et les nouveaux groupes polaires augmentent sensiblement l'hydrophilie du polymère [100] expliquent le processus de l'adsorption d'eau et celui de de désorption après les 168 heures respectivement par la formation et à la rupture de liaisons hydrogène. En effet le caractère hydrophile du PRC après le phénomène de la thermo-oxydation permet aux molécules d'eau d'être facilement absorbées, étant attirés par les liaisons énergétiques négatives de l'hydrogène.

Comme le couplage entre le vieillissement thermique et l'adsorption d'eau (vieillissement humide) a été très peu étudié dans la littérature. Dans nos travaux (figure III.9) les échantillons vieillis à 140°C ont un taux d'adsorption d'eau plus élevée que les échantillons vierges. Cette augmentation peut être attribuée aux interactions entre les molécules d'eau et les groupements polaires (hydroxyle et carboxyle) créés lors du phénomène de la thermo oxydation, qui conduit à une augmentation de l'hydrophilie du polymère [101]. A. Perthué et al [102] ont également montré que la prise de masse d'eau dans le PE est plus importante lorsqu'il est oxydé. En effet, sa thermo oxydation entraîne la formation d'hydroxyles et de carbonyles qui augmentent sa polarité; Ce qui est similaires à nos résultats obtenus dans l'analyse infrarouge (figures III.22). En revanche, d'autres études ont montré que le taux l'adsorption d'eau n'est pas seulement liée à la structure du polymère mais il est également fortement couplé aux molécules d'eau qui sont présentes dans la matrice polymérique [103] en effet, E. Gaudichet et al [104] expliquent ce comportement par le fait qu'une molécule d'eau est liée à deux sites polaires, ainsi, un site hydrophile ne serait pas constitué d'un groupe mais de deux groupes polaires. Ces derniers doivent répondre à certaines conditions géométriques exigences pour pouvoir établir un double hydrogène liaison avec une molécule d'eau [100].

J. Verdu [74] a proposé donc le mécanisme suivant : l'hydrolyse du polymère génère des petites molécules (alcool, acides...) qui s'accumulent dans la matrice car leur diffusivité est faible en regard des vitesses de diffusion de l'eau et d'hydrolyse. Lorsque ces molécules dépassent leur concentration d'équilibre, elles se séparent du polymère et forment les microcavités à partir desquelles va s'amorcer la fissuration. L'amorçage résulte, ici également, d'un phénomène de démixtion, mais c'est le système polymère-petites molécules organiques et non le système polymère eau, qui est en question. Il existe différentes preuves expérimentales de la présence de petites molécules organiques en quantités relativement importantes, dans les fissures d'échantillons hydrolysés. Dès que les fissures coalescent et débouchent en surface, ces petites molécules passent rapidement dans le bain, ce qui explique la perte de masse rapide observée au temps pour l'échantillon vierge après 168 heures

Le schéma suivant résume le Processus d'adsorption d'eau après vieillissement thermique

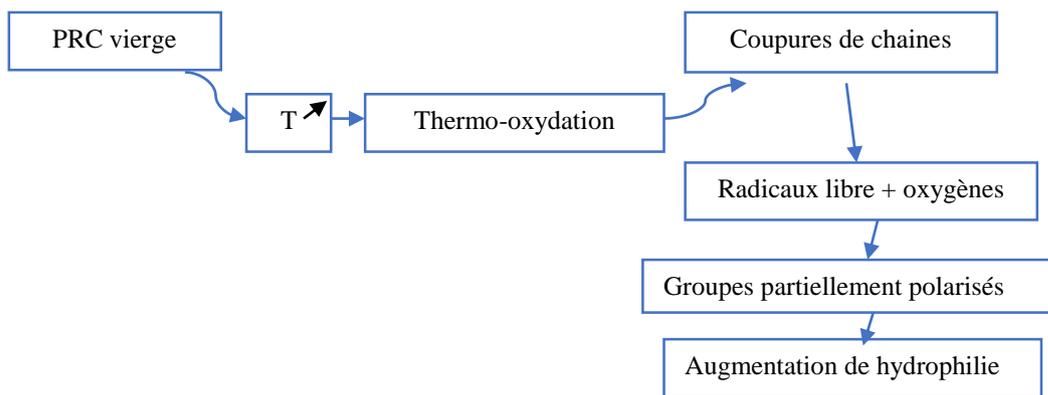


Figure III. 10 Processus d'adsorption d'eau après vieillissement thermique

### III.3.1 Allongement à chaud (Hot-Set-Test) avant adsorption d'eau

Sur la figure III.11 sont illustrés les résultats concernant les variations de H.S.T en fonction du temps de vieillissement pour chaque température de vieillissement. Nous constatons que la déformation à chaud augmente en fonction du temps de vieillissement et cette argumentation est plus accentuée que la température de vieillissement est élevée.

Il est connu dans la littérature, le maximum de la densité de réticulation correspond au minimum d'allongement à chaud [91]. On peut donc, attribuer le résultat obtenu à la diminution de taux de réticulation du PRC sachant que les connexions interlamellaires du polymère sont des points de réticulation physique du matériau et confèrent à la phase amorphe une certaine résistance mécanique [40]. Selon [80] une augmentation de la température permet les vibrations des réseaux atomiques engendrant le glissement des macromolécules les unes par rapport aux autres, par rupture de liaisons intermoléculaires (Van der Waals) et par utilisation du « volume libre ». Plus le volume libre est grand plus les chaînes ont tendance à l'utiliser pour se déplacer ce qui engendre une diminution de la réticulation qui a tendance à mettre une bonne tenue mécanique.

Selon la norme IEC 60811-507 [106], les variations de H.S.T restent inférieures à la valeur Maximale exigée qui est de 175% et ceci pour les températures 80°C et 100°C. Par contre pour la température 140°C, le matériau perd ses propriétés élastiques et devient fragile vis-à-vis de la charge sous contrainte thermique.

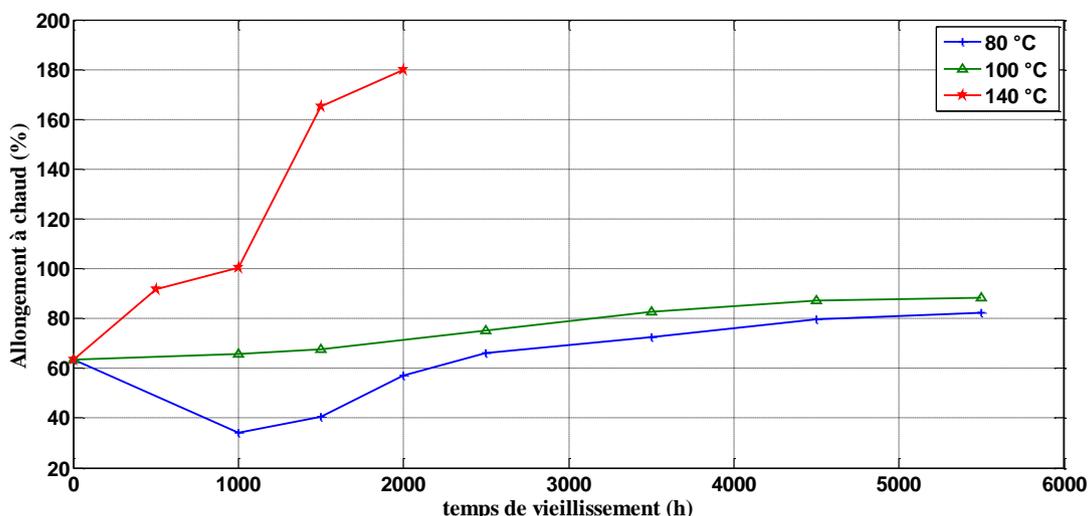
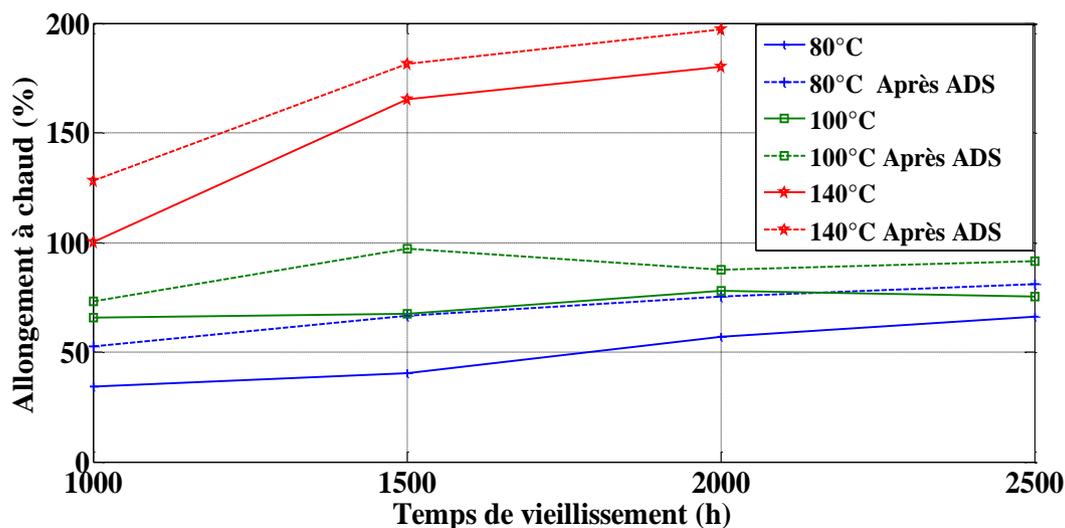


Figure III. 11 Variation de l'allongement à chaud en fonction du temps de vieillissement.

### III.3.2 Allongement à chaud (Hot-Set-Test) après adsorption d'eau

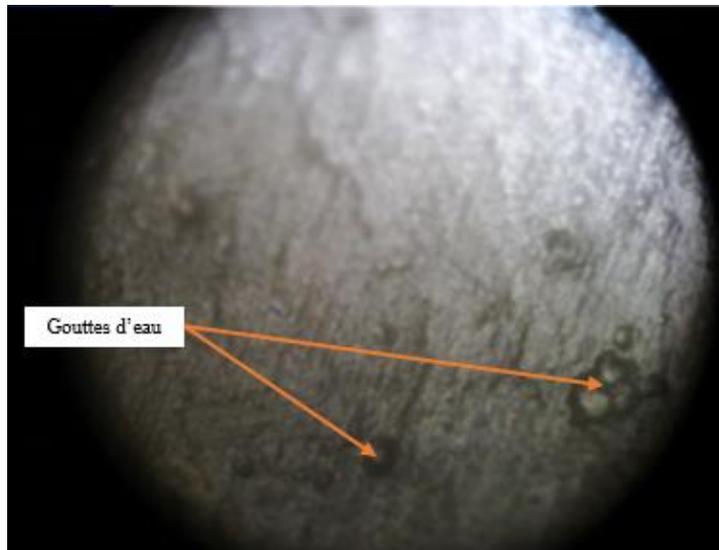
La figure III.12 montre l'impact de l'adsorption d'eau et du temps de vieillissement sur l'allongement à chaud. Nous constatons que l'allongement à chaud augmente avec l'augmentation de la température et du temps de vieillissement. Cette augmentation est plus accentuée après l'adsorption d'eau.



**Figure III. 12** Evolution de HST en fonction de temps de vieillissement avant et après adsorption d'eau pour les trois températures de vieillissement 80°C, 100°C et 140°C.

Comme connu dans la littérature, le maximum de la densité de réticulation correspond au minimum de l'allongement à chaud, ainsi pour la température de vieillissement 140°C et après l'adsorption d'eau, le polymère présente une réticulation minimale, fragilisation et une diminution de la température de transition vitreuse. Selon [107] une baisse significative de la Tg est fréquemment attribuée à un phénomène de plastification et l'eau réagit avec un ou plusieurs groupements de la chaîne macromoléculaire créant des coupures de chaîne. La conséquence est une diminution des masses moléculaires [76]. Les molécules d'eau interagissent avec la matrice polymère sous de formes diverses et variées. Ces interactions incluent la diffusion de l'eau dans le volume libre, l'adsorption dans les microcavités, l'établissement des liaisons hydrogènes avec des groupes hydrophiles du polymère. En diffusant à travers les réseaux polymère, l'eau est responsable de l'augmentation de la mobilité des chaînes, ceci est connu sous le nom plastification [108].

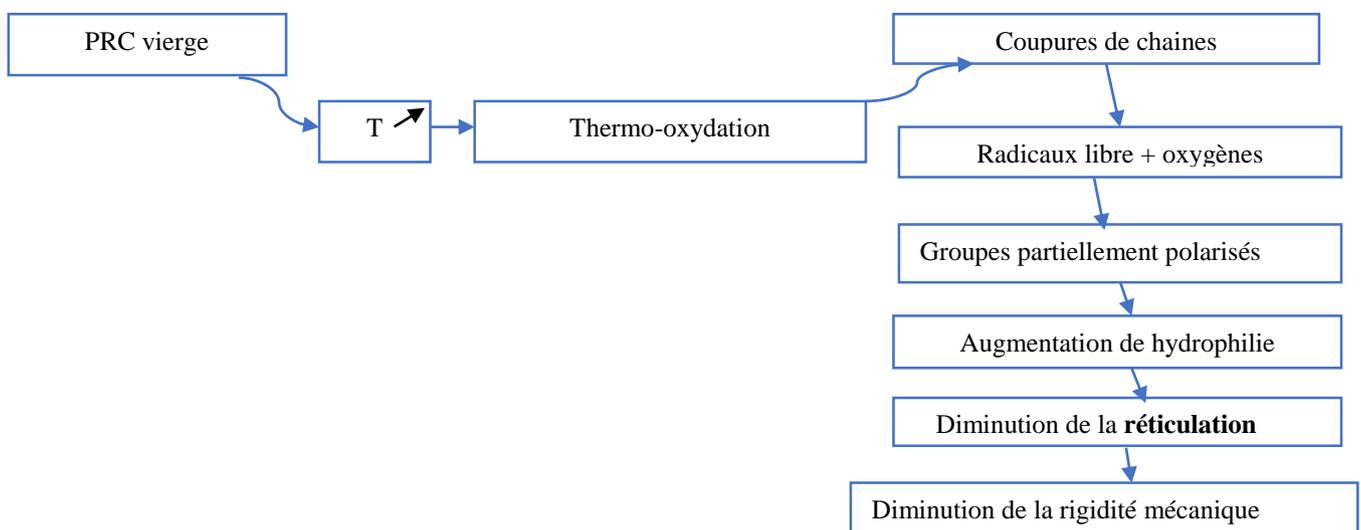
Les travaux dans [109, 110, 111] ont montré que sous l'effet combiné de la séparation interlamellaires et du glissement intra lamellaire du polymère lors d'essais mécanique de type de traction uniaxiale, la séparation interlamellaire elle, mène à une diminution de la densité de la phase amorphe et à la génération de microcavités. Ces microcavités se remplissent d'eau comme le montre l'image prise par le microscope optique (figure III.13).



**Figure III. 13** Image microscope optique de l'échantillon PRC vieillis (140°C 1500h) pendant l'essai H.S.T après adsorption d'eau.

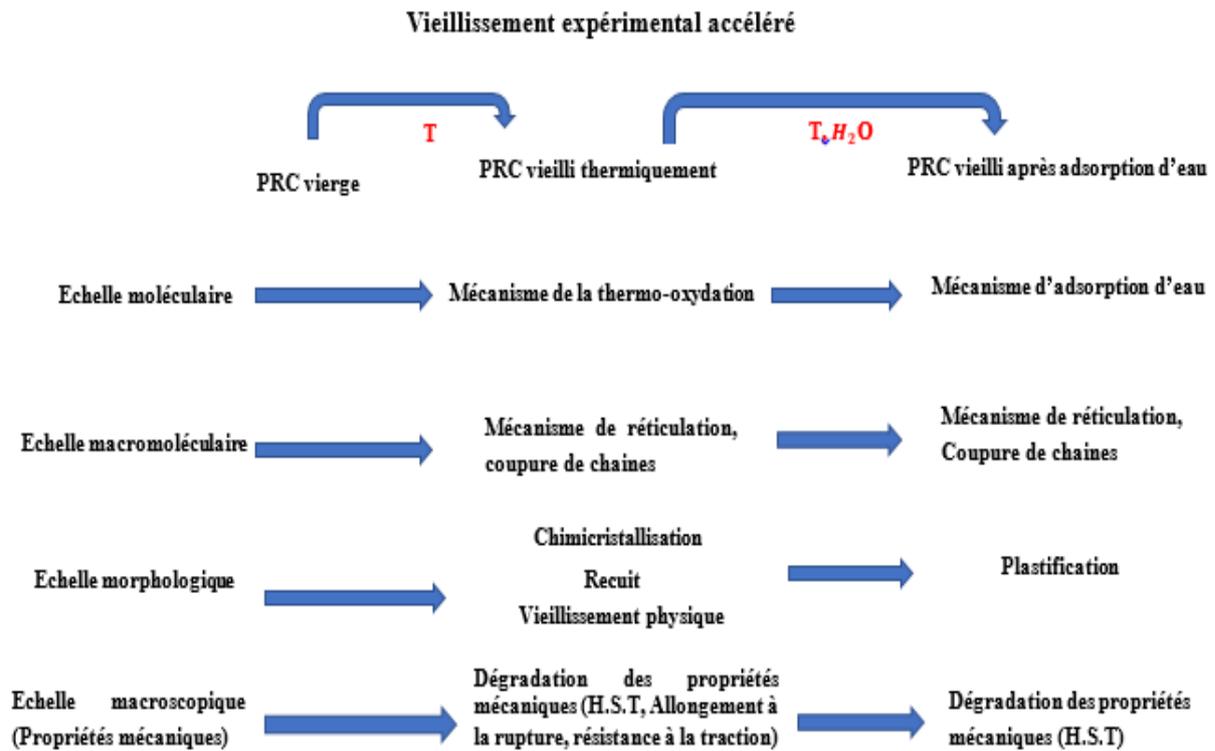
On verra dans le prochain point que l'analyse infrarouge confirmera que l'augmentation de l'allongement à chaud est attribué à la plastification (dégradation physique) et ne pas au phénomène d'hydrolyse (dégradation chimique).

A partir des mesures de la déformation à chaud sous vieillissement thermique et humide nous réunissons les résultats obtenus dans le schéma de la figure III.14



**Figure III. 14** Résumé des résultats de H.S.T avant et après adsorption d'eau.

Le schéma de la figure III.15 résume toutes les interprétations sur le couplage du vieillissement thermique et le phénomène de l'adsorption d'eau dans le PRC.



**Figure III. 15** Approche multi échelles sur les résultats obtenus avant et après adsorption d'eau des propriétés mécaniques avec T la température de vieillissement.

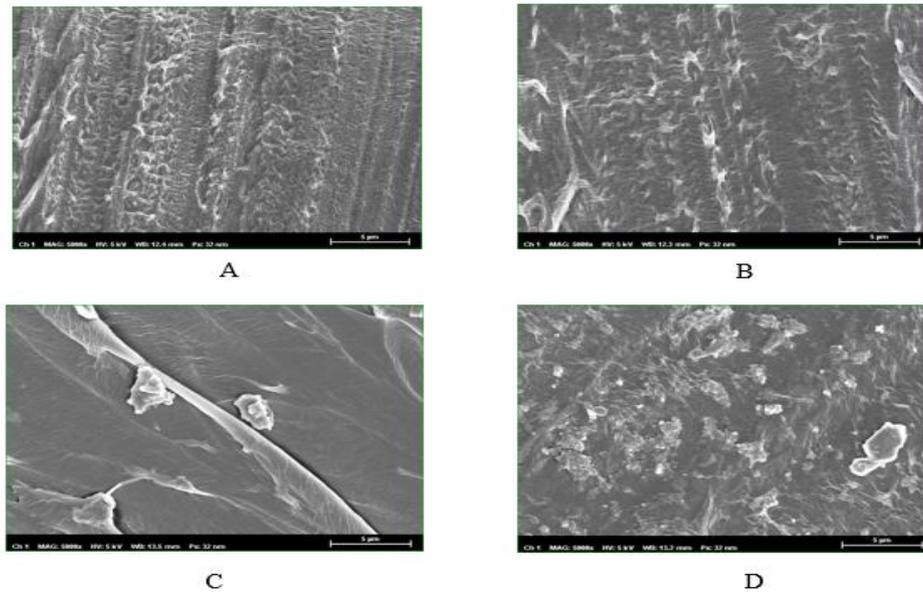
### III.4 Caractérisation physico-chimiques

Dans cette partie de caractérisation, nous mettrons en évidence la relation qui existe entre les conséquences de dégradation du polyéthylène réticulé chimiquement soumis à un vieillissement thermique accéléré, et les changements dans la structure moléculaire. Trois méthodes sont utilisées et sont présentées dans ce qui va suivre :

#### III.4.1 MEB-EDX

Cette technique permet non seulement l'observation de la surface du matériau mais également de réaliser une micro-analyse élémentaire.

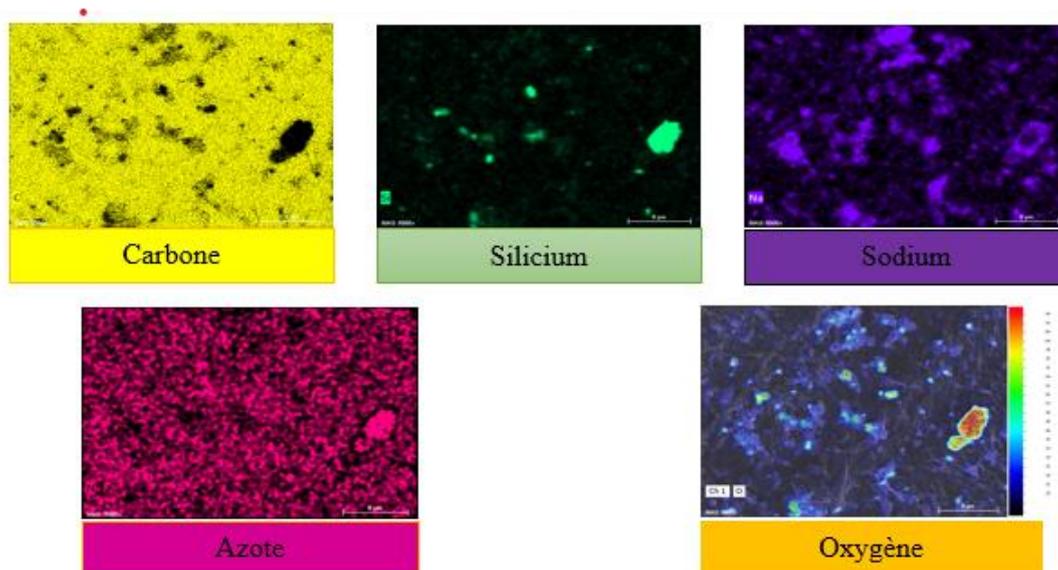
La Figure III.16 présente les images obtenues lors de l'observation des échantillons vierges et vieillis thermiquement.



**Figure III. 16** images MEB obtenues sur des coupes des échantillons (A) Vierge ,(B) Vieillis 80°C -5000heures,(C) Vieillis 100°C -5000heures,(D) vieillis 140°C -1500heures.

Les images MEB montrent de nombreuses fissures et micro-craquelures à la surface du matériau après vieillissement thermique. Ces micro-craquelures sont plus accentuées lorsque la température de vieillissement augmente, alors que le PRC non vieilli présente une surface lisse. Nous remarquons également que ces fissures prennent une forme d'aiguilles qui apparaissent à la surface du matériau thermo-oxydé à toutes les températures de vieillissement 80°C, 100°C et 140 °C.

L'analyse par EDX permet d'accéder à la composition globale de l'échantillon observé par le MEB et de déterminer la nature des micro-craquelures observées. Les micrographes obtenus pour les échantillons vieillis sont illustrés à la Figure III.17 et au Tableau III.2 pour le vieillissement de 1500h à 140°C.



**Figure III. 17** Compositions élémentaires des échantillons thermo-oxydés pendant 1500h à 140°C.

**Tableau III 2** Résultats de la composition élémentaire du PRC thermo-oxydé pendant 1500 heures à 140°C.

Composition élémentaires	origine
<b>Azote</b>	Les plaques de polymère sont fracturées dans l'azote liquide afin d'observer leur profil de rupture sous le MEB.
<b>Silicium</b>	Fonte du semi-conducteur extrudés
<b>Carbone</b>	Coupure des chaînes macromoléculaires de PRC après vieillissement thermique.
<b>Oxygène</b>	due à l'oxydation du PRC
<b>Sodium</b>	Sodium, le Potassium et le Calcium au sein du PRC, dus probablement à la technologie de fabrication utilisée

Dans les investigations de G.C Montanari sur les câbles isolés au PRC, il a été montré que la présence des hétérogénéités notamment aux températures élevées et au temps de vieillissement plus poussées [128]. Ceci est rendu possible grâce à l'observation par le SEM aux microanalyses par EDS qui ont révélés l'existence de micro craquelures et des contaminants comme le chlore, le Sodium, le Potassium et le Calcium au sein du PRC dû probablement à la technologie de fabrication utilisée.

### III.4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Le principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) repose sur le comportement des groupements chimiques et fonctionnels des molécules sous un rayonnement électromagnétique. Nous utilisons cette technique dans nos travaux de thèse dans le but d'évaluer les changements dans la structure chimique causés particulièrement par l'oxydation du PRC après vieillissement thermique et humide (Adsorption d'eau). A cet effet nous présentons dans les figures III.18 et III.19 les spectres infrarouges de l'échantillon vierge (avant vieillissement) et ceux correspondant à des échantillons vieillis thermiquement pendant 1500 heures pour les trois températures de vieillissement à 80°C, 100°C et 140°C avant adsorption d'eau.

L'analyse faite sur les spectres montre que des changements ont lieu dans la structure moléculaire du PRC vieilli aux différentes températures. Certains sont mineurs (vieillissement à 80°C et 100°C), alors que d'autres sont très perceptibles (vieillissement 140°C).

En se basant sur la littérature existante sur ce sujet, l'analyse du spectre de l'échantillon vierge révèle l'existence de plusieurs bandes qui correspondent à l'absorption des différents groupements chimiques :

- La bande qui se manifeste à une longueur d'onde de  $720\text{ cm}^{-1}$  correspond au balancement des groupes méthylènes (-CH<sub>2</sub>) qui est un pic caractérisant du PRC [70]. Cette bande est confirmée par des bandes à  $730\text{ cm}^{-1}$ ,  $1463\text{ cm}^{-1}$ ,  $2848\text{ cm}^{-1}$  et  $2915\text{ cm}^{-1}$  [112] qui correspondent aux vibrations de valence, aux vibrations symétriques et aux vibrations asymétriques du groupe (-CH<sub>2</sub>) [113]. La vibration de déformation du CH<sub>3</sub> apparaît à  $1365\text{ cm}^{-1}$  [112].
- Le pic d'absorption apparaissant à  $1730\text{ cm}^{-1}$  peut être considéré comme pic caractérisant les groupes carbonyle, ce qui met en évidence le début du processus d'oxydation pendant la phase de fabrication.

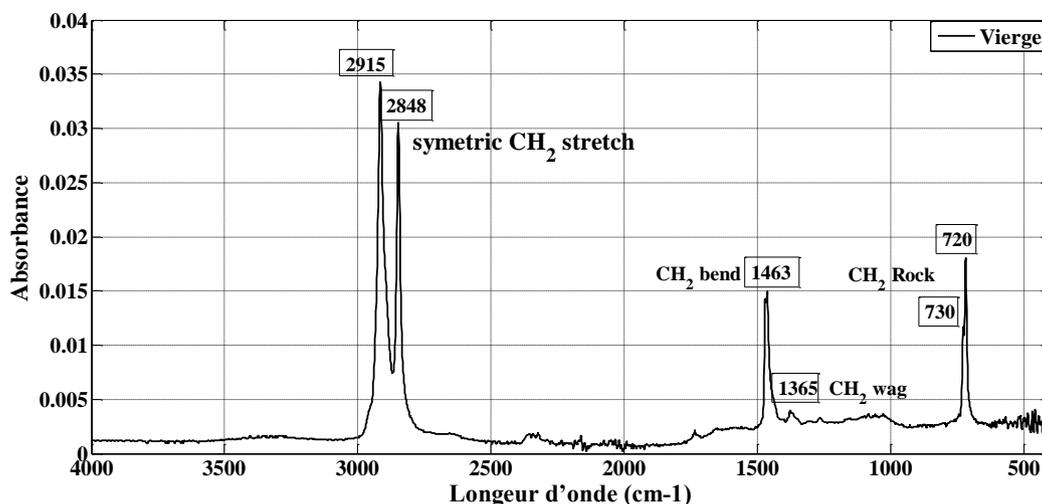


Figure III. 18 Spectre infrarouge du PRC vierge.

### III.4.2.1 Analyse FTIR avant adsorption d'eau

Pour étudier les changements apportés aux échantillons après vieillissement thermique, nous présentons sur la figure III.19 le spectre infrarouge complet de la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde après 1500 heures de vieillissement aux températures de 80°C, 100°C et 140°C sans adsorption d'eau. Ceci est ensuite comparé aux échantillons vierges.

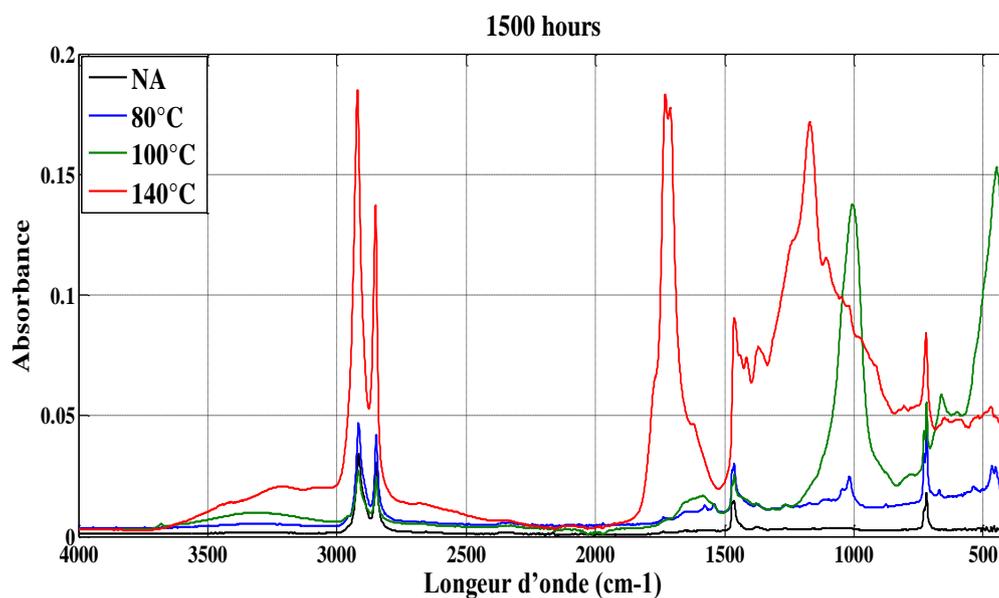


Figure III. 19 Spectre infrarouge du PRC avant et après vieillissement thermique sans adsorption d'eau.

Afin de bien visualiser les parties du spectre, nous avons effectué deux élargissements spectraux allant de 400  $cm^{-1}$  à 1500  $cm^{-1}$  et de 1600  $cm^{-1}$  à 3600  $cm^{-1}$  figures III.20 et III.21 respectivement.

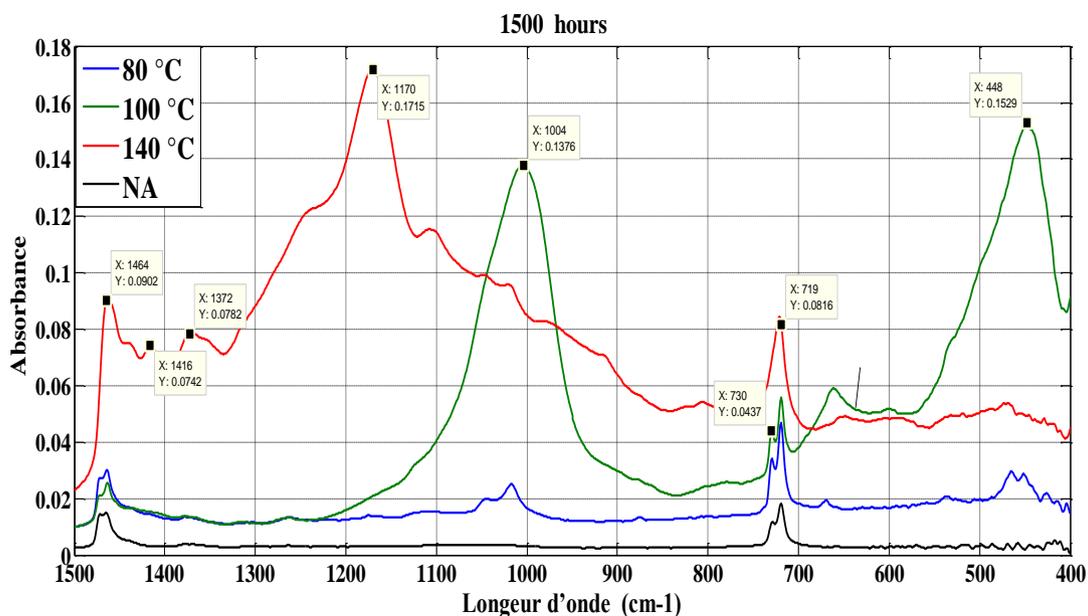


Figure III. 20. Spectre infrarouge partiel de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

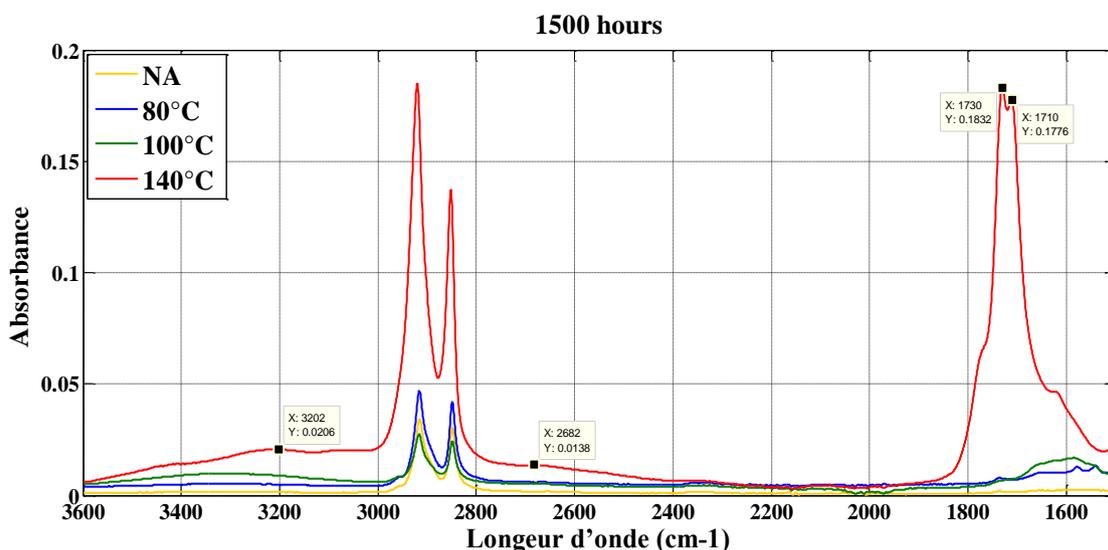


Figure III. 21 Spectre infrarouge partiel de  $1500\text{ cm}^{-1}$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$ .

Après 1500 heures de vieillissement à  $80^\circ\text{C}$  nous n'observons pratiquement aucun changement dans la structure du matériau et le spectre infrarouge présente les mêmes groupes chimiques et fonctionnels que celui de l'échantillon vierge.

Pour  $100^\circ\text{C}$ , les pics d'absorption obtenus allant de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $600\text{ cm}^{-1}$  mettent en évidence la présence des composés halogénés dans le polymère. Les pics d'absorption des éthers apparaissent variés de  $1000\text{ cm}^{-1}$  à  $1150\text{ cm}^{-1}$ , indiquant l'oxydation du PRC. Cet état oxydant apparaît après l'intégration de molécules d'oxygène entre les chaînes macromoléculaires polymère [111].

Après 1500 heures de vieillissement à  $140^\circ\text{C}$ , nous avons obtenu deux bandes d'absorption allant de  $910\text{ cm}^{-1}$  à  $1300\text{ cm}^{-1}$ . La première gamme de  $910\text{ cm}^{-1}$  à  $1250\text{ cm}^{-1}$  correspond aux éthers cycliques et les seconds allant de  $1250\text{ cm}^{-1}$  à  $1300\text{ cm}^{-1}$  sont attribués à la présence d'acide carboxylique [114]. L'existence de ces bandes souligne que le processus d'oxydation est très avancé. Le pic d'absorption apparaît à  $1416\text{ cm}^{-1}$ ,

correspond au groupe vinyle. Ce groupe est responsable de changement de couleur du PRC (Figures III.3, III.4) [91].

- Les bandes d'absorption qui se manifeste entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  présentent l'absorption des groupes insaturés (Double liaison), ce qui indique que le processus de décomposition du polyéthylène à hautes températures a eu lieu [115], les coupures de chaînes provoquent la formation de groupes non saturés. Ces coupures de chaînes sont bien sûr favorisées par la présence de l'oxygène (oxydation) [63].
- La thermo-oxydation se manifeste aux niveaux des groupes carbonylés. Ces derniers présentent des bandes d'absorption sur une plage qui s'étale de  $1700\text{ cm}^{-1}$  à  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Dans notre matériau nous avons détecté des bandes se situant dans cette région. La première s'est manifestée à  $1710\text{ cm}^{-1}$  et présente une absorption de cétone, la deuxième est observée à  $1730\text{ cm}^{-1}$  et présente une absorption de l'acide carboxylique [91]. Cette forte concentration de tous ces groupes signifie que l'oxydation due au vieillissement est dans un stade très avancé à la température de vieillissement  $140^\circ\text{C}$ .
- La région entre  $3300\text{ cm}^{-1}$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$  présente une zone d'absorption de la fonction (-OH) des groupes hydroxyles (Figure III.21) [114].

#### III.4 .2.2 Analyse FTIR Après adsorption d'eau

Pour observer les changements apportés aux échantillons après adsorption d'eau, le spectre FTIR complet de la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde après 1500 heures de vieillissement thermique à  $80^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$  avant et après adsorption d'eau est illustré à la figure III.22. Le spectre correspondant au vieillissement à la température de vieillissement  $140^\circ\text{C}$  après adsorption d'eau n'est pas présenté car l'échantillon était complètement dégradé.

Les deux spectres à  $80^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$  montrent une forme similaire dans les deux cas, avec et sans adsorption d'eau, mais indiquent une diminution de l'intensité des pics après l'adsorption d'eau.

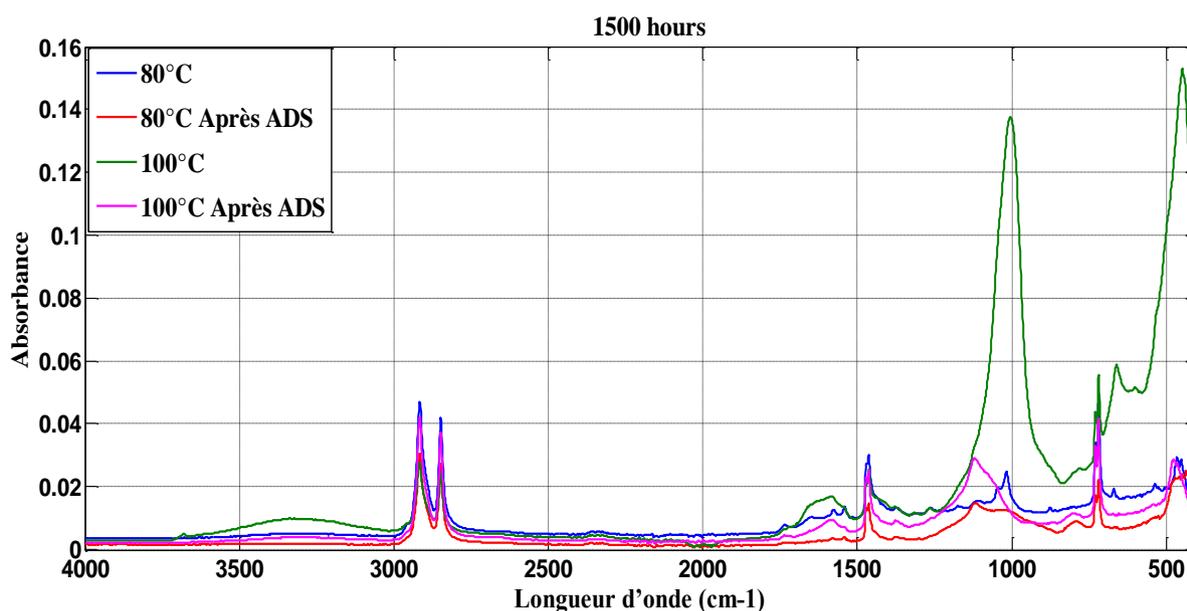


Figure III. 22 Spectre infrarouge du PRC après vieillissement thermique et adsorption d'eau pour les deux températures  $80^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$ .

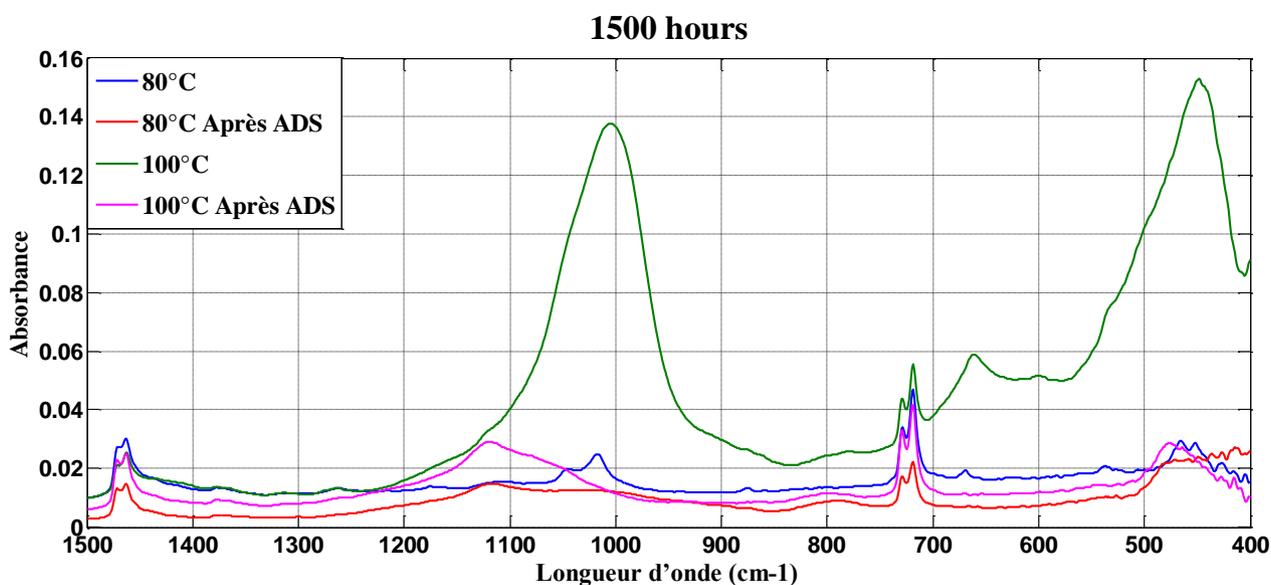


Figure III. 23 . Spectre infrarouge partiel de  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $1500\text{ cm}^{-1}$  avant et après adsorption d'eau

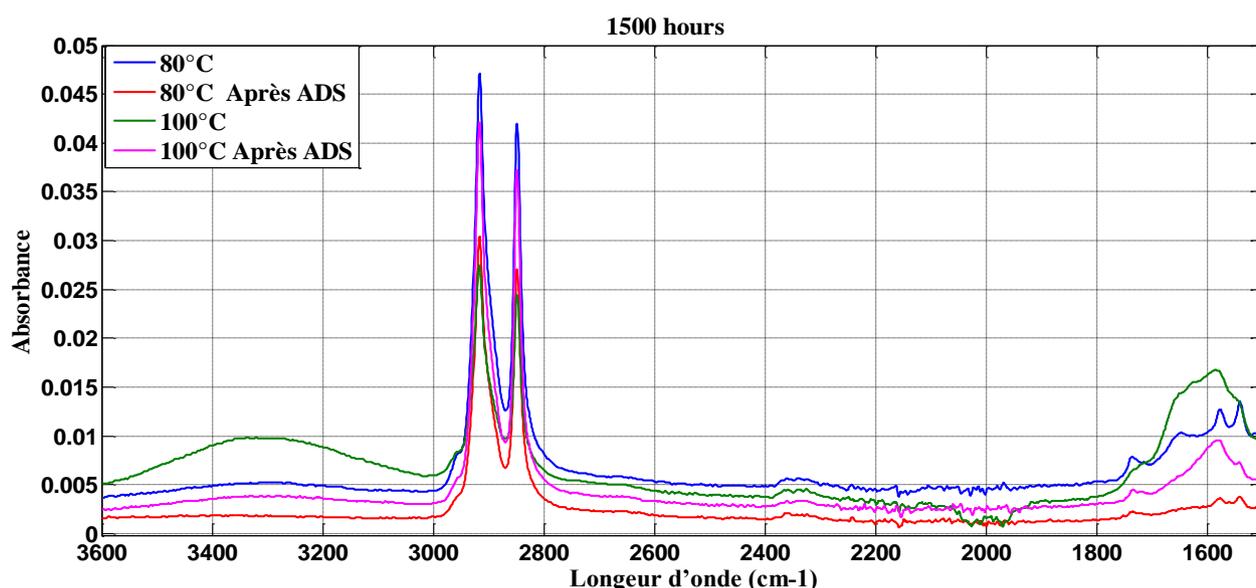


Figure III. 24 Spectre infrarouge partiel de  $1600\text{ cm}^{-1}$  à  $3600\text{ cm}^{-1}$  avant et après adsorption d'eau.

- Après adsorption d'eau nous constatons une baisse significative des pics d'absorption appartenant aux deux bandes d'adsorption allant de  $900\text{ cm}^{-1}$  à  $1150\text{ cm}^{-1}$  et de  $1700\text{ cm}^{-1}$  à  $1800\text{ cm}^{-1}$  respectivement. Cela indique que les liaisons C-O diminuent significativement après l'adsorption d'eau et cette diminution est d'autant plus accentuée que la température de vieillissement augmente.

- La diminution des concentrations de ces liaisons C-O ne peut pas être due au phénomène d'hydrolyse car d'après [108] tout matériau contenant ce type de liaisons présente une haute résistance à l'hydrolyse. Par contre, on peut constater que la diminution de ces liaisons est due à l'extraction des monomères qui n'ont pas eu de réactions chimiques et à des oligomères porteurs de ces groupes chimiques résultant des coupures de chaînes provoquées par le phénomène de la thermo oxydation.

- La diminution des O-H hydroxyles semble difficile à interpréter étant donné qu'elle ne s'est accompagnée ni de l'apparition des nouveaux pics, ni d'une augmentation des concentrations de carbonyles ou

encore de C-O éthers, et cela peut être attribué au couplage de l'effet de la thermo-oxydation et de l'oxydation causé par l'intégration de la molécule d'oxygène d'eau dans le squelette du polymère.

### III.4.3 Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

#### a) principe

La DSC est une méthode d'analyse permettant d'avoir des informations sur la détermination des températures de fusion cristalline, des enthalpies de fusion et de cristallisation, de la cristallinité du matériau, de l'épaisseur des lamelles cristallines, et de la forme des pics de fusion et de cristallisation.

Cette technique peut également informer sur l'histoire thermique du polymère : un polymère refroidi rapidement à la fin de ses opérations de mise en forme voit la configuration de son réseau macromoléculaire figé dans une position hors équilibre (vitesse de refroidissement trop rapide pour que l'état d'équilibre thermodynamique soit atteint). Ainsi, lorsque le matériau est exposé ultérieurement à des températures élevées, la mobilité des chaînes polymères peut augmenter suffisamment de sorte que la structure du matériau évolue vers un état plus proche de l'état d'équilibre. On parle alors de relaxation structurale ou vieillissement physique. Quand le matériau revient à une température basse, le mouvement des chaînes est de nouveau figé. Le polymère comporte alors des zones dans lesquelles les chaînes ont changé de conformation et d'autres où elles n'ont pas évolué. En chauffant à nouveau le matériau (un deuxième cycle de chauffage), les nouvelles contraintes emmagasinées sont libérées au passage de la température de travail du PRC, faisant ainsi apparaître un pic endothermique sur le thermogramme. C'est grâce à ce pic qu'il est possible de déterminer la ou les températures auxquelles a été soumis le matériau durant son utilisation. Lors d'une baisse rapide de la température, le polymère retourne à son état initial. On a alors effacé l'histoire thermique du matériau.

La Figure III.25 présente le thermogramme d'un échantillon vierge avec les deux cycles de chauffage et deux cycles de refroidissement. Le premier cycle de chauffage allant de la température ambiante à 160°C puis on refroidit l'échantillon avec la même vitesse de 160°C à 20°C à une vitesse de 10°C/min. Le deuxième cycle fait intervenir le re-échauffement à 160°C, et un deuxième refroidissement avec la même vitesse que précédemment.

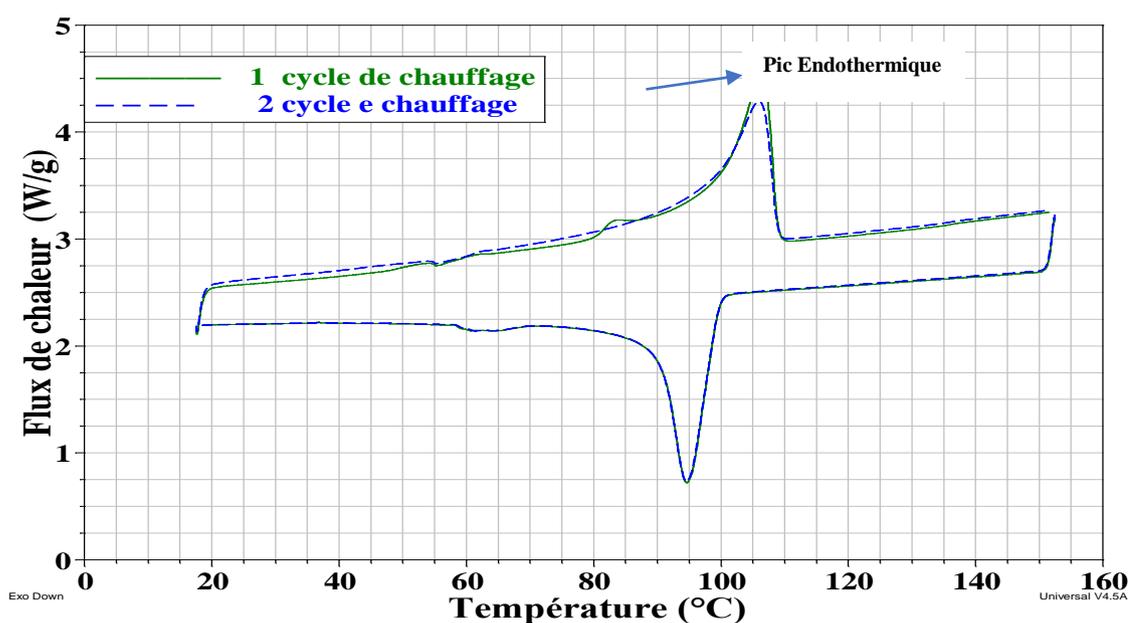


Figure III. 25. Histoire thermique d'un échantillon vierge du PRC en DSC.

### III.4.3.1 DSC avant adsorption d'eau

Les thermogrammes typiques de l'échantillon vierge, et ceux des échantillons vieillis à 80°C, 100°C et 140°C sont donnés aux figures III.26, III.27 et III.28 représentent la moyenne de cinq échantillons pour chaque température.

La figure III.26 représente les variations du flux de chaleur (heat flow) en W/g en fonction de la température pour le premier cycle de chauffage des échantillons vierge et vieillis à différentes températures. La figure III.27 représente les variations du flux de chaleur (heat flow) en W/g en fonction de la température pour le deuxième cycle de chauffage des échantillons vierge et vieillis à différentes températures. La figure III.28 représente les variations du flux de chaleur (heat flow) en W/g en fonction de la température pour le premier cycle de refroidissement des échantillons vierge et vieillis à différentes températures.

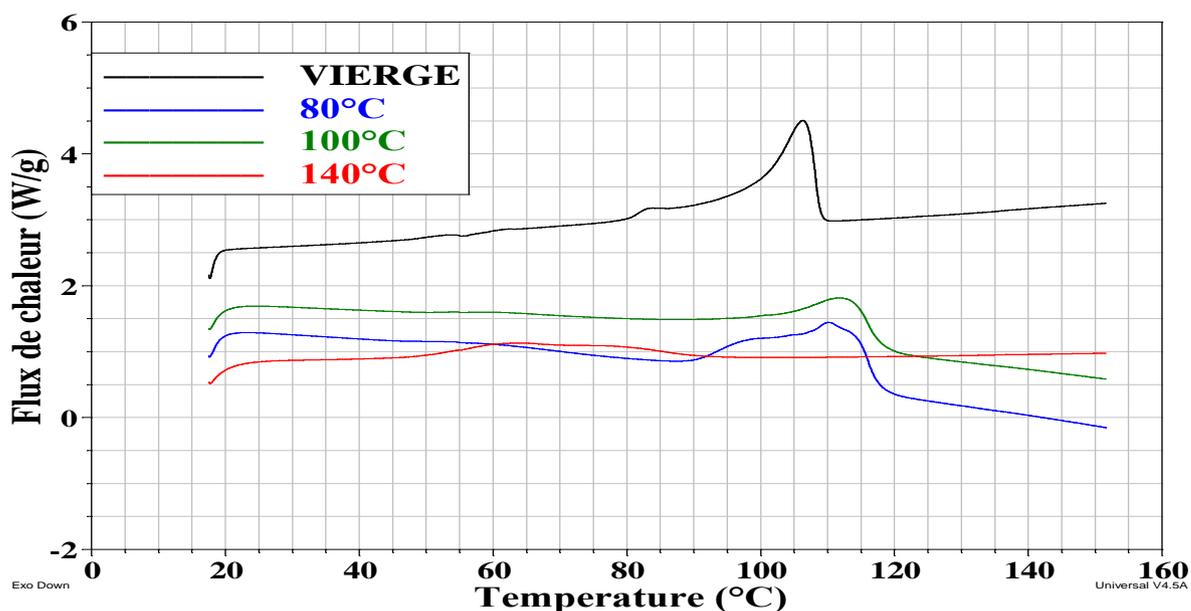


Figure III. 26 Thermogramme DSC pour le 1 er cycle de chauffage des échantillons vierges et vieillis thermiquement avant adsorption d'eau.

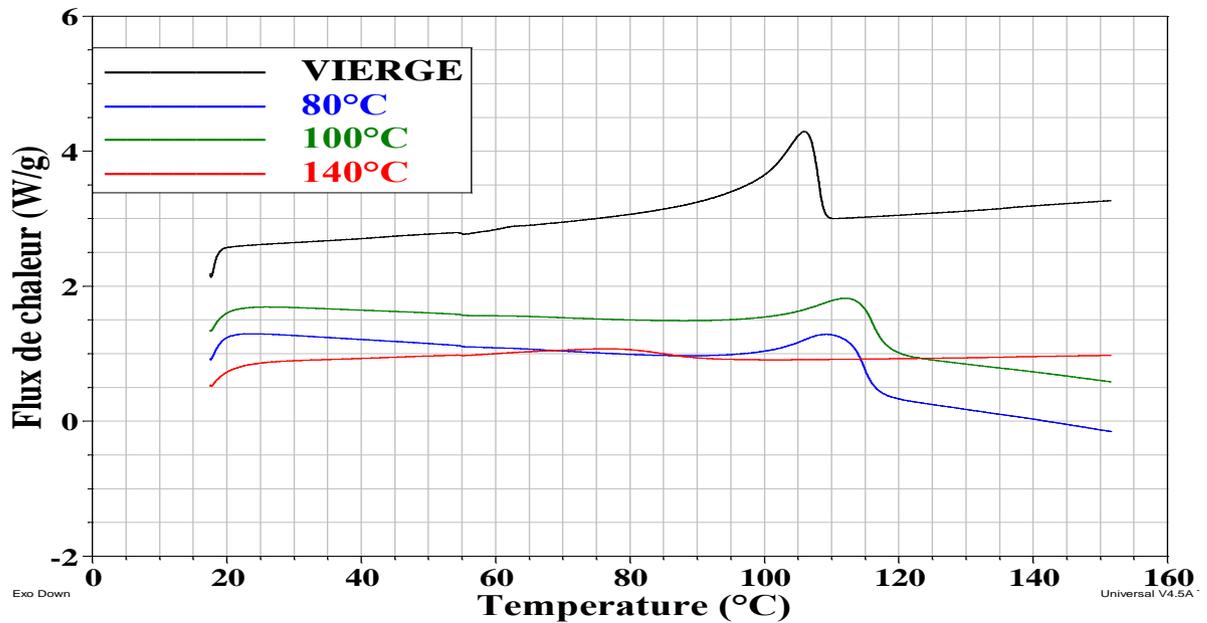


Figure III. 27 Thermogramme DSC pour le 2 cycle de chauffage des échantillons vierges et vieillis thermiquement avant adsorption d'eau.

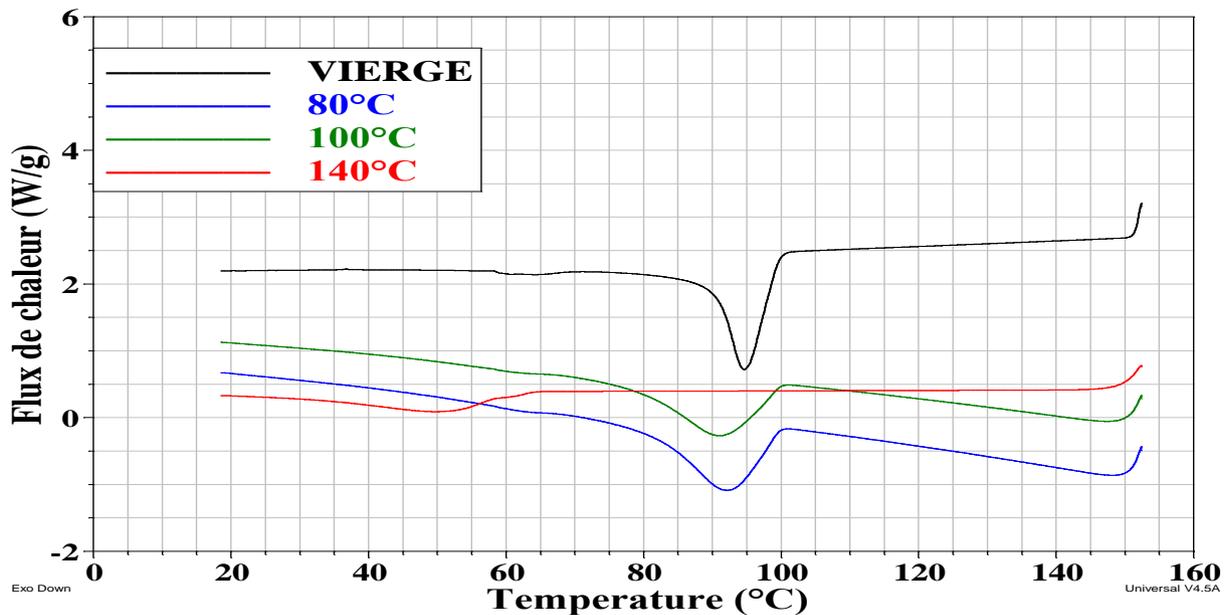


Figure III. 28 Thermogramme DSC du 1 er cycle de refroidissement des échantillons vierges et vieillis thermiquement avant adsorption d'eau.

### b) Interprétations et discussion

La courbe correspondante au premier cycle de chauffage (figure III.26) montre d'une façon générale un pic endothermique principal qui correspond à la fusion de la partie cristalline du PRC. Ce pic est pointu dans le cas de l'échantillon non vieilli et ceux vieillis à 80°C et 100°C. Cette forme reflète l'existence des chaînes cristallines de taille uniforme et bien alignées [116]. Le vieillissement à 80°C favorise en plus cette tendance et se traduit par une augmentation du taux de cristallinité et un faible changement dans le pic de la température de fusion cristalline (Tableau III.3). Le vieillissement à 140°C cause une diminution de l'intensité du pic principal. Ce dernier devient de plus en plus large et se déplace vers les faibles températures. Ce phénomène est attribué au phénomène de coupure des chaînes à hautes températures favorisé par l'oxydation [91]. La dégradation thermique qui apparaît aux zones amorphe et également apparaît aux zones de plissement des lamelles cristallines et fait augmenter la

surface d'énergie libre du cristal. Ce phénomène contribue à la réduction de la température de fusion cristalline tableau III.3 [117].

La courbe du premier cycle de chauffage met également en évidence la présence des épaulements et parfois de petits pics endothermiques secondaires aux faibles températures. Ces épaulements révélant alors l'histoire thermique des échantillons. D'après [91] la présence des épaulements avant le pic de fusion principal indique qu'un phénomène de cristallisation secondaire s'est produit correspondant ainsi, à la création de nouvelles populations de cristaux. La formation de ces cristaux secondaires est à la fois dû à un processus de recuit : l'augmentation de la mobilité moléculaire favorise la cristallisation des chaînes de la phase amorphe situées au voisinage de la phase cristalline ; mais également à un processus de chimicristallisation (coupures de chaînes résultantes de la dégradation thermique). Les coupures de chaîne ont pour conséquence la libération de courts segments (oligomères) de chaîne du réseau d'enchevêtrements de la phase amorphe, qui vont pouvoir migrer pour se créer une nouvelle zone cristalline [101]. Ces deux phénomènes sont difficilement séparables. Néanmoins, la chimicristallisation est certainement le phénomène majoritairement responsable de la formation de cristaux secondaires, puisque le nombre de coupures de chaîne augmente avec l'augmentation de la température de vieillissement.

Durant le deuxième cycle de chauffage figure III.27 les épaulements secondaires apparus au premier cycle ont disparu. L'absence de ces épaulements résulte de la réorganisation des parties du polymère qui se fondent aux faibles températures et rentrent en ordre avec celles qui ont des températures de fusion plus élevées. Les différentes formes des épaulements, la position et l'enthalpie de fusion de chaque épaulement ont une relation avec la distribution des épaisseurs et le perfectionnement des lamelles cristallines [118]. Ce comportement est certainement attribuable, d'une part à l'augmentation de la mobilité des lamelles cristallines à ces températures [101], et d'autre part à une tendance de recristallisation [118, 119, 120].

La figure III.28 représente le premier cycle de refroidissement. Un seul pic exothermique principal, caractérisant la température de cristallisation du PRC, s'est manifesté sur tous les thermogrammes. Ce pic se décale vers les basses températures après vieillissement à 140°C et cela dû aux coupures de chaînes.

Afin d'étudier l'effet du vieillissement thermique accéléré sur la variation de la cristallinité du PRC, nous exploitons les courbes du 1er et 2ème cycle de chauffage pour mesurer la cristallinité du polymère avant et après vieillissement thermique.

La cristallinité est donnée par l'expression suivante [91] :

$$\chi(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0}$$

Avec :

$\Delta H_0$ : est l'enthalpie nécessaire pour fondre un polyéthylène 100% cristallin, elle est prise pour une valeur de 287,3 J/g [121].

Les résultats obtenus sont récapitulés dans les Tableaux III.3 et III.4 :

**Tableau III 3** Différentes grandeurs physiques obtenues du premier cycle de chauffage avant d'adsorption d'eau

Echantillons	$T_m$	$\Delta H_m$	$\chi\%$	$\Delta H_c$	$T_c$
Unaged	106.26	95.42	33.21	-108	94.59
1500 h- 80 °C	110.3	100.3	34.91	-77.46	91.89
1500 h- 100 °C	112.22	74.23	25.83	-69.02	90.91
1500 h-140 °C	63.7	41.42	14.41	-36.74	49.98

**Tableau III 4** Différentes grandeurs physiques obtenues du deuxième cycle de chauffage avant d'adsorption d'eau

Echantillons	$T_m$	$\Delta H_m$	$\chi\%$	$\Delta H_c$	$T_c$
Unaged	105.93	86.41	30.07	-62.7	94.58
1500 h-80 °C	109.96	77.04	26.81	-77.33	92.8
1500 h- 100 °C	112.52	71.5	24.88	-69.07	90.9
1500 h-140 °C	76.71	24.39	9	-36.46	50.13

$\Delta H_f$  Enthalpie de fusion ;

$\Delta H_c$ : Enthalpie de cristallisation;

$T_f$  Température de pic de fusion;

$T_c$ : Température de pic de cristallisation.

A partir des tableaux III.3 et III.4 nous notons que la cristallinité du PRC est faiblement affectée par le vieillissement à faibles températures (80°C et 100°C), nous notons même certaines augmentations. Après la réorganisation de la structure polymère par le deuxième cycle de chauffage, la dégradation est d'autant plus accentuée que la température de vieillissement augmente. Cependant, on note une diminution de de 43% après 1500h de vieillissement à 140°C.

Il est difficile de juger l'état de la structure cristalline uniquement à partir du paramètre de la cristallinité, par conséquent, l'analyse doit être combinée avec le changement d'épaisseur lamellaire du PRC obtenu au niveau du pic endothermique principal.

L'épaisseur de la lamelle cristalline du PRC est calculée en utilisant l'équation de Thomson-Gibbs [91] :

$$T_m = T_{m0} \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m L} \right)$$

Avec :

$T_m$ : La température de fusion de lamelle cristalline d'épaisseur L.

$T_{m0}$ : La température de fusion équilibrée d'un polyéthylène purement cristallin.

$\sigma$  : L'énergie libre surfacique par unité de surface.

$\Delta H_m$ : L'enthalpie de fusion d'un polyéthylène 100% cristallin par unité de volume.

L : l'épaisseur de la lamelle cristalline.

Les valeurs utilisées dans le calcul sont données dans le tableau III.5

**Tableau III 5** . Les paramètres du polyéthylène [131].

Paramètres	Polyéthylène
$T_{m0}$ [K]	414.6
$\Delta H_m$ [J.m <sup>-3</sup> ]	2.88x10 <sup>8</sup>
$\sigma_e$ [J.m <sup>-2</sup> ]	60.9x10 <sup>-3</sup>

Les résultats obtenus pour chaque échantillon sont rassemblés dans le tableau III.6:

**Tableau III 6** Valeurs de l'épaisseur de la lamelle cristalline du PRC avant et après vieillissement thermique (1<sup>er</sup> cycle).

Echantillons	L ( $\times 10^{-10}$ ) (m)
Unaged	49.93
1500 h- 80 °C	56.28
1500 h-100 °C	59.98
1500 h-140 °C	22.60

Après le vieillissement thermique du PRC, nous constatons que la cristallinité a légèrement diminué pour les deux températures de vieillissement 80°C et 100°C, tandis que l'épaisseur lamellaire au niveau du pic endothermique principal s'épaissit malgré le fait que le polyéthylène est traité en dessous de son point de fusion principal. Ce qui signifie que les structures cristallines principales sont compactes et que les cristaux secondaires sont inapparents. La raison possible peut être attribuée au mouvement adéquat des chaînes moléculaires et à la diminution des impuretés susceptibles d'entraver le développement du Crystal [123]. En effet d'après [91] le polymère contient des cristaux de différentes longueurs, chacun ayant sa température de fusion correspondante. En chauffant à certaines températures fixes, les cristaux qui ont des températures de fusion inférieures à la température appliquée peuvent être fondus. La quantité de cristaux qui peuvent se fondre à une température traitée devient une partie de la fraction de la température la plus élevée. Ceci confirme le déplacement du pic de fusion vers des températures plus élevées (tableau III.3). Selon [124] l'épaississement des lamelle cristalline revient au phénomène du recuit qui se traduit le fait que l'augmentation de la température permet aux chaînes amorphes suffisamment proches de la phase cristalline d'adopter une conformation plus stable en cristallisant à la surface des lamelles cristallines déjà existantes (dites primaires), ou en créant de nouvelles lamelles (dites secondaires) entre deux lamelles primaires.

En ce qui concerne la température de vieillissement 140°C, nous constatons que la cristallinité et l'épaisseur lamellaire au niveau du pic endothermique principal sont diminuées, ce qui indique que les structures cristallines ont été brisées. Ce phénomène est attribué à la génération de segments de chaînes plus petites (oligomères), résultant de la rupture de macromolécules du PRC dans des conditions de thermiques sévères. La diminution de l'épaisseur de la lamelle cristalline peut être également attribuée à l'augmentation de l'énergie de surface libre des cristaux proportionnellement avec l'augmentation de taux de l'oxydation. Le phénomène de la chimicristallisation quant à lui est probablement responsable de l'épaississement des cristaux secondaires, puisque le nombre de coupures de chaîne augmente avec la température de vieillissement [101].

#### III.4.3.2 DSC Après Adsorption d'eau

Afin d'étudier les modifications apportées aux échantillons vieillis aux températures de 80°C, 100°C et 140°C après adsorption d'eau, nous présentons sur les figures III.29, III.30 et III.31 les thermogrammes des deux cycles de chauffage et de refroidissement avant et après adsorption d'eau.

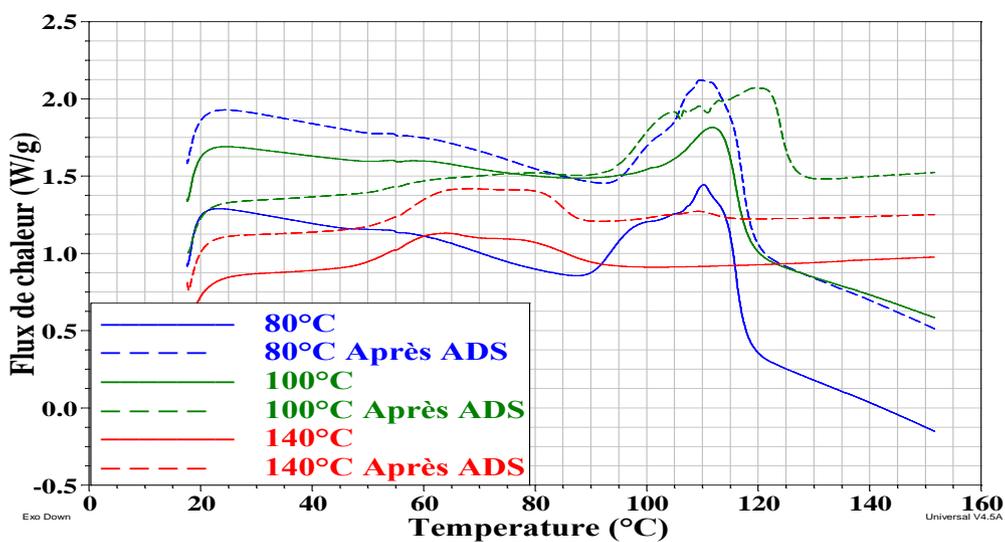


Figure III. 29 Thermogrammes de DSC des échantillons vieillis thermiquement à 1500 heures avant et après adsorption d'eau pendant le 1<sup>er</sup> cycle de chauffage.

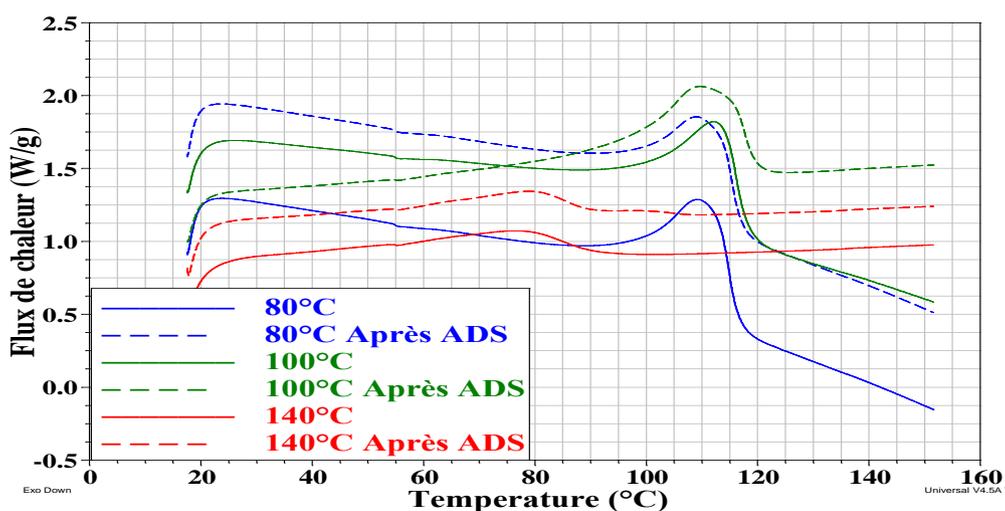


Figure III. 30 Thermogrammes de DSC des échantillons vieillis thermiquement à 1500 heures avant et après adsorption d'eau pendant le 2<sup>ème</sup> cycle de chauffage.

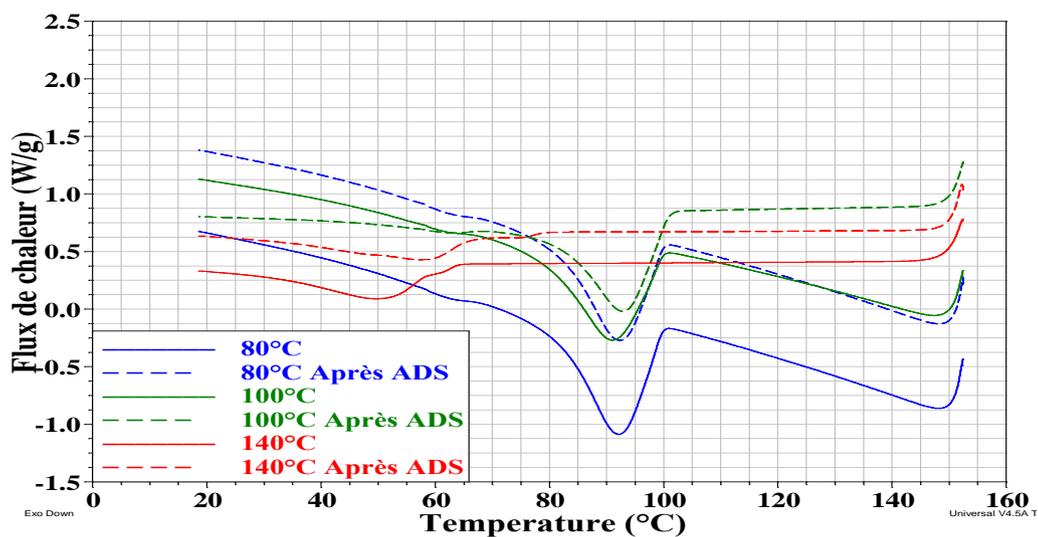


Figure III. 31 Thermogrammes de DSC des échantillons vieillis thermiquement à 1500 heures avant et après adsorption d'eau pendant le 1<sup>er</sup> cycle de refroidissement.

Durant le premier cycle de chauffage figure III.29, nous constatons que le pic de fusion principal s'élargit et se déplace vers des températures plus élevées après adsorption d'eau. Cet élargissement est plus accentué que la température de vieillissement augmente.

Après adsorption d'eau lors du deuxième cycle (Figure III.30), les épaulements apparus lors du premier cycle de chauffage disparaissent, les pics de fusion se déplacent vers des températures plus basses pour les températures de vieillissement de 80°C et 100°C et les intensités des pics endothermiques principaux diminuent après adsorption d'eau pour les températures de vieillissement de 80°C, 100°C et 140°C.

Sur la figure III.31, le pic exothermique reste pratiquement le même pour les températures de vieillissement de 80°C. Il se déplace vers des températures de cristallisation plus élevées pour les températures de vieillissement 100°C et 140°C. Il est connu dans la littérature que quand la vitesse de refroidissement diminue la température de cristallisation augmente, donc la présence d'eau ne favorise pas la cristallisation du polymère contrairement au cas des échantillons vieillis avant adsorption d'eau.

**Tableau III 7** Différentes grandeurs physiques obtenues du premier cycle de chauffage après adsorption d'eau.

Echantillons	T <sub>m</sub>	ΔH <sub>m</sub>	χ%	ΔH <sub>c</sub>	T <sub>c</sub>
1500 h- 80 °C	110.30	100.30	34.91	-77.46	91.89
1500 h- 80 °C Après adsorption d'eau	111.73	95.81	33.34	-70.04	92.4
1500 h- 100 °C	112.22	74.23	25.83	-69.02	90.91
1500 h- 100 °C Après adsorption d'eau	119.19	79.04	27.51	-66.14	92.92
1500 h-140 °C	63.70	41.42	14.41	-36.74	49.98
1500 h-140 °C Après adsorption d'eau	66.14	38.84	13.51	-26.10	57.06

**Tableau III 8** Différentes grandeurs physiques obtenues du deuxième cycle de chauffage après adsorption d'eau

Echantillons	T <sub>m</sub>	ΔH <sub>m</sub>	χ%	ΔH <sub>c</sub>	T <sub>c</sub>
1500 h-80 °C	109.96	77.04	26.81	-77.33	2.80
1500 h-80 °C Après adsorption d'eau	109.96	64.55	22.46	-70.55	92.03
1500 h- 100 °C	112.52	71.50	24.88	-69.07	90.90
1500h- 100 °C Après adsorption d'eau	109.50	66.59	23.17	-66.07	92.71
1500 h-140 °C	76.71	24.39	9.00	-36.46	50.13
1500 h-140 °C Après adsorption d'eau	78.80	14.90	6.00	-26.17	7.06

**Tableau III 9** Valeurs de l'épaisseur de la lamelle cristalline du PRC avant et après vieillissement adsorption d'eau (1 er cycle).

Echantillons	L (×10 <sup>-10</sup> ) (m)
1500 h - 80 °C	56.28
1500 h-80 °C Après adsorption d'eau	59.00
1500h-100 °C	59.98
1500-100 °C Après adsorption d'eau	78.74
1500h-140 °C	22.60
1500 -140 °C Après adsorption d'eau	23.28

La cristallinité du PRC a été légèrement diminuée après le vieillissement thermique pour toutes les températures de vieillissement. Cette diminution est plus accentuée après adsorption d'eau lors du premier cycle de chauffage. Après la réorganisation de la structure polymère au cours du deuxième cycle de chauffage, la

décroissance est plus accentuée, tandis que l'épaisseur de la lamelle cristalline s'épaissit pour toutes les températures de vieillissement.

La diminution de la cristallinité peut être causée par la présence d'eau, qui empêche la recristallisation des lamelles fondues et plus minces lors du refroidissement [94]. L'augmentation de l'épaisseur lamellaire signifie que la phase cristalline reste compacte, et cela peut être attribué au mouvement des chaînes moléculaires et que l'intégration des molécules d'eau permet l'élimination des oligomères qui pourraient ralentir la cristallisation du polymère.

### **III.5 Discussions générales et résultats**

Les résultats des analyses effectuées sur le PRC vieilli thermiquement avant et après adsorption d'eau permettent de faire ressortir certaines corrélations entre les différents résultats visant à évaluer son état de vieillissement. Les points suivants se dégagent de notre analyse :

#### **III.5.1 Effet du vieillissement thermique avant et après adsorption sur le comportement mécanique**

##### **III.5.1.1 Avant adsorption d'eau**

L'ensemble des essais réalisés ont mis en évidence la dégradation des propriétés mécaniques (allongement à la rupture et résistance à la traction) du PRC soumis à la contrainte thermique (figures III.1 et III.2). Cette diminution est directement liée à la dégradation thermo-oxydante qui s'accompagne de coupure de chaînes, dont la vitesse augmente avec l'élévation de la température de vieillissement. Les coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moléculaire moyenne du matériau et du taux de réticulation. Ce dernier est estimé dans notre étude par un essai d'allongement à chaud (Hot-Set-Test). Le résultat obtenu met en évidence que (figure III.11) :

- L'allongement à chaud augmente rapidement ce qui implique une forte diminution du degré de réticulation. Cette dernière est plus accentuée que la température de vieillissement augmente. Ce qui se traduit par le fait que l'augmentation de la température permet les vibrations des réseaux atomiques engendrant le glissement des macromolécules les unes par rapport aux autres, par rupture de liaisons intermoléculaires (Van der Waals) et par utilisation du « volume libre ». Plus le volume libre est grand plus les chaînes ont tendance à l'utiliser pour se déplacer ce qui engendre une diminution de la réticulation.
- Les coupures de chaînes contribuent à la formation des groupes vinyloxy et vinylidènes [124]. Ces groupes sont responsables du changement de couleur du PRC durant le vieillissement aux hautes températures figure III.3 et cela est confirmé par les résultats de l'analyse infrarouge par l'apparition du pic d'absorption à  $1416\text{ cm}^{-1}$  (Figure III.20).
- Il convient de signaler que la modification de la position et la forme des pics dans les thermogrammes du DSC, la cristallinité et l'épaisseur des lamelles cristallines jouent un rôle principal dans l'évolution des propriétés mécaniques. Nos résultats mettent en évidence une similitude dans l'évolution des propriétés mécaniques (Figures III.1, III.2 et III.11) et la cristallinité (tableaux III.3 et III.4). La détérioration est révélée par une diminution de degré cristallinité et de l'épaisseur lamellaire engendrée par le phénomène de la chimicristallisation après le vieillissement sous des contraintes thermiques sévères.

- Les mêmes constatations se dégagent en se basant sur nos résultats de l'analyse infrarouge. La dégradation du PRC, qui s'accompagne par des coupures de chaînes et la perte en masse dû au phénomène de la thermo oxydation et cela est confirmé par l'apparition des pics correspondantes aux groupes carboxyliques et hydroxyliques (Figure III.21).

- Les images du MEB montrent que la surface des échantillons vierges est pratiquement lisse. Cependant, des fissures et des micro-craquelures ont été observées pour les températures de vieillissement 80°C, 100°C et 140°C. Nous remarquons également que ces fissures prennent une forme d'aiguilles qui apparaissent à la surface du matériau thermo-oxydé (Figure III.16), Le phénomène de la thermo oxydation induit cause des coupures de chaînes qui se confirme par la présence des molécules de carbonés (Figure III.17).

### III.5.1.2 Après adsorption d'eau

Pour des températures de vieillissement plus élevé, après adsorption d'eau le polymère présente un taux de réticulation minimal. Ce dernier est estimé dans notre étude par un essai d'allongement à chaud (Hot-Set-Test) (figure III.12). Le résultat obtenu met en évidence que l'augmentation de l'allongement à chaud après adsorption d'eau se traduit par le phénomène de plastification. En effet, lors de cet essai de traction uniaxiale. La séparation interlamellaire mène à une diminution de la densité de la phase amorphe et à la génération de microcavités.

- Après vieillissement thermique, Les groupes polaires obtenus par l'analyse FTIR (Figure III.19) augmente l'hydrophilie du polymère. Après adsorption d'eau une baisse significative de ces groupes polaires confère au polymère une grande résistance à l'hydrolyse et une meilleure tenue mécanique [108].

### III.5.2 Effet du vieillissement sur la structure morphologique du PRC

L'ensemble des analyses physico-chimiques menées dans notre étude permet de mettre en évidence l'apparition de plusieurs changements au niveau de la morphologie du PRC au cours du vieillissement. Certains sont mineurs (vieillissement à 80°C et 100°C), et d'autres sont très perceptibles (140°C).

#### III.5.2.1 Analyse morphologique MEB-EDX

- Les clichés MEB et les analyses EDX ont permis de mettre en évidence que le vieillissement thermique des échantillons du PRC résultait d'un mécanisme surfacique qui est la thermo-oxydation. Cela confirme que la dégradation des propriétés mécaniques est due principalement à ce dernier.

### III.5.3. Analyse infrarouge FTIR

#### III.5.3.1 Avant adsorption d'eau

Les changements suivants sont à noter :

- L'analyse des spectres infrarouges (figures III.19, III.20 et III.21) montre que le vieillissement thermique à 80°C n'a pratiquement aucun effet sur la composition chimique du PRC. Les mêmes groupes chimiques et fonctionnels que ceux obtenus avant vieillissement sont présents.

- Pour le vieillissement à 100°C, les pics d'absorption des éthers apparaissent varie de  $1000\text{ cm}^{-1}$  à  $1150\text{ cm}^{-1}$ , indiquant le début de l'oxydation du PRC. Cet état oxydant apparaît après l'intégration de molécules d'oxygène entre les chaînes macromoléculaires polymère.

- Le vieillissement thermique à 140°C fait apparaître deux zones d'absorption allant de 910  $cm^{-1}$  à 1300  $cm^{-1}$ . La première gamme de 910  $cm^{-1}$  à 1250  $cm^{-1}$  correspond aux éthers cycliques et les seconds allant de 1250  $cm^{-1}$  à 1300  $cm^{-1}$  sont attribués à la présence d'acide carboxylique. Egalement une zone de forte absorption entre 1600  $cm^{-1}$  et 1800  $cm^{-1}$ . Cette zone présente la gamme d'absorption des groupes carbonylés. L'existence de ces groupes souligne un état d'oxydation très avancé. La conséquence principale sur les propriétés du PRC se traduisant par des coupures de chaînes macromoléculaires qui sont responsables de la chute brutale des propriétés mécaniques.

### III.5.3.2 Après adsorption d'eau

L'analyse des spectres infrarouges (figures III.22, III.23, III.24) montrent que les deux spectres à 80°C et 100°C présentent une forme similaire dans les deux cas avant et après adsorption d'eau, mais indiquent une diminution de l'intensité des pics après l'adsorption d'eau.

- Le vieillissement à 140°C fait apparaître une forte diminution dans la zone d'absorption des groupes éthers et des groupes carbonylés. La baisse significative de ces liaisons C-O sont attribués à l'extraction des monomères qui n'ont pas eu de réactions chimiques et à des oligomères porteurs de ces groupes chimiques. Ces oligomères sont obtenues à partir des coupures de chaînes provoquées par le phénomène de la thermo oxydation avant l'adsorption d'eau. La conséquence de la diminution de ces groupes chimiques est d'ordre mécanique, se manifestant par la diminution de l'allongement à chaud qui est principalement causé par le phénomène de plastification.

- La diminution des O-H hydroxyles pour Le vieillissement à 140°C semble difficile à interpréter étant donné qu'elle ne s'est accompagnée ni de l'apparition de nouveaux pics, ni d'une augmentation des concentrations de carbonyles ou encore de C-O éthers, et cela peut être attribué au couplage de l'effet de la thermo-oxydation et de l'oxydation causé par l'intégration de la molécule d'oxygène d'eau dans le squelette du polymère.

## III.5.4 Analyse calorimétrique différentielle DSC

### III.5.4.1 Avant adsorption d'eau

L'analyse Enthalpique Différentielle (DSC) montre, d'une façon générale que le pic endothermique principal qui correspond à la fusion de la partie cristalline du PRC, est pointu après vieillissement à 80°C (figure III.26). Cette forme reflète l'existence de chaînes cristallines de tailles uniformes et bien alignées. Ce phénomène se traduit par une augmentation du taux de cristallinité et un faible décalage du pic de la température de fusion cristalline vers les hautes températures (Tableau III.3). Les vieillissements à 140°C causent une diminution de l'intensité du pic principal (figures III.26 et III.27). Ce dernier devient de plus en plus large et se déplace vers les faibles températures. Ce phénomène est attribué à l'existence de chaînes courtes dues aux coupures de chaînes à hautes températures favorisées par l'oxydation [125]. Les formes différentes des pics, la position et l'enthalpie de fusion de chaque pic ont une relation avec la distribution des épaisseurs et le perfectionnement des lamelles cristallines.

La cristallinité du PRC augmente pour la température de vieillissement 80°C puis diminue après le deuxième cycle de chauffage (tableaux III.3 et III.4).

L'augmentation de la cristallinité serait due à deux causes principales :

- La réorganisation des régions imparfaitement cristallisées lors de la fabrication du matériau et ceci dans le cas de vieillissement à faibles températures (80°C et 100°C), ce qui donne aux lamelles de la phase cristalline plus d'homogénéité du point de vue épaisseur [126]. Ce phénomène peut être confirmé aussi par le déplacement du pic de fusion cristalline vers les hautes températures dans les thermogrammes de la DSC tableau III.3. Il est bien connu aussi que le recuit des polymères semi-cristallins favorise l'alignement des chaînes en mouvement et à la création de nouvelles zones cristallines [101].

- A hautes températures au-delà de la température de fusion cristalline, les coupures de chaînes liant les différentes parties de la phase amorphe donnent plus de degrés de liberté aux segments libérés pour se cristalliser [127]. Courvoisier et al [101] ont rapporté que la création de nouvelles liaisons polaires intermoléculaires formées par les groupes carbonylés dus à l'oxydation peut contribuer aussi à l'augmentation de la cristallinité

- En se référant aux vieillissements à 140°C, c.-à-d. au vieillissement à des températures supérieures à la température de fusion cristalline du PRC, nous constatons une forte décroissance de la cristallinité après des temps de vieillissement courts, accompagnée d'un grand déplacement du pic endothermique principal, mesuré par la DSC (tableaux III.7 et III.8) vers les basses températures indiquant que le PRC a subi une forte dégradation thermique. En effet, après une période d'exposition relativement longue aux hautes températures, les parties cristallines du matériau deviennent amorphes ce qui facilite la diffusion de l'oxygène et donne lieu à une forte dégradation thermo-oxydative. Cette dernière a comme conséquence les coupures des chaînes macromoléculaires du matériau [91]. Le même mécanisme de dégradation peut être aussi observé aux vieillissements thermiques à 80°C et 100°C. La dégradation thermique se manifeste dans ce cas avec des vitesses faibles, à cause de la partie cristalline qui ne se fonde pas à ces températures, et nécessite de longues périodes d'exposition à la chaleur. L'épaississement lamellaire augmente pour les températures de vieillissement 80°C et 100°C et serait dû principalement au phénomène de chimicristallisation. En effet, les coupures de chaîne ont pour conséquence la libération de courts segments (oligomères) de chaîne du réseau d'enchevêtrements de la phase amorphe, qui vont pouvoir migrer pour se créer une nouvelle zone cristalline.

- Nous constatons également pour la température de vieillissement 140°C une baisse significative de l'épaisseur lamellaire (tableau III.9) au niveau du pic endothermique principal, peut être attribuée à l'augmentation de l'énergie de surface libre des cristaux proportionnellement avec l'augmentation du taux de l'oxydation. Le phénomène de la chimicristallisation quant à lui est probablement responsable de l'épaississement des cristaux secondaires, puisque le nombre de coupures de chaîne augmente avec la température de vieillissement [101].

#### III.5.4.2 Après adsorption d'eau

- Nous constatons que le pic de fusion principal s'élargit et se déplace vers des températures plus élevées. Cet élargissement est plus accentué lorsque la température de vieillissement augmente et les intensités

des pics endothermiques principaux diminuent pour toutes les températures de vieillissement (figures III.29 et III.30).

- le pic exothermique reste pratiquement le même pour la température de vieillissement 80°C. Il se déplace vers des températures de cristallisation plus élevées pour les températures de vieillissement 100°C et 140°C (figure III.31). Il est connu dans la littérature que quand la vitesse de refroidissement diminue la température de cristallisation augmente, donc la présence d'eau ne favorise pas la cristallisation du polymère contrairement au cas des échantillons vieillis avant adsorption d'eau.

- La cristallinité du PRC a légèrement diminué après adsorption d'eau tandis que l'épaisseur de la lamelle cristalline a épaissi pour toutes les températures de vieillissement (tableaux III.8, III.9, et III.11). La diminution de la cristallinité est attribuée au phénomène d'oxydation provoqué par l'intégration de l'oxygène d'eau dans le squelette du polymère. Il est connu dans la littérature que la présence de la molécule d'eau empêche la recristallisation des lamelles fondues et plus minces lors du refroidissement [4]. L'augmentation de l'épaisseur lamellaire signifie que la phase cristalline reste compacte, et que de nouvelles zones cristallines ont été créées. Cela peut être attribué au phénomène de la chimicristallisation. En effet, l'oxydation causée par la présence des molécules d'eau a pour conséquence la libération d'autres courts segments (oligomères) de chaînes du réseau d'enchevêtrements déjà existants lors du phénomène de thermo oxydation de la phase amorphe et, qui vont pouvoir migrer pour se créer une nouvelle zone cristalline.



## **Chapitre IV**

**Liens entre les  
caractérisations Physico-  
chimiques et le comportement  
diélectrique des câbles isolés  
au PRC vieillis  
thermiquement**

## IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats relatifs aux variations des propriétés diélectriques des câbles MT isolés au polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) et les changements structurels au cours du vieillissement thermique.

La première partie concerne l'évolution du facteur de pertes diélectriques et de la charge apparente en fonction de la tension d'essai après 5000 heures de vieillissement pour les deux températures 80°C, 100°C et après 1500 heures pour 140°C.

La deuxième partie est consacrée pour la spectroscopie diélectrique dans le domaine fréquentiel qui étudie l'évolution du facteur de pertes diélectriques dans la plage de fréquence allant de 10Hz à 300kHz.

La troisième partie fait le but de mettre en corrélation les évolutions observées au niveau de la caractérisation physico-chimique avec les évolutions des propriétés diélectriques des câbles au PRC. À cet effet, Les changements chimiques ont été évalués par le spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). En outre, le taux de cristallinité et la température de fusion ont été évalués en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

## IV.2 Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la tension

Sur le plan pratique, afin de connaître le comportement des câbles 18/30kV en régime de service normal et transitoire, nous avons étudié l'évolution du facteur de pertes diélectrique en fonction de la tension d'essai pour différentes températures de vieillissement 80°C, 100°C et 140°C.

Pour ce faire, nous avons mesuré la tangente de l'angle de pertes diélectriques ( $\tan\delta$ ) en fonction de la tension sur une gamme variant de 5kV à 18kV et ce, avant et après vieillissement. Sur les figures (IV.1 et IV.2), nous représentons respectivement, pour une échelle linéaire et une échelle semi-logarithmique les valeurs du facteur de pertes diélectriques des tronçons de câbles vierges et vieillis thermiquement.

La variation du facteur de pertes diélectriques est quasi constante pour les tronçons de câble vierges. Une très légère augmentation est perceptible à partir d'un niveau de tension de 15 kV. Toutefois, le facteur de pertes diélectriques mesuré à la température ambiante et à la tension spécifiée  $U_0 = 18$  kV vaut  $9,2 \cdot 10^{-5}$ . Ce résultat est conforme aux recommandations de la CEI 502 [129] qui exige qu'à la température ambiante, la valeur maximale du facteur de pertes diélectriques doit rester inférieure à  $4 \cdot 10^{-4}$  sous la tension spécifiée  $U_0 = 18$  kV.

Après vieillissement, le facteur de pertes diélectriques augmente avec la tension d'une manière proportionnelle et cette augmentation est plus accentuée que la température de vieillissement est élevée. Le  $\tan\delta$  augmente significativement à partir d'un niveau de tension qui serait le seuil d'ionisation, au-delà duquel des décharges partielles prennent naissance dans le matériau rendant les déperditions diélectriques importantes [130]. En effet, il semble qu'il existe un lien entre la tension seuil d'augmentation du facteur de pertes diélectriques et l'apparition des décharges partielles internes se produisant dans les sites vulnérables de l'isolation du câble

(vacuoles, impuretés etc.) [141] ce qui est conforme au résultat obtenu de la variation de la charge apparente en fonction de la tension d'essai (voir Figure IV.3).

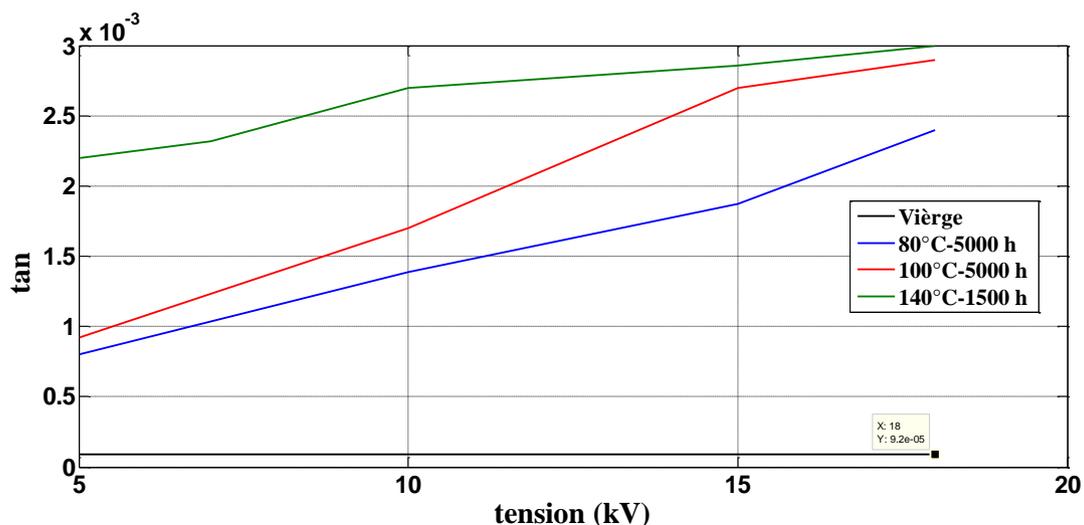


Figure IV 1 Variations de  $\tan\delta$  en fonction de la tension a) Echelle linéaire.

Le facteur de pertes diélectrique est d'autant plus important que la température de vieillissement soit élevée. Ceci serait attribué à diminution de la viscosité des polymères et à l'augmentation de la mobilité moléculaire avec l'accroissement de la température. Il est admis que le facteur de pertes diélectriques mesuré dans les polymères solides est dû au déplacement des porteurs de charges et à la contribution de la charge d'espace interfaciale

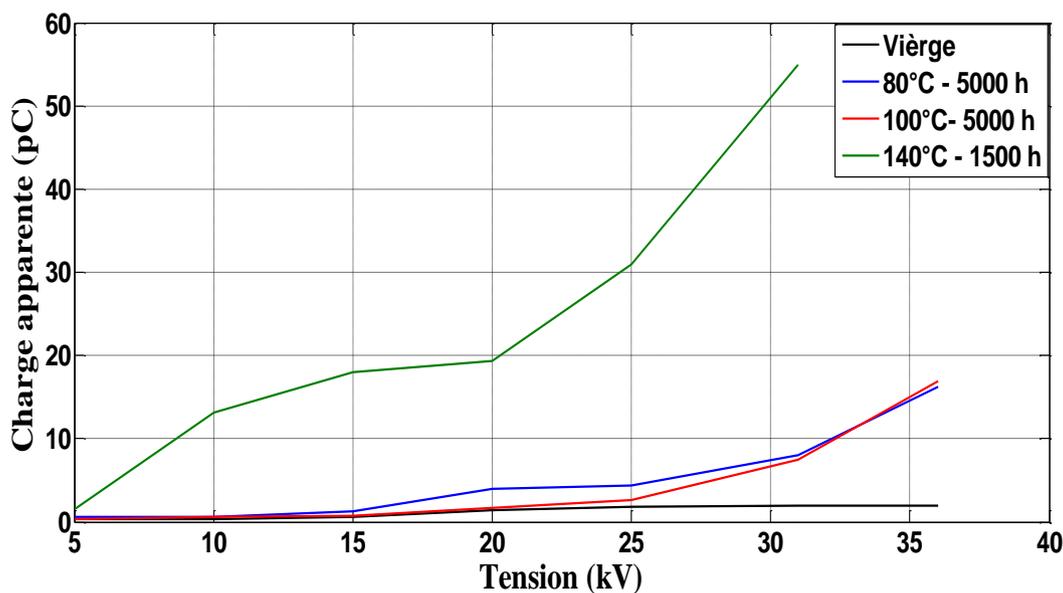
Dans les polymères semi-cristallins comme le PRC, des pertes ioniques pourraient avoir lieu à côté de pertes électroniques se manifestant dans les régions cristallines et amorphes [131,7]. L'accroissement du facteur de perte diélectrique après vieillissement serait lié aux mécanismes de dégradation thermique (réactions de décomposition) accompagnant le vieillissement du PRC [47]. En effet, le vieillissement thermique peut conduire à l'évaporation d'adjuvants et au dégagement de produits volatils [63,79]. Par ailleurs, des ruptures de chaînes et des dépolymérisations vont se produire [35]. Pour le PRC, le phénomène de la thermo-oxydation présente le facteur principal de dégradation caractérisée par la formation de groupes polaires tels que les acides carboxyliques. Ces derniers favorisent la mobilité des porteurs de charges [79]. En effet, l'oxydation conduit à la formation des composés carbonylés électriquement dissymétriques qui souvent jouent un rôle très important dans la perturbation des propriétés diélectriques (augmentation des pertes) [35,78]. L'exposition prolongée du PRC à des températures élevées conduit à l'augmentation de la concentration des groupes carbonylés caractérisés par un pic d'absorption à  $1740\text{ cm}^{-1}$ . Dans les spectres d'analyse avec la spectroscopie infrarouge (FTIR) qui sera traitée dans la partie caractérisation physico-chimique.

### IV.3 Variation de la charge apparente en fonction de la tension d'essai

La décharge partielle entraîne des charges en général qui n'ont pas directement mesurables. On utilise donc, la charge apparente ( $q$ ) qui est déduite de la variation de tension entraînant aux bornes de l'installation, la présence d'une décharge partielle. En effet, quand une décharge se produit, une quantité de charge libérée se déplace dans l'espace inter-électrodes ce mouvement de charge de l'isolant induit une baisse de tension aux bornes de la cellule sous test. La charge apparente est affectée par la géométrie des électrodes ; par les propriétés intrinsèques du matériau ainsi que par toutes les capacités parasites qui entourent le montage de mesure.

La Figure IV.2 montre l'évolution de la charge apparente pour les tronçons de câbles vieillis et vierges pour différentes température de vieillissement 80°C, 100°C et 140°C dans la plage de la tension allant de 5kV à 36kV.

A partir de niveau de tension 20kV nous constatons une forte augmentation de la charge apparente pour les deux températures de vieillissement 80°C et 100°C. Cette augmentation est plus accentuée pour la température de vieillissement 140°C.



**Figure IV 2** Variation de la charge apparente en fonction de la tension d'essai des tronçons de câble vierge et vieillis thermiquement.

La figure IV.3 présente l'évolution de la charge apparente en fonction de la tension pour les tronçons de câble complets et extrudés vieillis thermiquement.

Les deux températures de vieillissement 80°C et 100°C la charge apparente évolue selon trois phases pour

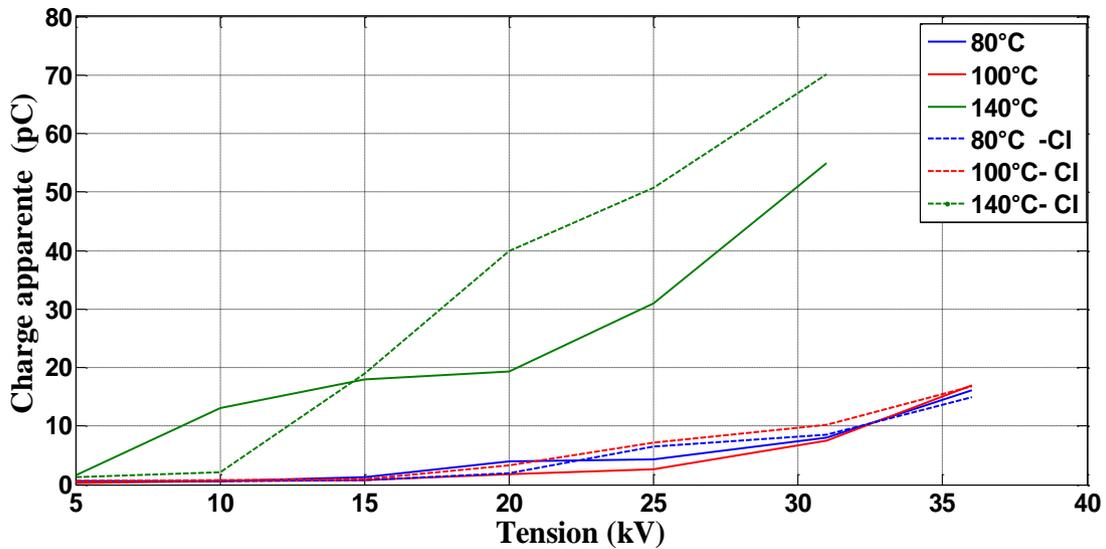
- Phase initiale : lente jusqu'à 15 kV ;
- Phase médiane : Augmentation légère jusqu'à 30 kV ;
- Phase finale : Forte augmentation à partir 30 kV et cette dernière est plus accentuée pour les tronçons

de câbles extrudés.

Par contre, pour la température de vieillissement 140°C la charge apparente évolue selon deux phases :

- Phase initiale : lente jusqu'à 10 kV ;
- Phase finale : forte augmentation à partir de 10 kV et cette augmentation également est plus

accentuée pour les tronçons de câble extrudés.



**Figure IV 3** Variation de la charge apparente en fonction de la tension d'essai des tronçons de câble complets et extrudés vierges et vieillis thermiquement

L'augmentation de la charge apparente en parallèle avec l'augmentation de la température de vieillissement peut être attribuée à un accroissement de la densité de charge qui accompagne la diminution de la tension seuil. En effet, ces charges tendent à modifier le champ au niveau des cavités provoquant ainsi, l'intensification du processus de décharges partielles et par conséquent, l'initiation d'arborescences dans les nouvelles cavités créées [133].

Shimzu et *al* [134] ont montré que la création de nouveaux défauts par décharges partielles à partir des défauts initiaux engendrent une augmentation de la densité de charges et après une certaine durée sous le champ électrique. Ces défauts se regroupent et permettent aux porteurs de charge de prendre leur libre parcours moyen qui augmente de plus en plus avec la température de vieillissement en donnant plus d'énergie. Par conséquent, ces porteurs seront susceptibles de créer des défauts d'une dimension plus importante ainsi une arborescence est développée.

Nous remarquons également à partir de la figure IV.4 La dégradation est plus accentuée pour les câbles extrudés et cela est attribué au phénomène de thermo oxydation qui s'intensifie à la surface du PRC. En effet, les composants produits par la dissociation de l'air engendrent l'augmentation de la conductivité à la surface [135,136]. Il a été montré également par [30] que le phénomène d'oxydation commence à se produire à la surface du PRC et cela suite au processus d'évaporation de l'antioxydant au cours du vieillissement thermique, de sorte que le contenu critique est atteint à la surface puis il progresse vers la position intérieure. Cependant, l'accélération de l'oxydation commence à aboutir à un profil hétérogène à travers l'épaisseur de l'isolant d'où la valeur importante de la charge apparente atteinte pour le câble vieillis extrudés.

Molinie a bien expliqué aussi que l'impact d'une décharge électrique dégrade une surface par deux mécanismes [132] :

- **L'impact électrique direct** : les avalanches électroniques dans le gaz peuvent donner naissance à des streamers, qui sont des filaments de plasma qui se déplacent à grande vitesse et peuvent avec un champ local extrêmement élevé à leur extrémité. L'impact des streamers sur la surface va entraîner une injection de charge brutale dans le matériau, sur une petite surface, de l'ordre du micron carré : cela entraîne un échauffement local, et

une destruction locale du polymère. A la longue, la décharge agit comme une perceuse, et fore un trou dans le matériau.

- **Impact chimique** : la décharge est un réacteur chimique. En effet l'énergie acquise par les électrons lors du processus d'avalanche est ensuite absorbée par le gaz lors de la recombinaison de ces électrons : excitation des molécules ( $O_2^*$ ,  $N_2^*$ ...), suivie dans certains cas de leur rupture (production de radicaux  $O^*$ ,  $N^*$ ). Certaines espèces produites sont extrêmement réactives, comme l'oxygène singlet  $O^*$ . Elles peuvent se recombinaison sur le polymère. Cela se traduira par une destruction de certaines liaisons chimiques du polymère, à l'interface avec le gaz : rupture de chaînes, oxydation.

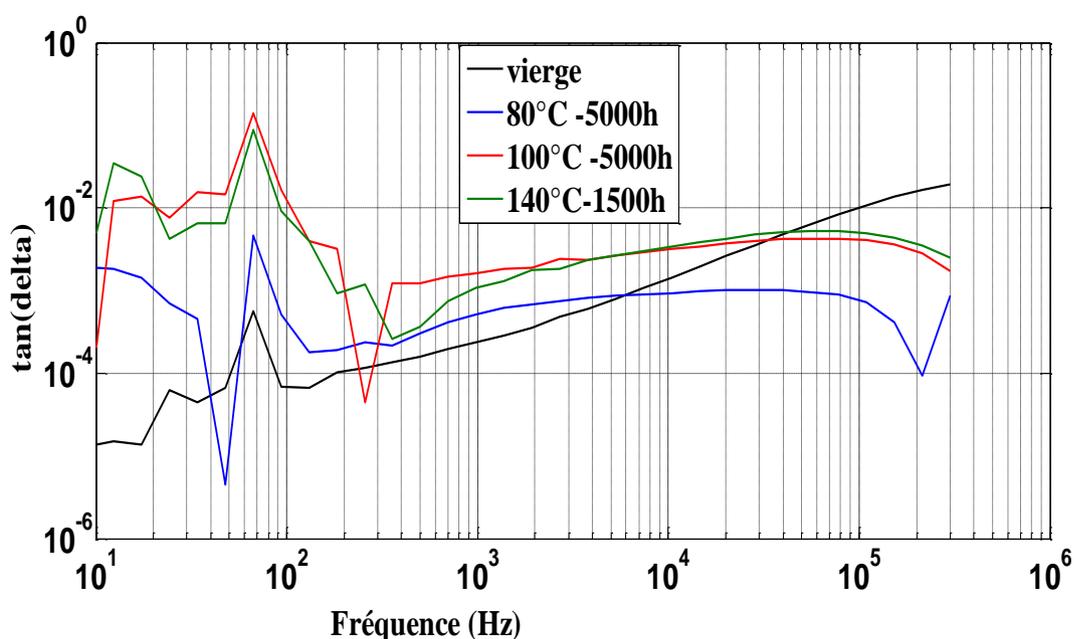
Il est connu dans la littérature que la décharge partielle (amplitude de la charge apparente) augmente en fonction de la tension d'essai et la durée de vieillissement [138].

#### IV.4 Variation de facteur de pertes diélectrique en fonction de la fréquence

A l'aide d'un analyseur diélectrique Alpha-N haute résolution, nous mesurons le facteur de pertes diélectriques à la température ambiante et à fréquence variant de 10Hz à 300kHz.

Dans la figure IV.4 sont exposés les résultats de variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence. Les figures (IV.5, IV.6, IV.7) présentent des élargissements de la figure IV.5 dans des différentes bandes de fréquences. On note la présence de quelques pics de relaxation à basse fréquence. Une croissance entre 500Hz et 10 kHz puis une décroissance rapide du facteur de pertes entre 100 kHz et 300 kHz. Ces variations sont plus accentuées que la température de vieillissement est élevée.

Il est connu dans la littérature que pour les polymères semi-cristallins, le facteur de pertes est influencé par la morphologie qui gouverne l'effet de la polarisation [35]. Les valeurs prononcées après vieillissement sont attribuées à l'agrandissement de la phase amorphe après un traitement thermique à hautes températures [35].



**Figure IV 4** Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour les tronçons de câbles vierges et vieillissés thermiquement à 80°C, 100°C et 140°C.

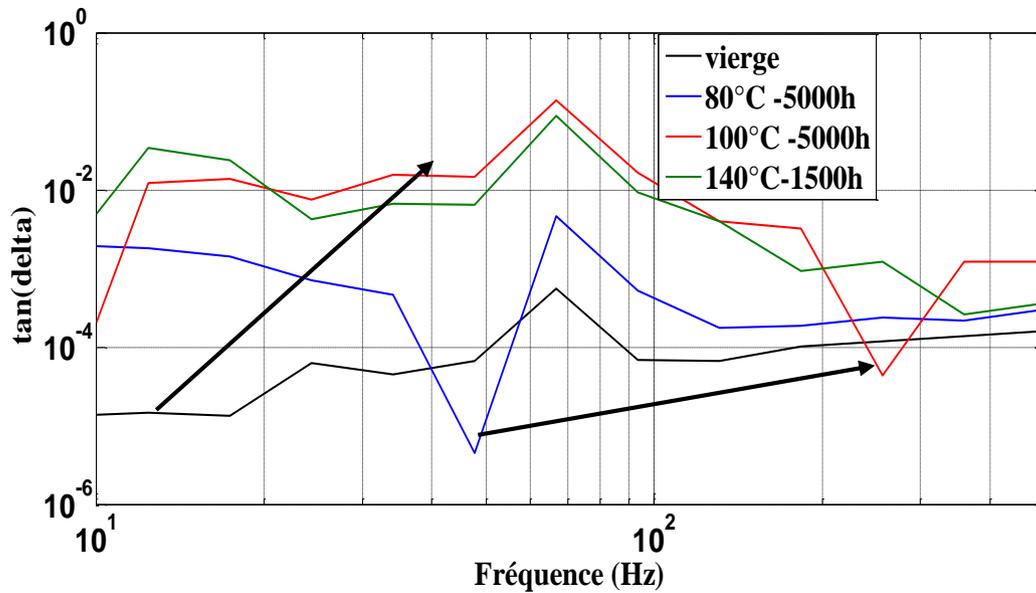
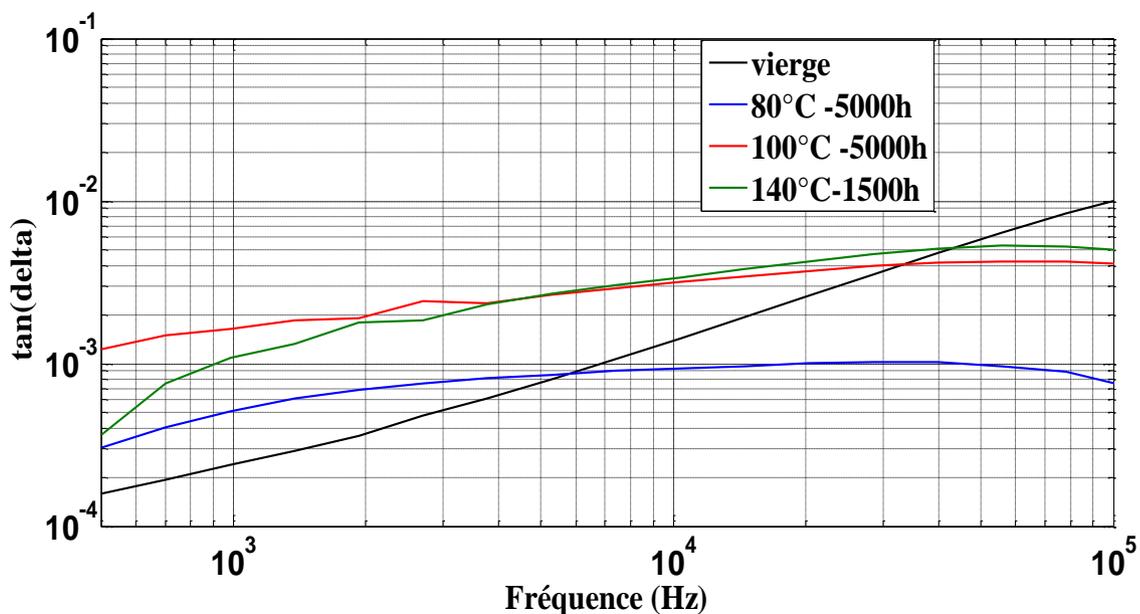


Figure IV 5 Le facteur de pertes diélectriques dans le domaine fréquentiel allant de 10Hz à 500Hz.

A partir de la Figure IV.5, nous constatons que les pics de relaxation qui apparaissent dans le domaine fréquentiel entre 10 Hz et 500 Hz sont de plus en plus pointus (les pic de relaxation présentent une intensité supérieure à celle des tronçons de câble vierges) et se déplacent vers la région de fréquence plus élevée (comme indiqué par les flèches) et cela est proportionnelle avec l'augmentation de la température de vieillissement.

La présence d'un pic de relaxation révèle l'existence de plusieurs bandes correspondant aux groupes polaires dans les analyses infrarouge qui confirme l'avancement de la thermo-oxydation [139]. L'apparition de ces pics de relaxations peut être liée d'une part, à la polarisation interfaciale qui se produit entre la couche isolante et la couche semi conductrice du câble et d'autres parts, au phénomène de la thermo oxydation.

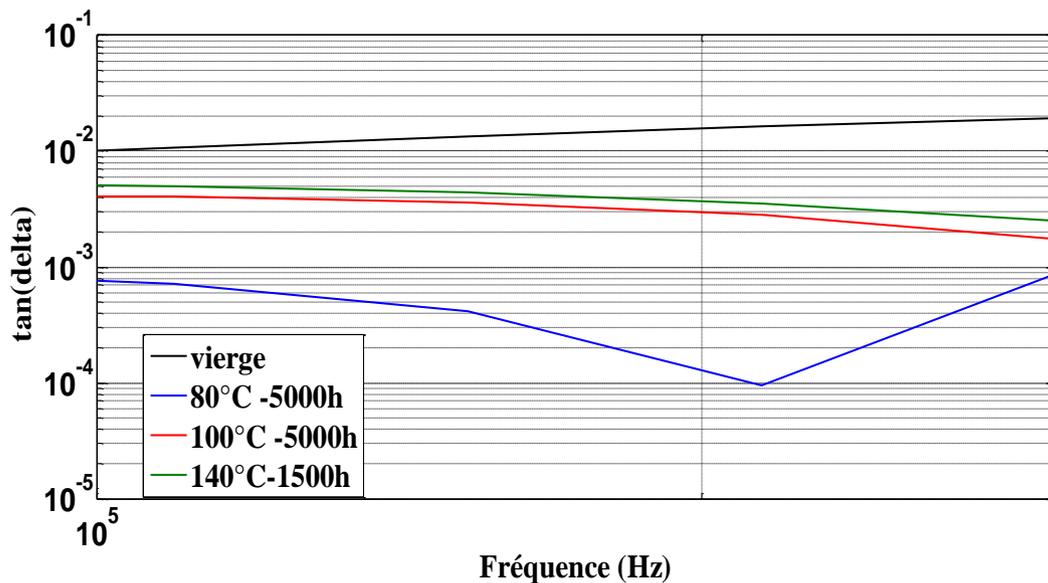
Le déplacement des pics de relaxation vers les hautes fréquences pourrait être attribué à la non-homogénéité de la structure physique du matériau qui pourrait également être reflétée par l'hétérogénéité de la couleur des échantillons (Voir figure III.4). En effet, l'hétérogénéité de la couleur du PRC indique l'effet de l'augmentation des zones interfaciale favorisant les pertes par polarisation de Maxwell-Wagner-Sillars à courtes durées. Ce résultat reste très important indiquant l'état de dégradation avancé du PRC.



**Figure IV 6** Le facteur de pertes diélectriques dans le domaine fréquentiel allant de 500Hz à 100kHz.

A partir de la figure IV.6 la croissance du facteur de pertes peut être attribuée à la formation de composés carbonylés électriquement asymétriques lors de la thermo-oxydation, [80] et à la présence des charges spatiales dues à l'inhomogénéité causée par le phénomène de la thermo oxydation dans l'isolation du PRC [138]. Lorsque la dégradation s'accroît, à 100°C et à 140°C les pertes diélectriques augmentent significativement. Ce comportement résulte de la génération des groupes polaires en raison de la décomposition du matériau par dégradation thermique. En fait, il pourrait être affirmé selon les résultats du DSC que cette dégradation est due à la diminution de la cristallinité après vieillissement (augmentation de la partie amorphe). Par exemple, l'échantillon vieilli pendant 5000 h à 100°C à un degré de cristallinité de 20 % contre 33,21 % pour les échantillons non vieillis comme indiqué dans le tableau IV.1)

L'augmentation du facteur de perte diélectrique pour un échantillon de câble NA dans la gamme de fréquences globale revient à l'effet ohmique.



**Figure IV 7** Le facteur de pertes diélectriques dans le domaine fréquentiel allant de 100kHz à 300kHz.

La décroissance du facteur de pertes dans la gamme de fréquences entre 100 kHz à 200 kHz (Figure IV.7) est évidente dans les tronçons de câble vieillis thermiquement tandis que peu de changement peut être observé lors de la mise en service de ces câbles vieillis. Le facteur de pertes diélectrique est fortement influencé par le phénomène d'oxydation dans le cas du polyéthylène [139]. Selon [140] le facteur de pertes diélectrique dépend de la polarisation telle que la polarisation dipolaire. Zhang Lianjie *et al* [141] ont montré que la diminution rapide du facteur de pertes diélectriques peut être probablement causée par l'amélioration de la morphologie cristalline du PRC et la volatilisation de la réticulation. Par exemple comme il est confirmé dans nos résultats de DSC l'épaisseur de lamelle cristalline reste pratiquement la même par rapport à celle des tronçons de câbles vierges (pour la température de vieillissement 80°C l'épaisseur est de 69,6 mm et pour tronçons de câbles vierges elle est de 70,6 mm

**La figure IV.8** présente la variation de facteur des pertes diélectriques en fonction de la fréquence respectivement pour des tronçons de câbles complet et extrudés vieillis thermiquement.

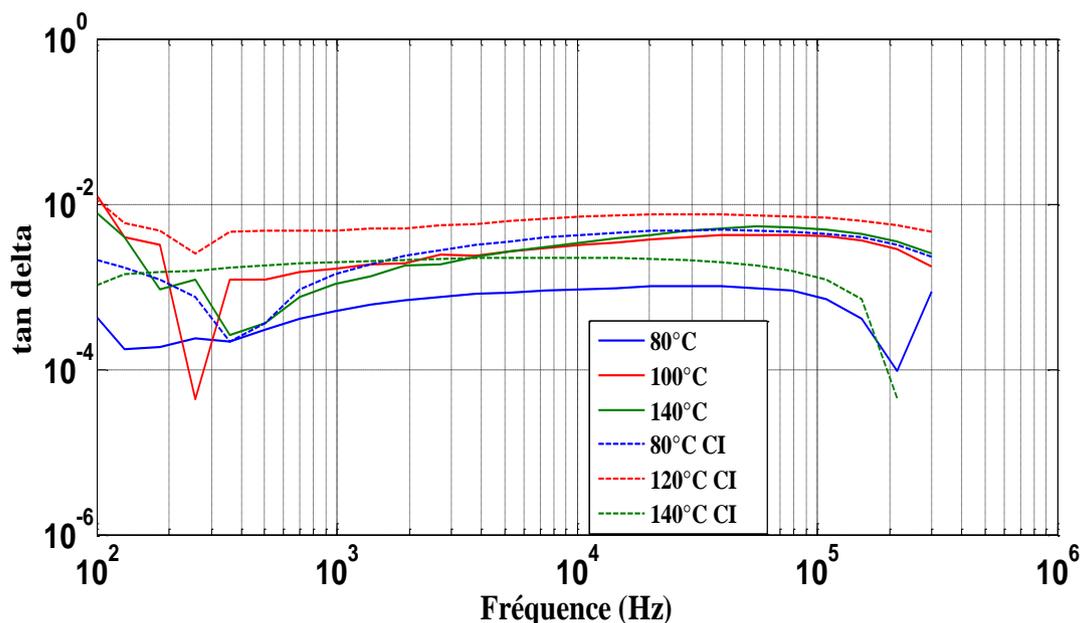


Figure IV 8 Variation de facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour les tronçons de câbles complet et extrudé vieillis à des températures de vieillissement 80°C, 100°C et 140°C.

Nous constatons que les câbles extrudés sont plus affectés. En effet, le facteur de pertes diélectrique atteint des valeurs supérieures à celles obtenues pour les câbles complets. Cela peut être attribué au phénomène de la thermo oxydation qui se produit directement sur la surface de la couche isolante CI). En effet, la gaine du PVC joue un rôle d'un protecteur électrique et mécanique empêchant l'introduction de l'oxydation surfacique sur la couche isolante [142].

## IV.5 Caractérisations physico-chimiques des câbles isolés au PRC vieillis thermiquement

### IV.5.1 Analyse infrarouge des tronçons de câbles complets et extrudés avant et après vieillissement thermique

Les spectres infrarouges des tronçons de câbles vierges et vieillis thermiquement à trois températures 80°C, 100°C et 140°C sont présentés sur la figure IV.9. Les élargissements de cette dernière sont présentés respectivement pour les plages  $(400-1500) \text{ cm}^{-1}$ ,  $(1500-1800) \text{ cm}^{-1}$  et  $(1800-4000) \text{ cm}^{-1}$  sur les figures IV.10, IV.11, et IV.12.

La figure IV.13 présente les spectres infrarouges pour les tronçons de câbles complets et extrudés vieillis thermiquement pour les trois températures 80°C, 100°C et 140°C.

Avant d'identifier les fonctions chimiques liées à la dégradation du PRC, les bandes caractéristiques du PRC vierge ont été traitées précédemment (figure III.18.). Les autres spectres présentent des formes similaires à celles observées sur les câbles vierges avec des pics à différentes intensités. Cependant, l'augmentation de l'intensité des pics avec l'augmentation de la température de vieillissement dans les bandes caractéristiques du PRC ( $719$ ,  $1465$ ,  $2848$  et  $2915 \text{ cm}^{-1}$ ) est attribuée à la scission des chaînes moléculaires. Il est suggéré que les liaisons de type  $\text{C}=\text{C}$  des groupes vinylidènes et trans-vinyl responsables du changement de couleur du PRC obtenu entre  $1560 \text{ cm}^{-1}$  et  $1650 \text{ cm}^{-1}$  [142] présentent des intensités maximales pour les deux températures de vieillissement de 100°C et

140°C. De plus, dans la région entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  et  $3500\text{ cm}^{-1}$ , une légère augmentation de l'absorption de la fonction -OH des groupes hydroxyles pourrait être remarquée après le vieillissement [143,144].

La présence de groupes carbonyles a été observée dans tous les tronçons de câble vierges et vieillis. Pour les tronçons vierges ces groupes sont causés par des impuretés provenant lors de leur fabrication. En revanche, le vieillissement thermique à 80°C avait un effet très faible qui dépassait légèrement les valeurs des tronçons vierges. Par contre pour les températures de vieillissement 100°C (après 5000 heures) et 140°C (1500 heures), le processus de la thermo-oxydation devient plus intense, se traduisant par une augmentation significative des groupes carbonyles à  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Il est connu dans la littérature que l'augmentation de la température de vieillissement augmente évidemment la vitesse de réaction d'oxydation et accélère ainsi la génération de produits de vieillissement du PRC. En effet, à des températures supérieures à la température du point de fusion (qui est d'environ 105 °C) la diffusion de l'oxygène entre les chaînes moléculaires pourrait être facilitée [144].

A partir de la figure IV.13 Nous remarquons également que les tronçons de câbles extrudés sont plus dégradés par le vieillissement thermique et cette dégradation est de plus en plus accentuée que la température de vieillissement est grande. En effet, le phénomène de la thermo-oxydation conduit à la formation d'une couche oxydée et à la fragilisation des surfaces exposées à l'environnement, ce qui peut engendrer l'amorçage de l'endommagement sous la forme de microfissures (Figure III.19). L'augmentation de la température tend à diminuer l'énergie d'activation de rupture des liaisons chimiques dans le polymère, ce qui peut accélérer le processus d'oxydation. Cependant, une température élevée peut favoriser des mécanismes de dégradation qui ne sont pas liés aux phénomènes de thermo-oxydation [145]. Il est clair que l'endommagement engendré par la thermo-oxydation expose des surfaces supplémentaires à l'environnement, et permet à l'oxygène de diffuser rapidement vers le cœur du matériau ce qui explique l'élargissement de la bande d'absorption entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Nous avons aussi l'intensité du pic d'absorption à  $1730\text{ cm}^{-1}$  qui est plus grande pour les tronçons de câbles extrudés par rapport aux tronçons de câbles complets.

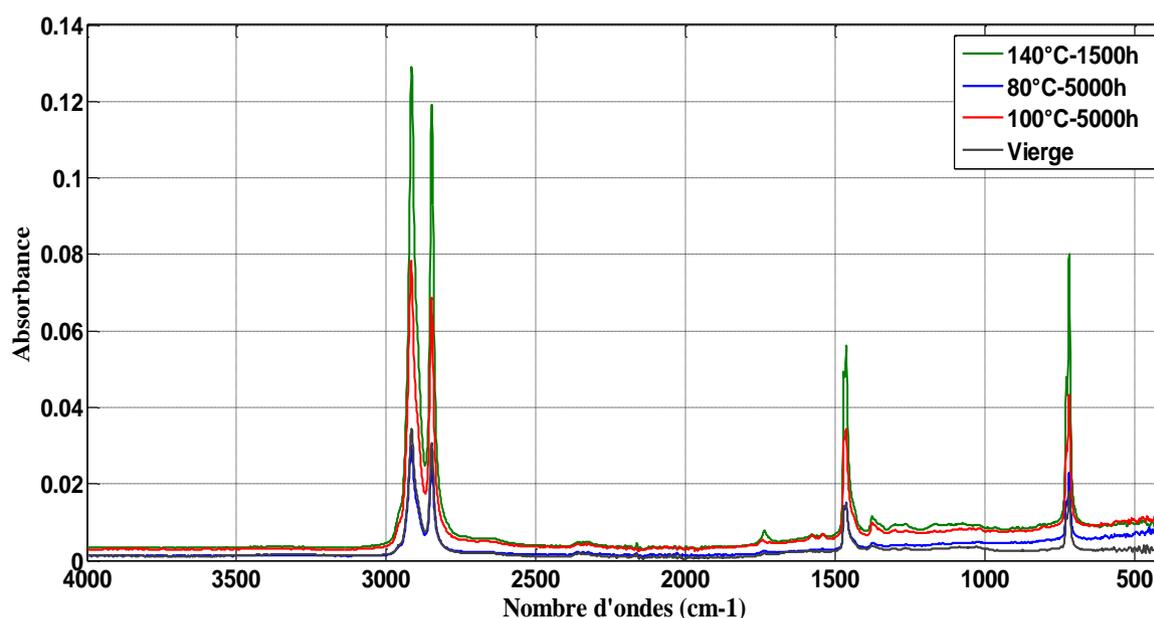


Figure IV 9 Spectres infrarouges des tronçons de câbles avant et après vieillissement à 80°C, 100°C et 140°C.

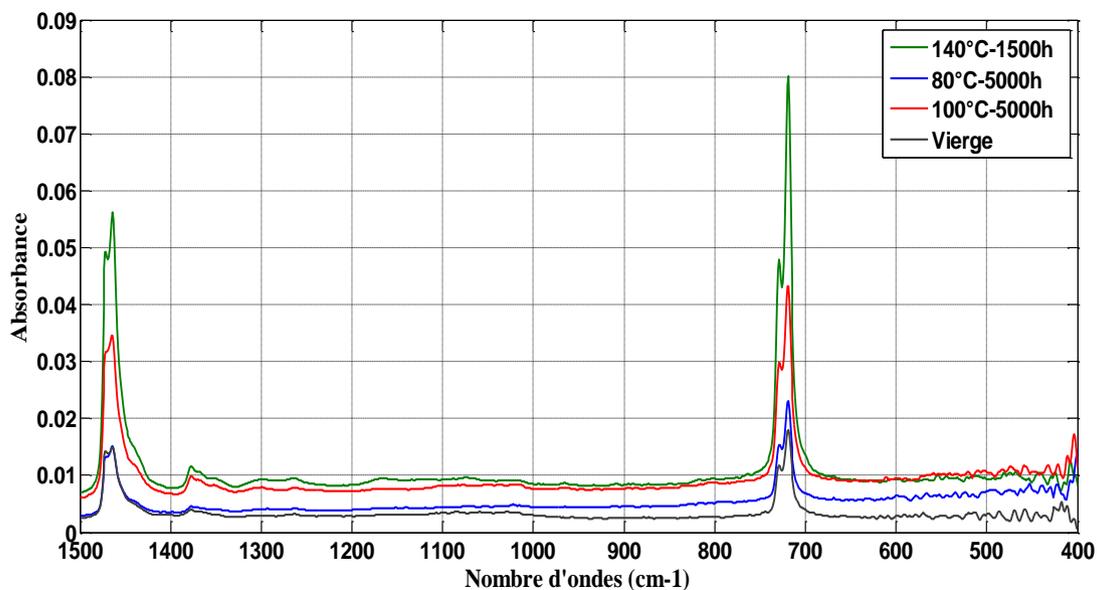


Figure IV 10 Spectre infrarouge partiel allant de 400  $\text{cm}^{-1}$  à 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

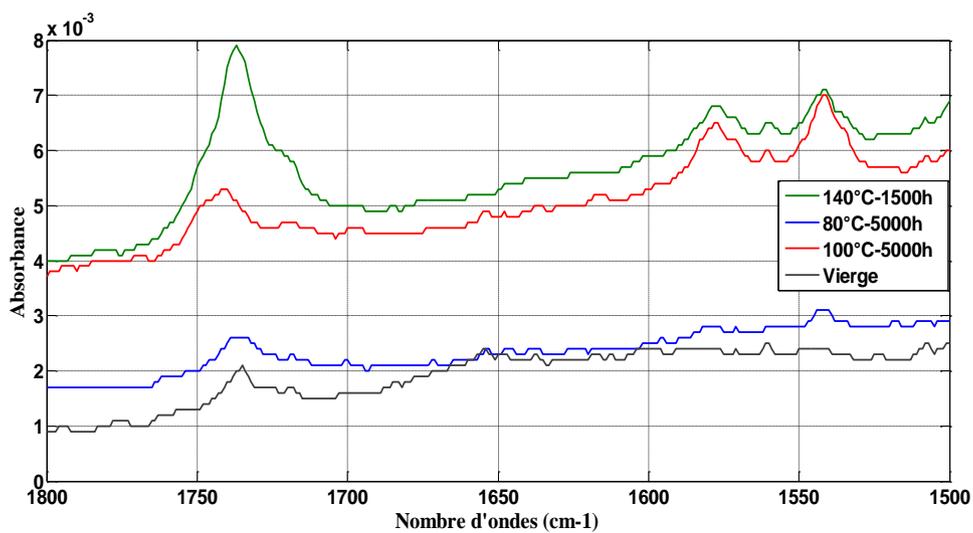


Figure IV 11 Spectre infrarouge partiel allant de 1500  $\text{cm}^{-1}$  à 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

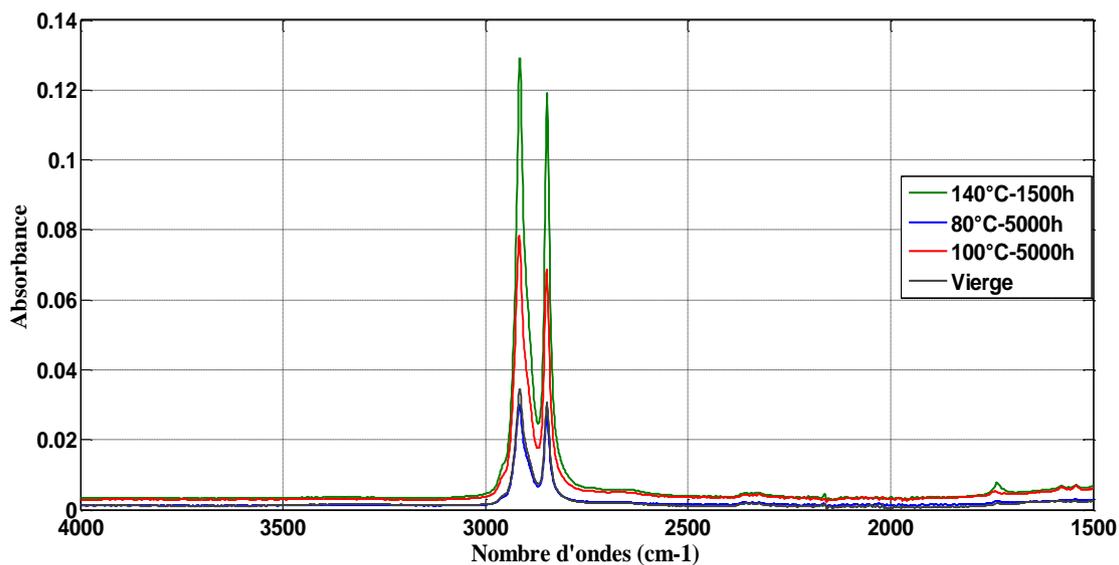


Figure IV 12 Spectre infrarouge partiel allant de 1500  $\text{cm}^{-1}$  à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

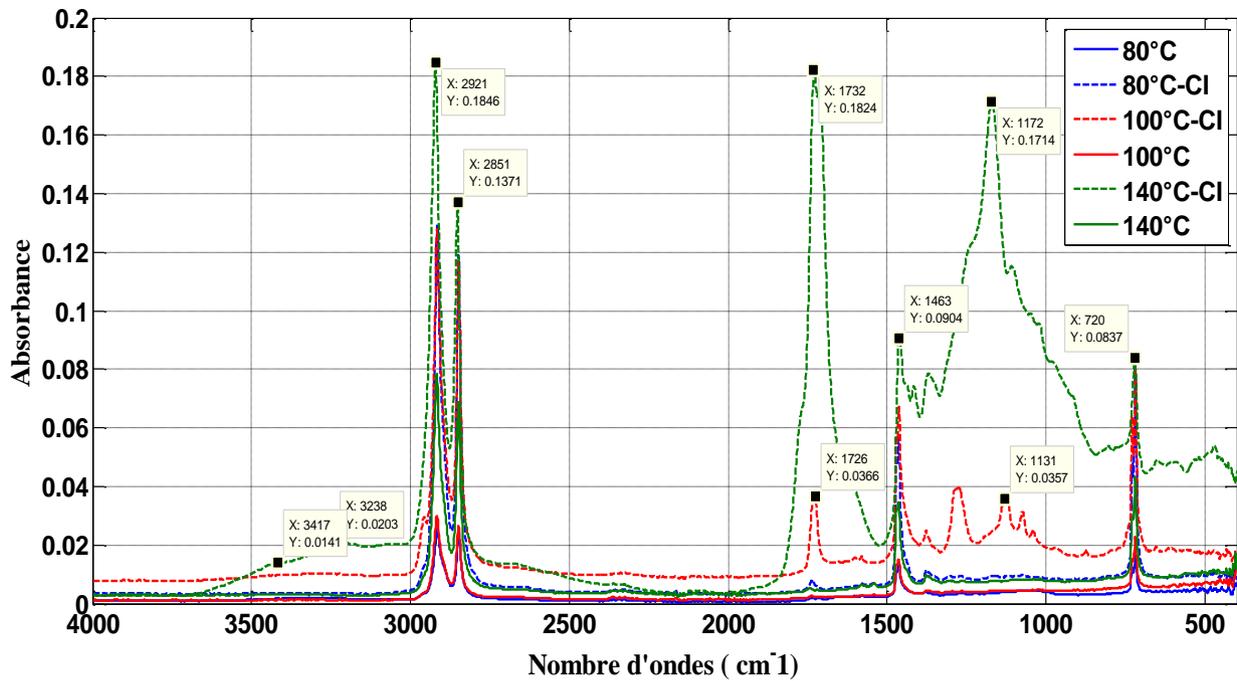


Figure IV 13 Spectres infrarouges des tronçons de câbles complets et extrudés avant et après vieillissement à 80°C, 100°C. et 140°C.

#### IV.6 Analyse enthalpique Differentielle (DSC)

Les Figures (IV.14, IV.15 et IV.16) présentent les thermogrammes des tronçons de câbles vierges et vieillis thermiquement pour les températures 80°C, 100 °C et 140°C avec deux cycles de chauffage et deux cycles de refroidissement. Le premier cycle de chauffage allant de la température ambiante à 160°C puis on refroidit les tronçons de 160°C à 20°C à une vitesse de 10°C/min. Le deuxième cycle fait intervenir le re-échauffement à 160°C, et un deuxième refroidissement avec la même vitesse que précédemment.

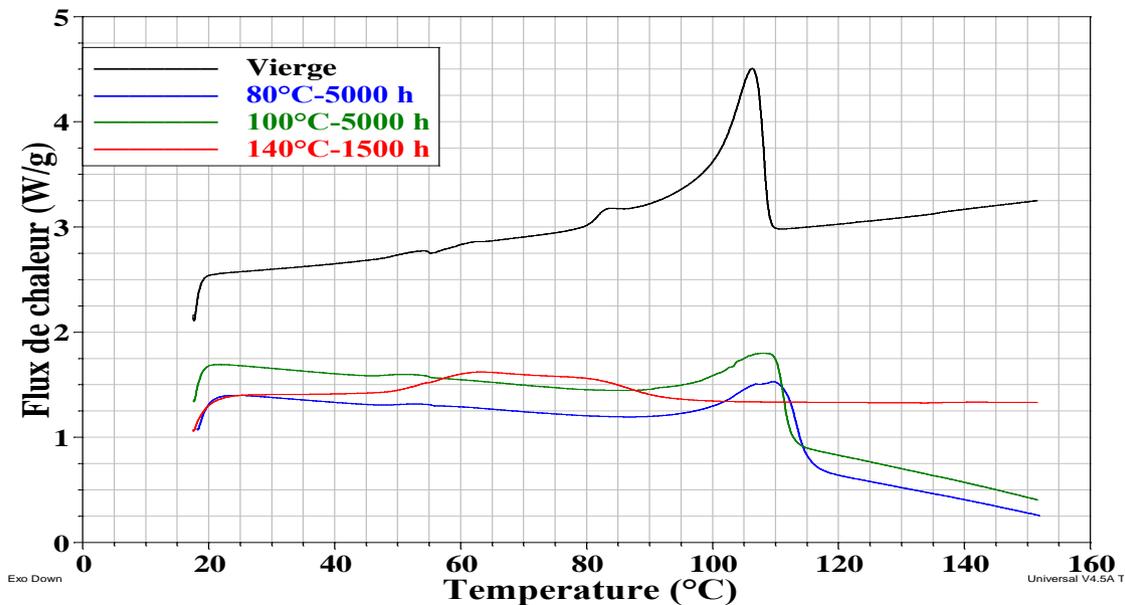
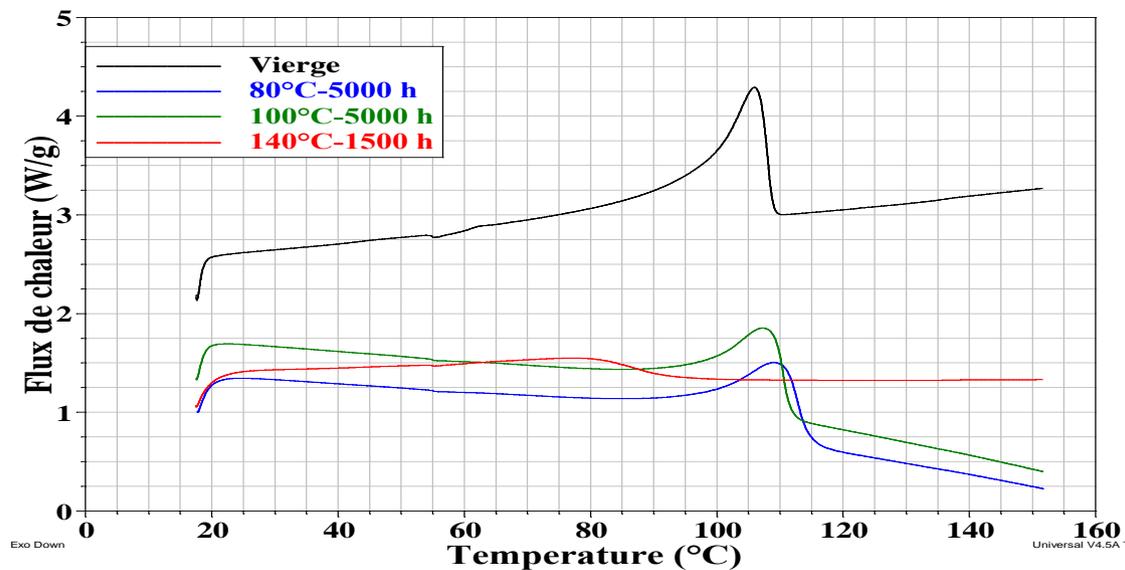
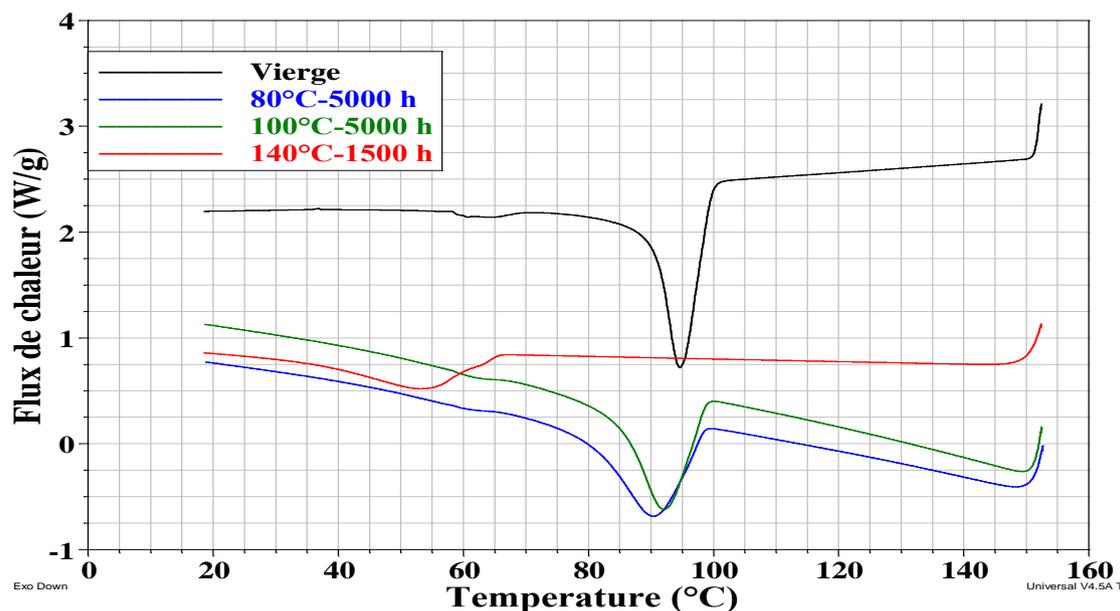


Figure IV 14 Thermogramme DSC pour le 1 cycle de chauffage des tronçons de câbles vierges et vieillis thermiquement après 5000 heures pour 80°C et 100°C et après 1500 heures pour 140°C.



**Figure IV 15** Thermogramme DSC pour le 2 cycle de chauffage des tronçons de câbles vierges et vieillis thermiquement après 5000 heures pour 80°C et 100°C et après 1500 heures pour 140°C.



**Figure IV 16** Thermogramme DSC pour le 1 cycle de refroidissement des tronçons de câbles vierges et vieillis thermiquement après 5000 heures pour 80°C et 100°C et après 1500 heures pour 140°C.

Les thermogrammes de DSC des figures (IV.14 et IV.15) montrent un pic endothermique associé à la fusion de la partie cristalline du PRC. Au fur et à mesure de la dégradation, la largeur et l'intensité des pics de fusion diminuent et se déplacent vers des températures plus basses. En revanche, le pic exothermique principal caractérisant la température de cristallisation du PRC, apparaît sur tous les thermogrammes de la figure IV.16. Ce dernier se déplace vers des températures plus basses après vieillissement à 140 °C. Par conséquent et sur la base de ces résultats, deux types du processus de vieillissement du PRC ont pu être distingués. Le premier type correspond aux températures de vieillissement inférieures au point de fusion (80 °C et 100 °C). En effet, de petites parties des lamelles cristallines peuvent se fondre et l'oxydation affecte principalement les régions amorphes pendant que l'épaisseur lamellaire n'était pratiquement pas affectée (Tableau IV.1). De plus, des segments de faible poids moléculaire pourraient apparaître dans les régions amorphes en raison de la scission des extrémités des chaînes macromoléculaires. Ces segments résultants se cristallisent par le phénomène de post-cristallisation, qui conduit à une plus grande homogénéité dans la région cristalline. Par conséquent, les températures de fusion, ainsi que

l'enthalpie de fusion peuvent augmenter légèrement [144]. Le deuxième type correspond au vieillissement aux températures supérieures au point de fusion (140 °C). Dans ce cas l'oxydation devient auto-accélérée après que l'antioxydant ait été consommé. En outre, des petits segments (oligomères) ont été libérés suite aux scissions de la chaîne macromoléculaire principale du PRC [142]. Les parties cristallines ont alors tendance à disparaître d'où la diminution de la cristallinité, et la diffusion de l'oxygène est plus rapide [144, 146].

**Tableau IV 1** Résultats obtenus par analyse DSC lors du 1 cycle de chauffage

	Vierge	80°C-5000 h	100°C-5000 h	140°C-1500 h
$T_m$ (°C)	106.26	111,36	109.04	63.99
$T_c$ (°C)	94.59	92.65	92.08	53.48
$\Delta H_m$ (J. g <sup>-1</sup> )	95.42	94,29	56.45	41.98
$\Delta H_c$ (J. g <sup>-1</sup> )	-108	-92.73	-57.9	-42.66
X(%)	33.21	32,81	20.00	17.04
L (mm)	70,60	69,60	70.00	41.83

**Tableau IV 2.** Résultats obtenus par analyse DSC lors du 2ème cycle de chauffage

	Vierge	80°C-5000 h	100°C-5000 h	140°C-1500 h
$T_m$ (°C)	105.93	110.57	107.00	78,77
$T_c$ (°C)	94.58	92.66	92.06	52.99
$\Delta H_m$ (J. g <sup>-1</sup> )	86.41	86.80	40,50	27.16
$\Delta H_c$ (J. g <sup>-1</sup> )	-62.70	-92.63	-55.36	-42.44
X(%)	30.07	30.21	14.00	9.40

## IV.7 Conclusion

Les expériences de vieillissement thermique ont été réalisées sur des tronçons de câbles isolés au PRC à 80°C, 100°C et 140 °C. Les résultats montrent que le vieillissement à 80°C pourrait aider à améliorer l'état cristallin du PRC. Cependant, pour des contraintes thermiques plus élevées, Le principal mécanisme de vieillissement du PRC est la thermo-oxydation qui conduit à la détérioration de la morphologie cristalline et à l'augmentation à la fois de la polarisation, de la tension seuil d'apparition des décharges partielles et des pertes diélectriques, principalement dans la plage des fréquences allant jusqu'au 100 kHz.

Il a été constaté également que dans certains cas, la non-homogénéité de la couleur du PRC semble indiquer l'augmentation des interfaces dans le matériau qui pourrait conduire à augmenter les pertes diélectriques dues à la polarisation interfaciale. Enfin, les tronçons de câbles extrudés sont plus affectés par la dégradation thermique suite à l'exposition directe de l'isolant aux contraintes extérieures en favorisant le phénomène de la thermo-oxydation.

Les changements physico-chimiques au cours du vieillissement thermique ont été étudiés et mises en relation avec les changements dans le comportement diélectrique. Les résultats peuvent être résumés comme suit:

- Les résultats de la caractérisation FTIR montrent que la dégradation chimique s'accompagne par la génération des groupes polaires tels que carbonyle, peroxyde et groupes hydroxyles.
- Le changement de couleur du PRC peut refléter le début de la détérioration matérielle. Ce changement est attribué à la formation de groupes vinylidènes et vinyle.

- Les expériences DSC montrent que la dégradation physique après vieillissement thermique sévères détériore la structure cristalline et diminue de la température de fusion.
- Des réactions de post-réticulation pourraient se produire au début du vieillissement qui conduisant à améliorer les propriétés thermiques et diélectriques dans le domaine des hautes fréquences à partir de 200 kHz dues à la recristallisation du PRC comme le montre les résultats du DSC.
- Au fur et à mesure que le stress thermique augmente, les réactions thermo-oxydantes provoquent la scission des chaînes moléculaires et la génération de plus groupes polaires.
- Grâce aux mesures de spectroscopie diélectrique, il a été ont nous avons constaté que l'analyse dans la gamme des basses fréquences semble être plus utile pour évaluer la dégradation avancée du PRC
- L'origine des pertes diélectriques aux basses fréquences est la polarisation interfaciale due à la charge d'espace accumulée dans le volume de l'isolant, à proximité des électrodes en particulier.
- La non-homogénéité de la couleur du PRC semble indiquer l'augmentation des interfaces dans le matériau; ce qui pourrait conduire à une augmentation des pertes diélectriques dues à la polarisation interfaciale.



# **Conclusion Générale et Perspectives**

L'objectif principal de ce travail de thèse était l'étude de l'influence de vieillissement au sein des isolants en PRC constitutifs des câbles MT utilisés dans le réseau de distribution électrique en Algérie, et de relier ceux-ci à une éventuelle perte de performance. Pour cela, des isolants provenant à la fois de câbles réels et des échantillons du PRC ont été vieillis à différentes températures caractéristiques allant de 80 à 140. Ces contraintes thermiques ont également été couplées avec la présence d'eau. Des échantillonnages réguliers et différentes techniques de caractérisation mises à disposition au sein du consortium «LRE/ ETS / ELSEWEDY CABEL» ont permis d'identifier plusieurs familles de marqueurs de vieillissement pouvant être reliés à l'état de dégradation de ces matériaux sur différentes échelles de mesure :

- i. *Les marqueurs chimiques et de diffusion sont caractéristiques d'une dégradation de l'isolant à l'échelle structurale ou atomique.*

Les échantillons du PRC qui ont subi un vieillissement thermique s'oxydent. L'oxydation augmente logiquement avec l'augmentation des températures de vieillissement.

L'analyse des spectres infrarouges montre que le vieillissement thermique à 80°C n'a pratiquement aucun effet sur la composition chimique du PRC. Les mêmes groupes chimiques et fonctionnels que ceux obtenus avant vieillissement sont présents. Pour le vieillissement à 100°C, les pics d'absorption des éthers apparaissent et varient de  $1000\text{ cm}^{-1}$  à  $1150\text{ cm}^{-1}$ , indiquant le début de l'oxydation du PRC. Cet état oxydant apparaît après l'intégration de molécules d'oxygène entre les chaînes macromoléculaires polymère. En revanche, le vieillissement thermique à 140°C fait apparaître une forte zone d'absorption des groupes carbonylés. L'existence de ces groupes souligne un état d'oxydation très avancé. La conséquence principale sur les propriétés du PRC se traduisant par des coupures de chaînes macromoléculaires qui sont responsables de la chute brutale des propriétés mécaniques. Par contre après l'adsorption d'eau pour la température 140°C, une forte diminution dans la zone d'absorption des groupes éthers et des groupes carbonylés a été observée. La baisse significative de ces liaisons C-O sont attribués à l'extraction des monomères non réagis et à des oligomères porteuses de ces groupes chimiques. Ces oligomères sont obtenues à partir des coupures de chaînes provoquées par le phénomène de la thermo oxydation avant l'adsorption d'eau. La conséquence de la diminution de ces groupes chimiques est d'ordre mécanique, se manifestant par la diminution de l'allongement à chaud qui est principalement causé par le phénomène de plastification. Le vieillissement à 140°C fait également apparaître une baisse des groupes hydroxyles non accompagné d'une augmentation des concentrations de carbonyles cela peut être attribué d'une part, au phénomène de thermo-oxydation et d'autre part, à l'intégration de la molécule d'oxygène d'eau dans le squelette du polymère provoquant ainsi une oxydation plus avancée.

Le couplage de la contrainte thermique avec la présence d'eau, influencent fortement l'oxydation au sein de l'isolant en PRC formulés.

- ii. *Les marqueurs thermiques renseignent sur l'état de l'isolant d'un point de vue microstructural.*

- Les principaux paramètres thermiques d'un isolant sont la température de fusion, la cristallinité et la distribution des tailles des cristallites. Les expositions prolongées à des faibles températures (80°C et 100°C) ont montré un important phénomène de « recuit » des échantillons d'isolants. Ce recuit modifie légèrement la température de fusion et très largement la distribution des tailles des cristallites. Cette variation de taille peut être utilisée comme une signature, aussi appelée « histoire thermique ». En revanche, cette histoire thermique est

totalement effacée lorsque les températures rencontrées par le câble sont trop élevées et dépassent largement la température de fusion (par exemple 140°C).

- une forte décroissance de la cristallinité également au-delà de la température de fusion 140°C indique que le PRC a subi une forte dégradation thermique. En effet, après une période d'exposition aux hautes températures relativement longue, les parties cristallines du matériau deviennent amorphes ce qui facilite la diffusion de l'oxygène et donne lieu à une forte dégradation thermo-oxydative. Cette dernière a comme conséquence les coupures des chaînes macromoléculaires du matériau.

- une baisse significative de l'épaisseur lamellaire à 140°C peut être attribuée à l'augmentation de l'énergie de surface libre des cristaux proportionnellement avec l'augmentation de taux de l'oxydation. Le phénomène de la chimicristallisation quant à lui est probablement responsable de l'épaississement des cristaux secondaires, puisque le nombre de coupures de chaîne augmente avec la température de vieillissement-

Par contre, après adsorption d'eau ne favorise pas la cristallisation du polymère contrairement au cas des échantillons vieillis avant adsorption d'eau.

La cristallinité du PRC a été légèrement diminuée après adsorption d'eau tandis que l'épaisseur de la lamelle cristalline s'épaissit pour toutes les températures de vieillissement.

- La diminution de la cristallinité est attribuée au phénomène de l'oxydation provoqué par l'intégration de l'oxygène d'eau dans le squelette de polymère. Il est connu dans la littérature que la présence de la molécule d'eau empêche la recristallisation des lamelles fondues et plus minces lors du refroidissement.

- L'augmentation de l'épaisseur lamellaire signifie que la phase cristalline reste compacte, et que de nouvelles zones cristallines ont été créées. Cela peut être attribué au phénomène de la chimicristallisation. En effet, l'oxydation cause par la présence des molécules d'eau a pour conséquence la libération d'autres courts segments (oligomères) de chaîne du réseau d'enchevêtrements déjà existants lors du phénomène de la thermo oxydation de la phase amorphe, qui vont pouvoir migrer pour se créer une nouvelle zone cristalline.

iii. *Les marqueurs mécaniques permettent d'apporter des informations sur l'état de l'isolant d'un point de vue macroscopique.*

L'exposition à une température relativement élevée (par exemple 140°C) provoque une forte oxydation de l'isolant qui s'accompagne d'une baisse progressive de l'allongement à la rupture et d'une augmentation de l'allongement à chaud. De plus, Il convient de signaler que la cristallinité et l'épaisseur des lamelles cristallines jouent un rôle principal dans l'évolution des propriétés mécaniques. En effet la dégradation de ces dernières est directement corrélée à la diminution de degré de cristallinité et de l'épaisseur lamellaire engendrée par le phénomène de la **chimicristallisation** après le vieillissement sous des contraintes thermiques sévères. En revanche, les propriétés mécaniques d'un PRC vieilli après adsorption d'eau présente un taux de réticulation minimal. Ce dernier est estimé dans notre étude par un essai d'allongement à chaud (Hot-Set-Test). Le résultat obtenu met en évidence que l'augmentation de l'allongement à chaud après adsorption d'eau se traduit par le phénomène de **plastification**. En effet, lors de cet essai de traction uniaxiale La séparation interlamellaire mène à une diminution de la densité de la phase amorphe et à la génération de microcavités.

iv. Enfin, des marqueurs visuels ont également été identifiés.

Les clichés MEB et les analyses EDX ont permis de mettre en évidence que le vieillissement thermique des échantillons du PRC résultait d'un mécanisme surfacique qui est la thermo-oxydation. En effet, il a été montré que la présence des hétérogénéités notamment aux températures élevées et au temps de vieillissement plus qui ont révèlent l'existence de micro craquelures et des contaminants comme le chlore, le **Sodium**, le Potassium et le Calcium au sein du PRC du probablement à la technologie de fabrication utilisée. La mise en température des différents échantillons de PRC ont montré également une coloration de ceux-ci (blanc au marron noire). Trop souvent, ces colorations sont systématiquement attribuées à l'oxydation du matériau, ce qui n'est pas toujours le cas. En effet, comme la spectroscopie infrarouge, a permis d'évaluer la dégradation du matériau par la formation des groupes vinyloxy et vinylidène ou d'autres groupes non saturés dans les chaînes du polyéthylène d'un point de vue structural. En revanche, la coloration rapide d'isolants industriels suggère qu'il réside parfois une quantité importante de DCP ou de sous-produits résiduels à la fin des processus de fabrication, ce qui indique qu'il est encore possible d'améliorer les processus industriels.

L'objectif visé par l'identification des marqueurs listés ci-dessus est de comprendre les **mécanismes de perte de propriété diélectrique** de l'isolant PRC constituant les câbles et cela :

- le principal mécanisme de vieillissement du PRC est la thermo-oxydation qui conduit à la détérioration de la morphologie cristalline et à l'augmentation à la fois de la polarisation, de la tension de seuil de l'apparition de la décharge partielle et des pertes diélectriques, principalement dans la plage des fréquences allant jusqu'au 100 kHz.
- Des réactions de post-réticulation pourraient se produire au début de vieillissement qui conduit à améliorer les propriétés thermiques et diélectriques dans le domaine hautes fréquences à partir de 200 kHz dues à la recristallisation du PRC comme le montre les résultats du DSC.
- Au fur et à mesure que le stress thermique augmente, les réactions thermo-oxydantes provoquent la scission des chaînes moléculaires et la génération de plus groupes polaires.
- Grâce aux mesures de spectroscopie diélectrique, il a été constaté que l'analyse dans la gamme des basses fréquences semble être plus utile pour évaluer la dégradation avancée du PRC
- L'origine des pertes diélectriques aux basses fréquences est la polarisation interfaciale due à la charge d'espace accumulée dans le volume de l'isolant, en particulier, à proximité des électrodes.
- La non-homogénéité de la couleur du PRC semble indiquer l'augmentation des interfaces dans le matériau qui pourrait conduire à une augmentation des pertes diélectriques dues à la polarisation interfaciale.

Finalement, ces différents marqueurs peuvent être utilisés comme outils permettant d'évaluer l'état de santé général d'un câble électrique. Certains résultats obtenus peuvent également être utilisés pour proposer des pistes d'amélioration concernant le choix des matériaux ou le processus de fabrication de ceux-ci. Ainsi, des échantillons modèles sous formes de mini-câble ont été utilisés afin de permettre d'effectuer des mesures de spectroscopie diélectrique utilisant une longueur de câble raisonnable

Les résultats de ce travail de thèse nous permettent de proposer de nombreuses **perspectives** de recherche.

Tout d'abord, il serait intéressant de faire le lien entre les évolutions structurales du matériau aux échelles moléculaire et macromoléculaire avec les propriétés mécaniques, en particulier en établissant des relations structure propriété nécessaires. Cela implique la réalisation d'essais mécaniques sur des échantillons sous vieillissement hydrolytique. Il faudrait également définir un critère de fin de vie structural pertinent pour l'application visée, à partir duquel le matériau adopte un comportement fragile, afin de calculer la durée de vie du matériau.

Afin de continuer nos travaux de thèse, Il serait également important de déterminer les propriétés de transport d'eau (la concentration d'eau à l'équilibre et la diffusion d'eau) dans les matrices vierges et thermo-oxydés. Et d'établir des relations structure – propriété de transport d'eau. Cette relation doit être interfacée avec le modèle cinétique de thermo-oxydation afin de prédire les courbes cinétiques d'adsorption d'eau du PRC en fonction de son état d'oxydation.

Enfin, des analyses physico-chimiques supplémentaires peuvent être envisagées pour une analyse plus complète du comportement du matériau entre autres : l'utilisation de la DSC dans le but d'étudier l'évolution de la température de transition vitreuse du PRC en fonction du temps de vieillissement, et l'utilisation de l'analyse mécanique dynamique pour déterminer avec exactitude les mécanismes moléculaires responsables de l'évolutions des propriétés mécaniques dans un grand domaine de températures et de fréquences.



# **Bibliographies**

- [1] PAYS, Michel, CHAROY, Maurice, DESCHAMPS, Lucien, et al. Câbles de transport d'énergie: Technologies. Caractéristiques. Techniques de l'ingénieur. Génie électrique, 1994, vol. 9, no D4520, p. D4520. 1-D4520. 32.
- [2] FOURMIGUE, Jean-Marie. Etude du vieillissement électrique du polyéthylène des câbles à haute tension par une caractérisation physico-chimique et électrique. 1994. Thèse de doctorat.
- [3] BOUBAKEUR, Ahmed, MECHERI, Yacine, et BOUMERZOU, Mahmoud. Comportement diélectrique et mécanique du polyéthylène réticulé chimiquement soumis à un vieillissement thermique continu. In : Annales de Chimie Science des Matériaux. 2000. p. 457-470.
- [4] GULMINE, J. V., JANISSEK, P. R., HEISE, H. M., et al. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. Polymer degradation and stability, 2003, vol. 79, no 3, p. 385-397.
- [5] LAHOUD, Nadine. Modélisation du vieillissement des isolants organiques sous contrainte électrique: application à la fiabilité des matériaux. 2009. Thèse de doctorat. Toulouse 3.
- [6] ST-ONGE, H., DE TOURREIL, C. H., BRAUNOVIC, M., et al. Thermal capability of solid dielectric cable materials. In : 1979 7th IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exposition. IEEE, 1979. p. 51-58.
- [7] ST ONGE, H., BARTNIKAS, R., BRAUNOVIC, M., et al. Research to determine the acceptable emergency operating temperatures for extruded dielectric cables. Final Report Institut de Recherche de l'Hydro-Quebec, 1978.
- [8] AKAHASHI, Tohru, OHTSUKA, Hidehumi, TAKEHANA, Hajime, et al. Study on improvements to the dielectric breakdown strength of extruded dielectric cables. IEEE transactions on power apparatus and systems, 1985, no 8, p. 1945-1950.
- [9] CRINE, J.-P., PELISSOU, S., et PARPAL, J.-L. Influence of insulation morphology, impurities and oxidation on some electric properties of cables. IEEE transactions on electrical insulation, 1991, vol. 26, no 1, p. 140-145.
- [10] [CRINE, J.-P. Influence of insulation morphology, impurities and oxidation on cables electric properties. In: Proceedings., Second International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials. IEEE, 1988. p. 451-454.
- [11] VATANSEVER, A. et PHILLIPS, P. J. Physico-chemical analysis of a failed cable. IEEE transactions on electrical insulation, 1989, vol. 24, no 6, p. 1121-1132.
- [12] JABARIN, Saleh A. et LOFGREN, Elizabeth A. Effects of water absorption on physical properties and degree of molecular orientation of poly (ethylene terephthalate). Polymer Engineering & Science, 1986, vol. 26, no 9, p. 620-625.
- [13] LANGEVIN, D., GRENET, J., et SAITER, J. M. Moisture sorption in pet influence on the thermokinetic parameters. European polymer journal, 1994, vol. 30, no 3, p. 339-345.
- [14] BASTIOLI, C., GUANELLA, I., et ROMANO, G. Effects of water sorption on the physical properties of PET, PBT, and their long fibers composites. Polymer composites, 1990, vol. 11, no 1, p. 1-9.
- [15] LAPORTA, M., PEGORARO, M., et ZANDERIGHI, L. Perfluorosulfonated membrane (Nafion): FT-IR study of the state of water with increasing humidity. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999, vol. 1, no 19, p. 4619-4628.
- [16] DLUBEK, G., REDMANN, F., et KRAUSE-REHBERG, R. Humidity-induced plasticization and antiplasticization of polyamide 6: A positron lifetime study of the local free volume. Journal of Applied Polymer Science, 2002, vol. 84, no 2, p. 244-255.
- [17] REID, Michael S., ERLANDSSON, Johan, et WÄGGER, Lars. Interfacial polymerization of cellulose nanocrystal polyamide janus nanocomposites with controlled architectures. ACS Macro Letters, 2019, vol. 8, no 10, p. 1334-1340.
- [18] KIM, Yu Seung, DONG, Limin, HICKNER, Michael A., et al. State of water in disulfonated poly (arylene ether sulfone) copolymers and a perfluorosulfonic acid copolymer (Nafion) and its effect on physical and electrochemical properties. Macromolecules, 2003, vol. 36, no 17, p. 6281-6285.
- [19] SUN, N., YANG, J., et SHEN, D. The effect of water absorption on the physical ageing of amorphous poly (ethylene terephthalate) film. Polymer, 1999, vol. 40, no 23, p. 6619-6622.
- [20] PARK, Jun-Seo, PARK, Jang-Woo, et RUCKENSTEIN, E. L. I. On the viscoelastic properties of poly (vinyl alcohol) and chemically crosslinked poly (vinyl alcohol). Journal of applied polymer science, 2001, vol. 82, no 7, p. 1816-1823.
- [21] KARIMI, M., ALBRECHT, W., HEUCHEL, M., et al. Determination of solvent/polymer interaction parameters of moderately concentrated polymer solutions by vapor pressure osmometry. Polymer, 2008, vol. 49, no 10, p. 2587-2594.
- [22] SCHULT, K. A. et PAUL, D. R. Water sorption and transport in blends of poly (vinyl pyrrolidone) and polysulfone. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1997, vol. 35, no 4, p. 655-674.
- [23] LEGUENZA, Elinton Luiz, ROBERT, Renč, et GIACOMETTI, José A. Dielectric and viscoelastic properties of cross-linked polyethylene aged under multistressing conditions. IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation, 2004, vol. 11, no 3, p. 406-417.
- [24] MUGNIER, Yannick. Caractérisation des phénomènes de transport dans les cristaux d'iodate de lithium (LiIO<sub>3</sub>) pour la modification de leurs propriétés optiques. 2000. Thèse de doctorat. Chambéry.
- [25] JONSCHER, Andrew K. Dielectric relaxation in solids. Journal of Physics D: Applied Physics, 1999, vol. 32, no 14, p. R57.
- [26] M. Aguet, "Traité de Haute tension", Edition Géorgie, Traité d'électricité, 1990.
- [27] FOURNIÉ, Robert et RIOUX, Christian. Les isolants en électrotechnique: concepts et théories. 1986.
- [28] A. Vonhippel, "Les diélectriques et leur application", traduit par M.Sausade, Edition Dunod, Paris, 1961.
- [29] NORRIS, W. T. Electrical energy. In : Information Sources in Energy Technology. Butterworth-Heinemann, 1988. p. 134-149.
- [30] DUBOIS, J. C. Diélectriques plastiques. 1980.
- [31] MAY, J. F. et VALLET, G. Contribution à l'étude des propriétés électriques de certains types de polymères à l'état solide. Revue Générale d'Electricité (RGE), 1972, vol. 81, p. 255-262.
- [32] LIN, Z., ZOU, Y., et TANG, C. The research on crosslinked polyethylene for electric cable. In : Proceedings., Second International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials. IEEE, 1988. p. 372-374.

- [33] WASYLYSHYN, D. A. Effects of moisture on the dielectric properties of polyoxymethylene (POM). *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, 2005, vol. 12, no 1, p. 183-193.
- [34] KATTAN, M., DARGENT, E., et GRENET, J. TSDC study of relaxations in drawn semi-crystalline polyesters containing a rigid amorphous fraction. In : 10th International Symposium on Electrets (ISE 10). Proceedings (Cat. No. 99 CH36256). IEEE, 1999. p. 565-568.
- [35] MOTORI, Antonio, MONTANARI, Gian Carlo, et GUBANSKI, Stanislaw. Low-frequency dielectric properties for diagnosis of aging in polymeric cables. *Journal of applied polymer science*, 1996, vol. 59, no 11, p. 1715-1724.
- [36] AMYOT, N. et PÉLISSOU, S. Diagnosis of field-aged extruded cable material using the thermally stimulated currents (TSC) method. In : Proceedings of 1995 IEEE 5th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics. IEEE, 1995. p. 580-584.
- [37] MOTORI, A., MONTANARI, G. C., et GUBANSKI, S. Investigation of relaxation processes in thermally-aged XLPE cable models. In : Proceedings of IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena-(CEIDP'93). IEEE, 1993. p. 751-756.
- [38] GUBANSKI, S. M., MONTANARI, G. C., et MOTORI, A. TSDC investigations of thermally and electro-thermally aged cable models. In : Proceedings of 1994 IEEE International Symposium on Electrical Insulation. IEEE, 1994. p. 54-57.
- [39] GOURARI, A. et BENDAOU, M. Mise en évidence d'une transition liquide-liquide dans les polyméthacrylates par des mesures de courants stimulés thermiquement. *Journal de chimie physique*, 1993, vol. 90, p. 2007-2020.
- [40] MARTIN, Julien, MELHEM, A., SHCHEDRINA, I., et al. Effects of electrical parameters on plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Surface and coatings technology*, 2013, vol. 221, p. 70-76.
- [41] EHRENSTEIN, Gottfried W. et MONTAGNE, Fabienne. *Matériaux polymères: structure, propriétés et applications*. Hermès science publications, 2000.
- [42] MITOV, Michel. Les molécules géantes du professeur Staudinger. *La Recherche*, 2015, vol. 497, p. 88-90.
- [43] <https://www.systemed.fr/plomberie/per-polyethylene-reticule,3643.html>
- [44] FAUVARQUE J.F. Polymères pour isolants électriques. Propriétés électriques des polymères et applications. Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymère, GFP, 1993, ch. VII, pp 273-318.
- [45] KAUSCH, Hans-Henning, HEYMANS, Nicole, PLUMMER, Christopher John, et al. *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*. PPUR presses polytechniques, 2001.
- [46] HAN, Seong Ok, LEE, Dong Won, et HAN, Oc Hee. Thermal degradation of crosslinked high density polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 1999, vol. 63, no 2, p. 237-243.
- [47] FOURNIÉ, Robert. *Les isolants en électrotechnique: Essais, Mécanismes de dégradation, Applications industrielles*. Eyrolles, 1990.
- [48] BARLOW, Anthony. The chemistry of polyethylene insulation. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 1991, vol. 7, no 1, p. 8-19.
- [49] PEACOCK, Andrew. *Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications*. CRC press, 2000.
- [50] S.M. Tamboli, S.T. Mhaske, D.D. Kale, Crosslinked polyethylene, *Indian Journal of Chemical Technology*. 11 (2004) 853–864.
- [51] BOUKEZZI, Larbi. Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension. 2007. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Polytechnique.
- [52] BOUKEZZI, Larbi et BOUBAKEUR, Ahmed. Prediction of mechanical properties of XLPE cable insulation under thermal aging: neural network approach. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2013, vol. 20, no 6, p. 2125-2134.
- [53] CHARLESBY, A. Molecular weight changes and network formation by scission and crosslinking. In: *Crosslinking and scission in polymers*. Springer, Dordrecht, 1990. p. 1-13.
- [54] BARGMANN, Lauren S., BARGMANN, Brian C., COLLIER, John P., et al. Current sterilization and packaging methods for polyethylene. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 1999, vol. 369, p. 49-58.
- [55] CAILLOT, C., et al. APPLICATION DE L'ANALYSE ENTHALPIQUE-DIFFERENTIELLE A L'ETUDE DU POLYETHYLENE (H) BAR. SUP. AUTE PRESSION () BAR. INF. POUR CABLES. 1972.
- [56] KHONAKDAR, H. A., MORSHEDIAN, J., MEHRABZADEH, M., et al. Thermal and shrinkage behavior of stretched peroxide-crosslinked high-density polyethylene. *European polymer journal*, 2003, vol. 39, no 8, p. 1729-1734.
- [57] BRODY, H. Intercrystalline crosslinking of polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 1971, vol. 15, no 4, p. 987-1005.
- [58] BADR, Y., ALI, Z. I., ZAHARAN, A. H., et al. Characterization of gamma irradiated polyethylene films by DSC and X-ray diffraction techniques. *Polymer international*, 2000, vol. 49, no 12, p. 1555-1560.
- [59] CELINA, M. et GEORGE, G. A. Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, vol. 48, no 2, p. 297-312.
- [60] DEMAY, J. N., JN, DEMAY, et JC, BOBO. MATERIAUX POUR CABLES HAUTE TENSION A ISOLATION POLYETHYLENE OU POLYETHYLENE RETICULE CHIMIQUEMENT. 1976..
- [61] COLIN, Xavier, AUDOUIN, Ludinila, et VERDU, Jacques. Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, vol. 86, no 2, p. 309-321.
- [62] COLIN, Xavier, MONCHY-LEROY, Carole, et VERDU, Jacques. Effect of gamma irradiation on tensile properties of low molecular weight polyethylene samples. *Radiation Physics and Chemistry*, 2011, vol. 80, no 8, p. 895-901.
- [63] VERDU, J. *Vieillissement des plastiques'*, AFNOR Technique. Eyrolles, 1984.
- [64] BOUKEZZI, L., BOUBAKEUR, A., et LALLOUANI, M. Oxidation evaluation of cross-linked polyethylene (XLPE) under thermal degradation: FTIR study. In : *Internat. Symp. Hydroca. Chem.* 2010.
- [65] PERTHUÉ, Anthony, BUSSIÈRE, Pierre-Olivier, BABA, Mohamed, et al. Correlation between water uptake and loss of the insulating properties of PE/ATH composites used in cables applications. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, vol. 127, p. 79-87
- [66] FIGUEROA, K. E. Thermoanalytical study of an aged XLPE-pipe. *Thermochimica Acta*, 1987, vol. 114, no 1, p. 115-124.
- [67] ZAMOTAEV, P. V., STREL'TSOVA, Z., MATISOVA-RYCHLA, L., et al. Thermo-oxidation of crosslinked polyethylene: Influence of the antioxidant. *Polymer degradation and stability*, 1993, vol. 42, no 2, p. 167-174.

- [68] CELINA, M., GILLEN, K. T., et CLOUGH, R. L. Inverse temperature and annealing phenomena during degradation of crosslinked polyolefins. *Polymer degradation and stability*, 1998, vol. 61, no 2, p. 231-244.
- [69] LAPORTA, M., PEGORARO, M., et ZANDERIGHI, L. Perfluorosulfonated membrane (Nafion): FT-IR study of the state of water with increasing humidity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, vol. 1, no 19, p. 4619-4628.
- [70] FAYOLLE, B. et VERDU, J. Vieillessement physique des matériaux polymères | *Techniques de l'Ingénieur*. 2005.
- [71] HABIB, Mohamedou Isselmou Mohamed. Applications des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères. 2013. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- [72] ADAMSON, Michael J. Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. *Journal of materials science*, 1980, vol. 15, no 7, p. 1736-1745.
- [73] MAGGANA, C. et PISSIS, P. TSDC studies of the effects of plasticizer and water on the sub-T<sub>g</sub> relaxations of an epoxy resin system. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1997, vol. 36, no 6, p. 749-772.
- [74] VERDU, Jacques. Action de l'eau sur les plastiques. Ed. *Techniques Ingénieur*, 2000.
- [75] SIMAR, Aline. Impact du vieillissement humide sur le comportement d'un composite à matrice organique tissé fabriqué par injection RTM: Mise en évidence d'un couplage entre absorption d'eau et thermo-oxydation de la matrice. 2014. Thèse de doctorat. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique-Poitiers.
- [76] KREVELEN, D. W. V. et NIJENHUIS, K. T. Properties determining mass transfer in polymeric systems. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure: Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 2009, p. 655-702.
- [77] KABLI, Siham. Action de vieillissement climatique naturel sur les propriétés du PVC utilisé comme gaine de câble MT. 2019. Thèse de doctorat. UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU.
- [78] MOLINIÉ, Philippe. Physique des matériaux isolants et des décharges électriques. 2007, Cours Supélec.
- [79] VERDU, J. Vieillessement chimique. *Techniques de l'Ingénieur*, publication A, 1990, vol. 3151, p. 1980
- [80] MECHERI, Yacine. Influence du mode de vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension. 2008. Thèse de doctorat. Alger, Ecole Nationale Polytechnique.
- [81] LEGUENZA, Elinton Luiz, ROBERT, Reně, et GIACOMETTI, José A. Dielectric and viscoelastic properties of cross-linked polyethylene aged under multistressing conditions. *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, 2004, vol. 11, no 3, p. 406-417..
- [82] SCHUPPE, W. D., SAURE, M., ANDRESS, H., et al. Méthodes analytiques et physiques pour les modifications d'état dans des plaques ou des isolants de câbles en Polyoléfines. *CIGRE Rapport*, 1988, p. 15-03.
- [83] Supersmooth™ LE8280, Crosslinkable Semiconductive Compound., Edition 1.0, 03-03-2012
- [84] Supercure™ LS4201R, Crosslinkable Insulation Compound. Ed.8, 25.03.2008
- [85] IEC 60811-501, Câbles électriques et à fibres optiques – Méthodes d'essai pour les matériaux non-métalliques – Partie 501 : Essais mécaniques – Détermination des propriétés mécaniques des mélanges pour les enveloppes isolantes et les gaines, Edition 1.0, 03-2012
- [86] <https://prescoag.com/tg-3.html>
- [87] IEC 60811-401, Câbles électriques et à fibres optiques – Méthodes d'essai pour les matériaux non métalliques – Partie 401 : Essais divers – Méthodes de vieillissement thermique – Vieillessement en étuve à air Edition 1.0, 03-2012.
- [88] BOUKEZZI, Larbi, BOUBAKEUR, Ahmed, LAURENT, Christian, et al. Observations on structural changes under thermal ageing of cross-linked polyethylene used as power cables insulation. 2008.
- [89] CUI, Hongyu, HANUS, Riley, et KESSLER, Michael R. Degradation of ROMP-based bio-renewable polymers by UV radiation. *Polymer degradation and stability*, 2013, vol. 98, no 11, p. 2357-2365.
- [90] AL-SALEM, S. M., ABRAHAM, G., AL-QABANDI, O. A., et al. Investigating the effect of accelerated weathering on the mechanical and physical properties of high content plastic solid waste (PSW) blends with virgin linear low density polyethylene (LLDPE). *Polymer Testing*, 2015, vol. 46, p. 116-121.
- [91] DETREZ, Fabrice. Nanomécanismes de déformation des polymères semi-cristallins: étude in situ par microscopie à force atomique et modélisation. 2008. Thèse de doctorat. Université Lille I.
- [92] ANDJELKOVIC, Dragan et RAJAKOVIC, Nikola. Influence of accelerated aging on mechanical and structural properties of cross-linked polyethylene (XLPE) insulation. *Electrical Engineering*, 2001, vol. 83, no 1, p. 83-87.
- [93] IEC 60502-1, Câbles d'énergie à isolant extrudé et leurs accessoires pour des tensions assignées de 1 kV (Um = 1,2 kV) à 30 kV (Um = 36 kV) –Partie 1 : Câbles de tensions assignées de 1 kV (Um = 1,2 kV) et 3 kV (Um = 3,6 kV). Edition 2.1 2009-11.
- [94] TAWFIK, Soheir Y., ASAAD, Jeannette N., et SABAA, Magdy W. Thermal and mechanical behaviour of flexible poly (vinyl chloride) mixed with some saturated polyesters. *Polymer degradation and stability*, 2006, vol. 91, no 2, p. 385-392.
- [95] LUZURIAGA, Sharbel, KOVÁŘOVÁ, Jana, et FORTELNÝ, Ivan. Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: properties and thermal stability. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, vol. 91, no 6, p. 1226-1232.
- [96] BOUGUEDAD, D., MEKHALDI, A., JBARA, O., et al. Physico-chemical study of thermally aged EPDM used in power cables insulation. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2015, vol. 22, no 6, p. 3207-3215.
- [97] MECHERI, Yacine, BOUKEZZI, L., BOUBAKEUR, A., et al. Dielectric and mechanical behavior of cross-linked polyethylene under thermal aging. In : 2000 Annual report conference on electrical insulation and dielectric phenomena (Cat. No. 00CH37132). IEEE, 2000. p. 560-563.
- [98] GUERIRA, B., DERIAS, N., DERFOUF, S., et al. EFFET DE L'HUMIDITE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DU POLYMERE THERMOPLASTIQUE TAKMID PA6. 2016.
- [99] CARTER, Harris G. et KIBLER, Kenneth G. Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins. *Journal of Composite Materials*, 1978, vol. 12, no 2, p. 118-131.
- [100] KULASINSKI, K. Effects of water adsorption in hydrophilic polymers. *Polymer science: Research advances, practical applications and educational aspects*. Formatex Research Center, Badajoz, Spain, 2016, p. 217-223.

- [101] COURVOISIER, Emilie. Analyse et modélisation cinétique du vieillissement thermique des matrices PEI et PEEK et ses conséquences sur l'absorption d'eau. 2017. Thèse de doctorat. Paris, ENSAM.
- [102] PERTHUÉ, Anthony, BUSSIÈRE, Pierre-Olivier, BABA, Mohamed, et al. Correlation between water uptake and loss of the insulating properties of PE/ATH composites used in cables applications. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, vol. 127, p. 79-87.
- [103] MARQUE, Grégory. Absorption de l'eau par les polymères. Université de Savoie, 2009.
- [104] GAUDICHET-MAURIN, E., THOMINETTE, F., et VERDU, J. Water sorption characteristics in moderately hydrophilic polymers, Part 1: Effect of polar groups concentration and temperature in water sorption in aromatic polysulfones. *Journal of applied polymer science*, 2008, vol. 109, no 5, p. 3279-3285.
- [105] BOITEUX, G., CHAILAN, J. F., CHAUCHARD, J., et al. Dielectric and mechanical spectroscopies for the study of thermal and radiochemical ageing of polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1997, vol. 131, no 1-4, p. 172-179.
- [106] IEC 60811-507, Câbles électriques et à fibres optiques – Méthodes d'essai pour les matériaux non métalliques – Partie 507 : Essais mécaniques –Essai d'allongement à chaud pour les matériaux réticulés, Edition 1.0, 03-2012
- [107] BASCHEK, G., HARTWIG, G., et ZHRADNIK, F. Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures. *Polymer*, 1999, vol. 40, no 12, p. 3433-3441.
- [108] NIZEYIMANA, Fidèle. Etude du vieillissement hydrolytique et thermo-oxydatif de blindages neutroniques. 2012. Thèse de doctorat. Arts et Métiers ParisTech.
- [109] TIJSSENS, M. G. A., VAN DER GIESSEN, E., et SLUYS, L. J. Simulation of mode I crack growth in polymers by crazing. *International Journal of Solids and Structures*, 2000, vol. 37, no 48-50, p. 7307-7327.
- [110] KRAMER, Edward J. Microscopic and molecular fundamentals of crazing. In : *Crazing in polymers*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1983. p. 1-56.
- [111] BALTA-CALLEJA, F. J. et PETERLIN, A. Plastic deformation of polypropylene. VI. mechanism and properties. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 1970, vol. 4, no 3, p. 519-540.
- [112] KOSSACK, Wilhelm, PAPADOPOULOS, Periklis, PARKINSON, Matthew, et al. IR transition moment orientational analysis on semi-crystalline polyethylene films. *Polymer*, 2011, vol. 52, no 26, p. 6061-6065.
- [113] BOUDOU, L. et GUASTAVINO, J. Physico-chemical observations on polyethylene base resin under the effect of thermal ageing. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2001, vol. 35, no 1, p. 1.
- [114] Table of characteristic vibration frequencies in IR, available: <http://lmspn.uqam.ca/fichiers/tablesir.pdf>
- [115] BLAZSO, M., ZELEI, B., et JAKAB, E. Thermal decomposition of low-density polyethylene in the presence of chlorine-containing polymers. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 1995, vol. 35, no 2, p. 221-235.
- [116] ELVIRA, M., TIEMBLO, P., et GÓMEZ-ELVIRA, J. M. Changes in the crystalline phase during the thermo-oxidation of a metallocene isotactic polypropylene. A DSC study. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, vol. 83, no 3, p. 509-518.
- [117] RABELLO, M. S. et WHITE, J. R. The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 1997, vol. 56, no 1, p. 55-73.
- [118] KHABBAZ, Farideh, ALBERTSSON, Ann-Christine, et KARLSSON, Sigbritt. Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation. *Polymer degradation and stability*, 1999, vol. 63, no 1, p. 127-138.
- [119] CHANG, Hefei, LI, Huayi, ZHENG, Tao, et al. Characterization of the effects of the C/N mixed external donors on the stereo-defects distribution of polypropylene by successive self-nucleating and annealing and <sup>13</sup>C-NMR techniques. *Journal of Polymer Research*, 2013, vol. 20, no 8, p. 1-8.
- [120] BOUKEZZIL, A. Boubakeur, M. Lallouani, "Endurance thermique du Polyéthylène Réticulé Chimiquement (PRC) utilisé dans l'isolation des câbles MT", 5th Regional Conference of Arab Countries CIGRE Committees, Algiers Algeria, 21-23 June 2004.
- [121] XIE, Ansheng, LI, Shengtao, ZHENG, Xiaoquan, et al. The characteristics of electrical trees in the inner and outer layers of different voltage rating XLPE cable insulation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, vol. 42, no 12, p. 125106.
- [122] BOUGUEDAD, Djaffar. Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM). 2010. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri.
- [123] HUANG, J. S., LU, R. G., SHI, Y. X., et al. Changes on structural and electrical properties of retired cross-linked polyethylene (XLPE) cable insulation under electro-thermal aging test. In : *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing, 2019. p. 012110.
- [124] MYLLÄRI, Ville, RUOKO, Tero-Petri, VUORINEN, Jyrki, et al. Characterization of thermally aged polyetheretherketone fibres—mechanical, thermal, rheological and chemical property changes. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, vol. 120, p. 419-426.
- [125] CRINE, J.-P. Significance of the compensation law in dielectric and mechanical relaxations of polyethylene. In : *Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, 2004. ICSD 2004. IEEE, 2004. p. 71-74.
- [126] HIRAI, N., MAENO, Y., TANAKA, T., et al. Roles of cumyl alcohol and crosslinked structure in homo-charge trapping in crosslinked polyethylene. In : *2003 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*. IEEE, 2003. p. 213-216.
- [127] R.E Kent, DU.Pont, "Process for extruding and insolubilizing polymers of ethylene", U.S.Patent, 1948.
- [128] G. C. Montanari, "Chemical, Physical and Microstructural Properties of Thermally Aged Cables Models" IEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp. 764 -768, 1988.
- [129] CEI 60502-2, Câbles d'énergie à isolant extrudé et leurs accessoires pour des tensions assignées de 1 kV (Um = 1,2 kV) à 30 kV (Um = 36 kV) –Partie 2 : Câbles de tensions assignées de 6 kV (Um = 7,2 kV) à 30 kV (Um = 36 kV). Edition 3.0 2014-02
- [130] J. K. Nelson, "Breakdown strength of solids - Electrical properties of solid insulating materials: Molecularstructure and electrical behavior", *Engineering dielectrics*, Vol. IIA, ASTM Publication, pp. 445-520, 1983.

- [131] BARTNIKAS, R. Performance characteristics of dielectrics in the presence of space charge. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 1997, vol. 4, no 5, p. 544-557.
- [132] SEGHIER, Tahar. Etude des décharges partielles et leurs influences sur l'apparition des arborescences dans la couche isolante des câbles haute tension. 2011. Thèse de doctorat. Faculté des sciences et de la technologie UMKBiskra.
- [133] SHIMIZU, N.; LAURENT, C. Initiation à l'arbre électrique. *Transactions IEEE sur les produits diélectriques et l'isolation électrique*, 1998, 5.5 : 651-659. Un séjour sans faille
- [134] MORSHUIS, P. H. F. et KREUGER, F. H. Transition from streamer to Townsend mechanisms in dielectric voids. *Journal of Physics D: applied physics*, 1990, vol. 23, no 12, p. 1562.
- [135] HUDON, C., BARTNIKAS, R., et WERTHEIMER, M. R. Surface conductivity of epoxy specimens subjected to partial discharges. In : *IEEE International Symposium on Electrical Insulation*. IEEE, 1990. p. 153-155.
- [136] SEGUCHI, Tadao et al. Dégradation du matériau isolant du câble par vieillissement thermique accéléré. *Transactions IEEE sur les produits diélectriques et l'isolation électrique*, 2015, 22.6 : 3197-3206. Un séjour sans faille
- [137] NÓBREGA, Alan Melo, MARTINEZ, Manuel Luis Barreira, et DE QUEIROZ, Alvaro Antonio Alencar. Investigation and analysis of electrical aging of XLPE insulation for medium voltage covered conductors manufactured in Brazil. *IEEE Transactions on dielectrics and electrical insulation*, 2013, vol. 20, no 2, p. 628-640.
- [138] HIRANO, NAOHIKO, TSUJIMURA, TETSURO, SHIMIZU, NORIYUKI, et al. Diagnosis of the aged XLPE cable using frequency and temperature characteristics of  $\tan\delta/\text{spl delta}/II$ . In : *Proceedings of the Twenty-First Symposium on Electrical Insulating Materials*. IEEE, 1988. p. 179-182.
- [139] DU, B. X. et LI, Jin. Electrical and mechanical ageing behaviors of used heat-shrinkable insulation tubes. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2014, vol. 21, no 4, p. 1875-1881.
- [140] HUO, Xiaojing, FENG, Bing, SU, Yu, et al. Low-frequency dielectric and dynamic mechanical properties of XLPE retired cables. In : *2015 IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*. IEEE, 2015. p. 776-779.
- [141] MECHERI, Yacine, MEDJDOUB, Abdellah, BOUBAKEUR, Ahmed, et al. Influence du mode de vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement. In: *Annales de chimie*. Lavoisier, 2006. p. 571-582.
- [142] LIU, Yunpeng, LIU, Hechen, YU, Lichao, et al. Effect of thermal stress on the space charge distribution of 160 kV HVDC cable insulation material. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2017, vol. 24, no 3, p. 1355-1364.
- [143] NÓBREGA, Alan Melo, MARTINEZ, Manuel Luis Barreira, et DE QUEIROZ, Alvaro Antonio Alencar. Investigation and analysis of electrical aging of XLPE insulation for medium voltage covered conductors manufactured in Brazil. *IEEE Transactions on dielectrics and electrical insulation*, 2013, vol. 20, no 2, p. 628-640.
- [144] OUYANG, Benhong, LI, Huan, ZHANG, Xu, et al. The role of micro-structure changes on space charge distribution of XLPE during thermo-oxidative ageing. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2017, vol. 24, no 6, p. 3849-3859.
- [145] VU, Dinh Quy. Endommagements induits par la thermo oxydation dans les composites Carbone/Epoxy unidirectionnels et stratifiés. 2011. Thèse de doctorat. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique-Poitiers.
- [146] HE, Dongxin, GU, Jiefeng, WANG, Wei, et al. Research on mechanical and dielectric properties of XLPE cable under accelerated electrical-thermal aging. *Polymers for Advanced Technologies*, 2017, vol. 28, no 8, p. 1020-1029.



# **Annexes**

# Annexe A

## Méthode pondérale pour l'absorption d'eau

### A.1 Préparation des éprouvettes

a) Pour les câbles ayant des âmes de section nominale inférieure ou égale à 25 mm<sup>2</sup> et une tension assignée inférieure ou égale à 0,6/1 kV:

Chaque éprouvette doit être constituée d'un morceau de conducteur de 300 mm de longueur environ.

b) Pour tous les autres câbles:

Des tranches de 0,6 mm à 0,9 mm d'épaisseur doivent être obtenues par coupe ou par meulage. Les surfaces doivent être approximativement parallèles et sans aspérités. Des éprouvettes de 80 mm à 100 mm de long et de 4 mm à 5 mm de large doivent ensuite être découpées dans les tranches.

### A.2 Mode opératoire

Pour les éprouvettes conformes au point b) de l'A.1: Les éprouvettes, dont les surfaces ont été soigneusement nettoyées, doivent être chauffées à (70 ±2) °C sous vide (pression résiduelle voisine de 1 mbar) pendant 72 h. Des matériaux nettement différents ne doivent pas être traités en même temps dans la même étuve ou la même cellule.

Après ce traitement, les éprouvettes doivent être refroidies pendant 1 h dans un dessiccateur et pesées à 0,1 mg près (masse M1).

Les éprouvettes doivent ensuite être immergées dans de l'eau déionisée (ou distillée) à la température et durant le temps spécifiés dans la norme particulière au type de câble considéré. Si la température n'est pas spécifiée, elle doit être inférieure de 5 K à la température maximale de l'âme, mais sans dépasser 90 °C. Chaque éprouvette doit être complètement immergée dans un tube en verre distinct devant comporter un condenseur, ou dans un cristalliseur muni d'un couvercle en verre.

Si un condenseur est utilisé, sa partie supérieure doit être couverte avec une feuille d'aluminium pour éviter toute contamination. Après le temps spécifié dans la norme particulière au type de câble considéré ou, à défaut, après 14 jours, les éprouvettes sont transportées et refroidies dans de l'eau déionisée (ou distillée) à la température ambiante. Chaque éprouvette doit ensuite être sortie de l'eau, secouée pour enlever les gouttes d'eau, séchée avec un papier filtre spécial sans peluche, et pesée à 0,1 mg près (masse M2). Enfin, l'éprouvette doit être traitée dans les mêmes conditions que celles utilisées avant immersion. Soit M3 la masse finale en milligrammes.

## Calcul de la surface d'évaporation

### A.1 Calcul pour les éprouvettes en forme d'haltère

#### A.1.1 Eprouvette en forme d'haltère selon la Figure A.1

La surface d'évaporation,  $A$ , est calculée en appliquant la formule suivante:

$$A = \frac{1256 + (180 \delta)}{100} \text{ cm}^2$$

où  $\delta$  est l'épaisseur moyenne des bandes, en millimètres, avec deux décimales, déterminée selon les spécifications de 4.2.4 a) de la CEI 60811-501:2011.

## Annexe B

### B.1 Prescription pour les essais électriques de type selon la norme 60502-2 © CEI:2014

Désignation des mélanges (voir 4.2)		PVC/B	EPR/ HEPR	PR
Température maximale de l'âme en service normal (voir 4.2)	°C	70	90	90
<i>Résistivité transversale <math>\rho</math> *</i>				
– à 20 °C (voir 18.3.2)	$\Omega \times \text{cm}$	$10^{14}$	–	–
– à la température maximale de l'âme en service normal (voir 18.3.3)	$\Omega \times \text{cm}$	$10^{11}$	$10^{12}$	–
<i>Constante d'isolement <math>K_i</math> *</i>				
– à 20 °C (voir 18.2.2)	$\text{M}\Omega \times \text{km}$	367	–	–
– à la température maximale de l'âme en service normal (voir 18.3.3)	$\text{M}\Omega \times \text{km}$	0,37	3,67	–
Tan $\delta$ (voir 18.2.6)				
– tan $\delta$ à la température maximale de l'âme en service normal, augmentée de 5 K à 10 K, au maximum	$\times 10^{-4}$	–	400	40
* Pour les câbles sans écran selon les points a) et b) de l'Article 7, de tension assignée 3,6/6 (7,2) kV isolés au PVC, à l'EPR et au HEPR.				

### B.2 Epaisseur nominale de l'enveloppe isolante en polyéthylène réticulé (PR)

Section nominale de l'âme  mm <sup>2</sup>	Epaisseur nominale de l'enveloppe isolante à la tension assignée $U_0/U (U_m)$				
	3,6/6 (7,2) kV mm	6/10 (12) kV mm	8,7/15 (17,5) kV mm	12/20 (24) kV mm	18/30 (36) kV mm
10	2,5	–	–	–	–
16	2,5	3,4	–	–	–
25	2,5	3,4	4,5	–	–
35	2,5	3,4	4,5	5,5	–
50 à 185	2,5	3,4	4,5	5,5	8,0
240	2,6	3,4	4,5	5,5	8,0
300	2,8	3,4	4,5	5,5	8,0
400	3,0	3,4	4,5	5,5	8,0
500 à 1 600	3,2	3,4	4,5	5,5	8,0

### B.2 Prescription d'essai pour les caractéristiques mécaniques des matériaux pour enveloppes isolantes avant et après vieillissement

**Selon la norme 60502-2 © CEI:2014**

Désignation des mélanges (voir 4.2)		PVC/B	EPR	HEPR	PR
Température maximale de l'âme en service normal (voir 4.2)	°C	70	90	90	90
<i>Sans vieillissement (CEI 60811-501)</i>					
Résistance à la traction, minimale	N/mm <sup>2</sup>	12,5	4,2	8,5	12,5
Allongement à la rupture, minimal	%	125	200	200	200
<i>Après vieillissement en étuve à air (CEI 60811-401)</i>					
Après vieillissement sans âme					
Traitement:					
– température	°C	100	135	135	135
– tolérance	K	±2	±3	±3	±3
– durée	h	168	168	168	168
Résistance à la traction:					
a) valeur minimale après vieillissement	N/mm <sup>2</sup>	12,5	–	–	–
b) variation *, maximale	%	±25	±30	±30	±25
Allongement à la rupture:					
a) valeur minimale après vieillissement	%	125	–	–	–
b) variation *, maximale	%	±25	±30	±30	±25
* Variation: différence entre la valeur médiane obtenue après vieillissement et la valeur médiane obtenue sans vieillissement, exprimée en pourcentage de cette dernière.					

**B.3 Exigences d'essai pour les propriétés mécaniques des mélanges pour gaines (avant et après vieillissement)**

Désignation des mélanges (voir 4.3)		ST <sub>1</sub>	ST <sub>2</sub>	ST <sub>3</sub>	ST <sub>7</sub>	SE <sub>1</sub>
Température maximale de l'âme en service normal (voir 4.3)	°C	80	90	80	90	85
<i>Sans vieillissement (CEI 60811-501)</i>						
Résistance à la traction, minimale	N/mm <sup>2</sup>	12,5	12,5	10,0	12,5	10,0
Allongement à la rupture, minimal	%	150	150	300	300	300
<i>Après vieillissement en étuve à air (CEI 60811-401)</i>						
Traitement:						
– température (tolérance ±2 K)	°C	100	100	100	110	100
– durée	h	168	168	240	240	168
Résistance à la traction:						
a) valeur minimale après vieillissement	N/mm <sup>2</sup>	12,5	12,5	–	–	–
b) variation *, maximale	%	±25	±25	–	–	±30
Allongement à la rupture:						
a) valeur minimale après vieillissement	%	150	150	300	300	250
b) variation *, maximale	%	±25	±25	–	–	±40
* Variation: différence entre la valeur médiane obtenue après vieillissement et la valeur médiane obtenue sans vieillissement, exprimée en pourcentage de cette dernière.						

## **Travaux effectués dans le cadre de cette thèse de Doctorat D/LMD**

### **Publication Internationale**

**SEBBANE.Y, BOUBAKEUR, A. MEKHALDI, A.** Influence of Thermal Aging and Water Adsorption on XLPE Cables Insulation Mechanical and Physico-chemical Properties. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2021, vol. 28, no 5, p. 1694-1702.

### **Publication Nationale**

**SEBBANE, Y., BOUBAKEUR, A., et MEKHALDI, A.** Correlations between Physico-chemical Properties and Dielectric Behavior of thermally aged XLPE cables Insulation. *ENP Engineering Science Journal*, 2022.

### **Conference Internationale**

**SEBBANE, Y., BOUBAKEUR, A., et MEKHALDI, A** Observations on structural changes and dielectric properties of cross-linked polyethylene (XLPE) cable insulation under thermal aging. *JICABLE'23 - LYON - FRANCE*.