

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

DEPARTEMENT D'ELECTROTECHNIQUE

MEMOIRE DE MAGISTER

SPECIALITE : Electrotechnique

OPTION : Machines Electriques

présenté par :

الندسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

M' BOUGUEDAD Djaffar

Sujet :

**INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LES
PROPRIETES DE L'EPDM
(Ethylène Propylène Diène Monomère)**

devant le jury d'examen composé de :

A. Boubakeur ;	Professeur ;	E.N.P Alger ;	Président
A. Mekhaldi ;	Maître de conférences ;	E.N.P Alger ;	Rapporteur
O. Lamrous ;	Maître de conférences ;	U.M.M.T.O ;	Examineur
O. Rafil ;	Maître de conférences ;	U.M.M.T.O ;	Examineur
N. Mufidzada ;	Maître de conférences ;	U.M.M.T.O ;	Examineur

Soutenu le : / / 2002

DEDICACE

A Mes très chers parents.

A ma femme Leila et à mon fils Lyes.

A mes frères et sœurs.

Je dédie ce travail.

REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur A. MEKHALDI, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes vifs sentiments de gratitude, pour l'aide, le suivi et l'attention constante qu'il a apporté à mon égard, lors de l'élaboration de ce travail.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur A. BOUBAKEUR, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail et de présider le jury d'examen.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs O. LAMROUS et O. RAFIL Maîtres de conférences au département de physique de la Faculté des Sciences de l'UMMTO (Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou), ainsi qu'à Monsieur N. MUFIDZADA Maître de conférences au département d'Electrotechnique de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'UMMTO, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner mon travail et de faire partie du jury de soutenance.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Assurance Qualité de CABEL de Gué de Constantine (Alger).

Que Monsieur R. KHAILI, Assistant en Management et Monsieur K. OURBIH Chef de Département Assurance Qualité, trouvent ma profonde reconnaissance, pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein de l'entreprise et pour m'avoir facilité l'accès au matériel du laboratoire.

Je tiens également à remercier Monsieur A. HEROUACHE, H. MERFOUD et S. CHERABA, respectivement Chef de Service, Chef de Section et Technicien des Essais Electriques au Laboratoire de Contrôle de Qualité, pour l'aide permanente qu'ils m'ont apporté et pour le climat d'amitié qui régnait durant les essais.

Mes remerciements vont aussi à Madame LASSAS responsable du Laboratoire de Chimie, S. TEBBAR Chef de Section Mélange et Formulation, A. MAHMOUDI Chef de Section Analyses Chimiques, M. MORSI et H. BENZIADA Techniciens Chimistes au Laboratoire de Chimie.

Que Monsieur M. CHABANI Chef du Centre de Documentation trouve l'expression de ma gratitude pour sa disponibilité constante quant à la mise à ma disposition de la documentation nécessaire pour la réalisation de ce travail.

Il m'est agréable de remercier tout le personnel de CABEL de Gué de Constantine.

J'exprime ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements à Monsieur T. Ahmed ZAID Chef de Département de Génie Chimique de l'ENP d'Alger et à Mademoiselle R. BENOUGHLIS Technicienne de Laboratoire de Chimie du même département, ainsi qu'à Monsieur A. SAHMOUNE Chef de Département de Chimie de la Faculté des Sciences de l'UMMTO, pour l'aide qu'ils m'ont apporté et pour m'avoir facilité l'accès et l'utilisation du matériel de leurs laboratoires respectifs.

Enfin, je remercie toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

TABLE DES MATIERES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
I.1. GENERALITES SUR LES ISOLANTS SOLIDES.....	4
I.1.1. Polarisation dans les polymères.....	4
I.1.2. Phénomènes de conduction dans les diélectriques solides.....	8
I.1.3. Polymères et polymérisation.....	9
I.1.3.1. Classification.....	10
I.1.3.2. Structure.....	10
I.1.3.3. Synthèse des polymères.....	10
I.1.3.4. Procédés de polymérisation.....	11
I.2. PRESENTATION DU MATERIAU.....	12
I.2.1. Composition.....	12
I.2.2. Formulation.....	13
I.2.2.1. Les charges.....	14
I.2.2.2. Les plastifiants.....	14
I.2.2.3. Les agents de vulcanisation.....	15
I.2.3. Mise en œuvre.....	17
I.2.4. Propriétés.....	18
I.2.4.1. Propriétés physico-chimiques.....	18
I.2.4.2. Propriétés électriques.....	19
I.2.4.3. Propriétés mécaniques.....	19
I.2.5. Applications.....	20
I.3. VIEILLISSEMENT THERMIQUE DES POLYMERES.....	20
I.3.1. Vieillissement physique.....	21
I.3.1.1. Modification de la morphologie.....	21
I.3.1.2. Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif.....	21
I.3.1.3. Chocs thermiques.....	21
I.3.1.4. Phénomènes de transport.....	21
I.3.2. Vieillissement chimique.....	22
I.3.2.1. Oxydation.....	23
I.3.2.2. Réticulation.....	23
I.3.2.3. Dépolymérisation.....	23
I.3.2.4. Coupure de chaînes statistiques.....	23
I.3.3. Endurance thermique des polymères.....	24
I.3.3.1. Position des travaux.....	24
I.3.3.2. Principe.....	25

I.3.3.3. Choix des températures de vieillissement.....	27
I.3.3.4. Choix des caractéristiques mesurées et des critères de fin de vie.....	27
I.3.3.5. Vitesse de dégradation.....	28
I.3.4. Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'EPDM.....	28
I.3.4.1. Résistivité transversale.....	28
I.3.4.2. Permittivité relative.....	30
I.3.4.3. Facteur de dissipation.....	30
I.3.4.4. Propriétés mécaniques.....	31
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	34
II.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	34
II.1.1. Mode opératoire.....	34
II.1.2. Découpage des éprouvettes.....	35
II.2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	36
II.2.1. Dispositifs pour les essais électriques.....	36
II.2.2. Dispositif pour les essais mécaniques.....	39
II.2.3. Dispositif pour les essais de perte de masse.....	40
II.3. ESSAIS DE VIEILLISSEMENT THERMIQUE	40
II.3.1. Conditionnement des éprouvettes.....	40
II.3.2. Essais électrique.....	40
II.3.2.1. Mesure de la résistivité transversale.....	40
II.3.2.2. Mesure de la permittivité relative et du facteur de dissipation.....	41
II.3.2.3. Mesure de la rigidité diélectrique.....	42
II.3.3. Essais mécaniques.....	43
II.3.3.1. Mesure de la résistance à la traction.....	43
II.3.3.2. Mesure de l'allongement à la rupture.....	43
II.3.4. Propriétés physiques.....	44
II.3.4.1. Essais de perte de masse.....	44
II.3.4.2. Changement de couleur du matériau.....	44
II.4. ESSAIS DE VARIATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.....	44

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS.....	45
III.1. INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES DE L'EPDM.....	45
III.1.1. Résistivité transversale.....	45
III.1.2. Permittivité relative.....	47
III.1.3. Facteur de pertes diélectriques.....	48
III.1.4. Indice de pertes diélectriques.....	50
III.1.5. Rigidité diélectrique.....	51
III.2. INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES MECANQUES DE L'EPDM.....	52
III.2.1. Résistance à la traction.....	52
III.2.2. Allongement à la rupture.....	53
III.3. INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES DE L'EPDM.....	54
III.3.1. Perte de masse.....	54
III.3.2. Changement de couleur.....	55
III.4. VARIATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	57
III.4.1. Variation de la résistivité transversale en fonction de la température.....	57
III.4.2. Variation de la permittivité relative en fonction de la température.....	59
III.4.3. Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la température.....	62
III.4.4. Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la température.....	65
CONCLUSION.....	68
ANNEXE.....	71
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	72

Les systèmes d'isolation sont conçus dans un contexte pour lequel on doit prendre en considération l'environnement dans lequel ils doivent fonctionner. Les câbles électriques de moyenne et de haute tension étaient isolés traditionnellement à l'aide du papier. Ces dernières années, et vu les différents inconvénients que présente cette isolation, le champ a été laissé aux isolants synthétiques [1].

Les matériaux synthétiques, obtenus presque exclusivement à partir du pétrole, ont envahi progressivement toutes les branches de l'industrie électrique. Les progrès accomplis récemment se traduisent, par la conquête pratiquement totale à court terme, du secteur des câbles d'énergie par les polyoléfines (polyéthylène PE, polyéthylène réticulé chimiquement PRC), le polychlorure de vinyle PVC, les élastomères tels que l'éthylène propylène diène monomère EPDM etc....[2].

A plus ou moins long terme, le domaine des isolants solides devra tenir compte de nombreux effets externes ; dès à présent, ses préoccupations se manifestent par la réalisation des objectifs suivants :

- Eviter l'utilisation de produits toxiques au cours des opérations de fabrication.
- Réduire la consommation d'énergie lors de la mise en œuvre des isolants.
- Augmenter la fiabilité des matériels en améliorant les performances des matériaux par un contrôle poussé et l'utilisation d'essais d'endurance.

Le secteur des câbles termine sa mutation, du moins avec l'adoption des polymères synthétiques, soit pour l'isolation du câble et des accessoires, soit pour le gainage et à tous les niveaux de tension. Des évolutions sont prévisibles tant au plan des procédés de fabrication, que dans les formulations d'isolants, mais il ne faut pas s'attendre à des changements importants ; les polyoléfines (PE, PRC, EPDM) resteront maîtres du terrain encore pendant de nombreuses années,

compte tenu de leurs prix qui se situent parmi les plus bas et de leurs caractéristiques.

Un rapide historique de l'isolation des câbles paraît utile [3]. En 1847, Siemens avait fabriqué les premiers fils télégraphiques isolés au caoutchouc. A la fin du siècle, l'isolation est réalisée soit à partir d'une matière vulcanisée, soit à partir d'un matériau imprégné. Vers 1900, on pose aux USA des câbles 25kV isolés au caoutchouc, et en 1911, les premières liaisons HT à 60kV sont réalisées.

De nombreux perfectionnements sont apportés par la suite : emploi de charges à la cire et gaines d'aluminium. Le caoutchouc naturel a été très employé entre 1920 et 1950 pour les fils et câbles de la construction et de l'industrie, mais il est très supplanté par les résines et élastomères extrudables (PVC, PE,...). Ensuite les recherches se sont portées sur les synthétiques non halogènes, ne comportant ni chlore, ni brome ou autres ; apparaissent alors les caoutchoucs synthétiques tels que les caoutchoucs éthylène-propylène (EPR, EPDM).

En 1954, le professeur G.Natta [4] et ses collaborateurs parviennent à polymériser des alpha-oléfinés (par exemple le propylène) en utilisant des catalyseurs du type 'Ziegler' et démontrent que la copolymérisation d'éthylène et de propylène conduit à des produits présentant les caractéristiques d'un élastomère. Les premiers échantillons de caoutchouc d'éthylène-propylène sont produits par ESSO Chemical à Baton-Rouge (USA). En 1963, K.Ziegler et ses collaborateurs [4] découvrent un procédé de polymérisation de l'éthylène à basse pression qui implique l'utilisation d'un catalyseur complexe obtenu par l'interaction d'alkyl aluminium et d'un composé métallique constituant un co-catalyseur (par exemple $TiCl_4$). La production des terpolymères d'éthylène-propylène commence à Baton-rouge (USA). Le premier élastomère d'éthylène-propylène était un simple copolymère (désignation EPM). Ce type présente une très grande inertie vis-à-vis des diverses conditions ambiantes de travail mais il ne peut être vulcanisé qu'au moyen de peroxydes ou autres systèmes générateurs de radicaux libres. Les terpolymères EPDM sont d'un intérêt plus marqué pour un grand nombre d'utilisations. Ils trouvent des applications beaucoup plus

variées parcequ'ils peuvent être vulcanisés au moyen de soufre et d'accélérateurs (aussi bien que par des peroxydes pour obtenir des propriétés spéciales).

Dans ce travail, nous traiterons l'EPDM. Celui-ci appartient à la famille des caoutchouc élastomères [4], il est caractérisé principalement par une haute inertie vis-à-vis des produits chimiques et par une remarquable résistance à de nombreux facteurs tels que : intempéries, ozone, humidité, décharges électriques et température. Cependant, et comme tous les autres polymères, l'EPDM pourra voir ses qualités diminuer au cours du temps sous l'action séparée ou combinée de ces facteurs. Cette étude est consacrée à l'influence de la chaleur sur les propriétés de l'EPDM utilisé dans l'isolation des câbles électriques. Ce vieillissement thermique peut avoir comme conséquences une diminution des propriétés mécaniques, des propriétés électriques, ainsi qu'une influence sur les propriétés physiques comme par exemple un rétrécissement du matériau ou un changement de couleur et une perte de masse.

Afin de mettre en évidence et de constater tous ces phénomènes, nous avons réalisé des essais au laboratoire de contrôle de qualité de l'unité Câblerie électrique de Gué de Constantine (CABEL). Trois parties constituent notre travail.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique, qui comporte des généralités sur les isolants solides, la présentation du matériau et les mécanismes et processus intervenant lors du vieillissement thermique de l'EPDM en particulier et des isolants solides en général.

Le deuxième chapitre est réservé aux techniques expérimentales et dans lequel nous avons présenté les différents dispositifs d'essais et de mesures utilisés.

Les résultats d'essais et les interprétations qui en découlent sont présentés dans le troisième chapitre.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Nous donnerons dans cette étude un aperçu sur les isolants solides, ensuite nous ferons la présentation du matériau à étudier et enfin, nous citerons les différents paramètres caractérisant le vieillissement thermique des isolants solides en général et de l'EPDM en particulier.

I.I. GENERALITES SUR LES ISOLANTS SOLIDES :

Les isolants solides sont des éléments de base des isolations à haute tension. Ils comportent en plus par rapport aux autres isolants, la particularité d'assurer la rigidité mécanique des matériels électriques. Du point de vue microscopique, les diélectriques sont constitués d'atomes pour lesquels les forces de liaison dues à la structure du milieu rendent difficile le déplacement des porteurs de charges. Sous l'effet du champ électrique intense appliqué, l'énergie ionique sera suffisante pour passer de la bande de valence à la bande de conduction [5].

I.1.1. Polarisation dans les polymères :

Dans un diélectrique imparfait, la polarisation est due à des mécanismes de déformation de la répartition des charges électriques sous l'influence du champ électrique. Dans un champ électrique alternatif, cette polarisation ne suit pas le champ d'une façon instantanée. Cette relaxation diélectrique induit une perte d'énergie. Une telle configuration est équivalente à un circuit comportant une résistance en parallèle avec une capacité (Fig.I.1) [6].

La polarisation est donc caractérisée par l'apparition de deux minces couches de charges électriques de signes opposés, chacune sur une face du matériau [7]. La relaxation est due au fait, au déphasage entre le déplacement électrique D et le champ électrique E qui fait, qu'en tension alternative, la polarisation par orientation des dipôles est plus difficile et entraîne des pertes d'énergie active,

d'où [5] :

$$D = \varepsilon E \quad (1.1)$$

où : ε est la permittivité complexe absolue du diélectrique définie comme :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (1.2)$$

avec : ε_r est la permittivité complexe relative du diélectrique définie comme :

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j \varepsilon_r'' \quad (1.3)$$

ε_r' : Permittivité relative du diélectrique définissant la composante du courant I_{C_0} (composante de pertes réactives).

ε_r'' : Permittivité relative du diélectrique définissant la composante du courant I_R en phase avec la tension (composante de pertes actives).

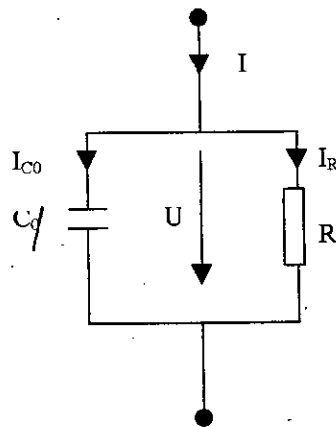


Fig.I.1. Circuit équivalent parallèle représentant un diélectrique.

Constatant que lorsqu'un diélectrique remplace le vide entre les armatures d'un condensateur, ce dernier voit sa capacité s'accroître, la notion de permittivité relative a été introduite par :

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (1.4)$$

La relation fondamentale du condensateur (avec perte) en régime sinusoïdal est :

$$I = j\omega \varepsilon_r^* C_0 U = I_R + j I_{C_0} \quad (1.5) \quad \varepsilon_r = \varepsilon'' - j\varepsilon'$$

En introduisant (1.3) dans (1.5), on obtient :

$$\varepsilon'_r = \frac{I_{C_0}}{\omega C_0 U} \quad (1.6)$$

$$\varepsilon''_r = \frac{I_R}{\omega C_0 U} \quad (1.7)$$

Lorsque l'on néglige les pertes : $\varepsilon''_r = 0$ et $\varepsilon_r = \varepsilon'_r$.

La séparation des charges positives et négatives ainsi produites entraîne l'apparition de dipôles électriques qui tendent à s'aligner dans la direction du champ électrique [8]. Toutefois, un déphasage subsiste entre la direction du champ électrique et l'établissement des dipôles, entraînant une dissipation d'énergie responsable des pertes diélectriques caractérisée par $\text{tg } \delta$, représentant le facteur de dissipation ou l'angle de pertes (Fig.I.2).

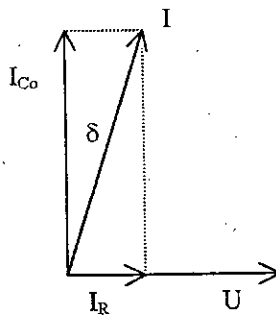


Fig.I.2. Diagramme de Fesnel pour un condensateur contenant un diélectrique imparfait.

On calcule ce facteur en faisant le rapport entre la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance équivalente du diélectrique :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_R}{I_{C_0}} = \frac{\omega \varepsilon_r'' C_0 U}{\omega \varepsilon_r' C_0 U} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (1.8)$$

ou encore :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{RC_0 \omega} \quad (1.9)$$

Il existe une deuxième configuration où un isolant peut être modélisé par un schéma équivalent série (Fig.I.3).

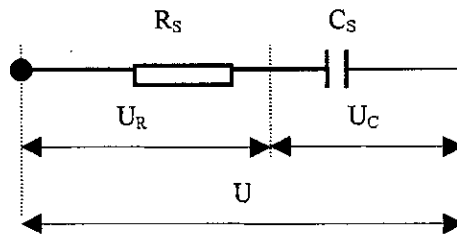


Fig.I.3. Circuit équivalent série représentant un diélectrique

Dans ce cas, le diagramme de Fresnel est représenté en figure I.4 .

avec :

$$\operatorname{tg} \delta = \omega R_S C_S \quad (1.10)$$

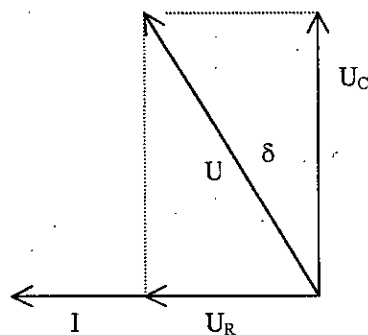


Fig.I.4. Diagramme de Fresnel pour un diélectrique imparfait.

Avec les polymères couramment utilisés, la conductivité en courant continu est souvent faible et les dissipations d'énergie en courant alternatif proviennent

principalement de la relaxation des différentes polarisations [6].

I.1.2. Phénomènes de conduction dans les diélectriques solides :

Les isolants solides sont utilisés dans plus de 90% des cas pour l'isolation électrique [9]. Ces matériaux dont font partie la plupart des polymères ont une structure semi-cristalline ou amorphe. L'application d'un champ électrique à un isolant peut injecter les électrons et faire déplacer les ions dans le matériau. Dès qu'un chemin conducteur est établi entre les électrodes, il y a passage d'un fort courant amenant le court-circuit et la destruction du matériau.

Nous énumérons dans ce qui suit quelques modèles de claquage dans les isolants solides :

Selon Wagner (1922) [10], lorsqu'il apparaît un point chaud dans un isolant traduisant son incapacité de dissiper l'énergie pour une augmentation de la conduction électrique et des pertes diélectriques, l'échauffement localisé provoque une dégradation du matériau, puis son claquage.

Pour expliquer des claquages survenant dans des temps très courts, Von Hippel et Frohlich (1932 et 1937) [7] ont pensé que l'énergie du champ électrique est transmise au matériau par des électrons mobiles qui mettent en vibration les ions du réseau ; dès que l'énergie moyenne acquise par les électrons est supérieure à celle dissipée dans le réseau, le claquage peut se produire.

Quant à Seitz (1949) [7], en s'inspirant du modèle de Townsend, il a calculé le nombre d'électrons présents dans une avalanche, soit 10^{12} électrons, qui sont considérés comme responsables de la destruction de l'isolant.

Budenstein (1980) [7] pensait que les canaux gazeux qui se forment dans l'isolant sont générés par une accumulation d'énergie résultant de divers processus (polarisation, ionisation par collision, etc..) et présentent une conductivité très élevée pendant le claquage.

Il convient aussi de noter que pour d'autres théories plus anciennes, comme celle de Rogowski (1924) [7], le claquage serait dû à une rupture mécanique du réseau de

l'isolant.

Quant à Zener (1934) [7], il pensait à un effet de champ interne qui provoque le passage d'électrons mobiles de la bande de valence dans la bande de conduction par effet tunnel.

Il faut signaler enfin que [11] :

- La rupture est caractéristique de l'ensemble diélectrique système d'électrodes-tension appliquée.
- La rupture est un phénomène aléatoire, c'est-à-dire pour des échantillons d'un même diélectrique, placés dans des conditions expérimentales identiques, on n'obtient pas un champ de rupture unique, mais une distribution des valeurs.
- La rupture est un phénomène localisé : un des traits principaux de la rupture des isolants est la formation de canaux ou streamers qui se propagent à travers le diélectrique. Dès qu'un chemin conducteur est établi entre les électrodes, le courant qui le traverse crée un échauffement menant éventuellement à la formation d'un plasma. C'est la densité du diélectrique qui détermine si les chemins de rupture sont temporaires ou permanents.

I.1.3. Polymères et polymérisation :

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure [12].

Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes [13].

L'échantillon polymère sera donc caractérisé par des grandeurs moyennes :

- DP le degré de polymérisation, c'est-à-dire le nombre de motifs dans la macromolécule.
- $M = M_0 \cdot DP$ la masse moléculaire, avec M_0 masse du motif élémentaire.
- N le nombre de macromolécules.

I.1.3.1. Classification :

On distingue :

- Les polymères linéaires : Ces polymères ont leurs motifs arrangés suivant un enchaînement unidimensionnel, sont fusibles et solubles dans les solvants organiques. Ces polymères ont aussi un comportement thermoplastique, c'est-à-dire qu'ils sont liquides à haute température et solides à basse température.
- Les polymères réticulés : Ces polymères constituent des réseaux tridimensionnels insolubles et infusibles.

Du point de vue évolution de leur permittivité en fonction de la température et de la fréquence, on peut classer les polymères en polymères apolaires et en polymères polaires [6].

- Les polymères apolaires sont généralement de très bons isolants, avec un indice de pertes faible, de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} et une permittivité quasi constante (2.5 à 3).
- Les polymères polaires possèdent au contraire dans leurs molécules des atomes (généralement électronégatifs tels que F, Cl, O, N) qui fournissent des dipôles. Ils ont à un degré plus ou moins grand, une permittivité élevée (3.5 à 10) et un indice de pertes élevé (10^{-2} à 10).

I.1.3.2. Structure :

Les macromolécules peuvent être constituées d'un seul type de motif, c'est le cas des homopolymères, ou bien être constituées de motifs différents A, B, etc...qui s'arrangent au hasard en bloc AA...BB..... ou en séquence alternée ABAB, etc....Dans le cas où il y a deux motifs différents dans la chaîne, on obtient un copolymère ; avec trois motifs, il s'agit d'un terpolymère ; beaucoup plus rarement on trouve les tétrapolymères [14].

I.1.3.3. Synthèse des polymères :

Deux types principaux de réactions permettent l'obtention de macromolécules [14] :

- La polycondensation ou polymérisation par étapes fait intervenir des réactions classiques de la chimie organique avec élimination d'un résidu simple. La croissance des macromolécules est le résultat de réactions entre les groupes fonctionnels réactifs des précurseurs.
- La polyaddition ou polymérisation en chaîne est une réaction en chaîne dans laquelle un centre actif initial permet la formation de macromolécules par réunion de molécules simples ou monomères.

I.1.3.4. Procédés de polymérisation :

Quel que soit le type de polymérisation, polyaddition ou polycondensation, la synthèse industrielle des polymères est effectuée selon quatre méthodes principales :

a- Procédés en masse :

Le procédé en masse est très souvent employé dans le cas des réactions de polycondensation. La réaction a lieu en milieu homogène à une température suffisante pour que les monomères soient fondus. La polycondensation en masse permet d'obtenir un polymère directement utilisable qui ne contient pas de sous-produits ni de solvant.

Dans le cas des réactions de polyaddition, le procédé en masse conduit à des polymères de masses moléculaires élevées ayant de bonnes propriétés mécaniques mais le dégagement thermique est important ce qui rend difficile le contrôle de la réaction et la polymérisation de grandes quantités de monomère.

b- Procédés en solution :

Dans les procédés en solution, l'emploi d'un solvant permet une meilleure dissipation de la chaleur de réaction. Ces procédés nécessitent des équipements complexes et onéreux pour la récupération et la purification du solvant.

c- Procédés en suspension :

Les procédés en suspension sont essentiellement utilisés dans le cas des polyadditions radicalaires. Le monomère est dispersé dans un liquide, l'eau en général, qui est non solvant du monomère et du polymère.

d- Procédés en émulsion :

Les procédés en émulsion sont surtout utilisés dans le cas des réactions de polyaddition. Le monomère doit être insoluble ou peu soluble dans le milieu dispersant, l'eau en général, et être polymérisable par des radicaux libres.

Le monomère est maintenu sous forme d'émulsion micellaire grâce à un agent tensio-actif et une agitation énergique. Le système catalytique est soluble dans l'eau, milieu dispersant, et non plus dans le monomère comme dans le procédé en suspension.

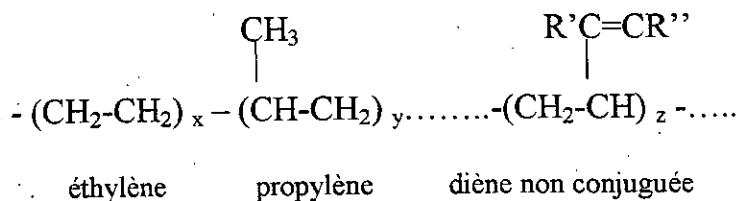
I.2. PRESENTATION DU MATERIAU :

Les élastomères d'EPDM sont de nos jours l'un des sujets parmi ceux qui évoluent le plus dans l'industrie du caoutchouc. Le nombre des producteurs d'EPDM a augmenté très rapidement et aucun type d'EPDM fabriqué n'est semblable à un autre, ni du point de vue composition ni du point de vue comportement dans la mise en œuvre et la vitesse de cuisson [15]. Parmi ces producteurs nous citerons, ESSO Chemical (USA) qui produit l'EPDM sous le nom commercial de 'VISTALON', et Du Pont de Nemours qui produit une famille d'EPDM appelée 'NORDEL' [16].

I.2.1. Composition :

D'une façon générale, un élastomère d'EPDM est un terpolymère d'éthylène, de propylène et d'un diène non conjugué, contenant habituellement 2 à 10% de ce dernier. La structure est constituée par une chaîne totalement saturée, conférant une excellente résistance à l'ozone, à la chaleur et aux intempéries,

caractéristiques de cette classe d'élastomères [15].



Les paramètres variables de la macromolécule sont :

- Le rapport éthylène propylène.
- La nature du diène.
- La teneur en diène.
- La masse moléculaire.
- La structure moléculaire.

En faisant varier le rapport éthylène /propylène, on peut obtenir des produits allant des matières plastiques aux élastomères. La nature du diène et sa teneur déterminent la vitesse de vulcanisation. La nature du diène peut également être responsable du comportement vis à vis d'un système de vulcanisation donné. La masse moléculaire et la structure moléculaire déterminent évidemment la viscosité, les caractéristiques de mise en œuvre et les propriétés mécaniques des vulcanisats [15].

Les diènes non conjugués qui sont, ou qui ont été utilisés dans la polymérisation des EPDM, sont le dicyclopentadiène (DCPD), l'éthylène norbornène (ENB) et l'héxadiène1-4 (HD) [16].

1.2.2. Formulation :

Lors de la mise en œuvre du caoutchouc, on utilise des produits auxiliaires pour la réticulation ainsi que pour l'action sur les propriétés de transformation et de vulcanisation [17]. Les tâches de ces adjuvants sont diverses. On distingue en effet, les systèmes de réticulation, les charges, les plastifiants, etc...

I.2.2.1. Les charges :

Les charges permettent de moduler un grand nombre de propriétés comme, par exemple [17,18] :

- La résistance au déchirement et à la rupture.
- Le prix de revient.
- La dureté des produits vulcanisés.

L'EPDM est un polymère amorphe, en conséquence, comme les autres élastomères qui ne cristallisent pas, la résistance à la rupture des mélanges pure gomme est faible.

Les noirs Furnace sont les plus utilisés pour l'EPDM, car ils contribuent à un mélange aisé, donnent des mélanges lisses et des vulcanisats possédant de bonnes caractéristiques de résistance à la rupture, au déchirement et une bonne résistance à la déformation rémanente par compression [19].

Les charges actives qui ne sont pas à base de noir sont surtout l'acide silicique et des silicates. On peut citer comme exemples de silicates utilisés, le silicate d'aluminium et le silicate de calcium [17].

I.2.2.2. Les plastifiants :

Le rôle des plastifiants est de faciliter la mise en œuvre des mélanges et surtout de régler le module et la dureté du mélange en fonction de la dose et la nature de la charge

[18]. Les huiles de pétrole sont d'excellents plastifiants de l'EPDM car elles sont très compatibles et peuvent être incorporées dans de larges proportions sans nuire beaucoup aux propriétés mécaniques. Des doses pouvant s'élever jusqu'à 150 parties d'huile sont courantes.

Les huiles naphthéniques sont largement utilisées pour leur plus grande compatibilité, leur facilité d'incorporation et leur prix modéré. Les vulcanisats de l'EPDM qui en contiennent ont généralement une bonne résilience. On préfère les huiles

paraffiniques quand la stabilité des teintes avant et après exposition à la chaleur et les problèmes de tachage sont primordiaux. De plus, ces huiles donnent les meilleures souplesses aux basses températures [15].

I.2.2.3. Agents de vulcanisation :

La réticulation du caoutchouc naturel par le soufre a donné son nom de « vulcanisation » aux réactions de réticulation du caoutchouc en général [17].

Les élastomères sont constitués de macromolécules linéaires peu ramifiées. Lorsque l'on soumet un élastomère brut, tel quel, à une contrainte, ces molécules linéaires ont tendance à glisser les unes par rapport aux autres, de sorte que la déformation résultant de la contrainte est essentiellement irréversible. On a affaire à un matériau plastique. Si l'on veut obtenir un matériau à comportement élastique, il faut créer entre les différentes macromolécules, des ponts qui forment un réseau rendant ces molécules solidaires les unes des autres et qui exercent des forces de rappel. Ainsi, lorsque le matériau subit une déformation, celle-ci est réversible. Ces ponts entre les macromolécules sont obtenus en cours de la vulcanisation. Cette vulcanisation est indispensable pour rendre un article fini, en caoutchouc, utilisable en pratique [18].

Divers systèmes de vulcanisation sont possibles, l'EPDM peut être vulcanisé avec des systèmes à base de soufre ou de peroxyde.

a- Vulcanisation par le soufre :

La vulcanisation par le soufre s'applique aux élastomères diéniques, qui conservent une double liaison dans leur molécule. Le principe réside dans la création de ponts de soufre entre deux macromolécules par réaction sur les doubles liaisons. Il s'agit en fait d'une réaction assez complexe qui fait intervenir [18,19] :

- des activateurs, généralement de l'oxyde de zinc et de l'acide stéarique.

- des accélérateurs, pour obtenir une vitesse et un état de vulcanisation satisfaisants. On trouve généralement un ou plusieurs accélérateurs primaires particulièrement actifs comme les thiurames (disulfure de tétraméthylthiurame), les carbamates (diéthylthiocarbamate de zinc, dibutyldithiocarbamate de zinc) et un thiazole comme accélérateur secondaire (mercaptobenzothiazole).

- du soufre : En jouant sur les doses respectives de soufre et d'accélérateurs, il est possible d'obtenir des ponts de soufre de différentes configurations qui conduisent, avec le même élastomère, à des comportements assez différents vis-à-vis des propriétés mécaniques, terme à la fatigue et résistance au vieillissement [18].

b- Vulcanisation par les peroxydes :

La vulcanisation par les peroxydes met en jeu un processus radicalaire. Sous l'action de la chaleur, le peroxyde se décompose en radicaux libres qui vont arracher un atome d'hydrogène à la macromolécule. Le centre actif ainsi créé réagira avec celui d'une autre macromolécule pour former une liaison C-C. Cette liaison C-C est solide et courte. Il en découle pour le mélange vulcanisé une excellente résistance au vieillissement et à la chaleur mais des propriétés mécaniques et dynamiques médiocres [18].

L'EPDM vulcanisé au peroxyde a la plus faible valeur de déformation rémanente par compression à n'importe quelle température, mais plus particulièrement entre 100°C et 180°C. Bien que le peroxyde de dicumyle soit le plus employé, d'autres comme le di-tertio-butylperoxyde de triméthylcyclohexane ou le di-tertio-butylperoxyde d'isopropyl-benzène peuvent être utilisés quand on cherche une activité plus grande et moins d'odeur [15]. Les peroxydes sont utilisés, le plus souvent, avec des promoteurs de vulcanisation dans le but est d'activer la cinétique de la réaction et d'augmenter la densité de réticulation [18].

I.2.3. Mise en œuvre :

L'introduction des ingrédients assurant le renforcement, la vulcanisation, etc. dans un élastomère brut nécessite de le rendre plastique, c'est-à-dire suffisamment malléable pour pouvoir absorber ces divers produits. Cette transformation s'effectue sur du matériel de mélangeage [20].

La polymérisation se fait en solution en présence de catalyseur de type Ziegler-Natta à base de Vanadium, tels que, VCl_4 . La proportion relative entre l'éthylène et le propylène est comprise entre 35 et 75% en poids d'éthylène, 25 à 55% de propylène. Le pourcentage du diène peut varier de 3 à 10% [21]. Le degré de polymérisation est contrôlé en suivant l'augmentation de viscosité de la solution [22]. Dès que l'élastomère a atteint un niveau de plasticité suffisant, on procède à l'incorporation des ingrédients (poudres et liquides) suivant un mode opératoire qui dépend de la composition de la formule, du type d'appareil utilisé, et assure la meilleure dispersion possible des produits pulvérulents.

Les différentes phases du mélangeage sont déclenchées automatiquement en fonction de la température ou du temps. La méthode d'incorporation la plus fréquente consiste, à plastifier la gomme, puis à introduire les ingrédients. Une méthode dite inverse est parfois utilisée avec certains élastomères fortement chargés : les charges et les plastifiants sont introduits les premiers, puis l'élastomère et enfin les ingrédients à l'exclusion, en général, des agents de vulcanisation. Cette méthode présente l'avantage de contraindre l'élastomère à absorber les charges, dès son introduction dans la chambre. Elle est aussi plus rapide [20].

La pâte plastique obtenue après mélangeage est ensuite reprise pour mise en forme par moulage, calandrage ou extrusion.

Les opérations de moulage sous presse ont pour but de contraindre les mélanges d'élastomères à prendre une forme définie et irréversible sous l'action de la chaleur et de la pression.

Le calandrage consiste en général à réaliser des feuilles, des enductions ou des assemblages. Les produits seront vulcanisés directement.

L'extrusion consiste à faire passer un mélange dans une filière de profil convenablement choisi pour obtenir des formes particulières en général et gainer des câbles électriques en particulier [22].

I.2.4. Propriétés :

I.2.4.1. Propriétés physico-chimiques :

- a- Une excellente résistance à l'ozone et à l'oxygène : des éprouvettes n'ont pas été affectées après 500h sous 100 ppm d'ozone avec un allongement de 20%. De plus aucun anti-oxygène ou cire n'est nécessaire pour obtenir cette résistance [15]
- b- Une excellente résistance aux intempéries : des mélanges noirs exposés en Floride pendant cinq années n'ont présenté aucune craquelure de surface.
- c- Une excellente résistance à la chaleur sèche et humide et à la vapeur : des essais à la chaleur de longue durée montrent qu'un EPDM vulcanisé au soufre possède une résistance aux fissurations par flexion bien au-delà des exigences normales en service. On peut même utiliser l'EPDM à des basses températures (jusqu'à -55°C) sans affecter la souplesse et la flexibilité de l'isolant. La plage d'utilisation en température peut varier entre -60°C et $+150^{\circ}\text{C}$ [16].
- d- Une excellente résistance aux produits chimiques et solvants polaires, comme l'eau, les fluides hydrauliques à base d'esters phosphatés, les cétones, les alcools et les glycols. L'EPDM a néanmoins une très faible tenue aux solvants hydrocarbonés et huiles : il gonfle de façon importante dans les huiles aliphatiques, aromatiques et les solvants chlorés [15].
- e- Une faible densité de 0.86 à 0.87 : la densité de l'EPDM est plus faible que celle de n'importe quel autre type d'élastomère. En pratique cela signifie qu'on fabrique un plus grand nombre de pièces par kilogramme de polymère.

- f- Une faible résistance au feu : l'EPDM, comme tous les élastomères, a le même comportement dans un incendie ; il brûle facilement et propage la flamme, mais ne produit pas de gouttes enflammées, il ne dégage pas de gaz corrosifs ou toxiques, à l'exception de CO et CO₂ et parfois d'une faible quantité de SO₂ provenant de certains agents de vulcanisation.

1.2.4.2. Propriétés électriques :

L'EPDM possède d'excellentes caractéristiques diélectriques mises en application en câblerie, pour isolation électrique.

- Résistivité transversale :

$$\rho_t = 10^{12} \text{ à } 10^{15} \Omega \cdot \text{cm} \quad [23,24]$$

- Permittivité relative :

$$\epsilon_r \approx 3 \text{ à } 20^\circ\text{C} \quad [25]$$

$$\epsilon_r = 3.67 \text{ à } 90^\circ\text{C} \quad [24]$$

- Facteur de dissipation :

$$\text{tg } \delta_{\text{max}} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ à } 20^\circ\text{C} \quad [24]$$

$$\text{tg } \delta_{\text{max}} = 40 \cdot 10^{-3} \text{ à } 90^\circ\text{C} \quad [24]$$

- Rigidité diélectrique :

$$E = 20 \text{ à } 35 \text{ kV/mm} \quad [26]$$

1.2.4.3. Propriétés mécaniques :

- L'EPDM possède une bonne résistance à la traction :

$$RT = 0.5 \text{ à } 1.5 \text{ Kg/mm}^2 \quad [26]$$

$$RT_{\text{min}} = 4.2 \text{ N/mm}^2 \text{ à } 20^\circ\text{C} \quad [24]$$

Elle peut atteindre jusqu'à 21.4 N/mm² [19]

- L'allongement à la rupture :

$$A\% = 300 \text{ à } 700\% \quad [26]$$

$$A\%_{\text{min}} = 200\% \text{ à } 20^\circ\text{C} \quad [24]$$

Il peut atteindre des valeurs allant de 250 à 730% pour les EPDM Nordel.

- Aux températures élevées supérieures à 140°C, l'EPDM perd ses propriétés mécaniques [19].

I.2.5. Applications :

L'EPDM a des applications diverses : industrie automobile, électroménager, différentes pièces moulées et surtout dans l'isolation des câbles électriques comme :

- Isolation des câbles haute tension.
- Isolation et gainage simultanés (câbles pour machine à souder).
- Isolation moyenne tension (jusqu'à 35kV).
- Isolation des fils d'allumage.
- Enrobage.
- Gaines de câbles.
- Câbles spéciaux pour les chemins de fer, les centrales nucléaires, la marine marchande, les mines etc...[27]
- Isolation basse tension.

I.3. VIEILLISSEMENT THERMIQUE DES POLYMERES :

On appellera vieillissement, tout phénomène (à l'exception des phénomènes purement mécaniques tels que le fluage ou la fatigue) se traduisant par une évolution lente et irréversible des propriétés du matériau. Le vieillissement thermique signifie tout phénomène traduisant une évolution, qui ne fait intervenir que le matériau, l'atmosphère et la température. Il peut faire intervenir aussi, des phénomènes purement physiques (dégazages, migration de plastifiants, évolution de la morphologie), ou des phénomènes chimiques. Ces phénomènes peuvent affecter la structure chimique des polymères, ou, dans certains cas, concerner seulement les additifs [28].

I.3.1. Vieillessement physique :

Le processus physique lié au vieillissement thermique vient du fait qu'il y a [29] :

- Modification de la configuration spatiale macromoléculaire.
- Pénétration de solvants et migration d'adjuvants.
- Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif.

I.3.1.1. Modification de la morphologie :

Le vieillissement physique se traduit par une augmentation de la compacité du réseau macromoléculaire, c'est - à - dire par une réduction du volume libre (volume disponible par les mouvements de segments de macromolécules). La masse volumique augmente, le coefficient de dilatation diminue, et le facteur de pertes diélectriques diminue [30].

I.3.1.2. Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif :

Les polymères sont siège de fissurations dans les zones les plus contraintes selon la qualité des polymères. Ce phénomène est dû aux forces de tension superficielles à l'interface polymère-liquide.

I.3.1.3. Chocs thermiques :

Lors de brusques variations de températures dans un isolant organique, un gradient de température s'instaure dans l'épaisseur du matériau, d'où une dilatation différentielle apparaît.

Les chocs thermiques peuvent entraîner des ruptures mécaniques [31].

I.3.1.4. Phénomènes de transport :

Selon qu'il y ait transfert de masse du matériau vers l'environnement ou l'inverse, on distingue :

a- Pénétration de solvants :

La pénétration de solvants se fait selon une loi de diffusion. Cette pénétration est facilitée lorsque le taux de réticulation est faible. Elle a pour conséquences, la plastification qui se traduit par une diminution du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture, une augmentation de l'allongement à la rupture et la diminution de la température de transition vitreuse [30].

b- Perte d'adjuvants :

Les polymères contiennent souvent des substances organiques de faible masse moléculaire. Des substances peuvent, sous l'effet de la température, migrer plus ou moins lentement hors du matériau.

La perte de plastifiants par migration peut concerner des quantités relativement importantes, donc affecter de façon non négligeable les propriétés (notamment mécaniques) du matériau. La vitesse de migration d'un plastifiant est en raison inverse de sa tension de vapeur, qui est elle-même liée dans une certaine mesure à la masse moléculaire [28].

On observera dans le cas de plastifiants, une diminution de l'allongement à la rupture, une augmentation de la température de transition vitreuse et du module d'young. Dans le cas de stabilisants, c'est la stabilité chimique qui diminuera. Plusieurs mécanismes sont responsables de la migration des adjuvants ; nous pouvons citer l'évaporation, l'extraction [28,29].

Plusieurs études, au niveau du laboratoire de haute tension de l'école nationale polytechnique (ENP) effectuées sur le polychlorure de vinyle (PVC) ont montré l'affectation des propriétés mécaniques et électriques par le phénomène de migration d'adjuvants [32,33,34].

I.3.2. Vieillesse chimique :

Les processus chimiques intervenant dans la dégradation des polymères sont nombreux et variés, et dépendent bien entendu de la nature des isolants eux-mêmes. Cependant, quelques formes principales de détériorations sont retrouvées

dans la majorité des cas :

I.3.2.1. Oxydation :

La cause principale, reconnue depuis le plus longtemps, est l'oxygène qui s'attaque à la chaîne hydrocarbonée des polymères, en entraînant des scissions ou, au contraire, des réticulations parasites [35]. Ce processus d'oxydation est lent, et a pour conséquences la formation de produits acides qui augmentent la conductivité, ainsi que la coupure des chaînes qui est responsable d'une diminution de la charge de rupture [29,36].

I.3.2.2. Réticulation :

Le processus de réticulation est caractérisé par la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines, qui réduit la souplesse de l'isolant et son aptitude à l'allongement, ce qui a pour effet de le rendre cassant [37].

I.3.2.3. Dépolymérisation :

Des réactions de dépolymérisation peuvent prendre naissance même en l'absence d'oxygène. L'évaporation des produits de scissions de plus bas poids moléculaire a pour double conséquence, d'une part un retrécissement du matériau, d'autre part la formation de produits volatils, susceptible d'être à l'origine de bulles gazeuses, elles-mêmes responsables de décharges partielles dans les isolations à haute tension [36].

I.3.2.4. Coupure de chaînes statistiques :

Une grande variété de mécanismes chimiques peut être la cause de coupure statistique des chaînes, citons par exemple l'hydrolyse [29,38]. Sur le plan de la structure, ces coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moléculaire moyenne dans le cas des polymères linéaires et une diminution du taux de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels.

Les coupures de chaînes affectent considérablement les propriétés mécaniques du matériau [30].

I.3.3. Endurance thermique des polymères :

I.3.3.1. Position des travaux :

L'effet de la température sur les isolants électriques a été examiné en 1930, puisque Montsinger avait présenté une règle empirique décrivant le doublement de la durée de vie pour un abaissement de 10°C de la température de l'isolation au papier d'un transformateur [39]. Les travaux relatifs à l'endurance thermique des matériaux s'inscrivent comme toujours, mais peut-être plus encore en 1970, dans le cadre d'un contexte où sont réalisés d'assez nombreux travaux sur le plan international [40]. On peut citer comme exemple les travaux effectués par B.Fallou et P.Belloc [40], E.Moriame [41] et G.C.Montanari [42].

Les normes CEI 216 [43] et CEI 611 [44] sont des guides pour la détermination des propriétés et pour la préparation de procédures d'essai d'endurance thermique des matériaux isolants électriques. Ces méthodes d'essai qui sont fondées sur la loi d'Arrhénius relative aux vitesses de réactions chimiques, ont l'avantage de faciliter l'examen de n'importe quelle propriété importante en service. L'inconvénient vient du fait que, ces méthodes sont incapables d'élucider les transformations détaillées responsables du vieillissement observé.

La complexité du vieillissement et certaines autres limitations des essais conventionnels d'endurance ont conduit à utiliser des méthodes complémentaires basées sur les essais physico-chimiques pour faciliter les investigations [45].

Une autre méthode publiée dans la référence [29] par P.Paloniemi (1981) applique un principe dit processus de vieillissement égalisé « The equalized ageing process method (EAP), pour étudier l'endurance thermique (la méthode est détaillée dans cette référence).

Au niveau du laboratoire de haute tension de l'Ecole Nationale Polytechnique, plusieurs chercheurs ont étudié l'endurance thermique de certains polymères [32,33,46,47,48,49,50].

I.3.3.2. Principe :

La caractérisation du vieillissement ou de la stabilité à long terme doit permettre de répondre à l'une des questions simples suivantes :

- Pendant quel temps t peut-on maintenir un matériau (ou une isolation) sous la contrainte C_0 ?
- Si l'on désire une durée de maintien ou durée de vie donnée t_0 , quelle contrainte maximale C sera autorisée ?

Pour y répondre, il suffit de connaître la relation contrainte-temps $C = f(t)$ (Fig.I.5).

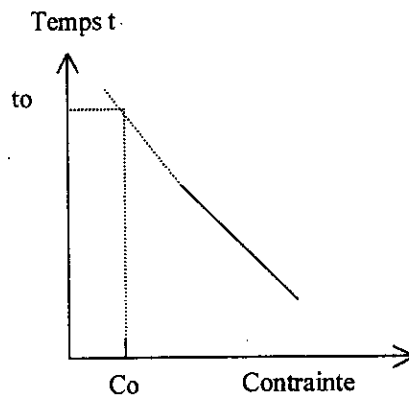


Fig.I.5. Relation contrainte-temps [39]

Pratiquement, l'établissement de cette relation passe par la détermination des variations d'une propriété du matériau en fonction du temps et ce pour diverses valeurs C_1, C_2, \dots, C_n de la contrainte appliquée (Fig.I.6).

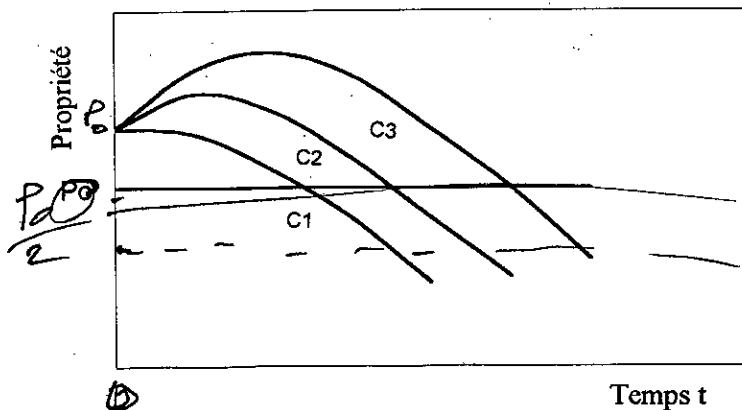


Fig I.6. Variations d'une propriété en fonction du temps pour diverses valeurs de la contrainte appliquée [39].

Si l'on se fixe une valeur de la propriété P_0 , choisie soit arbitrairement, soit en fonction de critères d'emploi représentatifs, on obtient la courbe $C(t)$ relative à la valeur P_0 . Il s'agit de ce qu'on a coutume d'appeler « courbe de durée de vie » [39]. Donc pour connaître les changements des propriétés d'un matériau résultant de l'exposition prolongée à une température, on le soumet à cette température, puis on détermine l'évolution de ces propriétés P en fonction du temps d'exposition, ce qui permet de tracer la courbe des variations $P = f(t)$. Le choix d'une valeur limite de cette propriété, P_0 , permet de déterminer le temps t_1 pour lequel cette limite est atteinte, qu'on nomme durée de vie. En répétant les essais à diverses températures, il est possible de tracer une courbe de durée de vie $t = f(T)$ (Fig.I.7).

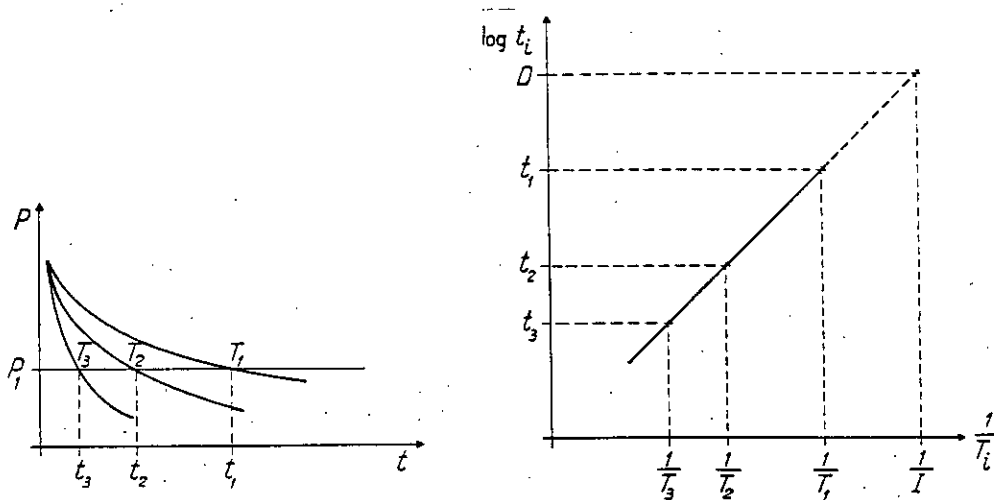


Fig.I.7. Principe de détermination de l'endurance thermique [37]

Par extrapolation, on déduit de cette courbe, la température T correspondant à une durée de vie conventionnelle servant de référence D . Cette température est appelée « indice de température IT » du matériau considéré.

En choisissant successivement comme propriété une caractéristique mécanique et une caractéristique électrique, on pourra définir un indice mécanique et un indice électrique. Il appartiendra ensuite aux utilisateurs de ces matériaux de choisir, en fonction de leur problème particulier, des matériaux ayant des indices situés dans la

gamme de températures qui leur convient [36,37].

Certains chercheurs font des vieillissements très accélérés (VTA) car les essais conventionnels prennent des fois des temps énormes, ce qui influe négativement sur le matériel et sur la célérité d'obtention des résultats. Le but de ces essais est de simplifier les résultats et de les exploiter sous formes abrégées représentant le comportement thermique du matériau. Deux formules sont proposées [39,51] :

- Il s'agit d'une part du profil d'endurance thermique ; celui-ci est composé de deux nombres égaux aux températures, exprimés en °C, qui correspondent sur le graphique d'endurance thermique à 20000 h et 5000 h.
- Il s'agit d'autre part, dans une formule encore plus abrégée de l'indice de température ; celui-ci est le nombre égal à la température, exprimée en °C, qui correspond sur le graphique d'endurance thermique, à un temps donné, normalement égal à 20000 h. Certains chercheurs prennent ce temps égal à 25000 h et même 40000h [52].

I.3.3.3. Choix des températures de vieillissement :

La norme CEI 216.1[43] décrit les conditions générales dans lesquelles sont effectuées les essais d'endurance thermique des matériaux isolants.

On retiendra pour le choix des températures de vieillissement, qu'elles sont au nombre de trois au moins, différant chacune de la plus voisine de 20°C. L'extrapolation nécessaire à la détermination de l'indice de température ne doit pas excéder 25°C.

I.3.3.4. Choix des caractéristiques mesurées et des critères de fin de vie :

Les caractéristiques étudiées doivent être à la fois représentatives des conditions d'emploi des matériaux dans les matériels et présenter une évolution dans le temps entre des limites extrêmes suffisamment éloignées, pour que les dispersions qui affectent les mesures ne risquent pas de masquer cette évolution.

Le plus généralement, on choisit une caractéristique électrique et une caractéristique

mécanique. On peut éventuellement y associer une caractéristique physique (perte de masse par exemple).

Le critère de fin de vie est déterminé pour chaque propriété comme étant la limite inférieure de cette caractéristique, au-delà de laquelle, le matériau n'est plus apte à remplir l'emploi auquel il est destiné, dans le matériel où il sera utilisé.

En pratique, on choisit souvent comme critère de fin de vie, une valeur égale à 50% de la valeur initiale pour les propriétés électriques et mécaniques [36]. Pour la perte de masse, le critère peut-être choisi égal à 3% de la valeur initiale pour l'EPDM [42].

1.3.3.5. Vitesse de dégradation :

La vitesse de dégradation des isolants solides en fonction de la température suit la loi d'Arrhenius :

$$\log V = -\frac{A}{T} + B \quad (1.11)$$

avec A,B des constantes.

On considère que la dégradation thermique s'opère généralement à partir d'une réaction unique, et l'on en déduit que le temps t nécessaire pour atteindre un état de dégradation donné, s'exprime par :

$$\log t = \frac{A}{T} + C \quad (1.12)$$

où A et C sont des constantes, avec $A = \frac{E}{R}$, E étant l'énergie d'activation du phénomène et R la constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

1.3.4. Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'EPDM :

L'EPDM a une excellente résistance à la chaleur. La résistance à la dégradation se situe juste après celle des élastomères coûteux tels que les silicones et les polyacrylates [16].

1.3.4.1. Résistivité transversale :

Expérimentalement, la conductivité donc la résistivité des polymères

suivent la loi d'Arrhenius [6] :

$$\rho_t = \rho_\infty \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1.12)$$

avec : ρ_∞ résistivité limite à température infinie.

E (J.mol⁻¹) énergie d'activation du phénomène.

T (K) température absolue.

R constante des gaz parfaits.

Le tracé de $\log \rho_t$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est une droite dont le calcul de la pente permet d'obtenir E .

L'équation de cette droite est :

$$\log \rho_t = \frac{A}{T} + B \quad (1.13)$$

avec A et B constantes caractéristiques du matériau.

La résistivité d'un EPR « Dutral » diminue avec la température (Fig.I.8) [53].

(EPR désigne l'élastomère d'éthylène propylène réticulé, Dutral désigne le nom commercial d'EPR fabriqué par Monteshell en Italie).

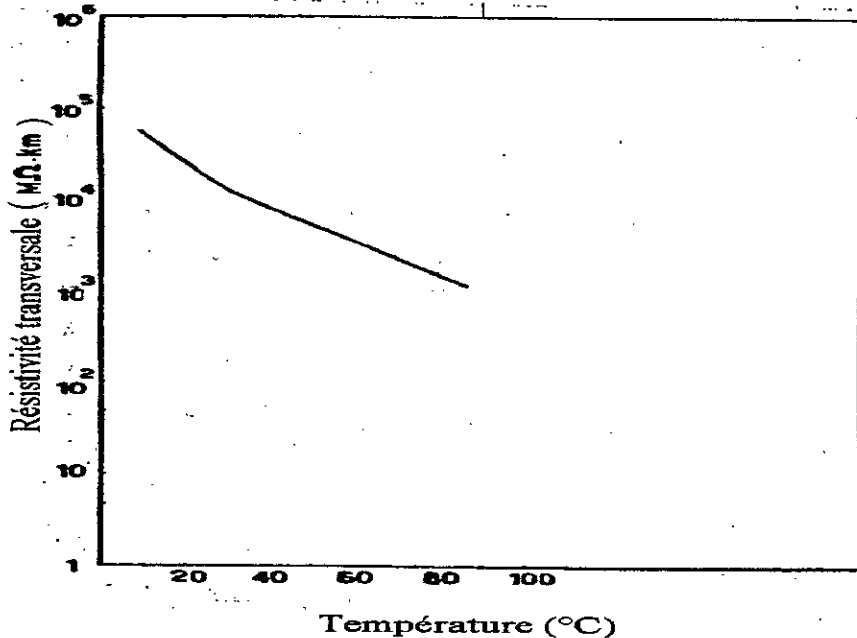


Fig.I.8. Variation de la résistivité transversale de l'EPR en fonction de la température [53].

I.3.4.2. Permittivité relative :

La permittivité relative de l' EPR, diminue très sensiblement en fonction de la température (Fig.I.9) [54].

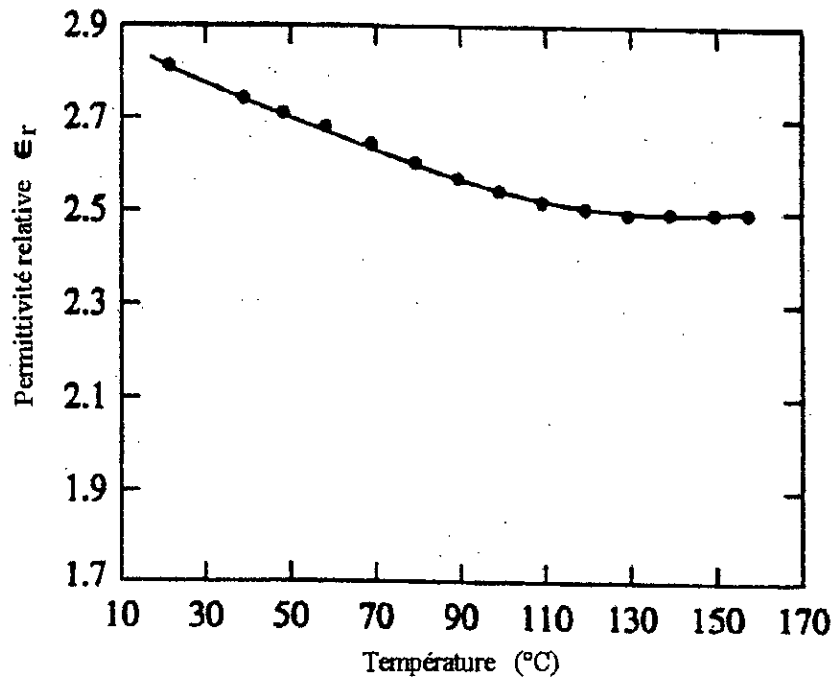


Fig.I.9. Variation de la permittivité relative de l'EPR en fonction de la température [54].

I.3.4.3. Facteur de dissipation :

Le facteur de dissipation de l' EPR , croit avec la température (Fig.I.10) [54].

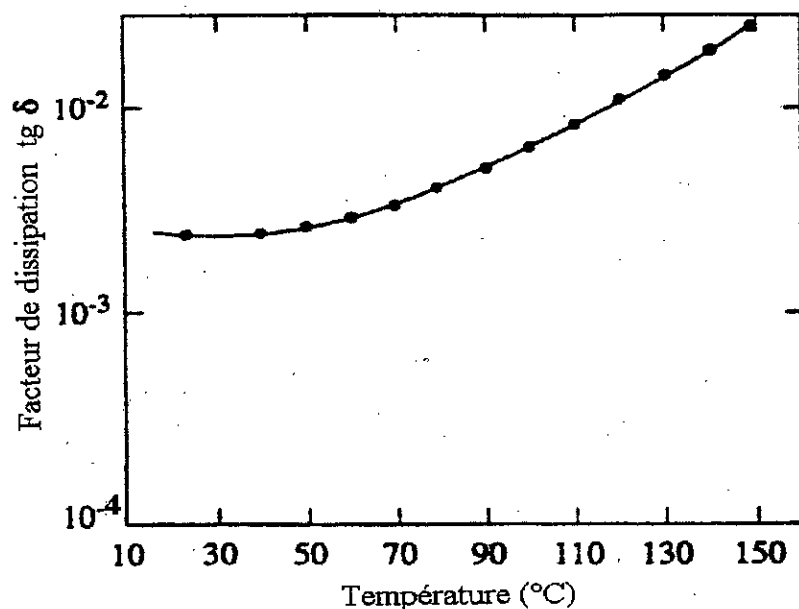


Fig.I.10. Variation du facteur de dissipation de l'EPR en fonction de la température [54].

I.3.4.4. Propriétés mécaniques :

En liaison avec sa structure chimique, les mélanges d'EPDM possèdent, à long terme, une résistance au vieillissement et à la chaleur bonne à excellente. Les mélanges d'EPDM Vistalon vulcanisés au soufre peuvent perdre une fraction importante de leur allongement à la rupture initial à des températures d'environ 90°C et au dessus.

Cependant, après un temps qui dépend de la température et de la formulation, la courbe allongement-temps se stabilise (Fig.I.11) [3].

La résistance à la traction augmente généralement avec le vieillissement, de ce fait on peut dire que l'effet global d'une exposition modérée à la chaleur est probablement bénéfique. Cependant, une remarque s'impose : une formulation spéciale peut accroître d'une façon significative la durée de service d'un EPDM Nordel à une température donnée. On citera comme exemple, l'influence du taux de soufre sur le vieillissement à la chaleur (Fig.I.12) [15].

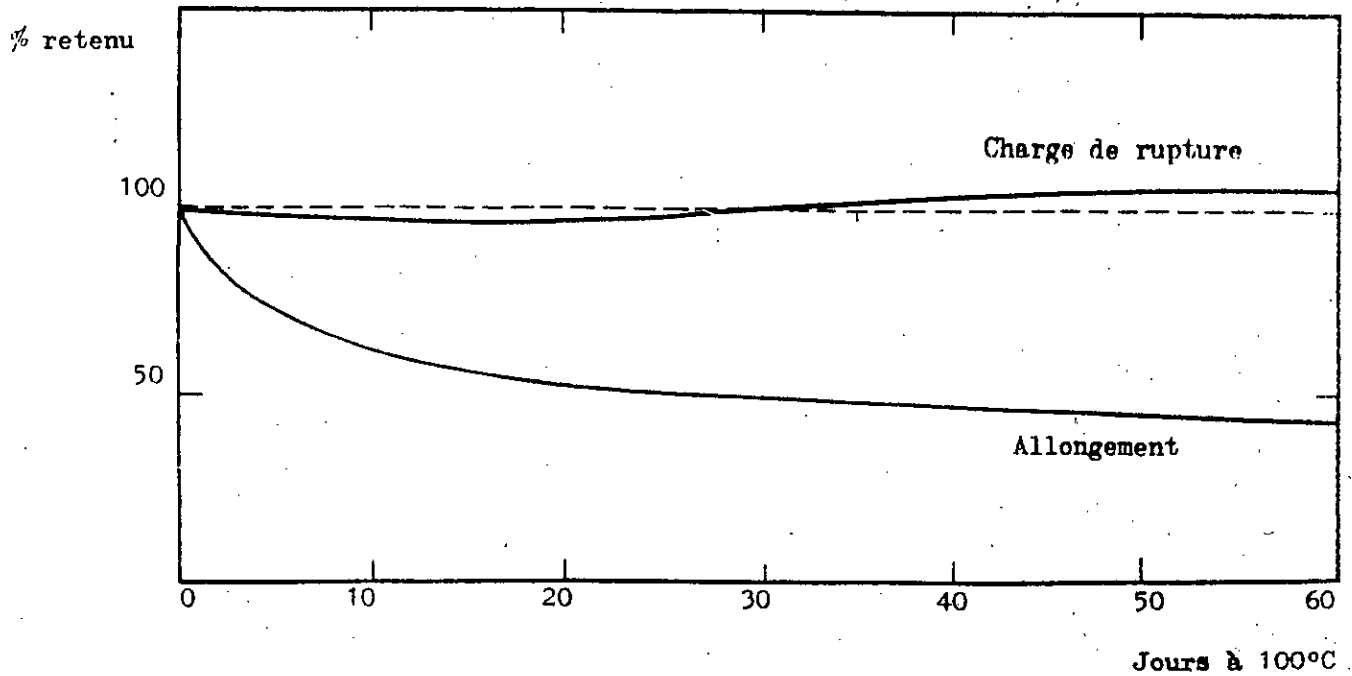


Fig.I.11. Variation de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture d'un EPDM Vistalon en fonction du temps de vieillissement à 100°C [3].

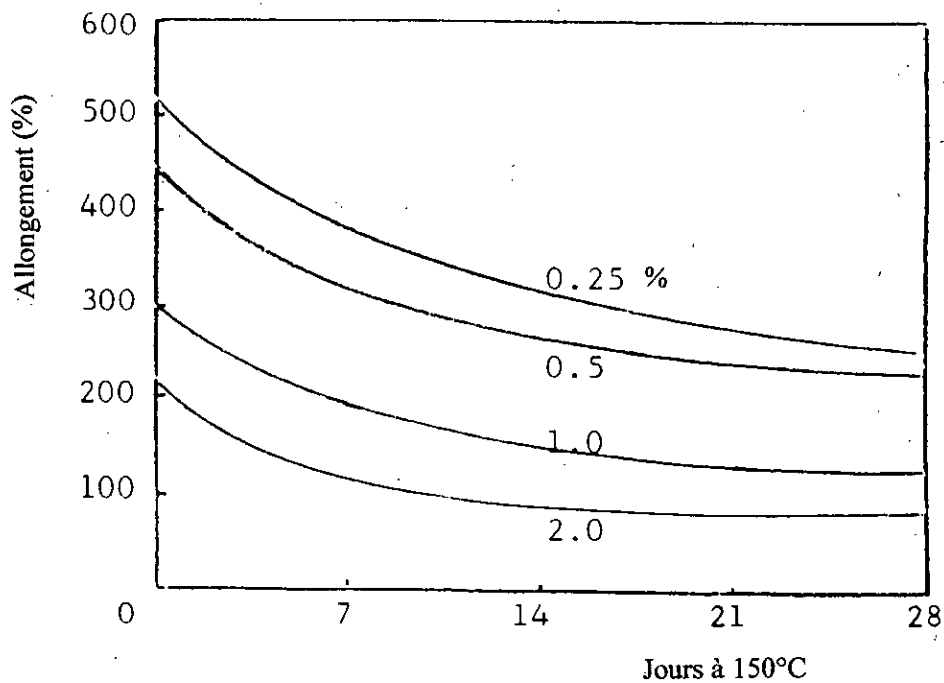


Fig I.12. Variation de l'allongement à la rupture d'un EPDM Nordel en fonction du temps de vieillissement à 150°C pour différents taux de soufre [15].

Cette étude bibliographique nous a permis de connaître certains résultats exposés sur le thème étudié, mais ces résultats ne sont pas nombreux à décrire la dégradation thermique à long terme, surtout du point de vue physique. Nous essayerons, à travers nos résultats, de donner plus d'informations et de détails concernant l'évolution des propriétés électriques, mécaniques et physiques en fonction du temps de vieillissement, afin de bien connaître le matériau à étudier.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux procédés expérimentaux utilisés pour l'évaluation pratique du phénomène du vieillissement thermique de l'EPDM. Pour cela, des essais électriques, mécaniques et des essais de perte de masse sont réalisés, afin de suivre l'évolution, en fonction du temps de vieillissement, des caractéristiques de l'EPDM qui en découlent.

II.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS :

II.1.1. Mode opératoire :

Le mélange "pure gomme" du polymère de base n'a que de médiocres propriétés physiques. Afin d'améliorer ses qualités, nous lui ajoutons des charges renforçantes, des plastifiants, des agents de vulcanisation et d'autres ingrédients.

Les différents constituants rentrant dans la formulation du mélange sont :

- Le carbonate de calcium et le silicate d'alumine, utilisés comme charges.
- L'huile minérale paraffinique, comme plastifiant.
- La stéarine ou acide stéarique, comme lubrifiant.
- Le vinyl silane (béta méthoxy ethoxy), comme agent de pontage entre charges et élastomère.
- Le peroxyde organique (tertio-butyl-isopropyl-benzène) comme agent de réticulation et le triallyl-cianurate (TAC) comme co-agent de réticulation.
- Le flectol H ou permanox TQ (trimethyldihydroquinoleine polymérisé) et le vulcanox ZMB (sel du zinc du mercaptobenzimidazole), comme agents anti-oxydants.

Pour préparer un mélange à base d'EPDM, trois opérations principales sont nécessaires : le mélangeage, la mise en forme et la vulcanisation.

Le mélangeage des matières premières (élastomère, charges, plastifiants et les agents de mise en œuvre) est effectué à l'aide d'un mélangeur à cylindres (mélangeur ouvert) à 80°C pendant une demi-heure. Après avoir obtenu le mélange homogène sous forme d'un manchon, on introduit les agents de réticulation.

Le mélange retiré du cylindre, est laissé se refroidir sur une surface propre et sèche. Il est ensuite acheminé à la presse à vulcaniser, préalablement réglée à 180°C, où s'effectuent simultanément en 10 minutes la mise en forme et la vulcanisation, à une pression constante de 300 kN.

Les plaques obtenues ont une surface de (250x250)mm² et une épaisseur de 2mm environ.

II.1.2. Découpage des éprouvettes :

Les plaques obtenues en mode opératoire sont découpées en éprouvettes de formes différentes, selon l'essai à effectuer.

Pour les essais électriques, on utilise des éprouvettes de forme circulaire de 78 mm de diamètre. Quant aux essais mécaniques et perte de masse, les éprouvettes sont découpées sous forme d'haltère (Fig.II.1) conformément à la norme CEI 811.1.1[55].

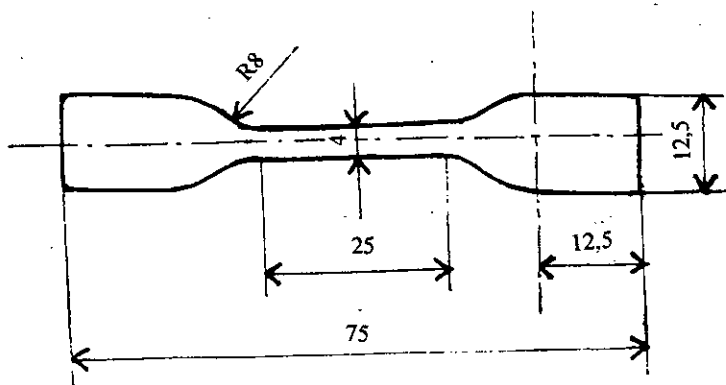


Fig.II.1. Eprouvette en forme d'haltère [55].

II.2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX :

Tous les essais ont été effectués au laboratoire de CABEL (Cablerie Electrique d'ALGER sis à Gué de Constantine), spécialisée dans la fabrication des câbles électriques.

II.2.1. Dispositifs pour les essais électriques :

La permittivité relative et le facteur de dissipation ont été mesurés à l'aide du pont de Shering dont le schéma électrique est donné par la figure II.2.

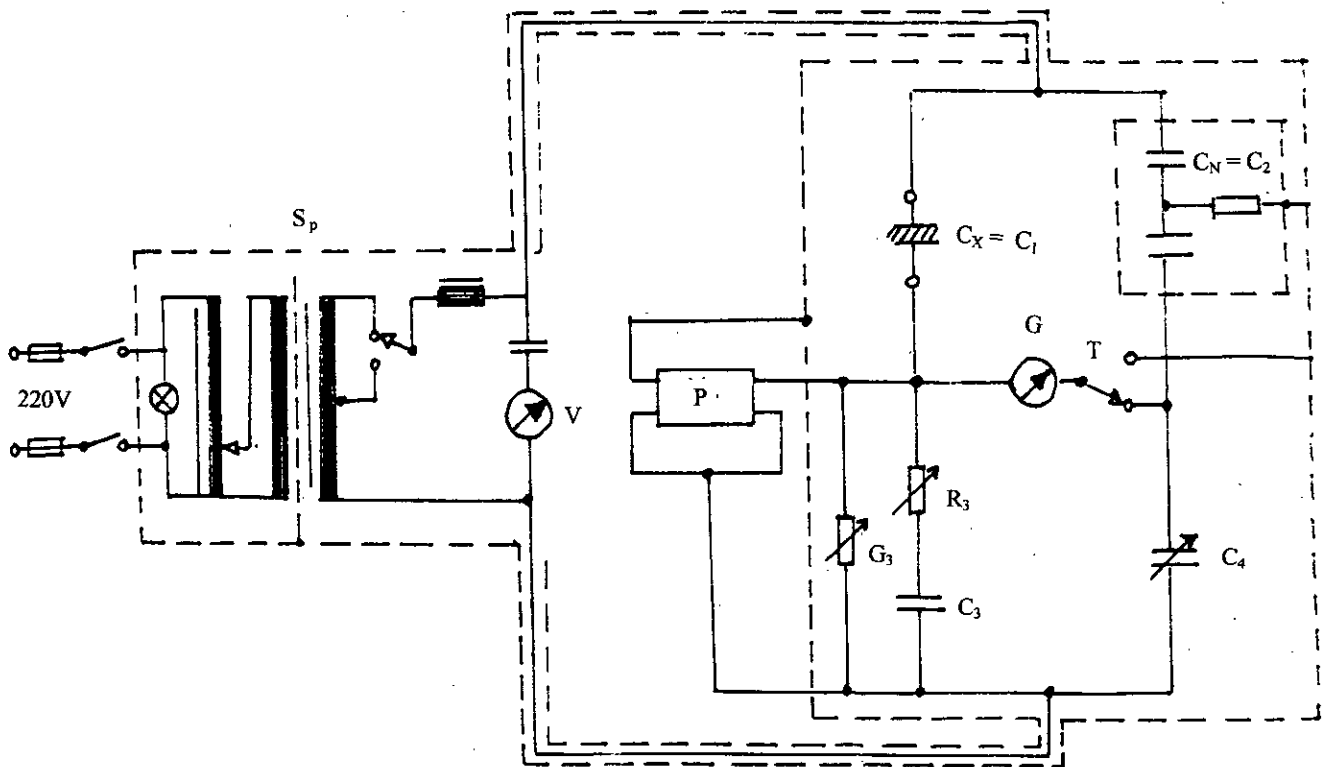


Fig.II.2. Schéma électrique du pont de Shering [56]

Légende :

C_x capacité à mesurer.

C_N capacité étalon.

R_3 résistance variable.

G_3 décade de conductance variable.

$C_3 = 0.31318 \mu\text{F}$.

C_4 capacité variable.

P réglage automatique du potentiel de garde

S_p alimentation.

G indicateur électronique de zéro.

T commutateur de mesure/écran.

L'appareil utilisé est du type TETTEX AG [55]. Ce dernier est équipé d'un condensateur muni d'un anneau de garde, afin d'éliminer l'influence perturbatrice des capacités parasites sur le résultat de la mesure. Cela s'obtient en évitant au courant de fuite de passer dans l'appareil de mesure et en le faisant véhiculer vers la terre. Les électrodes utilisées sont en acier inoxydable, de forme circulaire avec une surface de 20 cm^2 .

Pendant les essais, elles sont soumises à une pression grâce à un jeu de poids, afin d'éviter la présence d'air entre leur surface et l'isolant. La cellule de mesure comprend deux plaques chauffantes, permettant d'élever la température jusqu'à 150°C . Cette dernière peut-être ajustée grâce à un régulateur par l'intermédiaire d'un potentiomètre. La cellule est aussi équipée d'un pont de mesure de température.

- La résistivité transversale a été mesurée à l'aide d'un mégohmmètre du type MULTI-MEGOHM METER relié au condensateur à anneau de garde.

Le pont de Shering et le mégohmmètre sont représentés par la figure II.3.

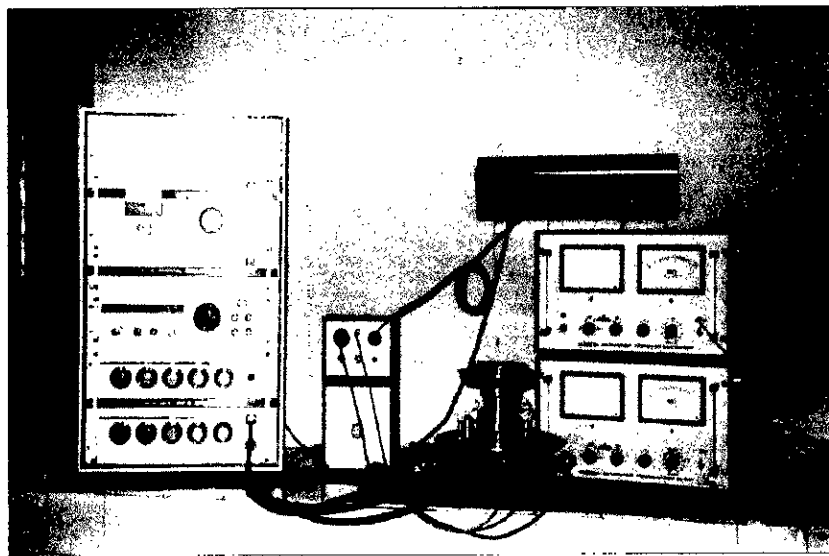


Fig II.3. Vue d'ensemble du pont de Shering et du mégohmmètre.

- Pour la détermination de la rigidité diélectrique, nous avons utilisé un spintermètre automatique du type BAUR OLPRUFGERAT PGO, 90 A (Fig.II.4).

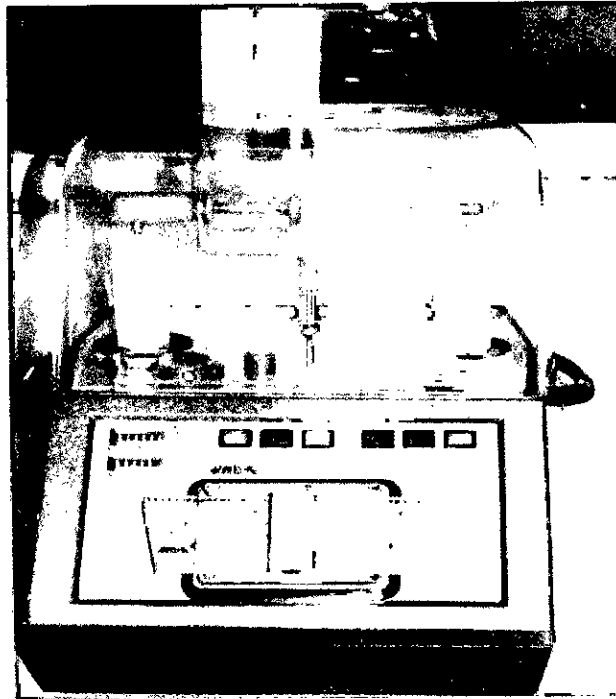


Fig.II.4. Spintermètre.

Le niveau de tension nominale délivré est de 90 kV. La montée en tension se fait grâce à une carte métallique perforée, par pas de 2 kV/s, jusqu'au claquage du diélectrique en essai. Toutefois, il est possible de stopper la montée en tension à un niveau voulu, en actionnant la marche semi-automatique de l'appareil.

Un couvercle en plexiglass permet en premier lieu, de protéger le manipulateur des risques de chocs électriques, lors de la mise sous tension de l'appareil, en deuxième lieu de le laisser observer le système d'électrodes et le diélectrique. Le bac dans lequel se trouve l'huile est aussi transparent (en verre) .

Le système d'électrodes utilisé est un système plan - plan conformément aux recommandations de la norme VDE 0303 [57]. Ce système est représenté schématiquement en figure II.5.

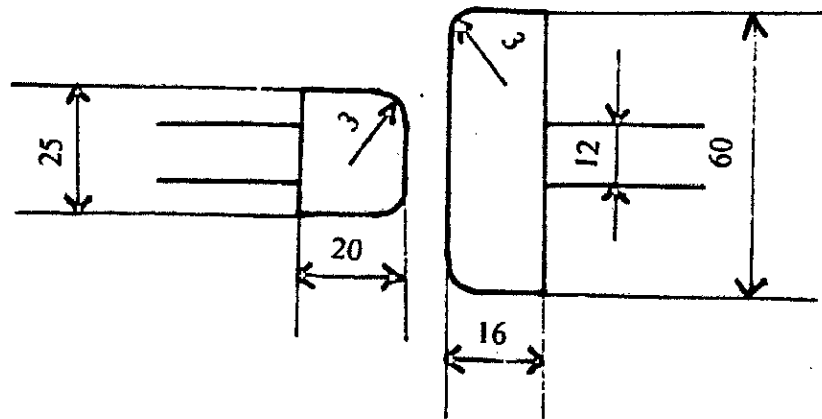


Fig.II.5. Système plan –plan. Electrodes inégales [57].

II.2.2. Dispositif pour les essais mécaniques :

L'appareil utilisé pour les essais mécaniques est une machine pour essai de traction. Elle est conçue pour étirer une éprouvette de dimensions données à une vitesse constante et appropriée d'application de la charge et pour mesurer la force de rupture par traction ainsi que l'allongement à la rupture.

L'appareil comprend un dynamomètre muni de mâchoires exerçant un effort de traction croissant. L'une des mâchoires est fixe, l'autre se déplace à une vitesse constante (fig.II.6).

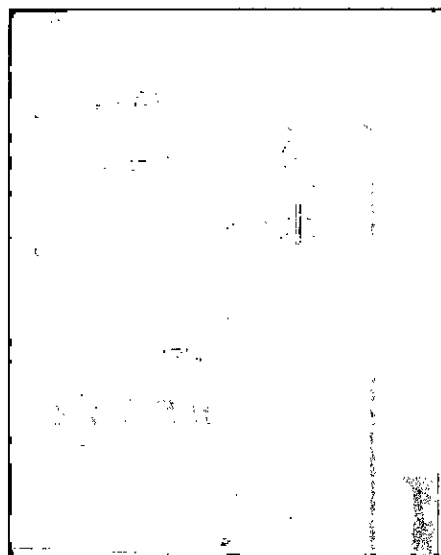


Fig II.6. Machine à traction pour essais mécaniques.

II.2.3. Dispositif pour les essais de perte de masse :

Pour les essais de perte de masse, nous avons utilisé des balances électriques de précision de 10^{-4} g.

II.3 : ESSAIS DE VIEILLISSEMENT THERMIQUE :

II.3.1. Conditionnement des éprouvettes :

Les éprouvettes sont conditionnées au moins pendant 16 h dans un dessiccateur, avant tout essai, conformément aux recommandations de la norme CEI 811.1.1[55].

II.3.2. Essais électriques :

Pour déterminer l'endurance thermique de l'isolant, nous avons exposé plusieurs éprouvettes dans des étuves à circulation d'air, à différentes températures : 140°C, 120°C, 100°C et 80°C conformément aux normes CEI 216.1[43] et CEI 611[44].

Nous avons ensuite effectué les essais sur trois éprouvettes et représenté les résultats (en calculant la valeur moyenne conformément à la norme CEI 493-1[58]) sous forme de graphiques.

II.3.2.1. Mesure de la résistivité transversale :

Les essais ont été effectués sous une tension continue de 500V, à une humidité relative de 52 %. La durée d'application de la tension est de 1mn, conformément aux normes CEI 93 [59] et VDE 0303-3 [60].

A l'aide du mégohmmètre, nous avons mesuré la résistance transversale de l'éprouvette ainsi que son épaisseur. Nous avons ensuite déterminé la résistivité transversale à l'aide de la relation suivante :

$$\rho_t = \frac{RS}{e} \quad (2.1)$$

avec : ρ_t résistivité transversale de l'éprouvette en $\Omega.cm$.

R résistance de l'isolant en Ω .
 S surface de l'éprouvette en cm^2 .
 e épaisseur de l'éprouvette en cm.

La surface S est donnée par la formule suivante : (voir fig.II.7)

$$S = \pi \frac{(d_1 + h)^2}{4} \quad (2.2)$$

avec : d_1 diamètre de l'électrode gardée.
 h distance entre l'électrode gardée et l'anneau de garde.

On trouve dans notre cas $S = 20 \text{ cm}^2$.

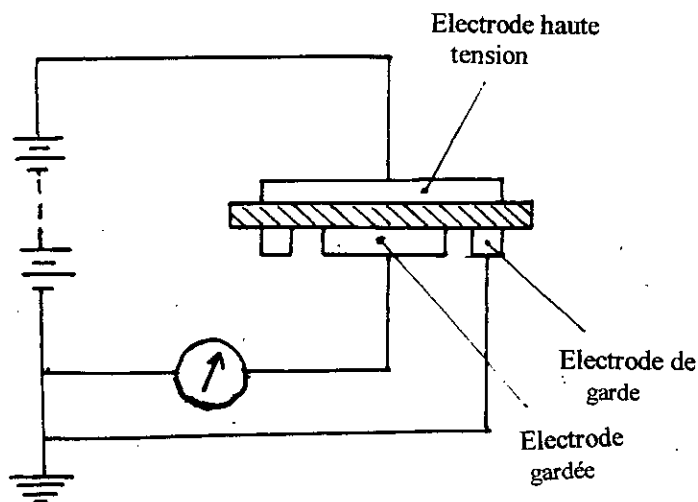


Fig.II.7.Branchement type pour la mesure de la résistivité transversale [36].

II.3.2.2. Mesure de la permittivité relative et du facteur de dissipation :

La cellule de mesure est un condensateur à anneau de garde, permettant en outre de mesurer la capacité de l'isolant et d'en déduire la constante diélectrique ϵ_r , mais aussi le facteur de dissipation $\text{tg } \delta$.

L'éprouvette solide est placée entre les électrodes, sur lesquelles est exercée une pression dont l'ajustement se fait grâce à un jeu de poids. La mesure est ensuite engagée. Le niveau de tension appliquée est de 500V, 50Hz. Le réglage du pont de mesure basé sur le principe de Shering peut alors être opéré.

La lecture du facteur de dissipation est directe. Selon la forme des électrodes, on déduit l'expression de la permittivité relative. Dans notre cas, nous disposons d'électrodes circulaires avec anneau de garde (Fig.II.8).

Schéma de principe

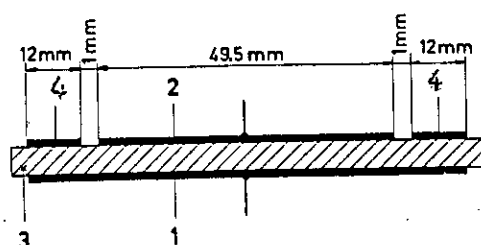


Fig.II.8. Electrodes circulaires avec anneau de garde [61].

avec :

- 1-Electrode haute tension.
- 2-Electrode indicatrice.
- 3-Eprouvette.
- 4-Anneau de garde.

L'expression de la permittivité relative, dans notre cas, est donnée par l'expression suivante [61]:

$$\epsilon_r = 0.5647.C.e \quad (2.3)$$

avec : C capacité de l'éprouvette en pF (lue sur l'appareil).
e épaisseur de l'éprouvette en cm.

Les essais ont été conduits selon la norme NFC 26-230 [62] à une humidité relative moyenne de 52 %.

II.3.2.3. Mesure de la rigidité diélectrique :

Les essais ont été effectués conformément à la norme NF EN 60243-1 [63] dans l'huile de transformateur BORAK 22 traitée comme milieu environnant, à une humidité relative moyenne de 52 %. La vitesse de montée de la rampe est de 2 kV/s. Après avoir introduit l'éprouvette dans la cellule de mesure, on applique une

tension croissante par piliers jusqu'au claquage. Le rapport de la tension mesurée à l'épaisseur de l'éprouvette perforée représente la rigidité diélectrique de l'isolant.

II.3.3. Essais mécaniques :

Après avoir exposé à la chaleur plusieurs éprouvettes en forme d'haltère, nous avons fait des prélèvements de trois éprouvettes.

Avant l'essai, nous avons mesuré la section droite de l'éprouvette à étirer. Ensuite nous avons tracé deux repères distants de 20 mm sur la partie étroite de l'éprouvette. En effet, c'est sur cette partie que se produit la rupture.

L'essai consiste à soumettre l'éprouvette à la traction, à une vitesse de réglage constante (250mm/mn dans notre cas) jusqu'à sa rupture. On note d'une part la charge à la rupture indiquée par l'appareil et d'autre part mesurer l'allongement à la rupture [64].

II.3.3.1. Mesure de la résistance à la traction :

La résistance à la traction est le rapport de la charge à la rupture par la section droite de l'éprouvette.

$$RT = \frac{F_t}{S} \quad (2.4)$$

avec : RT résistance à la traction en N/mm^2 .

F_t force de traction en N.

S section droite de l'éprouvette en mm^2 .

II.3.3.2. Mesure de l'allongement à la rupture :

L'allongement à la rupture s'exprime en %. Il est donné par la relation suivante :

$$A\% = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad (2.5)$$

avec : L_0 longueur initiale entre les deux repères tracés avant rupture de l'éprouvette ($L_0 = 20$ mm).

L longueur mesurée entre les deux repères après rupture de l'éprouvette.

II.3.4. Propriétés physiques :

II.3.4.1. Essai de perte de masse :

Les essais ont été effectués sur un échantillon de trois haltères. Nous avons pesé chaque éprouvette avant vieillissement, soit m_0 la masse trouvée. Ensuite nous avons effectué des pesées après chaque prélèvement et pour chaque température de vieillissement, soit m la nouvelle masse trouvée.

La perte de masse de l'isolant est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta m}{m} \% = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100 \quad (2.6)$$

Les essais ont été effectués à une humidité relative moyenne de 52 %.

II.3.4.2. Changement de couleur :

Au cours de leur dégradation, les polymères organiques tels que les élastomères, subissent, comme beaucoup d'autres isolants, un changement de couleur, qui signifie une modification de leur structure.

Afin de mettre en évidence cette propriété, nous avons surveillé les échantillons au cours du vieillissement, et pris des photographies, à chaque fois qu'un changement de couleur apparaît.

II.4. ESSAIS DE VARIATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE :

On s'est intéressé dans cette partie à étudier la variation de la permittivité relative, du facteur de dissipation et de la résistivité transversale en fonction de la température, avant et après vieillissement.

Les mesures ont été faites avec le pont de Shering. La tension d'essai est de 500 V, 50 Hz. La température peut varier de 20°C à 150 °C. Les essais ont été effectués sur un échantillon de trois éprouvettes, à une humidité relative de 55 %.

CHAPITRE III

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus lors des essais de vieillissement thermique de l'EPDM, ainsi que les interprétations possibles et analyses qui s'en déduisent, en se basant sur les théories fondamentales de la physique et aux travaux antérieurs.

III.1. INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES DE L'EPDM :

Après chaque période de vieillissement de 250 h environ, nous avons effectué des essais sur les éprouvettes, afin de déterminer la variation des propriétés électriques en fonction du temps de vieillissement.

III.1.1. Résistivité transversale (ρ_t) :

La variation de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement est représentée par la figure III.1.

a- Essai à température ambiante :

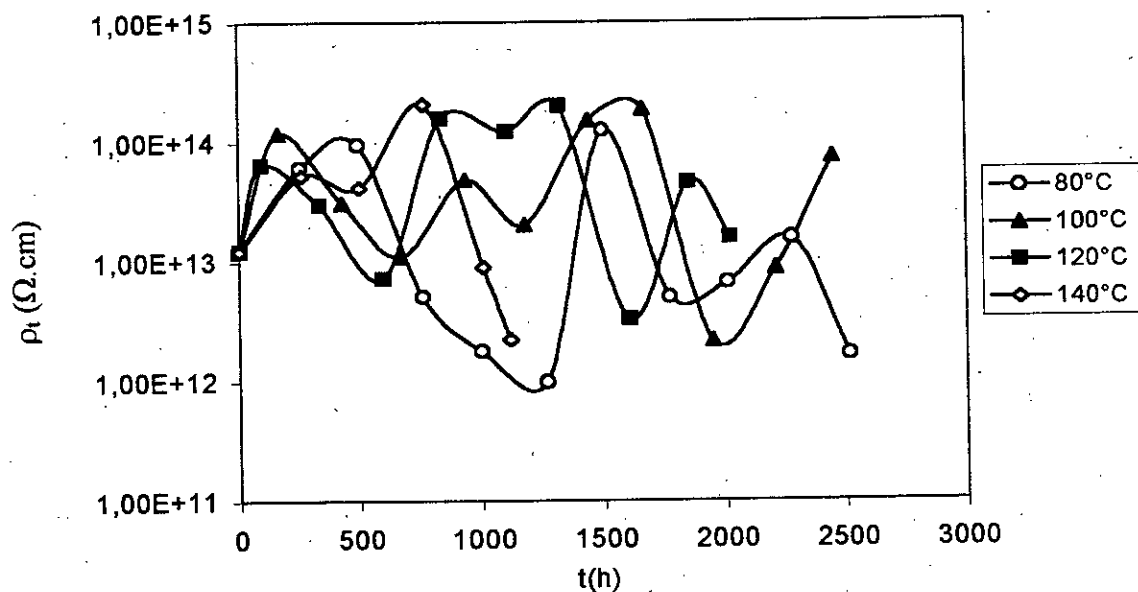
Nous constatons que la résistivité transversale oscille entre $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ et $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ et ce pour toutes les températures. On peut donc dire que cette caractéristique n'a pas été affectée par le vieillissement, et l'isolant garde intact ses performances vis-à-vis de la conductivité électrique.

b- Essai à température de service $T_e = 90^\circ\text{C}$:

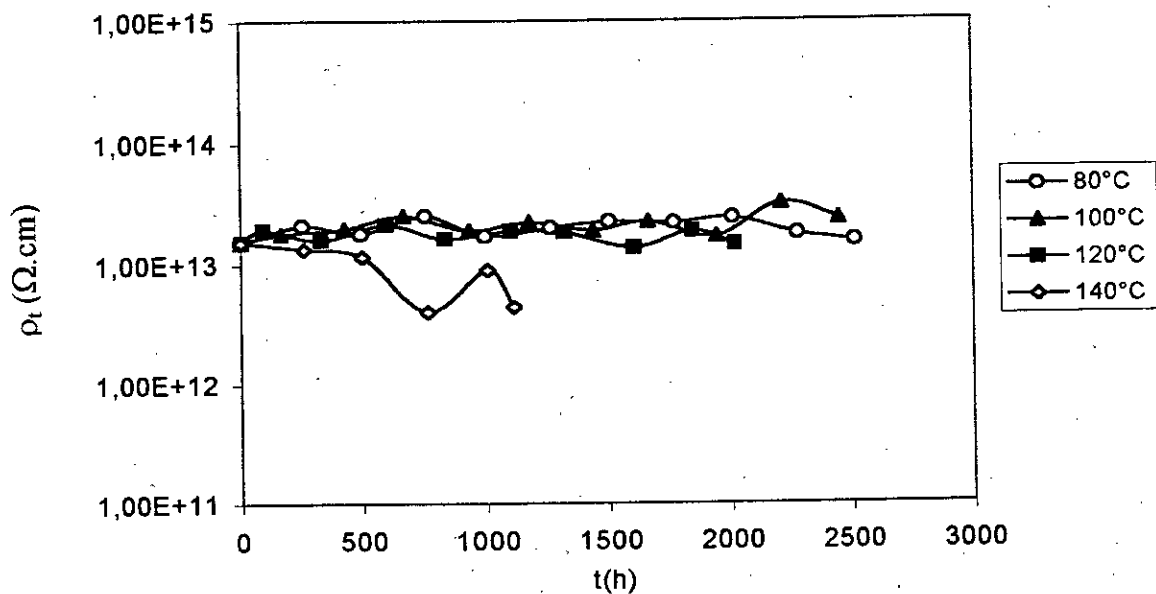
On voit que la résistivité transversale reste légèrement supérieure à $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ et ce pour les températures de vieillissement de 80°C , 100°C et 120°C .

Pour 140°C et après 500 h de vieillissement, la résistivité transversale est inférieure

à $10^{13} \Omega.cm$, donc conforme à la norme CEI 502 [24] fixant $\rho_{t\min} = 10^{12} \Omega.cm$.



a- Essai à température ambiante.

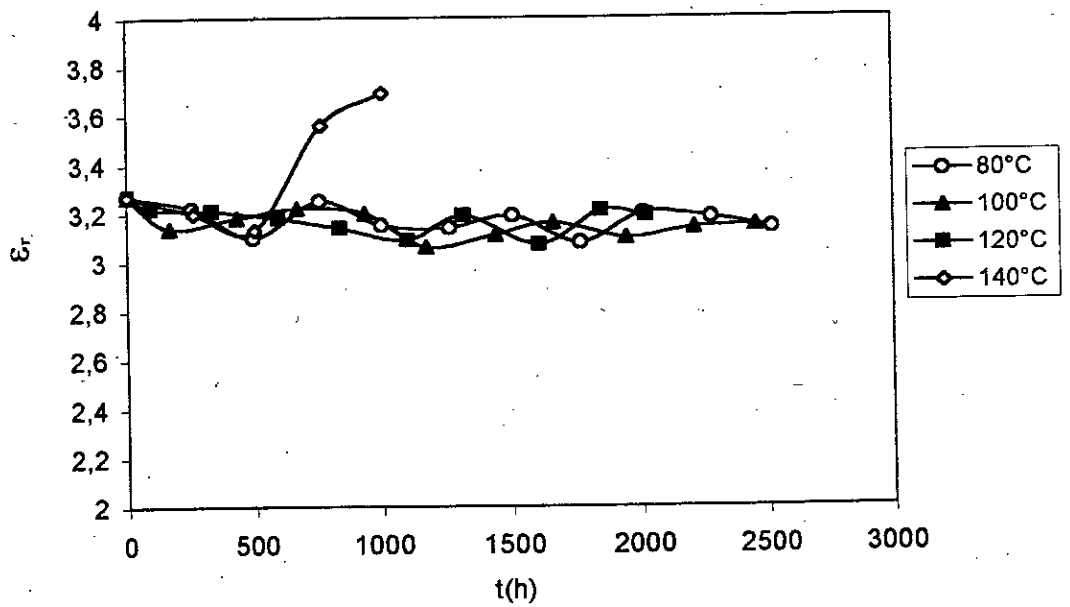


b- Température d'essai : $T_e = 90^\circ C$.

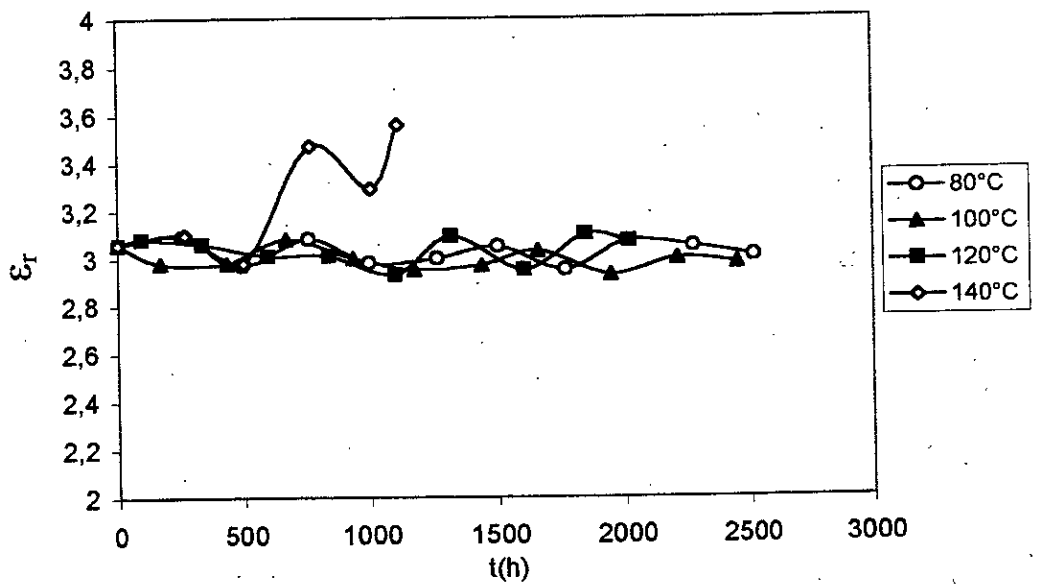
Fig.III.1. Variation de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement.

III.1.2. Permittivité relative (ϵ_r) :

La figure III.2 représente la variation de la permittivité relative en fonction du temps de vieillissement.



a- Essai à température ambiante.



b- Température d'essai : 90°C.

Fig.III.2. Variation de la permittivité relative en fonction du temps de vieillissement.

a- Essai à température ambiante :

Pour les températures de vieillissement de 80°C, 100°C et 120°C, nous remarquons que la constante diélectrique reste pratiquement constante. Par contre pour la température de 140°C, on voit une augmentation de cette constante à partir de 500 h environ. On peut expliquer cette augmentation par le fait que, sous l'influence d'une température élevée et après un temps suffisamment long, l'isolant subit un rétrécissement, donc voit sa capacité augmenter, ce qui induit automatiquement une augmentation de la constante diélectrique.

b- Essai à température de service $T_e = 90^\circ\text{C}$:

On voit sur la figure III.2.b que l'allure des courbes est la même que pour l'essai à température ambiante, sauf que les valeurs sont légèrement inférieures au cas précédent.

III.1.3. Facteur de pertes diélectriques ($\text{tg } \delta$):

La figure III.3 représente la variation du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement.

a- Essai à température ambiante :

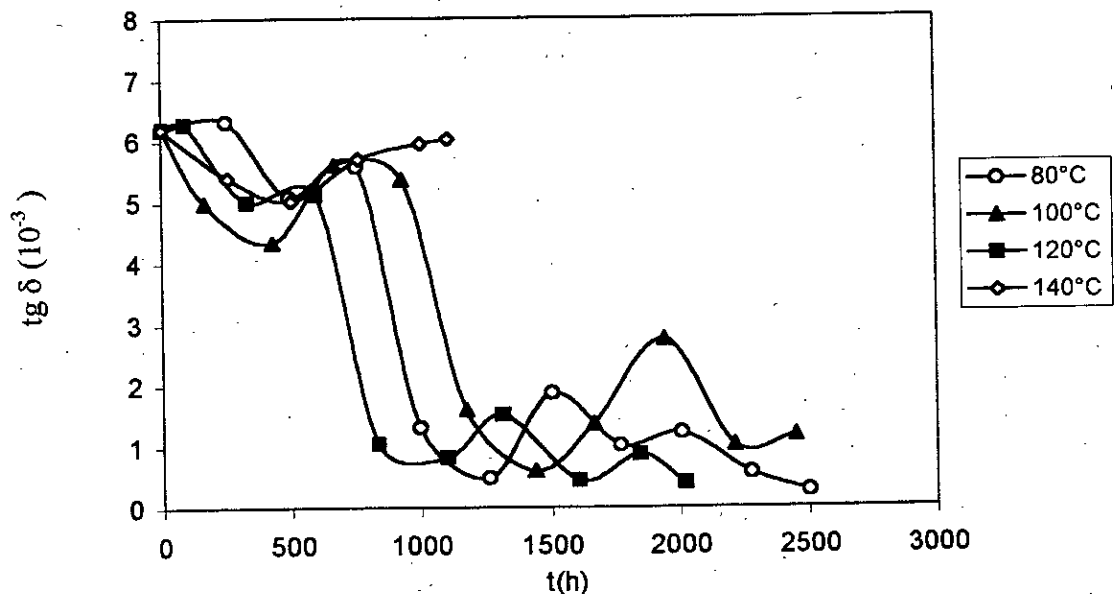
Pour les températures de vieillissement de 80°C, 100°C et 120°C, le facteur de pertes diélectriques diminue, tout en présentant des pics. On peut dire alors que le vieillissement à ces températures améliore la qualité de l'isolant. Quant à la présence de pics, on peut les attribuer éventuellement à la rotation des chaînes latérales et aux mouvements des chaînes principales [65].

Pour la température de 140°C, le facteur de pertes diélectriques diminue au début, et puis commence à augmenter à partir de 500 h environ. Cette augmentation est due au fait, que la viscosité du polymère diminue, ce qui engendre une grande mobilité des porteurs de charges.

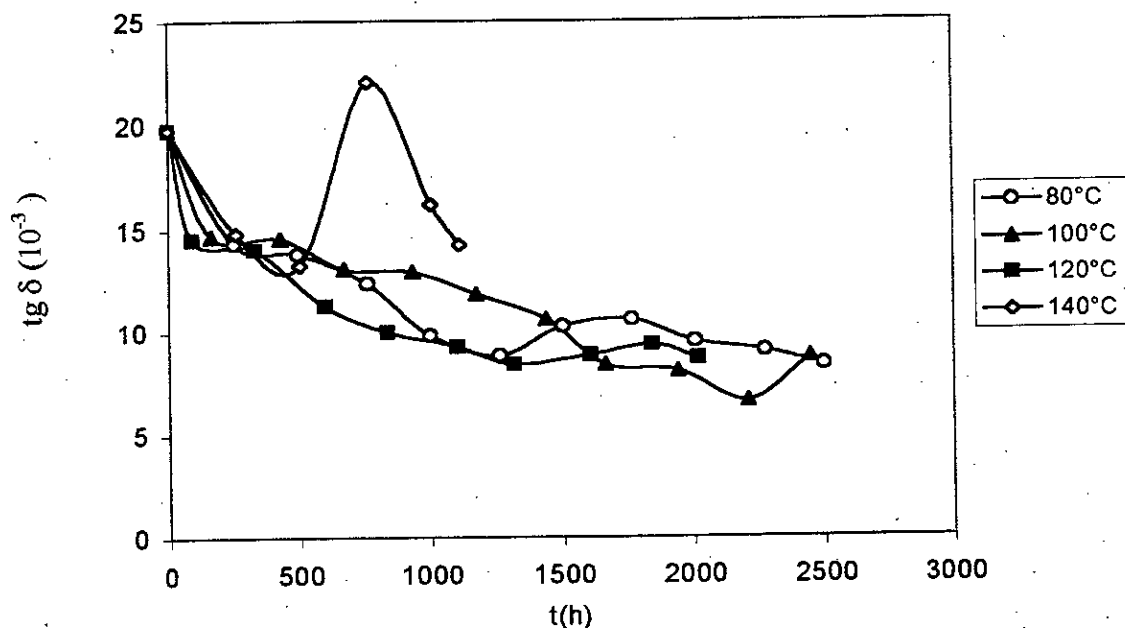
b- Essai à température de service $T_e = 90^\circ\text{C}$:

Pour les températures de vieillissement de 80°C, 100°C et 120°C, le facteur de pertes diélectriques diminue. Pour 140°C, on remarque une présence de pics. A la

température de service, on constate que les pertes sont plus importantes qu'à la température ambiante.



a- Essai à température ambiante.



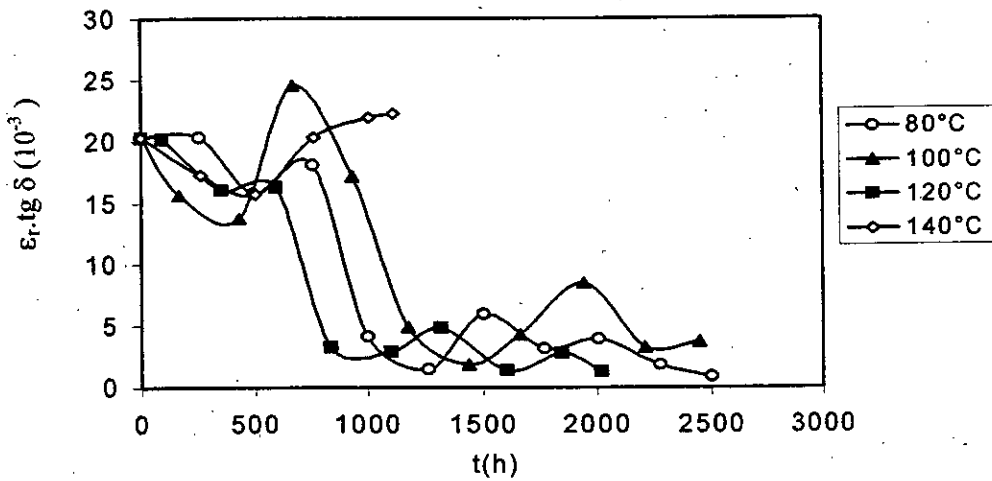
b- Température d'essai : $T_e = 90^\circ\text{C}$.

Fig.III.3. Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement.

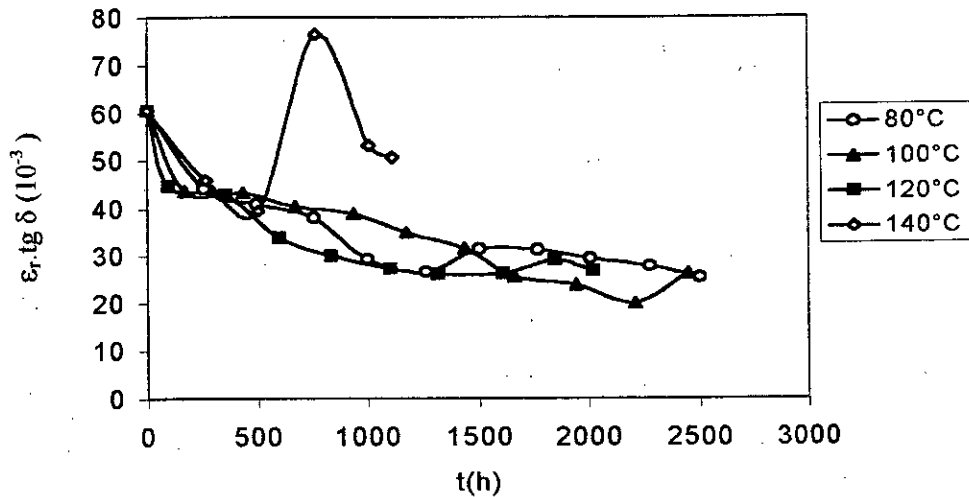
Dans les deux cas, les résultats trouvés sont conformes à la norme CEI 502 [24] (voir l'annexe).

III.1.4. Indice de pertes diélectriques ($\epsilon_r \text{tg } \delta$) :

On voit sur la figure III.4 que l'allure des courbes de variation de $\epsilon_r \text{tg } \delta$ en fonction du temps de vieillissement est la même que celle des variations du facteur de pertes diélectriques, avec des amplitudes supérieures.



a- Essai à température ambiante.



b- Température d'essai : $T_e = 90^\circ\text{C}$.

Fig.III.4. Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement.

III.1.5. Rigidité diélectrique (E) :

La rigidité diélectrique de l'EPDM est représentée par la figure III.5. L'essai a été réalisé à température ambiante.

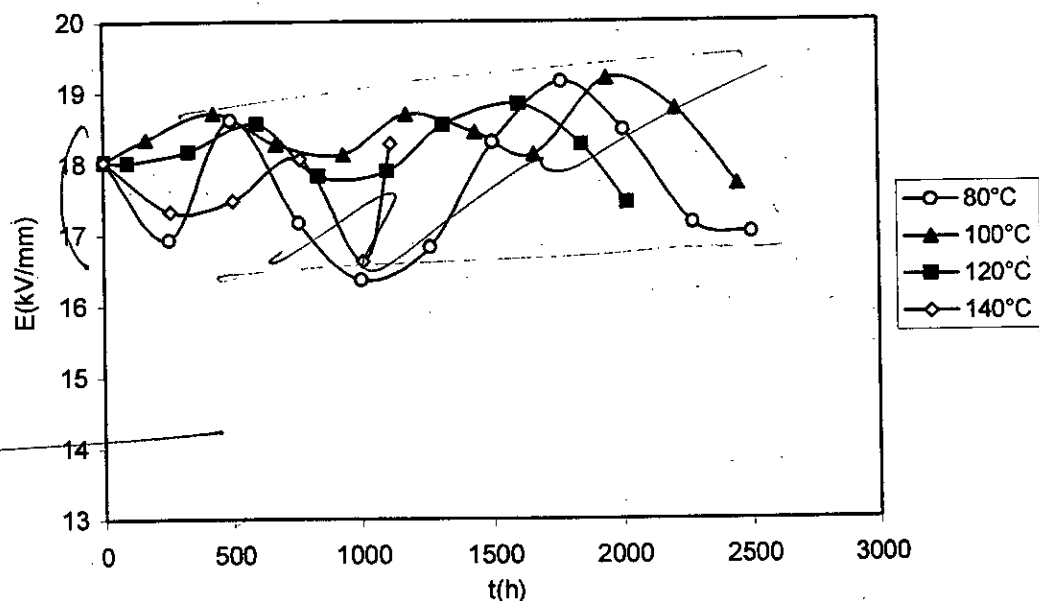


Fig.III.5. Variation de la rigidité diélectrique en fonction du temps de vieillissement.

Nous avons constaté que la rigidité diélectrique oscille autour de 18 kV/mm.

Nous pensons que l'augmentation de la rigidité diélectrique serait due probablement à un effet de réticulation et de diminution du taux d'humidité, donc à une diminution de la mobilité des porteurs de charges. Quant à la diminution de la rigidité diélectrique, elle peut être due à une rupture de chaînes de macromolécules, donc à une facilité de déplacement des porteurs de charges, d'une part, et à l'existence de particules et d'impuretés, que ce soit dans l'huile ou dans le diélectrique lui-même [66].

III.2. INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES MECANQUES DE L'EPDM :

Comme pour les essais électriques, nous avons fait des prélèvements chaque 250 h environ et nous avons effectué des essais sur les éprouvettes, afin d'étudier la variation des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement.

III.2.1. Résistance à la traction (RT) :

Avant vieillissement, la valeur de la résistance à la traction était de 6.34 N/mm^2 . Ce résultat est conforme aux recommandations de la norme CEI 502 [24], qui exige une valeur minimale de 4.2 N/mm^2 pour l'EPDM.

Après vieillissement (fig.III.6), nous constatons que pour les températures de 80°C , 100°C et 120°C , la résistance à la traction garde à peu près, avec le temps de vieillissement, la même valeur initiale.

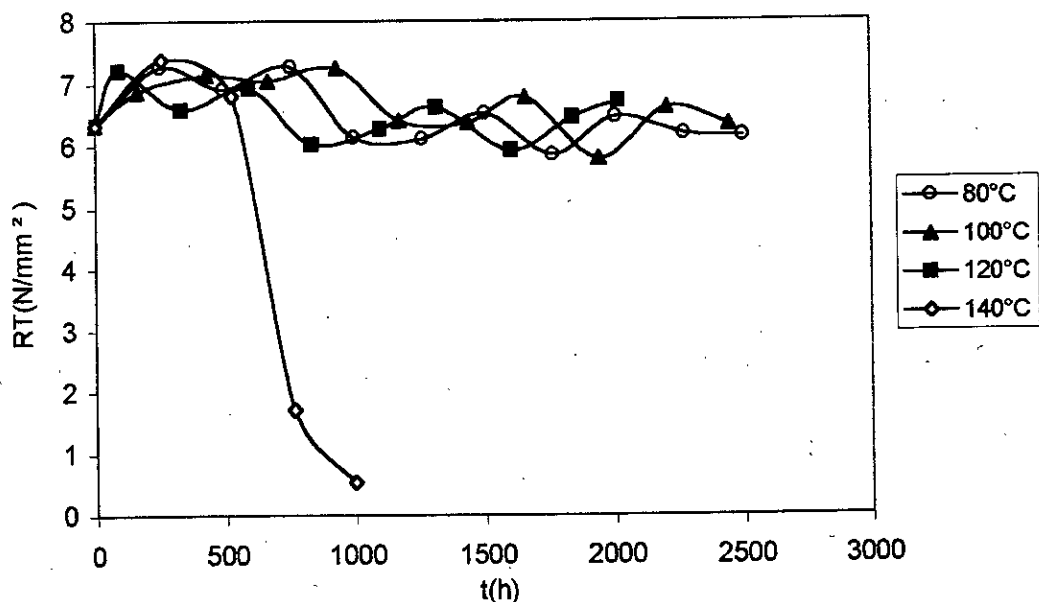


Fig.III.6. Variation de la résistance à la traction en fonction du temps de vieillissement.

Elle augmente parfois légèrement pour atteindre 7.26 N/mm^2 . Ce résultat est semblable à celui présenté auparavant à la figure I.11[3].

Pour la température de 140°C , on constate que la résistance à la traction chute brusquement à partir de 500 h de vieillissement environ, pour atteindre la moitié de sa valeur initiale au bout de 670 h environ. Cette diminution rapide de cette caractéristique est due probablement aux coupures de chaînes, qui provoquent une diminution de la masse moléculaire moyenne et du taux de réticulation d'une part, et à une perte de plastifiants d'autre part.

III.2.2. Allongement à la rupture (A%) :

Comme pour la résistance à la traction, nous avons vérifié la condition imposée par la CEI 502 [24] fixant la valeur minimale de l'allongement à la rupture de l'EPDM, avant vieillissement à 200%. En effet, nous avons trouvé 325%.

Après vieillissement (fig.III.7), nous avons constaté une faible diminution de l'allongement à la rupture, atteignant 275% à 300% pour la température de 80°C , 281% pour $T=100^\circ\text{C}$ et 262% pour $T=120^\circ\text{C}$.

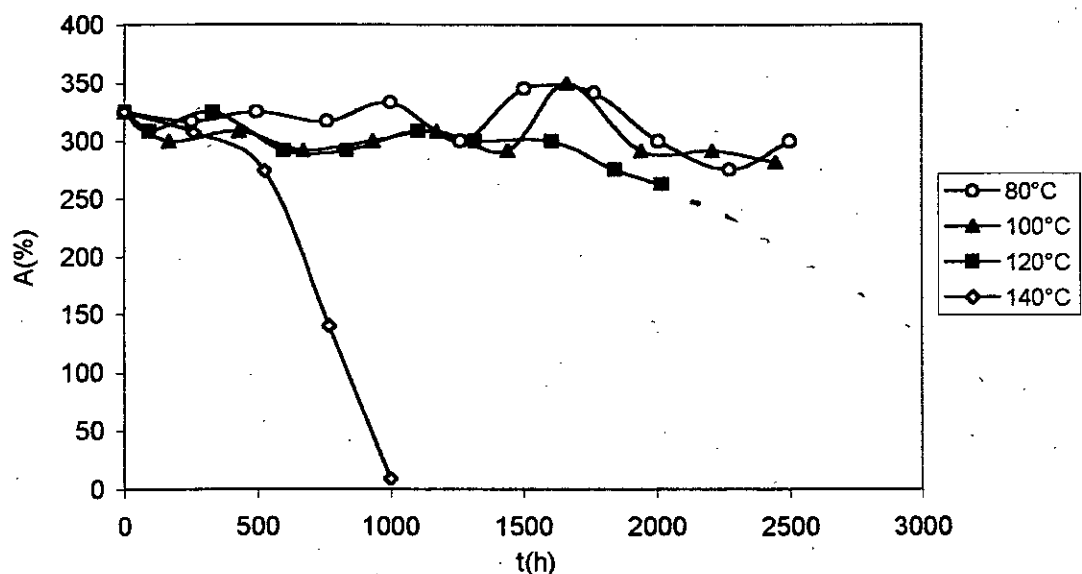


Fig.III.7. Variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement.

Pour la température de 140°C, nous avons constaté, comme pour la résistance à la traction, une forte diminution de l'allongement à la rupture, à partir de 500 h de vieillissement environ. Cette diminution est interprétée de la même façon que celle donnée à la résistance à la traction.

III.3. INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES DE L'EPDM :

III.3.1. Perte de masse :

Les essais ont été effectués chaque 250 h environ. On a représenté sur la figure III.8, la variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement pour les quatre températures : 80°C, 100°C, 120°C et 140°C.

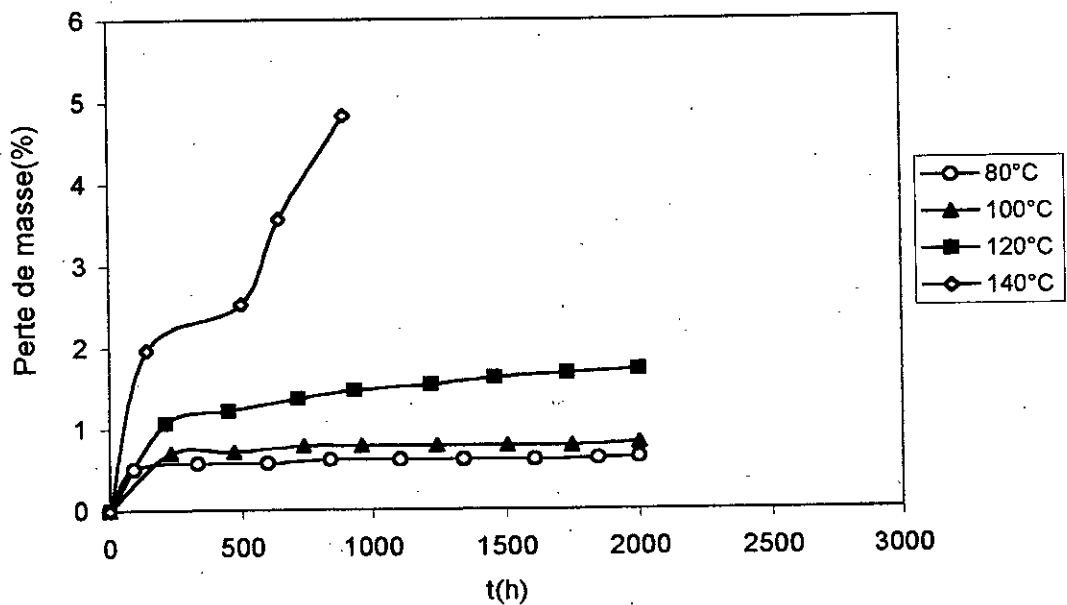


Fig.III.8. Variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement.

Nous constatons que la perte de masse augmente en fonction du temps de vieillissement. Cette augmentation est d'autant plus accentuée que la température est élevée. On peut dire que le critère de fin de vie (3%) [42] est loin d'être atteint pour les températures : 80°C, 100°C et 120°C. Par contre pour la température de 140°C, le critère de fin de vie a été atteint au bout de 600 h environ.

La perte de masse est probablement due à la perte d'adjuvants (évaporation des produits volatiles et produits de décomposition).

III.3.2. Changement de couleur :

Nous avons représenté dans la figure III.9 des photographies montrant le changement de couleur apparu au cours du vieillissement, pour les différentes températures.

Avant vieillissement, les éprouvettes avaient une couleur ambre à gris clair.

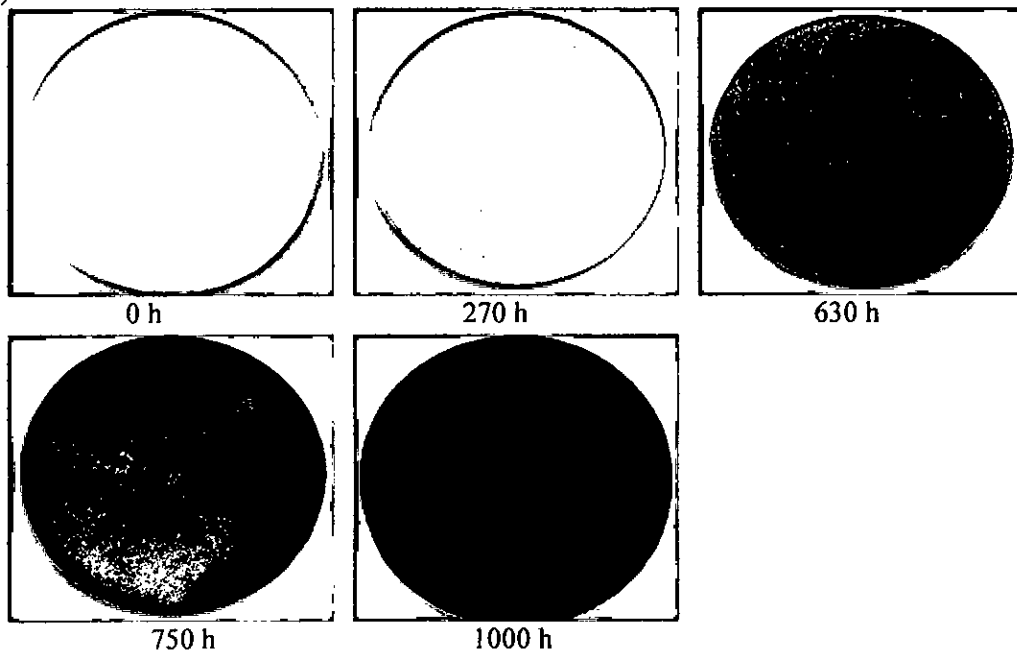
Pour les températures de 80°C et 100°C, une faible couleur jaune apparaît, respectivement, après 2270 h et 1940 h.

Pour la température de 120°C, une faible couleur jaune apparaît après 840 h de vieillissement, puis une couleur jaune foncée qui vire légèrement au marron apparaît après 2000 h.

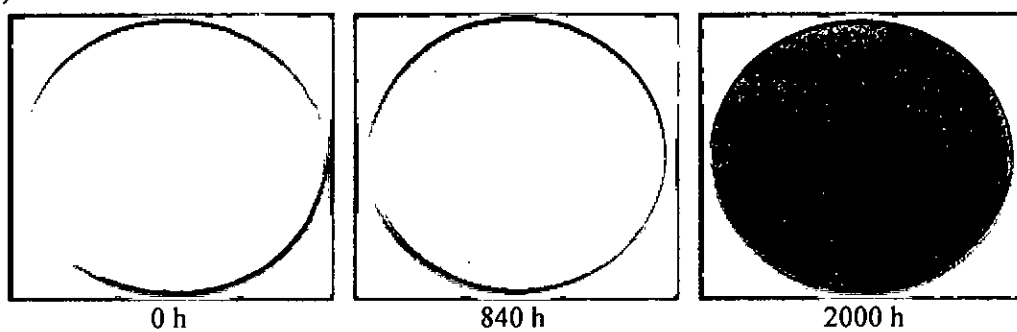
Pour la température de 140°C, une faible couleur jaune apparaît après 270 h de vieillissement, puis une couleur jaune foncée à marron clair à 630 h. A 750 h, des taches marrons foncées sont observées sur les endroits chauds des éprouvettes (extrémités et sections faibles). A 1000 h de vieillissement environ, la couleur marron foncée s'est répartie sur toute la surface des éprouvettes.

Nous pensons que le changement de couleur est dû à la décomposition du matériau, et donc une conséquence importante montrant la dégradation de celui-ci.

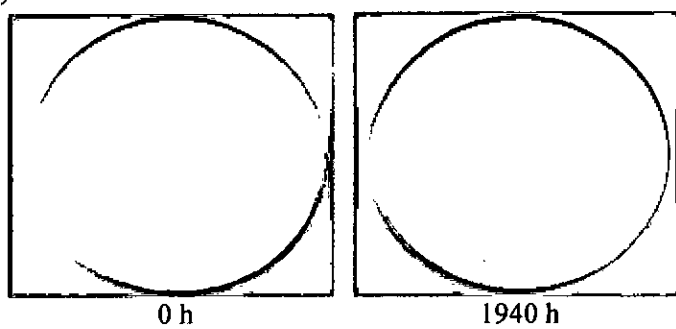
a) $T^\circ = 140^\circ\text{C}$:



b) $T^\circ = 120^\circ\text{C}$:



c) $T^\circ = 100^\circ\text{C}$:



d) $T^\circ = 80^\circ\text{C}$:

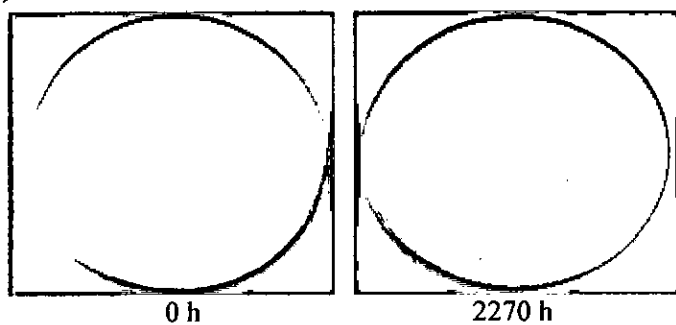


Fig.III.9. Changement de couleur de l'EPDM.

III.4. VARIATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE :

III.4.1. Variation de la résistivité transversale en fonction de la température :

Avant vieillissement, la résistivité transversale croit de $1,1 \cdot 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ à $2,5 \cdot 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ (tableau 1) et puis décroît rapidement en fonction de la température (fig.III.10a et III.10b).

T(°C)	Avant vieillis	80°C(2500 h)	100°C(2450 h)	120°C(2000 h)
20	1,12E+14	-	-	-
28	-	5,20E+13	6,72E+13	7,98E+12
30	2,48E+14	6,37E+13	1,64E+14	4,82E+13
40	1,33E+14	7,79E+13	2,50E+14	1,21E+14
50	8,55E+13	8,63E+13	1,72E+14	1,03E+14
60	5,76E+13	8,09E+13	9,41E+13	9,07E+13
70	3,63E+13	6,07E+13	5,41E+13	5,23E+13
80	2,72E+13	2,35E+13	3,39E+13	4,03E+13
90	1,33E+13	1,84E+13	2,27E+13	3,05E+13
100	8,55E+12	1,29E+13	1,44E+13	2,11E+13
110	5,54E+12	8,64E+12	9,80E+12	1,19E+13
120	3,93E+12	5,15E+12	6,73E+12	7,72E+12
130	3,19E+12	3,49E+12	4,06E+12	4,76E+12
140	2,63E+12	2,90E+12	3,25E+12	2,77E+12
150	1,77E+12	2,06E+12	2,38E+12	2,07E+12

Tab.1. Ensemble des résultats correspondant à la résistivité transversale.

Nous pouvons expliquer l'augmentation de la résistivité transversale par une diminution de l'humidité dans le matériau. Les mêmes résultats ont été trouvés par d'autres chercheurs [32,46] sur d'autres isolants : le PVC et le PRC. Quant à la décroissance de la résistivité transversale, qui suit la loi d'Arrhenius [6], elle serait probablement due, à la conduction ionique, ainsi que l'injection des porteurs de charges par les électrodes [46].

Après vieillissement, on voit que l'allure des courbes est la même que celle avant vieillissement, mais avec des valeurs un peu plus grandes. On peut conclure, qu'il y a eu amélioration de la qualité de l'isolant.

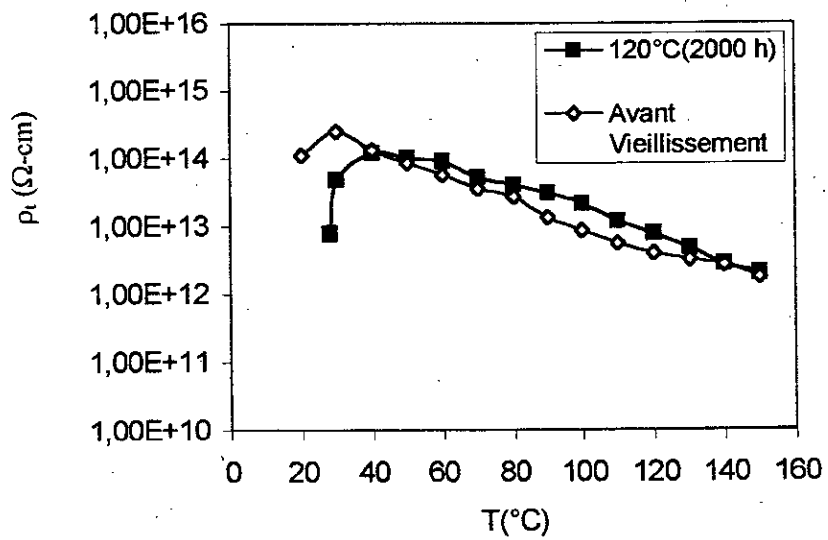
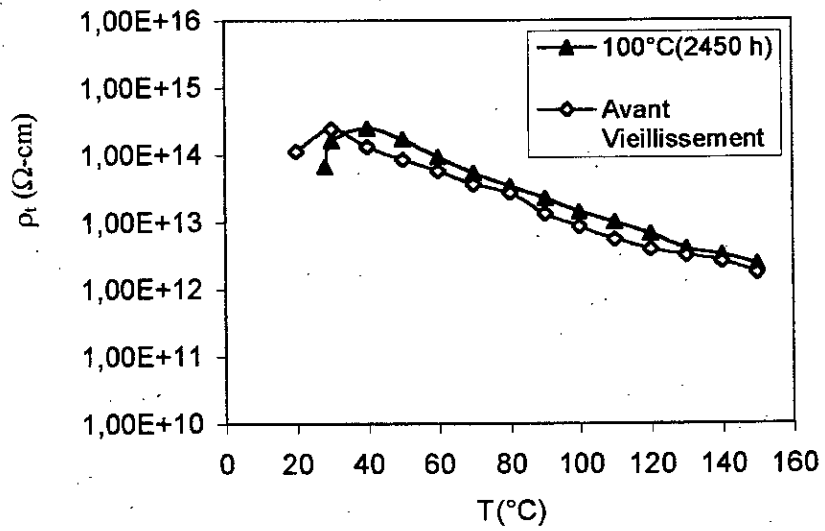
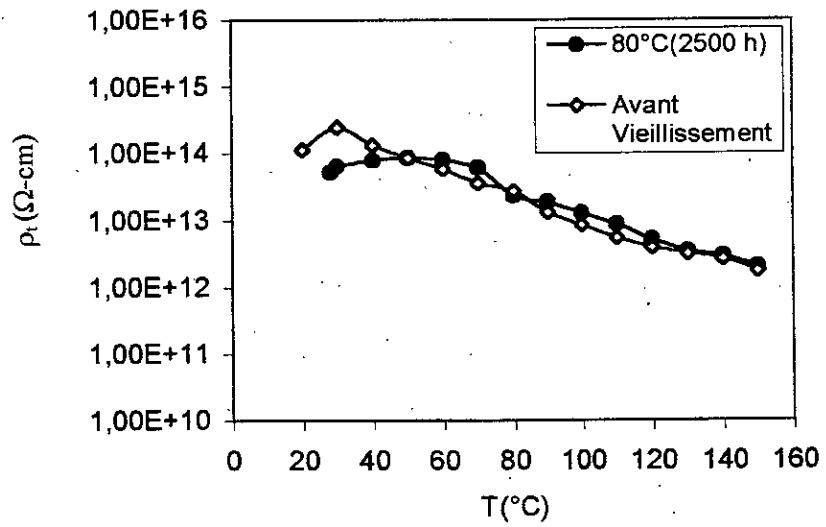


Fig.III.10a.

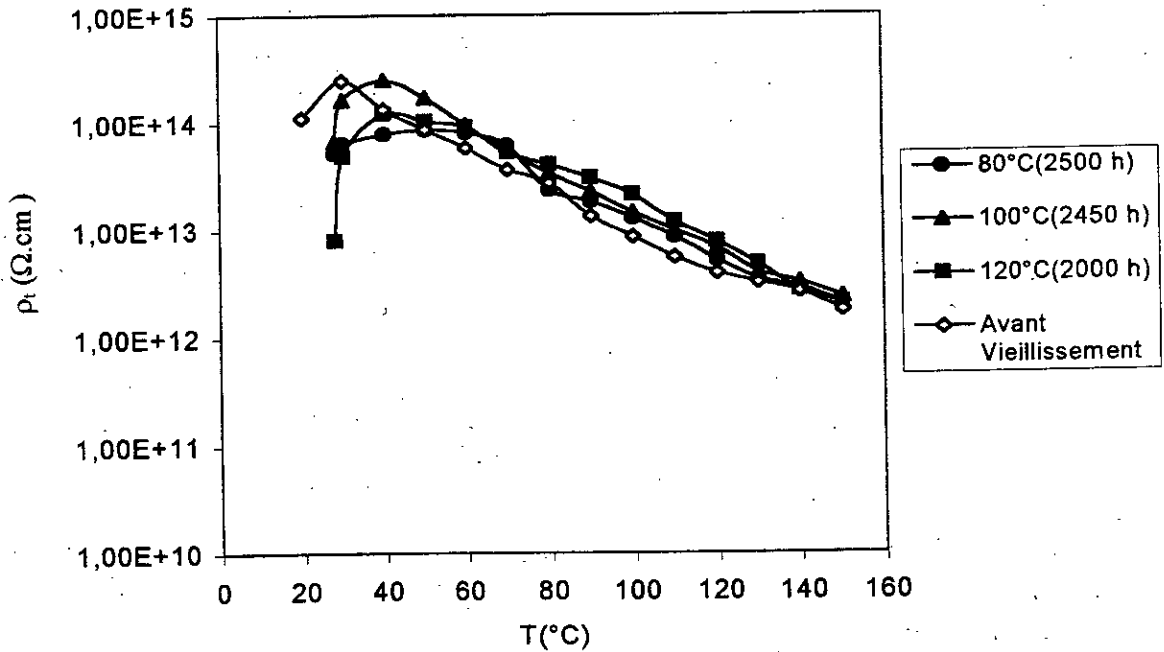


Fig.III.10b.

Fig.III.10. Variation de la résistivité transversale en fonction de la température.

Pour la vérification de la recommandation de la norme CEI 502 [24] qui fixe la valeur de la résistivité transversale à la température maximale assignée de service à $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, notre isolant répond à cette exigence.

III.4.2. Variation de la permittivité relative en fonction de la température :

Nous avons représenté dans la figure III.11a et III.11b les variations de la permittivité relative en fonction de la température. Avant vieillissement, ϵ_r diminue de 3.26 à 3.02 (Tableau 2), puis augmente. La courbe présente donc un minimum à l'abscisse $T = 120^\circ\text{C}$. La diminution de ϵ_r est peut-être due à la réduction de la densité du matériau [54] quand la température augmente. Quant au minimum observé, il serait probablement dû à la résonance de chaînes ou segments de chaînes de macromolécules du polymère.

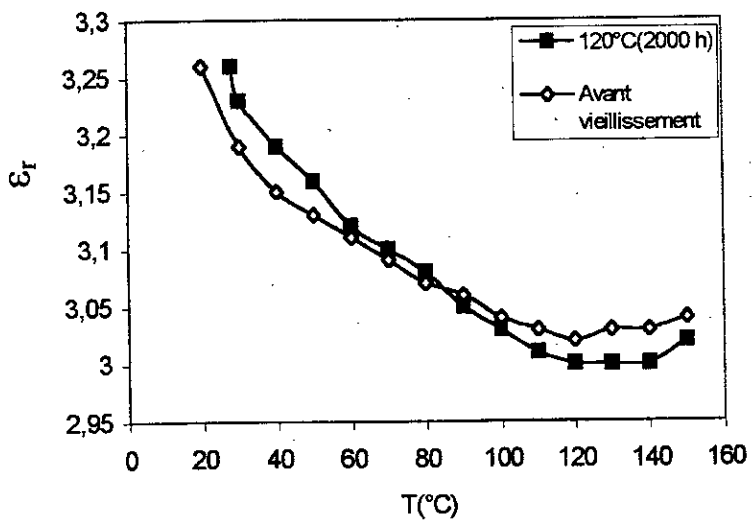
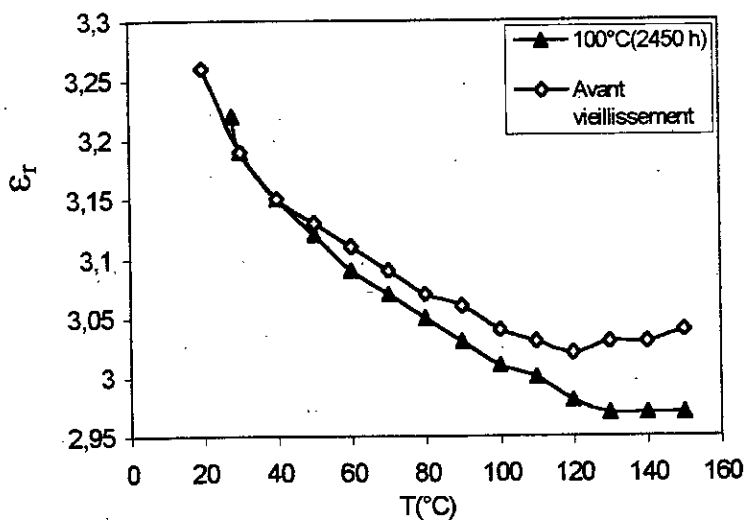
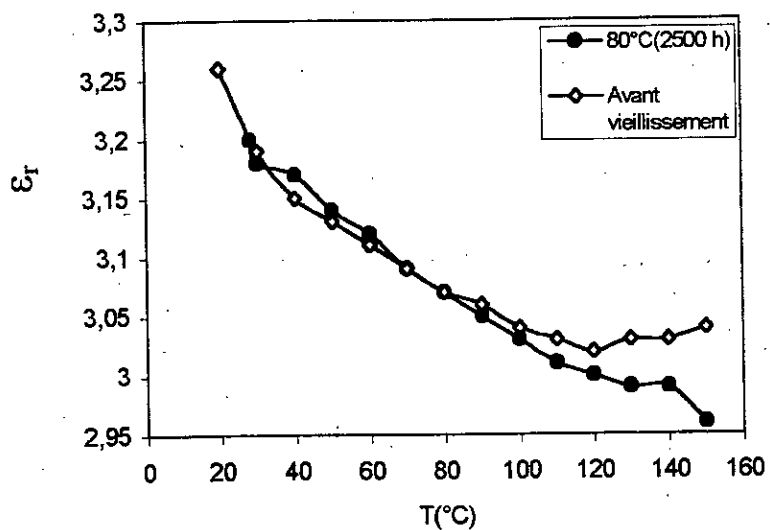


Fig.III.11a.

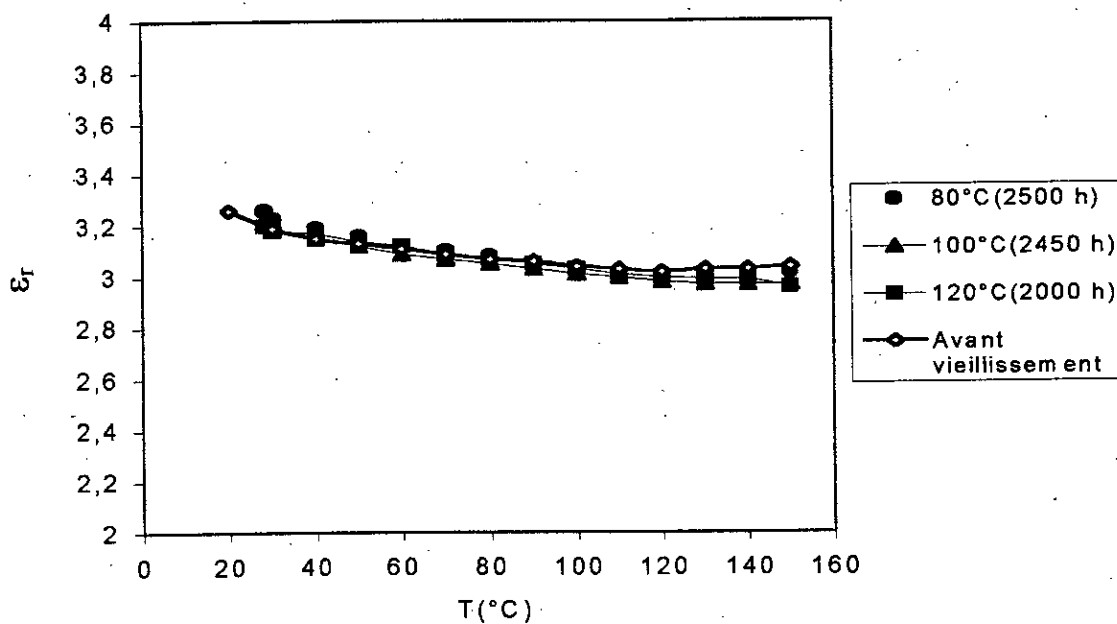


Fig.III.11b

Fig.III.11. Variation de la permittivité relative en fonction de la température.

T(°C)	Avant vieillis	80°C(2500 h)	100°C(2450 h)	120°C(2000 h)
20	3,26	-	-	-
28	-	3,2	3,22	3,26
30	3,19	3,18	3,19	3,23
40	3,15	3,17	3,15	3,19
50	3,13	3,14	3,12	3,16
60	3,11	3,12	3,09	3,12
70	3,09	3,09	3,07	3,1
80	3,07	3,07	3,05	3,08
90	3,06	3,05	3,03	3,05
100	3,04	3,03	3,01	3,03
110	3,03	3,01	3	3,01
120	3,02	3	2,98	3
130	3,03	2,99	2,97	3
140	3,03	2,99	2,97	3
150	3,04	2,96	2,97	3,02

Tab.2. Ensemble des résultats correspondant à la permittivité relative.

Après 2500 h de vieillissement à 80°C, ϵ_r décroît en fonction de la température. Les valeurs de ϵ_r sont légèrement supérieures à celles obtenues avant vieillissement, et ce de 30°C jusqu'à 75°C. Au delà de cette température, elles deviennent inférieures. Après 2450 h de vieillissement à 100°C, l'allure de la courbe de la permittivité est toujours décroissante. Les valeurs de ϵ_r trouvées sont inférieures à celles obtenues avant vieillissement, et ce à partir de 30°C.

Quant à la température de vieillissement de 120°C pendant 2000 h, l'allure de la courbe est la même que celle obtenue avant vieillissement. Au début, les valeurs trouvées sont supérieures à celles obtenues avant vieillissement, et ce jusqu'à 85°C. Au delà de cette température, elles deviennent inférieures. Cette courbe présente aussi un minimum pour $T = 120^\circ\text{C}$.

III.4.3. Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la Température :

Avant vieillissement, $\text{tg}\delta$ augmente à partir de 40°C (Fig.III.12a et III.12b). Cette augmentation peut être attribuée à l'accroissement de la mobilité des charges, aux pertes dues aux charges d'espace, au phénomène d'oxydation et au phénomène de relaxation des dipôles [54]. Nous constatons aussi la présence d'un pic ($T=30^\circ\text{C}$), qu'on peut éventuellement expliquer par des mouvements de chaînes de macromolécules et aux pertes dues aux charges d'espace [54].

Après 2500 h et 2450 h de vieillissement respectivement à 80°C et 100°C, l'allure des courbes est la même que celle avant vieillissement à partir de 30°C, mais avec des valeurs inférieures. On peut alors dire que le vieillissement à ces températures a été bénéfique pour le matériau, puisqu'il y a eu une amélioration de la qualité de l'isolant. Nous pouvons expliquer cette amélioration par l'augmentation de la compacité du réseau macromoléculaire (vieillissement physique) [30].

Après 2000 h de vieillissement à 120°C, l'allure de la courbe est la même que précédemment. Le facteur de pertes reste inférieur à celui trouvé avant vieillissement, et ce jusqu'à la température d'essai de 120°C. A partir de cette

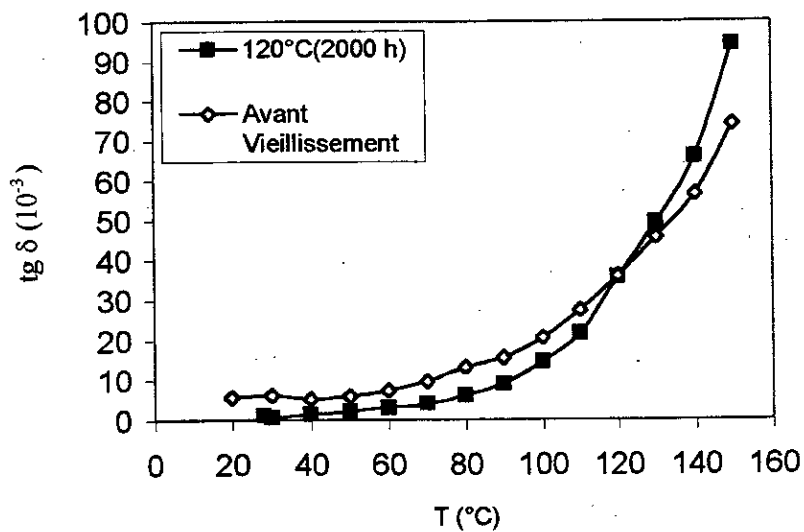
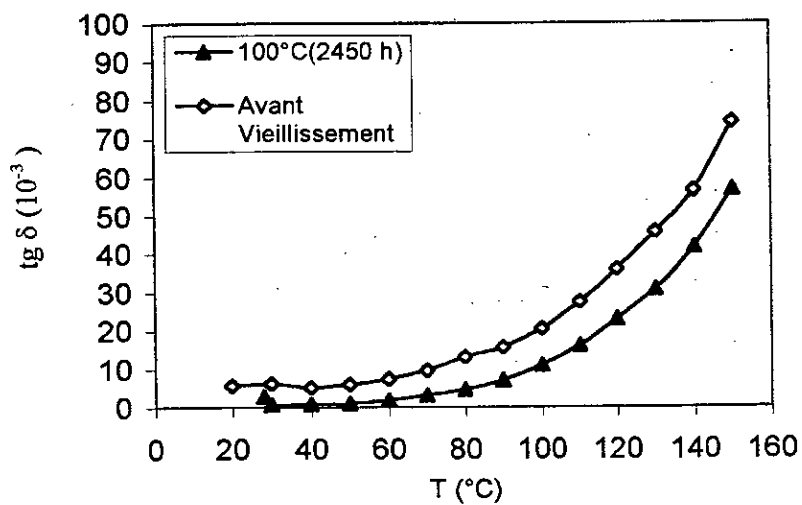
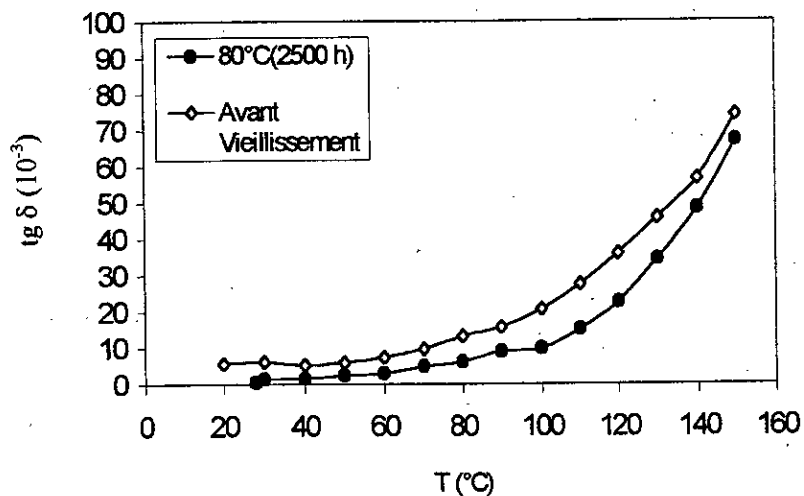


Fig.III.12a.

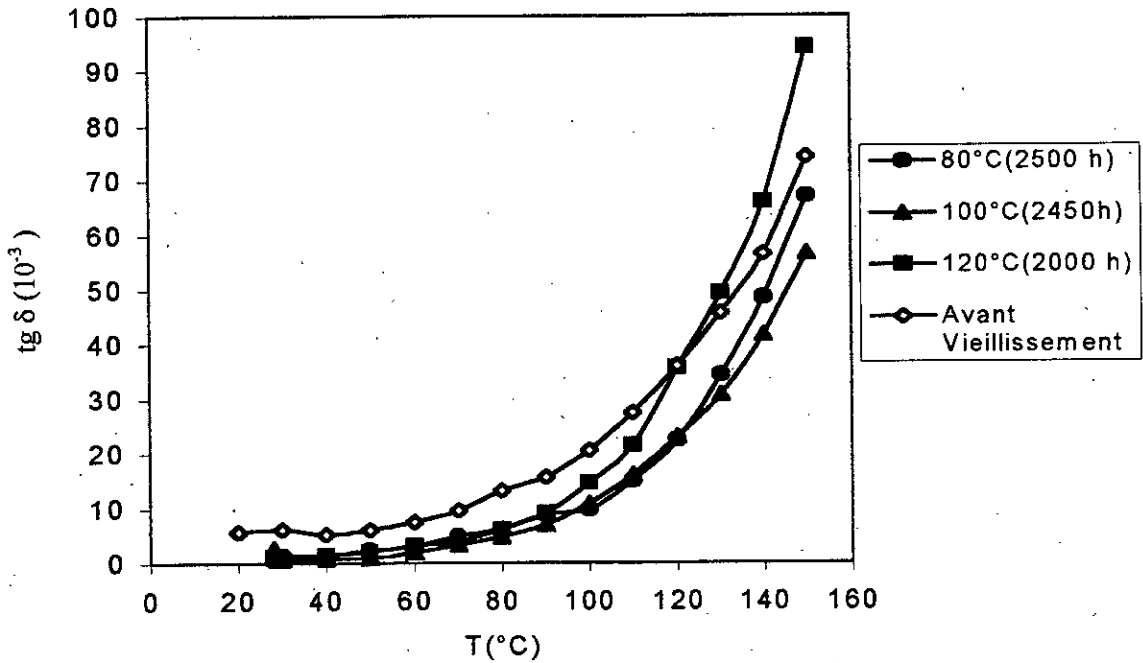


Fig.III.12b.

Fig.III.12. Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la température.

dernière, $\text{tg}\delta$ devient supérieure. Cette élévation peut s'expliquer par la diminution de la viscosité du polymère, donc à une grande mobilité des porteurs de charges.

Nous constatons aussi, que d'après les résultats obtenus, et représentés dans le tableau 3, les valeurs du facteur de pertes répondent aux recommandations de la norme CEI 502[24], qui fixe une valeur maximale à la température ambiante égale à $20 \cdot 10^{-3}$ et une valeur maximale à température assignée maximale de service (90°C), égale à $40 \cdot 10^{-3}$. D'autre part, nos résultats confirment ceux présentés par la figure I.10.

T(°C)	Avant vieillis	80°C(2500 h)	100°C(2450 h)	120°C(2000 h)
20	5,69	-	-	-
28	-	0,57	2,84	1,16
30	6,25	1,41	0,65	0,59
40	5,29	1,51	0,77	1,45
50	6,06	2,39	0,96	2,15
60	7,45	3	1,91	3,15
70	9,64	4,97	3,27	3,94
80	13,21	6,22	4,77	6,2
90	15,65	8,92	6,99	9,1
100	20,62	9,87	10,9	14,6
110	27,48	15,1	16,19	21,58
120	36,03	22,52	23,01	35,68
130	45,79	34,39	30,84	49,44
140	56,57	48,54	41,79	66,05
150	74,28	67,15	56,7	94,32

Tab.3. Ensemble des résultats correspondant au facteur de pertes diélectriques.

III.4.4. Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la Température :

Nous constatons d'après les figures III.13a et III.13b, que l'allure des variations de $\epsilon_r \cdot \text{tg}\delta$ en fonction de la température est la même que celle représentant $\text{tg}\delta$ en fonction de la température, mais avec des amplitudes plus grandes. Nous remarquons aussi d'après les résultats trouvés et représentés par le tableau 4, que l'indice de pertes diélectriques avant vieillissement est supérieur à celui trouvé après vieillissement, sauf pour la température de vieillissement de 120°C. Pour cette température, l'indice de pertes diélectriques devient supérieur à celui avant vieillissement à partir de la température d'essai de 120°C.

Nous savons que la puissance perdue dans un matériau isolant augmente en fonction de l'indice de pertes diélectriques [32]. Nous pensons aussi que la diminution de l'indice de pertes diélectriques après vieillissement correspond, comme on l'a déjà mentionné auparavant, à une amélioration de l'isolation.

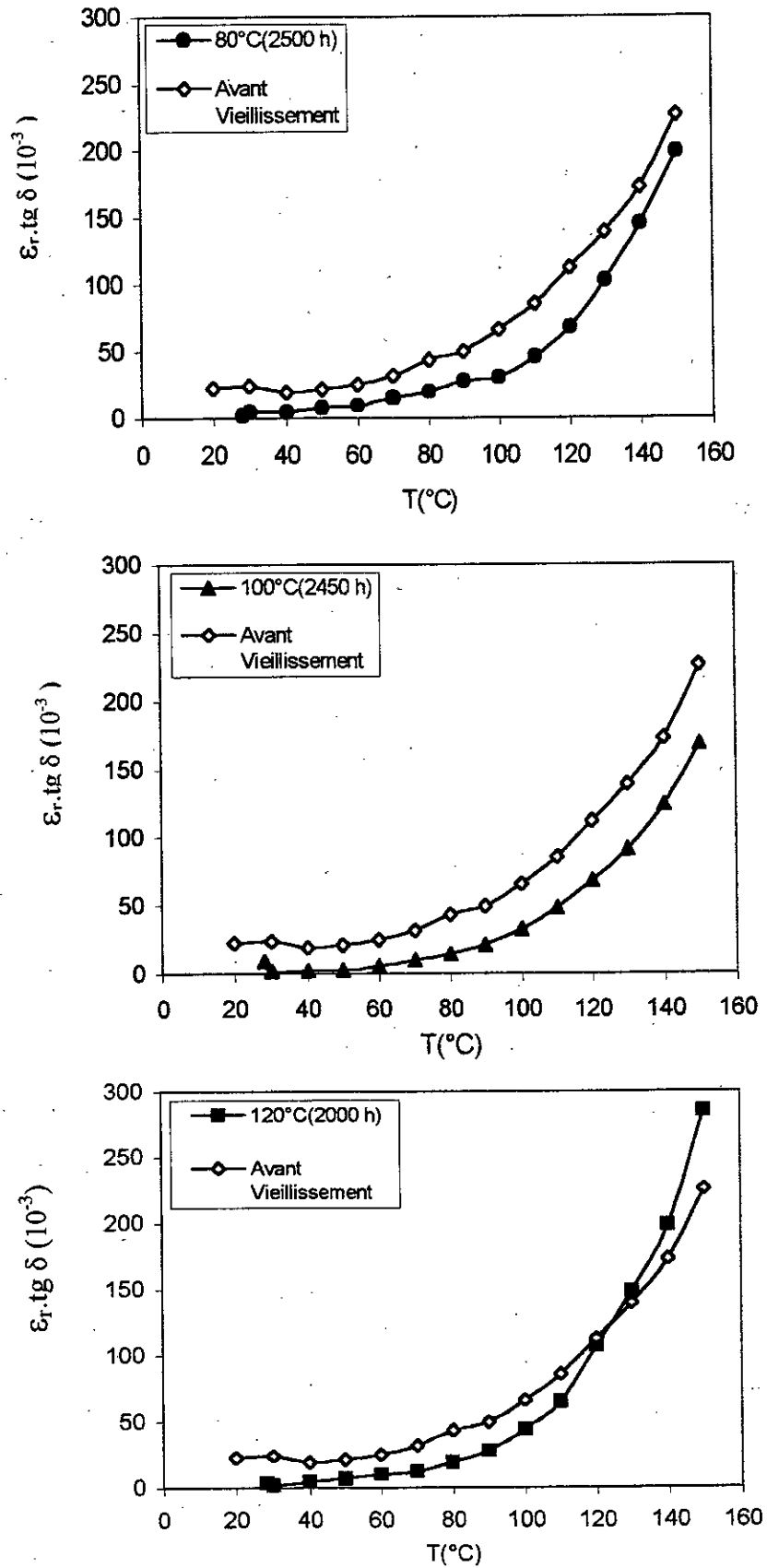


Fig.III.13a.

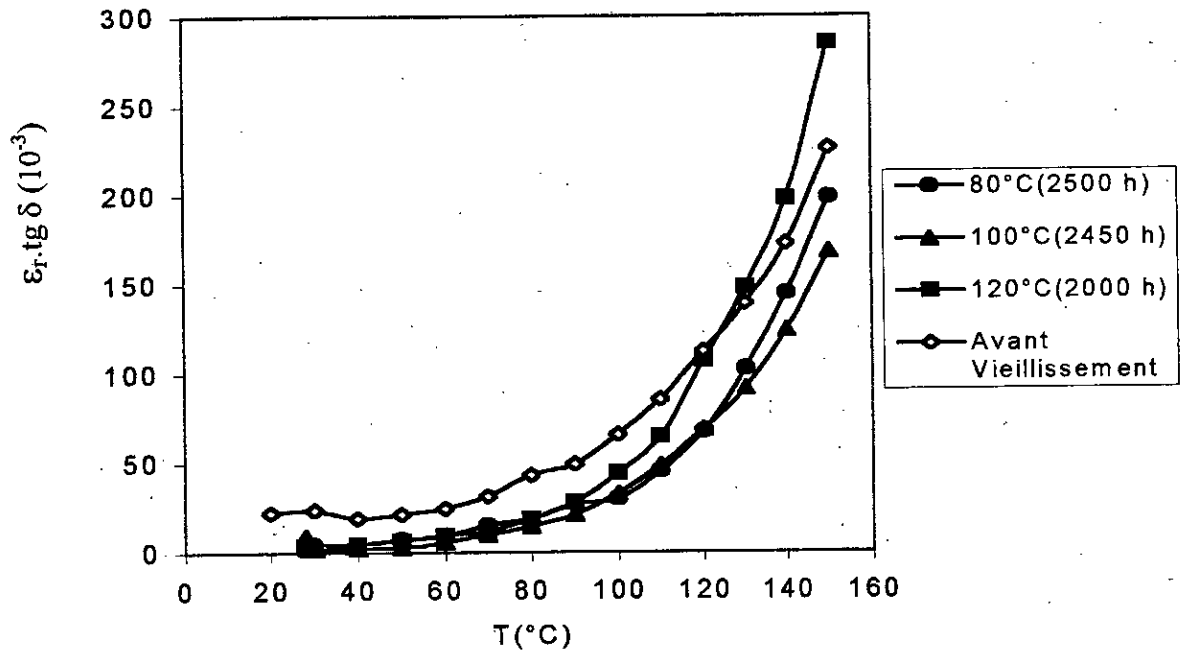


Fig.III.13b.

Fig.III.13. Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la température.

T(°C)	Avant vieillis	80°C(2500 h)	100°C(2450 h)	120°C(2000 h)
20	22,47	-	-	-
28	-	1,82	9,14	3,78
30	24,07	4,48	2,07	1,9
40	19,17	4,78	2,42	4,62
50	21,31	7,5	2,99	6,79
60	24,81	9,36	5,9	9,83
70	31,61	15,36	10,04	12,21
80	43,19	19,09	14,55	19,1
90	49,52	27,21	21,18	27,75
100	66,02	29,91	32,81	44,24
110	85,5	45,45	48,57	64,95
120	112,37	67,56	68,57	107,04
130	139,3	102,83	91,59	148,32
140	172,84	145,13	124,12	198,15
150	226,2	198,76	168,4	284,85

Tab.4. Ensemble des résultats correspondant à l'indice de pertes diélectriques.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié le vieillissement thermique de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM), isolant électrique utilisé dans la fabrication des câbles électriques moyenne et basse tension et fabriqué par la câblerie d'Alger (CABEL).

Nous nous sommes intéressés à l'évolution des propriétés électriques, les propriétés mécaniques et les propriétés physiques de l'EPDM en fonction du temps de vieillissement pour différentes températures. Nous avons étudié aussi la variation des propriétés électriques en fonction de la température, avant et après vieillissement.

Nous constatons que l'EPDM étudié répond aux normes en vigueur, et a un bon vieillissement thermique. Nous avons remarqué des fois (aux températures 80°C, 100°C et 120°C) une amélioration de la qualité de l'isolant, se traduisant par la diminution du facteur de pertes diélectriques, et parfois même des propriétés mécaniques. On peut dire donc, que le vieillissement à ces températures a été bénéfique pour l'isolation.

La constante diélectrique reste pratiquement constante en fonction du temps de vieillissement.

La résistivité transversale n'a pas été affectée par le vieillissement et reste supérieure à $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$. De même pour la rigidité diélectrique, elle n'a pas subi d'importantes variations.

Quant aux caractéristiques mécaniques, elles demeurent intactes et répondent parfaitement aux normes exigées.

En ce qui concerne les propriétés physiques, il y a eu une légère perte de masse, mais insignifiante, puisqu'elle n'a pas atteint 2% pour la température de 120°C au bout de 2000 h de vieillissement.

Pour la température de vieillissement de 140°C, le vieillissement thermique a affecté énormément les propriétés de l'EPDM. En effet, nous remarquons qu'à partir de 500h environ, le facteur de pertes diélectrique commence à augmenter, et atteint $22,2 \cdot 10^{-3}$ après 750 h environ à la température assignée maximale de service, donc ne répond pas à la norme (voir annexe).

La permittivité relative augmente aussi à partir de 500 h et atteint 3,7 à 1100 h environ.

Par contre, la résistivité transversale et la rigidité diélectrique n'ont pas été affectées par le vieillissement à cette température.

Quant aux propriétés mécaniques, elles ont été sévèrement atteintes par le vieillissement. Nous avons constaté à cet effet, une chute importante et au bout d'un temps très court, de la résistance à la traction, ainsi que de l'allongement à la rupture. Ces deux caractéristiques importantes pour l'isolation des câbles électriques ont atteint la moitié de leurs valeurs initiales au bout de 670 h environ.

Ces pertes de performances de l'isolant ont été aussi mises en évidence par la dégradation des propriétés physiques. Nous avons constaté des effritements sur la surface des éprouvettes, un changement de couleur brusque qui tend à devenir de plus en plus marron, et une perte de masse qui devient de plus en plus importante (elle atteint 3% au bout de 600 h environ). Après 1000 h de vieillissement environ, le matériau est devenu très fragile et cassant. Tous ces signes, sont des conséquences de la dégradation du matériau.

Nous avons souhaité continuer le vieillissement thermique pour des temps plus longs, jusqu'à la dégradation du matériau, et ce pour toutes les températures, afin de déterminer le profil d'endurance thermique du polymère, donc calculer l'indice de température et la durée de vie du matériau. Nous n'avons pas pu réaliser cet objectif faute de temps et de disponibilité de matériel.

En perspective, il est recommandé de réaliser des essais d'analyse physico-chimiques, afin de comprendre les mécanismes de dégradation thermique de l'EPDM et de faire une bonne interprétation des résultats obtenus. Il serait aussi souhaitable d'étudier l'effet simultané de la contrainte thermique et de la contrainte électrique, pour se rapprocher le plus possible du vieillissement en service des câbles électriques, car l'effet simultané de ces deux contraintes accélère nécessairement le vieillissement.

Annexe [24]**I. Prescriptions pour les essais électriques de type (pour EPDM) :**

- a- Résistivité transversale à 90°C : $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$.
- b- Constante d'isolement à 90°C : 3.67.
- c- Pertes diélectriques en fonction de la tension à température ambiante
($\frac{U_0}{U} > \frac{6}{10} \text{kV}$) :
 - $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ à $U_0 = 20 \cdot 10^{-3}$.
 - Variation maximale de $\text{tg}\delta$ entre $0.5 U_0$ et $2U_0 = 2.5 \cdot 10^{-3}$.
- d- Pertes diélectriques en fonction de la température à 2kV :
 - $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ à température ambiante : $20 \cdot 10^{-3}$.
 - $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ à 90°C : $40 \cdot 10^{-3}$.

II. Prescriptions d'essai pour les essais mécaniques des matériaux pour enveloppes isolantes (avant et après vieillissement) :

- a- Avant vieillissement :
 - Résistance à la traction minimale : 4.2 N/mm^2 .
 - Allongement à la rupture minimal : 200%.
- b- Après vieillissement à 135°C :
 - Résistance à la traction : variation max $\pm 30\%$.
 - Allongement à la rupture : : variation max $\pm 30\%$.

Variation : différence entre la valeur médiane obtenue après vieillissement et la valeur médiane obtenue sans vieillissement (%).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.GREENWOOD : « A perspective on insulation systems in the electric power industry », IEEE,Trans on. Electrical insulation, N°3, Volume EI 15, pp.134-138, June 1980.
- [2] R.Fournié : « Progrès et perspectives d'évolution dans le domaine des isolants utilisés en Electrotechnique », RGE N°5, pp 368-373, Mai 1980.
- [3] S. de Nançay : « Câbles électriques à isolants synthétiques », Journées internationales sur les câbles à isolants synthétiques, Versailles, Mars 1984.
- [4] M.W.C. Smith, M. G. F. Figini, M. F.Woods : « Les copolymères et terpolymères Vistalon dans l'industrie des câbles électriques », RBE, 1969.
- [5] M. Aguet, M. Lanovici : « Haute tension », Edition Géorgi, 1982.
- [6] J. C. Dubois : « Propriétés diélectriques », Techniques de l'ingénieur, A 3140, 1984
- [7] R. Fournié : « Les isolants en électrotechnique. Concepts et théories », Edition Eyrolles, 1986.
- [8] P. Robert : « Matériaux de l'électrotechnique », Edition Géorgie, 1979.
- [9] Hoang -The - Giam, D. Malec : « Phénomènes de rupture diélectrique des matériaux isolants en électrotechnique », Journées maghrébines des sciences des matériaux organisées par l'institut de physique de l'USTHB, Avril 1992.
- [10] M. Ieda : « Dielectric breakdown process of polymers », IEEE,Trans on. Elect UYJH ?N67 Ins, N°3, Volume EI-15, pp.206-223, June 1980.
- [11] C. Laurent : « La rupture diélectrique dans le polymères », RGE N°10, pp. 745-753, Octobre 1985.
- [12] M. Fontanille, Y. Gnagnou : « Structure moléculaire et morphologie des polymères », Techniques de l'ingénieur, A 3042, AM1, 1994.
- [13] J.P. Mercier, E. Maréchal : « Chimie des polymères. Synthèses, réactions, dégradations », Presses polytechniques et universitaires Romandes, 1993.
- [14] R. Perrin, J. P. Scharff : « Chimie industrielle », Volume 1, Edition Masson, 1995.

- [15] « Etude sur les élastomères EPDM Nordel de Du Pont ». Rapport Du Pont de Nemours, 1980.
- [16] F. Katzanevas : « Elastomères. Méthodes d'obtention et propriétés », Techniques de l'ingénieur, A 7705, A7, Août 1990.
- [17] K. Winnacker, L. Kuchler : « Chimie organique », Edition Eyrolles, 1968.
- [18] C. Houdret : «Elastomères. Ingrédients », Techniques de l'ingénieur, A 7710 A7, Août 1990.
- [19] R. W. Bedwell : « Le Nordel, caoutchouc hydrocarboné », Fiches techniques de Du Pont, 1982.
- [20] M. Liponski : « Elastomères. Mise en œuvre », Techniques de l'ingénieur, A7715, A7, Août 1984.
- [21] J. Curchod, F. Alarcon - Lorca : « Elastomères. Généralités », Techniques de l'ingénieur, A 7700, A7, Novembre 1983.
- [22] R. Perrin, J. P. Scharff : « Chimie industrielle », Volume 2, Edition Masson, 1995
- [23] B. Fallou, J. J. Blanchard : « Matériaux isolants solides. Caractéristiques électriques », D 285, D2I, 1983.
- [24] CEI 502 : « Câbles de transport d'énergie isolés par diélectrique massif extrudés pour des tensions assignées de 1KV à 30 kV », 1994.
- [25] M. Pays : « Câbles de transport d'énergie. Technologies. Caractéristiques », Techniques de l'ingénieur, D 4520, 1996.
- [26] « Properties of insulation and jacket materials », Catalogue Yazaki (Japon), 1980.
- [27] R. Dupont : « Elastomères. Les grandes fabrications. Câbles électriques », Techniques de l'ingénieur, A 7720, A7, Août 1984.
- [28] J. Verdu : « Comportement à long terme », Techniques de l'ingénieur, A 3150, 1975.

- [29] P. Paloniemi : « Theory of equalization of thermal ageing processes of electrical insulation materials in thermal endurance tests. 1 : Review of theoretical basis of test methods and chemical and physical aspects of ageing », IEEE, Trans on. Elect. Ins, N°1, Volume EI-16, pp.1-5, February 1981.
- [30] J. Verdu : « Vieillissement des plastiques », Afnor technique, Edition Eyrolles, Paris 1984.
- [31] J. Verdu : « Vieillissement physique », Techniques de l'ingénieur, A 3150, 1980.
- [32] M. Nedjar : « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension », Thèse de Magister, Université de Tizi- Ouzou , 1991.
- [33] A. Boubakeur, M. Nedjar, R. Khaili : « Influence of thermal ageing on the properties of PVC », 2nd Middle east power system conference, MEPCOM'92, Assiut University, Egypt 1992.
- [34] A. Boubakeur, M. Nedjar, R. Khaili : « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés des câbles isolés au PVC », 1^{er} CNHT, Béjaia, 1995.
- [35] G. Bertrand : « Aspects nouveaux dans le domaine des agents de protection du vieillissement des élastomères », RGCP, Volume 51, N°5, 1974.
- [36] C. Menguy : « Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides », Techniques de l'ingénieur, D 2310, D2II, 1997.
- [37] B. Fallou : « Caractéristiques des isolants solides. Méthodes de mesures. Valeurs et signification », Techniques de l'ingénieur, D 214 et D 215, D2I, 1970.
- [38] J. Verdu : « Vieillissement chimique », Techniques de l'ingénieur, A 3151, 1980.
- [39] B. Fallou : « Comportements spécifiques des matériaux isolants solides soumis à diverses contraintes (chaleur, champ électrique, radiations). Résumé des connaissances actuelles et normalisation », RGE N°10, pp.756-767, Octobre 1985
- [40] B. Fallou, P. Belloc : « Etude de l'endurance des matériaux à l'action de la température et des rayonnements », RGE N°3, pp.217-224, Mars 1971.

- [41] E. Moriame : « L'endurance thermique des isolants et systèmes d'isolation. Indice dans la construction des matériels. Indice de température. Contrôle du vieillissement thermique de différents matériaux isolants », RGE N°7/8, pp.452- 466, Juillet/Août 1974.
- [42] G. C. Montanari : « Thermal ageing of EPR cables », IEEE, Trans. App. and sys, 1988.
- [43] CEI 216-1 : « Guide pour la détermination des propriétés d'endurance thermique des matériaux isolants électriques. 1^{ère} partie :Guide général relatif aux méthodes de vieillissement et à l'évaluation des résultats d'essai », 1990.
- [44] CEI 611 : « Guide pour la préparation de procédures d'essais pour l'évaluation de l'endurance thermique des systèmes d'isolation électrique », 1978.
- [45] G. C. Stevens, A. G. Day, B. Fallou : « Méthodes complémentaires aux essais d'endurance thermique des matériaux isolants », Cigré, Rapport 15-05, pp.1-8, 1982.
- [46] Y. Mecheri : « Influence du vieillissement thermique continu sur les propriétés diélectriques et mécaniques du PRC utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension », Thèse de Magister, ENP 1998.
- [47] L. Boukezzi : « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés électriques et mécaniques du PRC utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension », Thèse de Magister, ENP, Février 2000.
- [48] A. Boubakeur, A. Medjdoub, M. Boumerzoug : « Influence of thermal ageing of Cross linked Polyethylene used as electrical insulation of medium voltage cables », 10th International Symposium on High Voltage (ISH), Montreal, Canada, 1997.
- [49] A. Boubakeur, Y. Mecheri, M. Boumerzoug : « Influence of continuous thermal ageing on the properties of XLPE used in medium voltage cables », IEEE, International Symposium on High Voltage Engineering, ISH 99, London 1999.
- [50] A. Boubakeur, Y. Mecheri, M. Boumerzoug : « Comportement diélectrique et mécanique du PRC soumis à un vieillissement thermique continu », Annales de chimie, Sciences des matériaux, pp.457-470, Elsevier, Paris 2000.

- [51] B. Fallou : « L'endurance thermique des isolants et systèmes d'isolation. Indice dans la construction des matériels. Nouvelles règles pour la détermination de l'endurance thermique des matériaux », RGE N°7/8, pp. 445-451, Juillet/Août 1974.
- [52] R. A. Dixon : « Thermal aging predictions from an Arrhenius plot with only one data point », IEEE, Trans on. Elect. Ins, N°4, Volume EI-15, pp. 331-334, August 1980.
- [53] G. Davini, G. Consortini, G. Portinari : « Recent developments in EPR insulated high voltage cables », the IEEE Summer Power Meeting, New Orleans, L.A, 10-15/071966.
- [54] R. Bartnikas : « Performance characteristics of dielectrics in the presence of space charge », IEEE, Trans. on Diel. and Elect. Ins; Vol.4, N°5, pp.544 – 557, October 1997.
- [55] CEI 811.1.1 : « Méthodes d'essais communes pour les matériaux d'isolation et de gainage des câbles électriques. 1^{ère} partie : méthodes d'application générale. Section 1 : mesure des épaisseurs et des dimensions extérieures. Détermination des propriétés mécaniques », 1985.
- [56] « Precision dissipation factor and capacity measuring bridge », Rapport Tettex AG Instruments, 1974.
- [57] VDE 0303 -2 : « 2^{ème} partie : Tension disruptive et rigidité diélectrique », 1974.
- [58] CEI 493-1 : « Guide pour l'analyse statistique des données d'essais de vieillissement. 1^{ère} partie : Méthodes basées sur les valeurs moyennes de résultats d'essais normalement distribués », 1974.
- [59] CEI 93 : « Méthodes pour la mesure de la résistivité transversale et de la résistivité superficielle des matériaux isolants électriques solides », 1980.
- [60] VDE 0303-3 : « Mesure de la résistance électrique des matériaux non métalliques », 1983.
- [61] « Condensateur à anneau de garde types 2903 et 2904 », Rapport Tettex AG Instruments, 1974.

- [62] NFC 26-230 : « Méthodes recommandées pour la détermination de la permittivité et du facteur de dissipation des isolants électriques aux fréquences industrielles audibles et radioélectriques », Mai 1970.
- [63] NF EN 60243-1: « Rigidité diélectrique des matériaux isolants. Méthodes d'essai. 1^{ère} partie : Essais aux fréquences industrielles », Juin 1998.
- [64] NFT 46.002 : « Essai de traction », Septembre 1988 ».
- [65] J.F.May, G. Vallet : « Contributions à l'étude des propriétés électriques de certains types de polymères à l'état solide », RGE N°4, pp.255-262, Avril 1972.
- [66] R. E. James, F. E. Trick, S. L. Jones : « Effet d'anomalies sur la rigidité diélectrique globale de structures isolantes solide/liquide », Cigré, Rapport 15-08, pp.1-10, 1984.