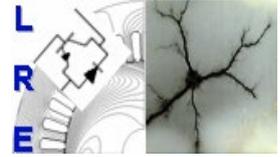




École Nationale Polytechnique  
Département d'Électrotechnique  
Laboratoire de Recherche en Électrotechnique



## Thèse de Doctorat en Électrotechnique

Pour l'obtention du titre de

**Docteur Troisième Cycle (D/LMD) en Électrotechnique**

Thème

*Étude et évaluation du degré de vieillissement thermique du PRC et du PVC/B utilisés dans l'isolation de câbles de Moyenne Tension*

**KEMARI Youcef**

Master en Électrotechnique de l'ENP

Présentée et soutenue publiquement le 05/05/2019

### Composition du Jury :

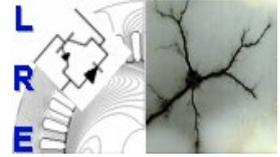
<b>Président :</b>	M. IBTIOUEN Rachid	Professeur à l'ENP
<b>Rapporteurs :</b>	M. MEKHALDI Abdelouahab M. TEGUAR Madjid	Professeur à l'ENP Professeur à l'ENP
<b>Examineurs :</b>	Mme SAIDI-AMROUN Nadia M. MOULAI Hocine M. BOUBAKEUR Ahmed	Professeur à l'USTHB Professeur à l'USTHB Professeur à l'ENP



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



École Nationale Polytechnique  
Département d'Électrotechnique  
Laboratoire de Recherche en Électrotechnique



## Thèse de Doctorat en Électrotechnique

Pour l'obtention du titre de

Docteur Troisième Cycle (D/LMD) en Électrotechnique

Thème

*Étude et évaluation du degré de vieillissement  
thermique du PRC et du PVC/B utilisés dans  
l'isolation de câbles de Moyenne Tension*

**KEMARI Youcef**

Master en Électrotechnique de l'ENP

Présentée et soutenue publiquement le 05/05/2019

### Composition du Jury :

<b>Président :</b>	M. IBTIOUEN Rachid	Professeur à l'ENP
<b>Rapporteurs :</b>	M. MEKHALDI Abdelouahab M. TEGUAR Madjid	Professeur à l'ENP Professeur à l'ENP
<b>Examineurs :</b>	Mme SAIDI-AMROUN Nadia M. MOULAI Hocine M. BOUBAKEUR Ahmed	Professeur à l'USTHB Professeur à l'USTHB Professeur à l'ENP

ENP 2019

يتمثل الهدف الرئيسي من هذا العمل في تقييم درجة شيخوخة كل من البوليإيثيلين المعزق كيميائياً وعديد كلوريد الفينيل المستخدمان في عزل كابلات الجهد المتوسط في الجزائر. لهذا الغرض، قمنا أولاً بالتحقق من الآليات الفيزيائيةوكيميائية الأكثر شيوعاً للشيخوخة في المادتين. في بداية مرحلة الشيخوخة، يتم منع الآليات التدهور بمضادات الأكسدة ومثبت الاستقرار في المواد حيث يمكن ملاحظة تحسن طفيف في الخواص الكهربائية والميكانيكية لكلا المادتين. في المرحلة المتقدمة من الشيخوخة، نجد أن آلية التدهور الرئيسية للبوليإيثيلين هي تفاعلات الأكسدة الحرارية التي تؤدي إلى تدهور مورفولوجية المادة وخصائصها الميكانيكية مع زيادة كل من الاستقطاب والتوصيل الكهربائي. بينما بالنسبة لعديد كلوريد الفينيل، لعبت الآلية إزالة الكلور وفقدان المُلدن الدور المهيمن الذي أدى إلى تدهور خصائص العزل الكهربائي للمادة العازلة إلى جانب تدهور الخصائص الميكانيكية. بينما تناولت الخطوة الثانية من هذا المشروع دراسة تجريبية تستند إلى قياس التيار الكهربائي الحجمي المار من خلال العازل. تم أولاً تحليل شكل الموجة وحساب شدة التيار عن طريق استخدام التحليل الطيفي السريع لغورييه من أجل تقييم المحتويات التوافقية للتيار. بعد ذلك، تم اعتماد تمثيل تحليل الانحراف المعياري المتعدد من أجل تحديد التفاصيل الترددية التي ترتبط بمستوى التدهور لكل من المواد العازلة الخاضعة للدراسة. أيضاً، تم استخدام تقنية التكرار غير المنتظم من أجل أكثر تحليل لموجة التيار الكهربائي. على حد علمنا، لم يتم استخدام هذا النهج سابقاً في مجال البوليمرات العازلة المستخدمة في كابلات الطاقة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن منهجية تطبيق تقنيات معالجة الإشارات على موجة التيار الكهربائي الحجمي يمكن أن تكون أداة تشخيصية فعالة لمراقبة عملية تدهور العوازل الكهربائية البوليميرية.

**الكلمات الدالة:** التشيخ الحراري، البوليإيثيلين المعزق كيميائياً، عديد كلوريد الفينيل، التشخيص الفيزيوكيميائي، الخصائص الكهربائية، كابلات الطاقة، تقنيات معالجة الإشارات، التشخيص.

## Abstract

The main objective of this work is to evaluate the aging degree of crosslinked polyethylene (XLPE) and polyvinyl chloride class B (PVC/B) used in the insulation of medium voltage cables in Algeria. For this purpose, we first verified the most dominant physico-chemical mechanisms of aging in the two materials. At the beginning of aging, the mechanisms of degradation are inhibited by the antioxidant and the stabilizer introduced into the materials. An improvement in the electrical and mechanical properties could be observed. During the second aging phase, the main mechanism of XLPE degradation is thermal oxidation, which causes deterioration of its mechanical properties and increases both polarization and conductivity. As far as PVC/B is concerned, the mechanism of dehydrochlorination and the physical loss of plasticizer play a preponderant role by causing a deterioration of the electrical and mechanical properties. The second step of the study deals with an experimental study based on the measurement of the AC current through the insulation bulk. First, the waveform in addition to the RMS value of the current are analyzed. Fast Fourier Transform (FFT) spectral analysis is employed to assess harmonic contents of the current signal. Then, standard deviation-Multi Resolution Analysis (STD-MRA) representation is adopted for the sake of determining the details that correlate with the degradation level of both the studied materials. Also, Unthresholded recurrence plots (UTRPs) technique was used to extract features from the AC bulk current and reveal its characteristics. To our knowledge, this approach has never been used in the field of insulating polymers used in power cables. The obtained results show that our experimental-signal processing techniques methodology could be an efficient diagnostic tool for monitoring the degradation process of XLPE and PVC/B.

**Keywords:** Thermal aging, cross-linked polyethylene (XLPE), Polyvinyl chloride (PVC), physicochemical characterizations, dielectric properties, power cables, signal processing, diagnostics.

## Résumé

L'objectif principal de ce travail est d'évaluer le degré du vieillissement du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) et du polychlorure de vinyle de classe B (PVC/B) utilisés dans l'isolation des câbles moyenne tension en Algérie. Dans ce but, nous avons vérifié en premier lieu les mécanismes physico-chimiques du vieillissement les plus dominants dans les deux matériaux sous contrainte thermique. Au début du vieillissement, les mécanismes de dégradation sont inhibés par l'antioxydant et le stabilisant introduits dans les matériaux. Une amélioration des propriétés électriques et mécaniques des deux matériaux pourrait être observée. Pendant la deuxième phase de vieillissement, le mécanisme principal de la dégradation du PRC est la thermo-oxydation qui entraîne une détérioration de ses propriétés mécaniques et augmente à la fois sa polarisation et sa conductivité. En revanche, pour le PVC/B, le mécanisme de déshydrochloration et la perte physique de plastifiant jouent un rôle prépondérant en entraînant une détérioration des propriétés électriques et mécaniques. La deuxième étape de ce projet porte sur une étude expérimentale basée sur la mesure du courant alternatif à travers le volume de l'isolant. Tout d'abord, la forme d'onde ainsi que l'amplitude du courant ont été analysées. Une analyse spectrale par transformée de Fourier rapide (FFT) a été utilisée pour évaluer le contenu d'harmoniques du signal. Ensuite, la représentation par analyse d'écart-multi-résolution (STD-MRA) a été adoptée pour déterminer les détails qui sont en corrélation avec le niveau de dégradation des deux matériaux étudiés. En outre, la technique de récurrence sans seuil (UTRP) a été utilisée pour extraire plus de caractéristiques du courant. À notre connaissance, cette approche n'a jamais été utilisée dans le domaine des polymères utilisés dans les câbles électriques. Les résultats obtenus montrent que notre méthodologie de traitement de signal appliquée sur le courant volumique pourrait être un outil de diagnostic efficace pour surveiller le processus de dégradation des échantillons du PRC et du PVC/B.

**Mots-Clés :** Vieillissement thermique, polyéthylène réticulé chimiquement (PRC), polychlorure de vinyle (PVC), caractérisation physico-chimique, propriétés diélectriques, câbles électriques, traitement du signal, diagnostic.

# Remerciements

*La voilà cette fameuse page de remerciements. La dernière que l'on écrit, mais certainement pas la plus simple à rédiger ! En abordant cette page, je m'étais dit qu'elle ne serait pas bien compliquée à rédiger et que le plus dur était derrière moi. Comment remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la « réussite » de cette thèse sans en oublier quelques-uns au passage ? Aussi, je m'excuse par avance pour ceux dont le nom ne figure pas dans ces lignes, mais je ne vous oublie pas !*

*Cette thèse se veut être le résultat du travail que j'ai réalisé en premier lieu au Laboratoire de Recherche en Électrotechnique (LRE) de l'École Nationale Polytechnique d'Alger (ENP).*

*Avant tous, j'adresse ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à Monsieur MEKHALDI Abdelouahab et à Monsieur TUEGAR Madjid, professeurs à l'ENP, pour le formidable encadrement tout au long de ce travail. J'ai énormément apprécié leurs qualités tant sur le plan humain que professionnel. Leur très grande gentillesse, leur disponibilité à tout épreuve et leur rigueur scientifique m'ont offert un cadre idéal à la réalisation des travaux présentés. J'ai particulièrement apprécié le climat et l'ambiance générale de travail sous leur direction.*

*Je tiens à remercier Monsieur LEBEY Thiery, directeur du Laboratoire de PLAsma et Conversion d'Énergie (LAPLACE) de l'université Paul Sabatier de Toulouse d'avoir accepté de m'accueillir. Mes vifs remerciements et gratitude s'adressent également à Monsieur TEYSSEDRÉ Gilbert de m'avoir orienté et guidé. J'ai particulièrement aimé travailler avec lui durant mon séjour à Toulouse dans le cadre de la bourse PROFAS B+. J'exprime aussi ma profonde reconnaissance aux membres de l'équipe DSF au LAPLACE avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et de discuter.*

*Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire LAPLACE pour toutes les orientations, les conseils et les explications qui m'ont prodigué, à commencer par Monsieur VALDEZ-NAVA Zarel, Monsieur DIAHAM Sombel et Monsieur KENFAUI Driss. Je remercie également Monsieur LANTIN Benoît et Monsieur*

*SCHLEGEL* Benoît pour m'avoir permis de faire des expériences et me documenter.

*J'ai été particulièrement sensible et honoré par la présence dans mon jury de thèse de Monsieur IBTIOUEN Rachid professeur à l'ENP. Je lui remercie de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*Mes vifs remerciements vont à Madame SAIDI AMROUN Nadia et Monsieur MOULAI Hocine, Professeurs à l'Université des Sciences et de Technologie Houari Boumédiène (USTHB) ainsi que Monsieur BOUBAKEUR Ahmed, professeur à l'ENP d'Alger qui ont bien voulu examiner mon travail et m'honorer de leur participation dans le jury.*

*Ce travail de thèse a nécessité la préparation des échantillons et la réalisation de nombreuses expérimentations dispersées entre l'ENICAB de Biskra et CABEL d'Alger. Pour cela, je profite de ces quelques lignes pour exprimer ma profonde reconnaissance à toutes les personnes que j'ai croisées à ces occasions et qui ont pris de leur temps pour me permettre la réalisation de mes essais.*

*Je ne pourrais poursuivre cette page sans dire un grand MERCI à ma mère, à mon père et à toute ma famille et mes proches. Leur amour, leur soutien et leur protection m'ont permis d'en être là aujourd'hui. Je leur exprime ma reconnaissance et tout l'amour que j'ai pour eux. Que Dieu les protège pour toujours ...*

*Je ne saurais oublier les personnes que j'ai rencontrées à l'ENP, tous les enseignants ayant contribué à ma formation, toutes les personnes de l'école sans oublier mes étudiants au département des classes préparatoires, je vous souhaite beaucoup de bonheur, prospérité et réussite.*

*Pour terminer, j'adresserai bien évidemment une mention spéciale à tous mes amis et mes collègues de l'ENP. Grâce à vous, toutes ces années de dur labeur ont été colorées, Merci !*

*Voilà, après plus de 5 années passées en doctorat (déjà !), il est temps pour moi de voguer vers d'autres horizons. Un chapitre se termine, un autre commence. C'est avec une certaine nostalgie que j'écris ces derniers mots, mais l'histoire n'est pas terminée. Quelque chose me dit que l'aventure ne va pas s'arrêter en si bon chemin et que l'on se reverra bientôt. D'ici là, bon vent à tous. . .*

*Bon, et si on parlait un peu science maintenant !!!*

# Dédicace

﴿Dis : Oui, ma prière, mes actes de dévotion, ma vie et  
ma mort appartiennent à Dieu, le Seigneur des mondes  
﴿ Il n'a pas d'associé, C'est cela qui m'a été ordonné, et  
je suis le premier de ceux qui se sont soumis  
(Muslimûn)﴾﴾

---

*Le Coran, sourate Al-An'aam 162-163*

# Tables des Matières

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	14
MATÉRIAUX POLYMÈRES ET MÉCANISMES DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE	17
<b>I.1. Généralités sur les polymères isolants</b> .....	18
<b>I.1.1. Définition</b> .....	18
<b>I.1.2. Évolution des polymères</b> .....	18
<b>I.2. Structure et morphologie des polymères</b> .....	18
<b>I.2.1. Structure chimique des polymères</b> .....	18
I.2.1.1. Nature des liaisons chimiques.....	19
I.2.1.2. Arrangement moléculaire.....	20
<b>I.2.2. Structure physique des polymères</b> .....	23
<b>I.3. Phénomène de relaxation structurale dans les polymères</b> .....	26
<b>I.3.1. Relaxation structurale</b> .....	26
<b>I.3.2. Cristallisation et fusion des polymères</b> .....	27
<b>I.4. Comportement des isolants polymères sous champ électrique</b> .....	27
<b>I.4.1. Polarisation diélectrique et permittivité</b> .....	28
<b>I.4.2. Conductivité et pertes électriques</b> .....	30
<b>I.5. Différents mécanismes du vieillissement thermique dans les polymères</b> .....	32
<b>I.5.1. Contraintes rencontrées par les isolants électriques</b> .....	32
<b>I.5.2. Vieillissement physique</b> .....	33
<b>I.5.3. Vieillissement chimique</b> .....	35
<b>I.6. Conclusion</b> .....	37
MATÉRIAUX ÉTUDIÉS ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES .....	38
<b>II.1. Présentation des matériaux étudiés</b> .....	39
<b>II.1.1. Polyéthylène réticulé chimiquement (PRC)</b> .....	39
<b>II.1.2. Polychlorure de vinyle class B (PVC/B)</b> .....	39
<b>II.2. Préparation des échantillons</b> .....	40
<b>II.3. Protocole de vieillissement thermique accéléré</b> .....	40
<b>II.4. Caractérisations physico-chimiques</b> .....	41

<b>II.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR)</b> .....	41
<b>II.4.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</b> .....	43
<b>II.5. Méthode de métallisation</b> .....	44
<b>II.6. Spectroscopie diélectrique</b> .....	44
<b>II.7. Mesure du courant volumique sous tension alternative</b> .....	46
<b>II.9. Caractérisations mécaniques</b> .....	48
PHÉNOMÉNOLOGIE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES ET MÉCANIQUES DU PRC ET DU PVC/B.....	50
<b>III.1. Etude des propriétés physico-chimiques</b> .....	51
<b>III.1.1. Vieillissement du Polyéthylène réticulé chimiquement (PRC)</b> .....	51
III.1.1.1. Changement de la couleur .....	51
III.1.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR-ATR).....	51
III.1.1.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	55
<b>III.1.2. Vieillissement du Polychlorure de vinyle class B (PVC/B)</b> .....	57
III.1.2.1. Changement de la couleur .....	57
III.1.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR-ATR).....	57
III.1.2.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	61
<b>III.2. Etude des propriétés mécaniques et endurance thermique</b> .....	62
<b>III.2.1. Introduction au modèle de régression</b> .....	62
<b>III.2.2. Évolution des propriétés mécaniques du PRC</b> .....	63
<b>III.2.3. Endurance thermique du PRC</b> .....	66
<b>III.2.4. Évolution des propriétés mécaniques du PVC/B</b> .....	67
<b>III.2.5. Endurance thermique du PVC/B</b> .....	69
<b>III.3. Conclusion</b> .....	70
ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DU PRC ET DU PVC/B AVEC LE VIEILLISSEMENT THERMIQUE : ANALYSE FRÉQUENTIELLE ET MECANISMES DE RELAXATION .....	72
<b>IV.1. Spectroscopie diélectrique du PRC</b> .....	73
<b>IV.1.1. Permittivité relative</b> .....	73
<b>IV.1.2. Facteur de pertes diélectriques</b> .....	75
<b>IV.1.3. Conductivité électrique</b> .....	76
<b>IV.1.4. Discussions des résultats relatifs au PRC</b> .....	77
<b>IV.2. Spectroscopie diélectrique du PVC/B</b> .....	80
<b>IV.2.1. Permittivité relative</b> .....	80

<b>IV.2.2. Facteur de pertes diélectriques</b> .....	82
<b>IV.2.3. Conductivité électrique</b> .....	83
<b>IV.2.4. Discussions des résultats relatifs au PVC/B</b> .....	85
<b>IV.3. Conclusion</b> .....	87
APPLICATION DES METHODES DE TRAITEMENT DU SIGNAL POUR L'ANALYSE DU COURANT VOLUMIQUE DANS LE PRC ET LE PVC/B EN FONCTION DU VIEILLISSEMENT.....	
	89
<b>V.1. Introduction aux méthodes de traitement du signal</b> .....	90
<b>V.1.1. Transformée de Fourier</b> .....	90
<b>V.1.2. Transformée en ondelette et analyse multi-résolution</b> .....	91
V.1.2.1. Définitions et généralités .....	91
V.1.2.2. Transformée en ondelettes continue (CWT).....	91
V.1.2.3. Transformée en ondelettes discrète (DWT).....	92
V.1.2.4. Analyse multi-résolution .....	92
<b>V.1.3. Diagramme de récurrence</b> .....	94
<b>V.2. Applications et résultats expérimentaux</b> .....	95
<b>V.2.1. Essais préliminaires</b> .....	95
V.2.1.1. Vérification du niveau de bruit .....	95
V.2.1.2. Analyse d'harmonique du signal de la tension appliquée.....	96
<b>V.2.2. Analyse du courant volumique en fonction du vieillissement</b> .....	97
V.2.2.1. Résultats relatifs au Polyéthylène Réticulé Chimiquement (PRC).....	97
V.2.2.2. Résultats relatifs au Polychlorure de vinyle (PVC/B) .....	102
<b>V.3. Discussions</b> .....	107
<b>V.3.1. Distorsions de signal du courant</b> .....	107
<b>V.3.2. Concordance avec les autres résultats expérimentaux</b> .....	108
<b>V.4. Conclusion</b> .....	108
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....	109
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	113
LISTE DES PUBLICATIONS ET DES COMMUNICATIONS .....	121

# Liste des Tableaux

## **CHAPITRE I. MATÉRIAUX POLYMÈRES ET MÉCANISMES DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE**

Tableau I.1. Propriétés des principaux types de polymères et leur état structural en fonction de la température	25
---	----

## **CHAPITRE II. MATÉRIAUX ÉTUDIÉS ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**

Tableau II.1 Fiche technique du matériau PRC	39
Tableau II.2. Quelques propriétés isolantes du PVC	40
Tableau II.3. Résumé de protocole du vieillissement thermique	41
Tableau II.4. Propriétés électriques et chimiques de l'huile de transformateur régénérée utilisée	48

## **CHAPITRE III. PHÉNOMÉNOLOGIE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES ET MÉCANIQUES DU PRC ET DU PVC/B**

Tableau III.1 Bandes d'absorption IR caractéristiques du PRC non vieilli	52
Tableau III.2 Paramètres obtenus pour le PRC à partir de la mesure DSC	56
Tableau III.3 Bandes d'absorption IR caractéristiques du PVC	58
Tableau III.4. Résultats de la régression non linéaire pour l'allongement à la rupture du PRC	65
Tableau III.5. Résultats de la régression non linéaire pour la résistance à la rupture du PRC	66
Tableau III.6. Paramètres des essais d'endurance thermique pour le PRC	67
Tableau III.7. Résultats de la régression non linéaire pour l'allongement à la rupture du PVC/B	69
Tableau III.8. Résultats de la régression non linéaire pour la résistance à la traction du PVC/B	69
Tableau III.9. Paramètres des essais d'endurance thermique pour le PVC/B	70

## **CHAPITRE V. APPLICATION DES METHODES DE TRAITEMENT DU SIGNAL POUR L'ANALYSE DU COURANT VOLUMIQUE DANS LE PRC ET LE PVC/B EN FONCTION DU VIEILLISSEMENT**

Tableau V.1. Bandes fréquentielles des détails du signal du courant décomposé	93
Tableau V.2. Caractéristiques du signal de tension appliqué	96

# Liste des Figures

## CHAPITRE I. MATÉRIAUX POLYMÈRES ET MÉCANISMES DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE

Figure I.1. Position des carbones dans une chaîne moléculaire	19
Figure I.2. Caractère mixte des liaisons atomiques	20
Figure I.3. Structures de molécules à chaînes carbonées : (a) Molécules linéaires, (b) molécules ramifiées, (c) et (d) molécules réticulées	21
Figure I.4. Effet d'un plastifiant sur la structure moléculaire	22
Figure I.5. État structural des polymères	24
Figure I.6. Vieillissement physique ou relaxation structurale	26
Figure I.7. Structure en bandes d'énergie d'un isolant parfait (A) et d'un isolant dont la bande interdite présente des états énergétiques localisés (B)	27
Figure I.8. Représentation schématique de quatre types de polarisation	30
Figure I.9. Influence des différents types de polarisation sur $\varepsilon'$ et $\varepsilon''$	30
Figure I.10 Mécanismes de conduction dans les diélectriques sous tension alternative avec circuit équivalent	31
Figure I.11. Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides	35

## CHAPITRE II. MATÉRIAUX ÉTUDIÉS ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Figure II.1. Disposition des échantillons à l'intérieur de l'étuve	41
Figure II.2. Représentation graphique d'un système ATR à réflexion multiple	42
Figure II.3. Spectromètre FTIR Vertex 70 utilisé	42
Figure II.4. Schéma de la cellule de test pour les mesures DSC	43
Figure II.5. Measurement and control equipment of DSC 2010	43
Figure II.6. (a) schéma de principe de la méthode de pulvérisation, (b) photo de la cellule de pulvérisation	44
Figure II.7. Schéma de mesure de référence avec l'analyseur Novocontrol Alpha-A	45
Figure II.8. (a) Description schématique de Novocontrol Alpha-A et du système de contrôle de la température (b) image de la spectroscopie diélectrique fréquentielle	46
Figure II.9. Schéma du circuit de mesures du courant volumique	47
Figure II.10. Vue de la cellule d'essais	47
Figure II.11. Vue de la machine d'essai de traction et de la disposition et les dimensions de l'échantillon en mm	48

## CHAPITRE III. PHÉNOMÉNOLOGIE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES ET MÉCANIQUES DU PRC ET DU PVC/B

Figure III.1. Changement de la couleur du PRC : (a) vierge, (b) vieilli à 80 °C pour 5040 h, (c) 100 °C, 5040 h, (d) 120 °C, 5040 h, (e) 140 °C, 1512 h	51
Figure III.2. Évolution du spectre FTIR du PRC (en mode ATR) au cours du vieillissement thermique à : (a) 80 °C, (b) 100 °C, (c) 120 °C et (d) 140 °C	52
Figure III.3. Schéma de processus d'auto-oxydation d'un matériau polymère	53

Figure III.4. Variation de : (a) l'indice carbonyle IC, (b) l'indice de trans-vinylène ITV et (c) l'indice d'hydroxyle IH, en fonction de la durée du vieillissement du PRC	54
Figure III.5. Thermogrammes DSC du premier cycle d'échauffement des échantillons PRC avant et après vieillissement	55
Figure III.6. Thermogrammes DSC de deuxième cycle d'échauffement des échantillons PRC avant et après vieillissement	56
Figure III.7. Thermogrammes DSC des échantillons PRC avant et après vieillissement pour : (a) premier cycle de refroidissement, (b) deuxième cycle de refroidissement	57
Figure III.8. Changement de la couleur du PVC/B : (a) non vieilli, (b) vieilli à 80 °C pour 5040 h, (c) 100 °C, 5040 h, (d) 120 °C, 504 h, (e) 120 °C, 1512 h	57
Figure III.9. Évolution du spectre FTIR du PVC/B (en mode ATR) au cours du vieillissement thermique à : (a) 80 °C, (b) 100 °C et (c) 120 °C	58
Figure III.10. Mécanisme de déshydrochloruration du PVC	59
Figure III.11. Mécanisme d'oxydation du PVC	60
Figure III.12. Variation de : (a) l'indice carbonyle IC, (b) l'indice de trans-vinylène ITV et (c) l'indice d'hydroxyle IH, en fonction de la durée du vieillissement du PVC/B	61
Figure III.13. Thermo-grammes DSC des échantillons PVC/B avant et après vieillissement pour : (a) premier cycle d'échauffement, (b) deuxième cycle d'échauffement	62
Figure III.14. Variation de l'allongement à la rupture $A_r$ du PRC en fonction du temps du vieillissement	64
Figure III.15. Variation de la résistance à la traction $R_t$ du PRC en fonction du temps du vieillissement	64
Figure III.16. Graphes d'endurance thermique du PRC selon le modèle d'Arrhenius	66
Figure III.17. Variation de l'allongement à la rupture $A_r$ du PVC/B en fonction du temps de vieillissement	67
Figure III.18. Variation de la résistance de traction $R_t$ du PVC/B en fonction du temps de vieillissement	68
Figure III.19. Graphes d'endurance thermique du PVC/B selon le modèle d'Arrhenius	70

#### **CHAPITRE IV. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DU PRC ET DU PVC/B AVEC LE VIEILLISSEMENT THERMIQUE : ANALYSE FRÉQUENTIELLE ET MECANISMES DE RELAXATION**

Figure IV.1. Dépendance de la permittivité relative en fonction de la fréquence à 20 °C pour différents échantillons de PRC avant et après vieillissement	73
Figure IV.2. Variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence à 80 °C pour différents échantillons de PRC avant et après vieillissement	74
Figure IV.3. Facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence à 20 °C pour différents échantillons de PRC avant et après vieillissement	75
Figure IV.4. Facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence à 80 °C pour différents échantillons de PRC avant et après vieillissement	76
Figure IV.5. Conductivité électrique en fonction de la fréquence à 20 °C pour différents échantillons de PRC avant et après vieillissement	77
Figure IV.6. Conductivité électrique en fonction de la fréquence à 80 °C pour différents échantillons de PRC avant et après vieillissement	78

Figure IV.7. Dépendance de la permittivité en fonction de la fréquence à 20 °C pour différents échantillons de PVC/B avant et après vieillissement	81
Figure IV.8. Dépendance de la permittivité en fonction de la fréquence à 70 °C pour différents échantillons de PVC/B avant et après vieillissement	82
Figure IV.9. Dépendance du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence à 20 °C pour différents échantillons de PVC/B avant et après vieillissement	83
Figure IV.10. Dépendance du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence à 70 °C pour différents échantillons de PVC/B avant et après vieillissement	84
Figure IV.11. Dépendance de la conductivité électrique en fonction de la fréquence à 20 °C pour différents échantillons de PVC/B avant et après vieillissement	85
Figure IV.12. Dépendance de la conductivité électrique en fonction de la fréquence à 70 °C pour différents échantillons de PVC/B avant et après vieillissement	86

## **CHAPITRE V. APPLICATION DES METHODES DE TRAITEMENT DU SIGNAL POUR L'ANALYSE DU COURANT VOLUMIQUE DANS LE PRC ET LE PVC/B EN FONCTION DU VIEILLISSEMENT**

Figure V.1. Schéma de décomposition multi-niveaux par DWT	93
Figure V.2. Signal de bruit mesuré avec l'oscilloscope	95
Figure V.3. Représentation de la forme d'onde de tension appliquée de 12 kV	96
Figure V.4. Diagramme de spectre de fréquence du signal de tension appliquée de 12 kV	96
Figure V.5. Formes d'ondes de la tension appliquée et du courant volumique dans le PRC avant et après vieillissement	97
Figure V.6. Spectre de fréquence du courant dans des échantillons du PRC sous 12 kV : (a) avant vieillissement, (b) vieilli à 80 °C pendant 5040 h, (c) vieilli à 100 °C pendant 5040 h, (d) à 120 °C pendant 5040 h, (e) à 140 °C pendant 2520 h	98
Figure V.7. Variation de l'amplitude du courant volumique du PRC en fonction de la durée de vieillissement à : (a) 80 °C, (b) 100 °C, (c) 120 °C, (d) 140 °C	98
Figure V.8. Variation du taux de distorsion THD dans le PRC en fonction de la durée de vieillissement à : (a) 80 °C, (b) 100 °C, (c) 120 °C, (d) 140 °C	99
Figure V.9. Évolution des ondes des détails $d_9$ , $d_{10}$ et $d_{11}$ dans le PRC avec le vieillissement thermique	100
Figure V.10. Évolution de la déviation standard (STD) en fonction du niveau de décomposition pour différents échantillons du PRC avant et après vieillissement	101
Figure V.11. UTRP du courant pour le PRC sous 12 kV : (a) avant vieillissement, (b) vieilli à 80 °C pendant 5040 h, (c) vieilli à 100 °C pendant 5040 h, (d) à 120 °C pendant 5040 h, (e) à 140 °C pendant 2520 h	101
Figure V.12. Formes d'ondes de la tension appliquée et du courant volumique dans des échantillons vierges de PVC/B et après vieillissement à : (a) 80 et 100 °C pour 5040 h, (b) 120 °C pour 504 h et 1008 h	102
Figure V.13. Spectre de fréquence du courant dans des échantillons du PVC/B sous 12 kV : (a) avant vieillissement, (b) vieilli à 80 °C pendant 5040 h, (c) vieilli à 100 °C pendant 5040 h, (d) à 120 °C pendant 504 h, (e) à 120 °C pendant 1008 h	103
Figure V.14. Amplitude du courant dans le PVC/B en fonction du temps de vieillissement à : (a) 80 °C, (b) 100 °C et (c) 120 °C	104
Figure V.15. Variation du THD dans le PVC/B en fonction de la durée de vieillissement à : (a) 80 °C, (b) 100 °C et (c) 120 °C	104

Figure V.16. Évolution des ondes des détails $d_9$ , $d_{10}$ et $d_{11}$ dans le PVC/B avec le vieillissement thermique	<b>105</b>
Figure V.17. Évolution de la déviation standard (STD) en fonction du niveau de décomposition pour différents échantillons du PVC/B avant et après vieillissement à : (a) 80 et 100 °C, (b) 120 °C	<b>105</b>
Figure V.18. UTRP du courant pour le PVC/B sous 12 kV : (a) avant vieillissement, (b) vieilli à 80 °C pendant 5040 h, (c) vieilli à 100 °C pendant 5040 h, (d) à 120 °C pendant 504 h, (e) à 120 °C pendant 1008 h	<b>106</b>

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Comme les vaisseaux sanguins du corps humain, les câbles électriques présentent une importance primordiale dans les réseaux électriques de transmission et de distribution d'énergie électrique [1]. L'utilisation des câbles souterrains dans le transport d'énergie offre une réduction importante du volume de système vu l'utilisation des isolants spécifiques dont la permittivité relative est supérieure à celle de l'air [2]. Par conséquent, une attention particulière est portée sur le développement continu des matériaux isolants à utiliser dans les câbles de Moyenne Tension. De ce fait, la partie la plus vulnérable d'un câble électrique, en termes de durabilité, est donc l'isolant.

Avec l'arrivée des isolants synthétiques au milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, les polymères continuent d'être largement utilisés dans la fabrication des câbles [3]. Au niveau des câbles électriques installés en Algérie, on peut distinguer principalement deux matériaux isolants, le polyéthylène (PE) et le polychlorure de vinyle (PVC). En pratique, le PVC, qui est fortement polaire, présente une constante diélectrique élevée (5-9) et un facteur de dissipation important (4~12 % à 20 °C) dont la température maximale en fonctionnement normal du câble est de 70 °C à la surface de l'âme [3]. Pour ces raisons, le PVC ne convient que pour les câbles exploités en tension relativement faible qui ne dépasse pas 6,6 kV (tension entre phases) [4]. En revanche, en raison de ses avantages (un faible facteur de dissipation de 0,03 % à 20 °C, une faible constante diélectrique de 2,2~2,5, meilleures propriétés mécaniques, température de fonctionnement plus élevée (autour de 80 °C) ...) [3], le polyéthylène réticulé (PRC), qui est apolaire, est devenu un matériau de choix pour l'isolation de câbles Moyenne Tension [1, 3].

Néanmoins, des changements irréversibles peuvent se produire après l'exposition de ces matériaux isolants à des contraintes pendant le fonctionnement des câbles. Parmi eux, la contrainte thermique est considérée comme l'un des facteurs les plus sévères. Dans des cas extrêmes, une panne pourrait survenir, ce qui pourrait entraîner non seulement une détérioration du câble électrique, mais également des dommages environnementaux et financiers. Par conséquent, de nombreux chercheurs se sont inquiétés à mieux comprendre les phénomènes de vieillissement des matériaux polymères, à trouver et développer des outils de diagnostic et d'évaluation du degré de dégradation de l'isolant ainsi que d'établir des modèles et méthodes afin d'estimer la durée de vie du câble.

Dans des travaux antérieurs effectués dans différents laboratoires sur le PRC, de nombreux chercheurs [2, 5-9] se sont concentrés sur l'étude des changements de la morphologie du PRC dus au vieillissement par des analyses physico-chimiques telles que : la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse Enthalpique Différentielle (DSC). Ces études ont montré principalement la dégradation par thermo-oxydation et par la scission des chaînes moléculaires. La même approche expérimentale a été utilisée par plusieurs chercheurs [9-11] pour étudier le vieillissement thermique du matériau isolant en PVC. Il a été trouvé que la dégradation du PVC est provoquée par l'évaporation du plastifiant et par le mécanisme de déshydrochloruration.

En revanche, une grande attention a été portée au développement des techniques et outils de diagnostic de l'état d'isolement des matériaux polymères. Ainsi, des recherches ont porté principalement sur le comportement diélectrique du PRC [2, 12-15] et du PVC [4, 16-18] au cours du vieillissement thermique. Cette méthode a prouvé une certaine corrélation entre les paramètres diélectriques (conductivité, facteur de pertes, permittivité ...) et les propriétés physiques, chimiques et structurales du matériau. Les propriétés électriques des matériaux peuvent également être évaluées par mesure du courant de conduction, l'électroluminescence et la mesure de la charge d'espace [19]. En fait, ces méthodes se doivent d'offrir comme résultat final une décision fiable concernant l'action à adopter vis-à-vis du câble électrique. Par ailleurs, le grand nombre des travaux déjà réalisés dans ce domaine présentent une base de données collectée à partir d'échantillons ayant vieillis de manière très accélérée, ce qui conduit à surpasser l'observation de certains cas importants au cours du processus de vieillissement.

Notre projet a été réalisé au sein du Laboratoire de Recherche en Electrotechnique (LRE) de l'École Nationale Polytechnique (ENP) à Alger, en collaboration avec le Laboratoire de PLAsma et de Conversion d'Énergie (LAPLACE) de l'université Paul Sabatier à Toulouse, France. À travers ce travail, nous nous sommes intéressés en particulier, et entre autres, au comportement électrique, physico-chimique et mécanique des échantillons des deux types de polymères utilisés dans l'isolation des câbles moyenne tension, le PRC et PVC/B. Ces échantillons ont été soumis à un vieillissement thermique accéléré à quatre températures différentes variant de 80 à 140 °C et à différentes durées de vieillissement pour une durée totale maximale de 5040 heures. Ce manuscrit est composé de cinq grands chapitres que nous présentons dans cette introduction générale :

Le Chapitre I présente une recherche bibliographique sur la composition chimique des polymères et leurs propriétés électriques et physiques. Nous donnons une description des deux matériaux les plus utilisés en Algérie dans l'isolation des câbles moyenne tension : le PRC et le PVC. En plus, nous présentons les différents mécanismes du vieillissement thermique pour les deux matériaux : le PRC et le PVC/B.

Le Chapitre II présentera les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude pour la mise en œuvre des échantillons, la réalisation des essais du vieillissement thermique, et la caractérisation des propriétés physico-chimiques, mécaniques et diélectriques.

Le Chapitre III consiste à évaluer les propriétés physico-chimiques et mécaniques des échantillons avant et après vieillissement afin de caractériser le degré de dégradation des matériaux étudiés. Nous appliquons la méthode de régression en nous basant sur les propriétés mécaniques et sur le modèle d'Arrhenius dans le but d'estimer la durée de vie des matériaux et de déterminer l'énergie d'activation du processus de dégradation.

Le Chapitre IV présente l'étude des propriétés diélectriques et les mécanismes de relaxations des deux matériaux, le PRC et le PVC/B, sous polarisation sinusoïdale. Après avoir décrit l'influence de la fréquence sur la réponse diélectrique des matériaux avant et après vieillissement, nous montrons l'influence de la température sur les phénomènes de relaxations. Nous essayons de trouver une corrélation entre les caractéristiques physico-chimiques et diélectriques, ce qui conduit à une meilleure compréhension des processus de vieillissement et de dégradation. En plus, ces mesures ont permis de contribuer à l'enrichissement de la base de données existante dans la littérature et vérifier la reproductibilité des résultats. Cette partie nous permet l'interprétation des résultats expérimentaux qui sont présentés dans le chapitre V.

Dans le Chapitre V, nous introduisons une nouvelle approche qui pourrait être utilisée pour le diagnostic des matériaux isolants. En effet, dans les câbles électriques, la tension est appliquée entre l'âme conductrice et l'écran métallique mis à la terre. Les deux composants sont séparés par le polymère isolant. Par conséquent, sous tension appliquée alternative, l'amplitude du courant radial résulte de la capacité et de la résistance volumique du polymère. Nous appelons ce courant : « courant volumique ». De ce fait, la méthode proposée comprend les mesures du courant volumique sous tension alternative dans les échantillons vierges et vieillis du PRC et du PVC/B. L'évolution du courant volumique a été analysée pour différentes durées de vieillissement (chaque 504 heures) et pour cinq niveaux de tension, 3 à 12 kV. En effet, trois méthodes basées sur les traitements de signal ont été développées. La première est basée sur l'analyse spectrale par transformée de Fourier rapide (FFT), pour évaluer les harmoniques du signal et le taux de distorsion (THD). La deuxième approche est basée sur la transformée en ondelettes discrètes (DWT) appelée Standard Deviation-Multi Résolution Analysis (STD-MRA). La dernière méthode est le diagramme de récurrence non seuillé (UTRP).

# Chapitre I

## MATÉRIAUX POLYMÈRES ET MÉCANISMES DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE

---

Les matériaux isolants occupent une place importante dans les applications électriques. L'isolant électrique doit être étudié à la conception en tenant compte de l'environnement (au sens large du terme) dans lequel va évoluer le système. Les polymères possèdent d'excellentes propriétés thermiques, électriques et mécaniques. Ces isolants polymères occupent alors une place essentielle dans la fabrication des systèmes électriques.

En outre, dans le domaine qui nous concerne, c'est le vieillissement des isolants électriques organiques qui nous intéresse. En effet, sous l'action de nombreux facteurs (champ électrique, température, humidité, radiations...) les propriétés de ces isolants se dégradent dans le temps de manière réversible ou irréversible. Ce phénomène présente des effets défavorables pour le matériel électrique.

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter un état de l'art sur les structures physico-chimiques des polymères ainsi que leur comportement en fonction de la température et du champ électrique. En plus, une attention particulière est accordée aux différents mécanismes du vieillissement thermique dans les polymères.

## I.1. Généralités sur les polymères isolants

Comme la plupart des matériaux organiques, les polymères sont en général de bons isolants électriques et thermomécaniques. Ils occupent une place essentielle dans l'isolation des systèmes électriques.

### I.1.1. Définition

Un polymère est une substance composée de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules [20]. Une macromolécule résulte de l'enchaînement par liaison covalente, d'unités constitutives (ou groupes d'atomes) appelées "mère". Par exemple, dans la macromolécule suivante  $\dots A-A-A \dots = [-A-]_n$ , l'unité constitutive est A [20]. Les réactions chimiques permettant de passer d'un monomère A à la macromolécule  $[-A-]_n$  s'appellent polymérisation. Nous parlerons ici uniquement des polymères organiques, c'est-à-dire ceux réalisés à partir de monomères composés d'atomes utilisés en chimie organique : C, H, O, et N principalement ainsi que d'autres éléments comme les halogènes (F, Cl, ...) ou le soufre et le phosphore [20].

### I.1.2. Évolution des polymères

Les polymères sont nés de la recherche scientifique intensive du 20<sup>ème</sup> siècle. Il faut attendre 1909 pour que Baekeland prépare les premières matières polymères de synthèse à partir de phénol et de formol [21]. Dans les années 1920, les bases scientifiques nécessaires à leur développement ultérieur étaient fondées. Le concept de macromolécules a été établi par H. Staudinger [21]. C'est aussi dans les années 1920 que W.H. Carothers de la Compagnie Dupont de Nemours et son équipe ont réalisé la synthèse d'un matériau macromolécule : le polyamide [21]. Une nouvelle impulsion importante pour le développement des matières plastiques survint à partir du milieu des années 1950 avec la conversion d'une matière première, le charbon, en dérivés pétrochimiques. Les principaux thermoplastiques dérivés sont le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) et le polychlorure de vinyle (PVC) [22].

Les isolateurs polymères de types extérieurs pour les lignes de transmission ont été développés dès 1964 en Allemagne. En 1967, le Japon décidait d'installer le premier câble de 110 kV isolé au PRC (Polyéthylène réticulé chimiquement). À la fin des années 1960 et au début des années 1970, les fabricants ont introduit la première génération d'isolants polymères commerciaux de lignes de transmission. Les premiers câbles haute tension alternative (400-500 kV) utilisant du polyéthylène extrudé ont été posés en 1985 [23]. Pour d'autres utilisations, surtout en basse tension, les matériaux isolants sont aussi choisis en fonction de propriétés thermomécaniques propres à une application, Par exemple, dans les transformateurs et les grandes machines tournantes les conducteurs sont isolés par un matériau organique qui doit être thermostable et mécaniquement résistant aux efforts électromagnétiques [22].

## I.2. Structure et morphologie des polymères

La structure des matériaux polymères conduit à de grandes différences dans les propriétés mécaniques, physiques et électriques au sein du même matériau. La connaissance de la structure d'une seule macromolécule ainsi que la cohésion entre les molécules (leur arrangement), est essentielle pour mieux comprendre la complexité de ces systèmes. La microstructure d'un isolant polymère dicte les propriétés physiques, mécaniques et électriques, que l'on attend de ce matériau [6, 22].

### I.2.1. Structure chimique des polymères

La structure chimique de l'unité de répétition ou motif est naturellement la caractéristique la plus importante pour définir un polymère. Nous avons vu précédemment (I.1.1) qu'un

polymère est formé de longues molécules constituées d'une succession d'unités constitutives appelées monomères (provenant elles-mêmes de l'ouverture d'une liaison dans le monomère). La chaîne carbonée est appelée squelette du polymère. Ces unités sont assemblées par des liaisons dites : covalentes, donc fortes. Par contre, les macromolécules sont liées entre elles par des forces de faible intensité, ce sont des liaisons secondaires de type Van der Waals ou hydrogène [24].

En effet, la structure chimique conditionne les interactions inter et intramoléculaires, et par voie de conséquence les propriétés physicochimiques du matériau (par exemple la résistance mécanique, la constante diélectrique, etc.) ainsi que les propriétés thermo-physiques (par exemple la température de transition vitreuse, la température de fusion ou dégradation [21]). La figure I.1 représente en trois dimensions la chaîne moléculaire. Une telle chaîne n'est pas forcément rectiligne : bien qu'un atome de carbone forme un angle de  $109,5^\circ$  avec son voisin, il peut se placer dans un plan différent de celui des atomes voisins [22].

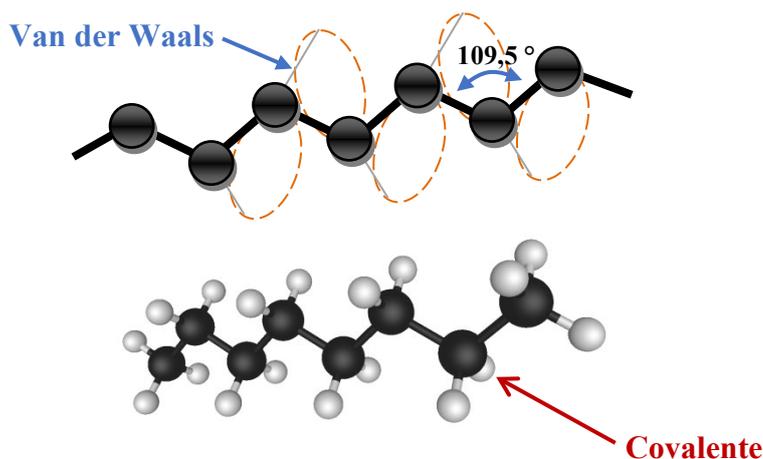


Figure I.1. Position des atomes dans une chaîne moléculaire du polyéthylène (PE) [22]

En outre, la présence d'impuretés dans les chaînes confère aux polymères une inhomogénéité de leurs réponses consécutive à une contrainte extérieure (de type aussi bien thermique qu'électrique dans le cadre de notre étude). Cette propriété joue un rôle considérable dans l'évolution du phénomène de leur vieillissement [22].

### I.2.1.1. Nature des liaisons chimiques

Les forces qui retiennent les atomes les uns aux autres sont les conséquences des liaisons atomiques qui assurent la cohésion du solide. Ces forces sont déterminées par la structure de l'unité de répétition, c'est-à-dire par les groupes fonctionnels présents sur cette unité. Les macromolécules sont constituées et maintenues mutuellement par différents types de liaisons [21].

Les liaisons fortes, appelées aussi, les liaisons de valence primaires sont de type : ioniques, covalentes ou métalliques. Ces liaisons de nature chimique réalisent la connexion entre les atomes d'une molécule. Les liaisons covalentes interviennent également dans le processus de réticulation ; elles sont à l'origine de la formation d'un réseau tridimensionnel [21, 24]. Les liaisons faibles : par exemple celles de Van der Waals ou hydrogène. Ces liaisons secondaires agissent entre les macromolécules qui ne sont pas liées chimiquement entre elles et assurent leur cohésion par l'intermédiaire de forces de cohésion physiques (cas des thermoplastiques par exemple) [21]. Elles sont toutes d'origine électrostatique, mais parmi elles il faut distinguer : les interactions spécifiques (forces coulombiennes entre charges et/ou dipôles fixes, ponts hydrogènes) qui sont associées à la présence de liaisons entre atomes d'électronégativité

différentes et les interactions dites de Van der Waals présentes dans tous les polymères [21, 22 et 24].

L'énergie de liaison est définie comme la différence d'énergie entre l'état dans lequel deux entités sont associées et l'état dans lequel ces mêmes entités sont séparées, c'est-à-dire à une distance infinie l'une de l'autre. L'énergie qui doit être fournie pour rompre une liaison est appelée énergie de dissociation [22]. Il en résulte qu'une élévation de température ou l'application de contraintes mécaniques élevées pourra entraîner la destruction des liaisons faibles tandis que les liaisons fortes seront conservées. Il est aussi aisé de comprendre que la présence de liaisons hydrogène ou interaction ionique ou dipolaire apportera une cohésion élevée au matériau polymère, tandis que les liaisons les plus faibles seront de types Van der Waals [21, 22].

Il est rare de rencontrer des liaisons entièrement covalentes, métalliques ou ioniques. En réalité les liaisons ne sont pas pures, elles comportent un caractère mixte qui varie suivant les matériaux. Ainsi, dans le diamant C, la liaison C-C est purement covalente ; par contre, dans le sel NaCl, la liaison entre  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Na}^+$  est ionique à 52% (le chlore a un pouvoir d'attraction des électrons, il est dit électronégatif) et covalente à 48% (les deux atomes Na et Cl ont un pouvoir de mettre en commun leurs électrons, pour faire une liaison covalente), la figure I.2 suivante schématise ce partage entre les liaisons fondamentales [21] :

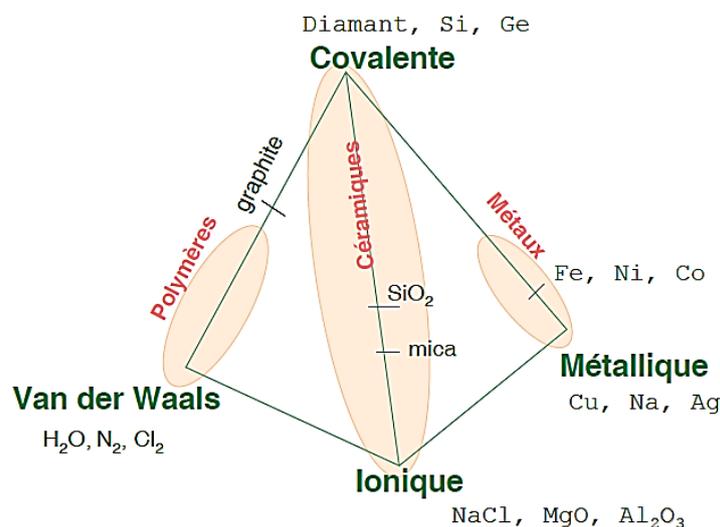


Figure I.2. Caractère mixte des liaisons atomiques [21]

### I.2.1.2. Arrangement moléculaire

Lors de la polymérisation, les monomères peuvent s'additionner de manière linéaire, ou former des ramifications. On appelle ces deux types de configurations linéaire et ramifiée. La formation préférentielle d'une de ces configurations est liée à l'encombrement du monomère de départ, et/ou à l'ajout de réactifs qui permettent l'accrochage de chaînes latéralement au squelette de la macromolécule [22]. D'où l'existence de structures moléculaires linéaires, ramifiées, à liaisons transversales et réticulées. Soulignons qu'un polymère présente généralement plus d'un type de structure. Ainsi, un polymère essentiellement linéaire peut également avoir un certain nombre de ramifications et de liaisons transversales [22].

#### I.2.1.2.1. Polymères à molécules linéaires

La structure des molécules linéaires est illustrée à la figure I.3.a. Les molécules linéaires peuvent être flexibles et souples. Leur souplesse provient de la facilité avec laquelle les

groupements atomiques ou les segments moléculaires peuvent effectuer des rotations autour des liaisons covalentes [24]. En général, les molécules linéaires (ou ramifiées) ne forment pas de réseau tridimensionnel stable ; elles sont souvent enchevêtrées et forment des nœuds physiques de réticulation qui peuvent disparaître soit par l'élévation de la température, soit sous contrainte mécanique. Ces molécules constituent principalement les polymères thermoplastiques [24].

#### I.2.1.2.2. Polymères à molécules ramifiées

Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter des branches latérales (figure I.3.b). Il est intuitivement aisé de comprendre que la ramification des molécules diminue la densité, le point de fusion et la cristallinité d'un polymère, en élargissant la distance entre les chaînes principales. Ainsi, le polyéthylène linéaire non ramifié (de haute densité) a un point de fusion d'au moins 20 °C plus élevé que le polyéthylène ramifié (de basse densité) [24].

#### I.2.1.2.3. Polymères à liaisons transversales

Dans les polymères à liaisons transversales, des liaisons covalentes joignent en divers points des chaînes linéaires adjacentes (figure I.3.c). Ces liaisons transversales apparaissent au cours de la synthèse du polymère ou à la suite d'une réaction chimique irréversible et résultent souvent de l'ajout d'atomes ou de molécules aux chaînes [25].

#### I.2.1.2.4. Polymères à molécules réticulées

On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles (figure I.3.d). La formation du réseau ou réticulation peut se faire pendant la synthèse des macromolécules ou à partir de chaînes linéaires déjà polymérisées [24]. Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation ; ces polymères sont dits réticulés, ce sont en général les élastomères et les thermodurcissables, et sont plus rigides. On appelle densité de pontage ou taux de réticulation le nombre de nœuds de réticulation du réseau tridimensionnel, par unité de volume de polymère [24].

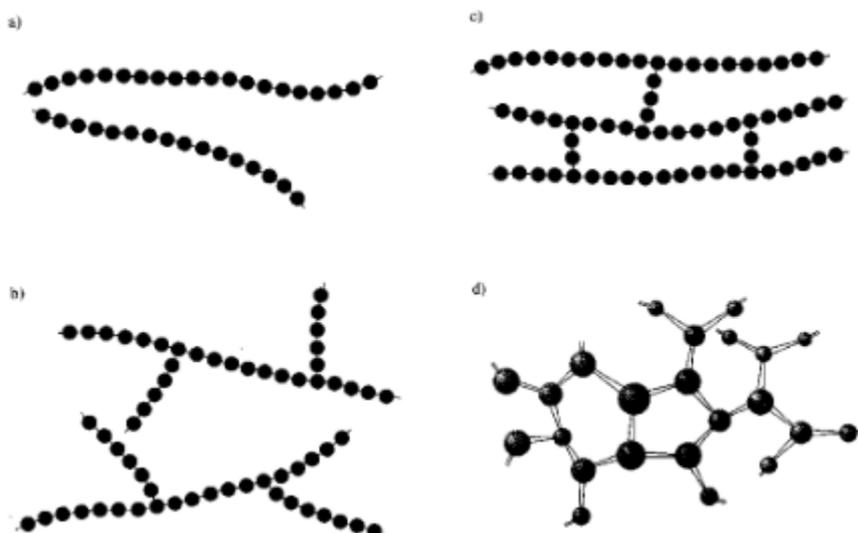


Figure I.3. Structures de molécules à chaînes carbonées : (a) Molécules linéaires, (b) molécules ramifiées, (c) et (d) molécules réticulées [22]

#### I.2.1.3. Les additifs

Le point commun aux différentes techniques de polymérisation est souvent la présence d'agents amorceurs de réaction et/ou de catalyseurs, qui sont ajoutés pour augmenter la vitesse

de polymérisation. Malheureusement, les polymères "purs" sont fragiles, et ils peuvent subir, sous l'action de diverses contraintes (chaleur, humidité, lumière...) des dégradations qui se traduisent par une modification de leur structure chimique, et entraînent une altération des propriétés physiques [24]. Ils ne peuvent donc pas être utilisés tels quels. Lors de leur élaboration, les fabricants peuvent modifier les propriétés physiques (avec des plastifiants) ou chimiques (avec des stabilisants) des polymères, en les mélangeant avec des produits en général organiques, appelés adjuvants ou additifs [24].

### I.2.1.3.1. Les plastifiants

Un solvant lourd ajouté à un polymère diminue les interactions entre chaînes, les molécules de solvant s'insérant entre les macromolécules du polymère, comme montré à la figure I.4 celui-ci, initialement rigide, se transforme après plastification en un solide souple [24].

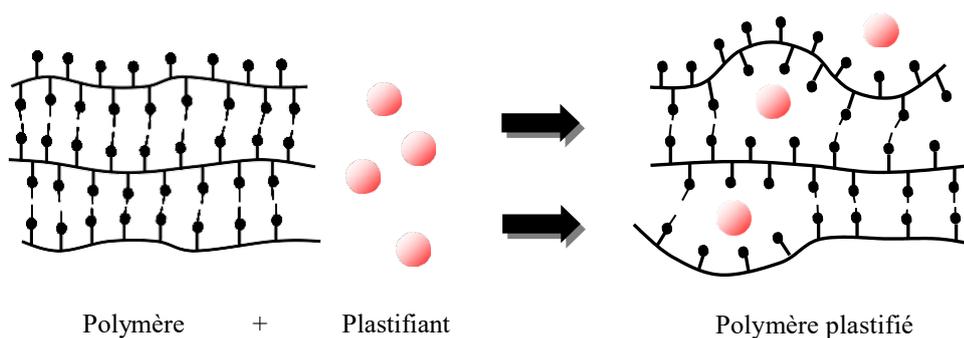


Figure I.4. Effet d'un plastifiant sur la structure moléculaire [24]

### I.2.1.3.2. Les stabilisants

Ils sont destinés à retarder ou à supprimer les phénomènes contribuant à altérer la structure des polymères, pendant leur mise en œuvre ou lors de leur utilisation. Ils sont utilisés en faible concentration (<3%). On notera les principaux types suivants [22, 24] :

- Les antioxydants : Ils retardent l'oxydation thermique qui dégrade notamment les propriétés mécaniques du polymère. Ils sont utilisés pour le polyéthylène et les élastomères. Ce sont les phénols, les amines, les phosphates, le noir de carbone...
- Les stabilisants thermiques : Ils ont pour mission de retarder le dégagement d'acide chlorhydrique, HCl, dans les polymères chlorés comme le PVC.
- Les stabilisants vis-à-vis de la lumière : Ce sont les pigments organiques en particulier le noir de carbone qui empêchent la pénétration des rayonnements ultra-violet dans le polymère.

### I.2.1.3.3. Autres adjuvants

Il existe d'autres adjuvants comme les colorants pigments qui permettent la réalisation de formules colorées ou transparentes (par exemple : Ti, O<sub>2</sub>, ZnO). Les antichocs sont principalement des copolymères (acrylonitrile, méthacrylate, styrène), ils sont ajoutés pour améliorer la résistance au choc. On les utilise, en particulier, avec le PVC [22].

Les ignifugeants sont utilisés afin d'éviter l'accumulation des charges électriques sur une surface du polymère, dans cette catégorie, on trouve des phosphates organiques, des amines ou des esters. Il est impossible de mettre en évidence tous les types d'impuretés ni de mesurer leur quantité dans la matrice, mais il existe bien un certain désordre dans ces matériaux. Ce désordre est purement chimique, car essentiellement dû à des résidus de synthèse du polymère. Le rôle

que peuvent jouer ces impuretés dans l'évolution du phénomène de vieillissement électrique dans ces matériaux est considérable [22].

## I.2.2. Structure physique des polymères

Après avoir étudié l'organisation d'une seule macromolécule, leur arrangement chimique ainsi que la cohésion entre ces molécules, nous allons analyser maintenant comment elles sont rangées physiquement entre elles. On entend par structure physique, l'architecture de la chaîne lors de l'élaboration du polymère.

La cristallinité des polymères désigne l'arrangement des chaînes moléculaires en un réseau atomique ordonné. Un polymère amorphe est caractérisé par l'absence d'ordre à longue portée. Un matériau polymère peut se présenter donc soit à l'état amorphe, soit à l'état semi-cristallin. Sur le plan de la physique de la matière condensée, l'étude de l'état structural est un problème intéressant d'un point de vue théorique [24, 27].

Technologiquement nous pouvons remarquer l'importance de ce phénomène, car la transition vitreuse conditionne le domaine d'utilisation d'un matériau polymère ainsi que sa mise en œuvre [21]. En plus, certaines températures conditionnent l'état physique du matériau polymère.

### I.2.2.1. Les domaines de température spécifiques

#### I.2.2.1.1. La température de transition vitreuse $T_g$

Dans la région de la température de transition vitreuse  $T_g$ , la transition vitreuse correspond au passage d'un état liquide surfondu (caoutchoutique ou élastomère) à un état vitreux lors du refroidissement. La température  $T_g$  est habituellement utilisée pour les phases totalement ou partiellement amorphes telles que les verres et les plastiques [10, 24].

Nous considérerons que la température de transition vitreuse d'un matériau  $T_g$ , est la température en dessous de laquelle les molécules ont une faible mobilité relative [24, 26].

#### I.2.2.1.2. Température de fusion $T_f$

Cette température ne concerne que la phase cristalline du polymère. La fusion de la zone cristalline d'un polymère semi-cristallin est l'inverse de la cristallisation ; c'est le passage de l'état solide cristallin à l'état liquide. Elle se différencie de celle des métaux purs par les points suivants [24] :

- Il n'est pas possible de définir une température unique de fusion d'un polymère ; celle-ci a lieu sur une plage de température.
- La fusion dépend en particulier de la température à laquelle a eu lieu la cristallisation, c'est-à-dire à la taille  $l$  des lamelles cristallines (petits cristaux formés de chaînes repliées en accordéon).

#### I.2.2.1.3. La température de décomposition $T_d$

C'est la température pour laquelle les liaisons covalentes du squelette des macromolécules commencent à se rompre sous l'action de la chaleur fournie aux molécules. Le polymère perd donc son intégrité [24]. La figure I.5 suivante résume le comportement de la structure des polymères en fonction de la température.

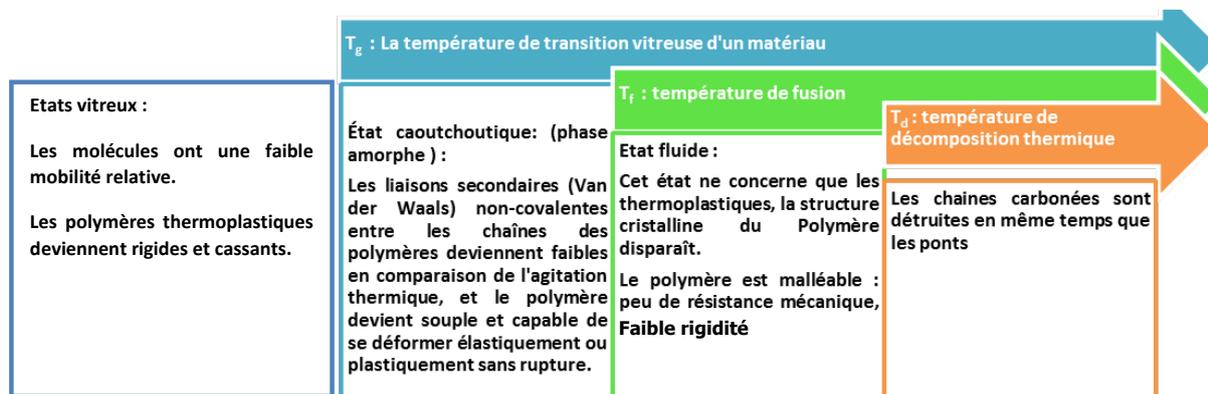


Figure I.5. État structural des polymères [24]

## I.2.2.2. Classification des polymères selon les propriétés

### I.2.2.2.1. Les polymères thermoplastiques

Ils forment le groupe le plus important parmi les polymères de synthèse. Ils sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées. La cohésion entre les chaînes moléculaires est assurée par des liaisons secondaires (Van der Waals et hydrogène). Ils sont sensibles à l'effet de la température et des solvants [21].

On peut distinguer parmi ces polymères, les semi-cristallins (biphasés) et d'autres qui sont complètement amorphes (monophasés). Les thermoplastiques sont rigides à basse température et leur rigidité diminue par une élévation de la température. Ils acquièrent une grande plasticité à chaud et se ramollissent si la température est supérieure à la température de transition vitreuse  $T_g$  (-100 °C à +150°C) [24]. Ce processus est réversible et peut être répété plusieurs fois sans trop d'altération des propriétés du matériau. Comme tous les polymères, ils se dégradent par élévation trop grande de la température  $T_d$ . Il se produit une modification irréversible avec une destruction des liaisons chimiques fortes du squelette moléculaire ou des chaînes latérales [24].

### I.2.2.2.2. Les polymères thermodurcissables

Ils sont amorphes et sont formés par un réseau tridimensionnel de macromolécules. Ils sont rigides, compte tenu de leur taux de réticulation élevé. À chaud, ils se dégradent par rupture des chaînes moléculaires puisqu'ils ne sont pas susceptibles de fondre ; ils sont difficilement recyclables. D'autres parts, ils sont peu solubles dans les solvants. Lorsque l'on chauffe un tel polymère amorphe, il quitte son état vitreux au passage de la température de transition vitreuse et acquiert une certaine souplesse jusqu'à sa température de décomposition ; il est donc infusible. Les thermodurcissables sont utilisés très souvent au-dessous de leur température de transition vitreuse qui est en général élevée [21, 24].

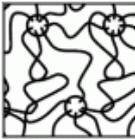
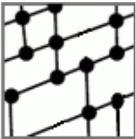
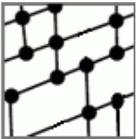
À la différence des thermoplastiques, ils ne peuvent pas être mis en forme par chauffage. La mise en œuvre de ces polymères est souvent lente à cause du temps que met la réaction chimique de polymérisation servant à les fabriquer [24].

### I.2.2.2.3. Les élastomères

Ce sont des matériaux amorphes. Ils sont constitués de macromolécules linéaires avec quelques pontages entre des chaînes ; ces liaisons étant assurées par les atomes S, C ou O. La réaction chimique conduisant à ces liaisons covalentes entre chaînes s'appelle la vulcanisation. Cette opération confère au polymère une structure tridimensionnelle très souple et très déformable, car le nombre de pontage ou le taux de réticulation est faible [21].

Nous représentons dans le tableau I.1 les propriétés des principaux types de polymères et leur état structural en fonction de la température.

Tableau I.1. Propriétés des principaux types de polymères et leur état structural en fonction de la température [24]

Type de polymère	État des molécules	Propriétés aux températures $T > T_g$	Fusion	Remarques	Origine de l'élasticité
 Thermoplastiques amorphes	Linéaires (ou ramifiées)	Souplesse variable avec la cristallinité.	La phase amorphe passe à l'état fluide sans fusion par désenchevêtrement des chaînes.	Faciles à mettre en œuvre à $T > T_g$ . Solubles dans les solvants organiques. Recyclables.	Si $T < T_g$ : <b>élasticité enthalpique</b> , déplacement des atomes hors de leur position d'équilibre comme dans les céramiques) Si $T > T_g$ : <b>élasticité enthalpique</b> pour la phase cristalline ; <b>élasticité entropique</b> pour la phase amorphe (Allongement des chaînes moléculaires dans le sens de la contrainte appliquée)
	Linéaires (ou ramifiées)	Capacité d'allongement importante irréversible	La phase cristalline fond sur une plage de température autour de la température de fusion $T_f$	Utilisés en général au-dessous de $T_g$ pour les amorphes.	
 Thermoplastiques Semi-cristallin	Linéaires avec réticulation très légère	Souplesse. Grande élasticité réversible (comportement caoutchoutique)	Ne fondent pas ; mais décomposition à haute température	Forte extension (jusqu'à 1000%) Difficilement recyclables. Utilisés au-dessus de $T_g$	Si $T < T_g$ : <b>élasticité enthalpique</b> , Si $T > T_g$ : <b>élasticité entropique</b> ,
	Linéaires à trois dimensions, avec réticulation forte	Souplesse moyenne. Capacité d'allongement peu élevée	Ne fondent pas ; mais décomposition à haute température	Insolubles dans les solvants organiques. Non recyclables. Utilisés au-dessous de la température de décomposition	Si $T < T_g$ : <b>élasticité enthalpique</b> , Si $T > T_g$ : <b>élasticité entropique</b> ,
 Elastomères amorphes	 Thermodurcissables amorphes				

### I.3. Phénomène de relaxation structurale dans les polymères

Le terme relaxation qualifie l'ajustement d'un système à de nouvelles conditions d'équilibre quand une variable extérieure est modifiée. Cet ajustement est fonction du temps [27]. Les processus de relaxation structurale sont dus à l'instabilité propre du matériau. Cette instabilité correspond à une évolution du système vers un équilibre thermodynamique par relaxation de volume [28].

La partie qui suit a pour objectif de présenter la nature des phénomènes de relaxation structurale caractéristiques des systèmes présentant une structure amorphe tels les polymères. Ces processus sont étroitement liés à l'évolution et donc au vieillissement global du matériau du fait que sa structure présente un changement continu qui doit être pris en compte dans la compréhension de son endommagement. La description des phénomènes de relaxation de ces systèmes est intimement liée à la notion d'état hors d'équilibre et à la mobilité moléculaire.

#### I.3.1. Relaxation structurale

Pour une température croissante, au passage de la température de transition vitreuse,  $T_g$ , la viscosité du matériau augmente fortement, ce qui correspond à l'état caoutchoutique. L'évolution de la configuration du réseau macromoléculaire étant ainsi ralentie, le système n'a pas le temps d'atteindre l'équilibre thermodynamique, il se retrouve alors hors équilibre, figé dans un état métastable. Le système conserve une mobilité résiduelle qui permet un processus lent de relaxation structurale, ou de volume, tendant vers une conformation stable des réseaux moléculaires. L'importance de ce phénomène dépend essentiellement de la mobilité moléculaire, il peut avoir pour effet d'augmenter le module de relaxation et de fragiliser le matériau [28]. La méthode de caractérisation la plus fréquemment utilisée pour détecter et quantifier les effets du vieillissement par relaxation structural est l'analyse thermique différentielle dont le principe est illustré à la figure I.6.

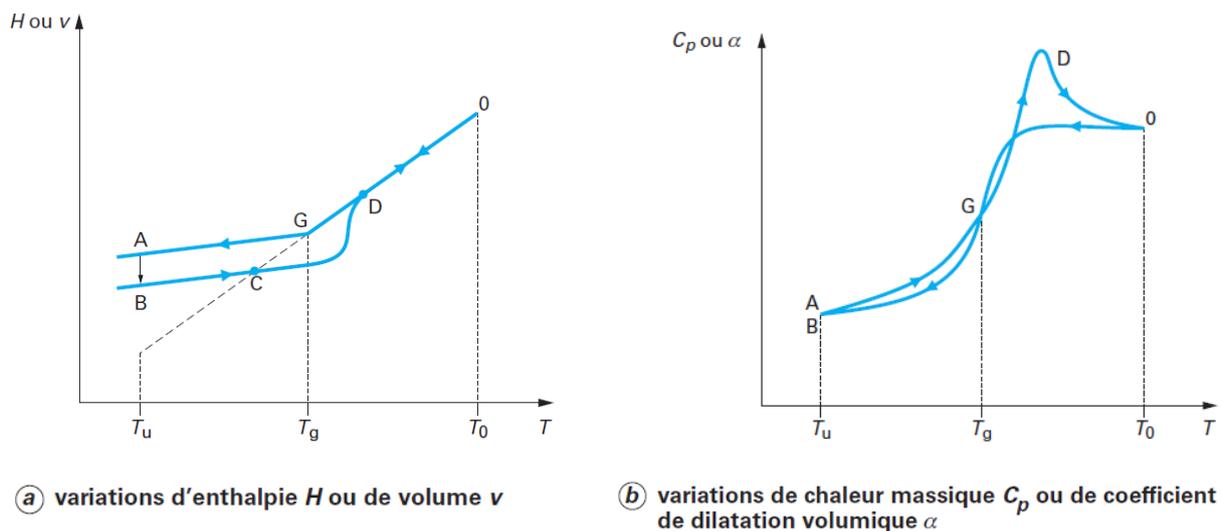


Figure I.6. Vieillissement physique ou relaxation structurale [29]

Lorsque l'échantillon, au terme de son séjour à la température d'utilisation  $T_u$  est réchauffé, on s'attend à ce qu'il revienne à l'équilibre, c'est-à-dire à l'état caoutchoutique/liquide, au point C. Il ne peut réagir dans l'échelle de temps imposée par la vitesse de montée en température. Il va donc dépasser le point d'équilibre et y retourner de façon catastrophique au point D lorsqu'il disposera de suffisamment d'énergie thermique. Sur le thermo gramme  $C_p = f(T)$ , le phénomène se traduit par l'apparition d'un pic endothermique au voisinage immédiat de  $T_g$  (figure I.6.b).

L'amplitude de ce pic augmente avec la durée de vieillissement [29]. Les conséquences pratiques du vieillissement par relaxation structurale sont essentiellement la diminution de la complaisance en fluage (et une augmentation du module de relaxation) et l'augmentation de la contrainte au seuil haut de plasticité et surtout, une fragilisation plus ou moins importante du matériau [27].

### I.3.2. Cristallisation et fusion des polymères

Tout comme dans d'autres solides cristallins, la fusion est une transition de premier ordre qui a lieu à une température relativement bien définie. Par contre, la cristallisation dépend de la cinétique d'arrangement des chaînes, condition difficile à remplir si la chaîne polymère possède des groupes latéraux encombrants et disposés de manière aléatoire (polystyrène, poly(méthylméthacrylate), copolymères statistiques) [30]. Même pour des polymères parfaitement linéaires comme le Polyéthylène (PE), l'orientation complète de toutes les chaînes ne peut avoir lieu et les régions cristallines sont séparées les unes des autres par des zones amorphes. L'importance et la taille des cristallites dépendent de l'histoire thermique de l'échantillon. Le taux de cristallinité sera faible pour un polymère semi-cristallin qui a été trempé rapidement [30].

En effet, une augmentation de l'épaisseur cristalline est généralement observée lorsqu'un polymère semi-cristallin est chauffé jusqu'à une température juste inférieure à sa température de fusion. Cette augmentation de l'épaisseur lamellaire,  $l$ , va causer une augmentation de la température de fusion  $T_f$  [31]. Il y a donc une dépendance apparente entre la température de fusion mesurée sur un échantillon donné et les conditions expérimentales liées à son histoire thermique (température de cristallisation, temps de cristallisation, vitesse de chauffe). On peut ainsi décrire la structure semi-cristalline comme un état métastable [31].

### I.4. Comportement des isolants polymères sous champ électrique

Les propriétés électriques des matériaux polymères dépendent bien sûr de la structure chimique et physique des macromolécules qui les constituent, mais aussi de différents facteurs et en particulier des adjuvants volontaires ou non. L'absorption d'eau, la nature de la charge minérale ou organique jouent un rôle déterminant sur les propriétés électriques du matériau [32]. Le rôle des matériaux diélectriques, du point de vue du génie électrique, est celui d'exercer une fonction isolante dans tout matériel soumis à une tension électrique [33]. Les polymères possèdent plusieurs modes de polarisation. La polarisation est la résultante des mécanismes de répartition des charges sous l'influence d'un champ électrique. Il existe différents types de polarisation suivant le caractère polaire ou apolaire du matériau et suivant la fréquence de sollicitation du champ électrique appliqué [34]. Les isolants solides possèdent une bande interdite (gap) très large, qui limite la conduction électronique (figure I.7).

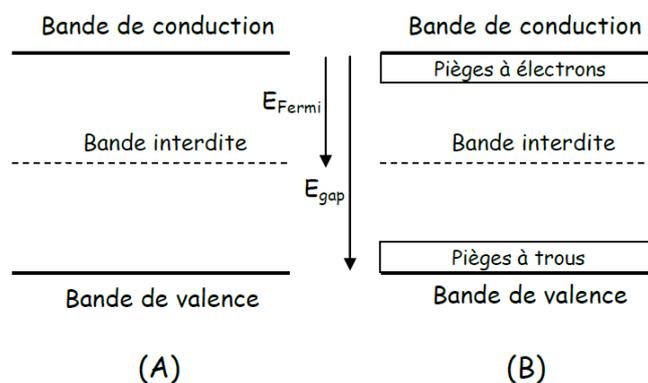


Figure I.7. Structure en bandes d'énergie d'un isolant parfait (A) et d'un isolant dont la bande interdite présente des états énergétiques localisés (B) [33]

Cependant il existe dans la bande interdite, des niveaux d'énergies localisées correspondant à des pièges électroniques plus ou moins profonds, qui peuvent favoriser, sous fort champ électrique auquel les électrons acquièrent suffisamment d'énergie afin de traverser la bande interdite, des mécanismes d'injection, de conduction et de polarisation [34].

### I.4.1. Polarisation diélectrique et permittivité

Lorsqu'un champ électrique  $E$  est appliqué sur un diélectrique, les charges libres (nuages électroniques, atomes ionisés...) se déplacent le long du champ. En revanche, les dipôles dans un diélectrique ont tendance à s'orienter dans la direction du champ, ce qu'on appelle une polarisation d'orientation. En outre, dans les matériaux hétérogènes, l'accumulation des charges électriques aux interfaces entre les différentes phases constituant le matériau avec des permittivités différentes conduit à un autre type de polarisation appelée polarisation interfaciale [33, 34]. Chaque matériau possède une aptitude à pouvoir se polariser. On définit alors le déplacement électrique par l'équation I.1 [33] :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{I.1})$$

$$\text{avec } \vec{P} = N_0 \alpha_g \vec{E} = \chi \epsilon_0 \vec{E} = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \vec{E} \quad (\text{I.2})$$

où  $P$  représente la polarisation diélectrique (ou moment dipolaire par unité de volume),  $N_0$  est la densité de dipôles intrinsèques,  $\alpha_g$  est la polarisabilité globale (électronique, ionique et d'orientation),  $\chi$  est la susceptibilité diélectrique, et  $\epsilon_r$  est la permittivité relative. Cependant, la polarisation ne suit pas instantanément le champ. Ce phénomène de relaxation diélectrique est à l'origine des pertes diélectriques [1]. On connaît quatre types de polarisation : électronique, atomique, d'orientation (dite de Debye) et interfaciale. Chacune de ces polarisations contribue à la valeur de la permittivité relative et donne une relaxation qui se traduit par un pic pour l'indice de pertes et  $\tan(\delta)$  [32].

#### I.4.1.1. Polarisation électronique

Soit un atome avec son orbitale électronique sphérique (figure I.8.a) ; sous l'action d'un champ électrique, le nuage électronique dans chaque atome est déplacé légèrement par rapport au noyau donnant un dipôle induit caractérisé par le vecteur de polarisation  $\vec{P}_e$ . Ce type de polarisation s'établit en un temps très court et on peut l'observer jusqu'à des fréquences de l'ordre de  $10^{15}$  Hz [24, 32] :

$$\vec{P}_e = N \alpha_e \vec{E}_i \quad (\text{I.3})$$

où  $\alpha_e$  est la polarisabilité électronique dépendant du rayon de l'atome,  $\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3$  ( $r$  rayon de l'atome).

#### I.4.1.2. Polarisation ionique ou atomique

Elle est liée aux déplacements des ions et molécules (à liaison polarisée) sous l'action du champ électrique (figure I.8.b). Dans le cas où deux atomes différents sont liés par une liaison covalente, les électrons qui les lient vont être légèrement déplacés du côté de l'atome le plus électronégatif (tels que O, Cl, F.) créant ainsi, sous contrainte électrique extérieure, un moment de liaison. Lorsqu'on applique au dipôle induit un champ électrique, les atomes se déplacent les uns par rapport aux autres, donnant naissance à une polarisation atomique [32, 34].

Les atomes ayant des masses  $10^3$  à  $10^4$  fois plus élevées que les électrons, il en résulte que la polarisation atomique cessera à des fréquences du champ électrique appliqué plus faibles (entre  $10^{12}$  et  $10^{13}$  Hz) que celles où disparaît la polarisation électronique. La polarisation atomique se superpose à la polarisation électronique et intervient pour augmenter la permittivité

relative  $\epsilon_r$ . Elle représente environ 5 à 10 % de la polarisation électronique dans les polymères [32]. On définit aussi une polarisabilité ionique  $\alpha_i$  telle que [2] :

$$\vec{P}_i = N\alpha_i\vec{E}_i \quad (I.4)$$

Notons que ces deux polarisations, électronique et ionique, ne donnent pas lieu à des pertes diélectriques appréciables dans le domaine de fréquences industrielles et ne sont pratiquement pas affectées par la température [2].

### I.4.1.3. Polarisation d'orientation dipolaire ou de Debye

Les polymères sont essentiellement concernés par la polarisation d'orientation (figure I.8.c), où des dipôles permanents (groupements atomiques caractérisés par la séparation des charges positives et des charges négatives) peuvent s'orienter sous l'effet du champ électrique externe appliqué au matériau. L'orientation de la chaîne moléculaire dépend fortement de sa mobilité, donc de la température, et de la fréquence du champ électrique s'il est alternatif [24]. Même après la suppression du champ électrique cette polarisation persiste [34].

Quand un champ électrique est appliqué, la polarisation d'orientation n'atteint pas immédiatement sa valeur maximale. À la coupure du champ, cette polarisation décroît et disparaît au bout d'un temps ( $t$ ) bien déterminé. Pour cette raison, on la classe sous les polarisations liées à une relaxation. La polarisation d'orientation  $\vec{P}_d$  calculée par Langevin et Debye s'exprime par :

$$\vec{P}_d = N\alpha_d\vec{E}_d \quad (I.5)$$

La polarisabilité dipolaire  $\alpha_d$  s'exprime par :

$$\alpha_d = \frac{p^2}{3k_B T} \quad (I.6)$$

avec  $p$  est le moment dipolaire permanent de la molécule,  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température absolue. La polarisation par orientation dipolaire entraîne aussi une forte augmentation de la permittivité diélectrique en fonction de la température puisque la capacité d'orientation est liée à la viscosité. La polarisation d'orientation se manifeste à des fréquences voisines de  $10^5 \text{ Hz}$  [34].

### I.4.1.4. Polarisation interfaciale, effet Maxwell-Wagner-Sillars

Ce type de polarisation apparaît dans les matériaux hétérogènes (figure I.8.d). Elle est due aux impuretés et aux défauts du réseau cristallin ou un conglomerat de différents éléments ayant des conductivités et des constantes diélectriques différentes, qui introduisent des discontinuités de la polarisation [34, 26]. L'application du champ électrique fait apparaître des charges électriques au niveau des interfaces, créant des distorsions macroscopiques du champ appliqué. Ces charges d'espace proviennent du fait que les porteurs de charges qui, habituellement, peuvent migrer jusqu'aux électrodes dans un diélectrique homogène sont piégés aux interfaces [2]. Cet effet se manifeste à basse fréquence ( $10^{-2}$  à  $10^{-1} \text{ Hz}$ ) suivant la conductivité du matériau et est fortement dépendant de la température. Ce type de polarisation  $\vec{P}_c$  est donné par l'expression suivante [2] :

$$\vec{P}_c = N\alpha_c\vec{E}_c \quad (I.7)$$

où  $\alpha_c$  est la polarisabilité interfaciale.

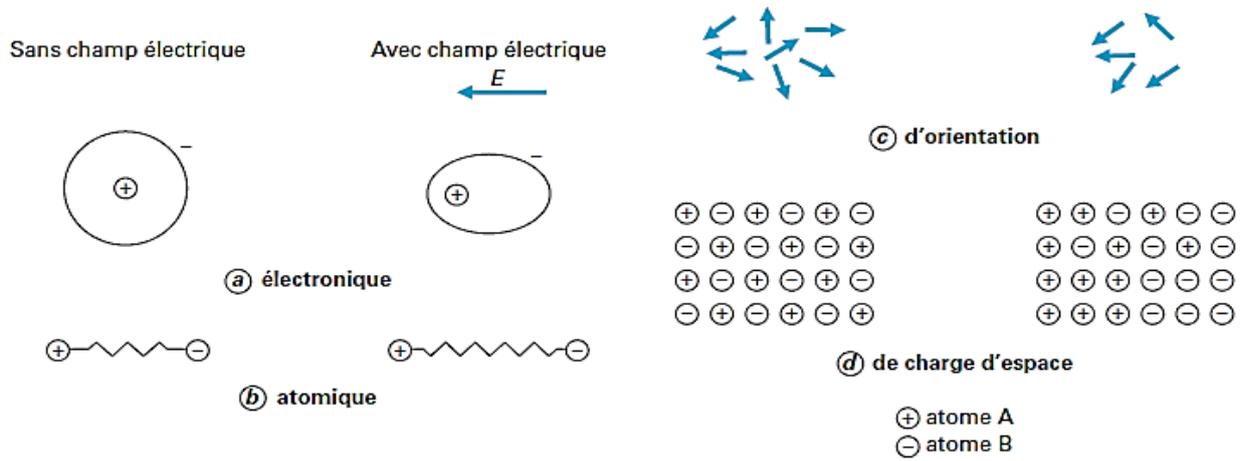


Figure I.8. Représentation schématique de quatre types de polarisation

Du point de vue mathématique, tenant compte des pertes dans le diélectrique dues au processus de polarisation aux hautes fréquences, il était nécessaire d'introduire la permittivité relative complexe comme suit [33] :

$$\bar{\epsilon}_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (I.8)$$

avec  $\epsilon_r'$  présente la partie réelle (permittivité relative) et  $\epsilon_r''$  est la partie imaginaire (indice de pertes). En outre, la figure I.9 résume l'influence des quatre types de polarisation envisagés ; électronique, atomique, d'orientation dipolaire et interfaciale sur la permittivité, pour un polymère :

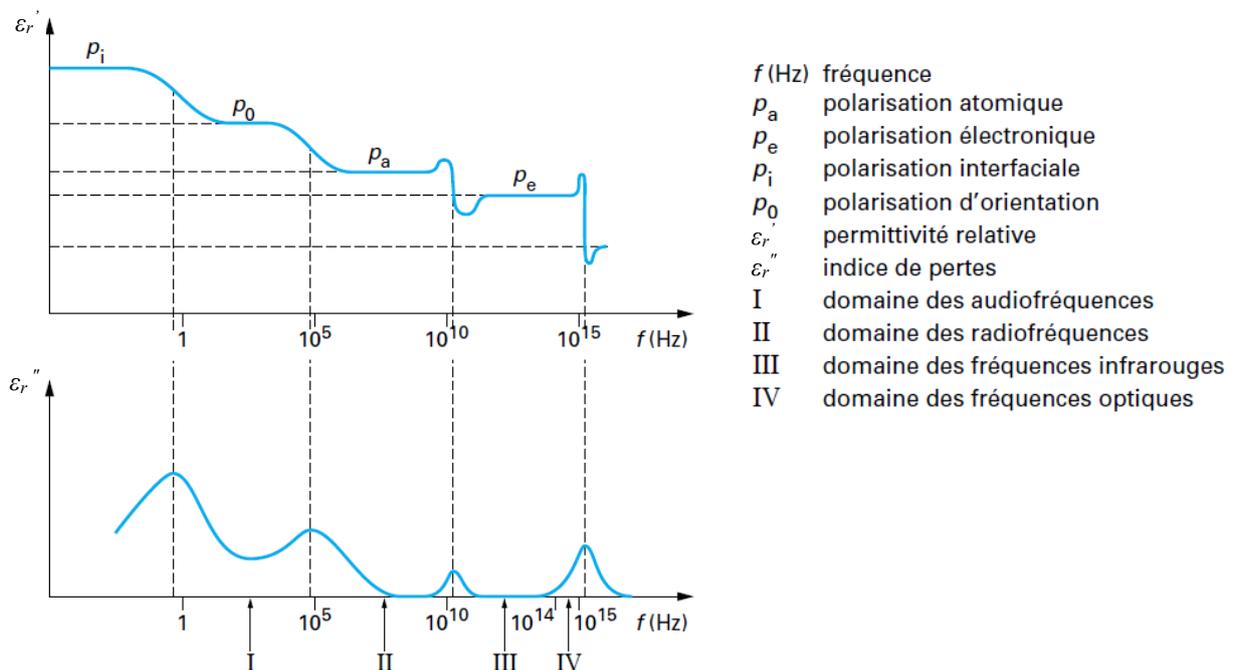


Figure I.9. Influence des différents types de polarisation sur  $\epsilon_r'$  et  $\epsilon_r''$  [32]

## I.4.2. Conductivité et pertes électriques

La conductivité en régime alternatif ( $\sigma_{AC}$ ) peut inclure des pertes par orientations dipolaires ainsi que par processus de migration des porteurs de charges (par polarisation de charge d'espace). Dans un diélectrique, le courant total est défini comme la contribution des courants

de charge capacitifs, et des courants de conduction. Ces courants sont dus à différents types de conductivités et polarisations présentes dans les matériaux. En plus, ces courants dépendent de la fréquence et de l'amplitude de la tension appliquée et également des conditions thermiques du diélectrique. Les différents mécanismes de conduction en AC sont illustrés à la figure I.10 l'indice de perte  $\varepsilon_r''$  englobe les pertes par conduction et les pertes par polarisation.

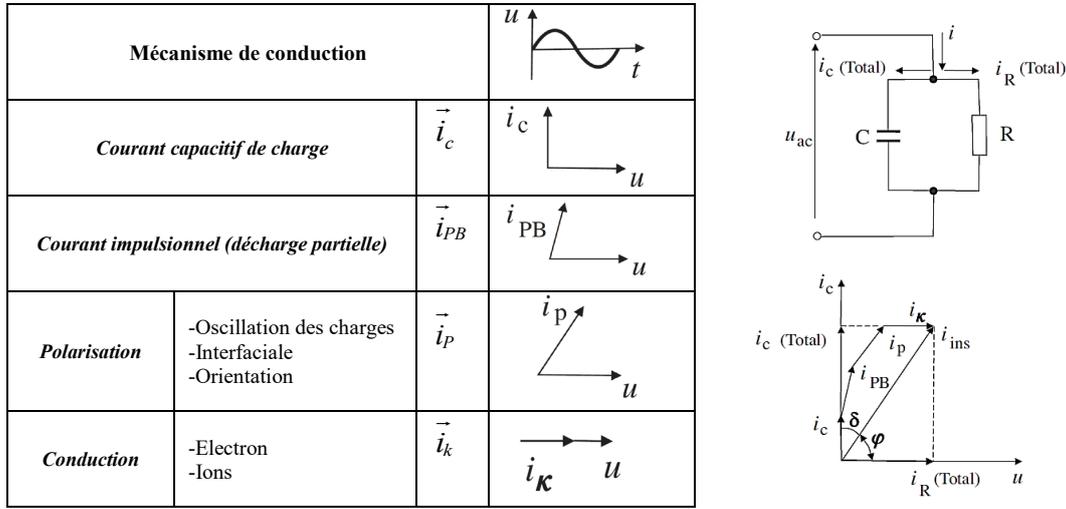


Figure I.10. Mécanismes de conduction dans les diélectriques sous tension alternative avec circuit équivalent [36, 37]

Une réponse diélectrique typique implique que, aux basses fréquences, la conductivité en AC,  $\sigma_{AC}$ , est indépendante de la fréquence, cependant, à des fréquences plus élevées, la conductivité augmente avec une loi de puissance empirique [38] :

$$\sigma_{AC}(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r''(\omega) = \sigma_{DC} + A \omega^n \quad (I.9)$$

où  $\sigma_{DC}$  est la conductivité en régime continue,  $\omega$  est la pulsation électrique et  $\varepsilon_0$  représente la permittivité du vide,  $A$  est un paramètre dépendant de la température et  $0,6 < n < 1$  est l'exposant de la loi de puissance.

Le courant alternatif complexe résultant de l'application de la tension alternative complexe sur un matériau diélectrique possède deux composantes, capacitive et conductive (figure I.10). On peut écrire [36] :

$$\vec{i}_{Totale} = \vec{i}_{R_{Totale}} + \vec{i}_{C_{Totale}} = \frac{\vec{U}}{R} + jC\omega\vec{U} \quad (I.10)$$

Le facteur de pertes  $\tan(\delta)$  quantifie les dissipations d'énergie par échauffement dans le matériau. Il est défini par le rapport entre la partie active et la partie réactive du courant total, comme illustré à la figure I.10, ou entre la partie imaginaire et la partie réelle de la permittivité [36, 38] :

$$\tan(\delta) = \frac{i_{R_{Totale}}}{i_{C_{Totale}}} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (I.11)$$

La puissance absorbée par unité de volume de diélectrique  $P_v$  ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$ ) dans un champ électrique de valeur  $E$  ( $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ ) de fréquence  $f$  (Hz) est donnée par :

$$P_v = KE^2 f \varepsilon_r'' \quad (I.12)$$

avec  $K = 2\pi \varepsilon_0$ , pour des valeurs données de  $E$  et de  $f$ , l'indice de pertes  $\varepsilon_r''$  doit être maintenu aussi faible que possible pour éviter les pertes d'énergie.

Cette perte d'énergie se traduit par un échauffement du polymère qui facilite le claquage. Il faudra en tenir compte lors du choix d'un polymère. Dans certains cas, cet échauffement est recherché lorsque l'on veut transformer le polymère par exemple. Dans le cas d'isolation haute tension, la présence de matériaux hétérogènes contenant à la fois des produits à forte et à faibles permittivités, pourra introduire des contraintes conduisant à la rupture. Bien sûr dans le cas des condensateurs, on recherchera des polymères de forte permittivité et de faible indice de pertes, avec des variations aussi faibles que possible en fonction de la température. On peut classer les polymères d'après leur structure chimique et d'après l'évolution de leur permittivité en fonction de la température et de la fréquence en polymères apolaires et en polymères polaires.

Les polymères apolaires sont généralement de très bons isolants avec un indice de pertes faible (de l'ordre  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$ ) et une permittivité quasi constante (2,5 à 3) dans un large domaine de température et de fréquence. Leur formule chimique ne contient que du carbone et de l'hydrogène ou bien, s'ils contiennent des atomes électronégatifs tels que le fluor, ces atomes sont placés symétriquement le long de la chaîne carbonée. À ce groupe appartient par exemple le polyéthylène.

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 au contraire, à un degré plus ou moins grand, une permittivité élevée (3,5 à 10) et un indice de pertes élevé ( $10^{-2}$  à 10), c'est par exemple le cas du polychlorure de vinyle [24, 36].

## **I.5. Différents mécanismes du vieillissement thermique dans les polymères**

Le degré de vieillissement d'un isolant dépend des propriétés physiques du matériau, de sa composition chimique, de la nature et la durée de la contrainte appliquée, ainsi que du processus et des traitements au cours de sa fabrication [39]. Dans le domaine de l'isolation électrique, la contrainte thermique constitue une contrainte sévère pouvant affecter sérieusement les propriétés du polymère [40]. L'origine de la contrainte thermique en fonctionnement normal du câble électrique peut être due à l'échauffement des conducteurs par effet Joule et/ou à l'augmentation de la température de l'environnement. Le mécanisme de vieillissement à haute température des polymères est une combinaison de plusieurs processus physiques et chimiques [41].

### **I.5.1. Contraintes rencontrées par les isolants électriques**

#### **I.5.1.1. Contraintes électriques**

Les isolants des systèmes électriques sont dimensionnés de telle façon qu'ils supportent des champs électriques plus ou moins élevés. Cependant, il est d'usage de surdimensionner le système d'isolation pour garantir sa tenue diélectrique [42]. Divers types de dégradation peuvent apparaître suivant les conditions d'utilisation et l'orientation relative du champ électrique par rapport à la surface des isolants :

- Les phénomènes dits de cheminement (tracking en anglais) apparaissent en surface des matériaux sous faible contrainte lorsque le champ électrique est parallèle à la surface.
- Lorsque le champ électrique est principalement perpendiculaire à l'isolant, la dégradation peut s'opérer sous l'effet des décharges électriques internes ou externes, ou par arborescences électriques ou électrochimiques [42].

#### **I.5.1.2. Contraintes thermiques**

Dans le domaine de l'isolation électrique, la contrainte thermique constitue une contrainte sévère de service pouvant affecter sérieusement les propriétés du matériau polymère en les dégradant et réduisant ainsi la durée de vie des isolants électriques [40]. Les contraintes

thermiques en fonctionnement normal sont dues à l'échauffement des conducteurs par effet Joule et par courants de Foucault (câbles isolés) et aux pertes diélectriques par conduction électrique [43].

Les matériaux isolants doivent supporter les températures de fonctionnement et assurer l'isolation du système. La température influe sur leurs caractéristiques en faisant évoluer leurs propriétés. En plus, le vieillissement thermique en présence d'oxygène a pour effet de rompre une partie des liaisons fortes des chaînes moléculaires ; ce qui accélère en général les processus de dégradation. [24, 43]

### **I.5.1.3. Contraintes mécaniques**

Dans tous les matériels électriques, les isolants solides ont à supporter les efforts mécaniques qui s'exercent entre les conducteurs et le support. On en déduit que les isolants doivent également supporter les efforts mécaniques. L'origine des contraintes mécaniques en fonctionnement est due aux forces électromécaniques (jeux de barres, température et dilatations cycliques...), aux forces de charge (isolateurs de ligne) et aux efforts exceptionnels : court-circuit, régimes transitoires, surcharges.

### **I.5.1.4. Contraintes climatiques**

Les matériels utilisés dans le réseau de transport et de distribution situés à l'extérieur (isolateurs de ligne, des conducteurs isolés, des coffrets...) sont directement exposés aux contraintes telles que le rayonnement solaire (U.V), l'irradiation par des particules  $\alpha$ ,  $\beta$ ... ainsi que les composants chimiques : air, ozone, particules dues à la pollution. [24, 43].

## **I.5.2. Vieillissement physique**

Le vieillissement physique réfère à une variation dans la structure du polymère sans qu'il y ait modification de la structure chimique des macromolécules. Différents mécanismes physiques peuvent prendre place au cours du vieillissement sans ou avec transfert de masse [9, 44]. Par exemple, le PRC peut subir des changements morphologiques dus à la réorganisation des chaînes sous l'effet de la température. Le couplage des radicaux libres peut provoquer une réticulation qui diminuera la résistance mécanique, la densité et la cristallinité du matériau [6]. En outre, le vieillissement physique peut résulter des fissurations à la surface du matériau et de pénétration de solvants ou migration des additifs comme l'antioxydant et le plastifiant dans le cas du PVC [2, 11].

### **I.5.2.1. Vieillissement physique avec transfert de masse**

Nous distinguons deux grandes catégories de phénomènes selon qu'il y ait un transfert de petites molécules du matériau vers l'environnement (pertes d'adjuvants) ou de l'environnement vers le matériau (absorption de solvants) [2]. Les phénomènes de transfert de masse font essentiellement appel aux notions de solubilité, de diffusion et de plastification [40].

#### **I.5.2.1.1. Vieillissement par absorption de solvants**

Lorsque l'environnement contient une espèce miscible au polymère, ce dernier l'absorbe jusqu'à ce que l'équilibre des potentiels chimiques soit atteint. S'il s'agit d'une espèce peu soluble, ce qui est généralement le cas des gaz permanents ( $O_2$ ,  $N_2$ ), les conséquences sont négligeables. Par contre, lorsqu'il s'agit d'une espèce relativement soluble (solvants, y compris l'eau), les effets sur le comportement mécanique peuvent être importants [34]. La solubilité des espèces dans le polymère dépend du nombre de sites portés par les macromolécules, capables d'établir des interactions avec elles et donc les retenir. Ces interactions sont essentiellement déterminées par la polarité électrique des groupes en présence [40].

Le solvant le plus courant dans l'environnement est évidemment l'eau, qui peut poser des problèmes. Les conséquences physiques de ce type de vieillissement sont la plastification et le gonflement du polymère. La pénétration d'un solvant dans un matériau abaisse donc la température de transition vitreuse de ce matériau ; c'est cet effet (exploité industriellement dans le cas du PVC plastifié par exemple), que l'on appelle plastification. Lorsqu'un solvant pénètre dans un polymère, son volume tend à s'ajouter à celui de ce dernier, il y a donc gonflement. Les molécules s'insèrent entre les chaînes et tendent à écarter ces dernières les unes des autres.

### **I.5.2.1.2. Vieillessement par perte d'adjuvants**

La perte des adjuvants entraîne bien entendu la perte des propriétés qu'ils apportaient (stabilité pour les stabilisants, souplesse pour les plastifiants, etc.). Dans le cas de la migration d'adjuvant, il y a d'abord départ des molécules proches de l'interface (passage dans l'environnement), puis diffusion du cœur vers la surface (dans la direction du gradient de concentration) [29]. En d'autres termes, le cœur de l'échantillon sert de réservoir alimentant les zones superficielles en adjuvant. Dans le cas où l'adjuvant est un stabilisant, la diffusion n'est pas nécessairement un inconvénient, elle peut devenir un avantage, car le stabilisant est consommé par la réaction dans les zones superficielles, mais le cœur alimente en continu celles-ci jusqu'à la disparition de la totalité du stabilisant initialement présent dans le matériau. Dans le cas d'un stabilisant non diffusant, la majeure partie du stabilisant restera inutilisée dans les zones internes [40].

### **I.5.2.2. Vieillessement sans transfert de masse**

Le vieillissement physique sans transfert de masse affecte toutes les propriétés dépendant du volume libre et de la mobilité moléculaire. La masse volumique augmente, le coefficient de dilatation et le facteur de pertes diélectriques diminuent. H. St. Onge et S. Péliou ont montré aussi que la rigidité diélectrique dépend de la théorie de volume libre et de la cristallinité qui sont des phénomènes liés au vieillissement physique sans transfert de masse [2].

#### **I.5.2.2.1. Vieillessement par relaxation structurale**

Ce processus amène le matériau vers son état d'équilibre le plus proche. Ces phénomènes n'impliquent pas nécessairement une interaction avec l'environnement ; leur cinétique ne dépend que des paramètres thermodynamiques et mécaniques (température, contrainte ...) [34]. Lorsque la température d'un solide est inférieure à la température de transition vitreuse  $T_g$  son volume, son enthalpie et son entropie sont généralement supérieures aux valeurs initiales, certains segments stéréoréguliers (donc capables de cristalliser) qui se trouvaient piégés dans la phase amorphe, vont progressivement diffuser et s'incorporer à des zones cristallines. Le vieillissement se traduit par une augmentation du taux de cristallinité. En général, ce type de vieillissement est considéré comme réversible thermodynamiquement [2].

#### **I.5.2.2.2. Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif**

En milieu tensioactif, les polymères et plus particulièrement le polyéthylène sont le siège de fissurations dans les zones les plus contraintes et cela après un temps pouvant varier entre quelques minutes et quelques jours, selon les conditions et la qualité du matériau. En définitive, il s'agirait d'un phénomène purement superficiel, lié aux tensions interfaciales polymère-liquide, mais dont la cinétique serait éventuellement compliquée par des effets dynamiques liés à la pénétration du liquide dans les fissures à une vitesse dépendant de sa viscosité [29, 40]. Signalons une caractéristique importante de ce phénomène : il est très fortement influencé par la distribution des masses moléculaires du polymère et il est en particulier aggravé par la présence de courtes chaînes ne participant pas aux enchevêtrements [29].

### I.5.3. Vieillessement chimique

On appelle vieillissement chimique tout mode de vieillissement impliquant des modifications de la structure chimique des macromolécules. En milieu neutre, les macromolécules peuvent réagir sous l'effet de leur instabilité propre (en général aux températures supérieures à l'ambiante) ou sous l'effet d'irradiation par UV ou par radiations ionisantes. Sauf rares exceptions, les processus de vieillissement « anaérobie » sont radicalaires, et donc susceptibles de jouer un rôle d'amorçage des processus d'oxydation. La dépolymérisation et la coupure statistique des chaînes sont généralement les deux mécanismes de dégradation chimique des polymères à haute température [45]. Il est généralement admis que la dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison. Cette coupure résulte d'un apport d'énergie externe (chimique, mécaniques, photo- ou radiochimique, thermique) à la macromolécule. Ces liaisons qui ont tendance à se casser en premier sont celles de plus faible énergie de dissociation de la chaîne moléculaire. Le facteur limitant l'utilisation des polymères est la stabilité de la liaison de plus faible énergie dans les chaînes du polymère.

En effet, il existe une corrélation entre l'énergie de dissociation des liaisons et la stabilité thermique des polymères (la stabilité étant déterminée par la liaison la plus faible). L'énergie de la liaison la plus faible détermine donc dans une large mesure la stabilité globale qui peut être exprimée par la température de demie vie  $T_{1/2}$  ou mieux, la température de début de dégradation déterminée selon un critère conventionnel [40]. Sur le plan de la structure, ces coupures de chaînes provoquent une diminution de la longueur moyenne des chaînes et donc une diminution de la masse moléculaire moyenne dans le cas des polymères linéaires ainsi qu'une diminution du taux de réticulation (densité en ponts du réseau) et donc une augmentation de la masse moléculaire critique moyenne dans le cas des polymères tridimensionnels (PRC par exemple). Les propriétés physiques telles que les propriétés optiques, élastiques et thermiques sont très peu affectées par les coupures de chaînes statistiques. Cependant, les coupures de chaînes affectent considérablement les propriétés mécaniques, car elles sont responsables de fragilisation du matériau.

#### I.5.3.1. Vieillessement chimique sans oxydant (anaérobie)

##### I.5.3.1.1. Hydrolyse

Les polymères industriels concernés sont essentiellement les polymères comportant le groupement ester (qu'il s'agisse de polyesters linéaires comme le poly (téréphtalate d'éthylène) (PET), le polycaprolactone ou le polycarbonate de bisphénol A. (PC), de polyuréthanes – polyesters ou de polyesters tridimensionnels) et les polyamides. La réaction d'hydrolyse est équilibrée, la réaction inverse étant la polycondensation. Le mécanisme général est donné à la figure I.11 suivante :

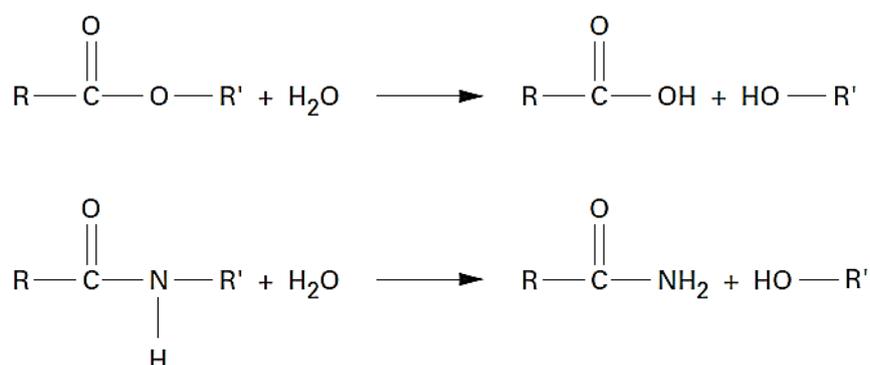


Figure I.11. Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides [45]

### I.5.3.1.2. Dépolymérisation

La dépolymérisation conduit à l'élimination d'un fragment moléculaire (monomère), et à une diminution très faible et rapide de la masse moléculaire. Une coupure de chaîne crée un site actif qui déstabilise la liaison monomère voisine et entraîne l'élimination séquentielle de molécules de monomère. La dépolymérisation est donc l'inverse de la polymérisation ; elle est d'autant plus facile que l'énergie de liaison monomère-monomère est faible. La dépolymérisation est en compétition avec divers processus tels que les terminaisons et les réarrangements de macro-radicaux. Elle prédomine dans les polymères caractérisés par une faible énergie de liaison monomère-monomère (typiquement  $E_d < 325 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) : par exemple, les polymères aliphatiques comportant des carbones quaternaires (PMMA, PiB, etc...) [45].

### I.5.3.1.3. Réticulation

Rappelons que la réticulation est la réaction conduisant à la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines. Elle se traduit par une diminution de la mobilité moléculaire. Dans le cas des polymères linéaires de taux de réticulation modérés, la réticulation se traduit par l'apparition de chaînes plus ramifiées et de masse moléculaire plus élevée que ce qui existe dans les chaînes initiales. Dans le cas des polymères tridimensionnels, la réticulation se traduit par une augmentation de la concentration en nœuds de réseau. Elle peut être suivie par une diminution du taux de gonflement, et par une augmentation de la température de transition vitreuse  $T_g$  et du module d'élasticité [2]. En effet, le polyéthylène (PE) et de nombreux polymères tridimensionnels (en l'occurrence le PRC), peuvent subir simultanément des coupures de chaînes et une réticulation dans le cas du vieillissement thermique [40].

### I.5.3.2. Vieillissement chimique par oxydation

Un polymère peut contenir de l'oxygène, soit dissous initialement soit pénétrant par diffusion, à partir de l'atmosphère gazeuse environnante. Dans ce cas, les réactions chimiques où interviennent les radicaux libres, sont fortement perturbées. Ces radicaux ont la propriété de réagir très rapidement avec l'oxygène, pour donner des composés oxygénés qui sont instables, surtout si la température augmente. L'oxydation peut donc avoir des conséquences catastrophiques [24]. Le schéma standard des mécanismes d'oxydation est généralement décrit comme suit [9] :

- Amorçage : polymère ou impureté  $\rightarrow R^*$  (radicaux)
- Propagation :  $R^* + O_2 \rightarrow R^*O_2$ 
  - $R^*O_2 + RH \rightarrow ROOH + R^*$
- Terminaison :  $R^*O_2 + R^*O_2 \rightarrow$  produits inactifs

De plus, divers mécanismes de terminaison sont possibles :

- $R^*O_2 + R^*O_2 \rightarrow ROOOOR$  (structure très instable)
- $ROOOOR \rightarrow RO^* + RO^* + O_2$
- $RO^* + RO^* \rightarrow ROOR$  (combinaison)
- Ou  $R''HO^* + R'O^* \rightarrow R''=O + R'-OH$  (dismutation)

Il faut donc s'attendre à ce que des hydroperoxydes (ROOH), des peroxydes (ROOR), des cétones ou des aldéhydes ( $R'=O$ ) et des alcools (ROH) soient formés dans le processus standard. La diffusion de l'oxygène dépend de la structure du polymère ; elle est d'autant plus facile que celle-ci est moins organisée. Dans les structures purement cristallines, l'oxygène ne diffuse pas ; cela explique que la vitesse de dégradation oxydante est plus élevée dans les zones amorphes que dans les zones semi-cristallines. L'oxydabilité d'un polymère, quel que soit le mode d'amorçage, dépend aussi de l'arrachabilité des hydrogènes qu'il comporte [40]. Les radicaux

obtenus peuvent entraîner une coupure de chaîne qui provoque une dégradation du polymère, avec par exemple la formation de groupes polaires tels que : cétones, aldéhyde, alcool et acides. Les coupures de chaînes entraînent la diminution de la viscosité du polymère et les groupes polaires favorisent la mobilité des porteurs de charges. Ainsi, les radicaux obtenus peuvent former une « pseudo réticulation » avec des « ponts oxygènes » (-O-O-) qui se traduit par une augmentation de la masse moléculaire du matériau [24].

La détection de l'oxydation s'effectue par des essais physico-chimiques tels que la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), qui permet d'identifier les groupes carbonyles (acides, cétones, aldéhydes, alcool). La stabilité à l'oxydation des matériaux polymères est évaluée par le temps d'induction de l'oxydation (OIT) [2, 40].

## **I.6. Conclusion**

Ce chapitre a permis de faire dans une première partie un état de l'art sur les structures physico-chimiques des polymères. En outre, la microstructure d'un isolant polymère est loin d'être homogène, elle dicte les propriétés physico-chimiques, mécaniques et électriques que l'on attend de cet isolant. En plus de leur structure hétérogène, les polymères sont des systèmes hors d'équilibre thermodynamique et cherchent de ce fait à atteindre l'équilibre le plus proche par une relaxation structurale directe commandée par la mobilité moléculaire au sein de ces matériaux.

Dans une deuxième partie, nous avons exposé les différents phénomènes de polarisation intervenant dans les isolants solides. Cette polarisation induit des pertes d'énergie caractérisées par le facteur de pertes diélectrique. Une présentation des différents mécanismes de vieillissement des polymères a été faite.

Après cette introduction portant sur les matériaux polymères et les processus de leur vieillissement, nous allons montrer à travers notre étude, l'importance de mettre en relation les évolutions observées au niveau du vieillissement physico-chimique avec les évolutions des propriétés électriques.

La première hypothèse dans notre travail est que les changements irréversibles des propriétés du matériau isolant dans les conditions de service normales du câble pourraient être atteints par le vieillissement thermique accéléré. Une deuxième hypothèse est étayée par le fait que certains mécanismes de vieillissement qui ne sont pas observés dans des conditions de service normales peuvent être déclenchés par des contraintes excessives. En particulier, l'évolution du matériau peut changer de manière substantielle lorsqu'il est utilisé dans la plage de températures de fusion.

# Chapitre

# II

## MATÉRIAUX ÉTUDIÉS ET TECHNIQUES ÉXPÉRIMENTALES

---

Dans ce chapitre, nous présentons les matériaux isolants industriels étudiés, le Polyéthylène réticulé (PRC) et le Polychlorure de vinyle PVC/B. Tout d'abord, la composition chimique et le processus de fabrication des matériaux sont indiqués. Ensuite, nous montrons la procédure des essais du vieillissement thermique accéléré. Enfin, les techniques de caractérisation physico-chimiques, électriques et mécaniques et les configurations expérimentales utilisées dans notre projet sont également présentées.

## II.1. Présentation des matériaux étudiés

### II.1.1. Polyéthylène réticulé chimiquement (PRC)

Le PE est très largement utilisé comme matériau d'isolation à cause de ses propriétés diélectriques combinées à son faible coût, sa facilité de mise en œuvre et sa bonne résistance aux agressions chimiques. Le PE est une polyoléfine (un polymère saturé issu de la polymérisation d'un alcène) linéaire issue de la polymérisation radicalaire de l'éthylène ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) [33]. En plus, le PE est semi-cristallin à la température ambiante, c'est-à-dire il contient deux phases ; une phase amorphe désordonnée, et une phase cristalline rigide [32]. Afin d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques du polyéthylène, on procède à une opération dite de réticulation. Elle consiste à lier les chaînes moléculaires par des liaisons radiales et à les transformer en un réseau tridimensionnel [46].

Le premier matériau utilisé dans le cadre de cette étude est le Polyéthylène réticulé (PRC). Celui-ci est utilisé par l'entreprise General Cable — ENICAB de Biskra pour l'isolation électrique des câbles exploités en tension entre phases  $U = 30 \text{ kV}$  (soit  $U_0 = 18 \text{ kV}$  entre la phase et l'écran). Les granulés de LE4201R, fabriqués par la société BOREALIS (Danemark), sont utilisés pour la fabrication des plaques de PRC. Ces granulés sont chargés d'un Péroxyde de di-Cumyle (2% en teneur), comme agent de réticulation. En outre, le matériau contient également du peroxyde de (di-tert-butyle) et de l'antioxydant Irganox.

Au début, les granulés sont préchauffés pendant 5 minutes à  $125 \text{ }^\circ\text{C}$ , puis moulés et réticulés à  $185 \text{ }^\circ\text{C}$  sous une pression de  $300 \text{ MPa}$  en utilisant une presse à chaud. Ces conditions ( $300 \text{ bars}$ ,  $185 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sont maintenues pendant 10 minutes pour assurer la réticulation totale du matériau. À la fin, la presse est refroidie avec de l'eau en gardant toujours la même pression. Le diamètre des plaques circulaires du PRC obtenues est de  $12,9 \text{ cm}$ , alors que leur épaisseur est de  $(2 \pm 0,2) \text{ mm}$ . Le tableau II.1 ci-dessous indique certaines des propriétés électriques et physiques qui ont été trouvées dans la fiche technique fournie par le fabricant. Ces valeurs associées au PRC sont basées sur des normes.

Tableau II.1. Fiche technique du matériau PRC

<b>Propriétés électriques</b>		
	<b>Valeur typique</b>	<b>Normes</b>
Permittivité relative à 50 Hz	2,3	CEI 60250
Facteur de dissipation à 50 Hz	0,0003	CEI 60250
Résistivité volumique en DC ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$>10^{16}$	CEI 60093
Rigidité diélectrique à 50 Hz ( $\text{kV/mm}$ )	$>22$	CEI 60243
<b>Propriétés physiques</b>		
Densité ( $\text{kg/m}^3$ )	922	ISO 1872-2/ISO 1183-2
Taux de fusion ( $\text{g/10 min}$ )	2	ISO 1133
Résistance à la traction ( $\text{MPa}$ )	$>17$	ISO 527
Élongation à la rupture (%)	$>450$	ISO 527
Changement des propriétés de traction après vieillissement $135 \text{ }^\circ\text{C}$ , 168 h (%)	$<20$	CEI 60811-1-2

### II.1.2. Polychlorure de vinyle class B (PVC/B)

Le PVC est un polymère thermoplastique amorphe ou faiblement cristallin. Il est obtenu par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle [2, 33]. Le PVC  $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$  est, en

général, mélangé avec des plastifiants et des charges appropriés, de façon à donner une matière thermoplastique isolante, difficilement inflammable, insensible à l'ozone, résistant aux huiles, aux solvants, aux acides et absorbant peu l'humidité. Ce matériau sert comme isolant pour la filerie et les câbles d'installation intérieure [33]. Le PVC possède dans ses molécules des atomes du Cl (électronégatifs) qui fournissent des dipôles. Par conséquent, la permittivité, la résistivité et, surtout, le facteur de pertes diélectriques sont relativement élevés. Ce qui limite l'emploi du PVC aux tensions relativement faibles (inférieures à 6,6 kV) [4, 11].

Le PVC de classe B (ou PVC/B) est destiné pour l'isolation électrique des câbles de tensions  $U_0/U = 3,6/6,6$  kV. Ce matériau est fabriqué par l'usine des câbles électriques CABEL Gué de Constantine située à Alger. Des résines de chlorure de polyvinyle (SE-1200), fabriquées par la société SHINTECH (USA), sont mélangées avec un plastifiant à base de Phtalate de di-Isodécyle (DIDP) et un stabilisant à base du Calcium de Zinc. Un Silicate d'Alumine anhydre (Whitetex N°2) est utilisé pour obtenir un calandrage et une extrusion parfaitement lisse. Les résines de PVC/B et les additifs sont mélangés à 140 °C pendant 20 min et fondus à 170 °C pendant 5 min sous une pression de 300 MPa afin d'obtenir des plaques carrées de 25 cm x 25 cm et une épaisseur de  $(2 \pm 0,3)$  mm. Malheureusement, le fournisseur n'a pas pu nous fournir les valeurs typiques des propriétés électriques et physiques du PVC/B. Cependant, certaines propriétés du PVC ont été trouvées dans la littérature [3] comme indiqué dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Quelques propriétés isolantes du PVC

Propriétés	Valeur
Constante diélectrique à 50 Hz	5 ~ 9
Facteur de dissipation à 50 Hz	0,04 ~ 0,12
Résistivité volumique en DC ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$10^{12} \sim 10^{15}$
Rigidité diélectrique à 50 Hz (kV/mm)	20 ~ 35
Densité ( $\text{kg/m}^3$ )	1,2 ~ 1,5
Taux de fusion (g/10 min)	10 ~ 25
Résistance à la traction (MPa)	150 ~ 350
Élongation à la rupture (%)	60 ~ 75

## II.2. Préparation des échantillons

Afin de réaliser des expériences électriques et physicochimiques, les plaques en XLPE et en PVC/B ont été découpées en échantillons de forme circulaire d'une épaisseur de 2 mm et d'un diamètre de 46 mm. Ces échantillons sont destinés aux caractérisations physico-chimiques et aux essais électriques. De plus, des échantillons en formes d'haltères ont été préparés pour les essais mécaniques conformément à la norme CEI 60216. Les échantillons ont été découpés à l'aide d'une presse avec un outil de découpe sous forme d'haltères.

## II.3. Protocole de vieillissement thermique accéléré

Les essais de vieillissement thermique sur le PRC et le PVC/B ont été menés en suivant la norme CEI 60216. Pour ce faire, les échantillons sont disposés verticalement à l'intérieur des étuves à air ventilé comme montré à la figure II.1. Les températures de vieillissement choisies pour les deux matériaux sont 80, 100 et 120 °C. En plus, grâce à son excellente résistance thermique, des échantillons de PRC sont exposés à une température de vieillissement supplémentaire de 140 °C. Aux températures les plus élevées, le temps de vieillissement est de 2520 h (105 jours) contre 1008 h (42 jours) (correspondant au début de la détérioration des propriétés mécaniques) pour les éprouvettes de PRC et PVC/B respectivement et 5040 h (210 jours) ailleurs. Pour toutes les températures, nous prélevons de chaque matériau trois échantillons circulaires toutes les 504 h (21 jours).



Figure II.1. Disposition des échantillons à l'intérieur de l'étuve (ENP)

En outre, étant donné que la dégradation du PVC/B est relativement rapide à 120 °C, trois échantillons supplémentaires de ce matériau sont prélevés à cette température après seulement 264 h (11 jours). Le tableau II.3 résume le protocole de vieillissement thermique.

Tableau II.3. Résumé de protocole du vieillissement thermique

Température de vieillissement (°C)	PRC		PVC/B	
	Prélèvement	Nombre d'échantillons	Prélèvement	Nombre d'échantillons
80	Chaque 504 h jusqu'à 5040 h (10 x 504h)	3x10=30	Chaque 504 h jusqu'à 5040 h (10 x 504h)	3x10=30
100	Chaque 504 h jusqu'à 5040 h (10 x 504h)	3x10=30	Chaque 504 h jusqu'à 5040 h (10 x 504h)	3x10=30
120	Chaque 504 h jusqu'à 5040 h (10 x 504h))	3x10=30	264, 504 et 1008 h	3x3=9
140	Chaque 504 h jusqu'à 2520 h (5 x 504h)	3x 5=15	Aucun	Aucun

## II.4. Caractérisations physico-chimiques

### II.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est utilisée pour nous renseigner sur la nature des liaisons chimiques présentes dans le matériau. Cette technique est basée sur l'interaction entre le matériau et une source polychromatique émettant des photons dont la longueur d'onde se situe dans la plage infrarouge (c'est-à-dire de 2,5 à 25  $\mu\text{m}$ ). Ainsi, les différents modes de vibration des liaisons chimiques pourraient être déterminés par l'analyse de l'absorption optique du matériau [9, 38].

Dans cette étude, l'analyse a été réalisée à l'aide d'un spectromètre qui envoie un rayonnement infrarouge à l'échantillon et mesure les longueurs d'onde d'absorption du matériau et les intensités d'absorption. De plus, nos échantillons présentent une épaisseur relativement importante d'environ 2 mm, ce qui nous conduit à utiliser l'analyse FTIR en mode de réflexion totale atténuée (ATR). Dans ce dernier, l'échantillon est en contact direct avec le cristal de diamant. De plus, nous dirigeons le faisceau IR dans le cristal d'indice de réfraction relativement élevé. Le faisceau infrarouge se réfléchit à partir de la surface interne du cristal et crée une onde

évanescence, qui se projette orthogonalement dans l'échantillon en contact intime avec le cristal ATR. Une partie de l'énergie de l'onde évanescence est absorbée par l'échantillon et le rayonnement réfléchi (certains sont maintenant absorbés par l'échantillon) est renvoyé au détecteur. La figure II.2 montre le principe du système ATR à réflexion multiple [7, 47].

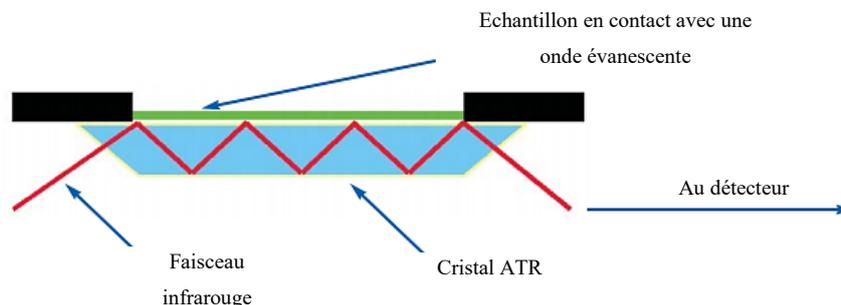


Figure II.2. Représentation graphique d'un système ATR à réflexion multiple [47]

La profondeur de pénétration ( $d_p$ ) de l'onde évanescence qui s'étend au-delà du cristal à travers l'échantillon est exprimée par l'expression suivante [47] :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}} \quad (\text{II.1})$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière et  $\theta$  est l'angle d'incidence du faisceau IR qui, dans notre cas, est fixé à  $45^\circ$ . Les deux indices de réfraction  $n_1$  et  $n_2$  correspondent respectivement au diamant et à l'échantillon.

En pratique, les caractérisations FTIR ont été effectuées au laboratoire LAPLACE de Toulouse où un spectromètre Vertex 70 FTIR de Bruker (figure II.3), équipé d'un accessoire en platine diamant, était utilisé en mode ATR. Un calibrage par acquisition du spectre de fond (sans échantillon) a été fait au début des essais. Ensuite, 24 balayages ont été enregistrés dans la plage de nombres d'onde de  $430 - 5000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$  pour chaque échantillon. Le spectre FTIR obtenu en mode ATR présente la moyenne de trois spectres enregistrés à partir de trois échantillons différents qui ont été vieillies dans les mêmes conditions (température et durée).

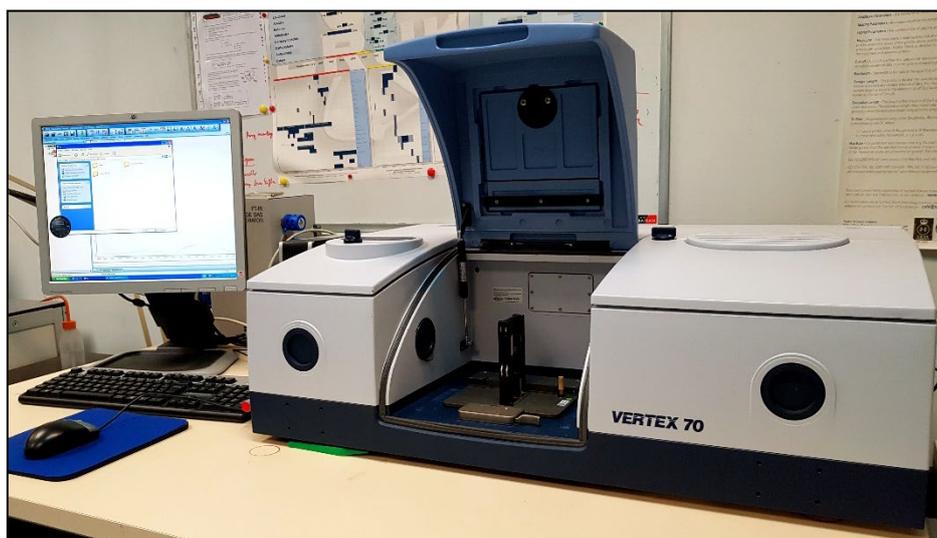


Figure II.3. Spectromètre FTIR Vertex 70 utilisé (LAPLACE)

## II.4.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) permet une analyse quantitative de l'énergie des transitions de phase dans un matériau. Pour cette technique, nous mesurons à la fois le gradient de puissance électrique et le gradient thermique nécessaire pour maintenir un échantillon et un matériau de référence à une température identique. Lors de la numérisation, l'instrument DSC contient deux plateaux : l'un pour l'échantillon testé et l'autre pour le matériau de référence. Chaque plateau est connecté à un capteur de température et à un appareil de chauffage, comme illustré à la figure II.4. Ensuite, le gradient de température entre les deux matériaux est mesuré et converti en un gradient de puissance électrique en utilisant les équations de chaleur [2, 10].

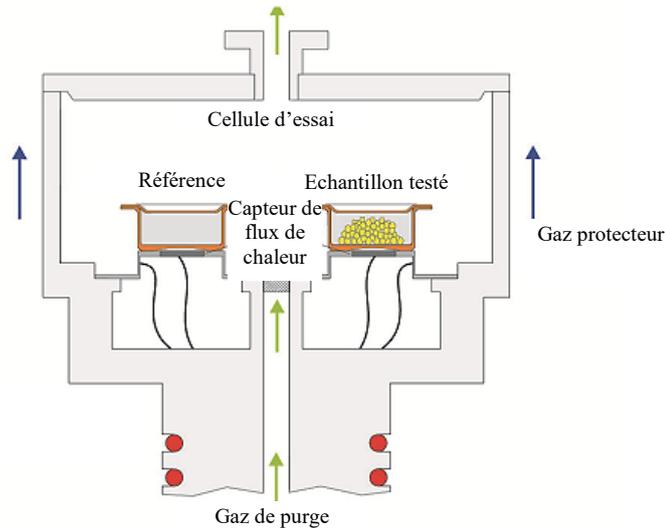


Figure II.4. Schéma de la cellule de test pour les mesures DSC

En pratique, les variations des transitions de phase du PRC et du PVC/B dues au vieillissement thermique ont été surveillées dans le laboratoire LAPLACE en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage DSC 2010 TA Instruments avec système de données informatisé (figure II.5). Des échantillons d'environ 5 à 15 mg de poids ont été analysés par deux cycles répétés de chauffage et de refroidissement à une vitesse constante de  $10\text{ }^{\circ}/\text{min}$  sous atmosphère d'azote dans un intervalle de température de 20 à 150 °C. En effet, le premier cycle est lié à l'histoire thermique des deux matériaux. Alors que, nous nous sommes essentiellement basés sur le deuxième cycle de chauffage/refroidissement.



Figure II.5. Measurement and control equipment of DSC 2010 (LAPLACE)

## II.5. Méthode de métallisation

Avant d'effectuer des caractérisations diélectriques, il faut assurer un très bon contact entre les électrodes et les échantillons afin d'éviter le maximum d'erreurs lors des mesures. Pour cette raison, des électrodes en or ont été déposées par pulvérisation sur les deux faces des échantillons. La méthode de pulvérisation cathodique a été observée pour la première fois en 1852 lors de l'exploitation de tubes à décharge et depuis lors, elle est largement utilisée pour le dépôt de métaux en couche mince.

Le mécanisme de pulvérisation est basé sur le transfert de quantité de mouvement. La figure II.6 montre le schéma de principe de la pulvérisation cathodique en plus de l'instrument utilisé pour les dépôts d'or. Sous vide, une tension continue est appliquée entre la cible métallique (cathode) et le substrat (anode), puis le gaz argon à une pression d'environ  $6,10^{-2}$  mbar est introduit. L'espace cathode-anode peut varier de 4 à 10 cm [48]. Sous l'effet du champ électrique, les ions  $Ar^+$  sont attirés par la cathode (cible) et les électrons se déplacent vers l'anode et maintiennent le plasma. Le bombardement de la cible par les ions  $Ar^+$  a pour effet de supprimer les atomes du métal (Or) que nous voulons déposer sur le substrat. Ces atomes se condensent ensuite sur le substrat avec une vitesse de dépôt de  $1\text{\AA}/s$  [48].

Dans notre cas, le diamètre des électrodes pulvérisées a été choisi comme étant égal à 35 mm, ce qui est le plus grand que nous puissions réaliser afin d'augmenter la capacité de l'échantillon et d'avoir ensuite plus de précision sur les mesures diélectriques, tandis que l'épaisseur des électrodes en or est de 30 nm, ce qui est un choix optimal pour assurer un bon contact avec l'échantillon et éviter l'injection de charges élevées au niveau des électrodes.

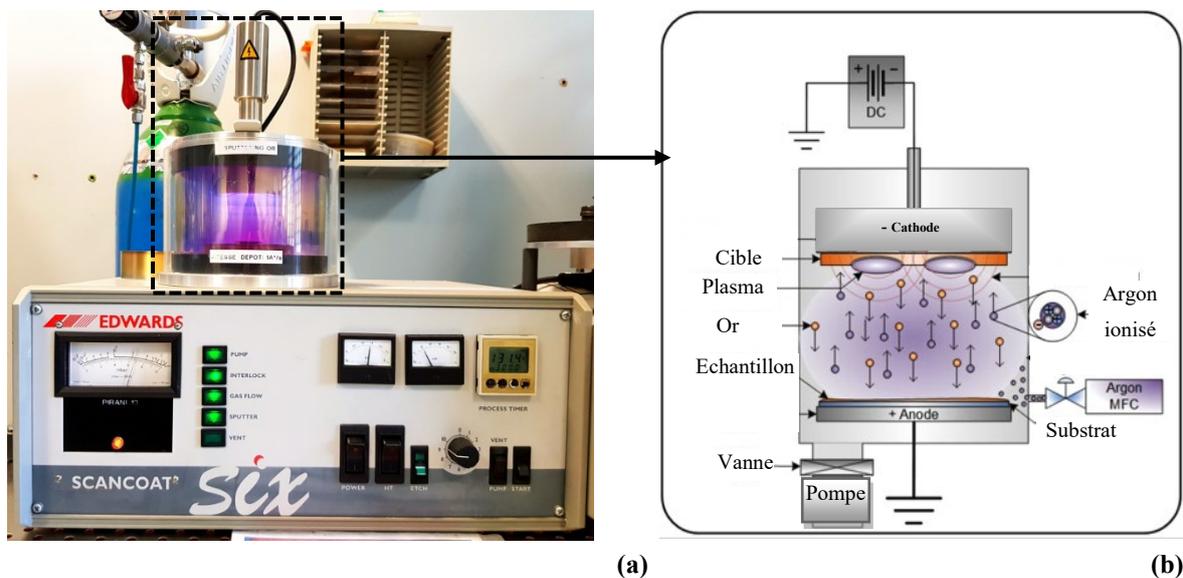


Figure II.6. (a) schéma de principe de la méthode de pulvérisation, (b) photo de la cellule de pulvérisation (LAPLACE)

## II.6. Spectroscopie diélectrique

La méthode de la spectroscopie diélectrique consiste à analyser l'amplitude et le déphasage entre la tension sinusoïdale appliquée aux bornes de l'échantillon et le courant qui la traverse à différentes fréquences [38]. De nos jours, les analyseurs commerciaux de réponse en fréquence pour la spectroscopie diélectrique ont été améliorés en introduisant soit des amplificateurs numériques, soit des analyseurs à gain de phase. De plus, pour une sensibilité et une précision supérieure, une interface active doit être utilisée. Le schéma de l'analyseur à réponse en fréquence avec interface active et condensateur de référence variable est présenté à la figure

II.7. La technique utilisée est connue sous le nom de mesure de référence (reference measurement).

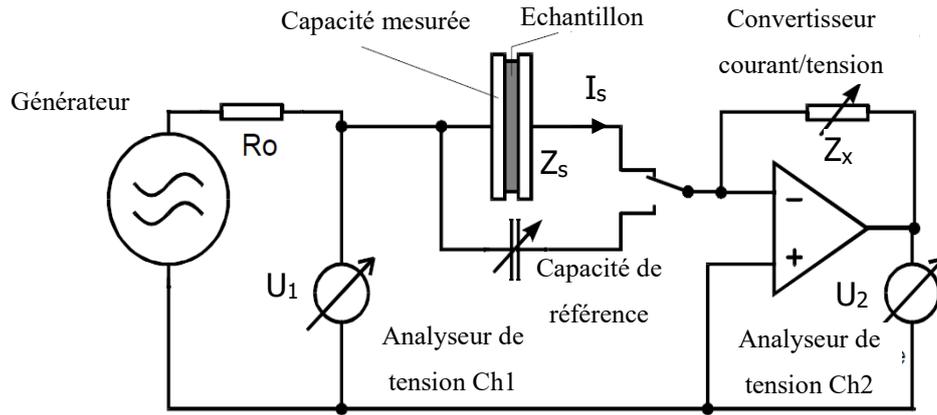


Figure II.7. Schéma de mesure de référence avec l'analyseur Novocontrol Alpha-A [49]

Après chaque mesure, le convertisseur courant-tension est commuté sur le condensateur de référence variable et une seconde mesure de référence est effectuée. Par conséquent, une amélioration supplémentaire des paramètres diélectriques peut être réalisée. De plus, le condensateur de référence doit être minimisé pour réduire les erreurs systématiques, sinon un écart non linéaire se produira si l'impédance de l'échantillon diffère de plus de 20 % de la valeur du condensateur de référence. Par conséquent, l'impédance de référence peut être ajustée à plusieurs valeurs. En mode de référence automatique, l'alpha sélectionnera automatiquement la capacité de référence qui correspond le mieux à l'échantillon [49]. Selon la figure II.7, l'impédance complexe de l'échantillon  $Z_s^*$  d'une mesure directe est donnée par [49] :

$$Z_s^*(\omega) = \frac{U_1^*(\omega)}{I_s^*(\omega)} = \frac{-U_1^*(\omega)}{U_2^*(\omega)} Z_x^*(\omega) \quad (\text{II.2})$$

La permittivité complexe  $\varepsilon^*$  peut être calculée à partir de  $Z_s^*$  comme suit :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \frac{-i}{\omega Z_s^*(\omega) C_0} \quad (\text{II.3})$$

avec  $C_0$  est la capacité géométrique de l'échantillon à tester:

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{d} \quad (\text{II.4})$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide,  $S$  est la surface des électrodes de dépôt et  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon [49].

Dans notre étude, des mesures de spectroscopie diélectrique ont été effectuées au laboratoire LAPLACE à l'aide du spectromètre diélectrique Alfa-A High Performance Analyzer de Novocontrol Alfa-A avec une cellule de prélèvement ZGS active, comme présenté à la figure II.8. En effet, les mesures de Novocontrol sont effectuées sur la base de la technique de mesure de référence décrite ci-dessus. De plus, le système peut contrôler la température sous atmosphère de  $N_2$  par un cryosystème Quatro à  $\pm 0,1$  ° C. De plus, le contrôle et l'évaluation des mesures diélectriques ont été assurés par le logiciel WinDETA®.

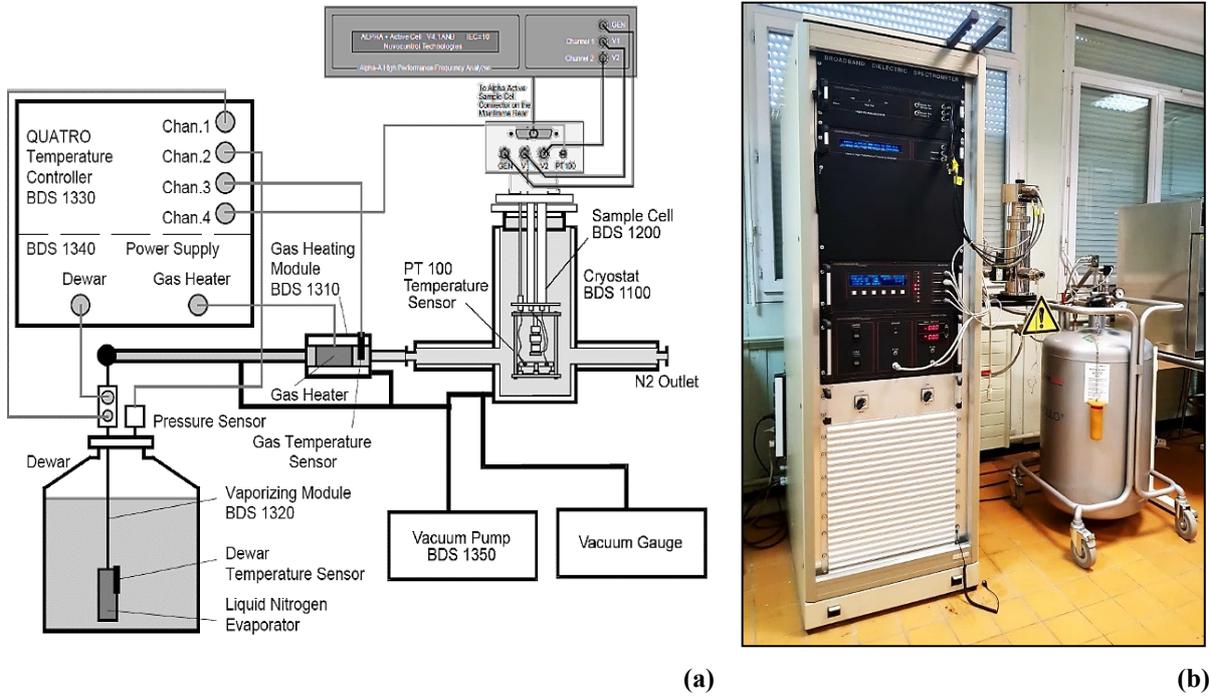


Figure II.8. (a) Description schématique de Novocontrol Alpha-A et du système de contrôle de la température [49] (b) image de la spectroscopie diélectrique fréquentielle (LAPLACE)

En fonction du matériau étudié, nous avons utilisé deux cellules de test différentes. La première a été adaptée dans le cas du PVC/B, où la tension maximale appliquée est  $3 V_{\text{rms}}$ . D'autre part, le PRC ayant des pertes diélectriques très faibles, les résultats de mesure peuvent être influencés, voire dominés, par le bruit de fond. Pour surmonter ce problème, nous avons utilisé une autre cellule de test afin de faire monter la tension et d'obtenir un signal plus net. Après plusieurs essais préliminaires, la tension appliquée utilisée dans le cas du PRC est de  $50 V_{\text{rms}}$ . Avant chaque mesure, trois types d'étalonnage sont effectués conformément aux recommandations du fabricant. Cela conduit à améliorer la qualité des résultats et à atteindre une plus grande précision.

De plus, dans le but d'étudier la variation de la réponse diélectrique des échantillons du PRC et du PVC/B en fonction du temps et de la température du vieillissement thermique, la permittivité relative  $\epsilon'_r$ , les pertes diélectriques  $\tan(\delta)$  et la conductivité électrique  $\sigma'_{AC}$  sont mesurées dans la plage de fréquences de  $10^{-2}$  à  $10^5$  Hz, à l'ambient ( $20^\circ\text{C}$ ) et à la température d'utilisation recommandée ( $80^\circ\text{C}$  pour le PRC et  $70^\circ\text{C}$  pour le PVC/B).

## II.7. Mesure du courant volumique sous tension alternative

Les essais ont été réalisés au niveau du laboratoire de haute tension de l'École Nationale Polytechnique (ENP). Le système expérimental pour la caractérisation du signal de courant volumique obtenu en régime alternatif est schématisé à la figure II.9. Ce système est constitué d'un transformateur d'isolement (220/220 V), d'un transformateur de régulation (50 kVA, 220/500 V, 50 Hz), d'un transformateur haute tension (50 kVA, 300 kV<sub>rms</sub>, 50 Hz) et d'un diviseur de tension capacitif constitué de deux capacités en série ( $C_1 = 400$  pF et  $C_2 = 1000.C_1$ ).

Par ailleurs, nous avons fabriqué une nouvelle cellule de mesure contenant l'échantillon à tester comme illustré à la figure II.10. Les échantillons préparés sont montés entre deux électrodes de 25 mm de diamètre. La cellule est remplie d'huile de transformateur, avec les propriétés indiquées dans le tableau II.4, afin d'éviter le contournement.

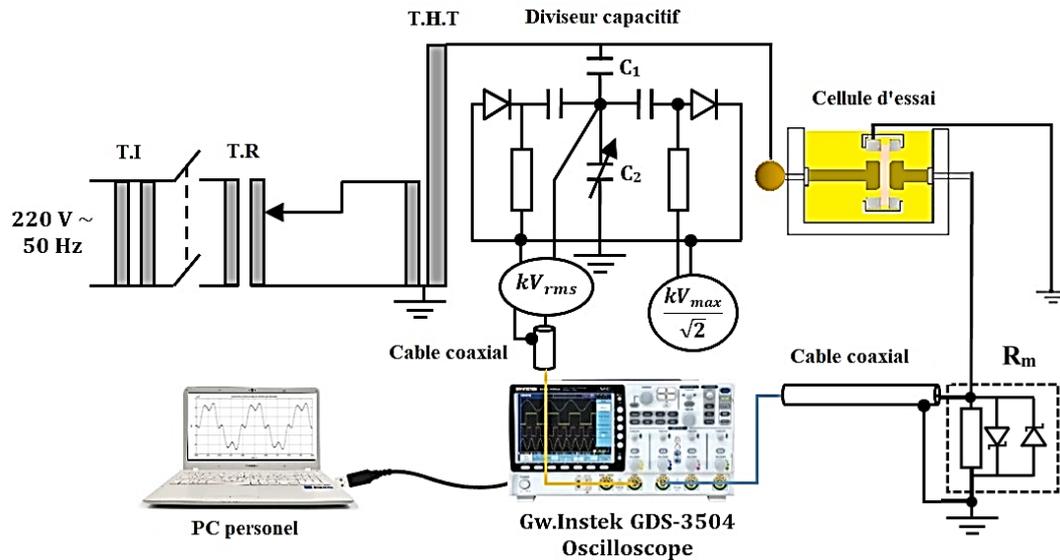


Figure II.9. Schéma du circuit de mesures du courant volumique

En outre, une électrode de garde mise à la terre en aluminium avec un diamètre intérieur de 42 mm et une épaisseur extérieure de 52 mm est montée pour empêcher le courant de fuite surfacique et uniformiser les lignes du champ électrique entre l'électrode haute tension et l'anneau. Les bords des électrodes sont arrondis pour éviter la concentration du champ. L'ensemble du banc d'essai est placé dans une cage de Faraday. Dans notre étude, nous appliquons cinq niveaux de tension alternative de 3, 6, 8, 10 et 12 kV respectivement. Ces valeurs sont choisies suffisamment inférieures à 50 % de la tension de rupture des polymères étudiés. Les signaux de la tension appliquée et du courant obtenu sont enregistrés à l'aide d'un oscilloscope numérique Instek GDS-3504 à 4 canaux avec une bande passante de 500 MHz et une fréquence d'échantillonnage maximale de 4 GS/s.

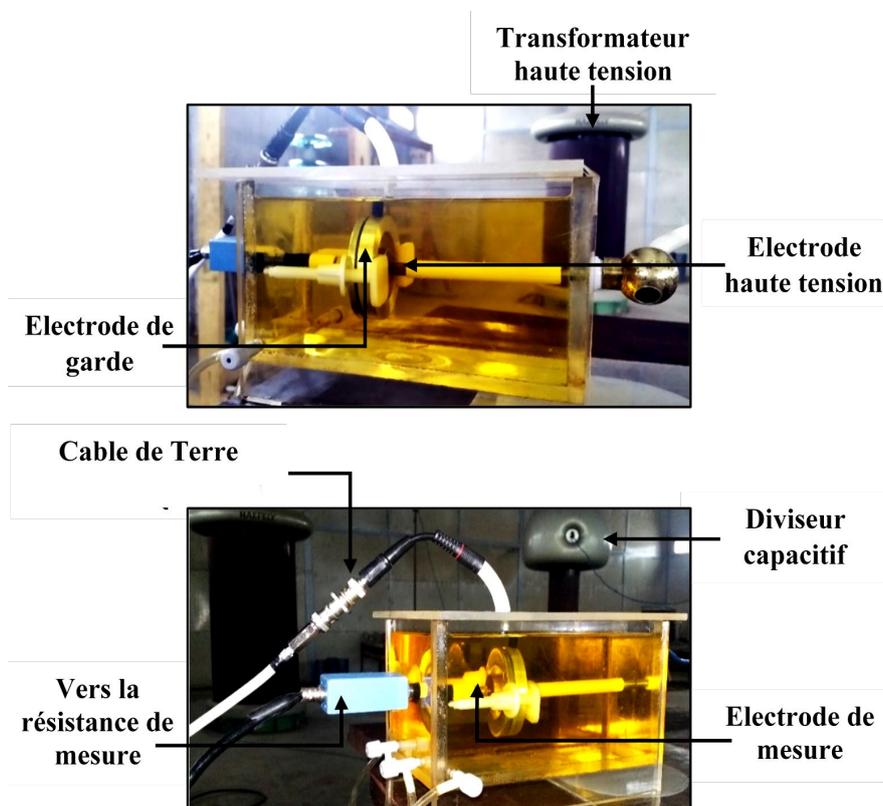


Figure II.10. Vue de la cellule d'essais (ENP)

Tableau II.4. Propriétés électriques et chimiques de l'huile transformateur utilisée

Propriétés	Valeur
Résistivité ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$4,53 \times 10^{13}$
Rigidité diélectrique (kV/mm)	31,48
Pertes diélectriques	0,00326
Permittivité relative	2,1
Teneur en eau (ppm)	6
Acidité (mgKOH/g)	0,043

En effet, la valeur du courant est obtenue en mesurant la différence de potentiel à travers une résistance non inductive  $R_m = 1 \text{ k}\Omega$ . Cette résistance est insérée entre la cellule de mesure et la terre et placée à l'intérieur d'un boîtier en aluminium relié à la terre formant un écran électrostatique. Pour la protection contre les surtensions, nous utilisons des diodes Zener (AN4148, 100 mA, 4 ns, 100 V) connectées en tête bêche. Les câbles coaxiaux sont utilisés pour récupérer les différents signaux et les transmettre à l'oscilloscope. Les mesures ont été effectuées à température ambiante d'environ  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## II.9. Caractérisations mécaniques

Le comportement mécanique, l'allongement à la rupture et la résistance à la traction de nos échantillons ont été caractérisés au laboratoire de chimie de General Cable - Société ENICAB de Biskra par des essais de traction. Les tests de traction ont été effectués sur des échantillons en haltères conformément à la norme IEC 60811 (figure II.11.a) via la machine d'essais universelle Zwick/Roell ProLine Z050, comme illustré à la figure II.11.b. Cette machine est équipée d'un capteur de force de 50 kN à une vitesse transversale de 50 mm/min. Les valeurs obtenues à partir de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction représentent la moyenne arithmétique de trois mesures. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante.

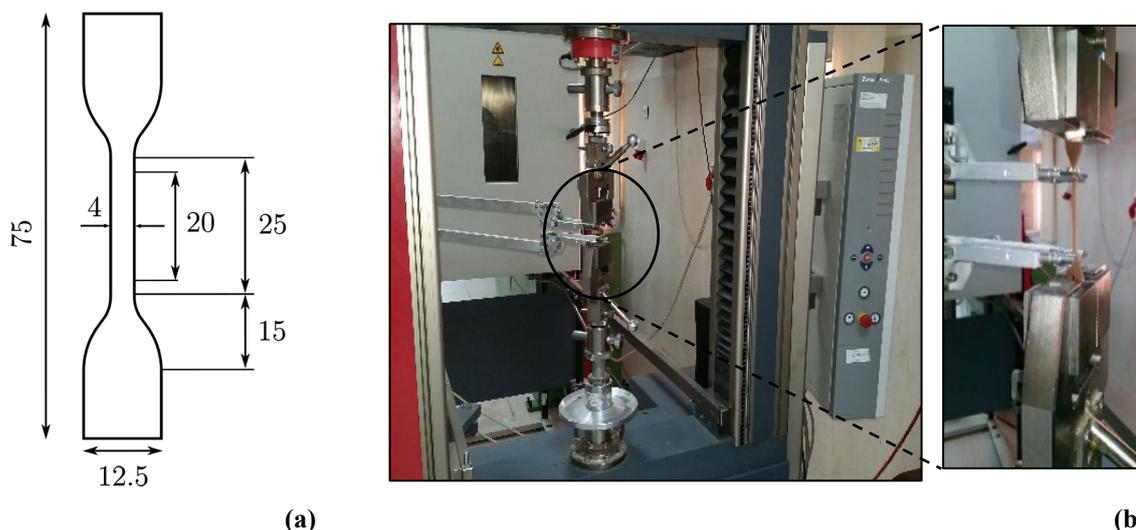


Figure II.11. Vue de la machine d'essai de traction et la disposition et les dimensions de l'échantillon en mm (ENICAB)

## II.10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les deux polymères isolants qui font l'objet de notre étude, à savoir le polyéthylène réticulé PRC et le polychlorure de vinyle PVC/B. Nous avons

donné leur formulation ainsi que la procédure de leur fabrication. Nous avons également introduit les conditions d'essai de vieillissement thermique accéléré. De plus, une attention particulière a été accordée à l'introduction des différentes caractérisations qui seront effectuées pour surveiller les conséquences du vieillissement thermique sur les propriétés fonctionnelles.

Dans la partie suivante de ce travail, les résultats des analyses physico-chimiques seront présentés afin de pouvoir établir un lien entre l'évolution de la structure des matériaux en PRC et PVC/B et l'évolution de leurs propriétés électriques et mécaniques, qui sera discuté plus tard.

# Chapitre

# III

## PHÉNOMÉNOLOGIE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE : ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CIMIQUES ET MÉCANIQUES DU PRC ET DU PVC/B

---

Ce chapitre est dédié aux résultats obtenus par les caractérisations physico-chimiques et mécaniques des deux matériaux, PRC et PVC/B. Il s'agit de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et enfin les essais de traction mécanique. Nous allons suivre l'évolution du comportement des deux matériaux étudiés en fonction du vieillissement thermique.

En plus, ce chapitre va nous permettre de confronter les différents mécanismes de vieillissement du PRC et du PVC/B avec les résultats des différentes caractérisations réalisées. Le but de cette démarche est de déterminer les causes de ce vieillissement puis son effet sur les propriétés électriques qui seront étudiées dans les chapitres suivants.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons utiliser les résultats des tests mécaniques afin d'estimer la durée de vie des isolants en utilisant le modèle d'Arrhenius et la méthode de régression non linéaire.

### III.1. Etude des propriétés physico-chimiques

#### III.1.1. Vieillissement du Polyéthylène réticulé chimiquement (PRC)

##### III.1.1.1. Changement de la couleur

La figure III.1 montre le changement de la couleur du PRC au cours du vieillissement. Nous observons que la couleur est passée du gris avant vieillissement au jaune clair après 5040 h à 80 °C puis à l'orange clair après 5040 h à 100 °C. Par ailleurs, la couleur est devenue de plus en plus foncée à 120 °C et nous obtenons une couleur orange foncée qui n'est pas uniformément répartie sur l'échantillon vieilli après 5040 h à 120 °C. Nous allons trouver que cette couleur indique bien la détérioration des propriétés électriques du PRC. Le changement de la couleur à 140 °C est devenu plus rapide et nous obtenons une couleur brun foncée après 1512 h. En effet, ces changements sont attribués à la formation des doubles liaisons conjuguées –CH=CH– de groupes vinyldène et vinyne en raison de la dégradation par oxydation thermique [2].

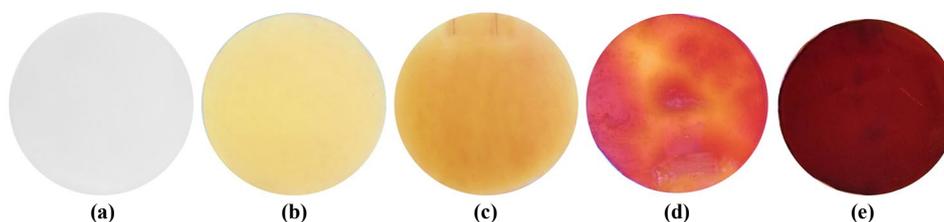


Figure III.1. Changement de la couleur du PRC : (a) vierge, (b) vieilli à 80 °C pour 5040 h, (c) 100 °C, 5040 h, (d) 120 °C, 5040 h, (e) 140 °C, 1512 h

##### III.1.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR-ATR)

Nous présentons dans les figures III.2.a, b, c et d les spectres infrarouges de l'échantillon vierge (avant vieillissement) et ceux correspondant à des échantillons vieillis à 80, 100, 120 et 140 °C. L'analyse faite sur les spectres montre que des changements ont lieu dans la structure moléculaire du PRC vieilli aux différentes températures. Certains sont mineurs (vieillissement à 80 et 100 °C et le début du vieillissement à 120 °C), alors que d'autres sont très perceptibles (la fin du vieillissement à 120 °C et 140 °C). Avant d'identifier les fonctions chimiques liées à la dégradation du matériau, nous avons tout d'abord retrouvé les bandes caractéristiques du PRC vierge. Elles sont données dans le tableau III.1.

Les changements obtenus dans les spectres FTIR relatifs au PRC après vieillissement à 80 et 100 °C sont négligeables. Néanmoins, les changements observés pour les cas du vieillissement à 120 et 140 °C sont plus significatifs. Il s'agit principalement de la formation des groupes carbonyles C=O. Dans notre matériau, nous avons observé trois bandes se situant entre 1650 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ . La première s'est manifestée à 1713  $\text{cm}^{-1}$  et présente une absorption de l'acide carboxylique et cétones ( $\text{RC}(=\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{RC}(=\text{O})\text{R}'$ ), la deuxième est observée à 1732  $\text{cm}^{-1}$  et caractérise la bande d'absorption de l'Aldéhyde ou l'Ester ( $\text{RC}(=\text{O})\text{OR}'$ ), et la troisième correspond à une longueur d'onde de 1774  $\text{cm}^{-1}$  liée à l'anhydride carboxylique, où R et R' représentent une chaîne du polymère dégradée et son fragment [2, 50].

En plus, nous remarquons également une croissance de la bande d'absorption IR située entre 800 et 1128  $\text{cm}^{-1}$  qui pourrait être associée à la double liaison C=C des groupes non saturés vinyldène, transvinyne. La liaison C=C du groupe vinyne peut être trouvée aussi entre 1560 et 1650  $\text{cm}^{-1}$ . En outre, on suggère que l'augmentation d'absorption entre 1169 et 1414  $\text{cm}^{-1}$  est associée aux vibrations de la liaison -C-O-C- [51].

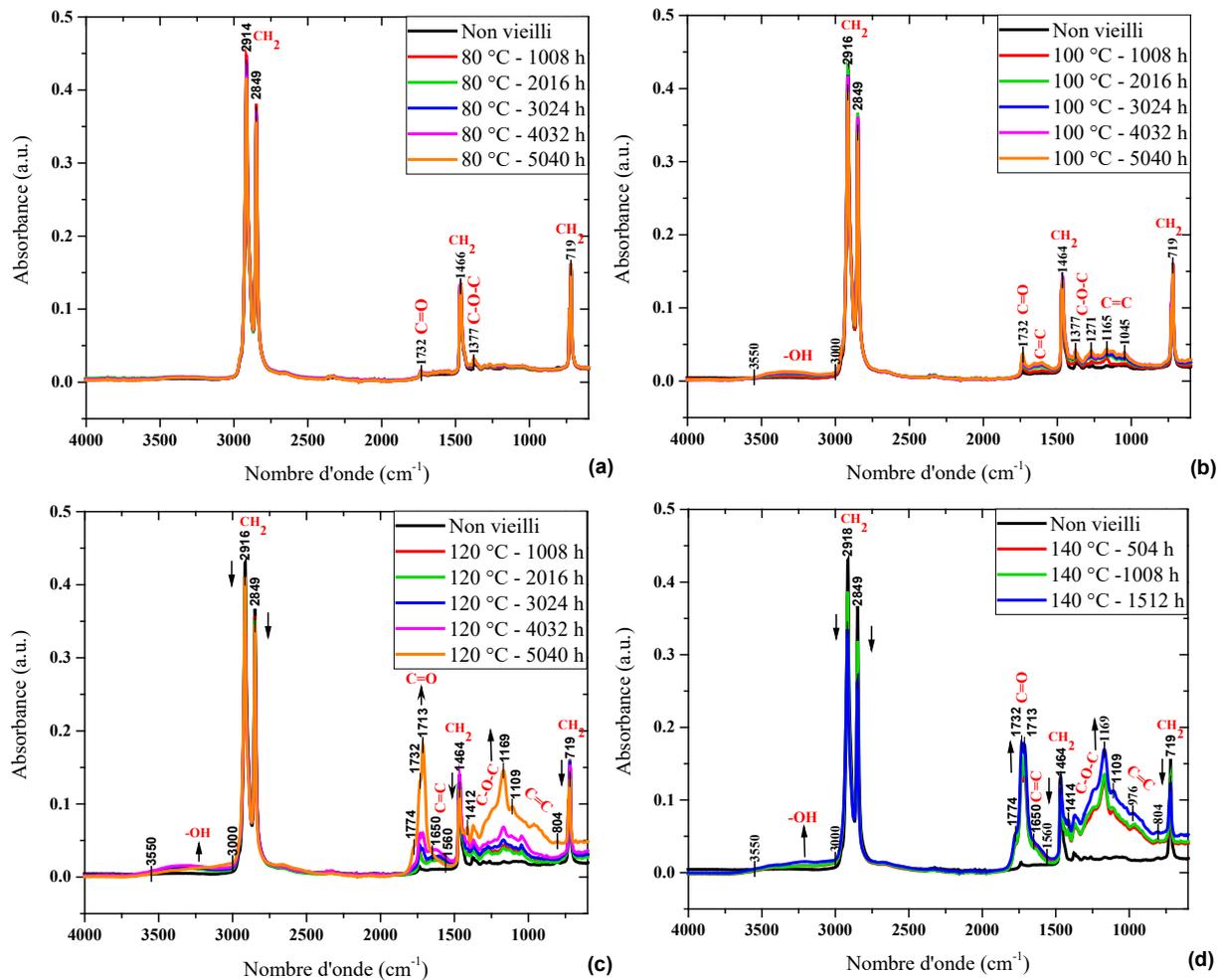


Figure III.2. Évolution du spectre FTIR du PRC (en mode ATR) au cours du vieillissement thermique à : (a) 80 °C, (b) 100 °C, (c) 120 °C et (d) 140 °C

Tableau III.1. Bandes d'absorption IR caractéristiques du PRC non vieilli

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Vibration moléculaire	Référence
719	CH <sub>2</sub> balancement	[51]
1466	CH <sub>2</sub> déformation	[51]
2849	CH <sub>2</sub> élongation	[51]
2914	CH <sub>2</sub> élongation	[51]

Dans la région entre 3000 et 3500 cm<sup>-1</sup>, nous observons une légère augmentation de l'absorption de la fonction -OH des groupes hydroxyles après vieillissement [2, 51]. En revanche, la diminution notée aux bandes caractéristiques du PRC (tableau III.1) après vieillissement est attribuée à la coupure des chaînes moléculaires. Aussi, l'absorption IR de l'antioxydant phénolique Irganox, caractérisée par la présence de la liaison C-O-C, ne sera pas détectable sur les spectres FTIR, car elle se superpose avec les bandes d'absorption IR des produits d'oxydation.

Les principaux mécanismes de dégradation chimique pour le PRC sont la consommation de l'antioxydant suivie de la réaction de thermo-oxydation. La disparition des antioxydants (à la fois leur perte physique et leur consommation chimique) définit en grande partie la durée de vie

du PRC. En effet, dès que la concentration en antioxydants devient très faible, l'oxydation s'autoaccélère brutalement et le critère de fin de vie (correspondant souvent à un nombre critique de coupures de chaîne) de la matrice PE est rapidement atteint. Aussi, pour ce polymère, il est courant de considérer que sa durée de vie est égale à la durée de disparition des antioxydants.

Au cours de la dégradation par oxydation, des radicaux sont générés par des coupures de chaîne du matériau polymère. Les radicaux générés dans l'étape d'amorçage réagissent avec une autre chaîne polymère pour générer un radical peroxyde  $\text{-COO}\cdot$  en présence d'oxygène. Ce radical est transformé par la suite et devient ROOH en extrayant de l'hydrogène à partir de chaînes polymères pour générer d'autres radicaux, c'est l'étape de propagation. Cette réaction en chaîne accélère la dégradation. L'oxygène activé et le radical hydroxyde ( $\text{OH}\cdot$ ) réagissent avec le groupe méthyle ( $\text{CH}_3\text{-}$ ) pour générer  $\text{R-CH}_2\cdot$ , qui se transforme en groupe carbonyle ( $>\text{C=O}$ ) [51, 52].

La figure III.3 présente le processus d'auto-oxydation d'un matériau polymère et le rôle d'un antioxydant. Les radicaux alkyles ( $\text{R}\cdot$ ) sont générés lorsque les échantillons polymères sont soumis à la contrainte thermique. Ces réactions en chaîne sont considérées comme se produisant automatiquement, pouvant entraîner une dégradation par oxydation des matériaux polymères, essentiellement le PRC dans notre étude [52].

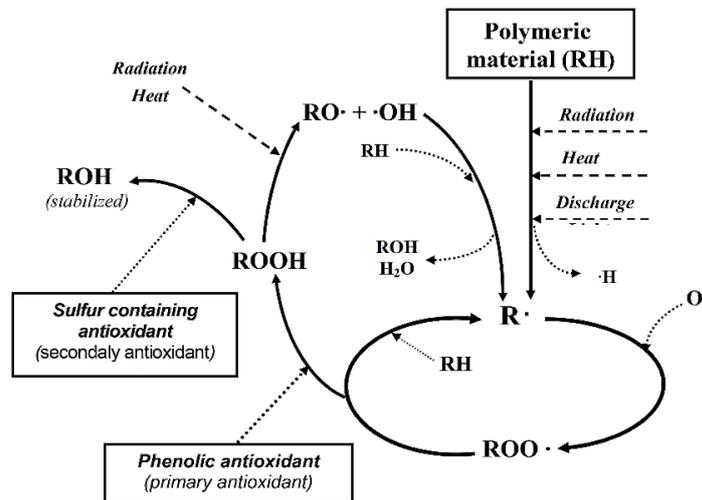


Figure III.3. Schéma de processus d'auto-oxydation d'un matériau polymère [52]

Pour obtenir des informations qualitatives concernant les changements causés par la dégradation thermique, nous avons suivi les produits d'oxydation par l'indice carbonyle IC, caractérisé par le rapport des intensités relatives  $A_{1732}$  et  $A_{1466}$  absorbées respectivement à  $1732\text{ cm}^{-1}$  (absorption de l'aldéhyde) et  $1466\text{ cm}^{-1}$  (absorption de méthylène) comme suit :

$$IC = \frac{A_{1732}}{A_{1466}} \quad (\text{III.1})$$

En plus, l'indice de trans-vinylène ITV est utilisé pour suivre le processus du vieillissement thermique. Il est calculé par le rapport de l'aire du pic de la bande de transvinylène ( $\text{C=C}$ ) entre  $1560$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1560-1650}$ ) à l'aire de la bande de référence du groupe méthylène  $A_{1466}$  à  $1466\text{ cm}^{-1}$  comme exprimé par l'équation III.2. Cet indice est en relation avec le changement de la couleur du PRC [50].

$$ITV = \frac{A_{1560-1650}}{A_{1466}} \quad (\text{III.2})$$

Le troisième indice (IH) est associé aux groupes hydroxyles dans la région entre 3000 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Il est calculé par l'expression III.3. Les variations des indices IC, ITV et IH sont représentés respectivement aux figures III.4.a, b et c [50, 52].

$$IH = \frac{A_{3000-3500}}{A_{1466}} \quad (\text{III.3})$$

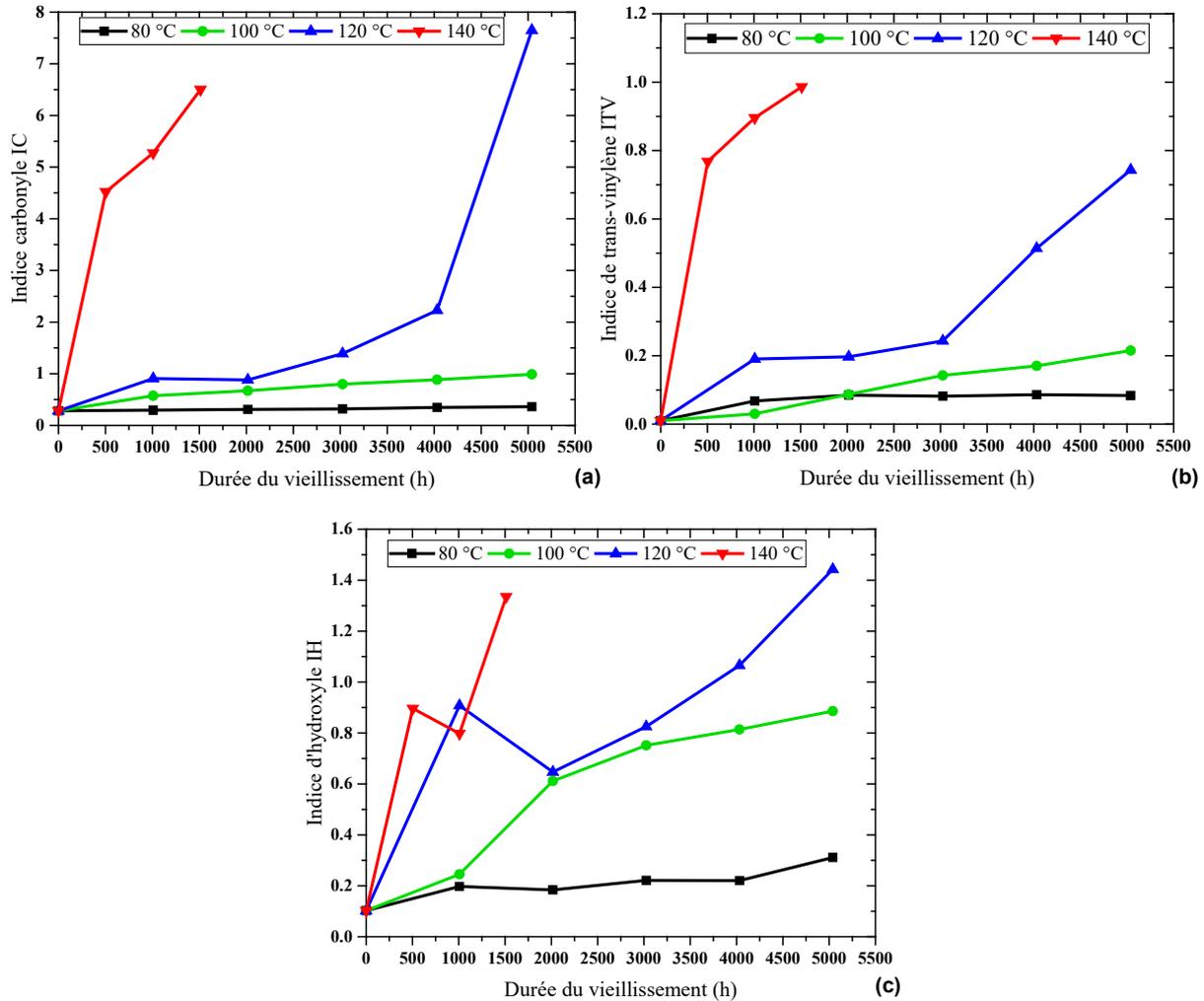


Figure III.4. Variation de : (a) l'indice carbonyle IC, (b) l'indice de trans-vinylène ITV et (c) l'indice d'hydroxyle IH, en fonction de la durée du vieillissement du PRC

La première observation conduit à la présence des groupes carbonyle dans tous les échantillons vieillis et dans l'échantillon non vieilli. L'indice de carbonyle de l'échantillon vierge du PRC est d'environ 0,28. Pour les températures du vieillissement de 80 et 100 °C, l'indice de carbonyle et l'indice de trans-vinylène augmentent légèrement avec le temps de vieillissement. Cependant, l'indice d'hydroxyle commence à augmenter à partir de 100 °C. Nous pouvons conclure que le vieillissement thermique a pratiquement un faible effet sur la composition chimique du PRC à 80 et 100 °C. Les résultats de ITV observés dans le PRC indiquent que le processus de scission de la chaîne du polyéthylène est favorisé par la présence d'oxygène dans les réactions de thermo oxydation ce qui contribue à la formation de groupes insaturés.

D'autre part, lorsque la température de vieillissement est de 120 °C, le processus de thermo-oxydation est devenu plus intense ce qui se traduit par une augmentation significative des trois indices. En outre, nous remarquons que les indices IC, ITV et IH augmentent rapidement à 120 °C après respectivement 4032 h et 3024 h de vieillissement thermique. Nous remarquons que la vitesse d'augmentation des trois indices est très rapide au début du vieillissement à 140 °C. Nous constatons après 504 h à 140 °C que les deux indices augmentent avec le temps du vieillissement, mais avec une vitesse relativement lente. De ce fait, on peut dire que l'augmentation de la température de vieillissement augmente la vitesse de réaction d'oxydation.

### III.1.1.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Le but de cette caractérisation est d'étudier le comportement physique du PRC. Les thermogrammes du 1<sup>er</sup> cycle de chauffage de l'échantillon du PRC avant vieillissement, et ceux des échantillons vieillis à 80, 100, 120 et 140 °C sont donnés à la figure III.5. Ces courbes montrent d'une façon générale un pic endothermique associé à la fusion de la partie cristalline du PRC. Nous remarquons également que l'intensité de pic de fusion diminue en se déplaçant vers les basses températures comme indiqué par la flèche à la figure III.5. En plus, un petit pic se manifeste à gauche du pic principal de la fusion révélant l'histoire thermique des échantillons (Figure III.5).

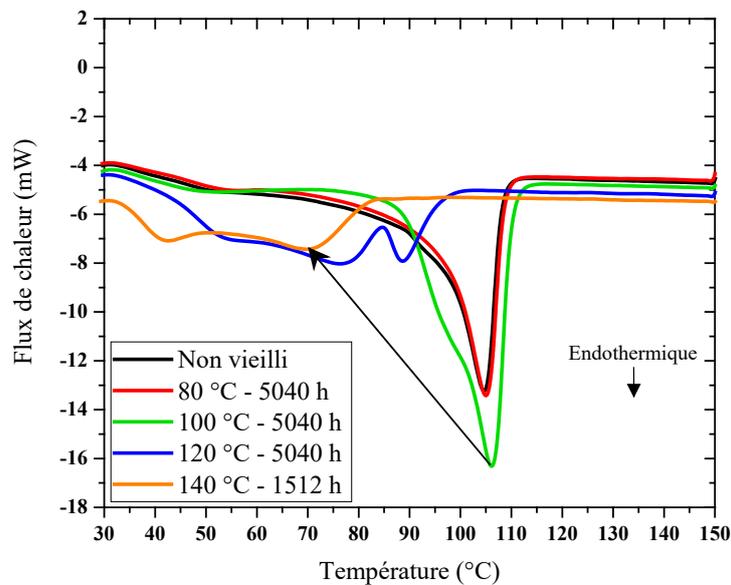


Figure III.5. Thermogrammes DSC du premier cycle d'échauffement des échantillons PRC avant et après vieillissement

Le 1<sup>er</sup> cycle de chauffage peut informer sur l'histoire thermique du polymère. Lorsque le matériau est exposé ultérieurement à des températures élevées, la mobilité des chaînes polymères peut augmenter suffisamment de sorte que la structure du matériau évolue vers un état plus proche de l'état d'équilibre. On parle alors de relaxation structurale ou vieillissement physique. Lorsque le matériau revient à une température basse, le mouvement des chaînes est de nouveau figé. Le polymère comporte alors des zones dans lesquelles les chaînes ont changé de conformation et d'autres où elles n'ont pas évolué. En chauffant à nouveau le matériau (par exemple lors d'une DSC), les nouvelles contraintes emmagasinées sont libérées, faisant ainsi apparaître un pic endothermique sur le thermogramme comme indiqué par les cercles à la figure III.5 [9, 10].

Les thermogrammes DSC correspondants au deuxième cycle d'échauffement des échantillons vieillis ainsi que l'échantillon vierge sont illustrés à la Figure III.6. La flèche indique le déplacement du pic de fusion.

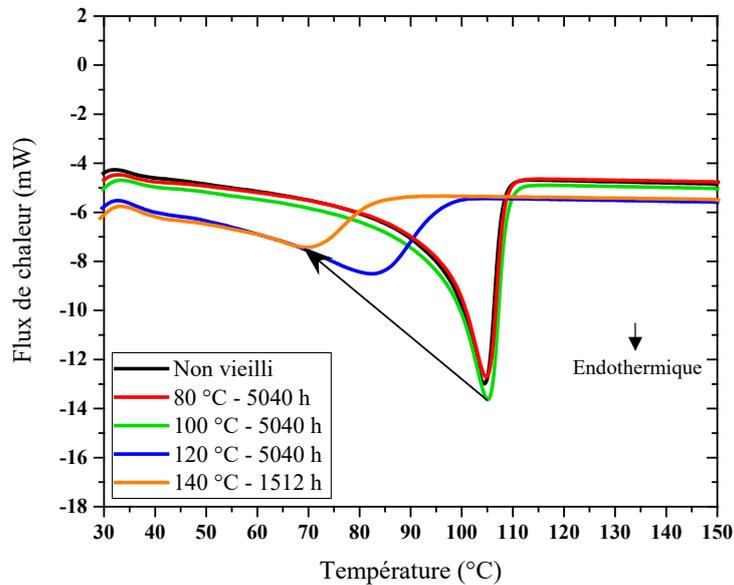


Figure III.6. Thermogrammes DSC de deuxième cycle d'échauffement des échantillons PRC avant et après vieillissement

Nous nous sommes également intéressés à déterminer :

- La température de fusion  $T_f$ ;
- L'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$  (l'aire sous le pic de fusion) correspond à la quantité de chaleur par gramme de matière nécessaire pour faire fondre le polymère ;
- Le taux de cristallinité du PRC : 
$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (\text{III.4})$$

où  $\Delta H_0$  est l'enthalpie nécessaire pour fondre un polyéthylène 100 % cristallin, elle est généralement prise égale à  $287,3 \text{ J.g}^{-1}$  [2, 8] ;

- L'épaisseur de la lamelle cristalline  $l$  du PRC calculée par l'équation IV.2 :

$$l = \frac{T_{f_0} - T_f}{T_{f_0}} \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f} \quad (\text{III.5})$$

où  $T_{f_0} = 414,6 \text{ K}$  est la température de fusion d'un polyéthylène 100 % cristallin,  $\sigma_e = 6,1 \times 10^{-2} \text{ J.m}^{-2}$  est l'énergie libre surfacique par unité de surface [2, 8]. Ces paramètres obtenus par la DSC sont donnés dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Paramètres obtenus pour le PRC à partir de la mesure DSC

Échantillon	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\chi_c$ (%)	$l$ (nm)
Non vieilli	104,43	-111,30	39,75	4,74
80 °C, 5040 h	104,41	-112,70	40,25	4,73
100 °C, 5040 h	104,80	-118,70	42,39	4,78
120 °C, 5040 h	82,77	-67,40	24,07	2,99
140 °C, 1512 h	70,09	-35,87	12,81	2,45

Par ailleurs, les figures III.7.a et b représentent respectivement le premier et le deuxième cycle de refroidissement. Un seul pic exothermique principal, caractérisant la température de

cristallisation du PRC, s'est manifesté sur tous les thermogrammes. Ce pic se décale vers les basses températures après vieillissement à 120 °C et 140 °C, comme illustré par les flèches. D'autres pics exothermiques secondaires autour de 60 °C sur les spectres des deux cycles de refroidissement reflètent la structure intrinsèque du polymère sans tenir compte de son histoire thermique puisque le fait de soumettre le polyéthylène à une température supérieure à celle de son pic principal de fusion a pour effet d'effacer tout son passé thermique [2].

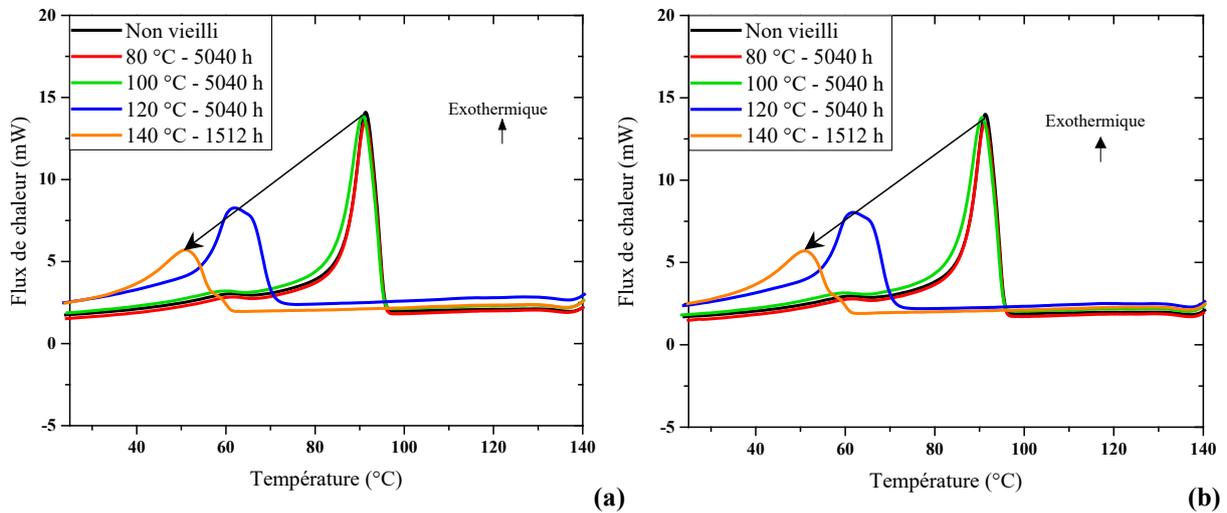


Figure III.7. Thermogrammes DSC des échantillons PRC avant et après vieillissement pour : (a) premier cycle de refroidissement, (b) deuxième cycle de refroidissement

### III.1.2. Vieillissement du Polychlorure de vinyle class B (PVC/B)

#### III.1.2.1. Changement de la couleur

La figure III.8 montre le changement de la couleur du PVC/B. Il a été clairement observé que la couleur change de manière significative pour les températures de vieillissement de 100 et 120 °C. Nous remarquons que la couleur est devenue marron très foncée. Ce changement est attribué au mécanisme de déshydrochloruration et la formation de la liaison C=C, comme il sera discuté dans III.2.2. De plus, la dégradation après 1512 h à 120 °C entraîne un rétrécissement du matériau [2, 10].

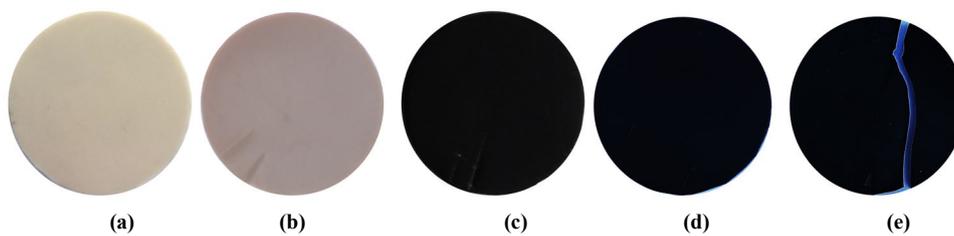


Figure III.8. Changement de la couleur du PVC/B : (a) non vieilli, (b) vieilli à 80 °C pour 5040 h, (c) 100 °C, 5040 h, (d) 120 °C, 504 h, (e) 120 °C, 1512 h

#### III.1.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR-ATR)

Dans cette partie, nous discutons les mécanismes de vieillissement relatifs au PVC, préalablement décrits dans le chapitre I, en fonction de l'évolution de la structure chimique du PVC/B en utilisant la spectroscopie infrarouge FTIR-ATR. À cet effet, nous présentons aux figures III.9.a, b et c les spectres infrarouges des échantillons vieillis à 80, 100 et 120 °C

respectivement en fonction de la durée du vieillissement. Nous retrouvons par la suite les pics caractéristiques du PVC pur (sans additifs), ceux-ci sont résumés dans le tableau III.3. À partir de la figure III.9, nous constatons un accroissement significatif de l'intensité de la bande qui s'étale de 1500 à 1680  $\text{cm}^{-1}$  ce qui est attribué à la création de la double liaison  $\text{-C=C-}$ . En plus, une nouvelle bande correspondant à cette liaison apparait après vieillissement à 1624  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes observées sont dues à la déshydrochloruration qui conduit, sous l'effet de la haute température, à un dégagement d'acide chlorhydrique HCl et à la formation de doubles liaisons [9, 54].

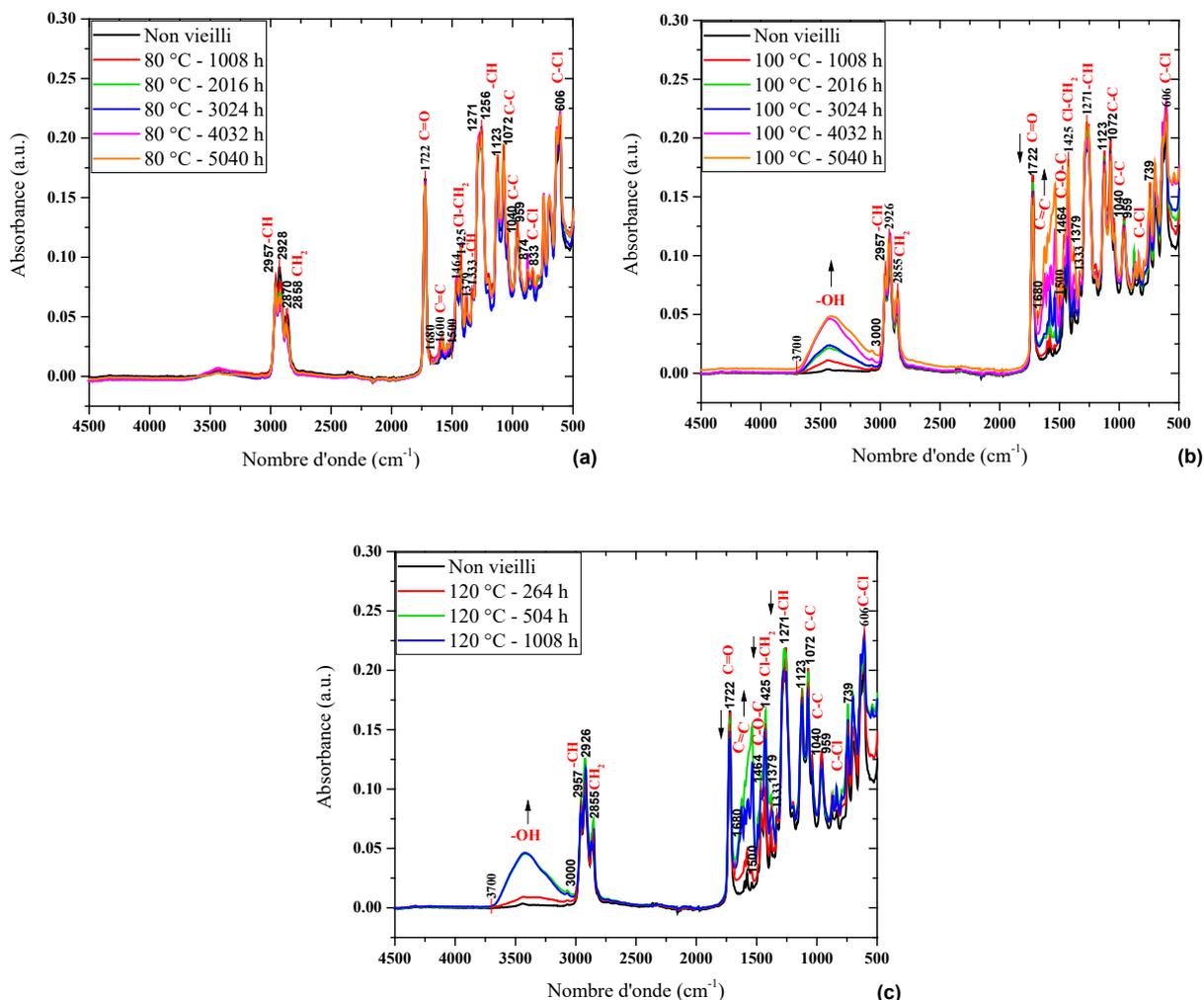


Figure III.9. Évolution du spectre FTIR du PVC/B (en mode ATR) au cours du vieillissement thermique à : (a) 80 °C, (b) 100 °C et (c) 120 °C

Tableau III.3. Bandes d'absorption IR caractéristiques du PVC

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibration moléculaire	Référence	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibration moléculaire	Référence
600 – 700	C-Cl élongation	[11]	1333	$\text{-CH}_2$ déformation	[55]
837	C-Cl élongation	[11]	1379	$\text{-CH}_3$ déformation	[55]
741	$\text{-CH}$ déformation	[55]	1425	Cl- $\text{CH}_2$ déformation	[58]
959	$\text{-CH}_2$ bascule	[56]	1448	$\text{-CH}_3$ élongation	[59]
1040, 1072	C-C élongation	[57]	1464	$\text{-CH}$ vibration	[60]
1123	$\text{-CH}$ élongation	[11]	2855, 2926	$\text{-CH}_2$ élongation	[60]
1258, 1271	$\text{-CH}$ déformation	[55]	2870, 2957	$\text{-CH}$ élongation	[60]

En revanche, le stabilisant à base du Calcium de zinc est introduit pour capturer les atomes du chlore libres et donc ralentir la catalyse de la déshydrochloruration. Après consommation du stabilisant, les molécules de HCl s'accumulent ce qui résulte en une augmentation de la vitesse de déshydrochloruration avec le temps [10]. En outre, la formation de polyènes conjugués de longueur croissante a pour conséquence un changement de la couleur du PVC comme montré à la figure III.8 [9]. Le deuxième mécanisme de dégradation chimique est l'oxydation qui peut conduire à la coupure de la chaîne macromoléculaire et à la formation de sous-produit d'oxydation. Des macro-radicaux sont générés après la coupure de chaîne et qui est responsable de l'apparition de mécanismes de réticulation [10]. D'autre part, l'antioxydant est consommé lors des réactions d'oxydation pour former un hydroperoxyde ROOH. En effet, le temps de disparition de l'antioxydant est de l'ordre de grandeur de la durée de vie du polymère.

Les hydroperoxydes sont considérés comme les principaux amorceurs de la thermo-oxydation, ils sont régénérés par l'étape de propagation de la réaction en chaîne [9]. De ce fait, nous observons une zone d'absorption entre 3000 et 3700  $\text{cm}^{-1}$  relative à la fonction -OH des groupes hydroxyles [9]. Aussi, l'oxydation peut être caractérisée par les bandes situées à 1464 et 1539  $\text{cm}^{-1}$  présentant respectivement l'élongation -C-O-C, la vibration de COO-. On peut trouver les bandes à 1127  $\text{cm}^{-1}$  et 1288  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des liaisons C-O ainsi que l'élongation du groupe carbonyle C=O à 1624 et 1722  $\text{cm}^{-1}$  [56, 58]. Néanmoins, les bandes 1127, 1288 et 1722  $\text{cm}^{-1}$  confirment également la présence de plastifiants de type phtalates (DIDP). Or, il apparaît difficile de distinguer la perte physique du plastifiant par la méthode FTIR.

On peut observer à la figure III.9 que l'intensité du pic à 1722  $\text{cm}^{-1}$  diminue légèrement en fonction du vieillissement. Cependant, l'effet de l'oxydation pourrait masquer l'effet réel de la perte de plastifiant sur cette dernière bande. Nous pouvons supposer également que l'absorbance des bandes 1127, 1288 et 1722  $\text{cm}^{-1}$  étant liée aux molécules du plastifiant diffusées du cœur du matériau vers la surface. Nous pouvons conclure alors que la dégradation du PVC inclut trois principaux mécanismes : la déshydrochloruration, la perte du plastifiant et l'oxydation.

La déshydrochloruration au sens strict est l'émission de chlorure d'hydrogène (HCl) accompagné de la création de double liaison dans la chaîne polymère du PVC. Comme illustré à la figure III.10, ce mécanisme auto catalytique conduit à la formation de réseau de doubles liaisons conjuguées dans le matériau. Cette réaction est inhibée par l'ajout de stabilisants dans la formulation [9, 10].

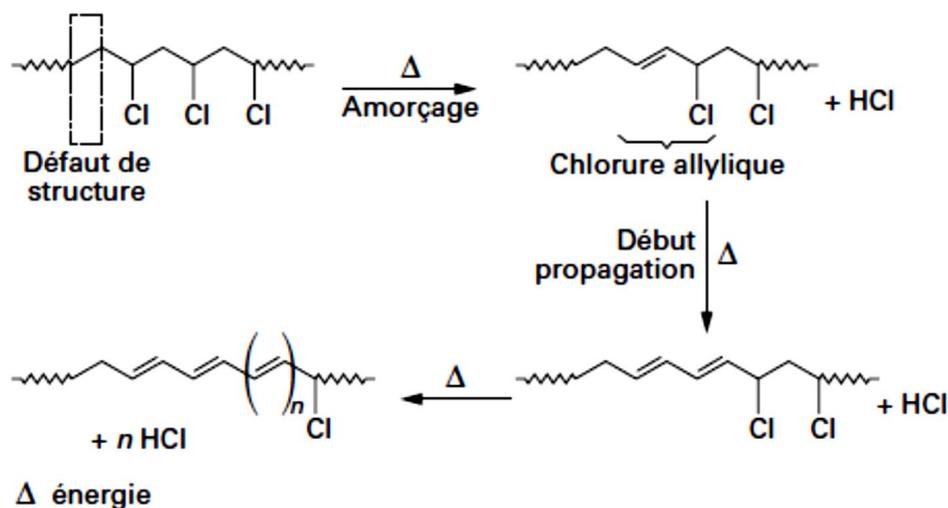


Figure III.10. Mécanisme de déshydrochloruration du PVC [10]

En effet la première étape lors d'un vieillissement par pertes de plastifiants sera l'évaporation des plastifiants proches de la surface, qui sera suivie par une migration des plastifiants, présents dans la masse du matériau, vers la surface. Cependant, l'effet de l'oxydation pourrait masquer l'effet réel de la perte de plastifiant dans la méthode FTIR [10].

L'oxydation du PVC mène à deux phénomènes principaux : la réticulation et / ou la rupture de chaînes. La figure III.11 présente le mécanisme d'oxydation du PVC. Il est généralement admis que le mécanisme d'oxydation découle d'une réaction en chaîne. Des radicaux sont générés après une coupure de chaîne homo ou hétérolytique puis la propagation se fait via l'oxygène de l'air [10].

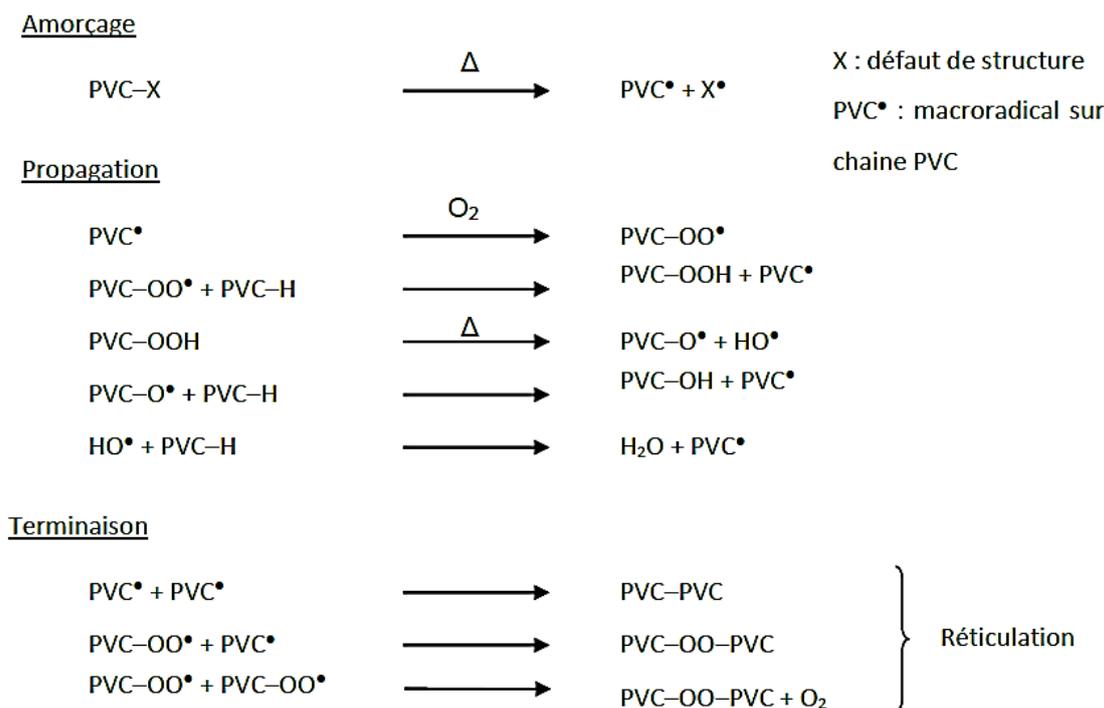


Figure III.11. Mécanisme d'oxydation du PVC [10]

Comme pour le cas du PRC, nous avons suivi l'évolution de l'indice carbonyle IC, l'indice de trans-vinylène ITV et l'indice d'hydroxyle IH en fonction du vieillissement thermique dans le PVC/B en utilisant les expressions III.1, 2 et 3 respectivement. Ils sont montrés respectivement aux figures III.12.a, b et c.

Vu que les produits d'oxydation et la perte du plastifiant se manifestent autour le pic à 1722 cm<sup>-1</sup>, nous observons un faible changement de l'indice carbonyle. Ce dernier demeure pratiquement constant pour la température de vieillissement de 80 °C et diminue légèrement à 100 et 120 °C. Par conséquent, le mécanisme de perte du plastifiant apparaît plus dominant que l'oxydation du PVC/B.

D'autre part, l'évolution de ITV est en corrélation avec la dégradation du polymère, ce qui révèle que la déshydrochloruration est le processus le plus dominant au cours du vieillissement du PVC/B. En revanche, l'indice d'hydroxyle IH est bien corrélé avec le vieillissement thermique. Comme pour les autres indices, IH montre une évolution plus significative lorsque la température du vieillissement augmente.

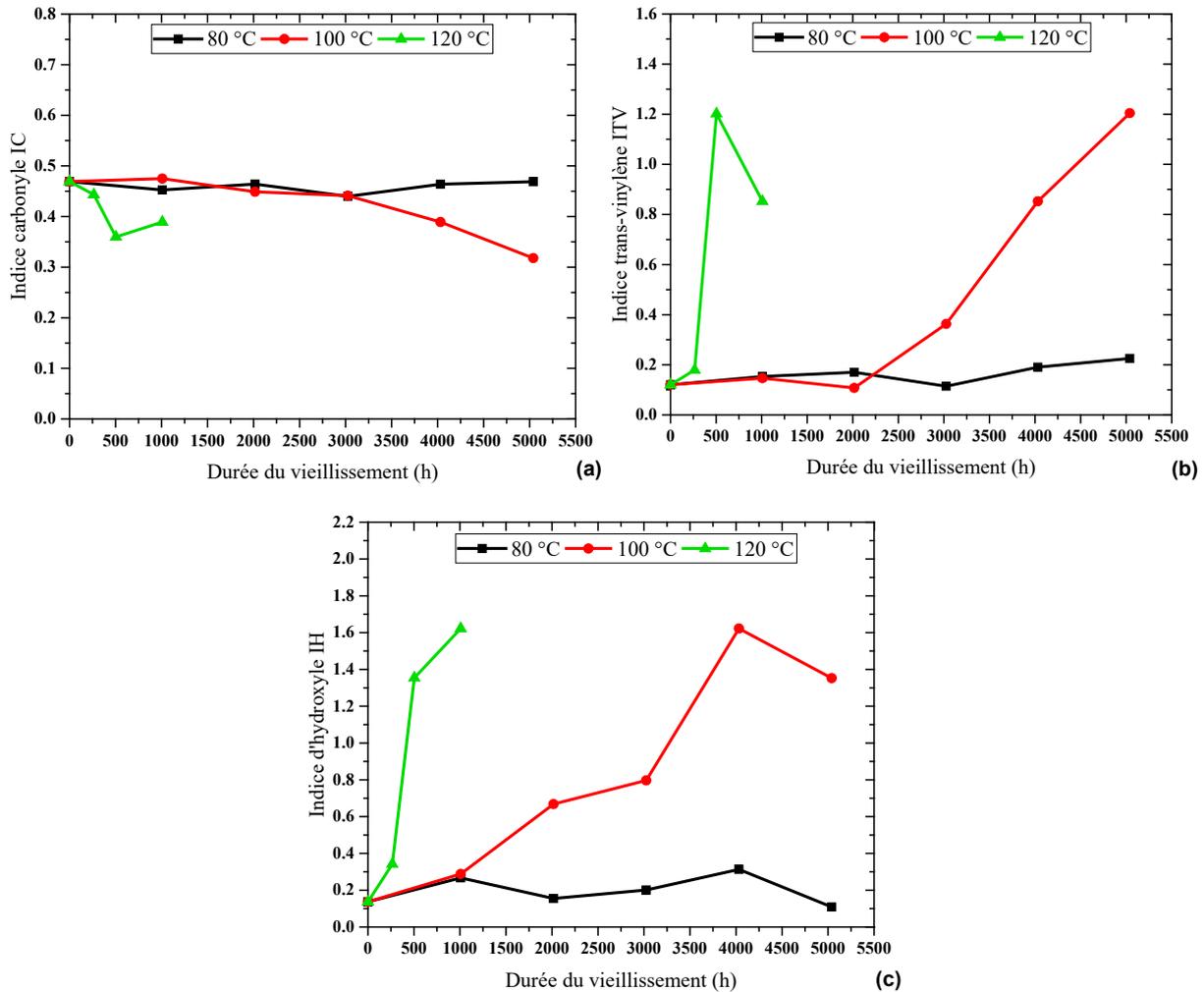


Figure III.12. Variation de : (a) l'indice carbonyle IC, (b) l'indice de trans-vinylène ITV et (c) l'indice d'hydroxyle IH, en fonction de la durée du vieillissement du PVC/B

### III.1.2.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Comme pour le PRC, nous représentons à la figure III.13.a et b respectivement les thermogrammes DSC du premier et deuxième cycle d'échauffement entre 20 et 150 °C des échantillons du PVC/B avant et après vieillissement thermique. Pour les trois températures de vieillissement, un pic endothermique supplémentaire apparaît dans le premier cycle d'échauffement, ce pic se situe à une température supérieure à la température de vieillissement. Lors du deuxième passage, après un refroidissement rapide, on n'observe plus la présence de ces pics endothermiques. Cela confirme bien que ceux-ci sont dus à l'histoire thermique du matériau [10].

Pour le deuxième cycle d'échauffement, dans le cas de l'échantillon non vieilli et celui vieilli à 80 °C pour 5040 h, nous observons une légère courbure sur la gamme de température entre 80 et 140 °C. Cela pourrait être associé à la transition vitreuse du matériau, qui peut être autour de 109 °C. Cette courbure est un peu plus faible à 80 °C. Cependant, la transition vitreuse de nos échantillons vieillis à 100 et 120 °C n'est pas visible sur nos thermo-grammes. Cela pourrait être dû au fait que la transition s'étale sur une large gamme de température, ce qui ne favorise pas sa détection en DSC. La  $T_g$  est néanmoins détectable en utilisant d'autres méthodes telles que l'analyse dynamique mécanique (DMA) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

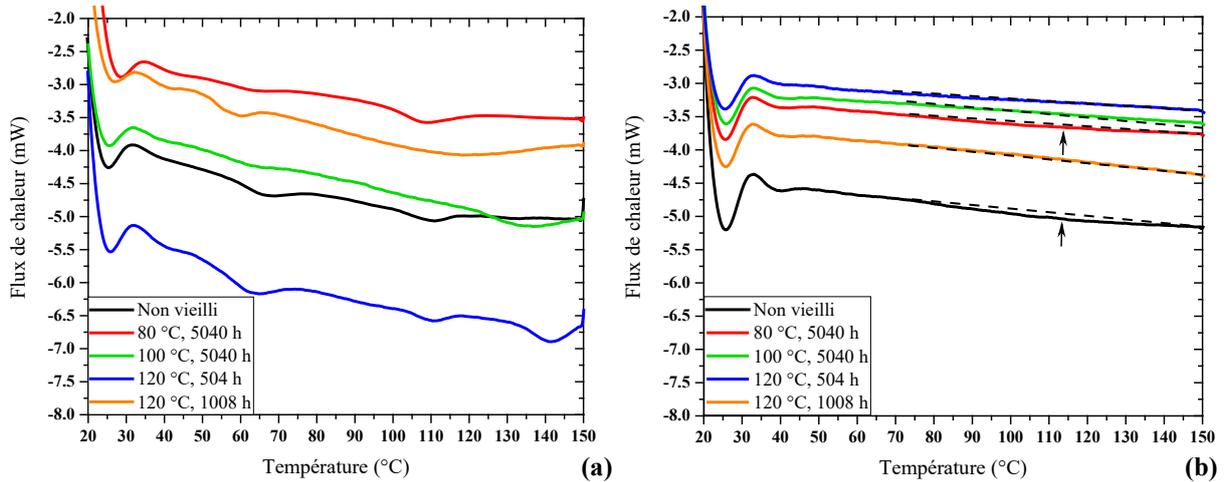


Figure III.13. Thermo-grammes DSC des échantillons PVC/B avant et après vieillissement pour : (a) premier cycle d'échauffement, (b) deuxième cycle d'échauffement

En nous basant sur la littérature [9, 10], nous pouvons suggérer que l'évolution de la Température de transition vitreuse  $T_g$  du PVC/B est fortement liée à la perte physique du plastifiant. Elle augmente lorsque la teneur en plastifiant diminue, ce qui pourrait décaler la  $T_g$  des échantillons dégradés (cas du vieillissement à 100 et 120 °C) vers les hautes températures.

### III.2. Etude des propriétés mécaniques et endurance thermique

Cette partie est basée sur l'étude de l'effet du vieillissement thermique sur l'allongement à la rupture et la résistance à la traction des échantillons à base du PRC et du PVC/B. Nous utilisons la méthode de régression non linéaire afin d'établir un modèle qui pourrait aider à décrire l'évolution des propriétés mécaniques avec le vieillissement et à prédire le comportement mécanique pour les faibles températures de vieillissement (80 et 100 °C). Par la suite, le modèle d'Arrhenius est utilisé pour évaluer la durée de vie des matériaux.

#### III.2.1. Introduction au modèle de régression

La régression non linéaire est utilisée dans ce travail pour exprimer l'évolution de l'allongement à la rupture ( $A_r$ ) et de la résistance à la traction ( $R_t$ ) par des équations mathématiques. Par conséquent,  $A_r$  et  $R_t$  seront exprimés en fonction du temps de vieillissement et d'autres paramètres fixés. Cela conduira à déterminer la meilleure extrapolation des courbes pour la prévision à long terme du comportement mécanique des matériaux. Z. Zhang et al. [61] ont estimé la durée de vie d'échantillons du PRC vieillis provenant d'un câble d'alimentation de 110 kV. Ils ont proposé une équation polynomiale du cinquième degré afin de calculer l'allongement à la rupture, bien que ce modèle contient six paramètres à déterminer.

En outre, les modèles polynomiaux peuvent donner un bon ajustement, mais peuvent également diverger considérablement en dehors de la plage définie des données expérimentales. Dans cette étude, la fonction exponentielle monophasée a été choisie.  $A_r$  et  $R_t$  peuvent être exprimés par les équations III.6 et III.7 respectivement comme suit :

$$A_r \approx A_0 + A e^{(-t/\tau_1)} \quad (\text{III.6})$$

$$R_t \approx R_0 + B e^{(-t/\tau_2)} \quad (\text{III.7})$$

où,  $A_0$ ,  $A$ ,  $R_0$ ,  $B$ ,  $\tau_1$  and  $\tau_2$  sont les paramètres du modèle de régression. Le but principal de l'étude est d'estimer les paramètres aussi précisément que possible. Pour cela, la méthode des moindres carrés est adoptée. Cette méthode consiste à sélectionner les paramètres permettant

de minimiser la somme des carrés des écarts, entre chaque valeur obtenue expérimentalement et les valeurs calculées. De plus, les critères utilisés dans ce travail afin d'évaluer les modèles de régression proposés sont : La somme des carrés due à la régression  $SSR$ , l'écart type du modèle ( $MSE$ ) et l'analyse de la variance (ANAVAR) [61, 62].

La somme des carrés due à la régression est donnée par :

$$SSR = \sum_{i=1}^n \omega_i (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2 \quad (III.8)$$

La somme totale des carrés est donnée par :

$$SST = \sum_{i=1}^n \omega_i (y_i - \bar{y}_i)^2 \quad (III.9)$$

Où  $\hat{y}_i$  est la valeur prédite,  $\bar{y}_i$  est la moyenne des valeurs expérimentales,  $y_i$  est la valeur observée et  $\omega_i$  est la pondération de chaque point donné qui est généralement choisi égale à 1.

En plus, la somme ajustée des carrés, appelée aussi coefficient de détermination  $R^2$ , est définie comme le rapport entre  $SSR$  et  $SST$  :

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (III.10)$$

Plus  $R^2$  est proche de 1, plus la fonction est considérée précise. De plus, la racine de l'écart type du modèle (erreur quadratique moyenne, RMSE) peut être déterminée comme suit :

$$RMSE = \sqrt{\frac{SSR}{\nu}} \quad (III.11)$$

où  $\nu$  représente le degré de liberté.  $RMSE$  est une mesure de l'écart moyen de la valeur estimée par rapport aux valeurs observées.

### III.2.2. Évolution des propriétés mécaniques du PRC

Les figures III.14 et III.15 présentent respectivement la variation de l'allongement à la rupture  $A_r$  et de la résistance à la traction  $R_t$  d'échantillons PRC en fonction du temps du vieillissement à 80, 100, 120 et 140 °C. Chaque point représente la moyenne arithmétique de trois valeurs expérimentales et leur écart type. De plus, les courbes d'ajustement, obtenues par la méthode de régression, ont été présentées en ligne continue.

On remarque que plus la température de vieillissement est élevée, plus la dégradation des propriétés mécaniques est accentuée. Par exemple, à 80 °C, les valeurs  $A_r$  et  $R_t$  restent pratiquement inchangées au début du vieillissement (jusqu'à 2520 h), puis elles diminuent légèrement avec le temps de vieillissement. Une diminution de 8,42% par rapport à la valeur initiale a été obtenue après 5040 h à 80 °C pour l'allongement à la rupture et de 18,90% pour la résistance à la traction.

À la température de 100 °C, on constate que la chute de  $A_r$  et de  $R_t$  avec le temps de vieillissement est plus rapide qu'à 80 °C. La valeur  $A_r$  a diminué de 581% à 414% après 5040 h de vieillissement à 100 °C (une perte de 28,74 % par rapport à la valeur initiale). Pour  $R_t$ , elle est passée de 20,26 à 13,9 MPa après 5040 h. Les échantillons du PRC doivent être vieillis plus longtemps pour atteindre le critère de fin de vie à ces températures relativement basses.

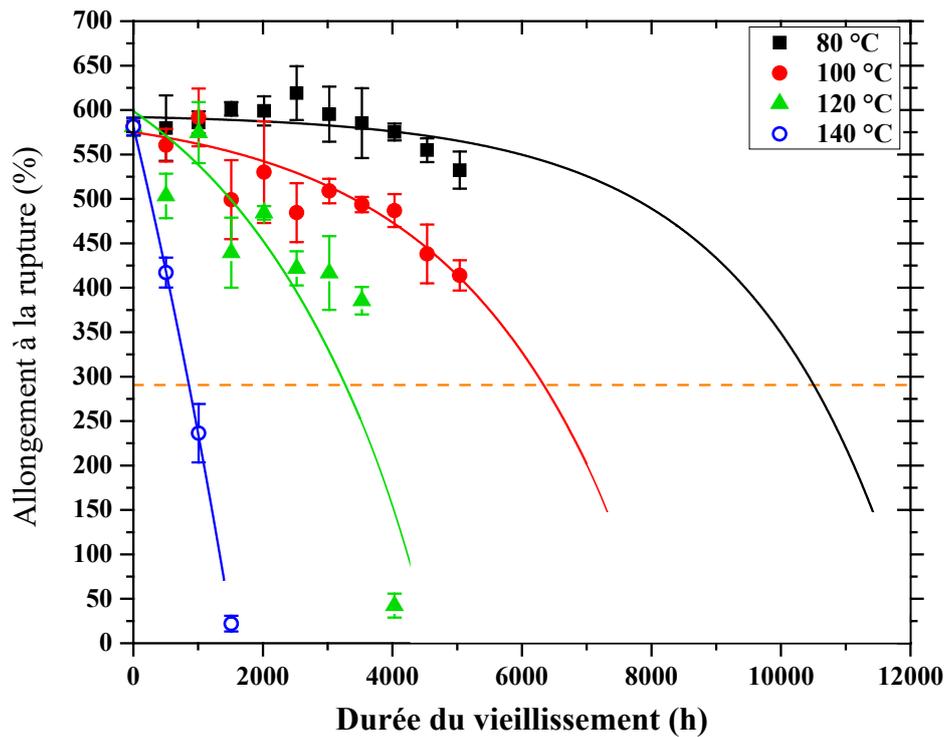


Figure III.14. Variation de l'allongement à la rupture  $A_r$  du PRC en fonction du temps du vieillissement

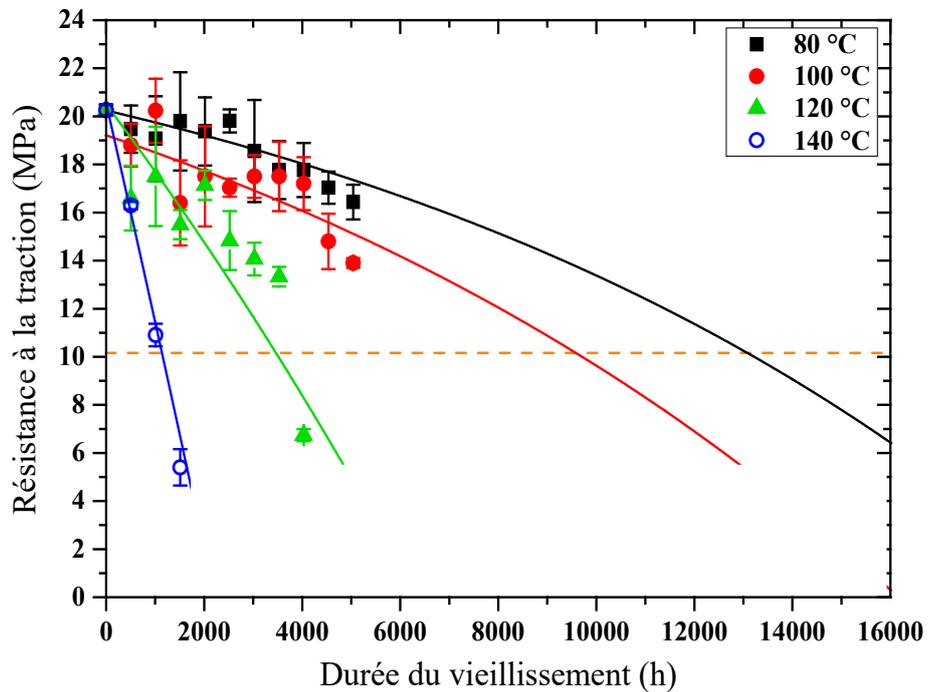


Figure III.15. Variation de la résistance à la traction  $R_t$  du PRC en fonction du temps du vieillissement

La dégradation des propriétés mécaniques à 120 °C est plus significative.  $A_r$  a diminué brusquement et fortement, ainsi que le  $R_t$ , après 4032 h de vieillissement. À ce stade, la perte en  $A_r$  était de 92,71% contre 66,73% en  $R_t$ . Pendant ce temps, la dégradation des échantillons

du PRC due au vieillissement thermique à 140 °C était très rapide et intense. L'allongement à la rupture et la résistance à la traction ont atteint des valeurs respectives de 22 % et 5 MPa en 1512 h. En effet, l'évolution décrite ci-dessus des propriétés mécaniques du PRC dépend des modifications structurales du matériau.

À des températures inférieures, 80 et 100 °C, certains effets combinés de l'oxydation thermique et de la réticulation se produisent simultanément au début du vieillissement (jusqu'à 2520 h à 80 °C et 3024 h à 100 °C). La dégradation par oxydation a lieu, mais elle semble toujours avoir un effet limité. Ensuite, le processus de diffusion de l'oxygène a lieu à travers les domaines cristallins denses, conséquence de la diminution continue, mais lente des propriétés mécaniques avec le temps de vieillissement. De plus, le processus de dégradation à 120 °C devient plus rapide et plus intense en raison du processus d'oxydation auto-accélééré. Le processus d'oxydation est suivi d'une scission de chaînes. La formation de segments de chaîne plus courts conduit, en un temps de vieillissement relativement court (4032 h), à une diminution abrupte des caractéristiques mécaniques.

Enfin, à 140 °C, le processus d'oxydation est dominant et les valeurs de  $A_r$  et de  $R_t$  chutent très rapidement. En effet, une diminution significative de la fraction cristalline se produit, ce qui facilite la diffusion de l'oxygène, conduisant à la scission de la chaîne.

Nous présentons les paramètres calculés du modèle proposé en plus des résultats statistiques de la méthode de régression pour les propriétés mécaniques étudiées du PRC. Les résultats obtenus pour l'allongement à la rupture (équation III.6) sont présentés dans le tableau III.4, tandis que le tableau III.5 illustre les résultats relatifs à la résistance à la traction (équation III.7). On peut remarquer que les paramètres  $A_0$  et  $A$  changent avec la température de vieillissement et leur somme représente une valeur proche de la valeur de  $A_r$  avant vieillissement. La même observation pourrait être faite pour  $R_0$  et  $B$  dans le cas de  $R_t$ .

De plus, les constantes de temps  $\tau_1$  et  $\tau_2$  ont légèrement changé à 80, 100 et 120 °C, puis une variation significative a été obtenue à 140 °C, ce qui signifie que  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont bien corrélés au processus de dégradation. Pour l'analyse statistique, les valeurs de  $R^2$  sont proches de l'unité et les valeurs de l'erreur quadratique moyenne  $RMSE$  sont relativement faibles. Cela indique qu'il existe une forte corrélation entre les données expérimentales et celles attendues [63].

De plus, une valeur de  $F$  élevée et des valeurs de  $P$  inférieures au seuil de 0,05 (ou une confiance de 95 %) signifient que le modèle est statistiquement significatif [63]. Par conséquent, le modèle proposé pour  $A_r$  et  $R_t$  sont convenables pour l'estimation de la fin de vie du PRC due à la dégradation thermique.

Tableau III.4. Résultats de la régression non linéaire pour l'allongement à la rupture du PRC

Coefficients		Température du vieillissement (°C)			
		80	100	120	140
$A_0$	Valeur	595,89	604,30	738,47	1778,71
	Ecart type	4,15	7,95	22,68	133,56
$A$	Valeur	-3,73	-29,15	-143,06	-1197,51
	Ecart type	0,03	2,29	29,98	133,05
$\tau_1$	Valeur	-2384,5	-2666,3	-2827,3	-3946
	Ecart type	1,49	64,28	525,18	362,65
ANAVAR	$R^2$	0,9994	0,9472	0,8339	0,9999
	SSR	9,9198	5,6392	188,50	0,01637
	RMSE	0,99	0,79	5,18	0,10
	Valeur de $F$	10289,10	8979,63	172,91	84371,01
	$P$	2,22E-16	8,2E-15	3,43E-6	0,00243

Tableau III.5. Résultats de la régression non linéaire pour la résistance à la rupture du PRC

Coefficients		Température du vieillissement (°C)			
		80	100	120	140
$R_0$	Valeur	27,47	30,44	72,69	311,09
	Ecart type	0,20	0,71	6,59	24,43
$B$	Valeur	-7,22	-11,22	-52,19	-290,54
	Ecart type	0,07	0,39	5,91	24,13
$\tau_2$	Valeur	-14970,2	-16204,5	-19167,9	-32394,5
	Ecart type	63,99	262,41	1272,32	1450,22
ANAVAR	$R^2$	0,9987	0,9876	0,9171	0,9864
	SSR	6,78	69,79	144,36	9,1018
	RMSE	0,8236	2,6418	4,2480	2,1333
	Valeur de F	10084,38	1292,66	740,94	2158,46
	P	2,22E-16	6,58E-12	4,02E-07	4,63E-04

### III.2.3. Endurance thermique du PRC

Les courbes des propriétés mécaniques présentées dans les figures III.14 et III.15 permettent de déterminer les durées de vie du PRC. Selon la norme CEI 60216, une diminution de 50 % de la valeur initiale de  $A_r$  et/ou  $R_t$  est considérée comme critère de fin de vie. Par la suite, le modèle d'Arrhenius est utilisé pour la détermination de la courbe d'endurance thermique. La durée de vie d'un matériau isolant (t) sous l'effet de la température est donnée par la relation d'Arrhenius suivante [16] :

$$t = A. \exp\left(\frac{E}{R.T}\right) \quad (III.12)$$

où  $E$  est l'énergie d'activation ( $J.mol^{-1}$ ),  $T$  est la température de vieillissement en (K),  $R=8,314 J.mol^{-1}. K^{-1}$  est la constante des gaz parfaits et  $A$  est une constante.

La courbe de la durée de vie a été tracé en fonction de  $(1000/T)$  pour l'allongement à la rupture et la résistance à la traction, comme illustré à la figure III.16.

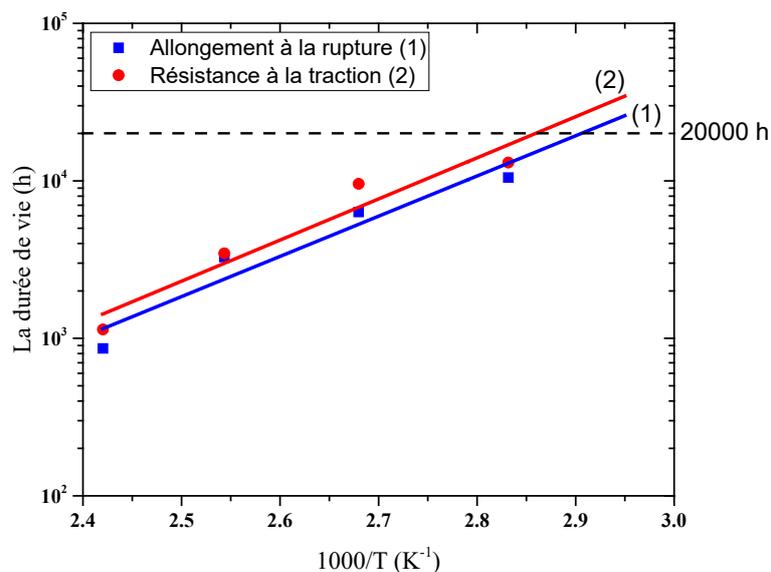


Figure III.16. Graphes d'endurance thermique du PRC selon le modèle d'Arrhenius

Les paramètres de l'expression III.9 sont déterminés à l'aide de la méthode de régression linéaire. De plus, l'indice de température du PRC (IT) est obtenu par extrapolation de l'endurance thermique à une durée de vie de 20000 heures. Le tableau III.6 présente les résultats de l'endurance thermique pour le PRC.

Tableau III.6. Paramètres des essais d'endurance thermique pour le PRC

	$A$	$E$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	$E$ (eV)	$IT$ (°C)	$R^2$
Allongement à la rupture $A_r$	$7,18 \times 10^{-4}$	11,68	0,50	71,67	0,9251
Résistance à la traction $R_t$	$6,81 \times 10^{-4}$	11,96	0,52	76,50	0,9297

Nous observons que les valeurs de l'énergie d'activation pour l'allongement à la rupture et la résistance à la traction sont pratiquement les mêmes. Une légère différence est notée pour l'indice de température (IT). Aussi, Ces valeurs sont très proches de celles trouvées par L. Boukezzi et al [2]. Nous remarquons aussi que la valeur de  $IT$  du PRC est en dessous de la température de fonctionnement recommandée du câble. D'autre part, le coefficient de détermination  $R^2$  est proche de 1 dans les deux cas, ce qui indique que les paramètres  $A$  et  $E$  calculés sont convenables et en corrélations avec le modèle.

### III.2.4. Évolution des propriétés mécaniques du PVC/B

Les figures III.17 et 18 présente les variations de l'allongement à la rupture  $A_r$  et la résistance de traction  $R_t$  pour le PVC/B avant et après vieillissement. Chaque point représente la moyenne arithmétique de trois valeurs expérimentales et leur écart type. De plus, une extrapolation est faite en utilisant la méthode de régression.

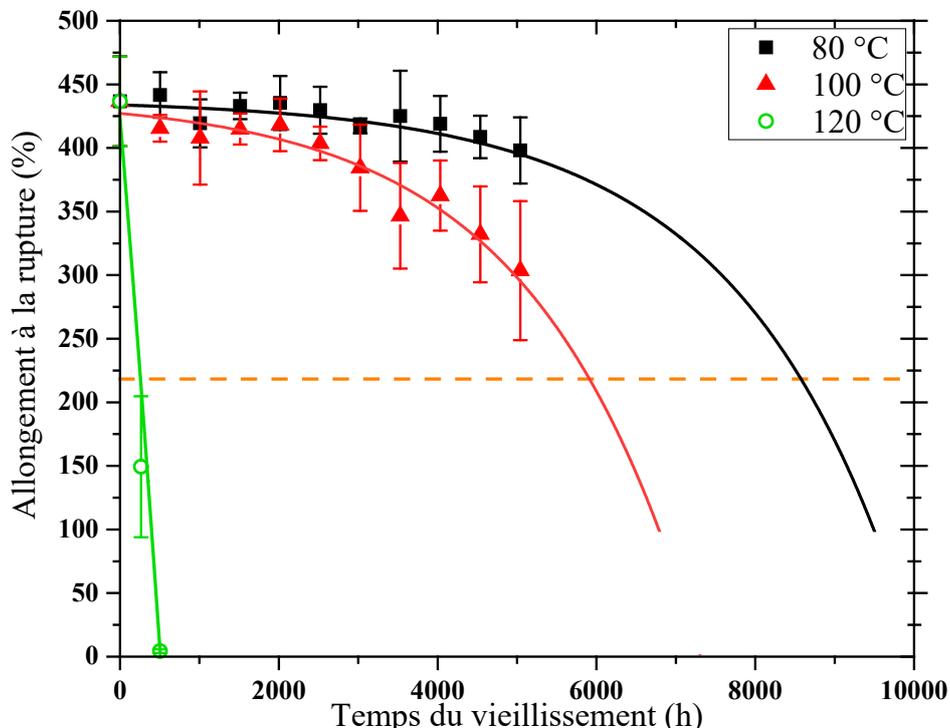


Figure III.17. Variation de l'allongement à la rupture  $A_r$  du PVC/B en fonction du temps de vieillissement

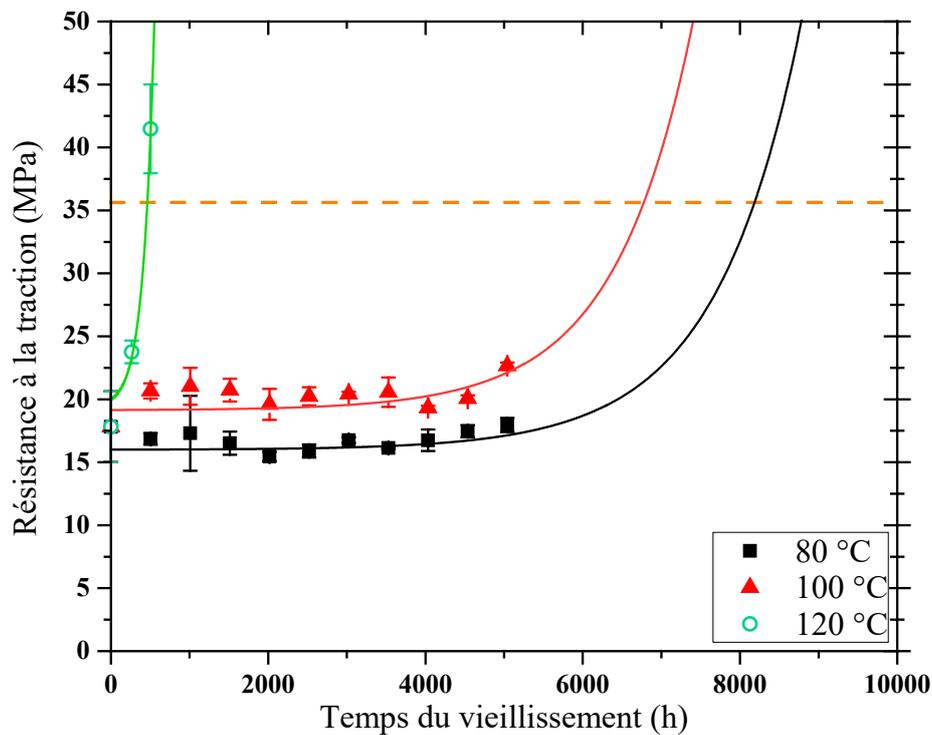


Figure III.18. Variation de la résistance de traction  $R_t$  du PVC/B en fonction du temps de vieillissement

Sous 80 °C,  $A_r$  et  $R_t$  restent relativement constants au début de processus du vieillissement. On observe une amélioration des propriétés mécaniques après 2016 h du vieillissement. Cela implique une légère augmentation de l'allongement à la rupture et une très faible diminution de la résistance de traction. Ceci est suivi d'une chute des propriétés mécaniques pour des durées du vieillissement plus longues. En plus, l'influence du vieillissement à 100 °C est devenue plus intense. L'allongement à la rupture passe de 436 % avant vieillissement à 303,53 % après 5040 h. En revanche, la résistance de traction obtenue à la fin du vieillissement à 100 °C est de 22,66 MPa contre 17,82 MPa pour l'échantillon vierge.

Toutefois, à 120 °C, nous avons obtenu une diminution abrupte de l'allongement à la rupture du matériau de 436 % avant vieillissement à 4,33 % après 504 heures. En revanche, la résistance à la traction augmente considérablement pour atteindre sa valeur maximale de 41,48 MPa après 504 heures. Cela indique que les échantillons du PVC/B dégradés s'approchent de l'état vitreux.

Les tableaux III.7 et 8 présentent respectivement les résultats statistiques de la méthode de régression pour l'allongement à la rupture et la résistance à la traction du PVC/B. Les faibles valeurs de la probabilité ( $P < 0,05$ ) montrent que les modèles de régressions sont significatifs, cela est confirmé par les valeurs de coefficient de détermination  $R^2$  qui sont très proches de 1.

En plus, les valeurs de l'erreur quadratique  $RMSE$  sont relativement faibles. Cela montre que les fonctions des deux modèles choisis (III.6 et 7) sont convenables pour expliquer les variations de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction en fonction du temps de vieillissement. Comme le cas du PRC, les constantes de temps  $\tau_1$  et  $\tau_2$  présentent une variation significative à 120 °C, ce qui signifie que  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont bien corrélés au processus de dégradation.

Tableau III.7. Résultats de la régression non linéaire pour l'allongement à la rupture du PVC/B

Coefficients		Température du vieillissement (°C)		
		80	100	120
$A_0$	<i>Valeur</i>	438,08	440	451,11
	<i>Ecart type</i>	5,44	16,33	1,14
$A$	<i>Valeur</i>	-4,27	-13,70	-83,07
	<i>Ecart type</i>	1,96	11,79	0,89
$\tau_1$	<i>Valeur</i>	-2181,7	-2211,2	-282,19
	<i>Ecart type</i>	210,56	807,79	0,89
ANAVAR	$R^2$	0,9996	0,8817	0,9602
	SSR	1,66	1,74	1,46
	RMSE	0,4304	0,4672	1,2088
	Valeur de F	18641,11	7404,89	57,08
	P	0	8,5E-14	0,03

Tableau III.8. Résultats de la régression non linéaire pour la résistance à la traction du PVC/B

Coefficients		Température du vieillissement (°C)		
		80	100	120
$A_0$	<i>Valeur</i>	15,98	19,12	19,37
	<i>Ecart type</i>	0,87	0,63	1,044
$A$	<i>Valeur</i>	0,012	0,023	0,631
	<i>Ecart type</i>	0,9811	0,0026	0,1003
$\tau_2$	<i>Valeur</i>	-1123,68	-1039,58	-140,59
	<i>Ecart type</i>	4,88624	166,44	33,04
ANAVAR	$R^2$	0,9865	0,91058	0,9753
	SSR	20,39	101,01	0,7220
	RMSE	1,3616	3,3199	0,8497
	Valeur de F	23422	1612,24	609,65
	P	0,01	3,16E-12	0,0257

### III.2.5. Endurance thermique du PVC/B

La réduction de 50 % de la propriété d'allongement à la rupture, d'une part, et l'augmentation de 50 % de la résistance à la traction, d'autre part, sont utilisées comme critère de durée de vie. En utilisant le modèle d'Arrhenius, le logarithme de la durée de vie a été tracé en fonction de  $(1000/T)$  pour l'allongement à la rupture et la résistance à la traction, comme illustré à la figure III.19. L'indice de température du PRC ( $IT$ ) est obtenu par extrapolation de l'endurance thermique à une durée de vie de 20000 heures. Le tableau III.9 présente les résultats de l'endurance thermique dans le cas du PVC/B.

D'après le tableau III.9, le coefficient de détermination  $R^2$  est proche de 1, ce qui indique que les paramètres calculés pour le modèle d'Arrhenius sont convenables. En outre, les valeurs de l'énergie d'activation  $E$  et l'indice de température  $IT$  pour l'allongement à la rupture sont légèrement supérieures à ceux obtenues pour la résistance à la traction. Nous remarquons aussi que  $IT$  dépasse légèrement la température de fonctionnement recommandée pour le câble isolé par le PVC/B qui est 70 °C, bien que l'espérance de vie à 70 °C devrait être beaucoup plus élevée, par exemple, entre 20 et 30 ans [22].

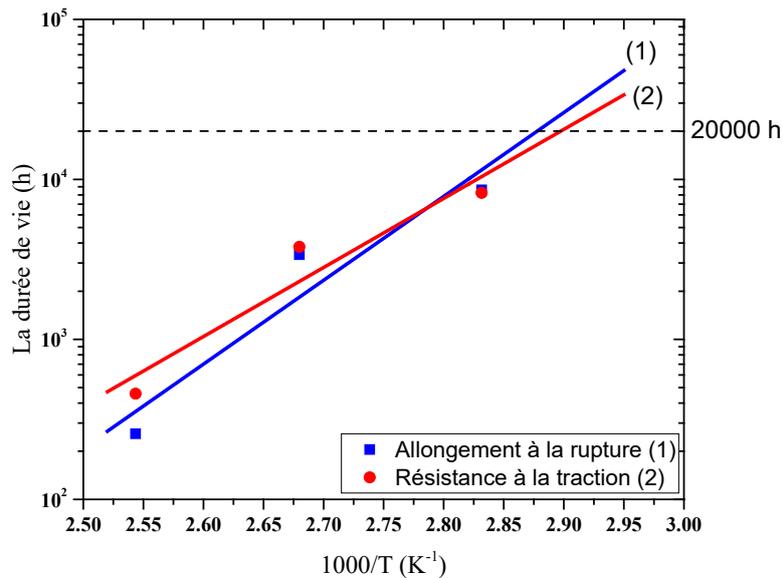


Figure III.19. Graphes d'endurance thermique du PVC/B selon le modèle d'Arrhenius

Tableau III.9. Paramètres des essais d'endurance thermique pour le PVC/B

	$A$	$E$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	$E$ (eV)	$IT$ (°C)	$R^2$
<b>Allongement à la rupture <math>A_r</math></b>	$1,66 \times 10^{-11}$	23,96	1,039	74,67	0,9154
<b>Résistance à la traction <math>R_t</math></b>	$6,30 \times 10^{-9}$	19,73	0,855	72,15	0,9173

De ce fait, il semble nécessaire de poursuivre les recherches avec des températures de vieillissement plus basses. Aussi, les valeurs de  $E$  et  $IT$  sont proches de celles reportées dans [16]. Les résultats de  $IT$  confirment que l'endurance thermique du PRC est supérieure à celle du PVC/B, ce qui limite l'utilisation de ce dernier matériau pour les câbles de basse tension.

### III.3. Conclusion

Ce chapitre présente une étude portant sur l'influence du vieillissement thermique sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques du PRC et du PVC/B.

Tout au long de ce chapitre, nous avons pu déterminer les mécanismes responsables de la détérioration des matériaux étudiés. Les principaux mécanismes de dégradation chimique pour le PRC sont la consommation de l'antioxydant suivie de la réaction de thermo-oxydation. Sur le plan physique, la dégradation consiste à la scission des chaînes moléculaires et la détérioration des structures cristallines du PRC. Alors que, dans le cas du PVC/B, il a été trouvé que sa dégradation est provoquée principalement par la perte et/ou la migration des plastifiants et par la déshydrochloruration. Ainsi, le changement de la couleur vers l'orange dans le cas du PRC et vers le marron foncé pour le PVC/B pourrait refléter la dégradation avancée de ces matériaux.

En outre, les coupures de chaînes par thermo-oxydation provoquent une détérioration des propriétés mécaniques du PRC. D'autre part, la perte du plastifiant dans le cas du PVC/B implique une dégradation du comportement mécanique qui se traduit par une diminution de l'allongement et un accroissement de la résistance à la traction.

La méthode de régression a été mise en œuvre avec succès dans ce travail afin de proposer un modèle qui pourrait aider à décrire l'évolution des propriétés mécaniques avec le

vieillissement et à prédire le comportement mécanique pour les faibles températures du vieillissement du PRC et du PVC/B. En se basant sur les propriétés mécaniques et en utilisant le modèle d'Arrhenius, nous avons étudié l'endurance thermique des deux matériaux. Les énergies d'activation ainsi que l'indice de température sont proches de celles rencontrées par certains chercheurs [2, 17].

# Chapitre IV

## ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DU PRC ET DU PVC/B AVEC LE VIEILLISSEMENT THERMIQUE : ANALYSE FRÉQUENTIELLE ET MECANISMES DE RELAXATION

---

Dans ce chapitre nous présentons l'étude des propriétés diélectriques du PRC et PVC/B mesurées sous faible champ électrique. En plus, nous étudions l'évolution de la permittivité relative, le facteur de pertes diélectriques et de la conductivité électrique en fonction du vieillissement thermique.

La permittivité, les pertes diélectriques et la conductivité peuvent refléter le processus de relaxation diélectrique dans les polymères isolants. Ce processus de relaxation diélectrique représente généralement un outil important pour une bonne compréhension de la structure du matériau et de révéler son processus de vieillissement.

Nous discuterons également des origines des mécanismes de relaxation mis en jeu et de la corrélation de l'évolution des propriétés diélectriques obtenues avec les mécanismes du vieillissement physico-chimiques étudiés dans le chapitre précédent.

## IV.1. Spectroscopie diélectrique du PRC

Cette partie est dédiée à l'étude de l'effet du vieillissement thermique sur les variations de la permittivité relative  $\epsilon'_r$ , les pertes diélectriques  $\tan(\delta)$  et de la conductivité électrique  $\sigma'_{AC}$ , du PRC en fonction de la fréquence à la température ambiante (20 °C) et à la température d'utilisation recommandée du PRC (80 °C) [3].

### IV.1.1. Permittivité relative

Les figures IV.1 et IV.2 représentent l'évolution de la permittivité relative à 20 °C et 80 °C respectivement, pour différentes conditions du vieillissement. Nous remarquons que la permittivité relative  $\epsilon'_r$ , mesurée à 20 °C diminue légèrement lorsque la fréquence augmente. Cette diminution est un peu plus rapide entre environ  $10^2$  Hz et  $10^5$  Hz. En outre,  $\epsilon'_r$  est quasiment constante dans la gamme de fréquences  $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  Hz.

De plus, nous n'observons aucune variation significative de la permittivité avec le temps de vieillissement pour les échantillons vieillis à 80 °C. D'autre part, la figure IV.1.b montre que la permittivité pour l'échantillon vieilli à 100 °C pendant 2016 h est supérieure à la valeur obtenue pour l'échantillon non vieilli. Après,  $\epsilon'_r$  commence à diminuer avec le temps et atteindre après 5040 h une valeur inférieure à celle d'avant le vieillissement.

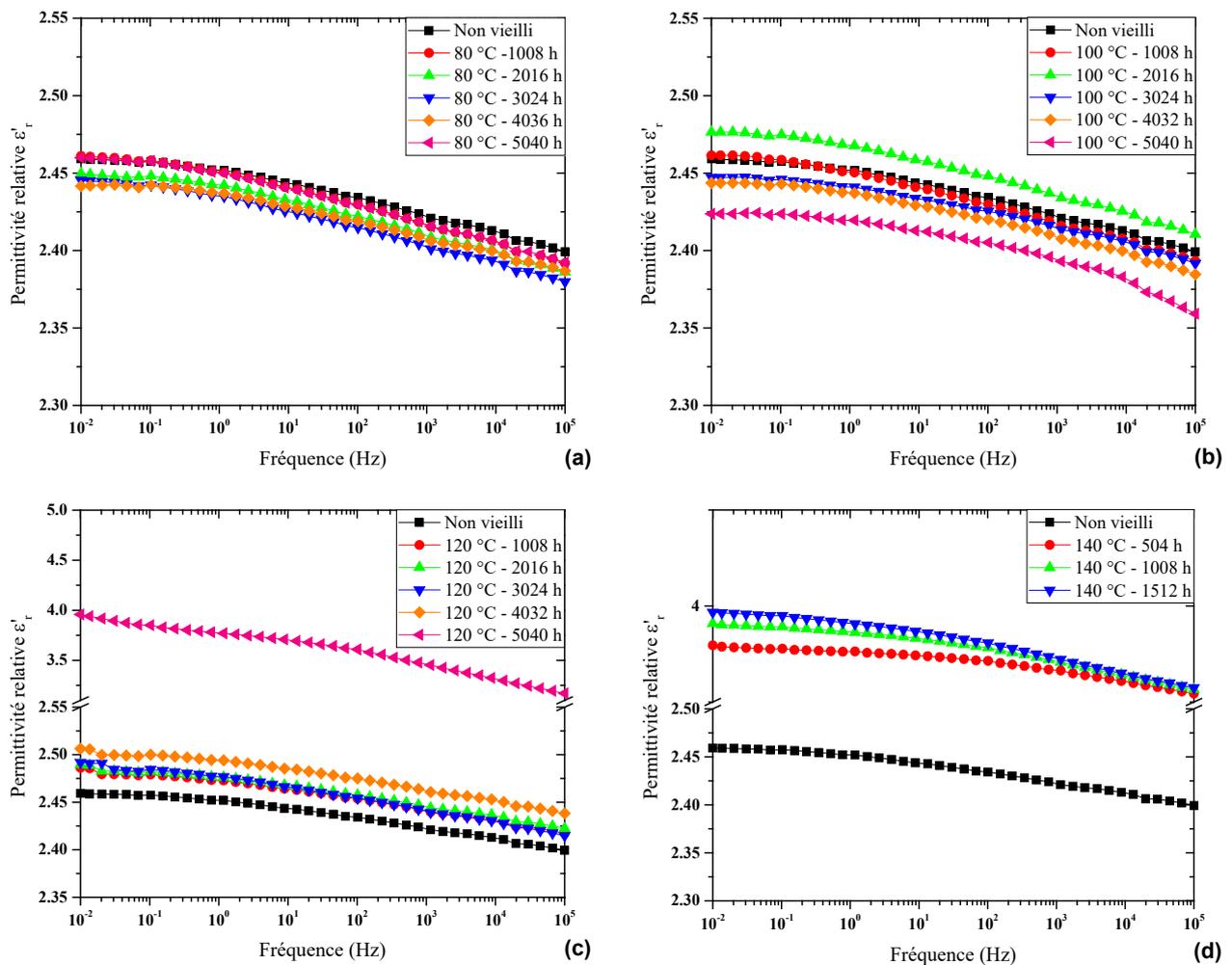


Figure IV.1. Dépendance de la permittivité relative en fonction de la fréquence à 20 °C pour différents échantillons de PRC avant et après vieillissement

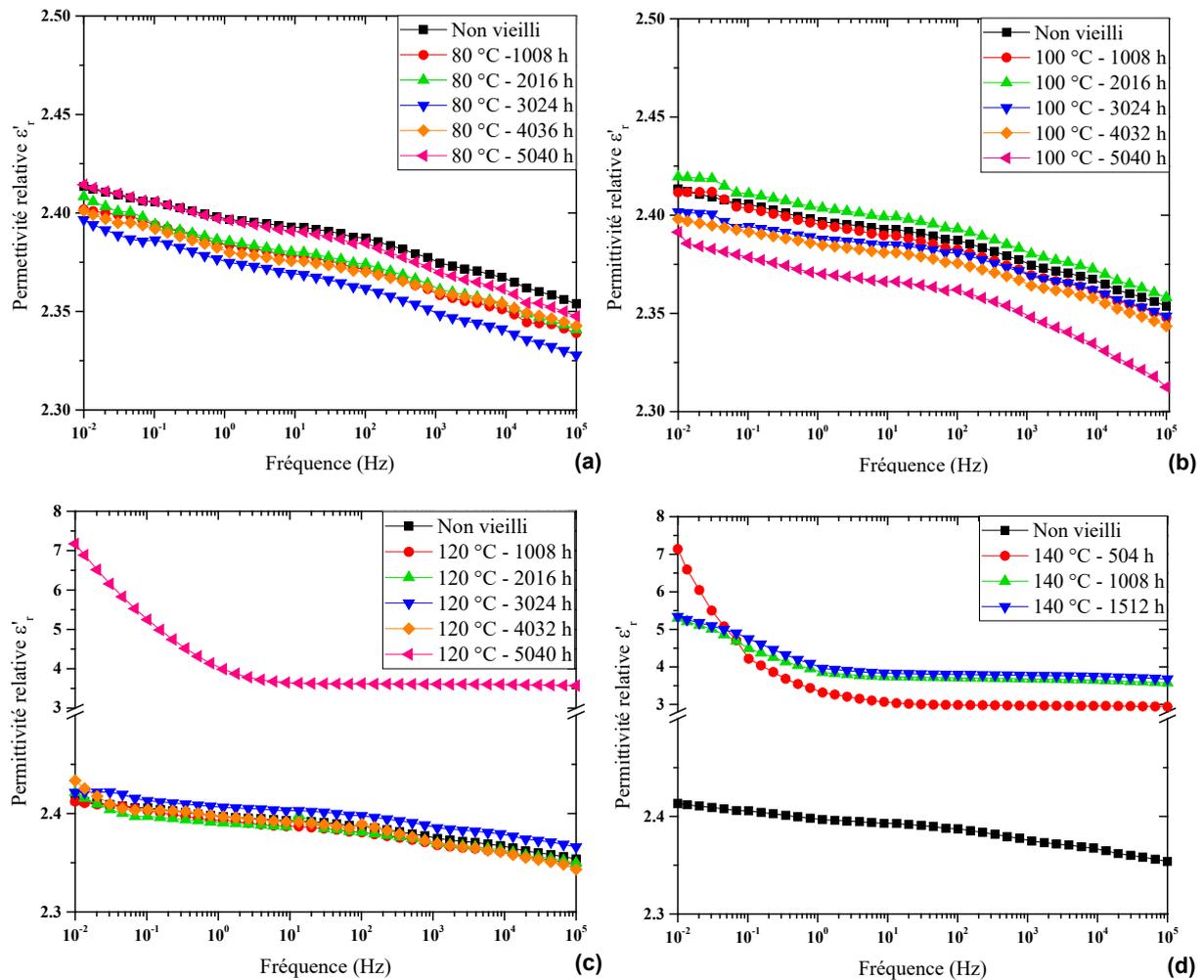


Figure IV.2. Variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence à 80 °C pour différents échantillons de PRC avant et après vieillissement

Par ailleurs, lorsque les échantillons sont vieillis à 120 °C, la permittivité augmente avec le temps du vieillissement et une augmentation drastique est remarquée après 5040 h (figure IV.1.c). En outre, la dégradation est plus rapide dans les échantillons vieillis à 140 °C. La permittivité augmente rapidement après 504 h puis augmente légèrement jusqu'à la fin du vieillissement à 140 °C (1512 h) comme montré à la figure IV.1.d.

En ce qui concerne les mesures effectuées à 80 °C, nous observons, pour les échantillons vieillis à 80 et 100 °C, que la permittivité relative continue à diminuer légèrement lorsque la fréquence augmente dans la gamme  $10^{-2}$  à  $10^5$  Hz (figure IV.2.a et b). La même remarque pourrait être faite dans le cas du vieillissement à 120 °C jusqu'à 4032 h. Cependant, lorsque le PRC est vieilli à 140 °C, la permittivité est pratiquement constante en fonction de la fréquence et nous remarquons un plateau horizontal dans la gamme des fréquences supérieures à 10 Hz. Par contre, une croissance exponentielle est observée lorsque la fréquence diminue en dessous de 1 Hz (figure IV.2.d). Le même comportement est obtenu dans le cas de l'échantillon du PRC vieilli pendant 5040 h à 120 °C (figure IV.2.c).

Il est utile aussi de signaler que  $\epsilon'_r$  diminue avec l'augmentation de la température d'essai (de 20 à 80 °C) dans le cas du vieillissement à 80 et 100 °C ainsi que pour le vieillissement jusqu'à 4032 h à 120 °C. Ce résultat est en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [1, 2]. Dans le cas des échantillons ayant subi un vieillissement à 140 °C et même pour celui

vieilli à 120 °C pendant 5040h, la diminution de la permittivité à 80 °C est observée uniquement au niveau du plateau horizontal (c.-à-d. entre 10 et 100 kHz).

### IV.1.2. Facteur de pertes diélectriques

Aux figures IV.3 et IV.4 sont rapportés les résultats de la variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence à 20 °C et 80 °C respectivement, pour différentes températures et temps du vieillissement. D'après les figures IV.3.a et b, il est possible de dire que le vieillissement thermique à 80 et à 100 °C n'a pas d'effet sur les pertes diélectriques  $\tan(\delta)$  mesurées à 20 °C. Aussi,  $\tan(\delta)$  présente un pic minimum autour de 0,05 Hz. Pour un vieillissement à 120 °C, nous remarquons une augmentation significative des pertes après 5040 h de vieillissement (figure IV.3.c).

En plus, il est possible de remarquer que la position du pic minimum est décalée vers les hautes fréquences comme indiqué par la flèche à la figure IV.3.c. Un tel résultat est observé pour l'échantillon vieilli à 140 °C pour 504 h. En outre, comme il a déjà été dit pour la permittivité, la dégradation est plus rapide dans les échantillons vieillis à 140 °C, on observe une augmentation rapide de pertes diélectriques après 504 h, puis elles continuent à augmenter lentement jusqu'à 1512 h (figure IV.3.d). Par rapport aux mesures effectuées à 80 °C, il est facile d'observer à la figure IV.4 la dépendance en  $f^{-1}$  (l'inverse de la fréquence) de  $\tan(\delta)$  à basse fréquence. Cela se traduit par une pente de -1 des pertes aux basses fréquences.

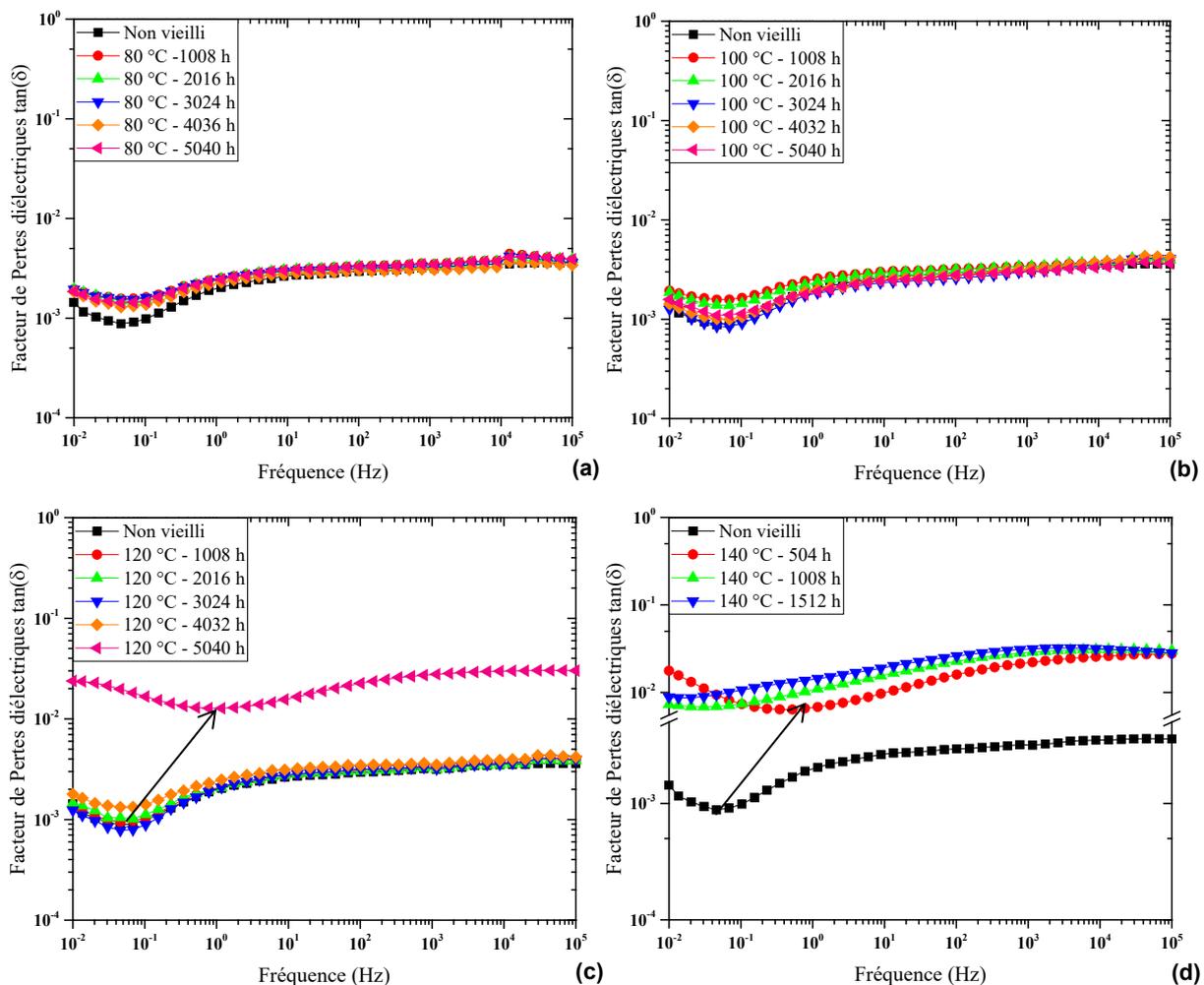


Figure IV.3. Facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence à 20 °C pour différents échantillons de PRC avant et après vieillissement

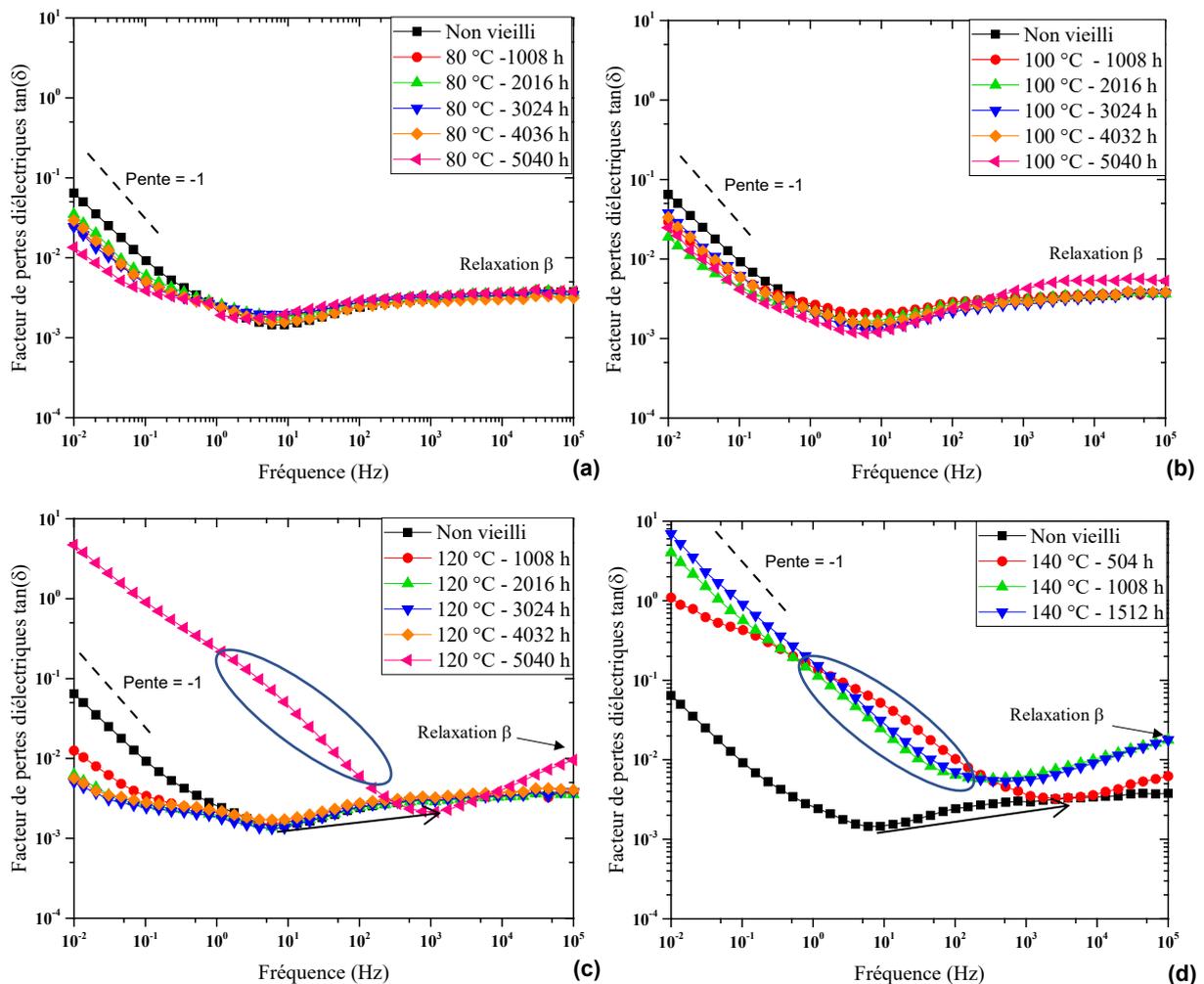


Figure IV.4. Facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence à 80 °C pour différents échantillons de PRC avant et après vieillissement

Aussi, nous pouvons clairement observer le décalage du pic minimum des pertes vers les plus hautes fréquences quand la température augmente, c.-à-d. d'environ 0,05 Hz à 20 °C vers environ 10 Hz à 80 °C. De plus, il peut être intéressant de noter que les pertes se décalent encore vers les plus hautes fréquences lorsque la dégradation du PRC est plus accentuée.

Un tel résultat est obtenu dans le cas des échantillons vieillis à 140 °C et à 120 °C pour 5040 h, comme indiqué par les flèches aux figures IV.4.c et d. Nous observons que ce dernier échantillon présente un comportement très similaire à celui vieilli à 140 °C pour 504 h, montrant une courbure entre 1 et 100 Hz ce qui traduit un pic de relaxation comme marqué par les cercles aux figures IV.4.c et d.

### IV.1.3. Conductivité électrique

La conductivité électrique  $\sigma'_{AC}$  est mesurée dans les mêmes conditions que la permittivité et le facteur de pertes diélectriques. Nous étudions la variation de  $\sigma'_{AC}$  en fonction de la fréquence à 20 et 80 °C avant et après vieillissement. Nous présentons les résultats obtenus aux figures IV.5 et 6. De prime à bord, nous pouvons voir à la figure IV.5 l'évolution linéaire (ou quasi linéaire) de la conductivité en fonction de la fréquence en suivant une pente proche de l'unité ( $0,8 < n \leq 1$ ) [38].

En revanche, nous notons une croissance importante de la conductivité dans le cas des échantillons vieillis à 140 °C et à la fin du vieillissement à 120 °C (c.-à-d. pour 5040 h). Cependant, deux régions se distinguent nettement à la figure IV.6 lorsque la conductivité du PRC est mesurée à 80 °C.

À haute fréquence, la conductivité  $\sigma'_{AC}$  évolue linéairement avec la fréquence en suivant une pente proche de l'unité. À basse fréquence, elle devient indépendante de la fréquence et on voit apparaître un plateau horizontal qui correspond à la conductivité DC (ou quasi statique) [38]. Par ailleurs, on remarque que lorsque la température augmente l'amplitude de la conductivité DC augmente également et s'étend vers les plus hautes fréquences.

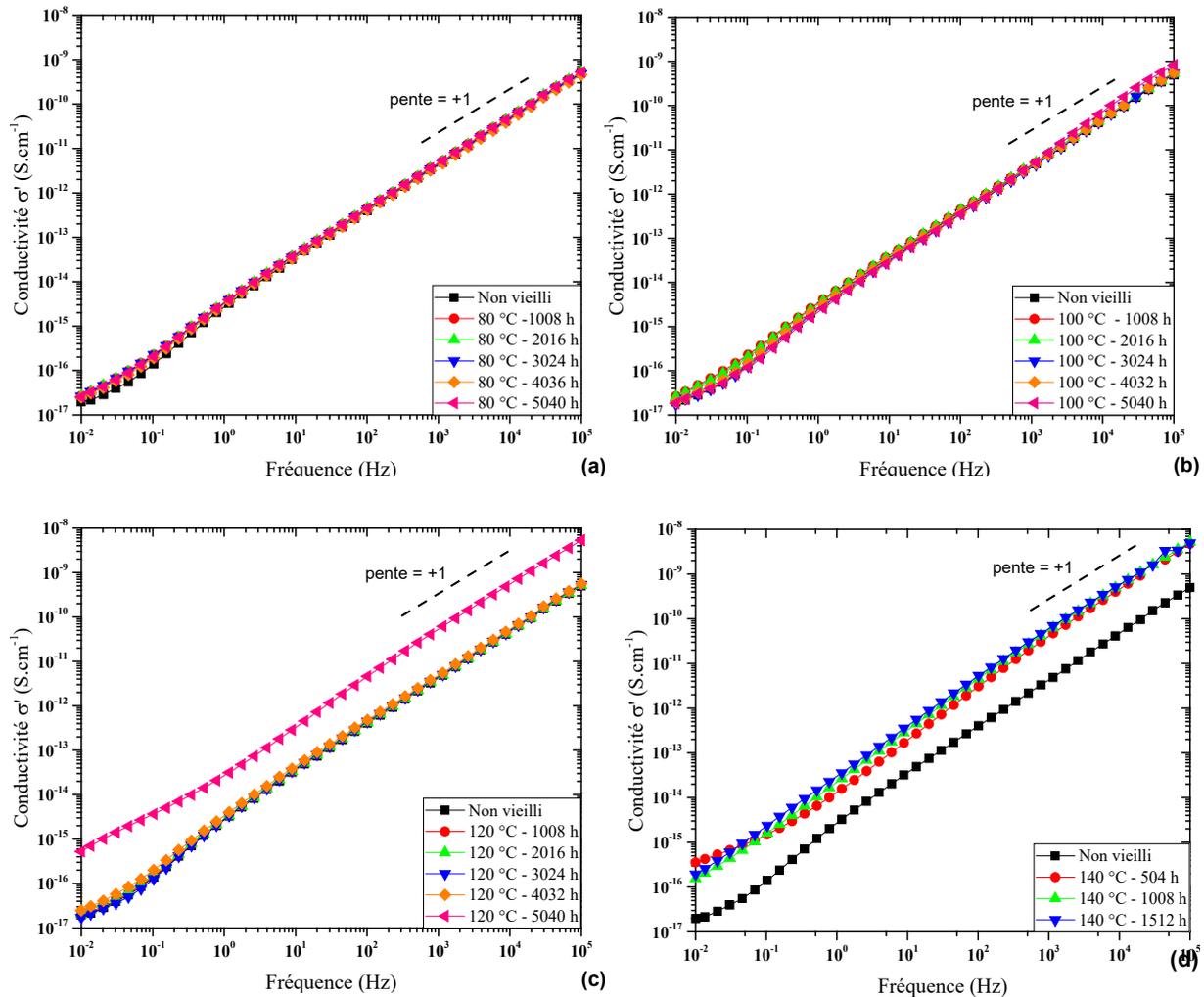


Figure IV.5. Conductivité électrique en fonction de la fréquence à 20 °C pour différents échantillons de PRC avant et après vieillissement

#### IV.1.4. Discussions des résultats relatifs au PRC

La diminution de la permittivité relative observée lorsque la fréquence augmente entre environ  $10^2$  et  $10^5$  Hz est attribuée essentiellement à la polarisation électronique et à la polarisation d'orientation des molécules polaires telles que les additifs et les impuretés [1, 64-65]. Cependant, aux basses fréquences (inférieures à 1 Hz), d'autres types de polarisation pourraient se produire dans le matériau diélectrique.

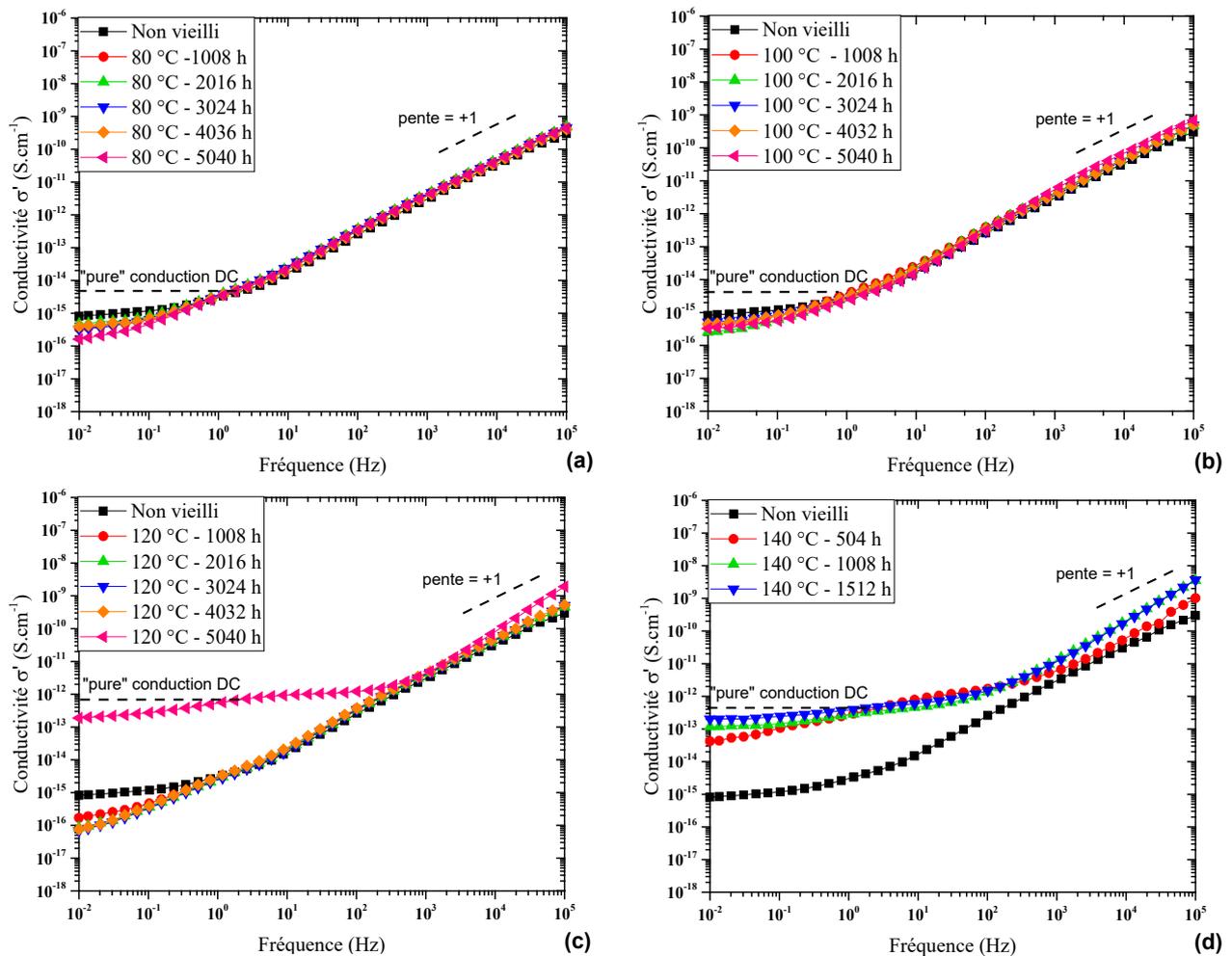


Figure IV.6. Conductivité électrique en fonction de la fréquence à 80 °C pour différents échantillons de PRC avant et après vieillissement

La polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) joue un rôle important dans la réponse diélectrique du PRC à basse fréquence [66]. Ce type de polarisation correspond à une accumulation de porteurs de charge dans une région localisée de l'isolant, souvent aux interfaces des phases amorphes et cristallines dans le matériau et/ou au voisinage des électrodes [38, 66]. De même, le mécanisme de conduction par saut (hopping), correspond au transport de porteurs de charge dans le matériau, pourrait jouer un rôle dans les phénomènes de polarisation diélectrique [67]. De ce fait, il est peu évident a priori de dire que l'évolution des propriétés diélectriques du PRC dépend de la quantité des groupes polaires et de l'état cristallin/amorphe du matériau.

D'après les résultats montrés aux figures IV.1 et IV.2, la permittivité reste pratiquement inchangée dans le cas du vieillissement à 80 °C (figure IV.1.a et figure IV.2.a). Rappelons aussi que les résultats des analyses physico-chimiques, présentés dans III.1.1.2 et III.1.1.3, ne montrent aucun changement dans l'état structural du PRC vieilli à 80 °C (figure III.2). À cette dernière température, le matériau est dans un état scléroïde et l'oxydation thermique a un effet négligeable sur la polarisation du PRC. En effet, nous pouvons supposer que lors d'un vieillissement à des températures inférieures à celle de fusion du PRC vierge (environ 105 °C), les effets combinés de thermo-oxydation et de post-réticulation se produisent simultanément pendant le vieillissement.

Les réactions de la thermo-oxydation conduisent à la formation de groupes polaires, tels que les groupes carbonyles, peroxydes et hydroxyles qui contribuent à augmenter la permittivité relative [53]. Néanmoins, la post-réticulation pourrait optimiser la cristallinité du matériau, ce qui permettrait d'atténuer l'accumulation de la charge d'espace. Aussi, cela rend la polarisation d'orientation plus difficile de se produire [12]. Ce point est très important, car il nous permet d'affirmer que l'influence du vieillissement thermique sur le PRC dépendrait du processus qui joue le rôle dominant, la thermo-oxydation ou la post-réticulation et la recristallisation.

De ce fait, à la température de vieillissement de 100 °C, de petites parties des régions cristallines sont fondues et un certain temps de vieillissement est nécessaire (à partir de 2016 h) pour que la post-réticulation prenne le rôle dominant et ce qui a pour conséquence d'augmenter la cristallinité du matériau comme a été déjà trouvé par la DSC (tableau III.2). Par conséquent, la permittivité du matériau diminue avec le vieillissement, ce qui est en conformité avec les résultats trouvés à 100 °C aux figures IV.1.b et IV.2.b.

De plus, il peut être important de noter que dans les cas présentés ci-dessus (vieillissement à 80 et 100 °C), la permittivité du PRC diminue lorsque sa température augmente de 20 à 80 °C. Ceci est justifié par la réduction de la densité du matériau à haute température et par un fort mouvement thermique qui perturbe l'orientation des dipôles [2, 68]. Le même phénomène a été observé au début et au milieu du vieillissement à 120 °C (avant 4032 h).

Lorsque nos échantillons du PRC ont été vieillis à 120 °C, le processus de dégradation par thermo-oxydation commence à émerger. Tout d'abord, la permittivité augmente lentement au début du vieillissement jusqu'à 3024 h, puis commence à augmenter avec le temps pour atteindre une valeur maximale après 5040 h. À 140 °C, la scission de chaînes par oxydation thermique surmonte la post-réticulation, ce qui conduit à augmenter la phase amorphe et rend les chaînes macromoléculaires plus flexibles pour interagir sous l'effet de polarisation. En même temps, plus de groupes polaires sont générés comme trouvé précédemment par l'analyse FTIR ce qui entraîne une augmentation drastique de la permittivité. Cette augmentation est plus significative aux basses fréquences (<1 Hz) lorsque la température passe de 20 à 80 °C. Un tel résultat est attribué à l'augmentation des mobilités des porteurs de charges (produits d'oxydation) à haute température qui tend à former lors de l'application du champ électrique des charges d'espace qui vont ensuite se piéger au voisinage des interfaces entre l'échantillon et les électrodes [38].

En ce qui concerne le facteur de pertes diélectriques  $\tan(\delta)$ , nous remarquons que les pertes sont pratiquement constantes en fonction de la fréquence dans la gamme 1 à 10<sup>5</sup> Hz. Ceci est obtenu dans les cas des échantillons vieillis à 80 et 100 °C ainsi qu'au début et au milieu du vieillissement à 120 °C. En revanche, lorsque la dégradation devient plus accentuée à la fin du vieillissement à 120 °C et à 140 °C, les pertes augmentent rapidement.

En effet, la gamme de fréquences 1 à 10<sup>5</sup> Hz correspond à la relaxation  $\beta$  qui est associé au mouvement des chaînes moléculaires dans la phase amorphe du PRC [69]. Dès lors et de par les résultats de la DSC exposés dans III.1.1.3 précédent, nous pouvons affirmer que la clarté de la relaxation  $\beta$  entre 10<sup>2</sup> à 10<sup>5</sup> Hz à 20 °C dans les échantillons les plus dégradés pourrait être due à la diminution de la cristallinité du matériau (accroissement de la partie amorphe) après vieillissement (figure IV.3.c et d). Par exemple, l'échantillon vieilli pendant 5040 h à 120 °C présente un taux de cristallinité (tableau III.2) de 24,07 % contre 39,75 % avant vieillissement et une relaxation de type  $\beta$  avec une intensité plus importante que le PRC vierge.

D'autre part, les pertes diélectriques aux fréquences inférieures à 0,1 Hz à la température 20 °C sont attribuées à la polarisation interfaciale (MWS) et à la conduction DC. En effet, ce phénomène de conduction est thermiquement activé et partiellement masqué et déformé par la polarisation aux électrodes. Ceci est confirmé par l'augmentation des pertes lorsque la

température du PRC monte de 20 °C (figure IV.3) à 80 °C (figure IV.4). La conduction DC est associée à une invariance de la partie réelle de la permittivité aux basses fréquences accompagnée par une évolution de type ohmique (pente de -1) des pertes [38]. Ceci est accompagné par l'apparition d'une relaxation  $\alpha$  aux plus basses fréquences. La relaxation  $\alpha$  est généralement attribuée au mouvement de la chaîne dans la partie cristalline [38, 69]. Également, il a été rapporté que le processus de relaxation  $\alpha$  devient plus actif en raison de la réorientation des groupes carbonyle dans les chaînes de la phase cristalline [69]. En outre, il faut noter que les pics de relaxation sont déplacés vers les fréquences les plus élevées lorsque la température augmente.

Aussi, dans le cas de l'échantillon vieilli à 120 °C pour 5040 h, le déplacement des pics de relaxation vers les fréquences les plus élevées (comme marqué par les flèches) pourrait être attribué à la non-homogénéité de la structure physique du matériau qui pourrait être reflétée aussi par la non-homogénéité de la couleur de l'échantillon (figure III.1). La même remarque pourrait être faite pour l'échantillon vieilli à 140 °C pour 504 h. Alors, la non-homogénéité de la couleur du PRC semble indiquer l'augmentation des interfaces dans le matériau ce qui favorise l'apparition des pertes diélectriques dues à la polarisation interfaciale aux temps courts (hautes fréquences). Ce résultat demeure très important pouvant indiquer l'état de dégradation avancé du PRC. Avec cela, et probablement dû à la non-homogénéité de la structure physique, nous pouvons remarquer un pic de relaxation intermédiaire comme marqué par les cercles dans les figures IV.4.c et d. L'origine de ce pic n'est pas encore bien comprise.

Relativement à la conductivité électrique  $\sigma'_{AC}$ , nous trouvons que la variation de  $\sigma'_{AC}$  avec la fréquence est en accord avec l'expression I.9. Deux régions se distinguent nettement ; à haute fréquence, la conductivité AC évolue linéairement avec la fréquence en suivant une pente pratiquement égale à 1 (la pente pour les pertes égale à 0). À basse fréquence, la courbe dévie vers une forme d'un plateau horizontal (pente égale à 0) qui correspond à la conductivité DC (contre une pente -1 dans le cas du facteur de pertes).

Dans notre cas, la conductivité augmente avec la dégradation du PRC, à 140 °C et à la fin de 120 °C. Par ailleurs, on remarque que lorsque la température augmente de 20 à 80 °C (figure IV.5 et 6 respectivement), l'amplitude de la conductivité DC augmente également et s'étend vers les plus hautes fréquences. Cette observation implique que la conductivité DC dans le PRC, tout comme le temps de relaxation, est une grandeur activée thermiquement [38]. Aussi, à haute température, les porteurs de charge peuvent se déplacer plus facilement dans la bande de conduction : le temps d'établissement d'un régime permanent devient donc plus court et, par conséquent, le phénomène de conduction s'observe à plus haute fréquence [38].

En réalité, les groupes polaires, tels que les groupes carbonyles (C=O), détectés par la méthode FTIR (figure III.2), sont révélateurs de l'augmentation de la conductivité DC du PRC. Takada et al [70] ont prouvé que les groupes carbonyles peuvent être considérés comme les charges piégées, ce qui renforce la conduction par saut. Aussi, comme il était déjà dit, la relaxation  $\alpha$  aux basses fréquences devient plus active en raison de la réorientation des groupes carbonyles dans les chaînes de la phase cristalline [67, 70].

## IV.2. Spectroscopie diélectrique du PVC/B

### IV.2.1. Permittivité relative

Les résultats obtenus pour la permittivité relative mesurée à 20 et à 70 °C pour les échantillons du PVC/B avant et après vieillissement sont présentés aux figures IV.7 et IV.8 respectivement. Nous remarquons à la figure IV.7.a l'augmentation linéaire (ou quasi linéaire) de la permittivité avec la diminution de la fréquence. En outre, il est clair que le vieillissement

n'a pas d'effet à 80 °C. Dans le cas du vieillissement à 100 et 120 °C, deux régions se distinguent aux figures IV.7.b et c.

À basse fréquence (inférieures à 0,1 Hz à 20 °C), l'évolution de la permittivité pourrait dévier de l'évolution linéaire, et donc  $\epsilon'_r$  diminue de manière plus rapide avec l'accroissement de la fréquence. Par ailleurs, lorsque la température des échantillons du PVC/B monte de 20 à 70 °C, la permittivité augmente et la zone linéaire est déplacée vers les hautes fréquences comme montré à la figure IV.8 (à partir d'environ 3 Hz). Nous pouvons voir également que l'augmentation de la permittivité avec le vieillissement à 100 et 120 °C devient plus accentuée lorsque la fréquence diminue en dessous de 10 Hz (figures IV.8.b et c).

D'après la figure IV.8.a, une légère diminution de  $\epsilon'_r$  pourrait être observée aux basses fréquences après vieillissement à 80 °C. Dans le cas du vieillissement à 100 °C, il est clair que la permittivité est affectée par le vieillissement aux fréquences inférieures à 10 Hz.  $\epsilon'_r$  augmente rapidement après 1008 h puis elle diminue après 2016 h à une valeur supérieure à celle du PVC/B vierge. Ensuite, la permittivité continue à monter jusqu'à la fin du vieillissement à 100 °C. En revanche, l'accroissement de  $\epsilon'_r$  à 120 °C est observé dans la zone linéaire et il demeure très rapide aux fréquences très basses.

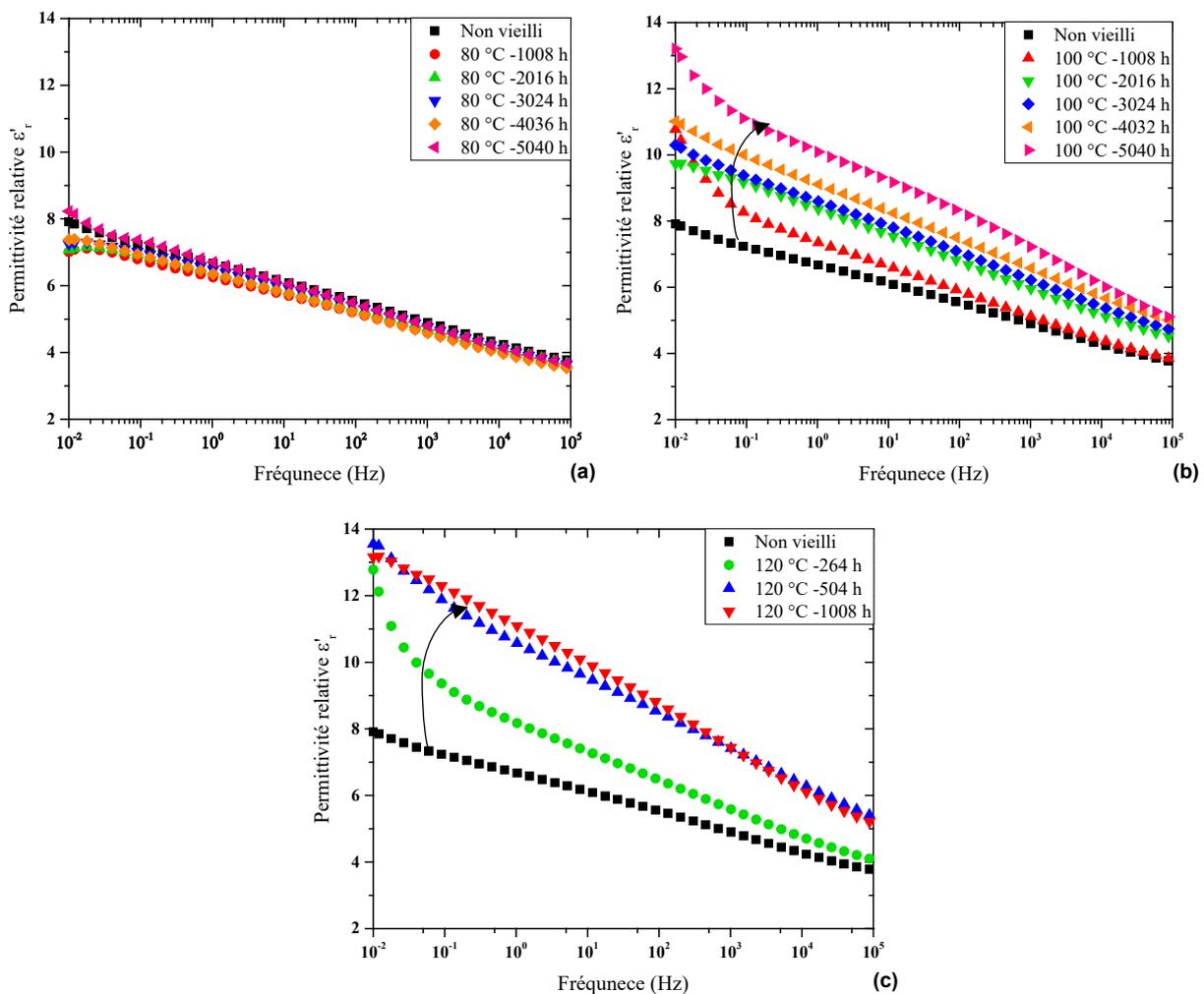


Figure IV.7. Dépendance de la permittivité en fonction de la fréquence à 20 °C pour différents échantillons de PVC/B avant et après vieillissement

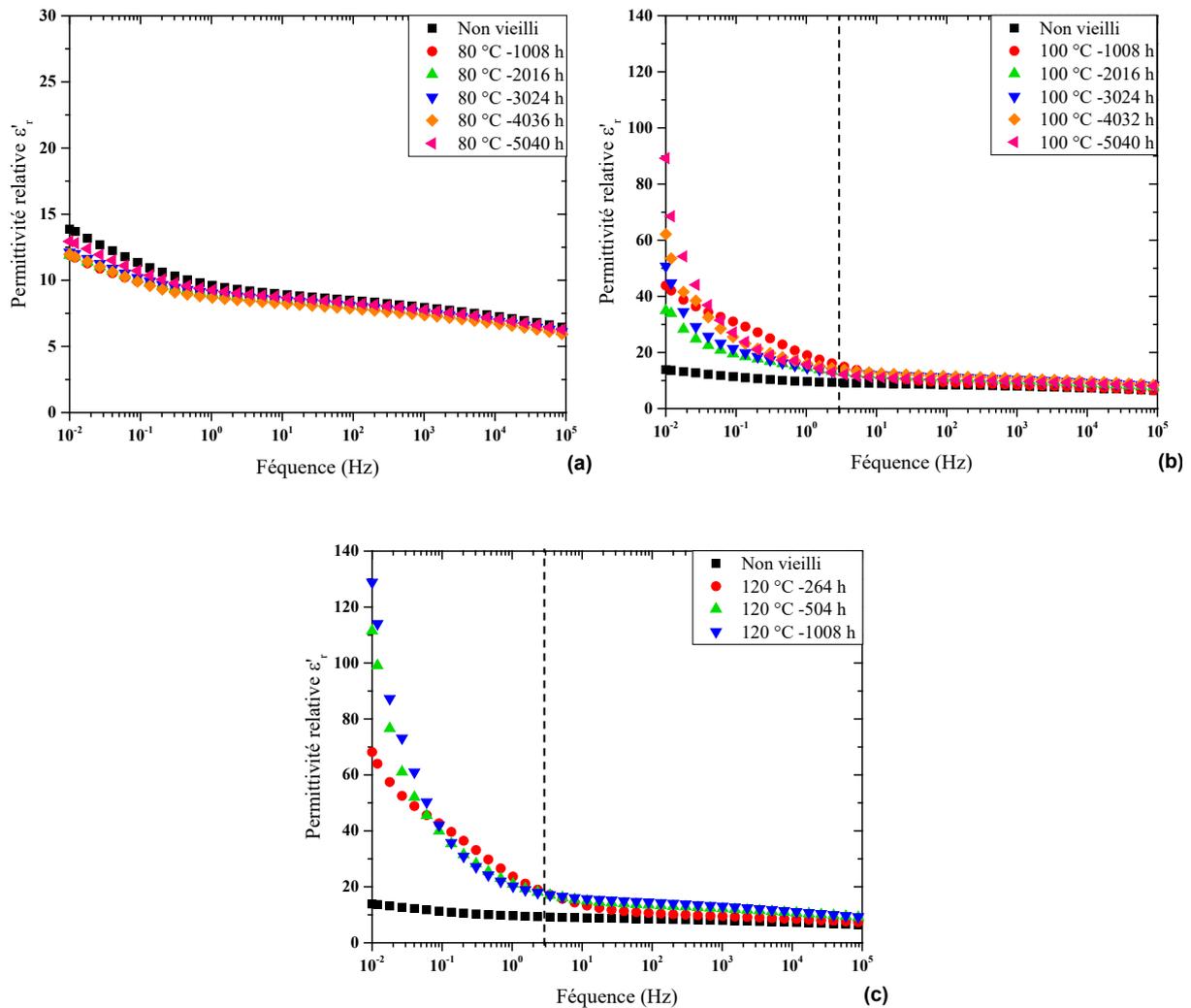


Figure IV.8. Dépendance de la permittivité en fonction de la fréquence à 70 °C pour différents échantillons de PVC/B avant et après vieillissement

## IV.2.2. Facteur de pertes diélectriques

Les figures IV.9 et 10 mettent en évidence l'évolution du facteur de pertes  $\tan(\delta)$  en fonction de la fréquence à 20 et 70 °C respectivement. Nous constatons sur ces figures deux pics de relaxation. Le premier pic correspond à la relaxation de type  $\beta$  qui apparaît très clair autour la fréquence 10 kHz. La deuxième relaxation  $\alpha$  est observée aux très basses fréquences en dessous de 0,1 Hz [71, 72].

En outre, l'évolution de  $\tan(\delta)$  au cours du vieillissement à 80 °C ne montre aucun changement important. Cependant, nous notons l'augmentation des pertes du PVC/B dans les cas du vieillissement à 100 et 120 °C. Cette augmentation est plus rapide aux basses fréquences due au phénomène de relaxation  $\alpha$ .

Il est utile de signaler que, comme dans le cas du PRC, les pics de relaxations se déplacent vers les hautes fréquences lorsque la température augmente de 20 à 70 °C, comme montré à la figure IV.10. Ceci dénote que la relaxation diélectrique dans le PVC/B est de nature dipolaire [73]. De ce fait, le pic de relaxation  $\beta$  a partiellement disparu, pendant que le pic  $\alpha$  demeure plus visible aux figures IV.10 c et d.

Aussi, un pic de relaxation intermédiaire est observé dans les cas des échantillons vieillis à 100 °C pour 1008 h et à 120 °C pour 264 h, comme indiqué par les cercles à la figure IV.10. Nous notons aussi que l'évolution linéaire de  $\tan(\delta)$  aux basses fréquences avec  $f^{-1}$  suit une pente d'environ 0,6 à 20 °C et une pente proche de l'unité (+1) à 70 °C.

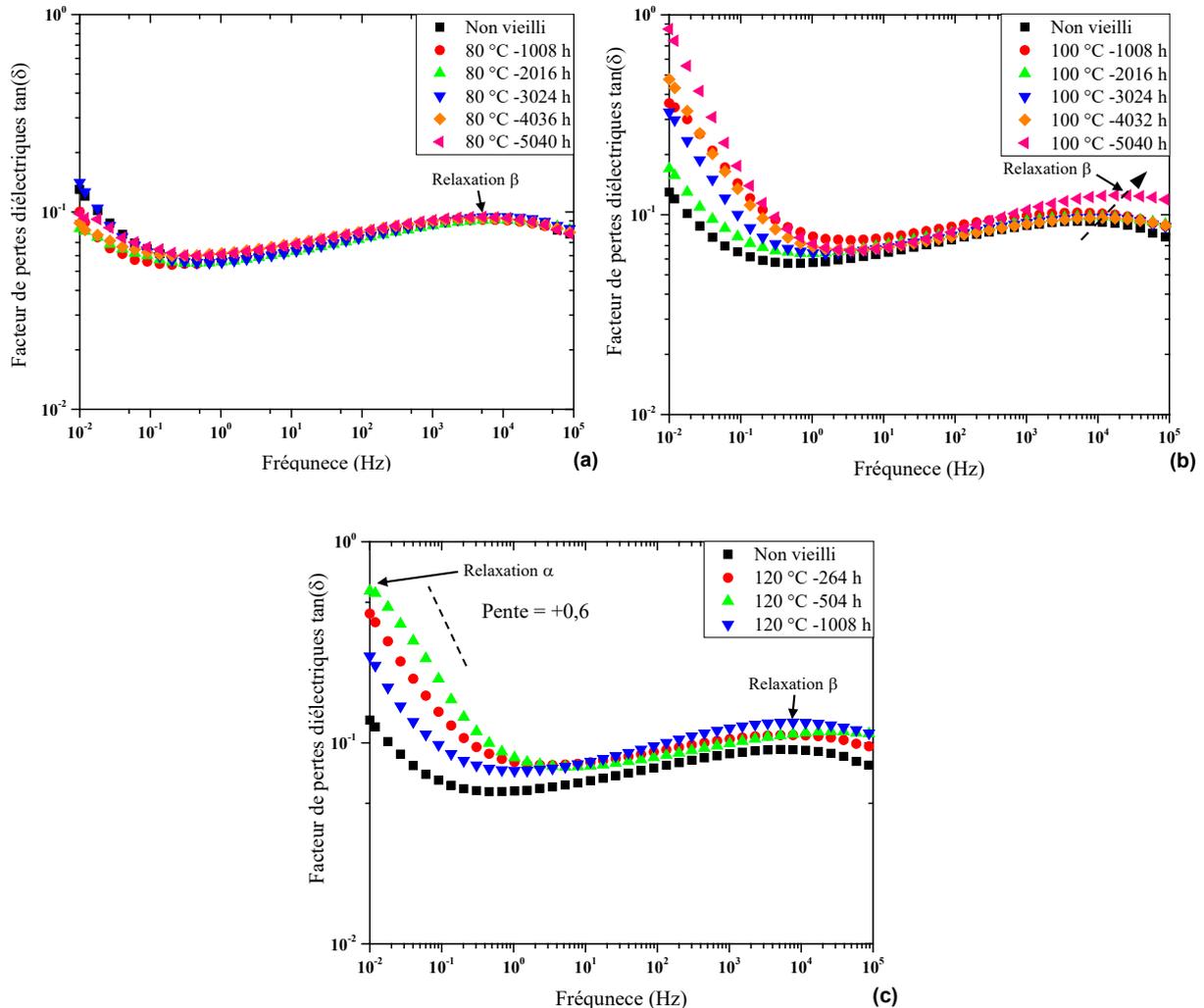


Figure IV.9. Dépendance du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence à 20 °C pour différents échantillons de PVC/B avant et après vieillissement

### IV.2.3. Conductivité électrique

Nous présentons à la figure IV.11 les variations de la conductivité électrique  $\sigma'_{AC}$  du PVC/B mesurée à 20 °C en fonction de la fréquence pour différentes conditions du vieillissement. La figure IV.12 montre ces mêmes variations pour la conductivité mesurée à 70 °C. De prime à bord, les courbes de  $\sigma'_{AC}$  montrées ci-dessous sont très similaires aux courbes des variations de la conductivité du PRC présentées aux figures IV.5 et 6. Néanmoins, la conductivité du PVC/B demeure plus élevée par rapport à celle du PRC à cause de la nature polaire du premier matériau. La conductivité du PVC/B évolue, comme dans le PRC et dans de nombreux matériaux, de manière linéaire avec la fréquence selon une pente égale à +1 dans la gamme des hautes fréquences ( $f > 0,5$  Hz à 20 °C et  $f > 500$  Hz à 70 °C).

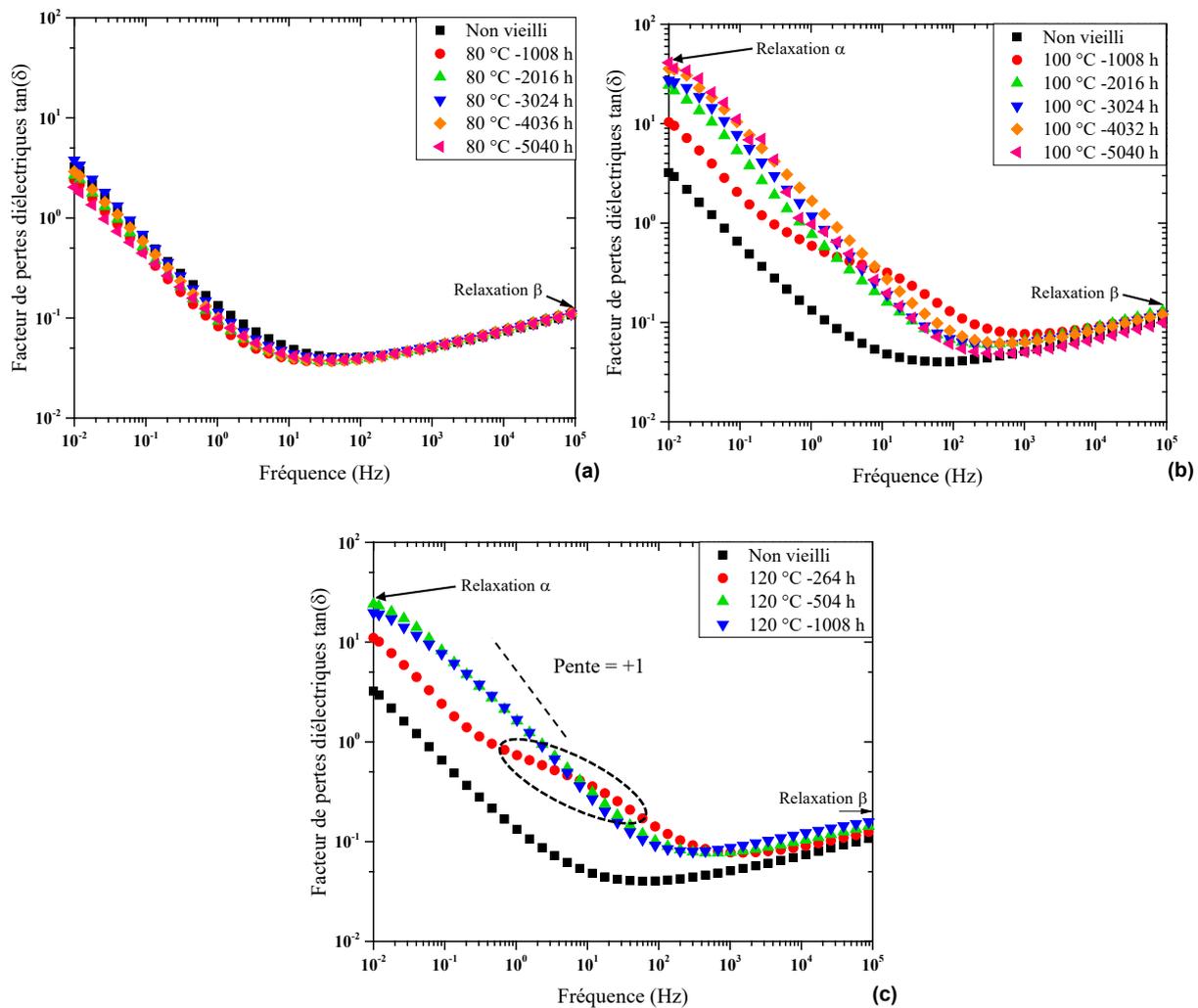


Figure IV.10. Dépendance du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence à 70 °C pour différents échantillons de PVC/B avant et après vieillissement

Aux basses fréquences, nous pouvons remarquer que la conductivité devient progressivement indépendante de la fréquence, quand la température augmente, et laisse apparaître un ‘plateau’ horizontal. L’amplitude de ce plateau correspond à la conductivité  $\sigma_{DC}$  à une température donnée. Comme cela a été souvent observé dans les matériaux diélectriques, la gamme de fréquences correspondant au plateau de conduction DC s’étend vers les hautes fréquences quand la température augmente montrant ainsi l’activation thermique de la conductivité  $\sigma_{DC}$  [38].

Par ailleurs, d’après les figures IV.11.a et IV.12.b, l’effet du vieillissement à 80 °C sur la conductivité du PVC/B est négligeable. Cependant, l’effet du vieillissement à 100 et 120 °C apparaît au niveau du plateau horizontal. Par exemple, la conductivité mesurée à 20 °C pour la fréquence 0,01 Hz augmente d’une décade après 5040 h du vieillissement à 100 °C et après 504 h à 120 °C (figure IV.11). Pour ces derniers échantillons, l’augmentation se fait par deux décades à la même fréquence lorsque la température monte à 70 °C (figure IV.12).

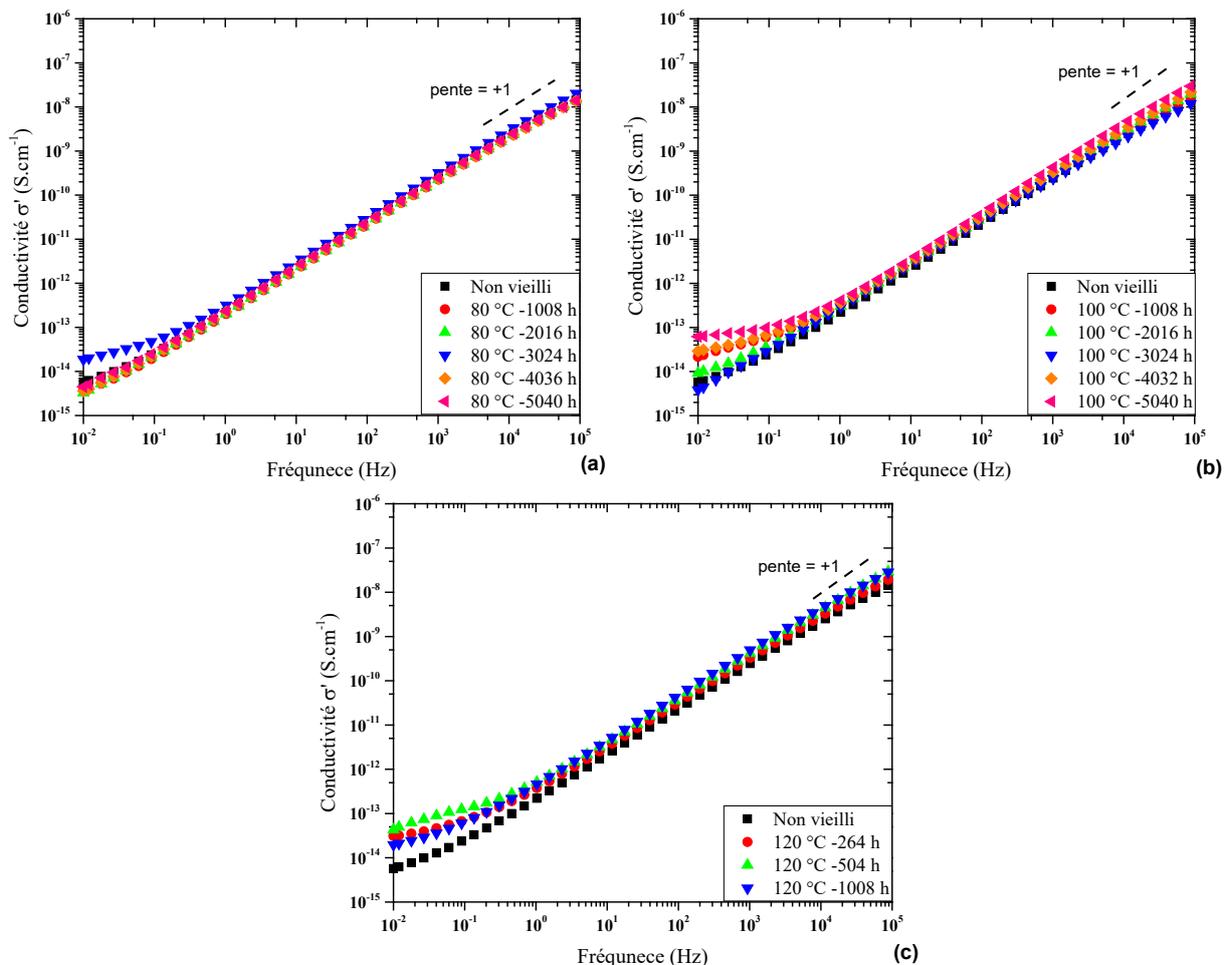


Figure IV.11. Dépendance de la conductivité électrique en fonction de la fréquence à 20 °C pour différents échantillons de PVC/B avant et après vieillissement

#### IV.2.4. Discussions des résultats relatifs au PVC/B

Il est possible d'observer le caractère polaire du PVC/B à travers l'augmentation de  $\epsilon'_r$  lorsque la fréquence diminue où la permittivité évolue bien de manière quasiment linéaire. D'après les résultats de l'analyse FTIR du PVC/B présentés dans III.1.2.2, les réactions de déshydrochloruration dans le PVC conduit à la formation des doubles liaisons alors que l'oxydation thermique résulte de la formation de groupes polaires, tels que les groupes carbonyles, peroxyde et hydroxyle. En conséquence de la rupture de la chaîne macromoléculaire et l'accroissement extravagant des groupes polaires, la permittivité augmente de manière significative à 100 et 120 °C. Cependant, ces réactions semblent encore avoir un effet limité sur la polarisation diélectrique du PVC/B à 80 °C.

Se fondant sur le concept du dipôle macroscopique établie par Coelho [74], l'accroissement de  $\epsilon'_r$  aux basses fréquences est attribué au phénomène de polarisation interfaciale Maxwell-Wagner-Sillars. Cette augmentation pourrait s'expliquer par des accumulations locales de charges électriques dans le PVC/B, en particulier aux électrodes. En effet, sous un champ électrique AC et à basse fréquence, les porteurs de charges positifs (respectivement négatifs) ont suffisamment de temps pour se déplacer et s'accumuler au voisinage de l'électrode polarisée négativement (respectivement positivement) ce qui forme une charge d'espace à l'interface matériau-électrode. Ces charges d'espace forment alors un dipôle de taille macroscopique qui en régime AC va se relaxer à une certaine fréquence [74, 75].

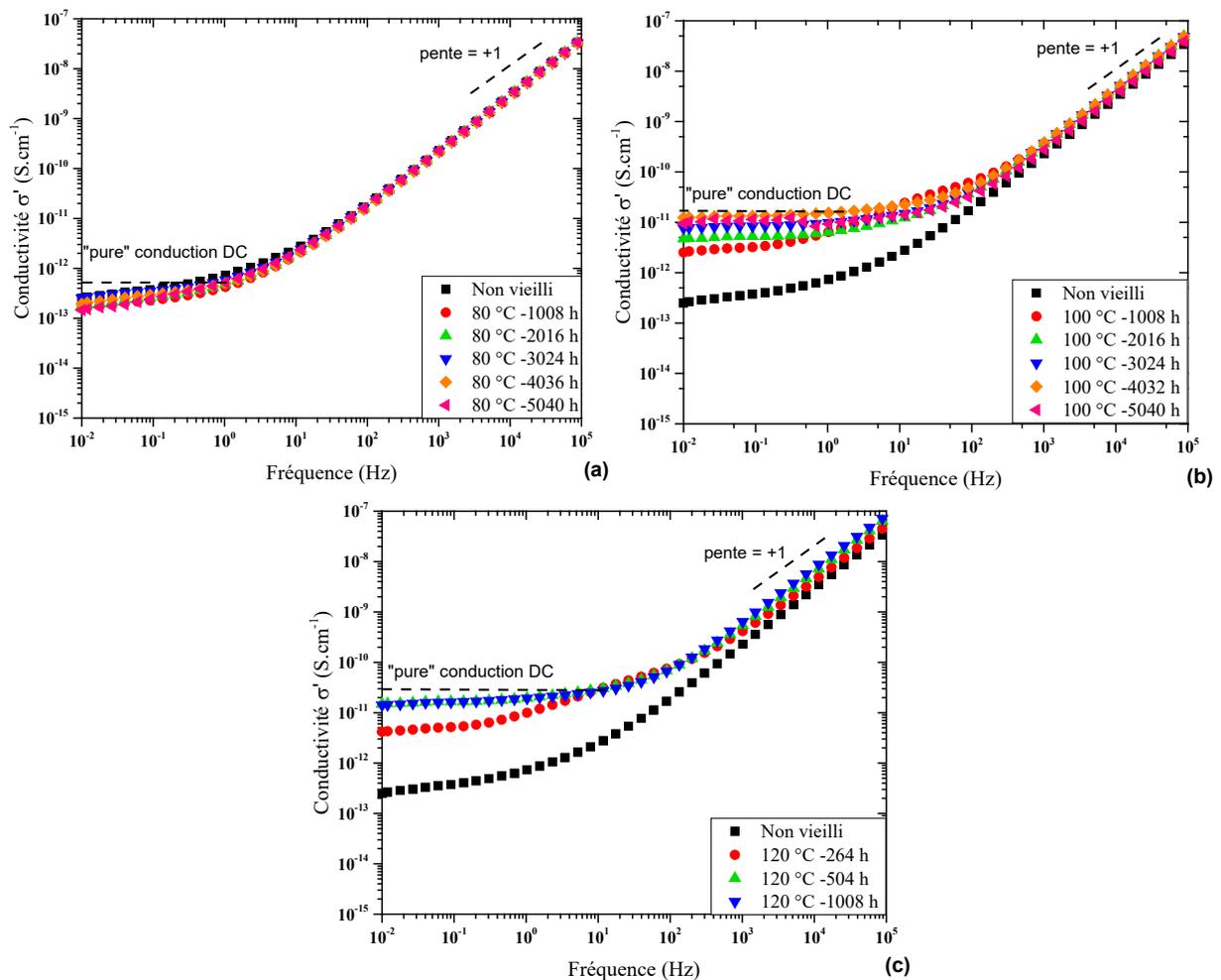


Figure IV.12. Dépendance de la conductivité électrique en fonction de la fréquence à 70 °C pour différents échantillons de PVC/B avant et après vieillissement

Avec l'augmentation de la température d'essai, la valeur de  $\varepsilon'_r$  est déterminée par le nombre de dipôles d'orientation par unité de volume et de leurs moments dipolaires [76]. Lorsque la température augmente, la viscosité du PVC/B diminue et les dipôles gagnent suffisamment d'énergie pour pouvoir facilement s'orienter dans la direction du champ électrique appliqué, donc  $\varepsilon'_r$  augmente avec l'augmentation de la température. Aussi, le volume spécifique du PVC/B augmente avec l'augmentation de la température, et par conséquent la permittivité augmente à des températures plus élevées [76].

En ce qui concerne le facteur de pertes diélectriques, l'augmentation significative des pertes aux basses fréquences est liée à la polarisation interfaciale (Maxwell-Wagner -Sillars) et au phénomène de conduction, comme nous l'avons cité précédemment pour la permittivité. Nous pouvons ainsi observer l'évolution fréquentielle des deux phénomènes de relaxation. La relaxation  $\beta$  apparaît entre  $10^3$  et  $10^5$  Hz pour la température 20 °C. Elle se décale vers les hautes fréquences quand la température devient 70 °C. Cette relaxation  $\beta$  correspond aux mouvements locaux de chaînes principales du PVC/B [77]. La deuxième relaxation  $\alpha$  se produit autour de la température de transition vitreuse, elle est associée à un réarrangement conformationnel de macromolécules dans la région amorphe [78]. Nous avons vérifié que l'intensité de cette relaxation augmente considérablement quand la fréquence diminue. Cependant, il existe différents mécanismes qui affectent la relaxation  $\alpha$  tels que la polarisation des électrodes due à l'accumulation des charges et le déplacement des impuretés et des groupes polaires produits lors de la dégradation de la structure chimique du PVC/B.

En outre, l'intensité de la relaxation  $\alpha$  augmente avec l'augmentation de la température où l'augmentation de la mobilité moléculaire provoque la réorientation des dipôles suivant le champ électrique. Cette observation implique que le moment dipolaire dû à l'apparition des groupes carbonyle C=O ce qui induit une meilleure réorientation moléculaire [10]. Aussi, des atomes de chlore « instables » générés par déshydrochloruration pourraient se séparer de la chaîne PVC et se combiner avec un H voisin pour former du HCl. Si l'on suppose que la molécule HCl se dissocie dans le PVC en ions H<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>, ces ions pourraient donc participer à la conduction et donc les pertes diélectriques. Nous pouvons dire que le phénomène de relaxation  $\alpha$  pourrait refléter le degré de dégradation du PVC/B. Par contre, l'intensité de la relaxation  $\beta$  semble faiblement affectée par le vieillissement thermique.

Relativement à la conductivité électrique, l'évolution de  $\sigma'_{AC}$  avec la fréquence est en accord avec l'expression I.9. Nous remarquons également l'existence des deux relaxations  $\alpha$  et  $\beta$ . A la basse température 20 °C et dans la gamme des hautes fréquences, la relaxation  $\beta$  est trouvée. Elle est caractérisée par l'évolution linéaire de la conductivité avec la fréquence où la conductivité est attribuée essentiellement à l'orientation dipolaire. La relaxation  $\alpha$  apparaît aux basses fréquences lorsque  $\sigma'_{AC}$  devient progressivement indépendante de la fréquence et tend vers une valeur constante qui représente  $\sigma_{DC}$ . L'origine de cette relaxation  $\alpha$  est la polarisation interfaciale (MWS) due à une certaine hétérogénéité dans le matériau et au niveau des électrodes.

En conséquence de la décomposition chimique du PVC/B après vieillissement thermique et la génération des groupes polaires à 100 et 120 °C montré dans III.1.2.2, la conduction ionique joue un rôle important dans le comportement électrique du PVC/B aux basses fréquences [71, 79]. En fait, la molécule HCl se dissocie dans le PVC en ions H<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>, ces ions pourraient donc participer à la conduction du PVC/B lorsque le stabilisant est consommé. Une deuxième hypothèse a été rapportée par P. Quennehen [10], il suppose que les porteurs de charges seraient probablement les protons et ions carboxylates issus de la dissociation des acides carboxyliques résultants de la réaction de stabilisation. La concentration de protons et ions carboxylates pourrait éventuellement augmenter si l'élévation de la température déplaçait l'équilibre de dissociation de l'acide carboxylique. La déshydrochloruration pourrait également être impliquée dans ce comportement par la création de doubles liaisons facilitant encore plus la mobilité des charges [10].

D'autre part, nous avons observé une très faible diminution de la conductivité de  $1,02 \times 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$  après 5040 h du vieillissement à 80 °C. Une telle diminution pourrait être liée à une perte des plastifiants. Le comportement observé est expliqué par certains auteurs [10, 79] par un effet conjoint lié à une diminution de la viscosité qui rend la mobilité des porteurs de charge plus difficile.

Un pic de relaxation intermédiaire a été observé entre 1 et 100 Hz à la température 70 °C dans le cas des échantillons vieillis à 100 °C pendant 1008 h et à 120 °C pendant 264 h (figure IV.10). Ce processus de relaxation a été rapporté pour le PVC comme une relaxation  $\alpha'$  [78, 80] mais son effet est faible et n'est pas toujours observé en comparaison avec le processus de relaxation  $\alpha$ .

### IV.3. Conclusion

Le travail décrit dans ce chapitre expose les résultats de l'analyse des propriétés diélectriques du PRC et du PVC/B après vieillissement thermique. Afin de mieux comprendre l'évolution du comportement diélectrique de ces matériaux, la permittivité relative  $\epsilon'_r$ , le facteur de pertes diélectriques  $\tan(\delta)$  et la conductivité électrique  $\sigma'_{AC}$  ont été caractérisés dans la gamme des fréquences entre  $10^{-2}$  et  $10^5$  Hz à deux températures différentes.

L'étude de ces propriétés diélectriques a d'abord permis d'identifier les mécanismes de relaxation présents et leur évolution au cours du vieillissement. Le pic de relaxation  $\beta$  de faible amplitude, qui apparaît à haute fréquence, pourrait être attribué à une polarisation liée à l'orientation des dipôles. Par contre, le deuxième pic de relaxation  $\alpha$  pourrait être lié à la polarisation interfaciale de type MWS en volume et en surface ainsi que le déplacement des porteurs des charges. L'intensité de cette relaxation montre une forte corrélation avec le degré de dégradation du PRC et de PVC/B. Elle augmente suite à la génération des produits d'oxydation et des groupes polaires dans le cas du PRC, et à la dissociation chimique et à la déshydrochloruration dans le cas du PVC/B. Nous avons trouvé également que la non-homogénéité de la couleur du PRC semble refléter une forte dégradation due à l'accroissement des valeurs des pertes et de la conductivité en conséquence de l'augmentation des interfaces dans le matériau.

De ce fait, les résultats trouvés pour les deux matériaux révèlent certainement les effets des mécanismes de vieillissement physico-chimique étudiés dans le chapitre III sur les propriétés diélectriques. En plus, une amélioration de ces propriétés pourrait être observée (c.-à-d. diminution de la permittivité, les pertes et la conductivité) au début du vieillissement à des températures relativement faibles. Celle-ci est due, dans le cas du PRC, aux réactions de post-réticulation et à la recristallisation de certaines régions en volume comme il a été trouvé auparavant par la DSC. Ceci permettrait d'atténuer l'accumulation de la charge d'espace et de rendre la polarisation d'orientation plus difficile de se produire. En revanche, la perte du plastifiant dans le PVC/B pourrait impliquer une diminution de la conductivité volumique par un effet conjoint lié à une diminution de la viscosité qui rend la mobilité des porteurs de charge plus difficile.

À travers ce chapitre, une assez bonne corrélation avec les analyses physico-chimiques présentées dans le chapitre III a pu être faite. Nous avons remarqué aussi la bonne corrélation entre nos résultats et celles reportées dans la littérature.

# Chapitre

# V

## APPLICATION DES METHODES DE TRAITEMENT DU SIGNAL POUR L'ANALYSE DU COURANT VOLUMIQUE DANS LE PRC ET LE PVC/B EN FONCTION DU VIEILLISSEMENT

---

Le but de ce chapitre est de présenter de manière succincte les méthodes de traitement du signal par la transformée de Fourier, la transformée en ondelettes et la méthode de récurrent plot. Nous mettons l'accent particulièrement sur la définition de la transformée en ondelettes et ces propriétés, la théorie de la transformée en ondelettes discrète dans laquelle nous décrivons les principales idées se rapportant à l'analyse multi-résolution. Par la suite, nous introduisons le diagramme de récurrence RP.

Dans une deuxième partie, nous présentons les résultats obtenus lors de nos essais expérimentaux au laboratoire de Recherche en Electrotechnique de l'ENP et leurs interprétations. Nous exploitons les signaux du courant volumique obtenus pour les différentes durées de vieillissement, en utilisant les différentes méthodes de traitement de signal. La première méthode se base sur l'analyse spectrale en utilisant la transformée de Fourier rapide (FFT). La seconde méthode se base sur la technique de la transformée en ondelettes discrète. Enfin, comme dernière méthode, nous utilisons la technique de la Récurrent Plot.

## V.1. Introduction aux méthodes de traitement du signal

On peut dire que la théorie du signal est l'art de détecter dans les signaux peu compréhensibles, peu lisibles, confus, les informations qui intéressent. Bien souvent il faut éliminer des parasites qui corrompent la lecture où les informations recherchées ne sont pas visibles. C'est le cas par exemple quand elles correspondent à un phénomène vibratoire de haute fréquence. Un tracé en fonction de  $t$  est rarement informatif

### V.1.1. Transformée de Fourier

La transformée de Fourier est très bien adaptée pour l'analyse de nombreux signaux. La transformée de Fourier d'une fonction dépendant d'une variable (par exemple du temps) est devenue si naturelle que sa représentation graphique est généralement aussi utile, voire plus, que celle de la fonction elle-même.

La transformée de Fourier permet de transformer un signal de domaine temporel dans son domaine de fréquence pour en extraire des contenus harmoniques. Dans ce travail, les signaux obtenus sont périodiques et discrets dans le temps, par conséquent, la méthode de la transformée de Fourier discrète (TFD) a été élaborée, où la discrétisation et l'intégration numérique sont nécessaires [81]. La représentation fréquentielle d'un signal est exprimée par l'équation (V.1) comme suit :

$$X(k) = \sum_{n=0}^{N-1} x(n).e^{-j2\pi kn / N} \quad (V.1)$$

où  $X(k)$  et  $x(n)$  sont les vecteurs dans les domaines fréquentiel et temporel respectivement. De plus, la transformée de Fourier rapide (FFT) est largement utilisée pour implémenter et calculer numériquement la TFD avec un temps de calcul appréciable [81].

En outre, Les technologies actuelles utilisent des calculateurs numériques. Lorsque nous travaillons sous Matlab, le signal temporel est discrétisé, ce qui signifie que nous ne prenons pas en compte l'évolution du signal à tout instant (signal analogique), mais l'amplitude du signal a des instants bien réguliers. Il s'agit de l'échantillonnage. Le théorème d'échantillonnage énonce qu'un signal réel à fréquence maximale  $F_s$  doit être échantillonné avec une fréquence  $F_e$  supérieure ou égale à deux fois la fréquence maximale. Cette fréquence d'échantillonnage porte le nom de fréquence de Nyquist.

Lorsque cette condition n'est pas respectée, l'opération de reconstruction parfaite n'est plus possible et on assiste à une interférence des motifs : ce phénomène est connu sous le nom de repliement de spectre.

Nous nous intéressons à l'étude de l'évolution de l'amplitude ainsi qu'aux harmoniques du courant volumique en fonction du vieillissement des échantillons du PRC et du PVC/B. L'une des solutions destinées à déceler la présence d'harmoniques est le calcul du taux de distorsion harmonique, THD. Le taux de distorsion du courant mesuré peut être exprimé par l'équation (V.2) suivante :

$$I_{THD}(t) = \frac{\sqrt{\sum_{h=2}^H I_{h,RMS}^2(t)}}{I_{1,RMS}(t)} \quad (V.2)$$

où  $I_{h,RMS}(t)$  est la valeur efficace de l'harmonique  $h$  du courant,  $h$  est l'ordre d'harmonique et  $H$  est l'ordre le plus élevé des harmoniques obtenues [82].

## V.1.2. Transformée en ondelette et analyse multi-résolution

La transformée en ondelettes, tout comme la transformée de Fourier, sont des outils mathématiques de traitement de signal réalisant la décomposition d'un signal en différentes fonctions de base. Ces fonctions de base de la transformée en ondelettes permettent une résolution bidimensionnelle appelée plan temps-échelle. Le pavage du plan temps-fréquence induit par cette transformée a pour particularité de permettre une résolution temporelle fine aux hautes fréquences et une résolution fréquentielle fine aux faibles temps. Le résultat de cette transformation représente la projection d'un signal sur la base des fonctions ondelettes. Cette propriété permet souvent une analyse intéressante du signal mais reste rigide.

L'analyse par la technique des ondelettes fournit de meilleurs résultats pour le traitement local qui a pour objectif de détecter les points de discontinuités ou les zones déformées du signal, les composantes produites par des phénomènes transitoires, variables dans le temps et non stationnaires, qui sont souvent de hautes fréquences [83-84].

### V.1.2.1. Définitions et généralités

Selon Yves Meyer, « c'est le signal transitoire le plus simple que l'on puisse imaginer » [85], ou tout simplement, est une petite onde (ou vague) qui a un début et une fin. Il faut savoir qu'il existe de nombreuses ondelettes. Certaines ont des formules mathématiques explicites alors que d'autres sont construites à partir de propriétés mathématiques plus complexes.

Chaque ondelette possède des qualités bien spécifiques comme la symétrie, qui est utile pour éviter le déphasage, le nombre de moments nuls (c'est-à-dire le nombre d'oscillations) utile pour la compression, la régularité, utile pour obtenir des signaux reconstruits lisses et réguliers. Mathématiquement, pour qu'une fonction puisse être qualifiée d'ondelette, celle-ci doit remplir les conditions d'admissibilité (équation V.3) et de régularité (équation V.4) [86].

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{|\psi(\omega)|^2}{\omega} d\omega < +\infty \quad (V.3)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi(t) dt = 0 \quad (V.4)$$

où  $\psi(\omega)$  est la transformée de Fourier de  $\psi(t)$  Cette condition signifie que l'ondelette oscille, c'est-à-dire  $\psi(t)$  est une fonction de moyenne nulle. La condition de régularité impose à la fonction ondelette d'être lisse et concentrée dans les domaines temporel et fréquentiel. Deux grands domaines existent dans la transformée en ondelettes ; la transformée en ondelettes continue ainsi que la transformée en ondelettes discrète desquelles sont nées de nombreuses autres variantes. Les principaux concepts théoriques de ces méthodes sont exposés ci-après.

### V.1.2.2. Transformée en ondelettes continue (CWT)

La transformation en ondelettes continue  $\psi$  (Continuous Wavelet Transform CWT) consiste à créer, à partir d'une ondelette mère notée (qui ressemble à une petite onde) ou encore appelée ondelette analysante, une famille d'ondelettes. La transformation en ondelettes continue d'un signal  $f(t)$  est définie comme suit :

$$CWT_f(a,b) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \psi_{ab}^*(t) dt \quad (V.5)$$

où  $a$  est le facteur d'échelle,  $b$  est le paramètre de translation,  $CWT_f$  sont les coefficients d'ondelettes,  $\psi_{ab}(t)$  sont les ondelettes et « \* » indique la conjugaison complexe.

La variable 'a' joue le rôle de l'inverse de la fréquence : plus 'a' est petit moins l'ondelette (la fonction analysante) est étendue temporellement, donc plus la fréquence centrale de son spectre est élevée. On peut également interpréter cette expression comme une projection du signal sur une famille de fonctions analysantes  $\psi_{ab}$  construite à partir d'une fonction "mère" conformément à l'équation suivante :

$$\psi_{ab}(t) = \frac{1}{\sqrt{a}} \psi\left(\frac{t-b}{a}\right) \quad (V.6)$$

Dans la transformée en ondelettes, on décompose le signal à étudier  $f(t)$  selon une base de fonctions d'ondelettes localisées dans le temps. On obtient alors des coefficients numériques  $CWT_f$  : les coefficients d'ondelettes. Le calcul de ces coefficients est analogue à celui que l'on effectue lors d'une transformée de Fourier : on multiplie le signal par la fonction analysante puis on calcule l'intégrale du produit. On notera que l'on prend le conjugué de l'ondelette afin de pouvoir opérer une reconstruction exacte lors de la transformée inverse [87].

### V.1.2.3. Transformée en ondelettes discrète (DWT)

Il est facile de constater que la transformée en ondelettes continue est infiniment redondante car le facteur d'échelle 'a' et le pas de translation 'b' sont des réels, de plus cette transformée résulte du déplacement continu d'une fenêtre, dont les dimensions sont également continûment modifiées, le long du signal d'intérêt. Les fonctions de base dans le domaine continu ne possèdent pas la propriété d'orthogonalité ce qui entraîne une importante redondance dans les coefficients obtenus. Il s'agit donc d'élaborer des méthodes pour extraire rapidement l'information essentielle de ces transformées redondantes. Il est donc évident qu'une discrétisation de la transformée doit être envisagée si on souhaite obtenir une transformation non redondante [88-90].

La transformée en ondelette discrète est basée sur la décomposition d'un signal en sous bandes de fréquences ; elle permet un gain de calcul et une facilité d'implémentation grâce à l'analyse multi-résolution. Afin d'appliquer la transformée en ondelette aux signaux discrets, il convient de discrétiser la fonction  $\psi$  en utilisant des valeurs prises sur une grille discrète. La transformée en ondelette discrète a pour expression mathématique [88] :

$$DWT_f(m,n) = CWT_f(a = a_0^m, b = nb_0 a_0^m) = a_0^{-\frac{m}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \psi^*(a_0^{-m}t - nb_0) dt \quad (V.7)$$

$\psi$  est l'ondelette mère dilatée par le paramètre  $a_0^m$  et tradatée par  $nb_0 a_0^m$ . Si on choisit  $a_0=2$  et  $b_0=0$ , on a alors :

$$DWT_f(m,n) = 2^{-\frac{m}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \psi^*(2^{-m}t) dt \quad (V.8)$$

Certaines ondelettes peuvent être générées par analyse multi-résolution (AMR). Nous allons voir dans le paragraphe suivant comment les coefficients de la transformée en ondelettes discrète d'un signal peuvent être obtenus par l'AMR.

### V.1.2.4. Analyse multi-résolution

La transformée en ondelettes est un outil mathématique de traitement du signal. Cette méthode est largement utilisée dans plusieurs applications, y compris le filtrage des signaux et le traitement d'images [91]. Le concept de base de cette technique consiste à décomposer le signal en "ondelettes", qui sont des versions décalées ou dilatées d'une fonction de signal appelée "ondelette mère",  $\Psi$ , qui a pour utilité de permettre une résolution temporelle aux hautes

fréquences et une résolution fréquentielle aux faibles temps [92]. La transformée en ondelettes peut prendre deux formes : la transformée en ondelettes continue (CWT) et la transformée en ondelettes discrète (DWT) [92]. Ce dernier est adopté dans notre travail comme outil de diagnostic dans le but de détecter les bandes de fréquences du courant qui sont en corrélation avec le vieillissement thermique des matériaux polymères étudiés. Cela pourrait aider à prendre des décisions efficaces pour la classification de l'état de dégradation des isolants polymères. Pour ce faire, le signal est décomposé avec la DWT en utilisant l'ondelette mère de Daubechies 4 (Db4).

Après, le signal passe par deux filtres, hautes et basses fréquences (figure V.1). À la fin, nous obtenons un signal du courant décomposé en bandes de basses fréquences appelées approximations et d'autres de hautes fréquences appelées détails. Ainsi, le nombre des niveaux de décomposition calculé par l'expression (V.9) se limite à 11.

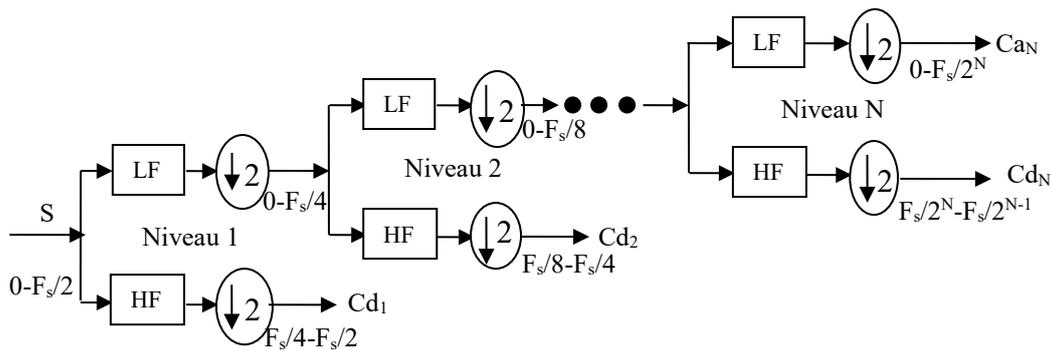


Figure V.1. Schéma de décomposition multi-niveaux par DWT

$$J_{\max} = \text{fix}(\log_2(\frac{N}{N_w} - 1)) \quad (\text{V.9})$$

où  $N$  est la longueur du signal, qui a pour valeur 25000 (nombre de points enregistrés par l'oscilloscope) dans notre étude,  $N_w$  est le nombre de coefficients des filtres relatifs à l'ondelette Db4 et la fonction  $\text{fix}$  est pour arrondir la valeur calculée à sa valeur entière la plus proche. De plus, les bandes fréquentielles correspondant aux différents détails du signal du courant pour une fréquence d'échantillonnage de  $f_s=500$  kHz, sont présentées dans le tableau V.1 :

Tableau V.1. Bandes fréquentielles des détails du signal du courant décomposé

Détails ( $d_i$ ) de la décomposition par la DWT	Bandes fréquentielles (Hz)
$d_1$	250000-125000
$d_2$	125000-62500
$d_3$	62500-31250
$d_4$	31250-15625
$d_5$	15625-7812,5
$d_6$	7812,5-3906,25
$d_7$	3906,25-1953,125
$d_8$	1953,125-976,5625
$d_9$	976,5625-488,2812
$d_{10}$	488,2812-244,1406
$d_{11}$	244,1406-122,0703

Les déviations standards (STD) des composantes fréquentielles sont calculées par une méthode appelée Standard Deviation- Multi Résolution Analysis (STD-MRA). En effet, la STD-MRA est une représentation de la déviation standard qui permet de mesurer qualitativement l'énergie du signal et identifier les composantes fréquentielles susceptibles de caractériser le degré de vieillissement de nos échantillons [91]. La déviation standard (STD) indique la dispersion des valeurs du détail/approximation du courant volumique de sa valeur moyenne [92], elle est donnée par l'expression (V.10) comme suit :

$$S_{T=D} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_n} [D_n(i) - \mu_n]^2}{N_n - 1}} \quad (V.10)$$

où  $STD$  est la déviation standard du détail,  $\mu_n$  et  $N_n$  sont respectivement la moyenne et la taille du vecteur  $D_n$ .

### V.1.3. Diagramme de récurrence

La récurrence est une propriété fondamentale des systèmes dynamiques. Un outil puissant pour leur visualisation et l'analyse appelé récurrent plot (ou diagramme de référence en français) a été introduite à la fin des années 1980. Cette méthode représente l'aspect qualitatif de la théorie du chaos. En se basant sur l'étude de la récurrence d'états d'un système dynamique, cette méthode permet une reconstruction sans pertes des données, et donne un aperçu immédiat de l'état du processus étudié.

Un système dynamique est un système physique qui évolue. Il peut évoluer dans le temps ou par rapport à une autre variable suivant l'espace de phases considéré (on reviendra sur le terme 'espace de phases' dans ce chapitre). La trajectoire d'un objet en mouvement dans le temps est donc un système dynamique, ainsi que le nombre d'individus d'une population quelconque dans le temps, ou encore les valeurs d'une fonction (par exemple :  $y = 2x$ ) par rapport à la valeur de  $x$  [92, 93]. Pour suivre l'évolution de l'état d'un système dynamique, préalablement décrit avec des lois physiques, on définira à un instant donné un point dans un repère. Ce point caractérise l'état du système dans l'espace à cet instant. Cet espace est appelé « l'espace des phases » de dimension. Lorsque la variable d'évolution change de valeur (quand le temps s'écoule, par exemple), le point figurant à l'état du système décrit en général une courbe dans cet espace.

Le diagramme de récurrence est un outil graphique utilisé pour visualiser les récurrences des systèmes dynamiques. Il existe deux types distincts de diagrammes de récurrence : les diagrammes de récurrence non seuillés (unthresholded RPs or UTRPs) et seuillés (thresholded TRPs) [94, 95]. Dans un espace de phase  $m$ -dimensionnel donné, les RP sont formés en comparant tous les vecteurs les uns avec les autres. Ainsi, si la distance entre ces deux points est inférieure à un seuil  $\varepsilon$  prédéfini, les points sont considérés comme récurrents [93]. Le vecteur de l'espace de phase  $\vec{x}_i$  est reconstruit à partir d'une série temporelle en un espace d'immersion de dimensions  $m$  décrit comme suit :

$$\vec{x}_i = [x(i), x(i+\tau), \dots, x(i+(m-1)\tau)] , i=1, \dots, N \quad (V.11)$$

où  $m$  représente la dimension d'immersion,  $\tau$  est le retard et  $N$  est la longueur de la série temporelle. La dimension d'immersion  $m$  a été choisie  $m = 1$  en utilisant l'algorithme du plus proche voisin (False Nearest Neighbours). D'autre part, le temps de retard  $\tau$  a été déterminé par la méthode de l'information mutuelle (Average Mutual Information) [96], où  $\tau = 20$ . Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à la méthode UTRP où  $\varepsilon$  est mis à 0. Dans ce cas, les points  $(i, j)$  sont représentés par des points colorés selon la distance entre les points  $i$  et  $j$  dans l'espace des phases. La matrice de récurrence  $R_{i,j}$  est définie par :

$$R_{i,j} = \left\| \bar{x}_i - \bar{x}_j \right\|, i, j = (1, \dots, N) \quad (\text{V.12})$$

où  $\| \cdot \|$  est la norme euclidienne et  $N$  est le nombre des points mesurés. Dans notre étude, UTRP est utilisé pour l'analyse qualitative des formes d'onde du courant volumique. En effet, la représentation 2D par UTRP a des topologies et structures distinctes. Cela a pour intérêt d'étudier la relation entre le vieillissement thermique et les changements des topologies dans les diagrammes de récurrence. Dans ces derniers, les distances euclidiennes entre tous les vecteurs de l'espace de phase sont associées aux couleurs, cela est indiqué avec des barres de couleur dans chaque diagramme UTRP. La couleur bleue signifie que les points sont proches les uns des autres, par contre, si la couleur tend au rouge, les points sont plus éloignés.

## V.2. Applications et résultats expérimentaux

Cette partie est dédiée à la présentation des résultats expérimentaux de l'analyse du courant par des méthodes de traitement de signal. Les valeurs RMS et THD du courant sont évaluées en fonction du vieillissement sous cinq niveaux de tension appliquée. Par la suite, la représentation STD\_MRA ainsi que la technique UTRP sont utilisées pour extraire d'autres informations sur le signal du courant.

### V.2.1. Essais préliminaires

#### V.2.1.1. Vérification du niveau de bruit

De nombreuses précautions ont été prises pour éliminer les perturbations externes et les bruits lors des expérimentations. Les plus importantes sont :

- Notre installation expérimentale est placée dans une cage de Faraday ;
- la résistance de mesure a été placée dans un boîtier métallique mis à la terre recouvert d'aluminium formant un écran électrostatique;
- les câbles coaxiaux servent à récupérer les données de tension appliquée et de courant alternatif transmis à l'oscilloscope.

Au cours de nos expériences, le signal de courant a été vérifié avant chaque mesure. Il a été constaté que le signal de bruit coïncidait presque avec l'axe des temps (presque nul, environ  $0,84 \mu\text{A}$ ) comme montré à la figure V.2. En effet, l'effet de bruit pourrait être négligé.

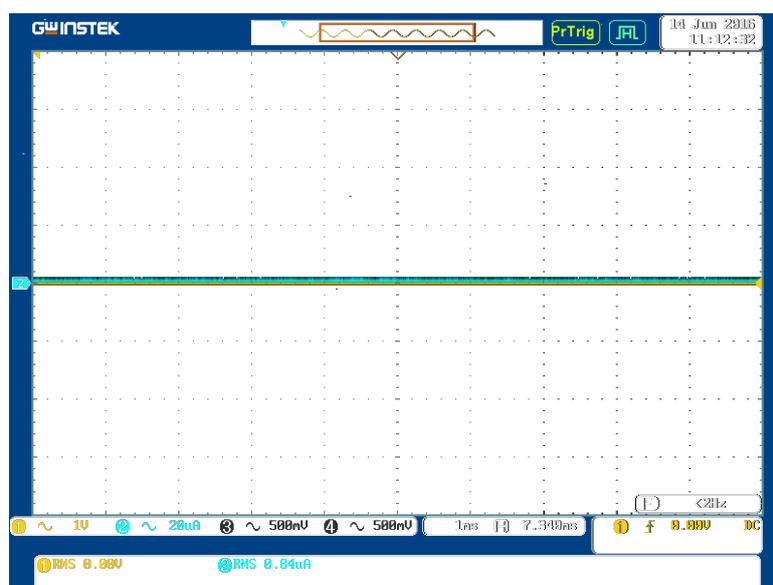


Figure V.2. Signal de bruit mesuré avec l'oscilloscope

### V.2.1.2. Analyse d'harmonique du signal de la tension appliquée

La figure V.3 montre que la forme d'onde de la tension appliquée est presque symétrique, mais légèrement distordue de la forme sinusoïdale. Il a été observé que le THD augmente avec l'augmentation de la tension appliquée. Pour l'analyse du signal, nous nous sommes limités à la forme d'onde de la tension appliquée relative à 12 kV correspondant au cas le plus défavorable. De plus, la figure V.4 montre les composantes de fréquence obtenues à l'aide du calcul de la FFT. Seuls les fondamentaux (50 Hz) et le cinquième harmonique (250 Hz) sont observés.

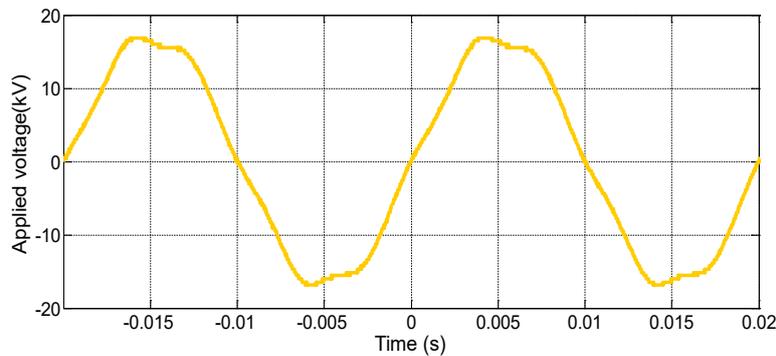


Figure V.3. Représentation de la forme d'onde de tension appliquée de 12 kV

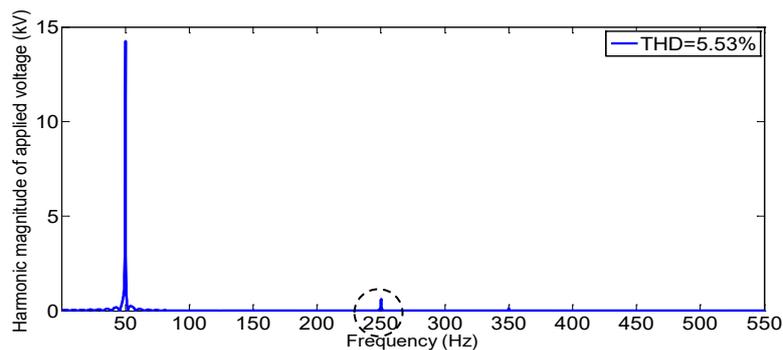


Figure V.4. Diagramme de spectre de fréquence du signal de tension appliquée de 12 kV

La distorsion de la forme d'onde de la tension appliquée est causée par les caractéristiques de magnétisation non linéaires du noyau du transformateur haute tension [97]. Bien que la tension primaire appliquée soit sinusoïdale, un courant magnétisant non sinusoïdal sera produit. Par conséquent, la chute de tension résultante à travers l'impédance du transformateur sera non sinusoïdale. Cette chute de tension est soustraite de la tension d'entrée sinusoïdale générant une tension secondaire déformée [97]. Le tableau V.2 donne les paramètres du signal.

Tableau V.2. Caractéristiques du signal de la tension appliquée

Paramètre	Valeur
$V_{rms}$ (kV)	12,02
$V_{peak}$ (kV)	16,87
Fréquence (Hz)	50
THD (%)	5,53
Facteur de crête $F = V_{peak} / V_{rms}$	1,40

Selon les normes IEEE 519 [98] et CEI 60060-1 [99] (indiquant que la distorsion de la tension d'essai doit être d'environ 5% et le facteur de crête compris entre 1,344 et 1,485), nos

résultats pourraient être acceptés. Par conséquent, la contribution de la distorsion correspondante peut être considérée comme négligeable.

## V.2.2. Analyse du courant volumique en fonction du vieillissement

### V.2.2.1. Résultats relatifs au Polyéthylène Réticulé Chimiquement (PRC)

#### V.2.2.1.1. Amplitude du courant et analyse d'harmoniques par FFT

La figure V.5 représente les signaux du courant volumique alternatif obtenus sous 12 kV après 5040 h de vieillissement thermique à 80, 100, 120 °C et après 2520 h à 140 °C. Comme l'amplitude et la distorsion du courant augmentent avec la tension appliquée, nous nous sommes basés sur les résultats obtenus pour le niveau de tension de 12 kV correspondant au cas le plus défavorable.

Les signaux sont tracés et comparés à celui enregistré à partir de l'échantillon non vieilli. Nous remarquons que le déphasage courant-tension est supérieur à 84°, ce qui traduit le comportement très capacitif du PRC. En outre, nous constatons que les ondes du courant sont déformées par rapport à la forme sinusoïdale et prennent la forme d'un « M ». En plus, la Figure V.5 montre que le vieillissement à 80, 100 et 120 °C, a une très faible influence sur la valeur efficace du courant ainsi que sa phase. Néanmoins, à 140 °C, l'amplitude du courant augmente de manière significative, tandis que le comportement capacitif reste dominant.

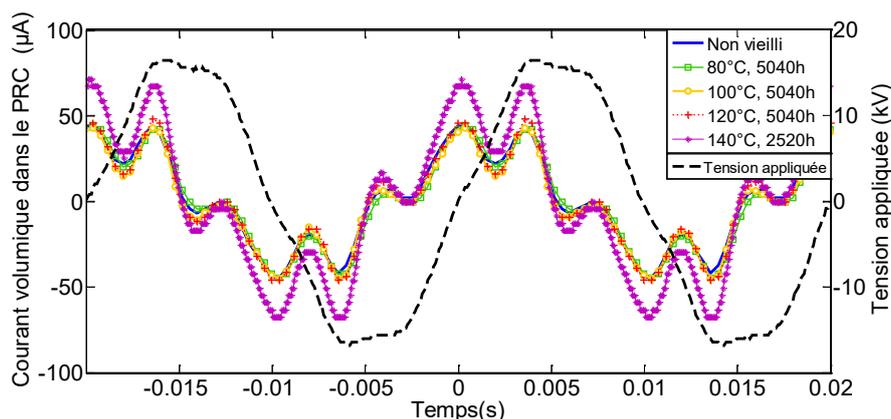


Figure V.5. Formes d'ondes de la tension appliquée et du courant volumique dans le PRC avant et après vieillissement

D'après le tracé du spectre de fréquence à la figure V.6, les signaux du courant, illustrés à la figure V.5, contiennent essentiellement le 5<sup>ème</sup> harmonique (250 Hz) et le 7<sup>ème</sup> harmonique (350 Hz). En fait, nous avons vérifié que les principaux harmoniques existant dans l'onde de la tension appliquée sont ceux du 5<sup>ème</sup> (250 Hz) et du 7<sup>ème</sup> (350 Hz) avec un THD de 5,53 %. Ces composants deviennent plus importants dans le signal du courant dû au comportement capacitif du PRC. L'existence de ces deux composants dans le signal de courant peut expliquer la forme "M" trouvée précédemment.

En plus, ces harmoniques contribuent considérablement au THD. Par contre, les harmoniques 9 (450 Hz) et 11 (550 Hz) pourraient être négligés. Les variations des valeurs RMS des signaux du courant pour les échantillons du PRC vieillis sont illustrées à la figure V.7. Nous observons que la valeur RMS augmente avec l'augmentation de la tension.

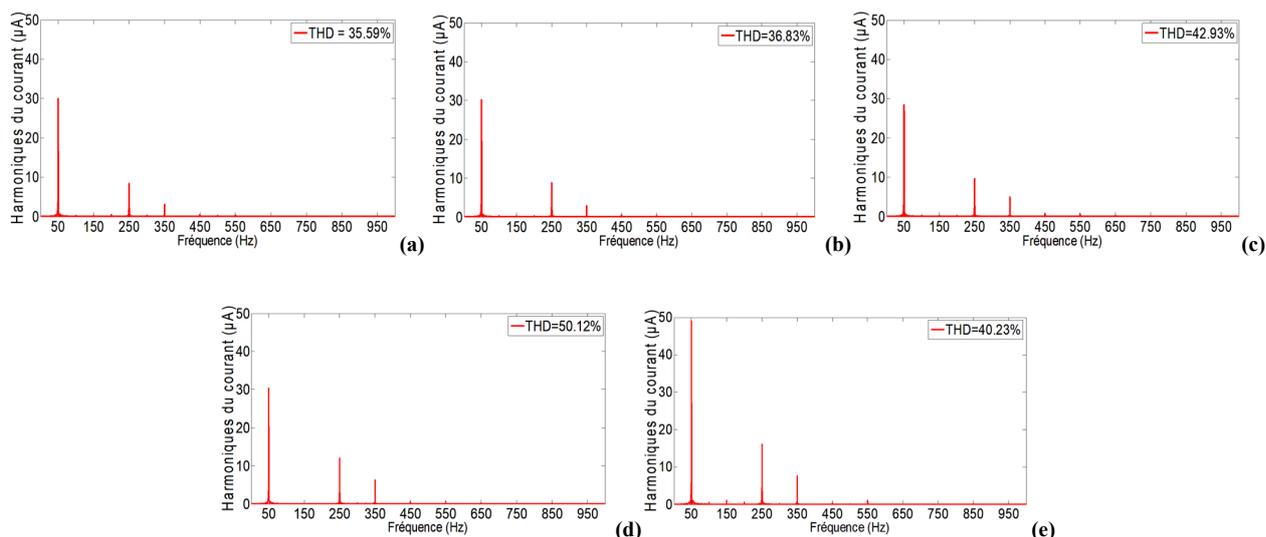


Figure V.6. Spectre de fréquence du courant dans des échantillons du PRC sous 12 kV : (a) avant vieillissement, (b) vieilli à 80 °C pendant 5040 h, (c) vieilli à 100 °C pendant 5040 h, (d) à 120 °C pendant 5040 h, (e) à 140 °C pendant 2520 h

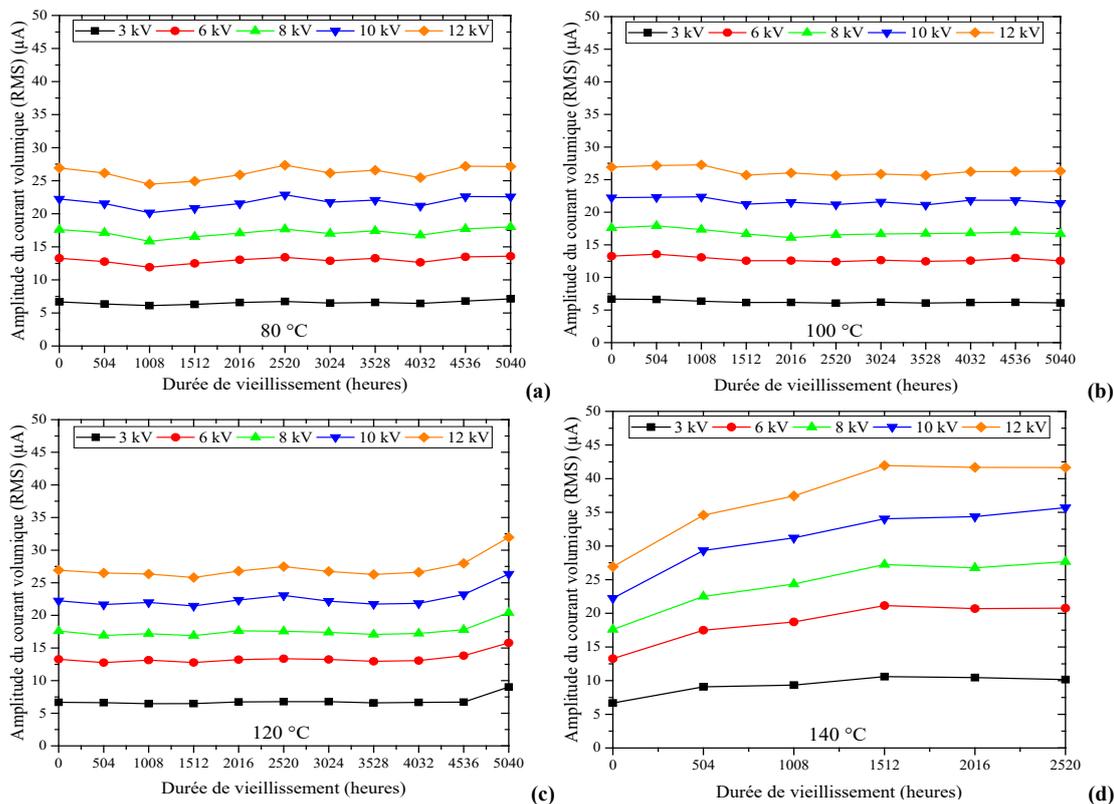


Figure V.7. Variation de l'amplitude du courant volumique du PRC en fonction de la durée de vieillissement à : (a) 80 °C, (b) 100 °C, (c) 120 °C, (d) 140 °C

De plus, on peut considérer que lorsque la température du vieillissement est inférieure à 120 °C, l'amplitude du courant reste pratiquement inchangée pendant le vieillissement. Nous observons une augmentation du courant après 5040 h de vieillissement à 120 °C. En revanche, le courant augmente continuellement à 140 °C avec le temps de vieillissement de 0 à 1512 h, puis il devient pratiquement constant. Ces résultats sont bien corrélés avec ceux trouvés pour les propriétés diélectriques dans le chapitre IV précédent.

La figure V.8 présente les variations du THD du courant en fonction du temps de vieillissement du PRC. Les courbes du THD correspondant aux tensions 3, 6 et 8 kV, révèlent que le taux de distorsion n'est pas toujours corrélé avec la tension appliquée. Cependant, dans tous les échantillons, les valeurs du THD sont clairement les plus élevées pour le niveau de tension 12 kV. Par ailleurs, la variation de THD présente certaines fluctuations, principalement à 80 et 100 °C. On peut également remarquer que plus la température de vieillissement est basse, plus ces fluctuations sont importantes. En d'autres termes, ces courbes peuvent avoir tendance à prendre une forme concave lorsque la température de vieillissement augmente.

Comme illustré à la figure V.8, on peut distinguer la forme concave de la courbe de variation du THD à 120 et 140 °C. Pour tous les niveaux de tension, le THD diminue au début du vieillissement à 140 °C (jusqu'à 504 h), ce qui signifie que le fondamental devient plus dominant devant les autres harmoniques. Après 2016 h, le THD augmente et dépasse la valeur obtenue avant le vieillissement, sauf pour 6 kV, où la valeur calculée du THD est presque égale à celle avant vieillissement.

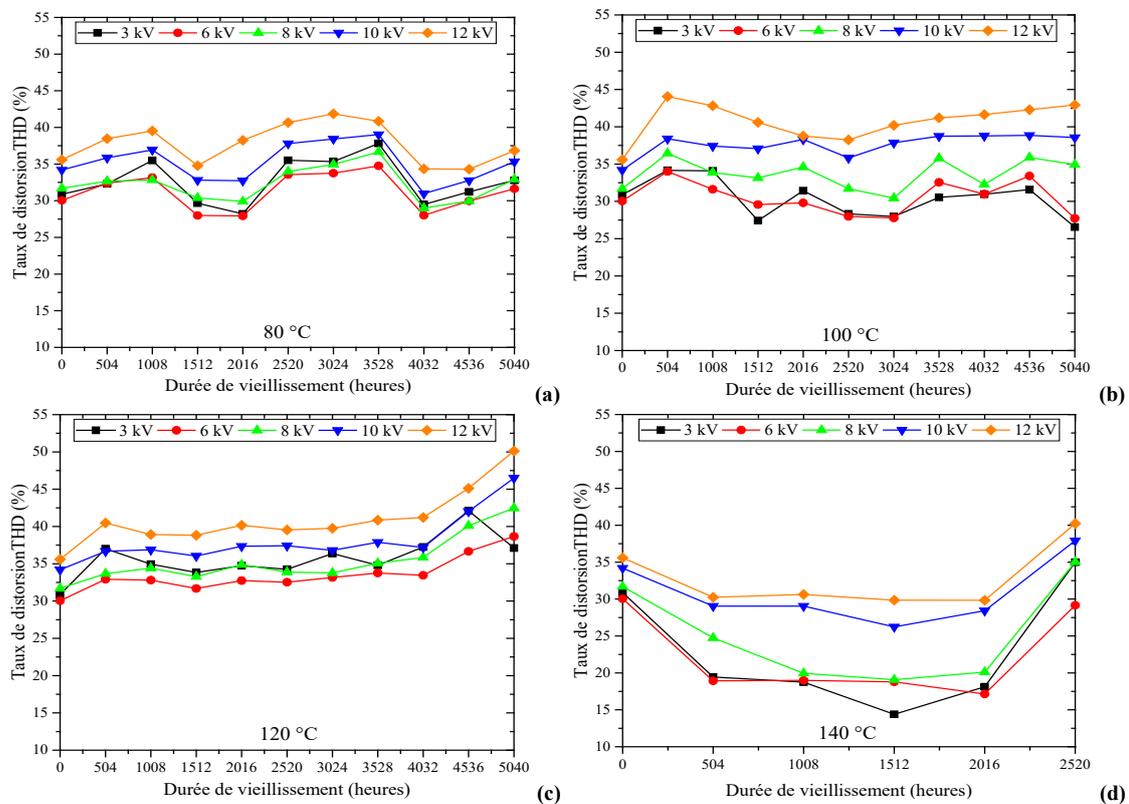


Figure V.8. Variation du taux de distorsion THD dans le PRC en fonction de la durée de vieillissement à : (a) 80 °C, (b) 100 °C, (c) 120 °C, (d) 140 °C

### V.2.2.1.2. Résultats de l'analyse par l'approche STD-MRA

Dans cette partie, nous représentons les résultats obtenus par la méthode de décomposition en ondelettes appliquée sur les signaux du courant mesuré pour le PRC. La représentation STD-MRA est adoptée pour identifier les bandes fréquentielles corrélées avec la dégradation des échantillons du PRC sous vieillissement thermique. L'évolution des détails  $d_9$ ,  $d_{10}$  et  $d_{11}$  avec le vieillissement thermique est représentée à la figure V.9. Cette dernière montre que seule l'amplitude des signaux des détails augmente bien que leurs formes en ondelettes n'étaient pas significativement affectées.

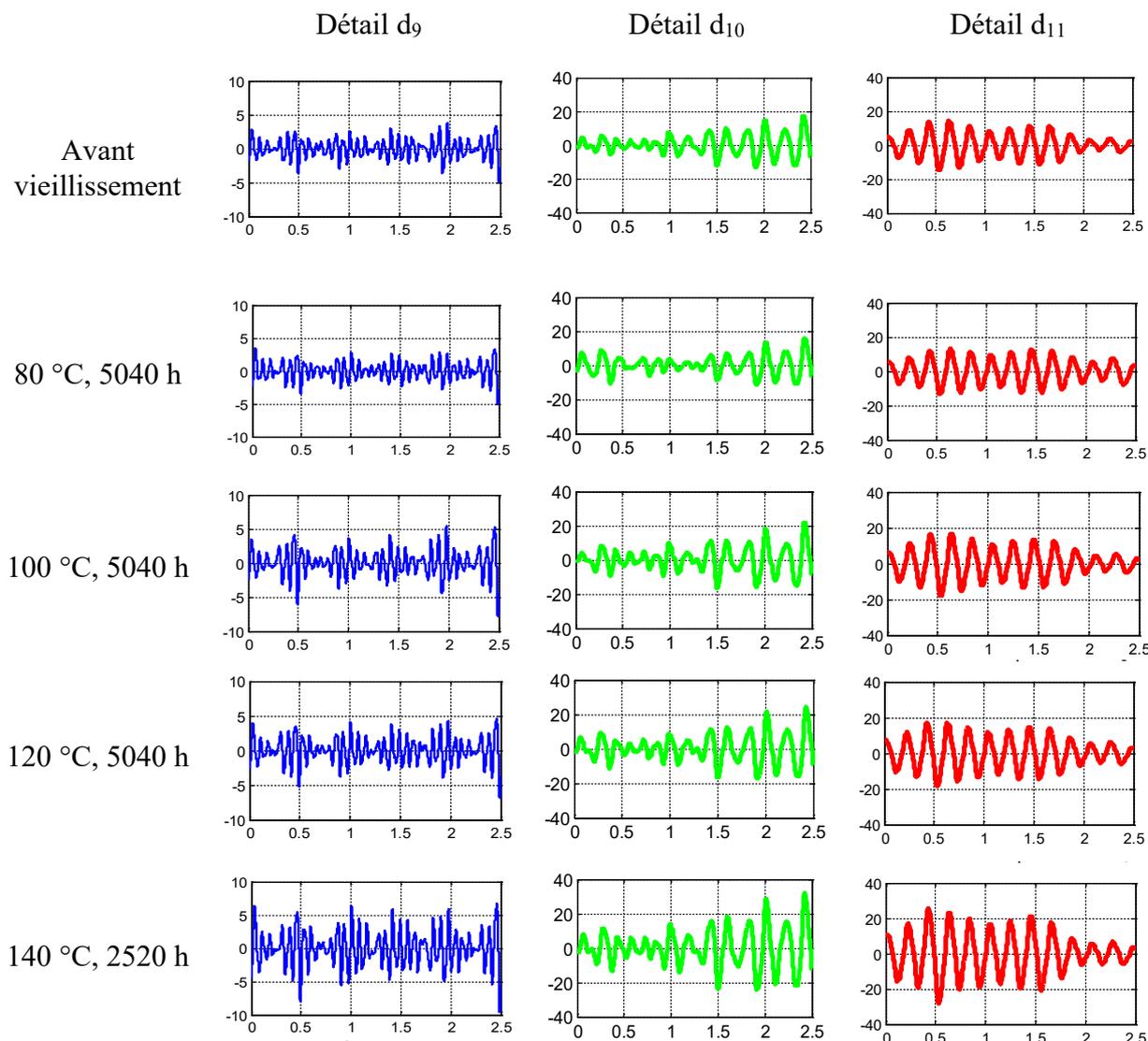


Figure V.9. Evolution des ondes des détails  $d_9$ ,  $d_{10}$  et  $d_{11}$  dans le PRC avec le vieillissement thermique

En outre, la figure V.10 montre la représentation STD-MRA des approximations calculées pour le cas du PRC avant et après 5040 heures de vieillissement à 80, 100 et 120 °C et après 2520 heures à 140 °C. Nous observons que la déviation standard (STD) des détails  $d_9$ ,  $d_{10}$  et  $d_{11}$  sont les plus significatifs par rapport aux autres composants (détails de  $d_1$  à  $d_8$ ), ce qui signifie que le signal du courant contient principalement des composants basse fréquence.

Ce résultat est en accord avec celui de l'analyse harmonique avec laquelle nous avons montré l'existence des harmoniques d'ordres impairs inférieurs à 11 (correspondant à 550 Hz). De plus, les deux détails  $d_9$  et  $d_{11}$  augmentent avec la température de vieillissement ; ces deux détails sont corrélés avec la dégradation du PRC. La valeur du STD du détail  $d_{10}$  est plus élevée dans le cas de l'échantillon vieilli à 140 °C. Par conséquent, ce détail pourrait être un bon indicateur du processus de dégradation avancée dans le PRC.

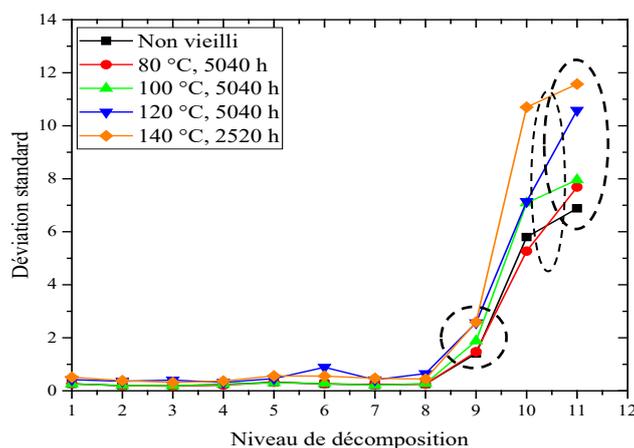


Figure V.10. Évolution de la déviation standard (STD) en fonction du niveau de décomposition pour différents échantillons du PRC avant et après vieillissement

### V.2.2.1.3. Résultats relatifs aux diagrammes de récurrence UTRPs

La figure V.11 représente les diagrammes UTRPs obtenus à partir des signaux du courant volumique enregistré sous 12 kV dans des échantillons du PRC. En fait, la barre du gradient de couleurs qui correspond au cas de l'échantillon le plus endommagé (celui vieilli pendant 2520 heures à 140 °C) a été choisie comme référence. De ce fait, et pour une meilleure comparaison, l'échelle de la barre du gradient de couleurs à la figure V.11.e a été utilisée pour les autres échantillons. Les distances sont mises à l'échelle dans la plage  $[0, 1,29 \times 10^{-4}]$ .

À la figure V.11 les couleurs chaudes (qui tendent vers le rouge) indiquent que la distance entre les vecteurs est élevée. En revanche, les couleurs froides (dont la couleur tend vers le bleu) signifient que les vecteurs reconstruits dans l'espace de phase sont très proches. Ainsi, les lignes diagonales et les structures répétées dans les tracés sont associées à la périodicité du signal du courant.

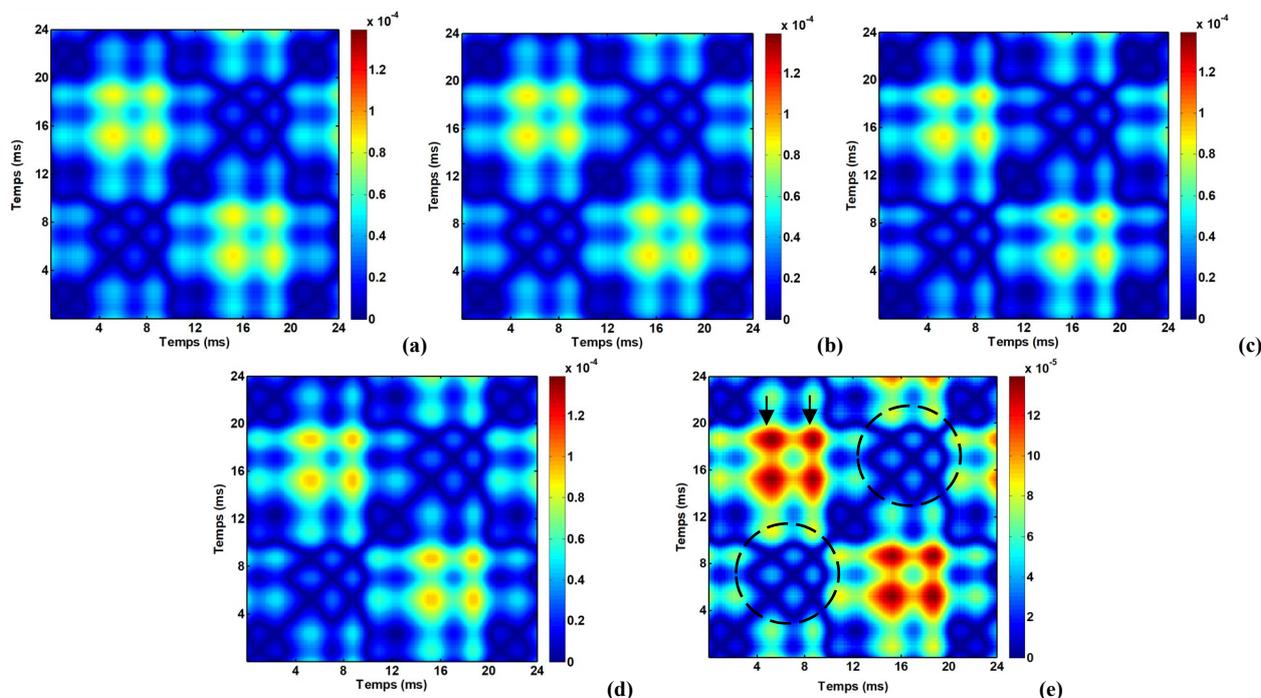


Figure V.11. UTRP du courant pour le PRC sous 12 kV : (a) avant vieillissement, (b) vieilli à 80 °C pendant 5040 h, (c) vieilli à 100 °C pendant 5040 h, (d) à 120 °C pendant 5040 h, (e) à 140 °C pendant 2520 h

Au vu de l'ensemble des observations, le système est prévisible puisque les lignes diagonales sont continues [100]. En outre, des structures de formes de « fenêtres » peuvent être trouvées à proximité de la ligne d'identité (Line Of Identity, LOI), comme indiqué par les cercles à la figure V.11.e. L'apparition de ces structures est liée à la forme « M » du signal du courant qui a déjà été expliqué par l'existence d'harmoniques d'ordre impairs. On peut noter que la topologie est pratiquement la même pour les cinq cas.

Néanmoins, l'intensité des couleurs chaudes (rouge et jaune) augmente avec la température du vieillissement. Cela peut être clairement remarqué après 2520 h à 140 °C (Figure V.11.e). Un tel résultat demeure prévisible, car il prouve que l'augmentation des bandes chaudes indique une augmentation de l'amplitude du courant.

## V.2.2.2. Résultats relatifs au Polychlorure de vinyle (PVC/B)

### V.2.2.2.1. Amplitude du courant et analyse d'harmoniques par FFT

La figure V.12 montre l'évolution des formes d'onde du courant volumique mesuré sous 12 kV dans des échantillons de PVC/B avant et après vieillissement à 80, 100 et 120 °C. Pour 140°C, le PVC/B est rapidement dégradé, raison pour laquelle nous n'avons pas pris en considération cette température de vieillissement. D'après l'étude menée, le vieillissement thermique a un effet important sur la valeur efficace du courant (RMS), le THD et la phase.

Dans les échantillons non vieillis de PVC/B ainsi que dans ceux qui sont vieillis à 80 et 100 °C, la forme « M » du signal du courant a été observée. L'apparition de certaines décharges dans les échantillons vierges (d'environ 100 pC) pourrait s'expliquer par la présence d'humidité et de l'air à l'intérieur du polymère qui disparaissent progressivement au début du vieillissement [33].

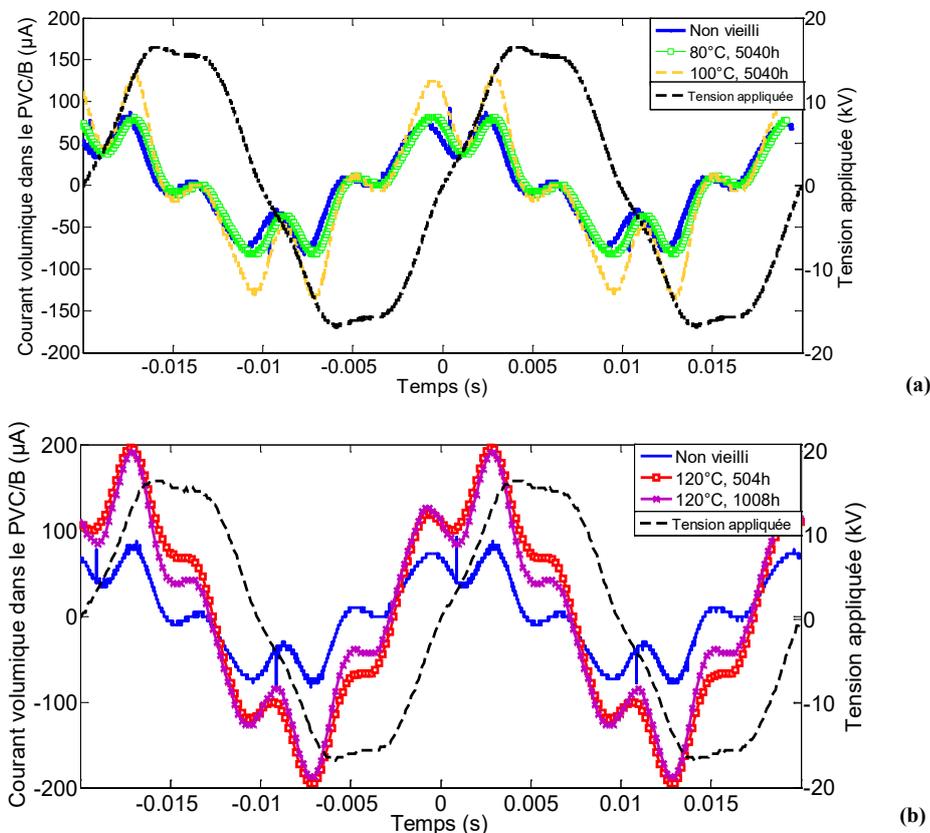


Figure V.12. Formes d'ondes de la tension appliquée et du courant volumique dans des échantillons vierges de PVC/B et après vieillissement à : (a) 80 et 100 °C pour 5040 h, (b) 120 °C pour 504 h et 1008 h

Pour ces mêmes températures de vieillissement, l'angle de phase du courant est d'environ  $85^\circ$ , ce qui prouve la domination du comportement capacitif du diélectrique. Par contre, la forme d'onde du courant après 504 h et 1008 h à  $120^\circ\text{C}$  a une forme différente en comparaison avec celles obtenues pour les autres températures.

De plus, la figure V.12 montre que l'amplitude du courant augmente en fonction du vieillissement accompagné par une diminution de la phase, principalement à  $120^\circ\text{C}$  où elle atteint  $55,1^\circ$  après 504 h (ce qui mène à l'augmentation des pertes diélectriques). Cela est dû à l'accroissement du courant de conduction par rapport au courant capacitif. Rappelant que nous avons déjà trouvé que le vieillissement accéléré du PVC à  $100$  et  $120^\circ\text{C}$  implique une perte de plastifiant ainsi que l'accélération du mécanisme de déshydrochloruration conduisant à une conductivité électrique et une polarisation élevée à cause de l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge.

La figure V.13 illustre les spectres de fréquence des signaux des courants représentés à la Figure V.12. Nous constatons qu'en l'absence du 3<sup>ème</sup> harmonique (150 Hz) (figure V.13.a, b et c), l'amplitude des composants du 5<sup>ème</sup> et 7<sup>ème</sup> ordre augmentent avec le temps et la température de vieillissement. Par contre, la dégradation du PVC/B est plus accentuée après 504 heures à  $120^\circ\text{C}$  et le 3<sup>ème</sup> harmonique apparaît (figure V.13.d et e) auprès du 5<sup>ème</sup> et 7<sup>ème</sup>. En s'inspirant des résultats trouvés par T. Suda [101] et H. H Kordkheili et al [102], on peut dire que le 3<sup>ème</sup> harmonique représente un paramètre très important pouvant indiquer la dégradation critique du diélectrique et permet aussi de prévenir le phénomène de claquage dans le PVC/B.

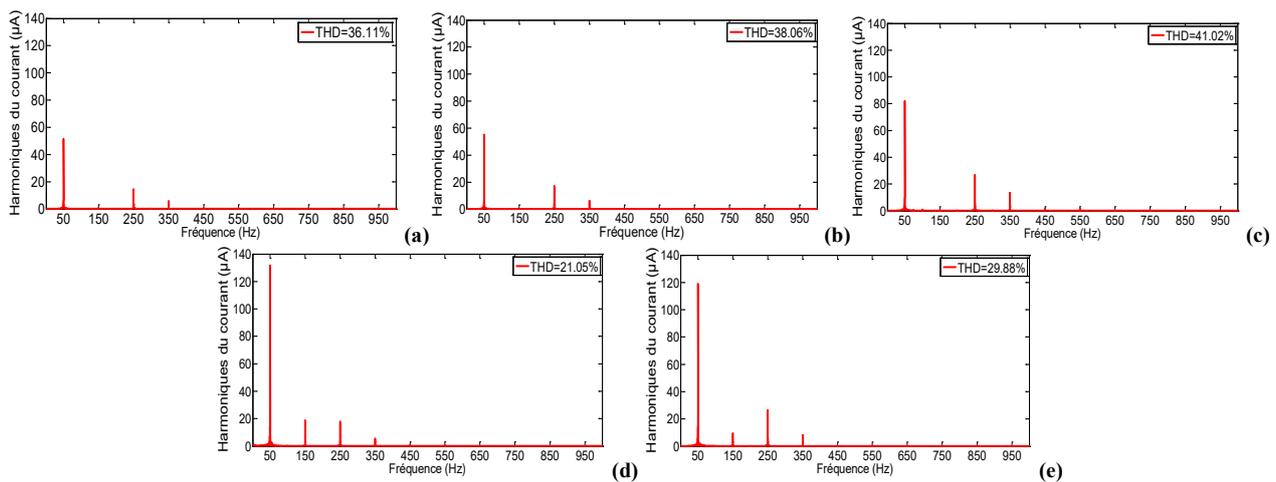


Figure V.13. Spectre de fréquence du courant dans des échantillons du PVC/B sous 12 kV : (a) avant vieillissement, (b) vieilli à  $80^\circ\text{C}$  pendant 5040 h, (c) vieilli à  $100^\circ\text{C}$  pendant 5040 h, (d) à  $120^\circ\text{C}$  pendant 504 h, (e) à  $120^\circ\text{C}$  pendant 1008 h

En ce qui concerne les variations de l'amplitude (RMS) et la distorsion THD du courant, ils sont représentés respectivement par les figures V.14 et V.15. De prime abord, la dégradation du PVC/B est plus accentuée lorsque le matériau est vieilli à  $120^\circ\text{C}$ , ce qui se traduit par une augmentation significative de l'amplitude du courant avec le temps de vieillissement, de 264 h à 504 h. Pour la température  $100^\circ\text{C}$ , l'accroissement du courant est relativement très lent. Par contre, aucun effet pratiquement n'est observé à  $80^\circ\text{C}$ . En ce qui concerne le THD, on peut conclure de la figure VI.15.c que le THD varie inversement avec l'amplitude du courant à  $120^\circ\text{C}$ . Ce qui signifie que lorsque la valeur RMS augmente, THD diminue et vice versa. En outre, de manière similaire au PRC, la courbe de variation THD pour le PVC/B peut avoir tendance à prendre une forme concave à haute température de vieillissement ( $120^\circ\text{C}$ ).

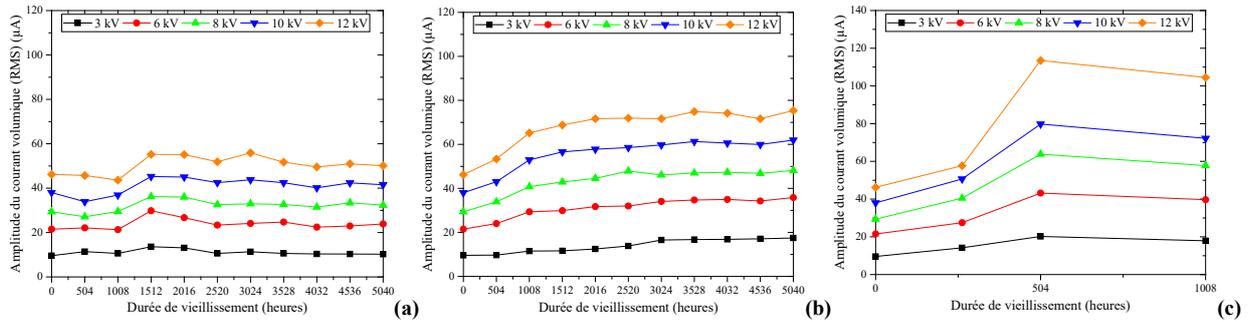


Figure V.14. Amplitude du courant dans le PVC/B en fonction du temps de vieillissement à : (a) 80 °C, (b) 100 °C et (c) 120 °C

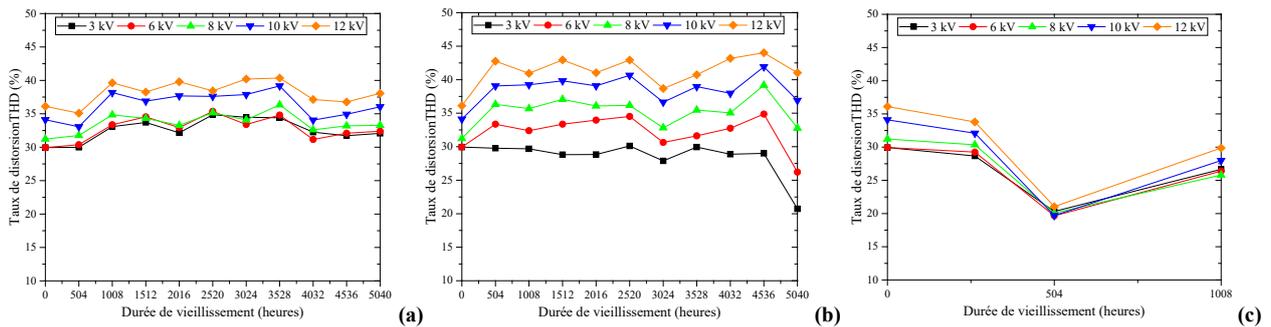


Figure V.15. Variation du THD dans le PVC/B en fonction de la durée de vieillissement à : (a) 80 °C, (b) 100 °C et (c) 120 °C

### V.2.2.2.2. Résultats de l'analyse par l'approche STD-MRA

La figure V.16 montre l'évolution des ondelettes des détails  $d_9$ ,  $d_{10}$  et  $d_{11}$  en fonction du vieillissement thermique. Un changement notable de l'amplitude et la forme des détails a été observé.

En outre, l'évolution de la déviation standard STD des détails, avant et après vieillissement du PVC/B à 80, 100 et 120 °C, sous 12 kV, est présentée à la figure V.17. Les observations faites à partir de cette figure ont permis de distinguer trois stades de vieillissement. Le premier correspond à la faible température 80 °C, où les détails  $d_9$ ,  $d_{10}$  et  $d_{11}$  sont les plus significatifs et contribuent fortement à la distorsion de la forme d'onde du courant. Nous remarquons également que  $d_{10}$  est le plus élevé.

Pour le deuxième stade, relatif à la température de vieillissement à 100 °C,  $d_{11}$  devient le plus important par rapport aux autres détails. Le troisième stade correspond à la température élevée 120 °C. Ce qui différencie ce niveau de vieillissement est l'augmentation de la valeur STD des détails, principalement celle de  $d_{10}$  qui demeure la plus élevée devant la déviation standard des détails  $d_9$  et  $d_{11}$ . De par les résultats exposés dans cette section, nous pouvons conclure que les détails  $d_9$  et  $d_{11}$  constituent de bons indicateurs permettant d'informer sur l'état de dégradation du PVC/B due au vieillissement thermique.

Par ailleurs, le détail  $d_{10}$  est en corrélation avec la détérioration du matériau (cas de la température 120 °C). Aussi, comme il a été précédemment trouvé avec l'étude des harmoniques, il est possible de dire que  $d_{10}$  peut être utile afin de prévenir le phénomène de claquage du PVC/B.

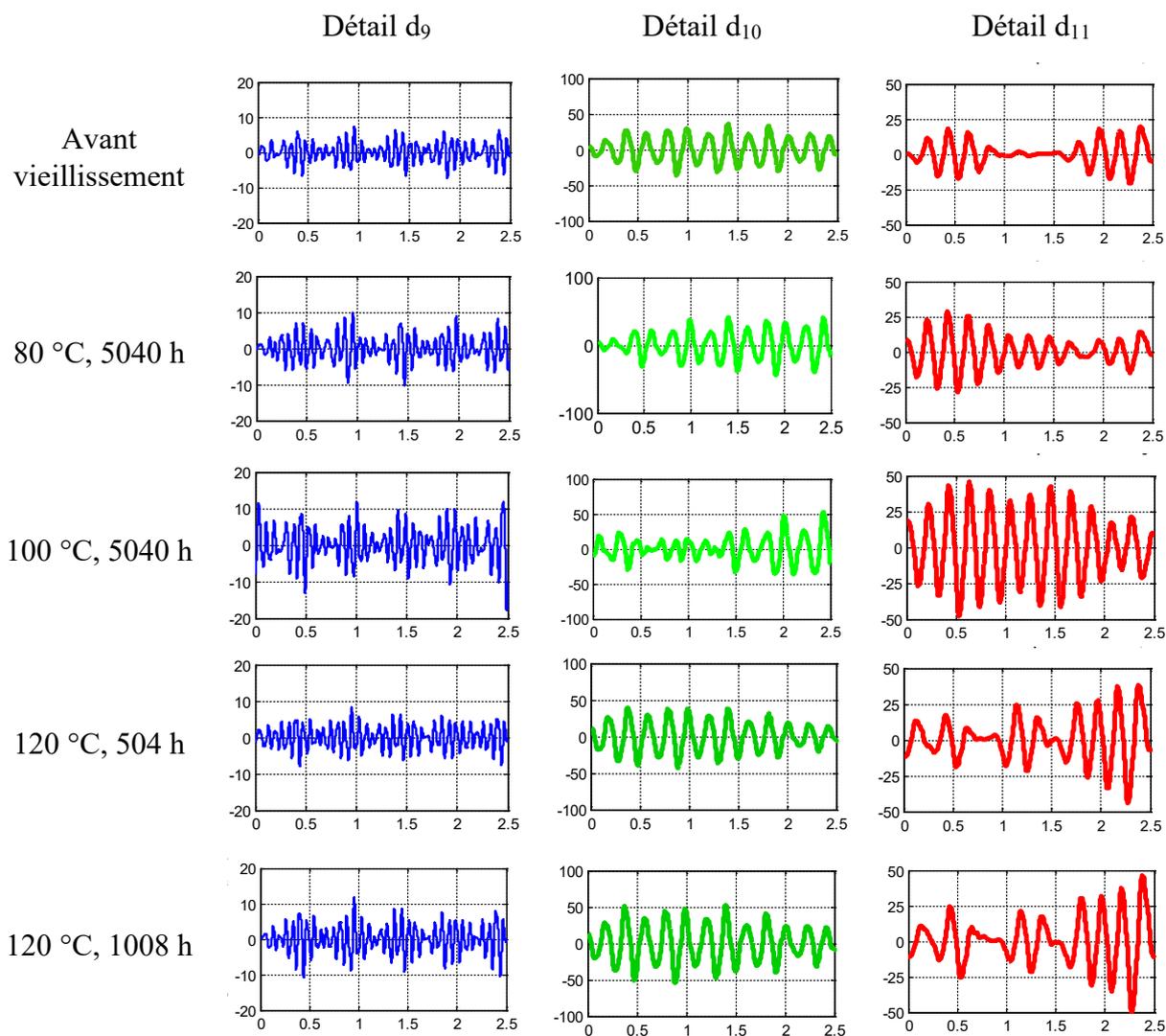


Figure V.16. Evolution des ondes des détails  $d_9$ ,  $d_{10}$  et  $d_{11}$  dans le PVC/B avec le vieillissement thermique

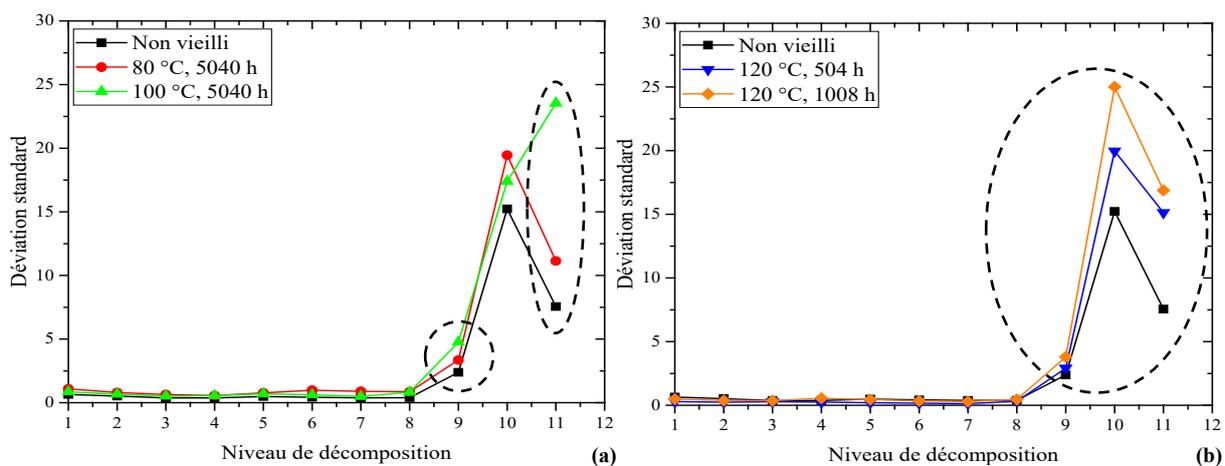


Figure V.17. Évolution de la déviation standard (STD) en fonction du niveau de décomposition pour différents échantillons du PVC/B avant et après vieillissement à : (a) 80 et 100 °C, (b) 120 °C

### V.2.2.2.3. Résultats relatifs aux diagrammes de récurrence UTRPs

Dans cette partie, nous représentons à la figure V.18 les différentes topologies et structures obtenues par la méthode UTRPs dans le cas du PVC/B. Comme le cas du PRC, l'échelle de la barre du gradient de couleurs correspond au diagramme de la figure V.18.d a été utilisée pour les autres échantillons afin de réaliser une meilleure comparaison. Les distances sont mises à l'échelle dans la plage  $[0, 3,85 \times 10^{-4}]$ . Dans le cas des échantillons du PVC/B vierges et vieillis à 80 et 100 °C, les structures obtenues dans les digrammes de UTRP sont pratiquement les mêmes que celles obtenues précédemment pour le PRC.

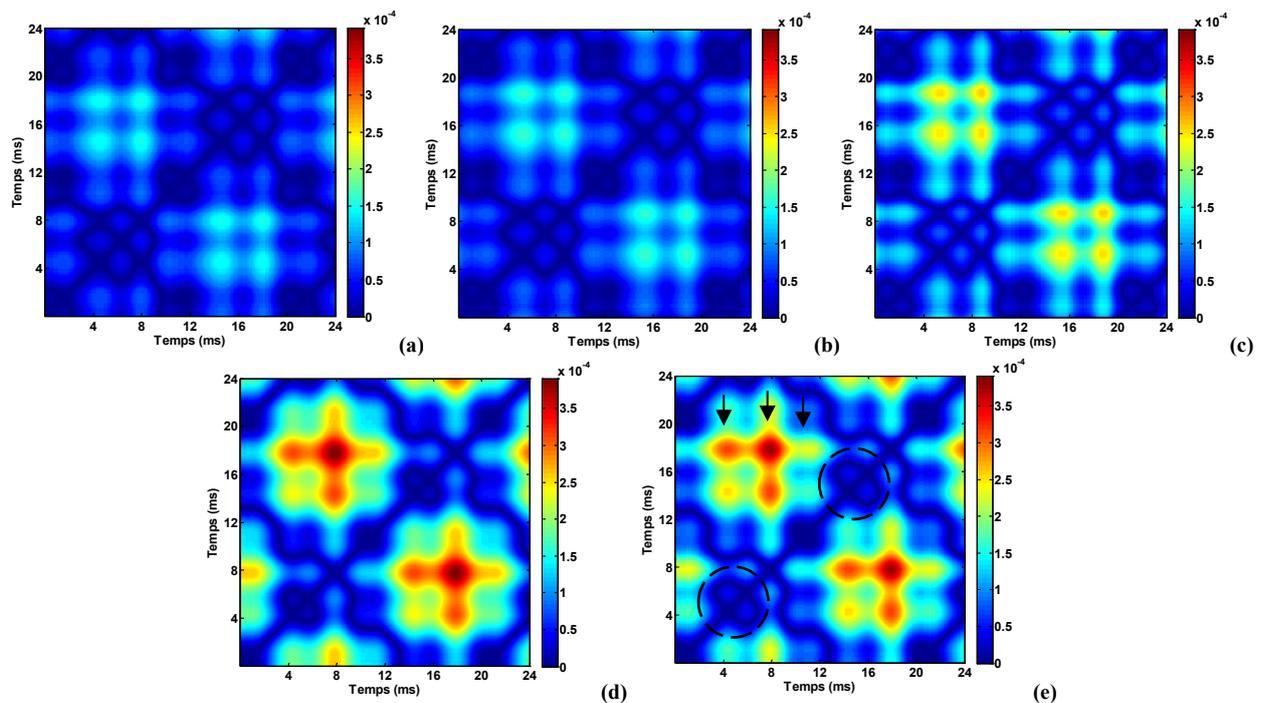


Figure V.18 UTRP du courant pour le PVC/B sous 12 kV : (a) avant vieillissement, (b) vieilli à 80 °C pendant 5040 h, (c) vieilli à 100 °C pendant 5040 h, (d) à 120 °C pendant 504 h, (e) à 120 °C pendant 1008 h

Ces structures consistent principalement aux lignes diagonales et aux structures en forme de « fenêtre » (figure V.18.a, b et c). En plus, l'apparition des zones chaudes (Jaune et rouge) à la figure V18.c indique une augmentation de l'amplitude du courant volumique après vieillissement à 100 °C pour 5040 h. Néanmoins, à 120 °C, les structures en « fenêtre » ont disparu et de nouvelles formes ont été obtenues, comme indiqué par les cercles sur la figure V.18.e Notre analyse visuelle nous permet d'attribuer l'origine de ces nouvelles topologies à l'apparition d'un troisième pic dans le signal du courant (figure V.18.b). Cela a été expliqué par la présence du 3<sup>ème</sup> harmonique dans le signal du courant, alors que les 5<sup>ème</sup> et 7<sup>ème</sup> harmoniques existent toujours. Une telle topologie a été trouvée par d'autres chercheurs [103].

En outre, l'augmentation des distances euclidiennes entre tous les points de récurrence entraîne une augmentation de l'intensité des couleurs chaudes. Ce dernier résultat contribue à l'apparence de la forme "octagramme" à 120 °C. En fait, l'augmentation des distances entre les points indique que le processus devient de plus en plus déterministe [103]. En conséquence, la structure "octagramme" pourrait être un bon indicateur de l'état de dégradation avancé du PVC/B. En outre on peut conclure que le mécanisme de dégradation du PVC/B, dû à la contrainte thermique, est plus intense et rapide que celui du matériau PRC.

## V.3. Discussions

### V.3.1. Distorsions de signal du courant

Dans ce travail, la distorsion de la forme d'onde de la tension appliquée est provoquée par les caractéristiques de magnétisation non linéaires du noyau du transformateur haute tension. En fait, la tension primaire appliquée conduit à un courant magnétisant non sinusoïdal. Par conséquent, la chute de tension sera non sinusoïdale en raison du courant magnétisant à travers l'impédance série du transformateur. Cette chute de tension soustraite de la tension d'entrée sinusoïdale donnera une tension de sortie déformée [97]. D'autre part, on peut constater que le pourcentage d'harmoniques d'ordre impair est plus important dans le signal du courant obtenu par rapport à celui de la tension appliquée. La distorsion observée dans le signal de courant peut être accrue en raison de la polarisation qui se produit dans le PRC et le PVC/B.

De plus, les matériaux étudiés sont hétérogènes car ils contiennent des régions de morphologie et de composition chimique différentes comme il a été montré dans le chapitre III. Aussi, ces régions diffèrent par leur permittivité diélectrique et leur conductivité. En conséquence, lorsque le matériau est soumis à une contrainte électrique, des gradients de polarisation et donc de champ électrique existent selon l'équation V.13 [104] :

$$\text{div}\vec{E} = 4\pi(\rho - \text{div}\vec{P}) \quad (\text{V.13})$$

où  $\vec{E}$  est le champ électrique et  $\rho$  représente la densité de la charge. En outre, la densité de courant  $\vec{j}$  et la polarisation  $\vec{P}$  sont liées au champ électrique respectivement par la conductivité  $\sigma$  et la susceptibilité comme suit [104] :

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} \quad (\text{V.14})$$

$$\vec{P} = \chi\vec{E} \quad (\text{V.15})$$

De plus, la non-homogénéité de la conductivité conduit à des gradients du courant. Ainsi, même si le champ appliqué ne présente aucune distorsion, les matériaux polymères contiennent des charges d'espace donnant des gradients du champ électrique et donc des courants locaux et des champs fluctuants [104]. Lorsque le signal de tension présente des distorsions, la déformation du signal du courant pourrait être plus importante.

Nous avons vu l'existence des harmoniques 5<sup>ème</sup> (250 Hz) et 7<sup>ème</sup> (350 Hz). L'existence de ces deux composants est la raison de la forme du « M » observée dans les signaux du courant. De plus, même si le signal de la tension appliquée contient de faibles harmoniques, la non-homogénéité de la capacité et de la conductivité des matériaux isolants pourrait causer une distorsion importante du courant. Aussi, nous pouvons dire que les détails  $d_9$ ,  $d_{10}$  et  $d_{11}$  se corréleraient respectivement avec les harmoniques 11<sup>ème</sup>, 7<sup>ème</sup> et 5<sup>ème</sup> d'après le tableau V.1. Bien que la contribution du détail  $d_9$  dans le signal du courant, comme l'amplitude du 11<sup>ème</sup> harmonique, demeure faible par rapport aux  $d_{10}$  et  $d_{11}$ .

En revanche, pour le même niveau de tension appliquée, la distorsion de la forme d'onde correspondante est pratiquement la même pour tous les essais. Sous une tension fixée (3, 6, 9, 10 ou 12 kV), nous avons clairement observé une variation significative de l'amplitude et de la distorsion du courant alternatif en fonction du temps et de la température du vieillissement. Ceci conduit à conclure que la variation de la forme d'onde du courant est causée par la dégradation du PRC et du PVC/B sous vieillissement thermique.

### V.3.2. Concordance avec les autres résultats expérimentaux

A travers les résultats de la spectroscopie diélectrique montrés dans le chapitre IV précédent, nous avons noté un accroissement significatif de la permittivité, le facteur de pertes diélectrique et la conductivité électrique dans le cas des échantillons vieillis à 140 °C et à la fin du vieillissement à 120 °C (c.-à-d. pour 5040 h) pour le PRC et ceux vieillis à 100 et 120 °C pour le PVC/B. Rappelons aussi que nous avons vu dans ce chapitre V une croissance importante du courant volumique pour ces mêmes échantillons. Ceci montre donc une bonne corrélation entre l'évolution des paramètres diélectriques et le courant volumique en fonction du vieillissement.

De ce fait, l'augmentation du courant après vieillissement thermique peut être expliquée par la génération des produits d'oxydation et des groupes polaires dans le cas du PRC, et à la dissociation chimique et à la déshydrochloruration dans le cas du PVC/B. Au début du vieillissement, le courant volumique est associé essentiellement à la polarisation dipolaire dans les matériaux. Lorsque la dégradation devient plus accentuée, la concentration des groupes polaires et des porteurs de charge augmente ce qui favorise la polarisation dipolaire et la conduction dans le diélectrique. En plus, le phénomène de conduction a été clairement observé dans le cas du PVC/B vieilli à 120 °C où le déphasage entre la tension appliquée et le courant a considérablement diminué. Cependant, dans le cas du PRC, nous suggérons que cette observation peut être faite lorsque la tension appliquée est suffisamment élevée (beaucoup plus élevée que 12 kV).

### V.4. Conclusion

Le travail décrit dans ce chapitre expose une nouvelle méthodologie pour le diagnostic de l'état de dégradation des matériaux polymères isolants par l'analyse du courant volumique. Les essais ont été réalisés au Laboratoire de Haute Tension de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

La transformée de Fourier rapide FFT du signal du courant nous permet d'observer des harmoniques dominantes dans le signal du courant. En outre, l'utilisation de la méthode par la transformée en ondelettes, par l'approche STD-MRA, nous permet d'étudier le signal du courant volumique sous différentes résolutions fréquentielles. Autrement dit, ceci nous permet d'étudier l'évolution du courant dans chaque plage de fréquences séparément, donc une analyse plus approfondie et plus précise de l'évolution des harmoniques en fonction de la durée du vieillissement thermique.

L'étude des structures topologiques des digrammes de la UTRPs du courant volumique nous permet de conclure qu'il y'a une corrélation entre la structure topologique et l'amplitude et la forme du signal du courant

Nous pouvons conclure que l'application des méthodes de traitement de signal pourrait être une approche novatrice et apporte un nouveau souffle pour le diagnostic des polymères isolants. Ces méthodes donnent des résultats qui nous permettent d'obtenir un diagnostic sur la dégradation des matériaux après le vieillissement thermique.

# CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

---

Le premier objectif principal de ce travail est de comprendre les mécanismes conduisant au vieillissement du PRC et du PVC/B compte tenu des contraintes fonctionnelles rencontrées dans les câbles souterrains durant leur exploitation. Pour cela, des essais accélérés de vieillissement thermique ont été effectués sur des échantillons à base du PRC et du PVC/B, aux différentes températures de vieillissement (80, 100, 120 et 140 °C) et pour différentes durées conformément aux recommandations de la CEI 216. La durée totale maximale du vieillissement est de 5040 heures.

L'évolution de la morphologie du PRC et du PVC/B au cours du vieillissement a fait l'objet d'une partie importante de notre travail. Les changements physico-chimiques causés principalement par les mécanismes de vieillissement ont été caractérisés par des techniques d'analyse physico-chimiques. Ces techniques sont la spectroscopie infrarouge (FTIR) et l'analyse enthalpique différentielle (DSC). À travers une recherche bibliographique, nous avons pu ressortir les mécanismes de dégradation les plus dominants pour chaque isolant.

Ainsi, nous avons étudié le comportement mécanique des deux matériaux au cours du vieillissement par les mesures de l'allongement à la rupture et la résistance à la traction. Nous nous sommes intéressés à déterminer l'énergie d'activation de processus de dégradation en nous basant sur la modélisation des propriétés mécaniques en utilisant la méthode de régression et l'estimation de la durée de vie des matériaux par le modèle d'Arrhenius.

La caractérisation diélectrique a consisté en l'évaluation de la permittivité relative, le facteur de pertes diélectriques et la conductivité en fonction de la fréquence et de la température pour des échantillons du PRC et du PVC/B avant et après vieillissement.

Notre deuxième objectif principal a consisté à développer une approche pour le diagnostic de l'état de l'isolation du PRC et du PVC/B. Pour cela, nous nous sommes basés sur l'analyse du courant volumique alternatif dans nos échantillons polymères, avant et après vieillissement, par des méthodes de traitement du signal. À notre connaissance, cette approche n'a jamais été utilisée dans le domaine des polymères isolants utilisés dans les câbles de transport. Nous avons trouvé qu'elle pouvait être utilisée comme outil de diagnostic de l'état de l'isolant. En plus, les analyses physico-chimiques et la spectroscopie diélectrique nous ont permis l'interprétation des résultats expérimentaux lors de l'application des méthodes de traitement du signal. Les différents résultats obtenus dans notre travail ont permis de tirer principalement les conclusions suivantes :

- Les principaux mécanismes de dégradation chimique pour le PRC sont la consommation de l'antioxydant suivie de la réaction de thermo-oxydation. Sur le plan physique, la dégradation consiste à la scission des chaînes moléculaires et la détérioration des structures cristallines du PRC.
- Dans le cas du PVC/B, il a été trouvé que sa dégradation est provoquée principalement par la perte et/ou la migration des plastifiants et par les réactions de déshydrochloruration.
- Le changement de la couleur vers l'orange dans le cas du PRC et vers le marron foncé pour le PVC/B pourrait refléter la dégradation avancée de ces matériaux. Ce changement est attribué à la formation de groupes vinylidène et vinyle.
- La dégradation physico-chimique est accompagnée par la génération des groupements chimiques polaires tels que les groupes carbonyles (C=O) et hydroxyles (-OH). En plus de cela, la dégradation du PVC/B est caractérisée par l'accumulation des molécules de l'acide chlorhydrique HCl formé par déshydrochloruration. Les molécules HCl pourraient participer significativement à la conduction électrique du PVC/B.
- Nous avons mis en évidence la perte des propriétés mécaniques des deux matériaux due au vieillissement thermique. Dans le cas du PRC, cette dégradation est directement liée à la thermo-oxydation qui s'accompagne de coupure de chaînes. Ces coupures contribuent à la formation des groupes vinyloxy et vinylidène qui sont responsables du changement de

couleur du PRC durant le vieillissement. Il convient de signaler que la cristallinité joue un rôle prépondérant dans l'évolution des propriétés mécaniques du PRC.

- Concernant le PVC/B, la dégradation des propriétés mécaniques se produit dans deux étapes. Au cours de la première étape, le plastifiant est progressivement consommé et diffusé d'abord de son site initial vers la surface. Ensuite, une partie du plastifiant présent à la surface s'évapore rapidement. La perte physique du plastifiant implique une augmentation de la résistance à la traction et une diminution de l'allongement à la rupture.
- La méthode de régression a été appliquée pour aider à décrire l'évolution des propriétés mécaniques avec le vieillissement et à prédire le comportement mécanique pour les faibles températures du vieillissement du PRC et du PVC/B.
- L'utilisation du modèle d'Arrhenius nous a permis de déterminer l'énergie d'activation du processus de dégradation mécanique ainsi que l'indice de température.
- La formation des groupes polaires implique une augmentation significative de la permittivité, la conductivité et donc des pertes diélectriques. L'origine de ces dernières est la polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner-Sillars. Cette polarisation serait due à la charge d'espace accumulée dans le volume due à une certaine hétérogénéité dans le polymère et/ou au niveau des électrodes. De plus, si les charges mobiles sont d'origine ionique, la conduction par saut (hopping) peut jouer un rôle important dans la polarisation diélectrique.
- La non-homogénéité de la couleur du PRC pourrait indiquer l'augmentation des interfaces dans le matériau ce qui favorise l'apparition des pertes diélectriques dues à la polarisation interfaciale. Ce type de résultat n'avait jamais été reporté dans la littérature à notre connaissance auparavant.
- La conséquence principale de la polarisation interfaciale et le déplacement de porteurs de charges est l'augmentation significative de l'intensité du pic de relaxation  $\alpha$ . Celle-ci devient plus intense lorsque la température augmente. En revanche, la relaxation  $\beta$  semblait être moins influencée par le vieillissement.
- Nous pouvons conclure à travers la spectroscopie diélectrique que l'analyse à basse fréquence semble être plus utile pour évaluer la dégradation avancée des polymères isolants. En plus, l'étude de l'effet de la température, à laquelle le diélectrique est subi, montre que la température maximale d'utilisation du PRC et du PVC/B doit être reconsidérée après vieillissement.
- En ce qui concerne l'application des méthodes de traitement du signal sur le courant volumique, nous trouvons que l'amplitude du courant dans le PRC augmente significativement après vieillissement à 140 °C. Une augmentation a été enregistrée à 120 °C après 5040 h. En revanche, le courant montre un accroissement dans le PVC/B pour les températures 100 et 120 °C.
- L'analyse harmonique du courant montre aussi l'existence d'harmoniques d'ordre impair, essentiellement le 5<sup>ème</sup> et le 7<sup>ème</sup>. Cependant, le 3<sup>ème</sup> harmonique apparaît uniquement dans le cas du PVC/B vieilli à 120 °C pour 504 et 1008 h, suggérant qu'il pourrait être lié au préclaquage du matériau. En outre, la courbe d'évolution du THD a tendance à prendre une forme concave aux stades très avancés du vieillissement (à partir de 120 °C pour les deux matériaux). Ces résultats n'ont jamais été reportés dans la littérature (à notre connaissance).
- Pour une analyse plus approfondie du signal du courant, la méthode STD-MRA a été utilisée dans le but d'identifier des bandes de fréquences liées à la dégradation de l'isolation. Il a été constaté les détails  $d_9$  et  $d_{11}$  pourraient être corrélés au vieillissement avancé, tandis que  $d_{10}$  pourrait refléter la détérioration des deux matériaux.
- Les différentes géométries et topologies du diagramme UTRP nous permettent de distinguer le moment où la dégradation des matériaux isolants devient grave et sévère.
- Le processus de vieillissement peut être divisé en deux phases ; au début du vieillissement, les mécanismes de dégradation sont inhibés par l'antioxydant et le stabilisant introduits dans

les matériaux. Une légère amélioration des propriétés électriques et thermiques des deux matériaux pourrait être observée. Cela est traduit par une recristallisation dans le PRC et un dégagement d'impuretés et du plastifiant pour le PVC/B. Pendant la deuxième phase de vieillissement, la dégradation physico-chimique devient dominante, entraînant la scission des chaînes moléculaires, production des groupes polaires et une détérioration des propriétés mécaniques et électriques.

En perspectives, il serait très intéressant d'adapter ces méthodologies, et essentiellement l'analyse du signal du courant volumique, pour l'étude et le diagnostic des câbles sous l'effet combiné des contraintes thermique et électrique. En plus, les résultats expérimentaux obtenus peuvent être utilisés comme une base de données dans l'utilisation des systèmes d'intelligence artificielle pour la classification de degré du vieillissement des matériaux polymères. Nous envisageons aussi dans les travaux d'habilitation à diriger des recherches d'étudier le comportement des isolants polymères avant et après vieillissement sous champ continu (DC) pour applications aux câbles de transport d'énergie dans les réseaux à courant continu haute tension (HVDC).

RÉFÉRENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1] LIU, Tong. Dielectric spectroscopy of very low loss model power cables. 262 p.  
Thèse de Doctorat : Engineering : Leicester, université de Leicester, Angleterre : 2010.
- [2] BOUKEZZI, Larbi. Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du Polyéthylène Réticulé Chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension. 147 p.  
Thèse de Doctorat : Electrotechnique : Alger, Ecole Nationale Polytechnique : 2007.
- [3] METWALLY, Ibrahim. The Evolution of Medium Voltage Power Cables. *IEEE Potentials*, Mai, 2012, vol. 31, n° 3, p. 20-25.
- [4] CEI 502, Câbles de transport d'énergie isolés par diélectriques massifs pour les tensions assignées de 1 kV à 30 kV. Edition 2004.
- [5] ANDJELKOVIC, Dragan and RAJAKOVIC Nikola. Influence of accelerated aging on mechanical and structural properties of cross-linked polyethylene (XLPE) insulation. *N. Electrical engineering, Springer*, Février, 2001, vol. 83, n° 1, p. 83-87.
- [6] HYVÖNEN, Petri. Prediction of insulation degradation of distribution power cables based on chemical analysis and electrical measurements. 85 p.  
Thèse de Doctorat : Electrical Engineering : Helsinki, université de Helsinki, Finlande : 2008.
- [7] GULMINE, Joseane and AKCELROD, Leni. FTIR characterization of aged XLPE. *Polymer Testing*, Octobre, 2006, vol. 25, n° 1, p. 932-942.
- [8] LI, Huan and al. The role of thermo-oxidative aging at different temperatures on the crystal structure of crosslinked polyethylene. *Journal of Materials Science, Materials in Electronics*, Mars, 2018, vol. 29, n° 5, p. 3696-3703.
- [9] SALIVON, Tetiana. Vieillissement thermique d'isolants en PVC et PELX de câbles électriques en environnement automobile. 319 p.  
Thèse de Doctorat : Mécanique - Matériaux : Paris, École nationale supérieure d'arts et métiers : 2017.
- [10] QUENNEHEN, Pierre. Étude de la dégradation de la fonction isolation de câbles HT isolés au PVC. 219 p.  
Thèse de Doctorat : Matériaux Mécanique Énergétique Environnement Procédés Production : Grenoble, université de Grenoble : 2006.
- [11] MKACHER, Inès. Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques. 235 p.  
Thèse de Doctorat : Mécanique – Matériaux : Paris, École nationale supérieure d'arts et métiers : 2012.
- [12] HE, Dongxin and al. Research on mechanical and dielectric properties of XLPE cable under accelerated electrical-thermal aging. *Polym. Advan. Technol*, Septembre, 2017, vol. 28, n° 8, p. 1020-1029.
- [13] KIM, Chonung and al. Investigation of dielectric behavior of thermally aged XLPE cable in the high-frequency range, *Polymer Testing*, Juin, 2006, vol. 25, n° 4, p. 553-561.
- [14] FOTHERGILL, John, DODD, Steven and DISSADO, Leonard. The measurement of very low conductivity and dielectric loss in XLPE cables: a possible method to detect degradation due to thermal aging. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Octobre, 2011, vol. 18, n° 5, p. 1545-1553.
- [15] GENG, Pulong et al. Influence of thermal aging on AC leakage current in XLPE insulation. *AIP Advances*, Février, 2018, vol. 8, n° 2, pp. 1-16.
- [16] MARZINOTTO, Massimo et al. Investigation on thermal endurance of PVC compounds for low voltage cable insulation," *IEEE, Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenomena (CEIDP)*, 14-17 Octobre 2007, Vancouver, BC, Canada :2008, 0084-9162.

- [17] NEDJAR, Mohammed, BEROUAL, Abderrahmane and BOURNANE, M. Thermal aging of polyvinyl chloride. *IEEE Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenomena (CEIDP)*, 16-19 Octobre 2005, Nashville, TN, USA : 2005, 0-7803-9257-4.
- [18] ORRIT-PRAT, Jordi et al. Dielectric and mechanical characterization of PVC composites with ground tire rubber. *Journal of Composite Materials*, Juin, 2010, vol. 45, n° 11, p. 1233-1243.
- [19] FOTHERGILL, John et al. Electrical, microstructural, physical and chemical characterization of HV XLPE cable peelings for an electrical aging diagnostic data base. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Juin, 2003, vol. 10, n° 3, p. 514-527.
- [20] DUBOIS, Jean-Claude. Propriétés diélectriques des polymères. Paris, 1998, Technique de l'ingénieur, E1850.
- [21] SERGE, Etienne et LAURENT, David. Introduction à la physique des polymères. Paris : Dunod, 2012. 384 p. Sciences de l'ingénieur. ISBN 2-10-005835-5.
- [22] LAHOUD, Nadine. Modélisation du vieillissement des isolants organiques sous contrainte électrique Application à la fiabilité des matériaux. 118 p.  
Thèse de Doctorat : Génie Electrique : Toulouse, Université de Toulouse : 2009.
- [23] ORTON, Harry. History of Underground Power Cables. *Feature article*, Juin, 2013, vol. 29, n° 4, p. 52-57.
- [24] COMBETTE, Patrick et ERNOULT, Isabelle. Physique des polymères I : structure, fabrication, emploi. Editions Hermann, France, 2006. 240 p. ISBN 2-7056-6481-5.
- [25] GALEZ, Philippe. Structure et propriétés des matériaux : Polymères et composites (une courte introduction), Mesures Physiques, IUT Annecy, 2011.
- [26] TEYSSÉDRE, Gilbert et LACABANNE, Colette. Caractérisation des polymères par analyse thermique. Technique de l'ingénieur, Paris, 1997, AM3174.
- [27] HAZEG, Nadim Ahmed. Contribution à l'étude de phénomène de relaxation et de vieillissement dans les polymères amorphes, 165 p.  
Thèse de Doctorat : Mécanique et Energétique : Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine : 2006.
- [28] CHAUFFAILLE, Sébastien. Durabilité des assemblages colles : aspects mécaniques et physico-chimiques, 235 p.  
Thèse de Doctorat : Mécanique et Ingénierie : Bordeaux, université Bordeaux I : 2011.
- [29] FAYOLLE, Bruno et VERDU, Jacques. Vieillissement physique des matériaux polymères. Technique de l'ingénieur, Paris, 2005, AM3150.
- [30] FERHOUM, Rabah, Etude Expérimentale et Modélisation Numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement thermique. 151 p.  
Thèse de Doctorat : Génie Mécanique, Tizi-Ouzou, UMMTO : 2012.
- [31] AMALOU, Zhor. Contribution à l'étude de la structure semi-cristalline des polymères à chaînes semi-rigides. 162 p.  
Thèse de Doctorat : Physique des Polymères : Bruxelles, Université Libre de - Belgique, Septembre : 2006.
- [32] BUREAU, Jean-Marc. Propriétés diélectriques des polymères. Technique de l'ingénieur, Paris, 2016, E1850,
- [33] BOUGUEDAD, Djaffar. Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM). 132p.  
Thèse de Doctorat : Electrotechnique : Tizi-Ouzou, UMMTO : 2010.

- [34] REKIK, Hazar Medhioub. Caractérisation structurale et suivi du vieillissement par diffusion X aux petits angles d'un polymère époxyde : Contribution à l'étude des propriétés électriques. 124 p.  
Thèse de Doctorat : Physique des matériaux : Sfax, Faculté des sciences de Sfax, Tunisie : 2009.
- [35] LEPOUTRE, Priscilla. The manufacture of polyethylene. [en ligne]. [Consulté le 15 mars 2015].  
Disponible sur <<http://wenku.baidu.com/view/9b15ae01b52acfc789ebc9d6.html>>
- [36] RAVINDRA, Arora and WOLFGANG, Mosch. High Voltage and Electrical Insulation Engineering. New Jersey, USA: IEEE press-Wiley Publishing Company, 2011, 391 p.
- [37] ABDEL-SALAM, Mazen. High-voltage engineering: theory and practice. 2<sup>ème</sup> Edition New York, USA : Marcel Dekker Inc, 2000, 743 p.
- [38] DIAHAM, Sombel. Étude du Comportement sous haute température de Matériaux Polyimides en vue de la Passivation de Composants de Puissance à Semi-Conducteur Grand Gap. 282 p.  
Thèse de Doctorat : Génie Electrique : Toulouse, université de Toulouse, France : 2007.
- [39] LIU, Tong et al. Dielectric spectroscopy study of thermally-aged extruded model power cables. *International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*, 4-9 Juillet 2010, Potsdam, Germany: 2010, 978-1-4244-7944-3
- [40] MECHERI, Yacine. Influence du mode de vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension. 167 p.  
Thèse de Doctorat : Electrotechnique : Alger, Ecole Nationale Polytechnique : 2008.
- [41] MKACHER, Inès. Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques. 235 p.  
Thèse de Doctorat : Mécanique – Matériaux : Paris, École nationale supérieure d'arts et métiers : 2012.
- [42] LAURENT, Christian. Diélectriques solides et charge d'espace. Techniques de l'Ingénieur. Paris, 1999, D2305.
- [43] PINEL, Brigitte et DUCHATEAU, Francis. Fonction isolation dans les matériels électriques. Technique de l'ingénieur : Paris, 1999, D2302.
- [44] KHAZAKA, Rabah. Étude du vieillissement de polymères isolants utilisés dans le packaging des modules de puissance haute température. 247 p.  
Thèse de Doctorat : Génie électrique : Toulouse, université de Toulouse, France : 2011.
- [45] RICHAUD, Emmanuel et VERDU, Jacques. Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation. Techniques de l'Ingénieur. Paris, 2011, AM3152.
- [46] MBOUNGOU, Eric. Etude des phénomènes liés à la dégradation des matériaux polymères sous champ électrique en présence d'humidité. 178 p.  
Thèse de Doctorat : Chimie – Physique : Franche-Comté, École Doctorale Louis Pasteur, université de Franche-Comté : 2006.
- [47] GULLO, Francesco. Investigation of physical process at Polymer insulation/conductive filler interface. 139 p.  
Thèse de Doctorat : Génie Electrique : Toulouse, université de Toulouse, France : 2018.
- [48] TALEB, Mandana. Phénomènes aux interfaces des isolants : mesure et simulation, Toulouse, 206 p.  
Thèse de Doctorat : Génie Electrique : Toulouse, université de Toulouse, France : 2011.

- [49] Novocontrol Technologies, Alpha-A high resolution dielectric, conductivity, impedance and gain phase modular measurement system: User's manual. Germany: 2005. 164 p.
- [50] STANCU, Cristina et al. Space charge and electric field in thermally aged multilayer joints model. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Mai, 2016, vol. 23, n° 2, p. 633-644.
- [51] NOBREGA, Alan Melo et al. Investigation and analysis of electrical aging of XLPE insulation for medium voltage covered conductors manufactured in Brazil. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Mai, 2013, vol. 20, n° 2, p. 628-640.
- [52] SEKII, Yasuo. Degradation of low-density polyethylene and cross-linked polyethylene by partial discharge. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Février, 2010, vol. 17, n° 1, p. 116-124.
- [53] WANG, Wei et al. Status Assessment of Polymeric Materials in Mineral Oil under Electro-thermal Aging by Frequency-domain Dielectric Spectroscopy. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Avril, 2015, vol. 22, n° 2, p. 821-831.
- [54] WYPYCH, George. Principles of UV Degradation: *PVC Degradation and Stabilization*. 3<sup>ème</sup> Edition, Toronto, Canada: ChemTec Publishing, 2015. ISBN 978-1-895198-85-0.
- [55] COLTROA, Leda, PITTA, Joyce. B and MADALENOB, Emerson. Performance evaluation of new plasticizers for stretch PVC films. *Polymer Testing*, Avril, 2013, vol. 32, n° 2, p. 272-278.
- [56] WYPYCH, George. Analytical methods: *PVC Degradation and Stabilization*. 3<sup>ème</sup> Edition, Toronto, Canada: ChemTec Publishing, 2015. ISBN 978-1-895198-85-0.
- [57] SUGANYA, Arjunan, SHANMUGAVELAYUTHAM Gurusamy and RODRÍGUEZ, Carmen Serra. Study on structural, morphological and thermal properties of surface modified polyvinylchloride (PVC) film under air, argon and oxygen discharge plasma. *Materials Research Express*, Septembre, 2016, vol. 3, n° 9, p. 1-16.
- [58] MACHADO, Mary C and WEBSTER, Thomas. Lipase degradation of plasticized polyvinyl chloride endotracheal tube surfaces to create nanoscale features. *International Journal of Nanomedicine*, Mars, 2017, vol. 12, pp. 2109–2115.
- [59] ZHANG, Hong-mei et al. Thermal Stability and Thermal Aging of Poly (vinyl chloride)/MgAl Layered Double Hydroxides Composites. *Chinese Journal of Polymer Science*, avril, 2016, vol. 34, n° 5, p. 542-551.
- [60] SARA, Lasfar et al. Gravimetric, mechanical and chemical characterization of different materials used in sewers systems: Polyvinyl chloride (PVC), polypropylene (PP) and high-density polyethylene (HDPE), aged in sulfuric acid at 60 °C. *International Journal of Engineering and Science*, Avril, 2015, vol. 5, n° 4, p. 1-10.
- [61] ZHANG, Zhong et al. Residual life assessment of 110 kV XLPE cable. *Electr. Power Syst. Res*, Octobre, 2018, vol 163, part B, p. 572-580.
- [62] SAHLI, Zeyneb et al. Prediction parameters of dimensioning of insulators under non-uniform contaminated conditions by multiple regression analysis. *Electr. Power Syst. Res*, Avril, 2011, vol. 81, n° 4, p. 821–829.
- [63] SURIYAH-JAYA, Michael and LEIBFRIED, Thomas. Accelerating dielectric response measurements on power transformers - Part II: a regression approach. *IEEE. Trans. Power Deliv*. Août, 2014, vol. 29, n° 5, p. 2095-2100.
- [64] NEDJAR, Mohammed. Effect of thermal aging on the electrical properties of crosslinked polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci*. Novembre, 2009, vol. 111, p. 1985-1990.

- [65] LIU, Jun et al. Research on the Thermal Aging Behaviors of LDPE/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*. Juin, 2017, vol. 2017, Article ID 5048382, 11 p.
- [66] CORNIGLI Davide et al. Characterization of dielectric properties and conductivity in encapsulation materials with high insulating filler contents. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Décembre, 2018, vol. 25, n° 6, p. 2421-2428.
- [67] Wang, Youyuan et al. Effect of Nanoparticles on the Morphology, Thermal, and Electrical Properties of Low-Density Polyethylene after Thermal Aging. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, Octobre, 2017, vol. 7, n° 10, 13 p.
- [68] S GRAFF, Michael and BOYD, Richard. A dielectric study of molecular relaxation in linear polyethylene. *Polymer*, Septembre, 2003, vol. 35, n° 9, p. 1797-1801.
- [69] SULJOVRUJIC, Edin, MICIC, Maja and MILICEVI, Dejan. Structural Changes and Dielectric Relaxation Behavior of Uniaxially Oriented High-Density Polyethylene. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, Septembre, 2013, vol. 8, n° 3, p. 131-143.
- [70] Tatsuo, Takada et al. Space charge trapping in electrical potential well caused by permanent and induced dipoles for LDPE/MgO nanocomposite. *2007 Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, 14-17 Oct. 2007, Vancouver, Canada: 2008, 978-1-4244-1482-6.
- [71] MUJAL-ROSAS, Ramon et al. Dielectric properties of various polymers (PVC, EVA, HDPE, and PP) reinforced with ground tire rubber (GTR). *Science and Engineering of Composite Materials*, Juillet, 2011, vol 22, n° 3, p. 231-243.
- [72] PAUL, Steeman and ROLF, Scherrenberg. Broad-band dielectric study of poly (vinyl chloride): Effect of molar mass and processing conditions on space-charge mechanisms. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys*, Janvier, 1994, vol. 32, p. 119-130A.
- [73] ANITA, Tripathi et al. Effect of mica on the dielectric relaxation of polyvinyl chloride (PVC) films. *J. Mater. Sci*, Avril, 1990, vol. 25, n° 4, p. 1947-1951.
- [74] COELHO, Rui. Sur la Relaxation d'une Charge d'Espace. *Rev. Phys. Appl*, Mars, 1983, vol. 18, n° 3, p. 137-146.
- [75] COELHO, Roland et ALADENIZE, Bernard. *Les Diélectriques Propriétés Diélectriques des Matériaux Isolants*. Hermès, Paris: Hermes Science Publications, 1993. ISBN 13: 978-2-866013-83-7
- [76] TAROB, Abdel-Baset, ELZAYAT Mohamed and MAHROUS, Salah. Characterization and Optical and Dielectric Properties of Polyvinyl Chloride/Silica Nanocomposites Films. *International Journal of Polymer Science*, Janvier, 2016, vol. 2016, Article ID 1707018, 13 p.
- [77] ZORN, Reiner et al. Plasticizer effect on the dynamics of polyvinylchloride studied by dielectric spectroscopy and quasielastic neutron scattering. *J. Chem. Phys*, Octobre, 2006, vol. 125, n° 15, p. 154904.
- [78] HANAFY, Taha. Dielectric and Electric Modulus Behavior of Chlorinated Poly (Vinyl Chloride) Stabilized with Phenyl Maleimide. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, Janvier, 2012, vol. 2, n° 4, 12 p.
- [79] ORRIT-PRAT, Jordi et al. Dielectric and mechanical characterization of PVC composites with ground tire rubber. *Journal of Composite Materials*, Octobre, 2010, vol. 45, n° 11, p.1233-1243.

- [80] KREMER, Friedrich and SCHÖNHALS, Andreas. *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*. Washington DC, USA: American chemical Society, 1997. ISBN 978-3-642-56120-7
- [81] DHAHBI-MEGRICHE, Nabila et BEROUAL, Abdelrrahmane. Time-frequency analyses of leakage current waveforms of high voltage insulators in uniform and non-uniform polluted conditions. *IET Science, Measurement and Technology*, Novembre, 2015, vol. 9, n° 8, pp. 945-954.
- [82] SUWARNO Harjo and J. Parhusip. Effects of Humidity and Fog Conductivity on the Leakage Current Waveforms of Ceramics for Outdoor Insulators. *WSEAS Trans. Syst*, avril, 2010, vol. 9, n° 4, pp. 442-452.
- [83] MICHEL, Misiti. *Wavelets Toolbox Users Guide: Wavelet Toolbox for use with MATLAB®*, Natick, MA: The Math Works, 2000.
- [84] SIDNEY BURRUS, Charles. *Introduction to Wavelets and Wavelets Transforms, A primer*. San Diego, USA : BennettBooksLtd, 1998. ISBN 9780134896007.
- [85] HUBBARD, Barbara Burke. *Ondes et ondelettes : La saga d'un outil mathématique* », Belin, Germany : Pour la science, 1995. ISBN 978-2-9029-1890-4
- [86] VALENS, C. A really friendly guide to wavelets [en ligne]. 2014. [Consulté le 15 avril 2015]. Disponible sur : <http://www.scribd.com/document/252553993/A-Really-Friendly-Guide-To-Wavelets-PolyValens>
- [87] ABRY, Patrice. *Ondelettes et Turbulences*. Diderot Éditeur : Arts & Sciences, 1997. ISBN 978-2841340644.
- [88] BENZID, Redha. *Ondelettes et statistiques d'ordre supérieur appliquées aux signaux unis et bidimensionnels*. 88 p.  
Thèse de Doctorat : Electronique-contrôle : Batna, université de Batna, Algérie : 2005.
- [89] ZHOU, Xiaohong, ZHOU, Chengke and KEMP, I. J. An improved methodology for application of wavelet transform to PD measurement denoising. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Juin, 2005, vol. 12, n° 3, p. 586-594.
- [90] QARTA Lucas, Une introduction (élémentaire) à la théorie des ondelettes, Université de Mont Henold, Institut de mathématique, cahier pédagogique n° 22, Belgique, 22 novembre 2001.
- [91] DOUAR, Adnane, MEKHALDI, Abdelouahab and BOUZIDI, Cherif. Flashover Process and Frequency Analysis of the Leakage Current on Insulator Model under non-Uniform Pollution Conditions. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Août, 2010, vol. 17, n° 4, p. 1284-1297.
- [92] Moula, Belkacem, MEKHALDI, Abdelouahab, TEGUAR, Madjid and HADDAD, Abderrahmane. Characterization of Discharges on non-Uniformly Polluted Glass Surfaces Using a Wavelet Transform Approach. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Août, 2013, vol. 20, n° 4, p. 1457-1466.
- [93] CHAOU, Ahmed Khaled, MEKHALDI, Abdelouahab and TEGUAR, Madjid. Recurrence quantification analysis as a novel LC feature extraction technique for the classification of pollution severity on HV insulator model. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Décembre, 2015, vol. 22, n° 6, p. 3376-3384.
- [94] YANG, Hui. Multiscale Recurrence Quantification Analysis of Spatial Cardiac Vectorcardiogram Signals. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, Août, 2010, vol. 58, n° 2, p. 339-347.

- [95] E. Cazares-Ibáñez, G.A. Vázquez-Coutiño and E. García-Ochoa. Application of recurrence plots as a new tool in the analysis of electrochemical oscillations of copper. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Septembre, 2005, vol. 583, n° 1, p. 17-33.
- [96] M. B. Kennel, R. Brown et H. D. I. Abarbanel. Determining embedding dimension for phase-space reconstruction using a geometrical construction. *Phys. Rev. A* 45, Mars, 1992, vol. 45, n° 6, p. 3403-3411.
- [97] FLANAGAN, William. Handbook of transformer design and applications. 2<sup>ème</sup> Edition. New York, USA: McGraw-Hill Professional. 1993. 496 p. ISBN 9780070212916.
- [98] IEEE Std 519-1992, IEEE Recommended practices and requirements for harmonic control in electric power systems. IEEE, Inc. 1993.
- [99] CEI 60060-1, Techniques des essais à haute tension – partie 1. 3<sup>ème</sup> Edition. CEI. 2010.
- [100] DARWIN, Mayorga-Cruz et al. Analysis of Michelson Optical Interferometry Using Recurrence Plots During Corrosion of Aluminium in NaCl Solution. *Electrochemical Society Transactions*, Janvier, 2009, vol. 20, n° 1, p. 433-446.
- [101] SUDA, Tomotaka. Frequency characteristics of leakage current waveforms of an artificially polluted suspension insulator. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Septembre, 2001, vol. 8, n° 4, p. 705-709.
- [102] KORDKHEILI, Hadi Hosseini et al. Determining the probability of flashover occurrence in composite insulators by using leakage current harmonic components. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Avril, 2010, vol. 17, n° 2, p. 502-512.
- [103] ZHOU, Cheng and ZHANG, Weidong. Recurrence Plot Based Damage Detection Method by Integrating Control Chart. *Entropy*, Avril, 2015, vol. 17, n° 5, p. 2624-2641.
- [104] FOTHERGILL, John, DODD, Steven and DISSADO, Leonard. Electrical degradation and breakdown in polymers. London, UK : Peter Peregrinus for IEE. 1992. 620 p. ISBN 978-0-86341-196-0.

LISTE DES PUBLICATIONS ET  
DES COMMUNICATIONS

---

## **Publications internationales de renommée établie**

**Y. Kemari**, A. Mekhaldi and M. Tegar, “Experimental investigation and signal processing techniques for degradation assessment of XLPE and PVC/B materials under thermal aging,” *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 24, no. 4 pp. 2559-2569, September 2017.

**Y. Kemari**, A. Mekhaldi, G. Teyssède and M. Tegar, “Correlations Between Structural Changes and Dielectric Behavior of Thermally Aged XLPE” , *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, en cours de révision.

## **Communications internationales**

**Y. Kemari**, A. Mekhaldi, M. Tegar and G. Teyssède, “Nonlinear Regression Modeling to Predict Thermal Endurance of XLPE Material under Thermal Aging,” *2018 IEEE 2<sup>nd</sup> International Conference on Dielectrics (ICD)*, Budapest, Hungary, pp. 1-4, 1-5 July 2018.

**Y. Kemari**, A. Mekhaldi, M. Tegar and G. Teyssède, “Unthresholded Recurrence Plots Analysis for Degradation Assessment of Power Cables Insulation,” *2018 IEEE 2<sup>nd</sup> International Conference on Dielectrics (ICD)*, Budapest, Hungary, pp. 1-4, 1-5 July 2018.

**Y. Kemari**, A. Mekhaldi and M. Tegar, “Investigation into the Dissipated Energy under Accelerated Thermal Aging in PVC/B used in Low-Voltage Cables Insulation,” *2016 IEEE International Conference on Dielectrics (ICD)*, Montpellier, France, pp. 666-669, 3-7 July 2016.

**Y. Kemari**, A. Mekhaldi and M. Tegar, “Analysis of the Total Alternating Current Through Insulating Polymers under Accelerated Thermal Aging”, *4<sup>th</sup> International Conference on Electrical Engineering (ICEE)*, Boumerdes, Algeria, pp. 1-6, 13-15 December 2015.

## **Communications nationales**

**Y. Kemari**, A. Mekhaldi and M. Tegar, “Effect of Accelerated Thermal Aging on the Alternative Current Waveforms and its Phase Angle in PVC/B used in Medium Voltage Cables Insulation”, *The 10<sup>th</sup> National Conference on High Voltage (CNHT)*, USTHB, Algiers, Algeria, 24-26 May, 2016.

**Y. Kemari**, A. Mekhaldi, M. Tegar and G. Teyssède, “AC Conductivity Analysis and Chemical Changes of Thermally Aged PVC/B Insulation for Medium Voltage Cables”, *The 11th National Conference on High Voltage (CNHT)*, Oran, Algeria, 29-30 Avril, 2019.