



**Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique**

Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Electrique

THESE DE DOCTORAT

Présentée au Laboratoire de Haute Tension
Laboratoire de Recherche en Electrotechnique

En vue de l'obtention du titre de

Docteur

en Génie Electrique

par

Larbi BOUKEZZI

MAGISTER DE L'ENP

THEME

**Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du
Polyéthylène Réticulé Chimiquement utilisé dans
l'isolation des câbles de haute tension**

Soutenue le **Mardi 19 Juin 2007** devant la commission d'examen composée de :

Président : **MEKHALDI Abdelouahab** Professeur/ENP

Rapporteur : **BOUBAKEUR Ahmed** Professeur/ENP

Examineurs : **BELHANACHE Naïma** Professeur/ENP
BENDAOUH Mohamed Professeur/USTHB
BOUCHEFFA Youcef Professeur/EMP
BOUAZABIA Slimane Maître de Conférences/USTHB

Invités : **NEDJAR Mohamed** Maître de Conférences/UMMTO
LALLOUANI Mohamed ENICABiskra

A ma mère et mon père
A mon épouse et ma petite Cheima

Avant propos

*Les travaux présentés dans cette thèse ont été effectués au sein du Laboratoire de Haute Tension / Laboratoire de Recherche en Electrotechnique à l'ENP sous la direction du Professeur **Ahmed Boubakeur**. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes meilleurs sentiments de gratitude pour le soutien constant qu'il m'a apporté tout au long de mon travail et pour tous les principes qu'il n'a cessé de me transmettre, la rigueur scientifique, l'objectivité et sa confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ces années ainsi que ses conseils précieux.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **Abdelouahab Mekhaldi**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse ainsi que l'intérêt qu'il a accordé à ce travail.*

*Je tiens à exprimer mes meilleurs sentiments de gratitude à Monsieur **Mohammed Bendaoud**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene (USTHB) d'Alger, qui, malgré ses lourdes taches et ses multiples responsabilités, a aimablement accepté de participer à ce jury d'examen.*

*Je tiens à remercier vivement Madame **Naïma Belhanache**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de s'associer à la commission d'examen.*

*J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur **Youcef Boucheffa**, Professeur à l'Ecole Militaire Polytechnique (EMP) de Bourdj El-Bahri, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **Slimane Bouazabia**, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene (USTHB) d'Alger, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail en acceptant de participer au jury.*

*Je désire aussi remercier chaleureusement Monsieur **Mohamed Nedjar**, Maître de Conférences à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer à la commission d'examen de ce travail.*

*J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur **Mohamed Lallouani** Ingénieur à l'ENICAB d'avoir accepter de nous honorer par sa présence dans le jury.*

*Je suis très content d'exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur **D. Abdassalem** chef de département Contrôle et Qualité et Monsieur **A. Rahmoun** (ex-chef de département Contrôle et Qualité) chargé de la certification à l'ENICAB de Biskra pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein de leur département et pour leur soutien, leur aide et les conseils qu'ils m'ont apportés le long de mon stage de formation à l'ENICAB et de m'avoir facilité l'accès aux équipements de laboratoire.*

*Que Monsieur **R. Khaili** chef de département Contrôle et Qualité à CABEL d'Alger, trouve ici mes sincères remerciements pour m'avoir facilité l'accès aux équipements du laboratoire des essais diélectriques.*

*Monsieur **Chritian Laurent**, Directeur de recherche au Laboratoire de Génie Electrique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, m'a accueilli dans son équipe pendant mon stage en France en mettant à ma disposition le matériel nécessaire à la réalisation des expériences. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance pour l'aide scientifique et l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de mes travaux de recherche.*

*Toute ma reconnaissance aussi à Monsieur **Bachir Halifa**, chargé de cours à l'Université de Laghouat et Responsable de l'unité diffractomètre au laboratoire des Sciences Fondamentales qui m'a facilité l'accès au diffractomètre et permis de réaliser mes analyses aux rayons X.*

*Je tiens, plus largement, à exprimer ma reconnaissance à toutes celles et à tous ceux qui ont contribué, directement ou indirectement, au bon déroulement de mes travaux. Particulièrement j'adresse mes remerciements à Messieurs **Ahmed Gueddim, Slimane Bouazabia, Abdelouahab Mekhaldi, Mohamed Nedjar et Leila Mokhnache** pour leurs contributions dans le bon déroulement de mes travaux, leurs aides et leurs orientations surtout dans la rédaction et la correction de ma thèse et mes travaux.*

Sur un plan plus personnel, je voudrais témoigner toute ma reconnaissance à mon père, ma mère, mon épouse, pour leur soutien et pour avoir résisté à toutes les privations qu'ils ont dues subir durant ces dernières années.

Sommaire

Remerciements

Introduction générale 01

Chapitre I : Utilisation des polymères dans l'isolation des câbles de haute tension

I.1 Introduction 03

I.2 Propriétés diélectriques des polymères 03

I.2.1 Bases théoriques de la polarisation 03

I.2.2 Principe de la polarisation 05

• Echelle macroscopique 05

• Echelle microscopique 06

I.2.3 Les différentes contributions 07

I.2.3.1 Polarisation électronique 07

I.2.3.2 Polarisation ionique 07

I.2.3.3 Polarisations liées à une relaxation 08

I.2.3.3.1 Polarisation dipolaire ou d'orientation 08

I.2.3.3.2 Polarisation par charge d'espace 09

(effet de Maxwell-Wagner-Sillars)

I.2.4 Influence de la température et de la fréquence sur les propriétés diélectriques des polymères 09

I.3 Les polymères dans l'isolation des câbles 12

I.3.1 Polychlorure de Vinyle (PVC) 12

I.3.1.1 Présentation du PVC 12

I.3.1.2 Propriétés du PVC 13

I.3.1.2.1 Propriétés physico-chimiques	13
I.3.1.2.2 Propriétés électriques	13
I.3.1.2.3 Propriétés mécaniques	13
I.3.2 Polyéthylène (PE)	13
I.3.2.1 Polyéthylène basse densité (PEBD)	14
I.3.2.1.1 Propriétés du PEBD	14
a. Propriétés physico-chimiques	14
b. Propriétés mécaniques	15
c. Propriétés électriques	15
I.3.2.2 Polyéthylène haute densité (PEHD)	15
I.3.2.3 Polyéthylène réticulé chimiquement	15
I.3.2.3.1 Méthodes de réticulation du polyéthylène	15
a. Réticulation par irradiation	15
b. Réticulation au Silane	16
c. Réticulation avec le peroxyde	17
I.3.2.3.2 Mesure du degré de réticulation	17
I.3.2.3.3 Procédés de fabrication des câbles isolés au PRC	20
a. Réticulation à la vapeur d'eau	20
b. Réticulation en gaz inerte chauffé	20
c. Réticulation par radiation	20
d. Réticulation aux ultrasons	21
e. Procédé de réticulation SIOPLAS	21
I.3.3 Défauts des isolations haute tension	21
I.3.3.1 Cavités gazeuses	22
I.3.3.1.1 Microcavités préexistant au sein du matériau	22
a. Cavités d'eau	22
b. Cavités de gaz	22

I.3.3.1.2 Cavités créées au cours de la mise en oeuvre ou du fonctionnement du système	22 22
I.3.3.2 Hétérogénéités	
I.3.3.3 Les impuretés	22
Bibliographie	23
	24

Chapitre II : Vieillessement des isolants à base de polymères

II.1 Introduction	34
II.2 Vieillessement thermique des isolants à base de polymères	35
II.2.1 Processus physique	35
II.2.1.1 Processus physique sans transfert de masse	35
II.2.1.1.1 Vieillessement par relaxation de volume et d'enthalpie	35
II.2.1.1.2 Vieillessement par chocs thermiques	35
a. Gradient de température dans l'épaisseur	35
b. Matériaux hétérogènes	35
II.2.1.1.3 Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif	36
II.2.1.1.4 Influence sur les propriétés du polymère	36
II.2.1.2 Processus physique avec transfert de masse	36
II.2.1.2.1 Vieillessement par absorption de solvants	36
II.2.1.2.2 Vieillessement par migration d'adjuvants	37
a. L'évaporation	37
b. L'extraction	37
c. L'exsudation	37
II.2.2 Processus chimique	37

II.2.2.1	Coupure de chaînes statistiques	37
II.2.2.2	Dépolymérisation	37
II.2.2.3	Réticulation	38
II.2.2.4	Oxydation	38
II.3	Vieillessement électrique des câbles	39
II.4	Modèles de durée de vie	41
II.4.1	Modèle de puissance inverse	41
II.4.2	Modèle exponentiel	41
II.4.3	Modèle de Fallou	42
II.4.4	Modèle de Ramu	42
II.4.5	Modèle de Simoni	43
II.4.6	Modèle de Montanari	44
II.4.7	Modèle de Crine	45
II.5	Endurance thermique des matériaux isolants	45
II.5.1	Position des travaux liés à l'endurance thermique	45
II.5.2	Position du problème	46
II.5.3	Principe de la détermination de l'endurance thermique des isolants solides	47
II.5.4	Choix des températures de vieillissement	48
II.5.5	Durée de vie	48
II.5.6	Choix des critères de dégradation (critère de fin de vie)	50
II.5.7	Vitesse de dégradation	50
	Bibliographie	51

Chapitre III : Matériaux et Méthodes

III.1	Préparation des échantillons	61
-------	------------------------------	----

III.1.1	Caractéristiques du matériau	61
III.1.2	Mode opératoire	61
III.1.3	Echantillonnage	61
III.2	Matériels et méthodes	62
III.2.1	Dispositifs pour l'essai rhéologique (essai préliminaire)	62
III.2.2	Dispositifs pour la caractérisation diélectrique	63
III.2.2.1	Mesure de la permittivité relative et du facteur de pertes diélectriques	63
III.2.2.2	Mesure de la résistivité transversale	67
III.2.3	Dispositifs pour la caractérisation mécanique	68
III.2.3.1	Mesure de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction	68
III.2.3.2	Mesure de l'allongement à chaud (Hot-Set-Test)	68
III.2.3.3	Mesure de la perte de masse	69
III.2.4	Caractérisations physico-chimiques	69
III.2.4.1	Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)	69
III.2.4.2	La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	70
III.2.4.3	Diffraction avec les Rayons X	72
	Bibliographie	74

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1	Etude rhéologique	75
IV.2	Caractérisations diélectriques	77
IV.2.1	Conditionnement des éprouvettes	77
IV.2.2	Protocole des essais	77

IV.2.3	Variation des propriétés diélectriques en fonction du temps de vieillissement	77
IV.2.3.1	Facteur de pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$)	77
IV.2.3.2	Permittivité relative (ϵ_r)	79
IV.2.3.3	Indice de pertes diélectriques	79
IV.2.3.4	Résistivité transversale	80
IV.2.4	Variation des propriétés diélectriques en fonction de la température	81
IV.2.4.1	Facteur de pertes diélectriques	81
IV.2.4.2	Permittivité relative	85
IV.2.4.3	Indice de pertes diélectriques	86
IV.2.4.4	Résistivité transversale	86
IV.2.5	Variation des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence	90
IV.2.5.1	Facteur de pertes diélectriques	90
IV.2.5.2	Permittivité relative	91
IV.3	Caractérisations mécaniques	91
IV.3.1	Allongement à la rupture	91
IV.3.2	Résistance à la traction	92
IV.3.3	Conséquences de dégradation	93
IV.3.3.1	Changement de couleur	93
IV.3.3.2	Rétrécissement du matériau	93
IV.3.3.3	Perte de masse	93
IV.3.3.4	Allongement à chaud (Hot-Set-Test)	96
IV.3.4	Mécanismes de dégradation	97
IV.4	Endurance thermique du PRC	97
IV.4.1	Modèle d'Arrhenius	97
IV.4.2	Modèle d'Eyring	99

IV.5 Caractérisations physico-chimiques	100
IV.5.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	100
IV.5.2 Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)	102
IV.5.3 Diffraction avec les rayons X	105
IV.6 Discussions générales des résultats	114
IV.6.1 Effet de vieillissement sur le comportement diélectrique	118
IV.6.2 Effet du vieillissement sur le comportement mécanique	118
IV.6.3 Effet du vieillissement sur la structure morphologique du PRC	119
Bibliographie	120
	122
Conclusion générale	
	132

INTRODUCTION GENERALE

Les câbles à isolation synthétique présentent des avantages non négligeables sur les plans technique et économique. Parmi ces avantages nous pouvons citer : la grande facilité de mise en œuvre des câbles, leur volume réduit, leur exploitation aisée et la non nécessité de leur entretien. Outre ces qualités, ils ont de bonnes propriétés électriques et mécaniques ainsi qu'une durée de vie largement supérieure à celle des autres isolants. Ce changement de technologie a permis de passer d'un gradient de service de 15 kV/mm à un gradient de 40 kV/mm, et de diviser par trois les pertes énergétiques [1].

Depuis 1940 le polyéthylène (PE) a été, et continue d'être largement utilisé dans la fabrication des câbles, en raison de son faible coût. Cet excellent matériau d'isolation, utilisé généralement en haute tension, est caractérisé par une très bonne rigidité diélectrique et de faibles pertes diélectriques. Malgré les excellentes propriétés mécaniques et électriques du polyéthylène basse densité, qui permettent son utilisation sur une large échelle comme un isolant des câbles moyenne et haute tension, son comportement thermique à haute température et son caractère thermoplastique limitent assez cette utilisation surtout avec le développement de la nouvelle technologie des câbles 500 kV [2-5]. Cette technologie est basée sur l'utilisation d'un autre matériau qui résiste mieux à la température et présente, aux hautes températures, des propriétés mécaniques et électriques améliorées que celle du Polyéthylène. C'est dans ce cadre que le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) est devenu un produit de remplacement du PE. Ce matériau, que l'on trouve sous le nom XLPE (Cross Linked Polyethylene) dans la littérature anglo-saxonne, a pris un grand champ d'intérêt dans les travaux de recherche pendant les 50 dernières années pour bien caractériser et identifier ses différentes propriétés [6-8]. Bien que le produit ait été commercialisé dès 1950, sa première utilisation dans l'isolation des câbles haute tension remonte à 1967 au Japon qui décidait alors d'installer le premier câble de 110 kV isolé au PRC [9].

Au cours des différentes phases de fabrication d'un câble, des impuretés de tailles microscopiques et de formes diverses peuvent être piégées dans l'isolant ou créées à l'interface des zones conductrices ou semi-conductrices malgré les précautions prises aussi bien par les fabricants de matières premières que par les constructeurs. Des inhomogénéités dans la structure de l'isolant peuvent être créées au cours de l'extrusion ou du refroidissement de la couche isolante. Ces hétérogénéités induisent des perturbations dans la distribution du champ électrique ainsi qu'un renforcement de ce dernier pouvant conduire à la génération, à plus ou moins long terme, d'arborescences. Ces défauts ou facteurs de vieillissement peuvent conjointement contribuer, en présence des contraintes électriques et thermiques, à la dégradation des propriétés principales du matériau en fonction du temps qui peut, dans certains cas, devenir forte et conduire à la détérioration de l'isolant par rupture diélectrique ou thermique [10].

L'influence du vieillissement thermique sur le PRC a fait l'objet de nombreuses études pendant les derniers 50 ans. La première conclusion dégagée est que la contrainte thermique accélère le vieillissement, et que son influence est concentrée principalement au niveau de la morphologie du matériau par la variation du rapport cristallin-amorphe [11,12]. Dans des travaux récents, il a été montré que les propriétés diélectriques du PRC comme la rigidité diélectrique, le facteur de pertes diélectriques et la conductivité électrique, dépendent de la morphologie [13], de l'oxydation et des contaminations ou impuretés [14,15]. Des études d'analyses physico-chimiques effectuées sur le PRC vieilli entre 110°C et 120°C [16], ont montré que sous l'action prolongée de la chaleur, les matériaux organiques sont le siège des réactions chimiques qui les dégradent progressivement de sorte qu'ils deviennent incapables à supporter les contraintes électriques et mécaniques auxquelles ils sont soumis en service.

Une isolation électrique doit supporter, sans défaillance, des contraintes électriques, thermiques et chimiques pendant une durée de vie pouvant aller jusqu'à 40 ans [17]. Pour cela, les essais d'endurance thermique pour avoir une prévision de la durée de vie des matériaux sont recommandés. Ces essais sont destinés à déterminer les changements

irréversibles d'importantes propriétés des matériaux isolants en fonction de la contrainte thermique et du temps de vieillissement.

L'étude qui nous a été proposée s'inscrit dans le cadre général d'un projet de recherche sur les matériaux isolants lancé depuis le début des années quatre-vingt dix par le Laboratoire de Haute Tension de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) en collaboration avec le laboratoire de l'Entreprise des Industries des Câbles de Biskra (ENICAB) et celui de la Câblerie d'Alger (CABEL). Elle s'articule autour de deux buts distincts : d'une part, elle donne des éléments sur l'origine et les conséquences du vieillissement thermique du polyéthylène réticulé chimiquement. L'originalité de cette étude réside dans le fait qu'elle présente un complément de résultats de caractérisation basé sur des techniques physico-chimiques pour identifier les changements causés par le vieillissement à l'échelle moléculaire. D'autre part, ces mesures contribuent à l'enrichissement de la base de données existante dans la littérature et vérifie la reproductibilité des résultats.

Le travail de recherche réalisé consiste à caractériser les propriétés diélectriques, mécaniques et physico-chimiques du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) soumis à un vieillissement thermique accéléré. Le PRC étudié est utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension (18/30 kV) fabriqués par l'ENICAB de Biskra.

Notre thèse s'articule autour de quatre chapitres. Les deux premiers collectent les éléments bibliographiques nécessaires et permettant de cerner les connaissances actuelles se rapportant au sujet traité.

Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur l'utilisation des matériaux polymères dans l'isolation des câbles de haute tension. Nous présentons les propriétés diélectriques des matériaux polymères, et donnons une description des deux matériaux les plus utilisés, surtout en Algérie, dans l'isolation des câbles haute tension : le PVC et le PE. Les différentes techniques de réticulations du polyéthylène et les procédés de fabrication des câbles isolés au PRC sont traités dans la dernière partie de ce chapitre.

Dans le deuxième chapitre, nous faisons d'abord un rappel sur les mécanismes de vieillissement thermique puis précisons les étapes d'un vieillissement sous la contrainte électrique. Nous présentons en dernier lieu les modèles de durée de vie et l'endurance thermique d'un isolant solide.

Dans le troisième chapitre, nous expliquons les techniques expérimentales utilisées dans la caractérisation du polyéthylène réticulé chimiquement soumis à un vieillissement thermique accéléré.

Dans le quatrième chapitre, nous donnons les résultats de caractérisation de notre matériau suivis par des interprétations, des commentaires et des comparaisons à d'autres résultats obtenus par d'autres chercheurs. Dans une première partie de ce chapitre sont présentées les variations des propriétés diélectriques (facteur de pertes diélectriques, permittivité relative et résistivité transversale) en fonction du temps de vieillissement, de la température et de la fréquence. L'évolution des propriétés mécaniques (allongement à la rupture et résistance à la traction) en fonction du temps de vieillissement est présentée dans la deuxième partie. L'évolution de la morphologie du PRC au cours du vieillissement a fait l'objet de la troisième partie de notre travail. Les changements causés principalement par la dégradation thermo-oxydante et l'évolution de la cristallinité en fonction du temps de vieillissement, sont caractérisés par des techniques physico-chimiques telles que FTIR, DSC et Xray.

CHAPITRE I

UTILISATION DES POLYMERES DANS L'ISOLATION DES CABLES DE HAUTE TENSION

I.1 INTRODUCTION

Les polymères organiques sont synthétisés à partir de monomères qui sont des molécules réactives de faible masse moléculaire qui par polymérisation ou par polycondensation, engendrent des structures macromoléculaires. Ces structures sont souvent linéaires, ramifiées ou pontées.

Il existe deux types de matériaux polymériques [18] :

- Les polymères thermoplastiques qui sont constitués de macromolécule de tailles limitées, linéaires et qui sont fusibles à haute température.
- Les polymères réticulés à structure tridimensionnelle qui forment la classe des thermodurcis. Ils ne fondent pas mais se décomposent à température élevée.

Ces variétés de matériaux présentent des propriétés mécaniques et électriques très importantes, ajouté au faible coût de leurs mise en oeuvre et de leurs exploitation. Pour ces raisons, ils sont largement utilisés par la société et le monde industriel [19]. Les polymères sont généralement utilisés dans l'emballage des équipements électroniques, les canalisations (gaz, eau chaude,...) et l'isolation électrique des équipements (machines électriques, câbles de transport d'énergie, condensateurs de puissance,...).

La grande diversité des polymères ainsi que leurs bonnes propriétés diélectriques, mécaniques et thermiques en font des matériaux de choix dans l'isolation haute tension. A partir de 1970 par exemple, les diélectriques en polypropylène remplacent le papier imprégné d'huile dans les condensateurs haute tension [20]. Ce changement de technologie a permis de passer d'un gradient de service de 15 kV/mm à un gradient de 40 kV/mm, et de diviser par trois les pertes énergétiques. La maîtrise du polyéthylène a permis aussi de remplacer cette même technique d'isolation dans les câbles de puissance.

I.2 PROPRIETES DIELECTRIQUES DES POLYMERES

I.2.1 Bases théoriques de la polarisation

Comme tout diélectrique, les polymères possèdent plusieurs modes de polarisation. Cette polarisation est due à des mécanismes de déformation de la répartition des charges électriques sous l'influence du champ électrique [21,22]. Elle dépend de la structure et des propriétés moléculaires du matériau diélectrique [23].

Dans un champ électrique alternatif, cette polarisation ne suit pas le champ d'une façon instantanée. Cette relaxation diélectrique induit une perte d'énergie. Un tel condensateur est équivalent à un circuit comportant une résistance en parallèle avec une capacité.

Dans le diagramme de Fresnel (fig.I.1), le courant alternatif complexe \bar{I} résultant de l'application de la tension alternative complexe \bar{U} aux bornes d'un condensateur plan contenant un diélectrique, possède deux composantes :

$$\bar{I} = \bar{I}_c + \bar{I}_p \quad (1.1)$$

Avec :

\bar{I}_c : courant de charge

\bar{I}_p : courant de perte d'énergie dans le diélectrique(due à la polarisation)

Les courants \bar{I}_c et \bar{I}_p sont donnés par les relations suivantes :

$$\bar{I}_c = jC_s \omega \bar{U} \quad (1.2)$$

$$\bar{I}_p = \frac{\bar{U}}{R} \quad (1.3)$$

Avec :

- ω : pulsation du courant alternatif.
- C_s : capacité du condensateur parfait.
- R : résistance du diélectrique réel.

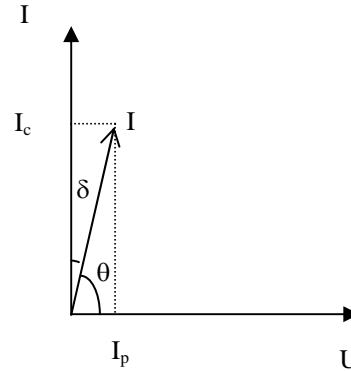


Fig.I.1 : Diagramme de Fresnel d'un condensateur Présentant des pertes.

L'angle δ est appelé angle de pertes diélectriques.

En pratique, \bar{I} est proportionnel à $C_0 \bar{U}$ et peut être écrit :

$$\bar{I} = j\omega(\varepsilon' - j\varepsilon'')C_0 \bar{U} \quad (1.4)$$

Avec :

- C_0 : capacité du condensateur sous vide.
- \bar{U} : tension aux bornes de ce condensateur.

On définit aussi la permittivité relative complexe par :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1.5)$$

La partie réelle ε' est la **permittivité relative** en courant alternatif à une fréquence et une température données. Elle peut traduire l'aptitude d'un matériau à stocker de l'énergie électrique.

La partie imaginaire ε'' est l'**indice de pertes diélectriques**. La tangente de l'angle de pertes, **facteur de pertes diélectriques**, est donnée par la relation $\operatorname{tg} \delta = \frac{I_p}{I_c} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$.

L'étude de la polarisation peut se faire par des mesures dans deux domaines différents [24-26] :

- **Domaine temporel** : la conduite de l'étude est basée sur le principe de la superposition. La polarisation électrique $P(t)$ à un instant (t) dépend du champ électrique appliqué $E(t)$ à un instant précédent, et est donnée par :

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \phi(t-\tau) E(\tau) d\tau \quad (1.6)$$

Avec : $\phi(t-\tau)$ est la fonction de réponse diélectrique. Elle décrit la réponse du matériau lors de la mise sous tension de l'échantillon.

- **Domaine fréquentiel** : généralement le plus utilisé pour mesurer et étudier les propriétés diélectriques des matériaux, et ceci pour plusieurs raisons. D'une part, les isolants sont, dans la pratique, souvent soumis à une excitation harmonique ; d'autre part les appareillages

utilisant la fréquence comme paramètre (ponts de mesure,...) sont capables de fonctionner sur des plages très étroites de fréquences, limitant ainsi les erreurs dues aux bruits.

D'un point de vue mathématique, l'étude en fréquence revient à appliquer la transformée de Fourier aux équations temporelles précédentes. Une variation de polarisation due à n'importe quelle excitation électrique $E(t)$ peut s'écrire dans l'espace des temps, sous la forme d'un produit de convolution [27] :

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_0^{\infty} \phi(\tau) E(t - \tau) d\tau \quad (1.7)$$

$\phi(\tau)$ caractérise la réponse globale du matériau et correspond donc à la susceptibilité. La transformée de Fourier de ce produit de convolution donne la transformée de Fourier de deux fonctions sous l'intégrale, soit :

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) E(\omega) \quad (1.8)$$

Avec :

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - j\chi''(\omega) = \int_0^{\infty} \phi(t) \exp(-j\omega t) dt \quad (1.9)$$

$P(\omega)$ et $E(\omega)$ sont les transformées respectives de la polarisation et du champ électrique en fonction de la pulsation ω .

La susceptibilité $\chi(\omega)$ est nécessairement une fonction complexe puisqu'elle exprime à la fois l'amplitude de la polarisation en phase avec le champ ($\chi'(\omega)$) et la composante en quadrature de phase ($\chi''(\omega)$).

On peut alors définir une relation entre la permittivité complexe et la susceptibilité $\chi(\omega)$ suivante [22] :

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_0 [1 + \chi'(\omega) - j\chi''(\omega)] \\ &= \varepsilon_0 \left[\varepsilon_r'(\omega) - j\varepsilon_r''(\omega) \right] \end{aligned} \quad (1.10)$$

I.2.2 Principe de la polarisation

Selon le modèle des bandes d'énergie, la matière est diélectrique quand les bandes de conduction et de valence sont séparées par une énergie supérieure à 5 eV. Dans ce cas, peu d'électrons reçoivent, à la température ordinaire, l'énergie thermique nécessaire pour effectuer une transition dans la bande de conduction. Quand la température s'élève, la probabilité de transition augmente. Les charges présentes dans un diélectrique ne sont pas liées de façon absolument rigide les unes aux autres, pour cela l'application d'un champ électrique E déplace légèrement les charges positives et négatives les unes par rapport aux autres provoquant l'apparition de dipôles [22].

• Echelle macroscopique [22,28] :

Dans un vide contenant des charges libres, le champ électrique E et l'induction D sont liés par la relation (1.11)

$$D = \varepsilon_0 E \quad (1.11)$$

Où ε_0 est la permittivité du vide.

Si on introduit un diélectrique dans un volume d'espace, il faut tenir compte des charges dues au phénomène de polarisation. L'induction dans le diélectrique satisfait à la relation :

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (1.12)$$

Où P est la polarisation.

Dans un milieu linéaire homogène et isotrope, on a :

$$P = \varepsilon_0 \chi E \quad (1.13)$$

En tenant compte de l'expression (1.12) on en déduit :

$$D = \varepsilon_0 (1 + \chi) E \quad (1.14)$$

Où χ est la susceptibilité électrique.

En posant $1 + \chi = \varepsilon_r$ et $\varepsilon_0 \varepsilon_r = \varepsilon$, on obtient :

$$D = \varepsilon E \quad (1.15)$$

ε_r est la permittivité relative et ε la permittivité absolue.

La polarisation P s'écrit aussi :

$$P = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) E \quad (1.16)$$

• **Echelle microscopique** [22,28] :

D'un point de vue microscopique, il faut introduire la notion de moment dipolaire pour rendre compte de la polarisation macroscopique P. Soumis à une excitation électrique, la matière isolante réagit (électrons, atomes, molécules non polaires) en dissociant de $\Delta \vec{l}$ le barycentre des charges q positives et négatives, créant ainsi un moment dipolaire \vec{p} tel que :

$$\vec{p} = q \Delta \vec{l} \quad [C.m] \quad (1.17)$$

Pour les molécules dites polaires, c'est-à-dire possédant un moment dipolaire permanent, le champ a tendance à l'aligner parallèlement à lui-même. La polarisation globale \vec{P} se définit alors comme la somme de N moments dipolaires \vec{p} par unité de volume, soit :

$$\vec{P} = N \vec{p} \quad (1.18)$$

Ici \vec{P} regroupe les contributions électroniques, ioniques et les différents mécanismes de relaxation (dipolaires, sauts des charges et phénomènes d'interfaces).

Enfin, dans un diélectrique polarisé il existe un champ électrique microscopique local \vec{E}_L , appelé champ de Lorenz directement proportionnel aux différents moments dipolaires :

$$\vec{P} = N \alpha \vec{E}_L \quad (1.19)$$

Où α est une constante représentant la polarisabilité de la molécule et N est le nombre de dipôles par unité de volume.

Le champ local \vec{E}_L peut être considéré comme la source de deux composantes :

$$\vec{E}_L = \vec{E} + \vec{E}_d \quad (1.20)$$

Où \vec{E} est le champ imposé par la source.

\vec{E}_d est le champ dû à la présence de dipôles dans tout le volume de diélectrique.

Le champ local agissant sur un dipôle est donné par l'expression :

$$E_l = E + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (1.21)$$

En tenant compte de la relation (1.16) et en la combinant avec (1.21), on trouve :

$$E_l = \frac{\epsilon_r + 2}{3} E \quad (1.22)$$

On obtient la relation de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\chi}{\epsilon_r + 2} = \frac{N\alpha}{3\epsilon_0} \quad (1.23)$$

Dans le cas où plusieurs mécanismes de polarisation interviennent, leur effet s'additionne :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i^n N_i \alpha_i \quad (1.24)$$

Cette équation relie les propriétés microscopiques α_i à la grandeur macroscopique qu'est la permittivité.

I.2.3 Les différentes contributions

I.2.3.1 Polarisation électronique

A l'échelle atomique du diélectrique, sous l'effet d'un champ électrique E, le nuage électronique de chaque atome est déplacé légèrement par rapport au noyau. Il se crée ainsi des moments dipolaires induits, à cause de la polarisation électronique dont le temps d'établissement est très court (de l'ordre de 10^{-15} s) [29,30].

$$P_e = N\alpha_e E_l \quad (1.25)$$

Où :

α_e : polarisabilité électronique dépendant du rayon de l'atome, $\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 r^3$ (r rayon de l'atome). A titre d'exemple les alcalins ayant une couche électronique externe incomplète possèdent une polarisation importante alors que celle des halogènes est beaucoup plus faible.

I.2.3.2 Polarisation ionique

Lorsque différents atomes sont présents dans une molécule (cas des polymères), les électrons participant aux liaisons de covalence se déplacent préférentiellement vers l'atome le plus électronégatif créant ainsi, sous contrainte électrique extérieure, un moment de liaison. Si

l'on superpose à un champ électrique, les atomes se déplacent les uns par rapport aux autres donnant naissance à une polarisation ionique (qui met en jeu le déplacement d'atomes au sein de la molécule). Son temps d'établissement est de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-12} s, c'est-à-dire dans la partie infrarouge du spectre électromagnétique [31,32]. On définit aussi une polarisabilité ionique α_i telle que :

$$P_i = N\alpha_i E_t \quad (1.26)$$

Il faut noter que ces deux types de polarisations, électronique et ionique, existent toujours et dépendent peu de la température [26].

I.2.3.3 Polarisation liées à une relaxation

On distingue deux types de relaxation correspondant soit à une réorientation des dipôles, soit à une accumulation de charges d'espace dans les interfaces (phénomènes de Maxwell-Wagner).

I.2.3.3.1 Polarisation dipolaire ou d'orientation

Dans un matériau polaire, les molécules présentent un moment dipolaire dit spontané. Il est omniprésent même en l'absence d'un champ électrique. L'orientation de ces dipôles est alors aléatoire [22]. La polarisabilité dipolaire α_d s'exprime par $\alpha_d = \frac{\mu^2}{3KT}$.

Avec :

μ : moment dipolaire permanent de la molécule.

K : constante de Boltzmann.

T : température absolue.

Ce type de polarisation dépend fortement de la température et apparaît dans les liquides et les corps amorphes et elle donne lieu à des pertes diélectriques. Dans le cas des polymères, le moment dipolaire résultant de chaque unité monomérique est obtenu par la somme vectorielle des différents moments de liaison. Si on superpose un champ électrique constant chaque dipôle est soumis à un couple créant une polarisation résultant dans le sens du champ électrique. La valeur de la polarisation est alors donnée par la relation suivante :

$$P_d = N\alpha_d E_t \quad (1.27)$$

Avec α_d est la polarisabilité d'orientation.

Quand un champ électrique est appliqué, la polarisation d'orientation n'atteint pas immédiatement sa valeur maximale. A 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. Elle s'exprime généralement par une équation de la forme:

$$P = P_d \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (1.28)$$

Avec τ est le temps de relaxation.

Deux conditions sont à vérifier pour observer cette polarisation. La première exige une dissymétrie structurale, la seconde nécessite une molécule ou un groupement atomique qui puisse s'orienter dans le champ électrique. La polarisation d'orientation confère aux matériaux une valeur relativement élevée de la permittivité relative, une tangente de l'angle de pertes diélectriques élevée et une forte dépendance de la constante diélectrique avec la température.

I.2.3.3.2 Polarisation par charges d'espace (effet Maxwell-Wagner-Sillars)

Ce type de polarisation intervient dans le cas de matériaux hétérogènes constitués de composés de différentes natures (charges, impuretés), ou un conglomerat de différents éléments ayant des conductivités et des constantes diélectriques différentes. C'est le cas du polyéthylène qui contient le noir de carbone comme charge. Dans ce cas, des charges d'espace peuvent alors s'accumuler aux 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. Le temps d'établissement de la polarisation interfaciale est de quelques 10^{-2} à 10^{-1} s. Ce type de polarisation est donné par l'expression suivante [31,32] :

$$P_c = N\alpha_c E_l \quad (1.29)$$

Avec :

α_c : polarisabilité par charges d'espace.

Les différentes polarisations en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué, sont représentées sur la figure I.2 [23,26] :

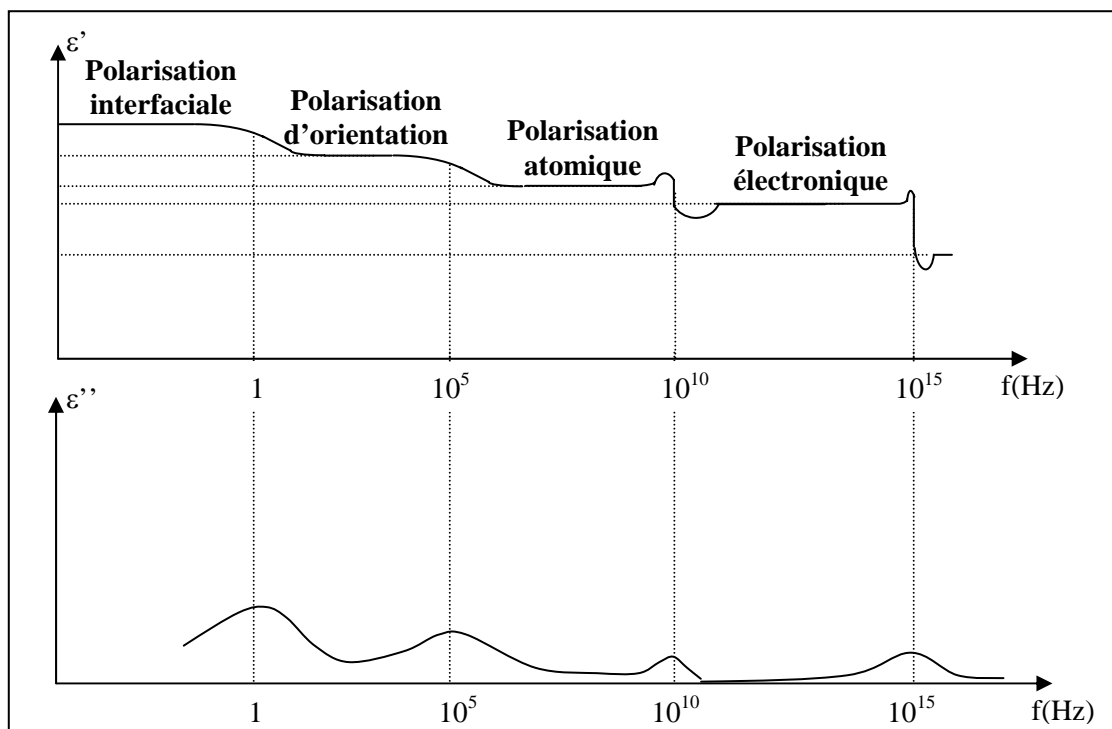


Fig.I.2 : Différentes étapes de polarisation en fonction de la fréquence.

I.2.4 Influence de la température et de la fréquence sur les propriétés diélectriques des polymères

Pour de nombreux polymères utilisés dans l'isolation électrique, la permittivité relative et le facteur de pertes diélectriques ont été mesurés dans une large gamme de température ou de fréquence. L'évolution de ces propriétés en fonction de la température, pour une fréquence donnée, présente généralement ce qu'on appelle les pics de relaxation diélectrique. K. Jonscher [24] a mentionné que des milliers de publications contiennent le mot

relaxation diélectrique dans leurs titres ou résumés. Ceci signifie que l'étude de la relaxation diélectrique a pris un grand champ d'intérêt pour les chercheurs.

Comme la plupart des polymères semi-cristallins, le polyéthylène présente quatre maximums, dont certains peuvent être absents pour plusieurs types de polyoléfines, sur la courbe représentative de la tangente de l'angle de pertes en fonction de la température, à une fréquence fixe [33]. Un exemple est présenté sur la figure I.3 [29].

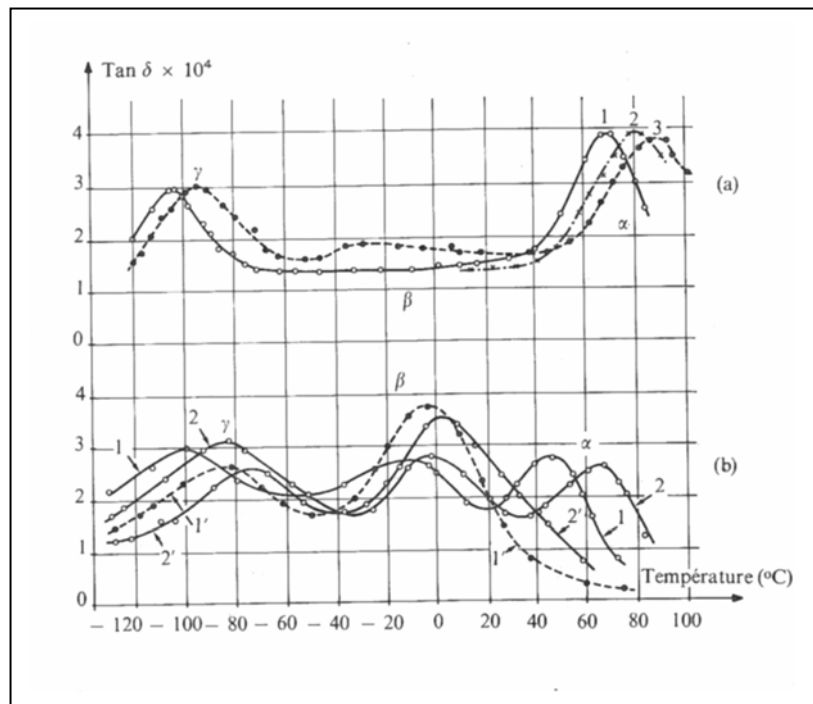


Fig.I.3 : Facteur de pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ en fonction de la température

- Polyéthylène oxydé à haute densité : les courbes 1, 2 et 3 correspondent aux fréquences 1, 5 et 10kHz.
- Polyéthylène oxydé à basse densité : les courbes 1 et 2 correspondent aux fréquences 1 et 10kHz pour un matériau recuit ; les courbes 1' et 2' correspondent aux fréquences 1 et 10kHz pour un matériau trempé.

On appelle ces quatre pics de relaxation (α , β , γ et δ) par température décroissante. Ces pics sont dus à des mouvements (rotations, vibrations, translations,...) des segments plus ou moins longs des chaînes principales ou latérales. Le pic α peut être attribué aux mouvements de la chaîne dans la phase cristalline [34-36]. Le pic β est dû à des mouvements des chaînes latérales et de parties (50 à 100 carbones) de la même chaîne principale [33]. Plusieurs chercheurs [34-41] ont mentionné que le pic de relaxation β qui apparaît à des températures plus ou moins faibles correspond à la température de transition vitreuse. Le pic γ correspond à des segments limités (4 à 6 carbones). Il est assigné à la contribution de la partie amorphe du matériau [34,35]. Enfin le pic δ est dû aux mouvements de rotation des groupements méthyle. D'après J.F. May et G. Vallet [33], les relaxations diélectriques peuvent être comparées aux relaxations mécaniques. En effet l'examen des caractéristiques diélectriques effectué par ces chercheurs sur des polyoléfines a révélé un parallélisme des comportements mécanique et électrique de ces polymères, ce qui implique nécessairement la mise en cause des mêmes mécanismes moléculaires pour l'interprétation des résultats. Dans les travaux effectués par G. Boiteux et *al.* [42], il a été démontré par une analyse mécanique dynamique que les deux

relaxations, α diélectrique et α mécanique ont la même origine, c-à-d la coopération des mouvements de la chaîne principale du matériau. Dans le même contexte, J P. Crine [43] a démontré dans une étude sur la relaxation diélectrique et mécanique du polyéthylène, que la relaxation mécanique exige dans son apparition plus d'énergie que la relaxation diélectrique. Plusieurs chercheurs [41,44] ont montré que les temps de relaxation peuvent être bien décrits par le modèle d'Arrhenius :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (1.30)$$

Avec :

τ_0 : constante.

ΔH : l'énergie d'activation de la relaxation.

k : constante de Boltzmann.

T : température absolue.

Des travaux récents de J.P. Crine [43,45,46] ont abouti à l'existence d'une relation de type Eyring dans la relaxation diélectrique, tel que :

$$\tau(T) = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (1.31)$$

Avec :

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ est l'énergie d'activation de Gibbs

ΔH : l'enthalpie d'activation.

ΔS : l'entropie d'activation.

h : constante de Planck.

k : constante de Boltzmann.

Les valeurs de ΔH et ΔS sont déduites de la représentation graphique (qui est généralement une droite) de $\log(\tau T)$ en fonction de $1/T$. Ces travaux ont mis en évidence aussi l'existence d'une relation linéaire entre ΔH et ΔS pour toute sorte de polyéthylène et polypropylène étudiés. Cette linéarité explique l'existence d'une sorte de compensation entre ΔH et ΔS . Plusieurs techniques ont été utilisées pour la mesure des différents processus de relaxation. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer :

- La méthode de la spectroscopie diélectrique [47-52].
- La méthode d'analyse mécanique dynamique [53-56].
- La méthode du courant de dépolarisation stimulé thermiquement [36-40,57-60].

Les polymères apolaires (polyéthylène, polypropylène,...) sont de très bon isolants. Dans le Tableau I.1, on rapporte leur résistivité transversale [21] :

Tableau I.1 : Résistivité transversale de quelques polymères apolaires.

Polymères	Résistivité transversale ($\Omega.cm$)
Polytetrafluoréthylène (Téflon)	10^{18}
Polyéthylène	$10^{17} - 10^{19}$
Polypropylène	$10^{15} - 10^{17}$
Polystyrène	$10^{17} - 10^{21}$
Polyuréthane	10^{11}
Silicone	$10^{14} - 10^{15}$
Epoxy	$10^{12} - 10^{15}$

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'influer sur la résistivité transversale. Parmi eux, la température qui est liée à la résistivité par la loi d'Arrhenius :

$$\rho = \rho_{\infty} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1.32)$$

Avec :

ρ_{∞} : résistivité limite du polymère à la température infinie.

E (J/mol) : énergie d'activation. Pour le polyéthylène, par exemple, l'énergie d'activation est de 125 kJ/mol.

T : température absolue.

R : constante des gaz parfaits ($R=8.314$ J/K.mol).

L'humidité est également un facteur déterminant pour la qualité de l'isolation, elle influence notablement la résistivité surfacique des polymères solides. Enfin, la résistivité peut subir de grandes variations lorsque le polymère contient des impuretés ou des additifs.

Pour les polyéthylènes, certains auteurs [61-65] ont mis en évidence l'évolution de la rigidité diélectrique en fonction de la température. Cette évolution a pour origine : d'une part, les électrons mobiles liés à la structure chimique du polymère, et d'autre part, les contraintes des forces de Coulomb. Ces deux phénomènes, électrique et électromécanique, expliquent la variation de la rigidité en fonction de la température.

I.3 LES POLYMERES DANS L'ISOLATION DES CABLES

La technique d'isolation des câbles de puissance à base de papier imprégné d'huile sous pression, a permis à partir des années soixante dix de transporter de l'électricité sous haute tension. Cependant des inconvénients propres au matériel employé, comme le coût d'entretien et la surveillance des lignes, a toujours entravé son utilisation à grande échelle. Les progrès dans la fabrication des polymères, pouvant supporter des champs électriques intenses associés à une méthode d'extrusion des câbles par une combinaison de polymère et d'écran semi-conducteur, a permis de remplacer définitivement le procédé à papier imprégné [66].

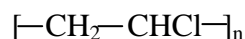
Dans ce qui suit nous présentons succinctement les deux types des polymères les plus utilisés dans la fabrication des câbles moyenne et haute tension surtout en Algérie : le polychlorure de vinyle et le polyéthylène.

I.3.1 Polychlorure de Vinyle (PVC)

La première découverte de PVC par E. Baumann date de 1872 [67]. Ce polymère est largement utilisé dans le monde industriel, il se classe en deuxième position après le polyéthylène [67-69]. La large utilisation du PVC dans la fabrication des câbles moyenne tension, comme isolant et matériau de gaine de protection revient, d'une part à son faible coût de revient et d'autre part à ses bonnes qualités d'isolation électrique. La souffrance de ce matériau de la mauvaise stabilité thermique [70], freine son utilisation comme un isolant dans les câbles HT et THT.

I.3.1.1 Présentation du PVC

Le polychlorure de vinyle a la forme chimique suivante [67] :



Avec n le degré de polymérisation ; il est de rang de 500 à 3500.

A l'état pur, le PVC est cassant, d'où la nécessité de lui ajouter des produits auxiliaires appelés adjuvants. Le type, la qualité et la concentration de chaque adjuvant sont le grand secret des producteurs des câbles électriques. Ces adjuvants sont de types stabilisants, plastifiants, lubrifiants ou charges [71]. Chaque adjuvant a un rôle bien déterminé. Les stabilisants sont généralement ajoutés à la résine de PVC dans le but d'éviter le dégagement de l'acide chlorhydrique qui est une cause principale dans la dégradation thermique du PVC [71]. Quant aux plastifiants, leur rôle est de déplacer la température de transition vitreuse de 74°C à -10°C [70]. L'amélioration des propriétés diélectriques est assurée par l'ajout des charges telles que : le carbonate de calcium, le kaolin calciné et la silice [72]. Les lubrifiants facilitent l'écoulement du PVC lors de sa mise en œuvre [67].

I.3.1.2 Propriétés du PVC [73]

I.3.1.2.1 Propriétés physico-chimiques

- La masse volumique des compositions de PVC varie entre 1 et 2 g/cm³ à la température ambiante.
- Le PVC transmet mal la flamme, mais sa combustion entraîne le dégagement de gaz corrosifs et de fumées.
- Thermiquement, il vieillit bien. Plusieurs chercheurs ont apporté leurs contributions à l'étude de vieillissement thermique du PVC [70,72-79].
- Il résiste au fluage à température élevée mais il reste fragile aux basses températures.
- Le PVC rigide résiste bien aux agents chimiques inorganiques, et il est soluble dans les cétones, le cyclohexanone et le dichloroéthylène.
- La température de transition vitreuse du PVC est élevée, elle se situe entre 75°C et 80°C ce qui le rend impropre à de nombreuses applications (câbles par exemple) sans l'adjonction de plastifiants. Avec l'emploi de plastifiants, la température de transition vitreuse se situe entre -10°C et -5°C.

I.3.1.2.2 Propriétés électriques

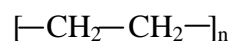
- Le facteur de pertes diélectriques à 50Hz et 20°C est de l'ordre de 15×10^{-3} .
- La constante diélectrique à 50Hz et 20°C est de l'ordre de 3.4
- La résistivité transversale est de l'ordre de $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$.

I.3.1.2.3 Propriétés mécaniques

- Le PVC a une bonne résistance à la traction qui est de l'ordre de 5.5 à 6 kgf/mm².
- L'allongement à la rupture est de l'ordre de 100% pour les produits non plastifiés et 200 à 400 % pour les produits plastifiés.

I.3.2 Polyéthylène (PE)

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique de la famille de polyoléfines contenant uniquement des carbones hybridés de types sp^3 [80]. Sa molécule se présente sous forme de chaînes contenant 1000 à 2000 monomères. La formule chimique du polyéthylène est [30] :



Partiellement cristallin, le polyéthylène contient deux phases [81,82] :

- Une zone amorphe dans laquelle les chaînes sont disposées de manière désordonnée.
- Une zone cristalline dans laquelle les chaînes sont disposées de manière ordonnée formant ainsi des cristallites. Les chaînes dans les zones cristallines se regroupent sous

forme de lamelles (fibrilles lamellaires) [83] de quelques centaines d'Angströms [82]. Ces lamelles sont typiquement arrangées comme des sphérolites (figure I.4) [81-83].

Selon les conditions de polymérisation (pression, température, catalyseurs,...) on distingue deux grandes variétés de polyéthylène : le polyéthylène à basse densité (PEBD) et le polyéthylène à haute densité (PEHD). Ajouté à ces deux types, on peut obtenir par réticulation le polyéthylène réticulé chimiquement dit PRC.

I.3.2.1 Polyéthylène basse densité (PEBD)

Polyéthylène basse densité a été découvert en 1933 par Fawcett et Gibson [84]. Ce matériau est constitué de chaînes macromoléculaires comprenant des ramifications latérales de longueurs variables [85]. La présence de ces ramifications dans la chaîne de polyéthylène influe sur les propriétés physiques (densité, flexibilité, viscosité,...), et favorise l'initiation de l'oxydation [81].

La polymérisation du PEBD se fait à une pression comprise entre 1000 et 3000 atmosphères et à une température comprise entre 100°C et 300°C. Différents catalyseurs sont employés, dont le premier est l'oxygène. Sa concentration est très importante. En effet les rendements optimaux sont obtenus à environ 0.05% à 0.06%. Les autres catalyseurs sont les peroxydes organiques (tels que le peroxyde de benzoyle et le peroxyde bitertiaire de butyle), les alkyles métalliques et les composés azoïques [86]. Par la suite, le PEBD est extrudé avec incorporation éventuelle de quelques additifs du type antioxydant et mis sous forme de granulés utilisables directement dans l'industrie [87]. Grâce à sa structure non polaire, le PEBD possède de bonnes propriétés diélectriques. Pour cela il est utilisé comme un isolant dans la fabrication des câbles. La première tentative de son utilisation remonte à 1940 [88]

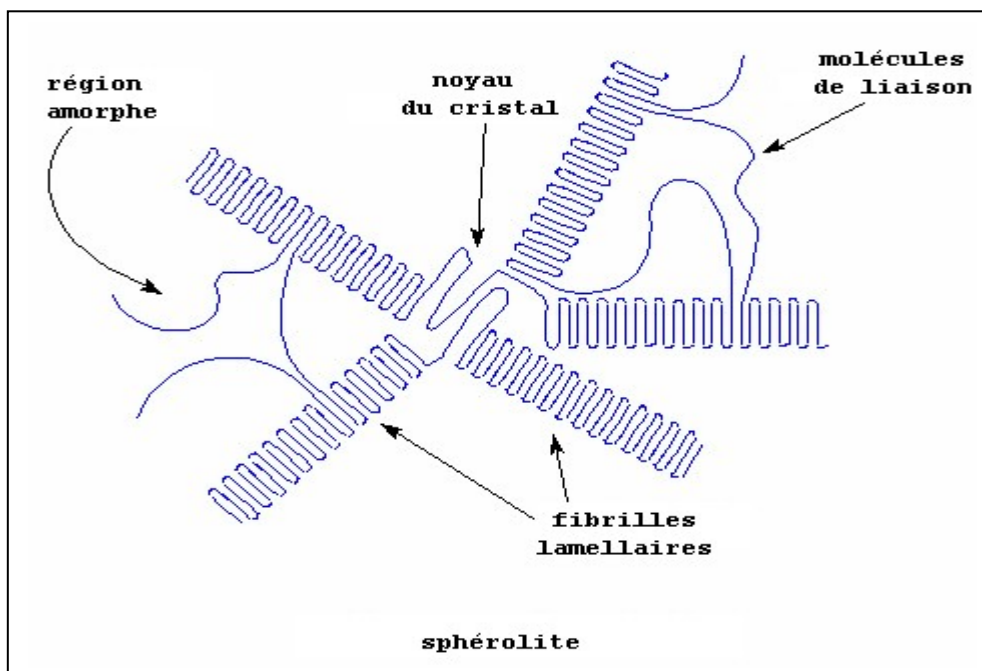


Fig.I.4 Présentation d'un sphérolite de polyéthylène.

I.3.2.1.1 Propriétés du PEBD

a. Propriétés physico-chimiques

Le PEBD est un polymère semi-cristallin, de densité située entre 0.91 et 0.92. Son taux de cristallinité est d'environ 43% à 50% et sa température de fusion cristalline est située entre 105°C et 115°C [85].

En général, le PEBD présente une bonne résistance chimique, il est [89] :

- Très résistant aux acides faibles.
- Résistant aux acides forts non oxydants.
- Très résistant aux bases faibles et fortes.

b. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PEBD dépendent essentiellement de sa masse molaire et de sa cristallinité. Nous pouvons citer entre autres [89] :

- La résistance à la traction variant de 9 à 23 MPa.
- L'allongement à la rupture variant de 150% à 1000%.
- Le module d'élasticité en traction variant de 200 à 500MPa.

c. Propriétés électriques

Le PEBD est une substance non polaire, caractérisée par : une permittivité relative faible (≈ 2 à 3) limitant ainsi le courant de déplacement, un facteur de pertes diélectriques relativement faible, et une rigidité diélectrique élevée [89].

I.3.2.2 Polyéthylène haute densité (PEHD)

Le polyéthylène haute densité est dit aussi "basse pression" est obtenu par polymérisation sous des conditions moins sévères que celle de PEBD. La pression de polymérisation est inférieure à 50 bars et la température est voisine de 100°C. Sa densité est de 0.96g/cm³ et son taux de cristallinité de 93%. Sa température de fusion est comprise entre 130°C et 145°C [90,91]. Les chaînes de PEHD sont beaucoup plus alignées que celles de PEBD, ce qui explique la valeur élevée de sa densité.

I.3.2.3 Polyéthylène réticulé chimiquement

Le comportement thermoplastique du polyéthylène ainsi que sa mauvaise tenue à haute température limite son utilisation comme un isolant dans les câbles haute et très haute tension. C'est dans ce cadre que le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) est devenu un produit de remplacement de PEBD.

Dans ce qui va suivre nous présentons les différentes méthodes de réticulation du polyéthylène, ainsi que le principe de chacune d'elles.

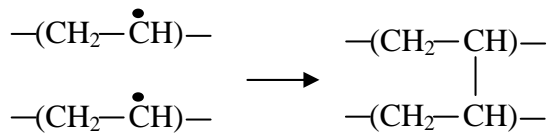
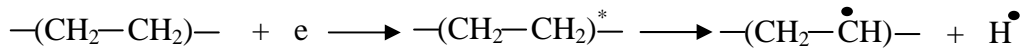
I.3.2.3.1 Méthodes de réticulation du polyéthylène

La réticulation du polyéthylène dans l'industrie s'effectue de trois manières [81,92-95] : par irradiation, la réticulation avec le peroxyde et enfin la réticulation au silane. Les réticulations avec le peroxyde et par irradiation ont été développées en même temps pendant les années 1945-1955 [96-99]. En 1970, la réticulation au silane a été introduite par le processus de Sioplas et Monosil : le vinyle au silane est greffé pendant l'extrusion jusqu'à l'obtention d'un polymère [100,101] avec l'addition d'un catalyseur de condensation.

a. Réticulation par irradiation

La réticulation du PEBD par irradiation a été développée les années 1950. Cette méthode utilise les rayons (γ) générés par des sources de Cobalt 60 [102]. En 1952, A.Charlesby a publié une étude dans laquelle il a comparé entre les rayons d'une pile atomique, les rayons γ et les rayons X. Il a conclu que toutes ces énergies peuvent réticuler le PEBD [99]. Une année après, Lawton et son équipe de recherche ont montré que le PEBD peut être réticulé avec l'énergie des faisceaux d'électrons (rayons β). Le degré de réticulation par irradiation est proportionnel à la dose des irradiations absorbées par unité de masse. Typiquement, la dose nécessaire pour réticuler le polyéthylène est d'environ 20 à 30 Mrad (1Mrad = 10 kJ/kg) [99].

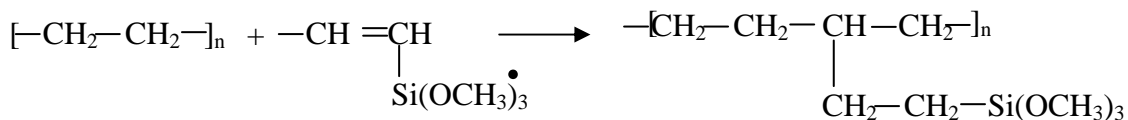
Le schéma de réticulation de polyéthylène sous l'irradiation avec un faisceau d'électrons se présente ainsi [94] :



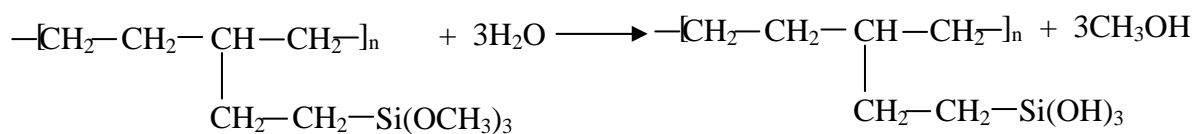
b. Réticulation au Silane

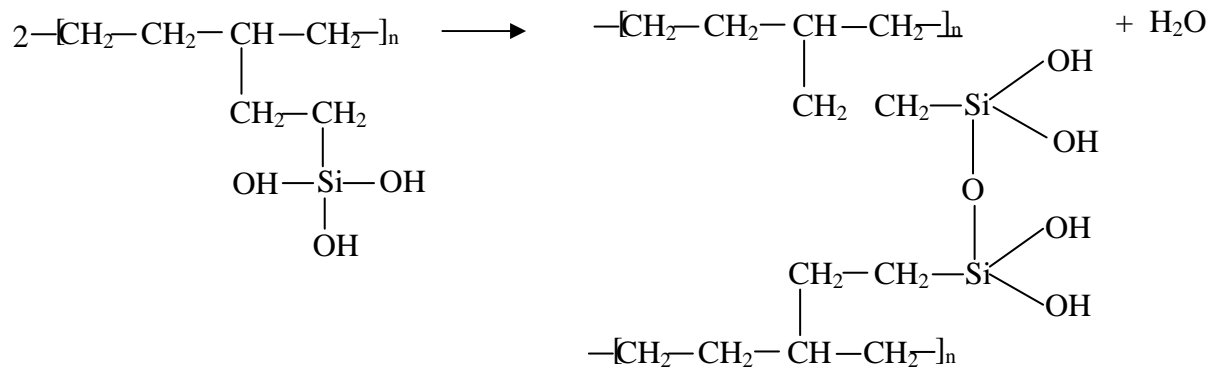
La technique de réticulation au silane est la plus récente des méthodes utilisées. Elle a été introduite par Dow Corning à la fin des années soixante [103], en utilisant des organofonctionnels silanes non saturés (généralement vinyltriméthoxysilane). C'est uniquement en 1970 que cette technologie a été utilisée dans la fabrication des câbles. La réticulation au silane s'effectue en trois étapes [103] : le silane est greffé sur la chaîne du polyéthylène à l'aide d'une petite quantité de peroxyde comme agent initiateur, ensuite les groupes silanes sont hydrolysés, et enfin la condensation de ces groupes sous forme -Si-O-Si- qui relie entre les molécules de polyéthylène. Les trois étapes sont données dans les schémas réactionnels suivants :

Etape 1 : Greffage : PE+Silane+Péroxyde



Etape 2 : Hydrolyse : H₂O comme catalyseur



Etape 3 : Condensation

La plus importante limitation de la technique de réticulation au silane est la nécessité de l'eau pour hydrolyser les groupes Alkoxy-silanes, ce qui implique la forte diffusion de l'eau dans le polymère et favorise la formation de vacuoles et d'inclusions et donne lieu alors à la formation d'arborescences [104].

c. Réticulation avec le peroxyde

Le paragraphe suivant traite avec plus de détails la technique de réticulation avec le peroxyde car c'est cette technique qui est utilisée pour la fabrication du matériau étudié dans cette thèse.

Historiquement, la réticulation du polyéthylène avec un peroxyde est née en 1945 par W.L. Alderson [99]. Ce chercheur a utilisé des peroxydes inorganiques. Après quelques mois, P.S. Pinkney et R.H. Wiley ont découvert d'autres peroxydes de types organiques (benzoyl) pour réticuler le PEBD [99]. En 1955, F.M. Precopio et A.R. Gilbert ont mis en œuvre de nouveaux peroxydes parmi lesquels, le peroxyde de dicumyle (DCP) [105].

◆ Principe de la réticulation avec le peroxyde

Il faut mentionner premièrement que la réticulation est une opération qui modifie la structure moléculaire du polymère. Elle consiste à lier les chaînes de molécules par des liaisons radiales (pontage des chaînes moléculaires) et à les transformer en un réseau tridimensionnel qui permet d'éviter le glissement de toutes les chaînes moléculaires les unes par rapport aux autres [106]. La réticulation peut être schématisée comme suit [107,108] :

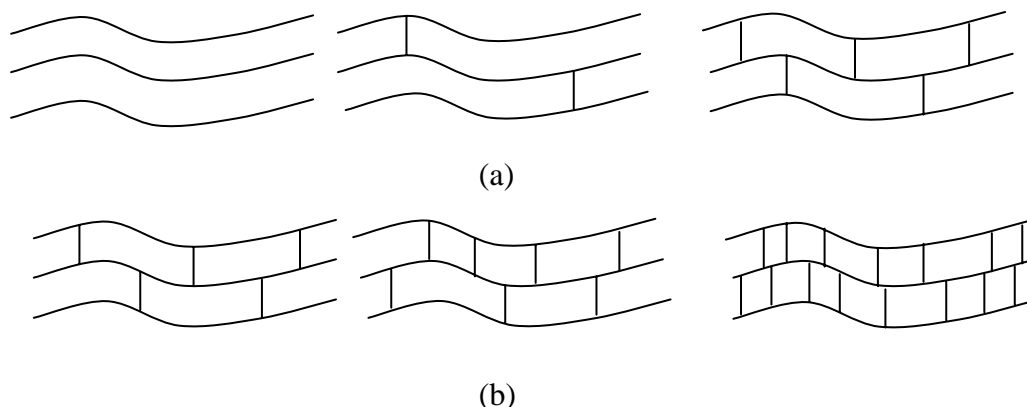


Fig.I.5 : Processus de réticulation : (a) polymère linéaire (b) polymère tridimensionnel.

La réticulation par voie thermo-chimique du polyéthylène basse densité (PEBD), très pauvre en doubles liaisons, est pratiquée dans le contexte industriel au moyen des peroxydes organiques. Le plus couramment employé est le peroxyde de dicumyle (2% en teneur) [109].

Le peroxyde de dicumyle est un matériau cristallin ayant une énergie d'activation de décomposition de 37 kcal/mol [110], et une formule chimique générale de type R-O-O-R [85,109], avec R un radical quelconque aromatique ou aliphatique.

Dans le cas du peroxyde de dicumyle, R correspond à la formule chimique suivante :

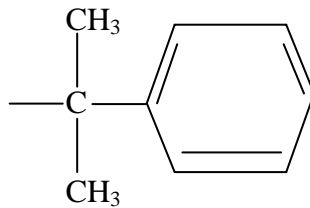


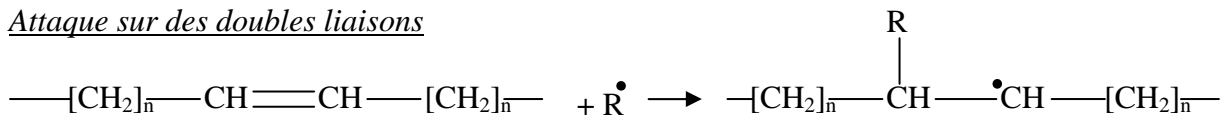
Fig. I.6 : Formule chimique du radical R du peroxyde de dicumyle.

Porté à une température de l'ordre de 180°C, le peroxyde se scinde au niveau des deux atomes d'oxygènes donnant lieu à deux radicaux qui libèrent d'une part des sites réactifs sur la chaîne macromoléculaire, et d'autre part forment les produits de décomposition suivant la réaction :

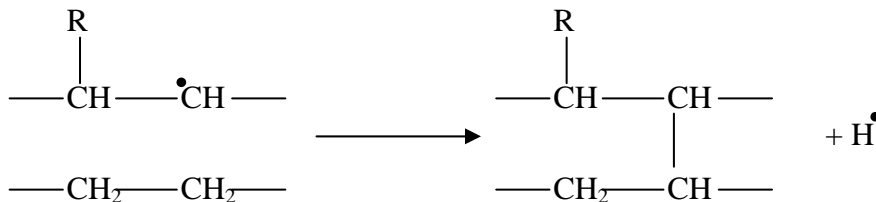


L'action des radicaux R*, issus de la scission des peroxydes, peut intervenir à la fois sur les doubles liaisons et sur un atome d'hydrogène comme le montrent les schémas réactionnels suivants [84,109] :

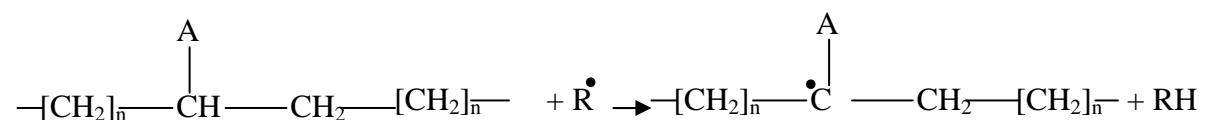
Attaque sur des doubles liaisons



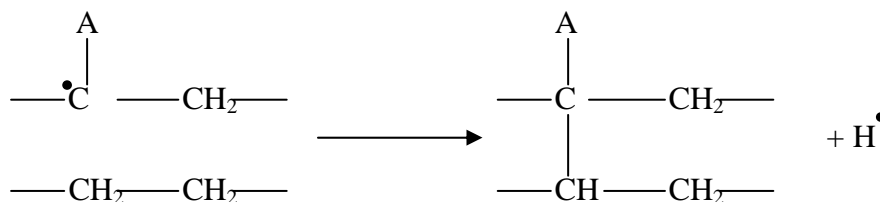
Pontage sur deux chaînes adjacentes



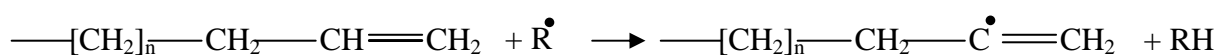
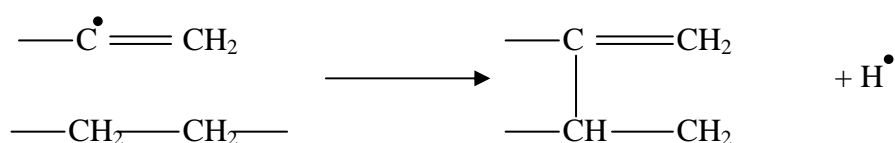
Attaque sur un atome d'hydrogène



Pontage



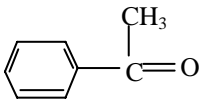
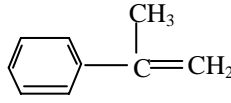
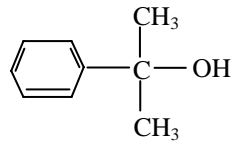
Attaque sur un atome d'hydrogène allylique

Pontage

La concentration du peroxyde dans le matériau joue un rôle très important dans le processus de formation des pontages de réticulation. D'après les travaux de M. Celina et G.A. George [104], la concentration optimale du peroxyde est de 2% à 3%. Une augmentation de la quantité du peroxyde au-delà de 3% n'a pratiquement aucune influence sur la structure du matériau. D'autres travaux réalisés par I. Ghasemi et *al.* [111] montrent qu'on peut réduire la quantité du peroxyde en ajoutant au polyéthylène des co-agents de réticulation (méthacrylates par exemple) dans le but d'augmenter le nombre de doubles liaisons sièges des pontages de réticulation.

Les produits de décomposition résultant au cours de la réticulation avec le peroxyde sont donnés dans la Tableau I.2 [112,113] :

Tableau I.2 : Formules chimiques de différents produits de décomposition.

Produit de décomposition	Formule chimique
Acétophénone	
α -méthyle-styrène	
Alcool cumylique	
Méthane	CH ₄

La présence des produits de décomposition en particulier l'alcool cumylique dans le polyéthylène réticulé avec un peroxyde peut influencer fortement l'apparition des microcavités remplies d'eau. A haute température, l'alcool cumylique présent dans le matériau se déshydrate et donne naissance alors à des molécules d'eau et se transforme en α -méthyle-styrène. Ce résultat a été obtenu par Y. Miyashita et *al.* [114] et I. Ishikawa et *al.* [115]. Il a été montré expérimentalement par F. Ciuprina et *al.* [6] que la présence de l'acétophénone dans le polyéthylène réticulé par voie thermo-chimique joue le rôle d'inhibiteur d'arborescences de l'eau et améliore la résistance du matériau aux arborescences électriques. Des travaux entrepris dans différents laboratoires de recherche sur l'étude de l'influence des produits de décomposition sur la formation et la distribution de la charge d'espace [112,116-121], ont abouti à l'hypothèse que la charge d'espace est fortement

influencée par la présence de produits de décomposition. Ces derniers jouent un rôle de pièges et contribuent à la formation et à la distribution d'une densité très importante de l'hétérocharge à l'interface entre l'isolant et les électrodes.

I.3.2.3.2 Mesure du degré de réticulation

Le taux de réticulation est caractérisé par le nombre de pontages qui prennent la place des groupes réactifs (doubles liaisons, atome d'hydrogène allyliques,...). Le processus s'arrêtera lorsque la totalité des groupes réactifs aura été consommé [108]. Le taux de réticulation peut être déterminé par différentes méthodes :

- Mesure de la solubilité dans un solvant approprié (xylène ou toluène) [122].
- Mesure de la déformation à chaud sous contrainte « Hot-Set-test » [123,124].
- L'analyse enthalpique différentielle qui permet de mettre en évidence la relation existant entre la température de fusion cristalline du polyéthylène et son taux de réticulation [125].

I.3.2.3.3 Procédés de fabrication des câbles isolés au PRC

Jusqu'à la fin des années 1970, le seul procédé utilisé industriellement était la réticulation par voie chimique en présence de peroxyde et sous pression de vapeur d'eau. Depuis le début des années 1980 sont apparus de nouveaux procédés dont certains s'affranchissent du peroxyde [106].

a. Réticulation à la vapeur d'eau

La ligne à vulcanisation continue, utilisée pour la mise en œuvre des câbles isolés au PRC, est constituée de l'association d'une extrudeuse suivie d'une ligne tubulaire divisée en deux sections, l'une correspondant à la zone de chauffage où la mise en température du matériau est obtenue en utilisant de la vapeur d'eau sous pression (10 à 15 kg/cm²), la deuxième étant la zone de refroidissement, par l'eau également sous pression [109]. Ce procédé le plus fréquemment mis en œuvre industriellement, est appelé " Steam Curing Process" (S.C.P). Pendant la réaction de réticulation, des produits de décomposition gazeux sont libérés, donnant lieu à des microcavités dont le nombre est de l'ordre de 10⁶/mm³ et la taille varie de 1 à 20 μm, ce qui laisse introduire de l'eau en quantité notable dans l'isolant (jusqu'à 200ppm en masse) [126]. Afin d'empêcher qu'il ne se forme des occlusions dans l'isolation, il est nécessaire de maintenir une haute pression de vapeur sur tout le cycle de réticulation.

b. Réticulation en gaz inerte chauffé

Le principe est le même que précédemment, seulement la vapeur d'eau est remplacée par un gaz inerte, l'azote porté à 300°C sous une pression de 10kg/cm³. Ce procédé permet d'atteindre des températures de réticulation plus élevées que dans le procédé S.C.P. L'inconvénient de cette méthode, est qu'elle entraîne plus de contamination que celle de la vapeur [127]. Certains auteurs ont montré que le transfert de chaleur, de la surface à la couche interne du câble, dépend de l'épaisseur de l'isolant et de la vitesse du fluide [127]. Ce procédé permet de réticuler une épaisseur importante d'isolant presque aussi rapidement que dans le cas où l'on utiliserait la vapeur d'eau, si l'on dispose d'une vitesse de gaz convenable [109]. L'utilisation du chauffage par gaz sous pression élimine le risque d'inclusion d'humidité dans l'isolant et du fait que le gaz est porté à haute pression, le nombre et la grosseur des vacuoles diminuent sensiblement, ce qui est très important pour les câbles MT et HT.

c. Réticulation par radiation

Le procédé désigné sous les termes de " Radiant Curing Process" (R.C.P) utilise un chauffage par infrarouge d'un gaz inerte (N₂ ou SF₆) sous pression, de sorte que la réticulation se produise à une température voisine de 300°C, alors que dans le procédé S.C.P, la température que l'on atteint pour scinder le peroxyde dépend de la pression de la vapeur et se

trouve limitée à 200°C environ par la tenue mécanique du tube de réticulation. Le refroidissement s'opère ici par l'eau à une pression égale à celle du gaz inerte. Les vitesses de réticulation du procédé sont supérieures à celles du procédé S.C.P [109]. L'avantage de ce procédé réside d'une part dans l'absence de vapeur qui a pour conséquence une diminution importante du taux d'humidité et des microcavités (vacuoles) dans l'isolation, d'autre part, le chauffage et la pressurisation étant indépendants, la température et la pression peuvent être réglées séparément.

d. Réticulation aux ultrasons

L'idée de base de la méthode est de réduire le temps de réticulation en utilisant un chauffage par mise en vibration du milieu. Elle met à profit les propriétés viscoélastiques du polyéthylène conduisant à la production de chaleur lorsque ce matériau est soumis à des vibrations dynamiques telles que les ondes sonores ou ultrasonores. On utilise l'eau comme milieu d'irradiation de sorte que l'onde sonore soit transmise en quasi-totalité. Les fréquences utilisées sont comprises entre 400 et 500kHz. Cependant, si l'on ne met en œuvre que les ultrasons comme moyen de chauffage, la température est plus importante près du conducteur et la réticulation se trouve plus complète au centre, c'est pourquoi, pour la partie extérieure du câble, on est conduit à adjoindre un chauffage classique par vapeur d'eau. Les avantages de ce procédé sont doubles : d'une part la longueur du tube de réticulation peut être réduite de moitié, d'autre part, la vitesse de production peut être augmentée d'un facteur de 1.5 par rapport au procédé S.C.P. Dans ce procédé, la taille des cavités est comprise entre 1 et 15µm [109].

e. Procédé de réticulation SIOPLAS

Ce procédé se distingue totalement des précédents car il ne fait pas intervenir la décomposition d'un peroxyde. Ici, une première réaction chimique a pour effet de greffer des groupes polyfonctionnels du type organosilanes (dérivé organique du Silicium) sur la chaîne du polyéthylène. Dans une deuxième réaction les pontages sont établis après condensation de groupes Alkoxy [109]. La caractéristique de ce procédé est telle qu'après la première étape, l'isolation est toujours thermoplastique et peut être extrudée sur un conducteur. L'extrusion sur le conducteur est réalisée à partir d'une ligne classique alimentée par le mélange composé d'une part des granulés de polyéthylène greffé, de silicone et de l'initiateur de greffage, d'autre part des granulés formés par le mélange de polyéthylène, d'antioxydant et d'un catalyseur. Les pontages entre chaînes de polyéthylène se font lors d'une opération ultérieure. Le câble est mis sur le touret après extrusion et stocké dans un lieu humide à la pression atmosphérique ou immergé dans l'eau chaude à environ 90°C. La durée de réticulation dépend de l'épaisseur de l'isolant, et est de 1 à 4 heures pour les câbles BT [106]. La réticulation en une seule étape (procédure MONOSIL) est comparable à la précédente, mais les réactions de greffage et de pontage sont faites en une seule phase à chaud. La teneur en humidité dans l'isolant (20 à 200 ppm en masse) est inférieure à celle obtenue par la réticulation par les peroxydes en phase vapeur car la réticulation par les silanes s'effectue à une température inférieure à 100°C où l'eau est moins soluble dans le polyéthylène. Le polyéthylène réticulé au silane est appelé PRS.

I.3.3 Défauts des isolations haute tension

Les isolations haute tension contiennent souvent des défauts qui sont généralement l'origine de toutes altérations et dégradations des propriétés de l'isolant sous les contraintes de service (champ électrique, température, rayonnement,...). Ces défauts peuvent être classés en trois catégories :

- Les cavités gazeuses qui peuvent donner lieu à des phénomènes de décharges,

- Les hétérogénéités aux interfaces ou dans la masse de l'isolant autour desquelles le champ électrique peut prendre des valeurs importantes.
- Les impuretés

I.3.3.1 Cavités gazeuses

Elles peuvent avoir deux origines:

- Microcavités préexistantes au sein du matériau,
- Cavités créées au cours de la mise en oeuvre ou du fonctionnement du système.

I.3.3.1.1 Microcavités préexistant au sein du matériau

Deux cas sont à envisager en fonction de la nature réticulée ou non réticulée de la structure du matériau. La réticulation s'accompagne d'un dégagement de gaz qui a tendance à former des bulles si la technologie de fabrication n'est pas bien adaptée : pression ou longueur de refroidissement insuffisante. Dans le cas d'un matériau réticulé, c'est le procédé de réticulation qui est responsable de la formation de cavités. Dans le cas d'un matériau semi-cristallin non réticulé c'est la cristallisation qui pourrait donner naissance à des cavités de dimensions beaucoup plus petites [10].

a. Cavités d'eau

Elles se forment dans le matériau lorsque la réticulation est réalisée par voie humide. Dans le polyéthylène, à la température de fusion, l'eau est plus soluble dans le matériau qu'à température normale et se mélange au polymère. Au refroidissement, les phases se séparent et donnent naissance à la formation de gouttelettes d'eau qui diffusent au bout d'un certain temps, laissant des cavités [10].

b. Cavités de gaz

L'agent de réticulation le plus couramment utilisé est le dicumyle peroxyde (DCP). Certains produits de décomposition de cet agent sont gazeux (méthane). Ils restent piégés dans le matériau au cours de la cristallisation, puis diffusent laissant ainsi des microcavités localisées [128]. La densité et les dimensions des microcavités dépendent du mode de réticulation. Les différentes évaluations font état de 10^3 à 10^5 cavités/m³ de dimensions comprises entre 1 et 10 μm [129].

I.3.3.1.2 Cavités créées au cours de la mise en oeuvre ou du fonctionnement du système

Des décollements peuvent être créés entre les parties isolante et conductrice, suite à des défauts de fabrication ou à l'existence de contraintes mécaniques consécutives au fonctionnement du système.

I.3.3.2 Hétérogénéités

Elles peuvent conduire à des concentrations locales du champ électrique. Dans le cas des inhomogénéités de forme sphérique de constante diélectrique ϵ , noyées dans l'isolant sous champ uniforme, le facteur multiplicatif du champ n'excède pas 3. Si l'inhomogénéité est de forme ellipsoïdale, le facteur multiplicatif peut être beaucoup plus important [10].

I.3.3.3 Les impuretés

Il est connu que les impuretés jouent un rôle majeur dans l'initiation et la propagation des arborescences d'eau et électrique dans les câbles isolés au PRC alors la présence de ces impuretés au sein de l'isolant avec de grandes quantités intervient dans la diminution de la durée de vie des câbles. La connaissance de l'origine des impuretés, leurs mécanismes de diffusion et leurs relations avec les propriétés électriques de l'isolant a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche. J.P. Crine et *al.* [15,130-133] et S. Péliou et *al.* [134-136] ont étudié la présence des impuretés dans les câbles isolés au PRC. Ils ont conclu que :

- L'origine des impuretés est généralement la forte contamination des écrans semi-conducteurs.
- Le processus de fabrication des câbles (à la vapeur d'eau ou en gaz inerte) joue un rôle prépondérant dans la contamination de l'isolant.
- Les propriétés électriques telles que la rigidité diélectrique, le facteur de pertes diélectriques et la résistivité sont fortement influencées par la présence des impuretés au sein de l'isolant.
- Le vieillissement électrique n'a pratiquement aucune influence sur le processus de diffusion des impuretés dans l'isolant.

BIBLIOGRAPHIES

- [1] T. Toledo, "Calcul des contraintes électriques dans les isolations mettant en œuvre des matériaux semi conducteurs non linéaires", Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, 2004.
- [2] T. Sato, K. Muraki, N. Sato, Y. Sekii, "Recent technical trends of 500 kV XLPE cable" IEEE, Power Cable and Accessories 10kV-500kV, pp. 59-63, November 1993.
- [3] K. kaminaga, M. Ichihara, M. Jinno, T. Tanabe, S. Fukunaga, M. Kanaoka, H. Takehana, "Development of 500 kV XLPE cables", Electrical Engineering in Japan, Vol. 118, N° 1, pp. 28-39, 1997.
- [4] K. Osozawa, "500 kV Aluminium-Sheathed XLPE cable in 96m vertical shaft", IEEE, Power Engineering Society Winter Meeting, Vol.1, pp.670-673, 2000.
- [5] L.H. Gross, J.S. Furno, C.G. Reid, A. Mendelsohn, "XLPE materials for extruded high/extra-high voltage transmission cables", IEEE, Conference Record of International Symposium on Electrical Insulation, pp. 538-542, Arlington, Virginia, USA, June 7-10 1998.
- [6] F. Ciuprina, G. Teissède, J.C. Filippini, "Polyethylene crosslinking and water treeing", Polymer, Vol. 42, pp. 7841-7846, 2001.
- [7] G.C. Montanari, G. Teyssedre, C. Laurent, A. Campus, U.H. Nilsson, A. Smedberg, "Charging of PE and XLPE specimens : effect of antioxidant and cross-linking on luminescence features, space charge and conduction current measurements", IEEE, Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric phenomena, pp. 73-76, 2004.
- [8] R. Sarathi, S. Das, C.R. Anil Kumar, R. Velmurugan, "Analysis of failure Crosslinked Polyethylene cables because of electrical treeing: A physicochemical approach", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, pp. 2169-2178, 2004.
- [9] B. Yoda, K. Muraki, "Development of EHV cross-linked polyethylene insulated power cables", IEEE, Transactions on Power Apparatus and Systems, Vol. PAS 92, N° 2, pp. 506-513, 1973.
- [10] M. Nedjar, "Evaluation de la tenue diélectrique à court et à long termes des polymères utilisés dans les dispositifs Haute Tension", Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, 2003.
- [11] H. St-Onge, C.H. de Turreil, M. Duval, R. Bartnikas, "Thermal capability of solid Dielectric cable materials", IEEE, 7th Conference and Exposition on Power Electric Research, Transmission and Distribution, pp. 51-58, April 1979.
- [12] H.St-Onge, R. Bartnikas, M. Braunovic, C.H. de Turreil, M. Duval, "Research to determine the acceptable emergency operating temperatures for extruded dielectric cables", EPRI, Final Report, EL.938, Project 933-1, November 1978.

- [13] T. Takahashi, H. Ohtsuka, H. Takahana, "Study on improvements to the dielectric breakdown strength of extruded dielectric cables", IEEE, Transactions on Power Apparatus and System, Vol.Pas, 1985.
- [14] J.P. Crine, S. Pelissou, J.L. Parpal, "Influence of insulation morphology, impurities and oxidation on some electric properties of cables", IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 26, N°1, PP. 140-145, 1991.
- [15] J.P. Crine, "Influence of insulation morphology, impurities and oxidation on cables electric properties", IEEE, Proceeding of the 2nd International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials, Vol.2, pp. 451-454, 1988.
- [16] A.Vatansever, P.J. Phillips, "Physico-chemical analysis of a failed cable", IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 24, N° 6, pp. 1121-1132, 1989.
- [17] B. Fallou, C. Stevens, A.G. Day, "Méthodes complémentaires aux essais d'endurance thermique des matériaux isolants", CIGRE, Groupe 15-05, Septembre 1982.
- [18] W. Kurz, J.P. Mercier, G. Zambelli, " Introduction à la science des matériaux ", Traité des matériaux, Presse polytechnique et universitaires Romandes, 2^{ème} édition, 1995.
- [19] P.K. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal, R. Raman, V. Choudhary, " Study on the degradation of Low-Density Polyethylene in the presence of Cobalt Stearate and Benzil", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 99, pp. 236-243, 2006.
- [20] B. Pinel, F. Duchateau "Fonction isolation dans les matériels électriques", Technique d'Ingénieur, Traité de génie électrique, D2302, 1984.
- [21] J.C. Dubois, "Propriétés diélectriques", Techniques de l'Ingénieur, Publication A3140, 1984.
- [22] P. Robert, "Matériaux de l'électrotechnique", Edition Géorgie, Traité d'électricité, EPF Lausanne, 1982.
- [23] A.Guilhaume-Chaillet, C. Munier, S. Richet, F. Arnoud, "New dielectric materials: how to control their reliability in avionics environment for a long term period?" , IEEE, International Conference on Solid Dielectrics (ICSD), Vol. 1, pp. 407-410, July 5-9, Toulouse, France, 2004.
- [24] A.K. Jonscher, "Dielectric relaxation in solids" (Review Article), Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 32, pp. 57-70, 1999.
- [25] E.L. Leguenza, R. Robert, J.A. Giacometti, " Dielectric and viscoelastic properties of Cross-linked Polyethylene aged under multi stressing conditions", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11, N° 3, pp. 406-417, 2004.
- [26] Y. Mugnier, "Caractérisation des phénomènes de transport dans les cristaux d'iodate de lithium (LiIO₃) pour la modélisation de leurs propriétés optiques", Thèse de Doctorat, Université de Savoie, 2000.
- [27] A.K. Jonscher, "Dielectric relaxation in solids" Chelsea Dielectric Press, London,

- 1983.
- [28] M. Aguet, "Traité de Haute tension", Edition Géorgie, Traité d'électricité, 1990.
- [29] R. Fournie, "Les isolants en électrotechnique. Concepts et théories", Edition Eyroles, Paris, 1986.
- [30] A. Vonhippel, "Les diélectriques et leur application", traduit par M.Sausade, Edition Dunod, Paris, 1961.
- [31] M.E. Baird, "Electrical properties of polymeric materials", Plastic institute Edition, 1958.
- [32] J.C. Dubois, "Diélectriques plastiques", Techniques de l'Ingénieur, Publication E, 1950.
- [33] J.F. May, G.Vallet, "Contributions à l'étude des propriétés électriques de certains types de polymères à l'état solide", R.G.E. Tome 81-N° 4, pp. 255-262, Avril 1972.
- [34] L. Zhinong, Z. Yuanchuan, T. Chuanlin, "The research on the cross-linked polyethylene for electrical cable", IEEE, Proceeding of the 2nd International Conference on Properties and applications of Dielectric Materials, Vol.1, pp. 372-374,1988
- [35] D.A. Wasylyshyn, "Effects of moisture on the dielectric properties of Polyoxymethylene (POM)", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, N°1, pp. 183-193, February 2005.
- [36] M. Kattan, E. Dargent, J. Grenet, "TSDC study of relaxation in drawn semi-crystalline polyesters containing a rigid amorphous fraction", IEEE, 10th international Symposium on Electrets, pp. 565-568, 1999.
- [37] A.Motori, G.C. Montanari, S. Gubanski, "Low-Frequency dielectric properties for diagnosis of aging in polymeric cables", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 59, pp. 1715-1724, 1996.
- [38] N. Amyot, S. Péliou, "Diagnosis of field aged extruded cable material using the Thermally stimulated Currents (TSC) method", IEEE, 5th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics", pp. 580-584, 1995.
- [39] A.Motori, G.C. Montanari, S. Gubanski, "Investigation of relaxation processes in thermally aged XLPE cable models", IEEE, Annual Report of the Conference on Electrical and Dielectric Phenomena, pp. 751-756, 1993.
- [40] S.M. Gubanski, G.C.Montanari, A.Motori, "TSDC investigations of thermally and electro-thermally aged cable models", IEEE, Conference Record of the Symposium on the Electrical Insulation, pp. 54-57, Pittsburgh, PA USA, June 5-8 1994.
- [41] A.Gourari, M. Bendaoud, "Mise en évidence d'une transition liquide-liquide dans les polyméthacrylates par des mesures de courants stimulés thermiquement", Journal de Chimie Physique, 3 Mai 1993.

- [42] G. Boiteux, J.F. Chailan, J. Chauchard, G. Seytre, "Dielectric and mechanical spectroscopies for the study of thermal and radiochemical ageing of polymers", Nuclear Instruments and methods in Physics research B, pp. 172-179, 1997.
- [43] J.P. Crine, "Significance of the compensation law in dielectric and mechanical relaxations of polyethylene", IEEE, International Conference on Solid Dielectrics (ICSD), pp. 71-74, Toulouse France, July 5-9, 2004.
- [44] J.C. Dubois, "Spectrométrie électronique et hertzienne", Techniques de l'Ingénieur, Publication A 3274, 1989.
- [45] J.P.Crine, "On the interpretation of some electrical aging and relaxation phenomena in solid dielectrics", IEEE, Annual report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 1-16, 2004.
- [46] J.P.Crine, "Compensation law in several polymer relaxations", IEEE, Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 279-282, 2004.
- [47] P.C.N. Scarpa, A.T. Bulinski, S. Bamji, D.K. Das-Gupta, "Dielectric Spectroscopy measurements on Polyethylene aged in AC fields in dry and humid environments", IEEE, Annual Report of the Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 437-444, 1994.
- [48] P.C.N. Scarpa, A. Svatik, D.K. Das-Gupta, "Dielectric relaxation behaviour of electrically (AC) aged Polyethylene in humid environment", IEEE, Proceedings of the 4th International Conference on Properties and Applications of Dielectric materials, pp. 736-739, Brisbane Australia, July 3-8 1994.
- [49] M. Wubbenhorst, J. Hornsby, A. Bulinski, S. Bamji, "Spatial distribution of polarisation in Polyethylene, AC aged in Humid Environment", IEEE, 9th International Symposium on Electrets, pp. 247-252, 1996.
- [50] P. Sanzi, F. Monti, G.C. Montanari, D.K. Das-Gupta, "Polarisation behaviour of Cross-Linked Polyethylene (XLPE)", IEEE, 10th International Symposium on Electrets, pp. 47-50, 1999.
- [51] E.L. Kowalski, S. Monteiro de Oliveira et al., "Dielectric Spectroscopy on Natural Rubber flatted sample with different temperature and time of vulcanization", IEEE, Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp. 522-523, Nagoy, June 1-5 2003.
- [52] P.C.N. Scarpa, A. Svatik, D.K. Das-Gupta, "Dielectric Spectroscopy of Polyethylene in the frequency range of 10^{-5} Hz to 10^6 Hz", Polymer Engineering and Science, Vol. 36, N° 8, pp. 1072-1080, April 1996.
- [53] N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, "Anelastic and dielectric effects in polymeric solids", John Wiley and Sons, London, UK, 1967, Reprinted by Dover Publications, Inc., Minneola, 1991.
- [54] B.E. Read, G. Williams, "The dielectric and dynamic mechanical properties of

- Polyoxymethylene (POM)", *Polymer*, Vol. 2, pp. 239-255, 1961.
- [55] B.H.Boyd, "Relaxation processes in crystalline polymers: Experimental behaviour a review", *Polymer*, Vol. 26, pp. 323-347, 1985.
- [56] B.H.Boyd, "Relaxation processes in crystalline polymers: Molecular interpretation a review", *Polymer*, Vol. 26, pp. 1123-1133, 1985.
- [57] E.L. Kowalski, A. Ruvolo-Filho, R. Robert, "TSDC characterisation of LDPE/CARBON BLACK composites", *IEEE, Proceeding of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, pp. 1055-1056, Nagoya, June 1-5 2003.
- [58] P.C.N. Scarpa, D.K. Das-Gupta, "Effects of space charge and dipoles on dielectric relaxation of polyethylene and its ageing in humid environment", *IEEE, International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*, pp. 32-35, Vasteras, Swede, 1998.
- [59] L. Delbreilh, A. Bernès, C. Lacabanne, "Physical ageing influence on chains dynamic of Polycarbonate by thermo-stimulated current (TSC)", *IEEE, International Conference on Solid and Dielectrics (ICSD)*, Vol.1, pp. 75-78, Toulouse France, July 5-9 2004.
- [60] M. Reuter, E. Gockenbach, H. Borsi, "Impact of multistress aging on the dielectric relaxation behaviour of XLPE cable insulation", *IEEE, International Conference on Solid and Dielectrics (ICSD)*, Vol.1, pp. 339-342, Toulouse France, July 5-9 2004.
- [61] L. Qinquam, S. Shouguo, "Effect of temperature and humidity on electrical breakdown characteristic of LDPE film for the various stressing modes", *IEEE, Proceeding of the 2nd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, Vol. 2, pp. 590-593, 1988.
- [62] S.Pelissou, H.St.Onge, M.R.Wertheimer, "Temperature dependence of electrical strength of polyethylene", *IEEE, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, (CEIDP)*, pp. 546-551, 1986.
- [63] C. Katz, A. Dima *et al.*, "Emergency over load characteristics of extruded dielectric cables operating at 130°C and above", *IEEE, Transactions on Power Apparatus and Systems*, December 1984.
- [64] R.S. Blacker, A.S. Vaughan, D.C. Bassett, S.M. Moody, R.N. Hampton, "Thermal processing, morphology and electrical strength of Polyethylene", *IEEE, 5th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics* pp. 214-218, 1995
- [65] B.A. Hanson, A.B. Reynolds, "Effect of aging on breakdown voltage of artificially damaged cable", *IEEE, Annual Report of Conference on the Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, pp. 787-792, 1993.
- [66] M. Schmid, M. Laurent, F. Gaille, "Use of elastomeric material of HV and EHV accessories", *Proceeding Jicable'95, Paris*, volume A.3.3, June 1995.

- [67] J. W. Summers, "A review of Vinyl technology", *Journal of Vinyl & Additive Technology*, Vol. 3, N° 2, pp. 130-139, June 1997.
- [68] D. Braun, "Recycling of PVC", *Progress in Polymer Science*, Vol. 27, pp. 2171-2195, 2002.
- [69] V. Babrauskas, "Mechanisms and modes for ignition of low-voltage, PVC insulated electrotechnical products", *Fire and Materials*, Vol.30, Issue 2, pp. 151-174, March/April 2006.
- [70] A.Mohamed Nadia, W. Sabaa Magdy, "Thermal degradation behaviour of Poly(Vinyl chloride)-Poly(vinyl butyral) blends", *European Polymer Journal*, Vol. 35, pp. 1731-1737, 1999.
- [71] R. Bocaloglu, M. Fisch, "Degradation and stabilization of Poly(vinyl chloride). V. reaction mechanism of poly(vinyl chloride) degradation", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 47, pp. 33-57, 1995.
- [72] N. Khaleche, "Rupture par arborescence électrique du PVC vieilli thermiquement", Thèse de Magister, ENP, 1993
- [73] M. Nedjar, "Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l'isolation des câbles de H.T", Thèse de Magister, U.T.O, Tizi-Ouzou, Décembre 1991.
- [74] M. Nedjar, A. Boubakeur, A. Béréal, M. Bournane, "Thermal aging of Polyvinyl Chloride used in electrical insulation", *Annales de Chimie, Science des Matériaux*, Vol. 28, pp. 97-104, 2003.
- [75] P. M. R. Tendero, A. Jimenez, A. Greco, A. Maffezzoli, "Viscoelastic and thermal characterization of cross-linked PVC", *European Polymer Journal*, Vol. 42, Issue 4, pp. 961-969, April 2006.
- [76] M. Beltran, A. Marcilla, "PVC plastisols decomposition by FTIR spectroscopy", *European Polymer Journal*, Vol. 33, N° 8, pp. 1271-1280, 1997.
- [77] A.Marcilla, S. Garcia, J.C. Garcia-Quesada, "Study of the migration of PVC plasticizers", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 71, pp. 457-463, 2004.
- [78] A.Jiménez, L. Torre, J.M. Kenny, "Thermal degradation of poly(vinyl chloride) plastisols base on low-migration polymeric plasticizers", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 73, pp. 447-453, 2001.
- [79] Y. T. Soheir, N. A. Jeannette, W.S. Magdy, "Thermal and mechanical behaviour of flexible poly(vinyl chloride) mixed with some saturated polyesters", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, pp. 385-392, 2006.
- [80] K. B. Nicole, A.H. Marc, "Post-polymerization functionalization of polyolefins", *Chemical Society Reviews*, Vol. 34, pp. 267-275, 2005.

- [81] A. Barlow, "The chemistry of polyethylene insulation", IEEE, Electrical Insulation Magazine, Vol. 7, N° 1, pp. 8-19, 1991.
- [82] L. Boudou, J. Guastavino, "Influence of temperature on low-density polyethylene films through conduction measurement", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 35, pp. 1555-1561, 2002.
- [83] U.H. Nilsson, R.C. Dammert, A. Campus, A. Sneek, H. J. Jansson, "Morphology of polyethylene for power cable insulation: effects of antioxidant and crosslinking", IEEE, International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 365-367, Vasteras Sweden, 1998.
- [84] A.Smedberg, B. Gustafsson, T. Hjertberg, "What is Crosslinked Polyethylene", IEEE, International Conference on Solid Dielectrics, Vol.1, pp. 415-418, Toulouse France, July 5-9 2004.
- [85] R.Fournie, "Les isolants en électrotechnique. Essais, mécanismes de dégradation, applications industrielles", Edition Eyroles, Paris, 1990.
- [86] D.C. Miles, "Technologie des polymères", Edition Dunod, Paris, 1968.
- [87] N. Demay, J.C. Bobo, "Câbles haute tension à isolation polyéthylène ou polyéthylène réticulé chimiquement", R.G.E., Tome 85, N°9, pp. 731-736, Septembre 1976.
- [88] E. Peschke, R. Von-Olshausen, "Cable Systems for high and Extra-high Voltage", Erlangen and Munich, GmbH, Publicis MCD Verlag, 1999.
- [89] S. Fusesserry, "Polyéthylènes basse densité", Techniques de l'Ingénieur, Publication A 3310, 1996.
- [90] H.K. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer, P. Decroly, "Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques, principe de mise ne œuvre", Traité des matériaux, Tome N° 14, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001.
- [91] S.O. Han, D.W. Lee, O.H. Han, "Thermal degradation of Crosslinked high density polyethylene", Polymer Degradation and Stability, Vol. 63, pp. 237-243, 1999.
- [92] B.Gustafsson, J.O. Boström, R.C. Dammert, "Stabilization of peroxyde crosslinked polyethylene", Die Angewandte Makromolekulare Chemie 261/262, pp. 93-99, 1998.
- [93] J.V. Gulmine, L. Akcelrud, "Correlations between the processing variables and morphology of Crosslinked Polyethylene", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 94, pp. 222-230, 2004.
- [94] S. Dadbin, M. Frounchi, M. Haji Saeid, F. Gangi, "Molecular structure and physical properties of E-Beam Crosslinked low-density Polyethylene for wire and cable insulation applications" Journal of Applied Polymer Science, Vol. 86, pp. 1959-1969, 2002.
- [95] B.Meola, L. Nele, L. giorleo, "Technological characterisation of thermoshrinking cross-linked polyethylene by destructive and non destructive techniques", Journal of

- Materials Processing Technology, Vol. 133, pp. 353-358, 2003.
- [96] P.S. Pinkney, R.H. Wiley, DU. Pont, "Curing of polyethylene", U.S.Patent, 1945.
- [97] R.E Kent, DU.Pont, "Process for extruding and insolubilizing polymers of ethylene", U.S.Patent, 1948.
- [98] A.Holmstrom, "On the thermal and thermo-oxidative degradation of polyethylene", Thèse de Doctorat, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 1973.
- [99] B. Sultan "Crosslinking of polyolefin", The Polymeric Materials Encyclopaedia ©, CRC press.Inc., 1996.
- [100] H.G. Scatt, "Crosslinking of a polyolefin with a silane", U.S. Patent, 1968.
- [101] P. Green, W.J. Maillefer, "Manufacture of extruded products", U.S. Patent, 1974.
- [102] A. Barlow, J. Biggs, M. Maringer, "Radiation processing of polyolefins and compounds", Radiat. Phys. Chem., Vol. 9, p. 685-692, 1977.
- [103] Y. Zhu, H.G. Yoon, K.S. Suh, "Electrical properties of silane Crosslinked Polyethylene in comparison with DCP Crosslinked Polyethylene", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, N° 2, pp. 164-168, April 1999.
- [104] M. Celina, G.A. George, "Characterisation and degradation studies of peroxide and silane Crosslinked Polyethylene", Polymer Degradation and Stability, Vol. 48, pp. 297-312, 1995.
- [105] F.M. Precopio, A.R. Gilbert, US Patent, 3, 079, 370, 1955.
- [106] M. Pays, "Câble de transport d'énergie. Technologie et caractéristiques", Techniques de l'Ingénieur, Publication D4520, 1996.
- [107] J. Verdu, "Vieillissement des plastiques", AFNOR Technique, Edition Eyroles, Paris 1984.
- [108] J. Verdu, "Vieillissement chimique", Techniques de l'Ingénieur, Publication A3151, 1980.
- [109] G. Garcia, "Sur le comportement du polyéthylène réticulé chimiquement soumis à l'action des décharges partielles", Thèse de Doctorat de Spécialité de 3^{ème} Cycle, U.P.S. Toulouse, 1980.
- [110] J.V. Gulmine, L. Akcelrud, "Correlation between structure and accelerated artificial ageing of XLPE", European Polymer Journal, Vol.42, Issue 3, pp. 553-562, March 2006.
- [111] I.Ghasemi, J. Morshedian, "The effect of Co-agent on the peroxide cross-linking of LDPE", Iranian Polymer Journal, Vol.12, N° 2, pp. 119-125, 2003.

- [112] N. Hirai, R. Minami, T. Tanaka, Y. Ohki, "Chemical group in crosslinking by-products responsible for charge trapping in Polyethylene", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 10, N° 2, pp. 320-330, April 2003.
- [113] M. Saure, W.D. Schuppe, H. Andress, "Méthodes analytiques et physiques sensibles pour diagnostiquer les modifications de l'état dans des plaques ou des isolations de câbles en polyoléfines", CIGRE, Rapport 15-03, pp.1-10, 1988.
- [114] Y. Miyashita, H. Kato, "Cross-linking reaction of LDPE and the behaviour of composition products from cross-linking agents", IEEE, Proceeding of the 21st Symposium on Electrical Insulating Materials, pp. 259-262, 1988.
- [115] I.Ishikawa, S. Nakamura, S. Utsumoniya, S. Yamamoto, T. Niwa, "The research of peroxide decomposition in XLPE cables", IEEE, Annual Report of the Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 506-511,1994.
- [116] Y. Sekii, T. Kogure, T. Maeno, "Influence of physical properties and peroxide decomposition products on the space charge formation in XLPE and EPDM", IEEE, proceeding of the 5th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp. 132-136, Seoul Korea, May 25-30 1997.
- [117] G. Perego, F. Peruzzotti, G.C. Montanari, F. Palmieri, G. De Robertis, "Investigating the effect of additives for high-voltage polymeric DC cables through space charge measurements on cables and films", IEEE, Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 456-459, 2001.
- [118] N. Nibbio, T. Uozumi, N. Yasuda, T. Fukui, "The effects of additives on space charge in XLPE insulation –Crosslinking reagent and antioxidant–", IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 559-562, Pittsburgh, PA USA, June 5-8 1994.
- [119] N. Hirai, Y. Maeno, T. Tanaka, Y. Ohki, "Roles of cumyl alcohol and Crosslinked structure in homo-charge trapping in Crosslinked Polyethylene", IEEE, Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 213-216, 2003.
- [120] G. Tardieu, G. Teyssedre, C. Laurent, "Role of additives as recombination centres in Polyethylene materials as probed by luminescence techniques", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 35, pp. 40-47, 2002.
- [121] G. Teyssedre, C. Laurent, A. Aslanides, N. Quirke, L.A. Dissado, G.C. Montanari, A. Compus, L. Martinotto, "Deep trapping centers in Crosslinked polyethylene investigated by molecular meddling and luminescence techniques", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 8, N° 5, pp. 744-752, 2001.
- [122] "Test methods for determination of gel content and swell ratio of Crosslinked ethylene plastics", Annual book of ASTM standards, D2765, 1992.
- [123] C.E.I 811.2.1, "Hot Set Test", First Edition 1986.
- [124] "Test method for measurement of hot creep of polymeric insulation", Insulated Cable

- Engineers Association, Inc. Publication IEC AT-28-5-5672, 1983.
- [125] C. Caillot, C. Audoux, H. Auclair, "Application de l'analyse enthalpique différentielle à l'étude du polyéthylène haute pression pour câbles", R.G.E., Tome 81, N°11, Novembre 1972.
- [126] S. Kageyama, M. Ono, S. Chabata, "Microvoids in XLPE insulated cables", IEEE, Transactions on Power Apparatus and System, Vol. 4, pp. 1258-1263, July/August 1975.
- [127] S. Pelissou et *al.*, "Caractérisation de câbles extrudés vieillis en service", Rapport final, IREQ-4742, Décembre 1990.
- [128] J. Muccigrosso, P.J. Phillips, "The morphology of Crosslinked Polyethylene insulation", IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-13, N° 3, pp. 172-178, 1978.
- [129] N. Yoshimura, M.S.A.A. Hamman, M. Nishida, F. Noto, "Effect of Microvoids on V-t characteristics and tree growth in Crosslinked Polyethylene", IEEE, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 342-351, 1978.
- [130] J.P. Crine, S. Haridoss, "Impurities in electrical trees grown in field-aged cables", IEEE, Annual Report of Conference on the Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 94-100, 1988.
- [131] R. Gilbert, J.P. Crine, B. Noirhomme, S. Péliissou, "Measurement of organic and inorganic ions in cable insulation and shields", IEEE, Annual Report of Conference on the Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 235-240, 1989.
- [132] A. Belhadfa, A. Houdayer, P. Hinrichsen, G. Kajrys, J.P. Crine, R. Gilbert, "Migration of impurities from cable shields and tree initiation in XLPE", IEEE, Proceeding of the 3rd International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 427-431, 1989.
- [133] J.L. Parpal, J.P. Crine, "Study of semiconductor impurity diffusion in XLPE cable insulation under electrical aging", IEEE, Power Cable and Accessories 10kV-500kV, pp. 153-156, November 1993.
- [134] S. Péliissou, "Impurities in XLPE cables", IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 339-342, Toronto Canada, June 3-6 1990.
- [135] S. Péliissou, "Impurities in XLPE cable resins", IEEE, Proceeding of the 4th International Conference on Properties and Applications of Dielectric materials, pp. 412-415, Brisbane Australia, July 3-8 1994.
- [136] S. Péliissou, S. St-Antoine, "Influence of cable processing on the insulation impurity content", IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 97-100, Arlington, Virginia USA, June 7-10 1998.

CHAPITRE II

VIEILLISSEMENT DES ISOLANTS A BASE DE POLYMERES

II.1 INTRODUCTION

La CEI [1] et IEEE [2] définissent le vieillissement d'un isolant solide ou d'un système d'isolation comme toute altération irréversible des propriétés du matériau isolant. Ces changements affectent considérablement les performances de l'isolant et réduisent sa durée de vie. Le terme vieillissement n'implique pas un mécanisme précis à cause de la complexité de la composition chimique des matériaux [3-5]. Le degré de vieillissement d'un isolant dépend des propriétés physiques, de la composition chimique du matériau, de la nature et la durée de la contrainte appliquée, ainsi que du processus et des traitements au cours de sa fabrication [6]. Le processus de vieillissement ou de dégradation d'un isolant solide met souvent en jeu des facteurs intrinsèques (les transformations chimiques et physiques du matériaux, charges d'espace piégées,...) et des facteurs extrinsèques (cavités gazeuses, contaminations et impuretés, hétérogénéités,...) [6-8]. Les principaux facteurs extrinsèques dans les câbles à isolation synthétique sont :

- **Cavités gazeuses** : elles sont présentes au sein de l'isolant lui-même ou à l'interface isolant/écrans semi-conducteurs. Si le champ électrique, qui est l'une des contraintes qui se présente lors du fonctionnement des câbles, à travers la cavité dépasse la rigidité diélectrique du gaz inclus dans la cavité, une décharge partielle peut avoir lieu. Si la décharge est suffisamment intense, elle conduit à la dégradation successive de l'isolant et forme éventuellement une arborescence électrique endommageant ainsi l'isolation électrique [9,10].
- **Contaminations et impuretés** : les impuretés sont généralement dispersées dans l'isolant sous forme de particules conductrices ou non. On les retrouve aussi en quantités importantes dans l'écran semi-conducteur et à l'interface isolant/semi-conducteur. La présence de ces impuretés augmente le champ électrique local (différence de permittivité entre deux milieux) et donne naissance à une arborescence électrique.
- **Autres charges additives** : la non uniformité de la dispersion des charges additives, comme les antioxydants ou les charges renforçantes, présente une classe de facteurs extrinsèques du vieillissement.

Les facteurs intrinsèques sont associés à la structure du matériau lui-même. Ils se présentent sous forme :

- de changements chimiques comme l'oxydation et l'hydrolyse.
- de changements physiques telles la recristallisation et cristallisation secondaire.
- de transport et piégeage : les piégeages de charges sont présents dans l'isolant sous forme d'atomes d'impuretés, de défauts physiques, et de différents groupes chimiques comme les groupes carbonyles formés durant l'oxydation du matériau.

Fukuda et *al.* [11] ont remarqué que dans le cas des câbles à isolation extrudée (isolés au polyéthylène et polyéthylène réticulé chimiquement), les facteurs extrinsèques tendent à être les facteurs dominants dans la dégradation de l'isolant.

Conjointement aux facteurs cités précédemment, la présence du champ électrique, de la température, de la contrainte mécanique et les agressions de l'environnement au cours du fonctionnement des câbles à isolation synthétique, contribuent à la dégradation du matériau isolant.

Dans ce chapitre nous nous intéressons aux interactions entre les différents facteurs de vieillissement : d'une part la contrainte thermique (vieillessement thermique), d'autre part la contrainte électrique (vieillessement électrique), qui constituent les deux plus importants facteurs de dégradation des câbles électriques.

II.2 VIEILLISSEMENT THERMIQUE DES ISOLANTS A BASE DE POLYMERES

Le vieillissement thermique peut faire intervenir des phénomènes purement physiques (dégazage, migration de plastifiants, évolution de la morphologie), ou chimiques parmi lesquels l'oxydation par l'oxygène atmosphérique, qui joue un rôle prépondérant. Ces phénomènes peuvent affecter la structure chimique du polymère, ou dans certains cas, concerner seulement les additifs (problèmes d'incompatibilité d'adjuvants) [4,12].

II.2.1 Processus physique

Le processus physique au sens large englobe tous les phénomènes dans lesquels la structure chimique des macromolécules et autres constituants du polymère n'est pas modifiée [13-15]. Pour les matériaux à constitution unique (comme PE, PRC,...), un certain nombre de processus physiques peuvent affecter leurs propriétés. Cela peut comprendre le ramollissement du matériau au-delà de sa température de transition vitreuse ou au-delà du point de fusion de sa partie cristalline [3]. Le processus physique peut résulter :

- de modification de la configuration spatiale des macromolécules (cristallisation secondaire, relaxation,...).
- de phénomènes de surface (fissuration en milieu tensioactif).
- de phénomène de transport (pénétration de solvants, migration d'adjuvants).

Nous pouvons distinguer deux grandes catégories de phénomènes selon qu'ils impliquent ou non un transfert de masse.

II.2.1.1 Processus physique sans transfert de masse

II.2.1.1.1 Vieillessement par relaxation de volume et d'enthalpie

Les variations de volume et d'enthalpie sont en fait deux aspects différents (mais parallèles) d'un même phénomène d'évolution de la configuration du réseau macromoléculaire à l'état vitreux [16]. Il s'agit en fait d'un phénomène lié à l'instabilité propre du matériau amorphe au-dessous de sa température de transition vitreuse. Dans les polymères semi-cristallins (PE, PP,...), 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 [13].

II.2.1.1.2 Vieillessement par chocs thermiques

Les chocs thermiques peuvent entraîner des ruptures mécaniques induites par dilatation différentielle. Deux mécanismes sont susceptibles d'intervenir :

a. Gradient de température dans l'épaisseur

Les matériaux organiques sont, sauf cas particuliers, des isolants thermiques. Lorsque la température du milieu varie rapidement, un gradient de température s'instaure dans l'épaisseur du matériau d'où la dilatation différentielle zone superficielle - zone interne. Dans le cas d'un choc thermique de grande amplitude, une seule excursion en température peut entraîner la rupture. Dans le cas de cycles de plus faibles amplitudes, l'endommagement peut intervenir à long terme, le matériau étant sollicité en fatigue [15,16].

b. Matériaux hétérogènes

Dans les matériaux composites, soumis à des variations de température, les dilatations différentielles entraînent des contraintes internes susceptibles d'endommager le matériau. Il

s'agit d'un phénomène de fatigue mécanique. La dilatation superficielle est alors due à la différence de coefficient de dilatation des phases en présence [13,15].

II.2.1.1.3 Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif

En milieu tensioactif, les polymères sont le siège de fissurations dans les zones les plus contraintes et ceci après un temps pouvant varier entre quelques minutes et quelques jours, selon les conditions et la qualité des polymères. Le phénomène de fissuration est lié au développement de forces de tension superficielles à l'interface polymère-liquide. Il dépend de plusieurs paramètres à savoir la contrainte mécanique, la température et la tensioactivité du liquide dont la viscosité détermine la vitesse de pénétration dans les fissures. Aux paramètres extérieurs, s'ajoutent les paramètres internes ; nous pouvons citer : la structure du polymère, la distribution des masses moléculaires et la morphologie du polymère (distribution de tailles de cristallites et sphérolites) [13].

II.2.1.1.4 Influence sur les propriétés du polymère

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 [13]. H. St. Onge et S. Péliou [17] 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.

II.2.1.2 Processus physique avec transfert de masse

Nous avons distingué deux grandes catégories de phénomènes selon qu'il y a un transfert de petites molécules du matériau vers l'environnement (pertes d'adjuvants) ou de l'environnement vers le matériau (absorption de solvants).

II.2.1.2.1 Vieillessement par absorption de solvants

La pénétration du solvant dans un polymère est influencée par les facteurs suivants [13] :

- **La structure chimique du motif structural élémentaire** : C'est elle qui détermine essentiellement l'affinité du polymère pour le solvant considéré.
- **La morphologie** : Les zones cristallines peuvent être considérées comme imperméables, la stabilité globale décroît donc avec le taux de cristallinité.
- **Le taux de réticulation** : La pénétration du solvant est d'autant plus aisée que le taux de réticulation est faible.

Les conséquences physiques de ce type de vieillissement sont :

- **Plastification** : Elle se traduit par une modification du comportement mécanique (diminution du module d'élasticité, de la contrainte au seuil d'écoulement et de la contrainte à la rupture, augmentation de l'allongement à la rupture) [13].
- **Gonflements différentiels** : Ils peuvent se produire au niveau microscopique si le matériau est hétérogène, posant un problème d'instabilité dimensionnelle ou de contraintes internes qui se développent à l'interface et peuvent conduire à des ruptures mécano-chimiques de chaînes [13,18].

II.2.1.2.2 Vieillessement par migration d'adjuvants

La plus part des adjuvants incorporés dans la résine lors de la mise en œuvre du polymère, se déplacent du matériau vers l'environnement au cours de fonctionnement sous les

conditions de service. Le transfert de ces petites particules s'effectue en trois mécanismes principaux :

a. L'évaporation

C'est le cas le plus fréquemment rencontré dans les applications électriques (isolations de câble). Les molécules de plastifiant à la surface peuvent donc passer dans l'atmosphère, d'où la naissance d'un gradient de concentration dans l'épaisseur du matériau. L'apparition de ce gradient entraîne la diffusion du plastifiant du cœur vers la surface conduisant à sa disparition progressive [13]. La capacité d'évaporation du plastifiant est directement liée au poids moléculaire de ce dernier [19]. Le phénomène d'évaporation se manifeste dans la dégradation des polymères utilisés dans l'isolation des câbles sous la forme d'une perte de masse [20,21] et affecte considérablement les propriétés mécaniques du polymère [22-25].

b. L'extraction

Les phénomènes d'extraction sont à prendre en compte dans les cas de contact entre un polymère et un milieu liquide. Ici, c'est la stabilité de l'adjuvant dans le liquide qui est susceptible de jouer le rôle le plus important et qui sera en tout cas le premier paramètre à prendre en compte lors du choix du matériau [14,18].

c. L'exsudation

L'exsudation n'est que le résultat d'une évolution du matériau vers l'équilibre. Dans certains cas, le mélange (polymère + adjuvants) peut être déstabilisé par un corps tiers provenant de l'environnement [14,18].

II.2.2 Processus chimique

On appelle vieillissement chimique tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de l'environnement. En pratique, le vieillissement chimique se superpose souvent à un vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent [13]. Les principaux types de réactions intervenant lors du vieillissement chimique sont les suivants :

II.2.2.1 Coupure de chaînes statistiques

Les coupures des chaînes statistiques se produisent sur des sites distribués de manière aléatoire dans le réseau macromoléculaire. Une grande variété de mécanismes chimiques peut être la cause de coupure statistique de chaînes. On peut citer la thermolyse, coupure β , l'hydrolyse et la radiolyse [18].

Sur le plan de la structure, ces coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moléculaire moyenne dans le cas des polymères linéaires, et une diminution du taux de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels. Les propriétés physiques, 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 la fragilisation du matériau [13].

II.2.2.2 Dépolymérisation

La dépolymérisation est un cas particulier de la réaction de coupure de chaînes. Elle 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 [13].

II.2.2.3 Réticulation

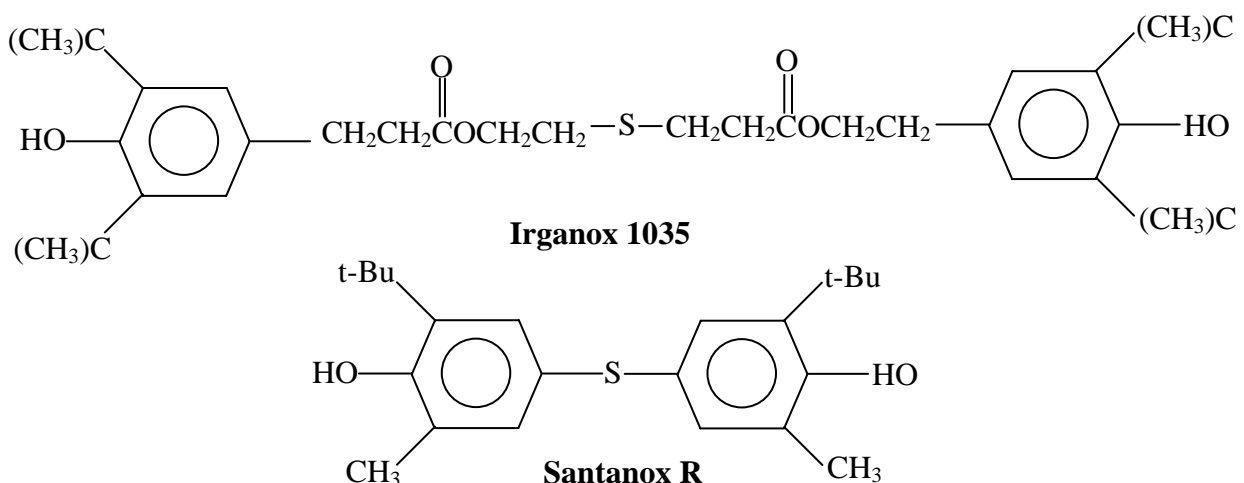
La réticulation, comme nous l'avons signalé dans le chapitre précédent, est la réaction conduisant à la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines. Elle se traduit par une diminution de la mobilité moléculaire. Dans le cas des polymères linéaires de taux de réticulation modérés, 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_v et du module d'élasticité [26].

Les propriétés physiques des matériaux sont peu affectées à l'exception la solubilité qui diminue. Au plan des propriétés mécaniques, la réticulation conduit à une augmentation du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture et de la température de ramollissement. Dans le cas des polymères initialement linéaires, une réticulation modérée peut également conduire à une augmentation de l'allongement à la rupture [24,27]. Dans le cas réel de vieillissement, le PE peut subir simultanément des coupures de chaînes et une réticulation. Ses propriétés évoluent alors en fonction de la part prise par chacun des processus [13].

II.2.2.4 Oxydation

Le vieillissement thermique des polymères conduit à une oxydation de chaînes carbonées entraînant ainsi une dégradation des propriétés électriques [28,29] et mécaniques [30]. L'oxydation se manifeste au cours du vieillissement sous la forme d'une accumulation des groupes carbonyles (acides, cétone, aldéhydes,...) [31]. La concentration de ces groupes est d'autant plus importante dans la partie amorphe que dans la partie cristalline d'un polymère semi-cristallin, à cause de la diffusion facile de l'oxygène dans cette partie [32]. Plusieurs facteurs affectent le phénomène d'oxydation des polymères, on peut citer : la non saturation du polymère, la présence des ions métalliques (processus de fabrication), la présence des groupes chimiques tels que les groupes carbonyles, les hydroperoxydes, les catalyseurs et les antioxydants, avec ainsi la structure et la morphologie du matériau (densité, ramifications, cristallinité,...) [33].

Pour faire face au problème de la dégradation oxydante des isolants à base des polymères, des antioxydants sont incorporés à la résine du matériau. La qualité et la quantité de l'antioxydant ajouté joue un rôle très important dans la stabilité à l'oxydation du matériau [34]. Les principaux antioxydants utilisés dans la fabrication des câbles à base des polymères sont Irganox 1035 et Santanox R, dont les formules chimiques sont les suivantes [35,36] :



Les informations les plus importantes sur le phénomène de l'oxydation sont rapportées dans la littérature par F. Gugumus dans une série de publications [37-43].

Concernant la détection de l'oxydation, elle peut s'effectuer par des essais physico-chimiques. Plusieurs auteurs [44-47] ont exploité la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) pour identifier les groupes carbonyles résultant au cours du processus de l'oxydation. D'autres travaux [48-50] ont été publiés et portent sur l'utilisation de l'Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) pour mesurer le temps d'induction de l'oxydation (OIT). D'après J.P. Crine [51], l'énergie d'activation liée à l'oxydation thermique varie linéairement avec l'antioxydant contenu dans le matériau.

II.3 VIEILLISSEMENT ELECTRIQUE DES CABLES

La rigidité diélectrique des isolants polymères est naturellement limitée, comme celle de tout matériau. En outre la rigidité varie dans le temps et dépend des différents mécanismes possibles de dégradation des polymères sous le champ électrique. Aucun isolant ne résiste à un champ électrique de plus de 10^3 kV/mm. Si un électron parvient à s'accrocher sur une molécule neutre, ce champ est suffisant pour ioniser le radical anion, puis accélérer l'électron, qui ionise des molécules et déclenche une rupture par avalanche. Ce processus intervient très rapidement, en $10^{-9} - 10^{-8}$ s dès que les conditions de claquage sont remplies (valeur de champ électrique). Les mauvais isolants claquent en général par effet thermique. Le courant qui passe chauffe le matériau, ce qui augmente sa conductivité, donc le courant,...etc. La rupture intervient par emballement thermique ce qui nécessite un temps compris entre $10^{-8} - 10^{-4}$ s. Un matériau bon isolant électrique peut être peu résistant à la propagation des fissures. Dans ce cas, les forces électrostatiques peuvent provoquer la propagation d'une fissure jusqu'au moment où le champ provoque la rupture par avalanche (rupture électromécanique). Ces trois types de rupture diélectrique sont normalement absents dans des matériaux peu âgés, car les pièces diélectriques sont calculées pour pouvoir supporter les champs et les efforts correspondants. En pratique, les défaillances proviennent du vieillissement du matériau sous l'action du champ électrique [52]. Les décharges partielles sont une cause habituelle du vieillissement des isolants polymères en champ alternatif. Les arborescences électriques sont une manifestation analogue du vieillissement sous champ mais plus lente à s'établir. Ces deux processus n'interviennent qu'à champ élevé supérieur à 10kV/mm. Deux autres mécanismes interviennent pour expliquer, à long terme, les défaillances des isolants polymères : l'oxydation progressive du matériau et la diminution de la masse moléculaire des chaînes de polymère, ce qui augmente en général la conductivité ionique. En présence d'humidité, ou de vapeur d'eau les champs électriques, même relativement faibles, provoquent l'apparition d'arborescences humides qui croissent jusqu'au claquage [52].

Dans le cas pratique des câbles isolés aux matériaux synthétiques, le vieillissement électrique est une combinaison particulière de la conception des matériaux, des procédés de fabrication, des impuretés, de la quantité des interfaces et de la structure du matériau [53]. Un modèle de vieillissement électrique a été développé en 1984 par A.K. Jonscher et R. Lacoste [54]. Il s'agit d'un concept de percolation. Ce concept impliquerait que l'arborescence croît de façon préférentielle au travers des zones où se trouvent des vacuoles en voie d'élargissement par décharges partielles. Les différentes étapes du processus sont [54] (figure II.1) :

Etape 1 : Le matériau est en équilibre sous champ faible ou nul. En moyenne, le champ électrique n'a aucune action sur la structure : s'il y a création de défauts, ils le sont sous forme métastable. La structure peut donc revenir à son état initial.

Etape 2 : Le champ est suffisant pour créer de nouveaux défauts à partir de défauts initiaux de façon irréversible. Ce processus entraîne une augmentation de la densité de charges au sein du matériau.

Étape 3 : Sous l'action combinée du champ électrique et du temps, la densité de défauts est telle que la probabilité pour qu'ils se groupent en amas n'est pas nulle.

Étape 4 : Les porteurs dont le libre parcours moyen est de plus en plus grand, au sein de ces amas, sont susceptibles d'acquérir des énergies importantes donc de produire des défauts de dimensions plus importantes qui peuvent apparaître sous forme d'arborescences par exemple.

Étape 5 : La rupture se fait selon un mécanisme de percolation entre les amas des défauts.

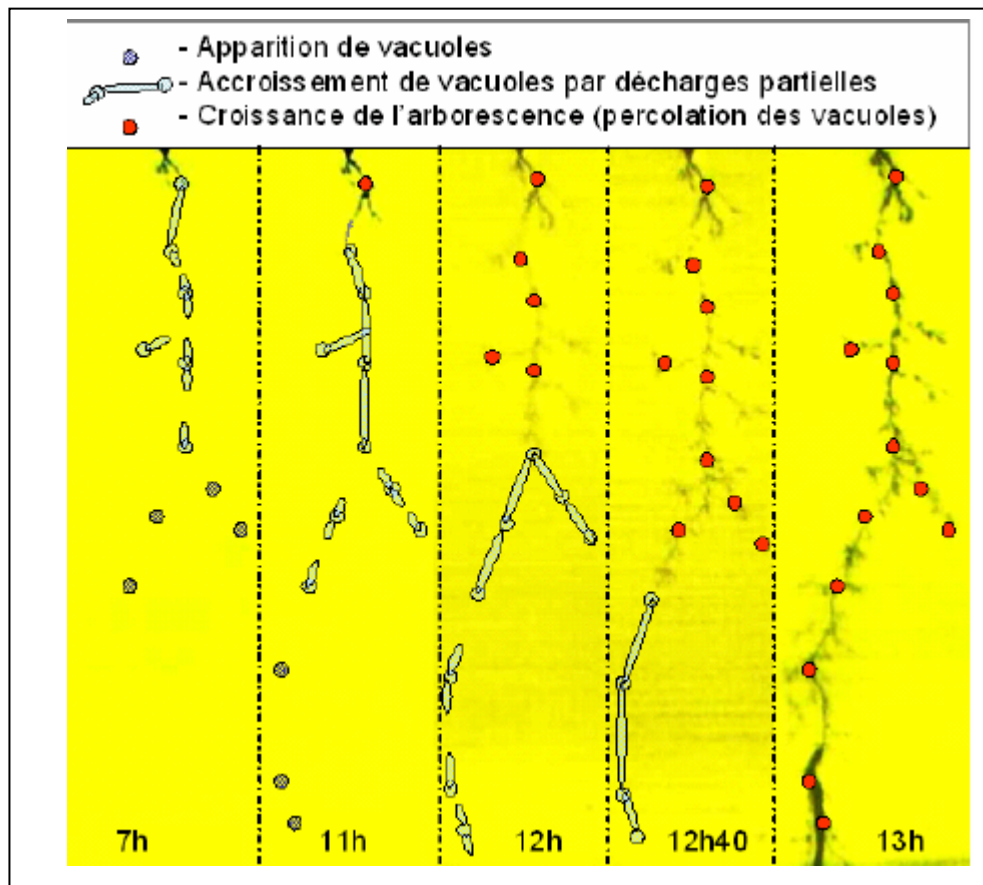


Fig.II.1 : Arborescence électrique observée dans le volume d'une résine époxy en configuration pointe/plan à laquelle a été superposée la théorie de la percolation de A.K. Joncher & R. Lacoste [55].

Ce modèle n'a pas reçu pour l'instant de développements analytiques donnant lieu à une expression quantitative du champ de rupture ou de durée de vie. Remarquons que c'est à l'étape 4 que les arborescences sont susceptibles d'apparaître. Les signes précurseurs de la rupture sont susceptibles de se développer au cours des étapes antérieures [56].

Au fil des années, plusieurs théories ont été développées dans le but d'avoir une bonne compréhension des phénomènes de dégradation sous le champ électrique. Notons que ces différentes théories sur le vieillissement électrique, qui coexistent à ce jour, ont toutes un dénouement commun : la dégradation électrique commence dans les zones qui présentent des densités importantes de contaminations, d'impuretés et de vacuoles [55,57]. La différence entre ces théories réside dans le mécanisme qui entraîne le processus de la rupture. H.R. Zeller [58] a proposé une théorie qui se base sur un processus purement électrique mené par la charge d'espace. D'autres théories développées par G. Bahder [59], T.W. Dakin [60] et A.L. Mckean [61] stipulent que le processus de dégradation est gouverné par l'effet des décharges

partielles au sein des vacuoles et les inclusions dans l'isolant. Le principe du modèle développé par J.P. Crine [62-67] se résume dans le fait que le mécanisme de dégradation est associé à la structure moléculaire du matériau et à la formation des submicrocavités, ce qui engendre un effet électromécanique déformant ainsi la structure des bandes de l'isolant et conduisant, par la suite, à la rupture diélectrique du matériau.

II.4 MODELES DE DUREE DE VIE

II.4.1 Modèle de puissance inverse

Le modèle de la puissance inverse est, en général, le modèle le plus fréquemment utilisé dans les études du vieillissement électrique des isolants solides. Ce modèle empirique a été introduit pour la première fois par Peek en 1929 [68]. Il est donné par la relation suivante [69] :

$$t = CF^{-n} \quad (2.1)$$

Où :

$$\log(t) = \log C - n \log F \quad (2.2)$$

Avec :

t : durée de vie.

F : champ électrique appliqué.

C : paramètre à déterminer à partir des essais.

n : coefficient d'endurance électrique à déterminer expérimentalement.

Afin de vérifier la validité de l'application du modèle, il faut tracer la courbe donnant F en fonction de t en coordonnées bilogarithmiques. Des difficultés se présentent lors de l'extrapolation des résultats à des champs électriques très faibles. En effet, l'extrapolation de la droite de durée de vie conduit à conclure que l'isolant claquera au bout d'un certain temps à champ nul. Afin de tenir compte du champ seuil, une autre forme de modèle de puissance inverse est donnée par [70] :

$$t = t_s \left[\frac{F}{F_s} \right]^{-n} \quad (2.3)$$

Où :

t : durée de vie.

F : champ électrique appliqué.

F_s : champ électrique seuil.

t_s : durée de vie lorsque F=F_s.

n : coefficient d'endurance en tension.

Le coefficient n constitue un critère d'évaluation de l'endurance en tension du matériau : plus sa valeur est élevée meilleur est l'isolant [34]. Ce coefficient est compris entre 4 et 20 [71].

II.4.2 Modèle exponentiel

Dans le cas du modèle exponentiel, la relation entre le champ électrique appliqué et la durée de vie est donnée par [69] :

$$t = C \exp(-kF) \quad (2.4)$$

Ou :

$$\log(t) = \log C - kF \quad (2.5)$$

Avec :

t : durée de vie.

F : champ électrique appliqué.

C et k : constantes déterminées expérimentalement.

Pour valider le modèle, il faut représenter la courbe donnant F en fonction de t en coordonnées semi-logarithmiques (axe des ordonnées en échelle logarithmique). Si cette courbe est une droite, l'hypothèse d'utilisation du modèle est fondée [72].

En tenant compte du champ seuil, une autre forme de ce modèle est donnée par [73] :

$$t = \frac{k_2}{F - F_s} \exp[-k_1(F - F_s)] \quad (2.6)$$

Avec :

t : durée de vie.

F : champ électrique appliqué

F_s : champ électrique seuil.

k₁ et k₂ : constantes déterminées expérimentalement.

Ce modèle est aussi empirique sans bases physiques. Il permet lui aussi une analyse rapide des résultats de vieillissement et une évaluation approximative des conditions de service. L'application de ce modèle et de modèle de la puissance inverse au vieillissement d'une grande variété des isolants polymères a été bien exposée dans la littérature [69,74-84].

Si on considère que le matériau est soumis simultanément au champ électrique et à la température, plusieurs modèles de durée de vie ont été développés.

II.4.3 Modèle de Fallou

L'hypothèse de base de ce modèle suppose que l'effet de la température sur la durée de vie est donné par une relation de type Arrhenius [85] :

$$t = \exp\left(A(F) + \frac{B(F)}{T}\right) \quad (2.7)$$

Où :

A(F) = A₁+A₂F , B(F) = B₁+B₂F sont déterminés expérimentalement à partir des temps de claquage à une température constante.

Le modèle ne prend pas en considération l'existence du champ seuil, donc l'extrapolation aux champs très faibles doit être faite avec énormément de précaution. Après la substitution de A(F) et B(F), le modèle devient comme suit :

$$t = \exp\left(A_1 + A_2F + \frac{B_1 + B_2F}{T}\right) \quad (2.8)$$

II.4.4 Modèle de Ramu

L'auteur considère que la contrainte électrique est le principal facteur de dégradation et que la contrainte thermique agit seulement comme catalyseur dans le processus de dégradation pour les deux contraintes combinées. Ce modèle est basé sur la théorie physico-chimique d'Eyring tenant compte du champ et de la température seuil [86]. Il est présenté sous la forme suivante [87,88] :

$$t(T, F) = K(T) \left(\frac{F}{F_s} \right)^{-n(T)} \exp(-B\Delta T) \quad (2.9)$$

Où :

$t(T, F)$: la durée de vie de l'isolant soumis à l'action simultanée d'une température T et d'un champ électrique F .

F_s : le champ seuil en dessous duquel cesse le vieillissement électrique.

B : constante d'Arrhenius.

$K(T)$ et $n(T)$ sont les paramètres de la loi de puissance inverse en fonction de la température

$K(T) = \exp(K_1 - K_2 T)$ et $n(T) = n_1 - n_2 \Delta T$.

Avec :
$$\Delta T = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}$$

T_0 est la température ambiante.

Tous les paramètres à savoir B , K_1 , K_2 , n_1 et n_2 sont déterminés à partir de données expérimentales.

II.4.5 Modèle de Simoni

D'après L. Simoni [73], le vieillissement se manifeste par la dégradation progressive des propriétés physiques. Le vieillissement serait donc une fonction de ces propriétés variant de zéro jusqu'à une valeur limite correspondant au claquage. Le critère d'évaluation du vieillissement tient compte seulement des propriétés physiques dont la variation entraîne un claquage. Exemple : la rigidité diélectrique qui est une propriété physique dont la diminution provoque le claquage. L'équation du vieillissement est donnée par [70] :

$$A = \int_0^t R dt \quad (2.10)$$

R : vitesse de variation du vieillissement donnée par $R = \frac{dA}{dt}$.

Lorsque la propriété P décroît et atteint sa valeur limite P_L , le temps correspond à cette valeur représentera le temps de claquage L et le vieillissement A sera à sa valeur maximale A_L .

Pour un vieillissement sous une contrainte multiple (électrothermique), L. Simoni a mentionné que la vitesse de variation du vieillissement a une origine thermodynamique [89] et est donnée par l'expression suivante :

$$R = A \exp\left(\frac{-B}{T}\right) \exp\left[\left(a + \frac{b}{T}\right) f(F)\right] \quad (2.11)$$

Avec $f(F) = \ln\left(\frac{F}{F_0}\right)$

F_0 : Champ seuil sous lequel il n'y a plus de vieillissement électrique.

Simoni a déduit le premier modèle qui est compatible avec celui de la puissance inverse, le modèle est donné par [70] :

$$t(T, F) = t_0 \exp \left[-B \Delta \left(\frac{1}{T} \right) \left(\frac{F}{F_0} \right)^{-N} \right], \quad F \succ F_0 \quad (2.12)$$

Avec :

t_0 : le temps de claquage à la température ambiante et pour $F = F_0$.

$$N = n - b \Delta \left(\frac{1}{T} \right), \quad n \text{ est une constante et } \Delta \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}$$

Comme alternative du modèle précédent, Simoni a proposé un deuxième modèle basé sur un choix de la fonction $f(F) = F - F_0$. Ce modèle est donné par l'équation suivante [90] :

$$t = \frac{1}{A} \exp \left(\frac{B}{T} \right) \exp \left[- \left(a + \frac{b}{T} \right) (F - F_0) \right], \quad F \geq F_0 \quad (2.13)$$

II.4.6 Modèle de Montanari

Ce modèle repose sur deux hypothèses :

- La première est que le traitement statistique des données de vieillissement des isolants solides, soumis à l'action d'une contrainte électrique ou de deux contraintes électrique F et thermique T simultanément, se fait par la statistique de Weibull [91]. La fonction cumulative de distribution de cette statistique s'écrit :

$$F(t) = 1 - \exp \left(\frac{-t}{\alpha} \right)^\beta \quad (2.14)$$

Avec :

t : temps de claquage.

α : paramètre d'échelle.

β : paramètre de forme.

Les paramètres d'échelle α et de forme β ne sont pas constants mais fonction des contraintes appliquées : $\alpha = \alpha(F, T)$ et $\beta = \beta(F, T)$.

- La seconde hypothèse est que ce modèle s'applique aux matériaux présentant un champ électrique seuil, en d'autres termes, des matériaux dont la représentation des résultats de vieillissement sur une échelle logarithmique montre une linéarité sur une large gamme du temps puis une tendance vers un champ seuil [91], valeur pour laquelle la durée de vie tend vers l'infini.

Le modèle de durée de vie adopté est le modèle de la puissance inverse :

$$t = t_s \left[\frac{F}{F_s} \right]^{-n} \quad (2.15)$$

Où :

t : la durée de vie sous contrainte électrique F .

F_s : contrainte électrique de référence à la température T , c'est la valeur la plus élevée de la droite de durée de vie à la température T .

t_s : temps de claquage correspondant à la contrainte électrique F_s et à la température T .

n : coefficient d'endurance en tension à la température T .

Ce modèle est appelé modèle de la puissance inverse à seuil. L'auteur considère l'expression de la durée de vie obtenue, comme l'expression du paramètre d'échelle de la fonction

cumulative de la distribution de Weibull $\alpha(F,T)$. Le modèle statistique de la durée de vie est le suivant :

$$F(t, F, T) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{t_s} \left(\frac{F}{F_s}\right)^n\right)^\beta\right] \quad (2.16)$$

Les validations de ce modèle ont été vérifiées par l'auteur dans divers travaux [92-94].

II.4.7 Modèle de Crine

Le modèle de Crine est un modèle physique et est basé sur deux hypothèses :

- La plupart des processus de vieillissement des diélectriques sont activés thermiquement.
- Plusieurs propriétés de différents matériaux varient avec l'énergie libre d'activation ΔG et non pas avec l'énergie apparente d'activation E [95]. Par conséquent, l'entropie d'activation ΔS , qui n'apparaît pas dans l'équation d'Arrhenius, ne peut être négligée.

Ces deux points justifient l'utilisation de la théorie d'Eyring. D'après cette théorie, une énergie libre d'activation ΔG est requise lors d'un processus activé thermiquement :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.17)$$

Où :

ΔH : est l'enthalpie d'activation.

ΔS : est l'entropie d'activation.

T : température absolue.

Le temps nécessaire pour traverser la barrière d'énergie à l'équilibre est exprimé par :

$$t = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \quad (2.18)$$

Où :

k : constante de Boltzmann.

h : constante de Planck.

L'auteur propose que le temps donné par l'équation (2.18) puisse décrire les variations du temps de claquage ou l'inverse de la fréquence maximale de relaxation en fonction de la température [96]. Sous la contrainte électrique la hauteur de la barrière est réduite, le temps devient alors :

$$t = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G - e\lambda F}{kT}\right) \quad (2.19)$$

Où :

F : champ électrique appliqué.

e : la charge électronique.

λ : largeur de la barrière ou libre parcours moyen des porteurs.

J.P. Crine a publié plusieurs résultats expérimentaux validant son modèle [63-67,97-99].

II.5 ENDURANCE THERMIQUE DES MATERIAUX ISOLANTS

II.5.1 Position des travaux liés à l'endurance thermique

Les études relatives à l'endurance thermique des matériaux isolants ont commencé au début des années soixante dix dans les travaux de B. Fallou [100]. Au fil des années, plusieurs méthodes ont été développées pour caractériser l'endurance thermique. Parmi ces méthodes, plusieurs, dites conventionnelles, fondées sur la loi d'Arrhenius relative aux vitesses des réactions chimiques ont été développées et publiées dans plusieurs parties de la publication

CEI 216 [101]. G.C. Montanari a exploité ces méthodes conventionnelles pour étudier l'endurance thermique des isolants utilisés dans les câbles haute tension. Les résultats de ses investigations ont été publiés dans plusieurs articles dans IEEE [102-107]. On peut consulter d'autres résultats sur l'application de ces méthodes dans les références [24, 108-112].

L'avantage de ces méthodes est centré sur la facilité d'examiner n'importe quelle propriété importante en service, dans des conditions de température, de durée et d'environnement choisis pour les essais d'endurance, qui représentent de façon pratique les conditions de service. Cependant, comme il sera mentionné ci-dessous, l'inconvénient essentiel de ces méthodes provient de leur inaptitude à étudier les transformations détaillées responsables du vieillissement observé. La complexité du vieillissement et certaines autres limitations des essais conventionnelles d'endurance thermique ont conduit à utiliser des techniques complémentaires. Celles-ci ont été développées et publiées à la session de 1982 de la CIGRE [3].

Un autre aspect thermodynamique basé sur la théorie d'Eyring a été introduit pour étudier l'endurance thermique de certains matériaux polymères. Le principe de cette théorie est l'existence d'une enthalpie d'activation ΔH et d'une entropie d'activation ΔS et non seulement une énergie d'activation apparente E comme le modèle d'Arrhenius. Ces deux grandeurs thermodynamiques sont déterminées expérimentalement en présentant le $\log(tT)$ en fonction de $1/T$. G.C. Montanari [113,114] a publié des résultats basés sur l'application du modèle d'Eyring. Il a utilisé le temps d'induction de l'oxydation (IOT), mesuré par la DSC, comme un critère de dégradation du matériau.

Dans un travail plus récent, M.A. Morsy et *al.* [115] ont présenté des résultats d'application d'une nouvelle technique analytique dite ESR (Electron Spin Resonance) pour étudier l'endurance thermique du PRC et de PVC.

II.5.2 Position du problème

Les méthodes d'essais d'endurance thermique sont destinées à déterminer les changements survenus dans les propriétés des matériaux par suite d'une longue exposition à une contrainte élevée. Cette contrainte peut être la température, la tension, le champ électrique ou le rayonnement [101].

La caractéristique du vieillissement, ou la stabilité à long terme des isolants solides doit permettre de répondre à l'une des questions simples suivantes [116] :

- Pendant quel temps t , peut-on maintenir un matériau isolant sous une contrainte C_0 ?
- Si l'on désire une durée de maintien ou durée de vie donnée t_0 , quelle contrainte maximale est autorisée ?

Pour y répondre, il suffit de connaître la relation contrainte – temps [116] (figure II.2).

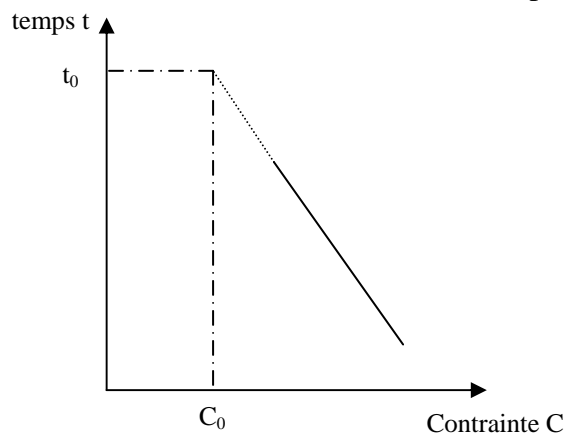


Fig.II.2 : Variation du temps de vieillissement en fonction de la contrainte appliquée.

Généralement, on détermine les variations d'une propriété du matériau en fonction du temps de vieillissement pour différentes valeurs $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ de la contrainte C [116] (figure II.3).

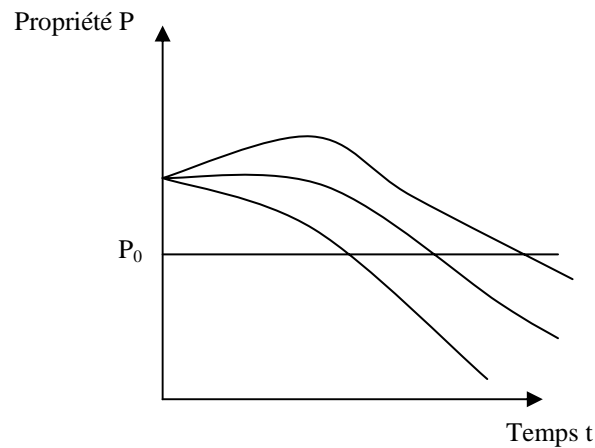


Fig.II.3 : Variation de la propriété P en fonction du temps de vieillissement pour les différentes valeurs de la contrainte C .

Si l'on fixe une valeur de la propriété P_0 choisie en fonction des critères d'emploi, on obtient la relation $C(t)$ relative à la valeur de la propriété P_0 . Cette courbe est appelée courbe de durée de vie.

La propriété peut être électrique (rigidité diélectrique, résistivité transversale,...), mécanique (allongement à la rupture, résistance à la traction,...) ou une perte de masse.

II.5.3 Principe de la détermination de l'endurance thermique des isolants solides

Comme il a été exprimé précédemment, il s'agit essentiellement, dans l'optique de l'électrotechnicien, de connaître les changements des propriétés des matériaux résultant de l'exposition prolongée à des températures de service élevées, de façon à s'assurer que le matériau présente tout au long de sa vie, les propriétés minimales requises dans son emploi [117].

La grande règle de base servant à l'établissement de la connaissance de l'endurance thermique repose sur le fait que la dégradation peut être considérée comme une réaction chimique qui s'opère à une vitesse d'autant plus grande que la température est élevée [117].

Les travaux relatifs à l'endurance thermique des isolants solides ont pour objet la mise au point de méthodes générales de détermination de leur stabilité. Les essais consistent à soumettre les matériaux à l'action prolongée de la chaleur, puis à déterminer la variation d'une ou plusieurs de leurs propriétés en fonction du temps de vieillissement, ce qui permet de tracer les caractéristiques $P = f(t)$ [118] (figure II.4).

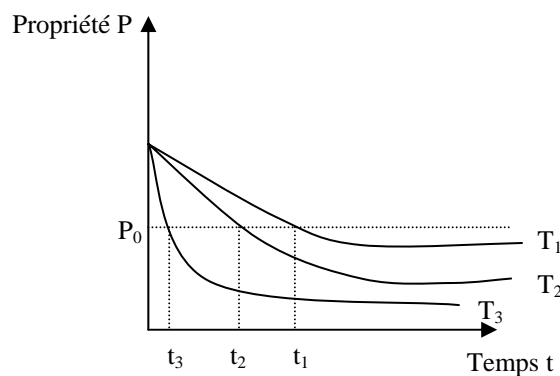


Fig.II.4 : Variation de la propriété P en fonction du temps de vieillissement pour différentes températures.

Le choix d'une valeur limite de propriété P_0 permet de déterminer les temps pour lesquels cette limite est atteinte ou durée de vie, et ceci pour plusieurs températures de vieillissement. En répétant les essais on peut tracer la courbe d'endurance thermique ou durée de vie $t = f(T)$ [118] (figure II.5).

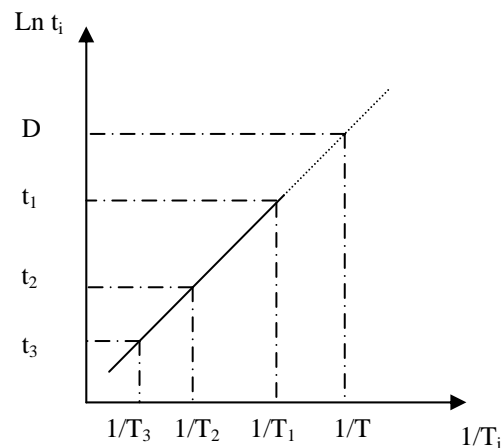


Fig.II.5 : Variation du logarithme de la durée de vie des polymères en fonction de l'inverse de la température.

Certains chercheurs font des vieillissements très accélérés (VTA) qui se font en un temps de 500h au lieu de 5000h soit une division par 10 [116].

Le but de ces essais est de simplifier les résultats et de les exploiter sous formes abrégées représentant le comportement thermique du matériau. Deux formules sont proposées [117,119], il s'agit :

- d'une part du **profil d'endurance thermique** ; celui-ci est composé de deux nombres égaux aux températures, exprimés en °C, qui correspondent sur le graphique d'endurance thermique à 20000h et 5000h.
- d'autre part, dans une formule encore plus abrégée, de **l'indice de température** ; celui-ci est le nombre égal à la température, exprimé en °C, qui correspond sur le graphique d'endurance thermique, à un temps donné, normalement égal à 20000h. Certains chercheurs prennent ce temps égal à 25000h et même 40000h [120,121]. Les matériaux isolants solides sont classés suivant leur indice de température.

II.5.4 Choix des températures de vieillissement

La CEI 216 [101] fixe un minimum de trois températures dont chacune diffère de la plus voisine de 20°C. Elle exige aussi que le critère de dégradation soit atteint :

- En au moins 100h pour la température la plus élevée.
- En au moins 5000h pour la température la plus basse.

II.5.5 Durée de vie

L'effet de la température sur les isolants électriques a été examiné en 1930 par W.M. Montsinger qui a présenté une formule empirique décrivant la réduction de la durée de vie de moitié pour un accroissement de 8°C de la température (règle de 8°C) du papier utilisé comme isolant dans les transformateurs.

La durée de vie est le temps nécessaire pour qu'une propriété techniquement importante atteigne une valeur limite, dite critère de fin de vie, telle que le matériau ne puisse plus encore fonctionner de façon satisfaisante [112].

Deux approches ont été développées pour estimer la durée de vie des matériaux isolants solides soumis à l'action d'une contrainte thermique :

1^{ère} approche :

Elle se fonde sur un principe purement chimique basé sur un modèle de type Arrhenius [34,122]. La durée de vie est donnée par l'équation suivante :

$$\ln t = A + \frac{B}{T} \quad (2.20)$$

Avec :

A : constante.

T : température absolue.

B=E/R

E : énergie d'activation du phénomène.

R : constante des gaz parfaits.

Lorsqu'un processus unique gouverne la dégradation en vertu de la loi d'Arrhenius, le graphique d'endurance thermique ou la courbe de la durée de vie est une droite sur un diagramme où sont portés en ordonnées le logarithme du temps et en abscisses l'inverse de la température.

D'une manière générale, on peut admettre pour le matériel des durées de vie de 25 à 30 ans pour une utilisation annuelle de 2000h à 7500h environ. Pour du matériel plus petit, des durées de vie de 20000h à 100000h sont probablement plus réalistes [123].

P.K. David [124] a observé une relation surprenante entre les deux paramètres A et B du modèle de durée de vie. Cette relation est une relation linéaire de type $A = \alpha + \beta B$. L'auteur a appelé cette relation l'effet du vieillissement compensé (Ageing compensation effect ACE). L'existence de cette variation linéaire entre A et B a été vérifiée par G.C. Montanari sur une large gamme de matériaux isolants [103,125,126]. La vérification a été faite de deux manières différentes :

- Pour le même matériau et pour un critère de fin de vie donné, il a déterminé les paramètres A et B pour différentes propriétés.
- Pour le même matériau et pour une seule propriété, il a choisi différents critères de fin de vie, et pour chaque critère il a déterminé les paramètres A et B.

2^{ème} approche

Elle est basée sur la théorie d'Eyring. Cette théorie déclare que le processus de dégradation est un processus thermodynamique. C'est une alternative pour la première approche. Cette dernière a présenté au cours de son utilisation certaines limitations [127] :

- Absence d'un sens physique de la constante A.
- Absence de relation directe entre la valeur de l'énergie d'activation E et la nature du processus de dégradation.
- Absence de linéarité du graphe $\log(t)$ en fonction de $1/T$.

La durée de vie basée sur le modèle d'Eyring est donnée par l'équation suivante [127] :

$$t = \frac{h}{kT} \exp \frac{\Delta G}{kT} = \frac{h}{kT} \exp \frac{\Delta H}{kT} \exp \frac{-\Delta S}{k} \quad (2.21)$$

Où :

ΔG : énergie libre.

ΔH : enthalpie d'activation.

ΔS : entropie d'activation.

k : constante de Boltzmann.

h : constante de Planck.

T : température absolue.

La détermination de ΔH et ΔS s'effectue graphiquement en présentant $\log(tT)$ en fonction de $1/T$. J.P. Crine [63] a trouvé aussi une relation linéaire entre ΔH et ΔS c-à-d l'existence de l'effet de vieillissement compensé entre ΔH et ΔS .

II.5.6 Choix des critères de dégradation (critère de fin de vie)

La publication CEI 216 [101] donne deux façons de définir le critère de dégradation, toutes les deux étant également valables :

- Par le pourcentage d'augmentation ou de diminution de la valeur initialement mesurée pour la propriété qui est généralement 50% de la valeur initiale de la propriété mécanique ou électrique. Pour la perte de masse, le critère peut être choisi égale à 3% de la valeur initiale comme dans le cas d'étude du vieillissement de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) [102].
- Par une valeur fixe de la propriété. Cette valeur peut être choisie en fonction des exigences normales en service.

II.5.7 Vitesse de dégradation

Dans un domaine expérimental restreint, on peut considérer que la vitesse de dégradation V des polymères varie avec la température de vieillissement T selon la loi d'Arrhenius. Cette vitesse est donnée par la relation suivante [14] :

$$V = V_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.22)$$

Avec :

E : énergie d'activation du phénomène.

R : constante des gaz parfaits.

V_0 : constante.

T : température absolue.

La dégradation est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

BIBLIOGRAPHIES

- [1] CEI 505, "Evaluation and identification of electrical insulation systems, Part 1: General principles and guide to applications", 1975.
- [2] IEEE Standard 1064-1991, "Guide for multifactor stress functional testing of electrical insulation systems", 1991.
- [3] B. Fallou, C. Stevens, A.G. Day, "Méthodes complémentaires aux essais d'endurance thermique des matériaux isolants", CIGRE, Groupe 15-05, Septembre 1982.
- [4] M. Chatin, "Plastiques", Techniques de l'Ingénieur, Publication A3000, 1986.
- [5] J. Gossot, "Les matières plastiques. Fabrication et technologie", Edition Dunod, Paris, 1977.
- [6] S.B. Dalal, R.S. Gorur, "Aging of distribution cables in service and its simulation in the laboratory", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, N°1, pp. 139-146, February 2005.
- [7] R.J. Densley, R. Bartnikas, B. Bernstein, "Multiple stress aging of solid-dielectric extruded dry-cured insulation systems for power transmission cables" IEEE, Transactions on Power Delivery, Vol. 9, N°1, pp. 559-571, January 1994.
- [8] R.J. Densley, R. Bartnikas, B. Bernstein, "Multi-stress ageing of extruded insulation systems for transmission cables" IEEE, Electrical Insulation Magazine, Vol. 9, N°1, pp. 15-17, January/February 1993.
- [9] M. Gamez-Garcia, R. Bartnikas, M.R. Wertheimer, "Synthesis reactions involving XLPE subjected to partial discharges", IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-22, pp. 199-205, 1987.
- [10] M. Gamez-Garcia, R. Bartnikas, M.R. Wertheimer, "Modification of XLPE exposed to partial discharges at elevated temperatures", IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-25, pp. 688-692, 1990.
- [11] T. Fukuda et al. "Technological progress in high voltage power cables in Japan, Parts I and II", IEEE, Electrical Insulation Magazine, Vol. 4, pp. 9-20, 1988.
- [12] N. Nandakumar, "Ageing and stabilisation of PVC electrical insulation...a review", Popular Plastics, pp. 3-9, May 1982.
- [13] J. Verdu, "Vieillessement des plastiques", AFNOR Technique, Edition Eyroles, Paris 1984.
- [14] J. Verdu, "Comportement à long terme", Techniques de l'Ingénieur, Publication A3150, 1975.
- [15] J.P. Trotignon, "Précis de matières plastiques. Structures, propriétés, mise en œuvre et

- normalisation”, Edition Nathan, Paris, 1982.
- [16] J. Verdu, “Vieillessement physique”, Techniques de l’Ingénieur, Publication A3150, 1980.
- [17] S. Pelissou, H.St. Onge, M.R. Wertheimer, “Temperature dependence of electrical strength of polyethylene”, IEEE, Conference on the Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, (CEIDP), pp. 546-551, 1986.
- [18] J. Verdu, “Vieillessement chimique”, Techniques de l’Ingénieur, Publication A3151, 1980.
- [19] A.Marcilla, S. Garcia, J.C. Garcia-Quesada, “Study of the migration of PVC plasticizers”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 71, pp. 457-463, 2004.
- [20] I.Jakubowicz, N. Yarahmadi, T. Gevert, “Effects of accelerated and natural ageing on plastized polyvinyl chloride (PVC)”, polymer Degradation and Stability, Vol. 66, pp. 415-421, 1999.
- [21] A.Jiménez, L. Torre, J.M. Kenny, “Thermal degradation of poly(vinyl chloride) plastisols base on low-migration polymeric plasticizers”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 73, pp. 447-453, 2001.
- [22] A.Boubakeur, M. Nedjar, R. Khaili, “Etude des propriétés électriques du polychlorure de vinyle avant et après un vieillissement thermique”, Numéro Spécial AJOT Journal, Proceeding of CEA’94, Vol.1, Alger, Mars 1995.
- [23] A.Boubakeur, M. Nedjar, R. Khaili, “Influence du vieillissement thermique sur les propriétés des câbles isolés au PVC”, 1^{ère} Conférence Nationale sur la Haute Tension (CNHT), Béjaia, 1995.
- [24] M. Nedjar, “Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l’isolation des câbles de H.T”, Thèse de Magister, U.T.O, Tizi-Ouzou, Décembre 1991.
- [25] A.Boubakeur, M. Nedjar, R. Khaili, “Influence of thermal ageing on the properties of PVC”, 2nd Middle east power system conference, MEPCON’92, pp. 124-127, Assiut University, Egypt, 1992.
- [26] X. Buch, “Dégradation thermique et fluage d’un adhésive structural époxyde”, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2000.
- [27] M. Nedjar, A. Boubakeur, A. Bérroual, M. Bournane, “Thermal aging of Polyvinyl Chloride used in electrical insulation”, Annales de Chimie, Science des Matériaux, Vol. 28, pp. 97-104, 2003.
- [28] A.T. Bulinski, S.S. Bamji, R.J. Densley, “Influence of the oxidation on water tree initiation and growth in XLPE cables”, IEEE, Proceeding of the 3rd International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 422-426, 1989.
- [29] H.M. Banford, R.A. Fouracre, A. Faucitano, A. Buttafava, “Correlation of dielectric

- behaviour with chemical structure in aged polypropylene”, IEEE, Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 385-390, 1994.
- [30] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, M. Meyer, “Vieillessement thermique du polyéthylène réticulé”, Journées d’études des polymères, JEPO18, Groupement Français d’études et d’applications des polymères (G.F.P), Septembre 1990.
- [31] J.P. Crine, H.St. Onge, “Evaluation of ageing in transmission and distribution extruded dielectric cables”, R.G.E., N°3, Mars 1988.
- [32] S. Luzuriaga, J. Kovarova, I. Fortelny, “Degradation of pre-aged polymers exposes to simulated recycling: Properties and thermal stability”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, Issue 6, pp. 1226-1232, June 2006.
- [33] J.V. Gulmine, L. Akcelrud, “Correlation between structure and accelerated artificial ageing of XLPE”, European Polymer Journal, Vol.42, Issue 3, pp. 553-562, March 2006.
- [34] L. Deschamps, C. Caillot, M. Pars, J. Perret, “L’utilisation des matériaux synthétiques pour l’isolation des câbles haute tension et très haute tension”, R.G.E., Tome 83, N°5, pp. 343-360, Mai 1983.
- [35] A.Rivatton, S. Cambon, J.-L. Gardette, “Radiochemical ageing of ethylene-propylene-diene elastomers. 4. Evaluation of some anti-oxidants”, Polymer Degradation and stability, Vol. 91, pp. 136-143, 2006.
- [36] F. Oldervoll, E. Ildstad, “Space charge, oxidation and morphology changes in Low Density Polyethylene during high voltage DC ageing”, IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 477-480, Anaheim, CA USA, April 2-5, 2000.
- [37] F. Gugumus, “Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part1: Experimental kinetics of functional group formation”, Polymer Degradation and stability, Vol. 52, pp.131-144, May 1996.
- [38] F. Gugumus, “Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part2: Homogeneous and heterogeneous aspects of thermal oxidation”, Polymer Degradation and stability, Vol. 52, pp.145-157, 1996.
- [39] F. Gugumus, “Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part3: Heterogeneous oxidation model”, Polymer Degradation and stability, Vol. 52, pp.159-170, 1996.
- [40] F. Gugumus, “Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part4: Heterogeneous oxidation kinetics”, Polymer Degradation and stability, Vol. 53, pp.161-187, 1996.
- [41] F. Gugumus, “Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part5: Kinetics of functional group formation in PE-HD and PE-LLD”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 55, pp.21-43, 1997.

- [42] F. Gugumus, "Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part6: Kinetics of thermal oxidation of polypropylene", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 62, pp.235-243, November 1998.
- [43] F. Gugumus, "Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state. Part7: Effect of sample thickness and heterogeneous oxidation kinetics for polypropylene", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 62, pp.245-257, 1998.
- [44] G.A. George, M. Celina, A.M. Vassallo, P.A. Cole-Clarke, "Real-time analysis of the thermal oxidation of polyolefins by FT-IR emission", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 48, pp. 199-210, 1995.
- [45] M. Rodriguez-Vazquez, C.M. Liauw, N.S. Allen, M. Edge, E. Fontan, "Degradation and stabilisation of poly(ethylene-stat-vinyl acetate): 1- Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, pp. 154-164, 2006.
- [46] A.K. Jansson, K. Möller, T. Hjertberg, "Chemical degradation of a polypropylene material exposed to simulated recycling", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 84, pp. 227-232, 2004.
- [47] J.-P. Crine S. Haridoss, "Oxidation and thermal resistance of HMW-PE and XLPE H.V. Cables", IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 219-224, Boston, MA, June 5-8, 1988.
- [48] L.R. Mason, A.B. Reynolds, "Standardization of oxidation induction time testing used in life assessment of polymeric electric cables", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 66, pp. 1691-1702, 1997.
- [49] L.R. Mason, A.B. Reynolds, "Comparison of oxidation induction time measurements with values derived from oxidation induction temperature measurements for EPDM and XLPE polymers", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 38, N° 7, 1998.
- [50] J.E. Volponi, L.H.I. Mei, D.S. Rosa, "The use of differential photocalorimetry to measure the oxidation induction time of isotactic polypropylene", *Polymer Testing*, Vol.23, pp. 461-465, 2004.
- [51] J.P. Crine, "Application of the rate theory to polymers thermal ageing and mechanical breakdown", American chemical society, Chicago, August 1993.
- [52] J.-F. Fauvarque, "Polymères pour isolants électriques", CNAM, pp. 273-318, Paris, 1993.
- [53] A.Medjdoub, "Influence des vieillissements thermique et électrique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans les câbles de moyen tension", Thèse de Magister, Université de Bejaia, 1997.
- [54] A.K. Jonscher, R. Lacoste, "On a cumulative model of dielectric breakdown in solids", IEEE, Transaction, on Electrical Insulation, Vol. EI-19, N°6, pp. 567-577, December 1984.

- [55] O. Gallot-lavallee, "Etude de la charge d'espace et des phénomènes luminescents comme précurseurs du vieillissement électrique d'une résine époxy utilisée dans l'isolation haute tension", Thèse de Doctorat ès sciences, Université Paul Sabatier de Toulouse, 2004.
- [56] C. Laurent, "Contribution à l'étude des mécanismes de la rupture à long terme des polymères", Thèse d'Etat Science Physique, Université Paul Sabatier de Toulouse, 1984.
- [57] J.C. Fothergill, G.C. Montanari, G.C. Stevens, C. Laurent, G. Teyssedre, L.A. Dissado, U.H. Nilsson, G. Platbrood, "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, Vol. 10, N° 3, pp. 514-527, June 2003.
- [58] H.R. Zeller, "Breakdown and prebreakdown phenomena in solid dielectrics", IEEE, Proceeding of 2nd International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectric, pp. 98-109, 1986.
- [59] G. Bahder, T. Garrity, M. Sosnowski, R. Eaton, C. Katz, "Physical model of electric aging and breakdown of extruded polymeric insulated power cables, IEEE, Transactions on PAS, Vol. 101, pp. 1378-1388, 1982.
- [60] T.W. Dakin, "Electrical insulation deterioration treated as a chemical rate phenomenon", AIEE Transactions, Vol. 67, pp. 113-122, 1948.
- [61] A.L. Mackean, D. Tsuji, M.C. Doepken, A. Zidon, "Breakdown mechanism studies in XLPE cable", IEEE, transactions PAS, Vol. 97, pp. 1167-1175, 1978.
- [62] J.-P. Crine, and K. Vijh, "A molecular approach to the physico-chemical factors in the electric breakdown of polymers", Applied Physics Communications, Vol. 5, pp. 139-163, 1985.
- [63] J.-P. Crine, J.-L. Parpal, C. Dang, "A new approach to the electric aging of dielectrics", IEEE, Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 161-167, 1989.
- [64] J.-P. Crine, "Influence of electro-mechanical stress on electrical properties of dielectric polymers", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, N° 4, pp. 791-800, August 2005.
- [65] J.-P. Crine "Electrical aging and breakdown of Crosslinked polyethylene cables", IEEE, Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 23-26, 2002.
- [66] J.-P. Crine, C. Dang, J.-L. Parpal, "Electrical aging of extruded dielectric cables : A physical model", IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 646-649, Montreal Quebec, Canada, June 16-19, 1996.
- [67] J.-L. Parpal, J.-P. Crine, C. Dang, "Electrical aging of extruded dielectric cables : A physical model", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 4,

- N° 2, pp. 197-209, April 1997.
- [68] F.W. Peek, "Dielectric phenomena high voltage engineering", MC Graw Hill, 1929.
- [69] C. Dang, J.-L. Parpal, J.-P. Crine, "Electrical aging of extruded dielectric cables : Review of existing theories and data", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 3, N° 2, pp. 237-247, April 1996.
- [70] L. Simoni, "General equation of the decline in the electric strength for combined thermal and electrical stresses", IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 19, N° 1, pp. 45-52, 1984.
- [71] S. Zoledziowski, A. Sierota, "Physical and statistical aspects of breakdown characteristics of solids dielectrics", IEE, Dielectric Materials Measurements and Applications, pp. 84-87, 1992.
- [72] H. Hirose, "A method to estimate the lifetime of solid electrical insulation", IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 22, N° 6, pp. 745-753, 1987.
- [73] L. Simoni, "A general approach to endurance of electrical insulation under temperature and voltage", IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 16, N° 4, pp. 277-289, 1981.
- [74] D. Andjelković, N. rajaković, "A new accelerated aging procedure for cable life tests", Electric Power System Research, Vol. 36, pp. 13-19, 1996.
- [75] G. Mazzanti, G.C. Montanari, "Comparison of electrical aging tests on EPR-insulated minicables and ribbons from full-sized EPR cable", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 2, N° 6, pp. 1095-1099, December 1995.
- [76] G. Pattini, L. Simoni, "Electric strength and voltage endurance of some insulating polymers", IEEE, Conference Record of International Symposium on Electrical Insulation, pp. 19-23, Canada, June 14-16 1976.
- [77] G.C. Montanari, I. Ghinello, A. Motori, S. Gubanski, D. Das-Gupta, "Searching for short-term techniques for the influence of electrical threshold of PET DC conductivity measurements", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 5, N° 1, pp. 148-153, February 1998.
- [78] L. Lefebvre, G. Mazzanti, L. Simoni, "Critical examination of the life models for electrical insulation under combined stresses in the light of the boundary conditions", IEEE, Proceeding of the 4th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 533-538, 1992.
- [79] E.S. Cooper, L.A. Dissado, J.C. Fothergill, "Application of thermoelectric aging models to polymeric insulation in cable geometry", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, N° 1, pp. 1-10, February 2005.
- [80] G.C. Montanari, M. Cacciari, "On the electrical endurance characterization of insulating materials by constant and progressive stress tests", IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 27, N° 5, pp. 1000-1008, October 1992.

- [81] L. Simoni, G. Mazzanti, "A general multi-stress life model for insulation materials with or without evidence for thresholds", IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 28, N° 3, pp. 340-364, June 1993.
- [82] G.C. Montanari "Aging phenomenology and modelling", IEEE, transactions on Electrical Insulation, Vol. 28, N° 5, pp. 755-776, October 1993.
- [83] G. Mazzanti, G.C. Montanari, "Insulation characterization in multistress conditions by accelerated life tests: An application to XLPE and EPR for high voltage cables", IEEE, Electrical Insulation Magazine, pp. 24-34, 1997.
- [84] G.C. Montanari, G. Mazzanti, "Ageing of polymeric insulating materials and insulation system design", Polymer International, Vol. 51, pp. 1151-1158, 2002.
- [85] B. Fallou, C. Burguiere, J.F. Morel, "First approach on multiple stress accelerated life testing of electrical insulation", IEEE, Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 621-628, October 1979.
- [86] J.R. Laghari, "Complex electrical, thermal and radiation aging of dielectric films", IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 28, N° 5, pp. 777-788, October 1993.
- [87] T.S. Ramu, "On the estimation of power apparatus insulation under combined electrical and thermal stress", IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 20, pp. 70-78, 1985.
- [88] B. Hemalatha, T.S. Ramu, "Insulation degradation under multifactor stress", 5th International Symposium on HV Engineering, Braunschweig, West Germany, August 1987.
- [89] H.S. Endicott, B.D. Hatch, R.G. Sohmer, "Application of the Eyring model to capacitor ageing data", IEEE, Transactions on Components Parts, Vol. 12, pp. 34-41, 1965.
- [90] G. Anne Cathrine, "Multifactor ageing models-Origin and similarities", IEEE, Electrical Insulation Magazine, Vol. 13, N° 1, pp. 6-13, 1997.
- [91] G.C. Montanari, M. Cacciari, "A probabilistic life model for insulating materials showing electrical threshold", IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 24, N° 1, pp. 127-134, February 1989.
- [92] M. Cacciari, G.C. Montanari, "Optimum design of life tests for insulating materials, systems and components", IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 26, N° 6, pp. 1112-1123, December 1991.
- [93] L.A. Dissado, "The role of trapped space charges in the electrical aging of insulating materials", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 4, N° 5, pp. 496-506, October 1997.
- [94] M. Cacciari, G.C. Montanari, L. Simoni, A. Cavallini, A. Motori, "Long-term electrical performance and life model fitting of XLPE and EPR insulated cables",

- IEEE, Transactions on Power Delivery, Vol. 7, N° 2, pp. 634-641, April 1992.
- [95] J.P. Crine, "On the use of rate theory to understand the aging dielectrics", IEEE, Conference Record on the International Conference on Properties and applications of Dielectric Materials, pp. 214-217, 1985.
- [96] J.P. Crine, "The compensation law and polymer aging relaxations", IEEE, Proceeding of the 3rd International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 321-325, 1985.
- [97] J.P. Crine, "A model of solid dielectrics aging", IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 25-26, Toronto Canada, June 3-6 1990.
- [98] J.P. Crine, J.L. Parpal, G. Lessard, "A model of aging of dielectric extruded cables", IEEE, Proceeding of the 3rd International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 347-351, 1989.
- [99] J.P. Crine, "Influence of high electrical fields on ageing and polarization properties of polyethylene", Polymer International, Vol. 51, pp. 1159-1163, 2002.
- [100] B. Fallou, P. Belloc, "Etude de l'endurance des matériaux à l'action de la température et des rayonnements", R.G.E., Tome 80-N°3, Mars 1971.
- [101] IEC 216, "Guide for the determination of thermal endurance properties of electrical insulating materials", Part1, 1990.
- [102] G.C. Montanari, "Thermal aging of EPR cables", IEEE, Proceeding of 2nd International Conference on Properties and Application of Dielectric Materials, pp. 320-324, 1988.
- [103] G.C. Montanari, F.J. Lebok, "Thermal degradation of electrical insulating materials and thermokinetic background", IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 25, N° 6, pp. 1020-1036, December 1990.
- [104] G. Mazzanti, G.C. Montanari, L. Simoni, "Multistress endurance characterization of EPR cable models", IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 264-267, Tittsburgh, PA USA, June 5-8 1994.
- [105] G. Mazzanti, G.C. Montanari, "A comparison between XLPE and EPR as insulating materials for HV cables", IEEE, Transactions on Power Delivery, Vol. 12, N° 1, pp. 15-28, January 1997.
- [106] G.C. Montanari, "A comparative investigation of electrothermal endurance models for insulating materials and systems characterization", IEEE, Electrical Insulation Magazine, Vol. 13, N° 3, pp. 13-25, 1997.
- [107] G.C. Montanari, G. Mazzanti, A. Motori, A. Campus, U.H. Nilsson, "Comparison of cross-linked polyethylene compounds by short-term electrical and thermal tests", IEEE, Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 287-291, October 1997.

- [108] A. Boubakeur, M. Nedjar, R. Khaili, "Endurance thermique du PVC utilisé dans les câbles de haute tension", 3^{ème} Journées Maghrébines des Sc. des Matériaux, pp. 143-147, Alger, 1992.
- [109] A. Boubakeur, M. Nedjar, R. Khaili, "Thermal endurance of polyvinyl chloride from mechanical properties", Congrès Arabe de Mécanique, Damas, 1997.
- [110] **L. Boukezzi**, A. Boubakeur, M. Lallouani, "Endurance thermique du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) utilisé dans l'isolation des câbles MT", 5th Regional Conference of the Arab Countries CIGRE Committees, Algiers, Algeria, 21-23 June 2004.
- [111] **L. Boukezzi**, M. Nedjar, L. Mokhnache, M. Lallouani, A. Boubakeur, "Thermal aging of cross-linked polyethylene", Annales de Chimie, Science des Matériaux, Vol. 31, N° 5, pp. 561-569, 2006.
- [112] M. Le Huy, G. Hvrard, "Methodologies for lifetime predictions of rubber using Arrhenius and WLF models", Die Angewandte Makromolekulare Chemie 261/262, pp. 135-142, 1998.
- [113] G.C. Montanari, A. Motori, "Short-term thermal endurance characterization of polymeric cable insulating materials: Use of oxidative stability measurements", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 3, N° 4, pp. 561-566, August 1996.
- [114] G.C. Montanari, A. Motori, A.T. Bulinski, S.S. Bamji, J. Densley, "Application of oxidation induction time and compensation effect to the diagnosis of HV polymeric cable insulation", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 3, N° 3, pp. 351-360, June 1996.
- [115] M.A. Morsy, M.H. Shwehdi, "Electron spin resonance spectral study of PVC and XLPE insulation materials and their life time analysis", Spectrochimica Acta Part A, Vol. 63, Issue 3, pp. 624-630, March 2006.
- [116] B. Fallou, "Comportement spécifique des matériaux isolants soumis à diverse contraintes (chaleur, champ électrique, radiation) ", R.G.E., N°10, pp. 756-767, Octobre 1985.
- [117] B. Fallou, "Nouvelles règles pour la détermination de l'endurance thermique des matériaux", R.G.E., Tome 83-N° 7/8, pp. 445-452, Juillet/Août 1974.
- [118] B. Fallou, "Caractéristiques des isolants solides, méthodes de mesure, valeurs et signification", Techniques de l'Ingénieur, Publication D214, 1970.
- [119] B. Fallou et *al.*, "Essais d'évaluation et méthodes de diagnostic pour estimer la durée de vie et détecter les défaillances des matériels électriques", Bulletin de la Direction des Etudes et Recherches, EDF, série B, N°4, pp. 45-59, 1988.
- [120] K.M. Mathes, "Thermal ageing of electrical insulation. Technology and standardisation", IEEE, International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp. 299-307, 1985.

- [121] R.A. Dixon, "Thermal ageing predictions from an Arrhenius plot with only data point", IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-15, pp. 331-334, 1980.
- [122] L. Simoni, "Ageing theory of engineering materials", *Alta frequenza*, Volume XLII, N°10, October 1973.
- [123] J. Carlier, "L'endurance thermique des isolants et systèmes d'isolation. Incidence dans la construction des matériels. Classification thermique des systèmes d'isolation des machines électriques de grande puissance", R.G.E., Tome 83, N° 7/8, pp. 467-469, Juillet/Août 1974.
- [124] P.K. David, "The ageing compensation effect: Correlation of different thermal life-lines of the same material", IEEE, 5th International Conference on Dielectric Materials measurements and Applications, pp. 151-154, 1988.
- [125] G.C. Montanari, "A new thermal life model derived by the aging compensation effect", IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 25, N° 2, pp. 309-318, April 1990.
- [126] G.C. Montanari, A. Motori, "Considerations of the compensation effect observed in the aging of insulating materials", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 28, pp. 1433-1438, 1995.
- [127] J.P. Crine, "A molecular model to evaluate the impact of aging space charges in polymer dielectrics", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation", Vol. 4, N° 5, pp. 487-495, October 1997.

CHAPITRE III

MATERIAUX ET METHODES

Les travaux effectués dans cette thèse se rapportent au vieillissement thermique accéléré du Polyéthylène Réticulé Chimiquement (PRC). Plusieurs techniques expérimentales sont nécessaires pour une caractérisation complète du PRC soumis à la contrainte thermique. Dans notre étude, nous utilisons trois techniques destinées à la caractérisation mécanique, diélectrique et physico-chimique.

Après l'exposé du mode opératoire pour la préparation de nos échantillons, nous décrivons d'une manière détaillée les techniques expérimentales utilisées.

III.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS

III.1.1 Caractéristiques du matériau

Pour nos essais, nous avons utilisé des échantillons de PRC. Celui-ci provient de la firme américaine UNION CARBIDE qui le commercialise sous l'appellation HFDE 4201 Extraclean. Ce matériau est utilisé par la firme algérienne : Entreprise Nationale des Industries des Câbles de Biskra (ENICAB) comme isolant dans la fabrication des câbles de transport d'énergie électrique en moyenne tension (18/30kV) présentés dans la figure III.1.

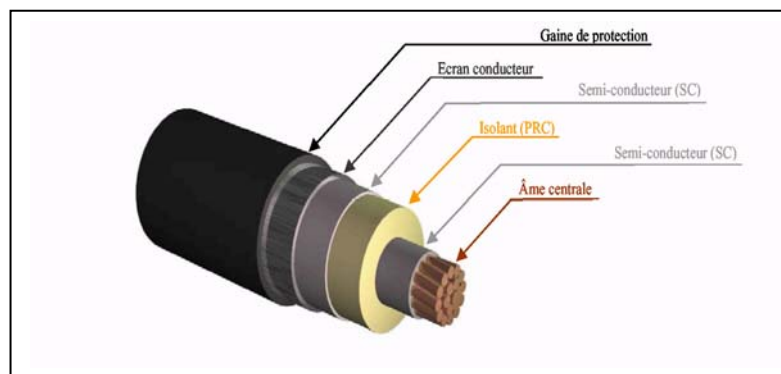


Fig. III.1 : Schéma d'un câble moyenne tension.

Les caractéristiques du PRC utilisé sont [1] :

- Permittivité relative : 2.3.
- Facteur de pertes diélectriques à 60 Hz : 3×10^{-4} .
- Résistance volumique en courant continu à 23°C : $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$.
- Densité à 23°C : 0.92.
- Résistance à la traction : 18.3 MPa.
- Allongement à la rupture : 500%.
- Degré de réticulation, extraction à la décaline : 12%.
- Température de fusion cristalline : entre 105°C et 110°C.

III.1.2 Mode opératoire

Des granulés de PRC chargés d'un peroxyde de dicumyle (2% en teneur) et d'un antioxydant sont placés dans des moules d'une presse de type Polystat 300S (380V, 50Hz, 11kW) sous une température de 130°C dite température de préchauffage pendant 10 minutes pour avoir une fusion totale des granulés. Après cette fusion totale, une pression de 300 bars est exercée en augmentant la température à 180°C (température de réticulation). Ces conditions (300 bars, 180°C) sont maintenues pendant 10 minutes pour avoir une réticulation totale du matériau. Enfin, on refroidit la presse avec de l'eau en la gardant toujours sous pression pour laisser échapper des bulles d'air et obtenir des plaques de PRC propres.

III.1.3 Echantillonnage

Après obtention des plaques de 12.9 cm de diamètre et de (2 ± 0.2) mm d'épaisseur, nous découpons des éprouvettes circulaires de 7.5 cm de diamètre pour les caractérisations diélectriques et physico-chimiques, et d'autres sous formes d'haltères pour les essais mécaniques et la perte de masse (figure III.2) conformément à la norme CEI 540 [2].

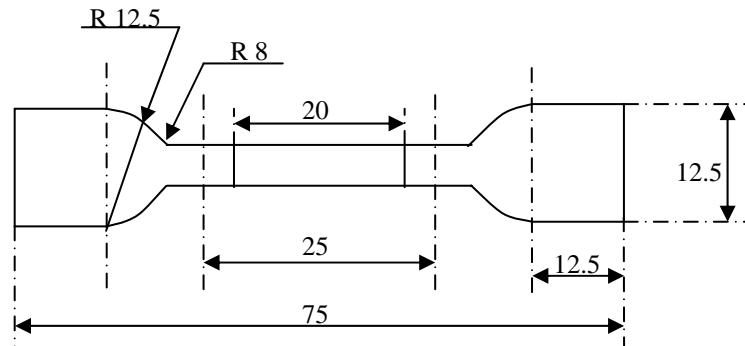


Fig. III.2 : Eprouvette en forme d'haltère.

III.2 MATERIELS ET METHODES

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

III.2.1 Dispositifs pour l'essai rhéologique (essai préliminaire)

Un essai rhéologique préliminaire est effectué à l'ENICAB-Biskra pour étudier le processus et la cinétique de la réaction chimique de la réticulation. L'essai réalisé est isothermique effectué par un Rhéomètre de type MONSANTO (figure III.2) associé à un traceur. Un couple mécanique est exercé par le Rhéomètre sur un échantillon de PRC sous forme de granulés porté à une température de 180°C. Le résultat de variation de couple en fonction du temps est tracé par le traceur.



Fig. III.3 : Rhéomètre de type MONSANTO.

III.2.2 Dispositifs pour la caractérisation diélectrique

III.2.2.1 Mesure de la permittivité relative et du facteur de pertes diélectriques

Parmi les différents dispositifs électriques utilisés dans ce type de caractérisation, les ponts de mesure qui constituent la famille la plus communément utilisée et développée commercialement [3,4]. Le principe général des méthodes en pont est l'obtention, par variation de certains paramètres du circuit, d'un équilibre entre deux branches d'un circuit, l'une contenant l'échantillon à étudier, l'autre des condensateurs de référence ou étalons [5]. Le pont le plus utilisé est généralement le pont de Schering qui est adapté à la caractérisation dans le domaine temporel sous haute tension et basse fréquence (< 1 kHz). Pour nos essais nous utilisons un pont de Schering de type TETTEX AG 2801 [6], dont le schéma de principe est représenté sur la figure III.4. Ce pont est installé au laboratoire des essais électriques de l'ENICAB de Biskra. Il est équipé d'un condensateur muni d'un anneau de garde [7], pour empêcher le courant de fuite de passer dans l'appareil de mesure et le faire véhiculer vers la terre.

Les électrodes utilisées dans le condensateur à anneau de garde sont en acier inoxydable, de forme circulaire avec une surface de 20 cm^2 . Ces électrodes sont polies et nettoyées avec du papier fin et de l'alcool avant chaque essai. Pendant les essais, elles sont soumises à une pression de 400 g/cm^2 grâce à un jeu de poids afin d'assurer le bon contact et éviter la présence d'air entre leurs surfaces et l'isolant. La cellule de mesure comprend deux plaques chauffantes permettant d'élever et réguler la température jusqu'à 150°C . Cette dernière peut être ajustée grâce à un régulateur potentiométrique. Les accessoires utilisés avec le pont sont : l'indicateur de zéro oscilloscopique de type 5512 et le régulateur de potentiel automatique de type 2911.

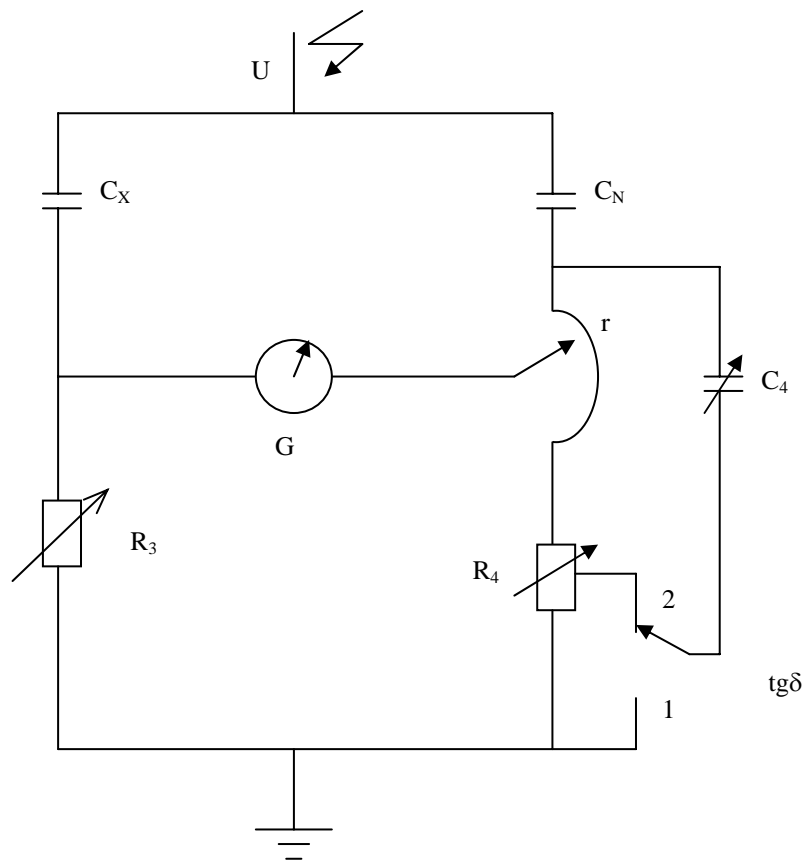


Fig. III.4 : Schéma de principe de pont de Schering de type TETTEX AG 2801.

Avec :

C_X : capacité de l'échantillon [pF].

C_N : capacité étalon [pF], $C_N = 100\text{pF}$.

C_4 : capacité variable [pF].

R_{4+r} : résistances variables à décades [Ω].

$R_3 = 2000\Omega$

$Tg\delta = C_4 R_4 \omega$

L'ensemble des appareils de mesure est représenté par la figure III.5.

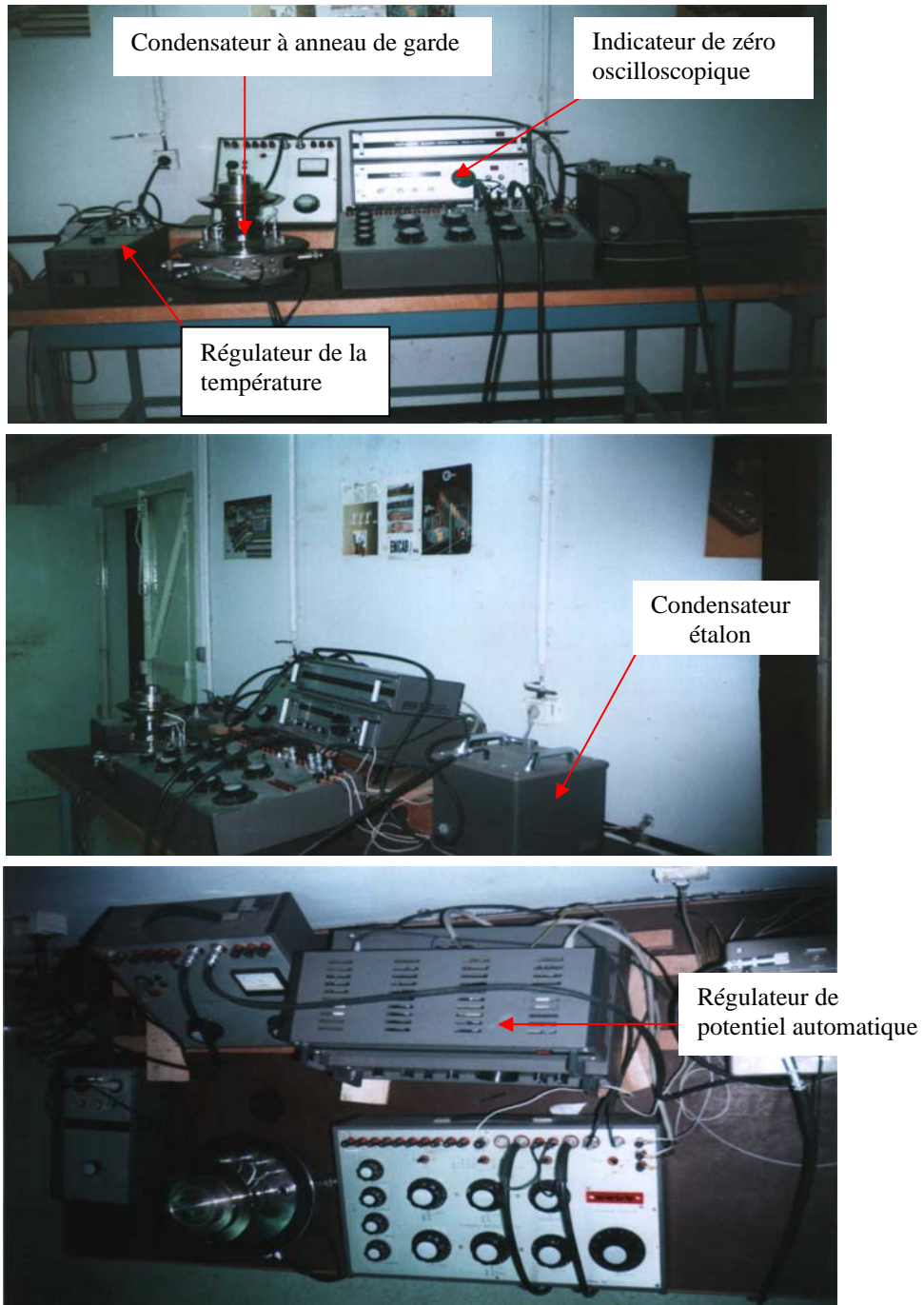


Fig.III.5 : Vue d'ensemble des appareils de mesure de $tg\delta$ et ϵ_r .

L'éprouvette de PRC et les électrodes de la cellule forment un condensateur plan ayant une capacité C donnée par la relation suivante :

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r s}{e} \quad (3.1)$$

d'où l'on obtient :

$$\varepsilon_r = C e \frac{1}{\varepsilon_0 s} \quad (3.2)$$

avec :

$$\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m} \quad \text{et} \quad s = 20 \text{ cm}^2$$

alors :

$$\varepsilon_r = 0.5647 C . e \quad (3.3)$$

où :

C : capacité de l'isolant [pF].

e : épaisseur de l'éprouvette [cm].

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

$$\text{tg } \delta = C_4 R_4 \omega \quad (3.4)$$

Dans le domaine fréquentiel à température donnée, nous avons réalisé un essai à l'aide d'un analyseur d'impédance HP4284A [8], installé au Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse LGET-UPS (Université Paul Sabatier). Cet appareil permet la mesure précise de la permittivité relative et du facteur de pertes diélectriques, sous faible tension (de l'ordre de 1V), sur une gamme de fréquence allant de 20Hz à 1MHz. Le principe de cet impédancemètre est l'utilisation d'un pont auto-équilibré pour déterminer l'impédance Z d'un matériau ou plus globalement ses propriétés diélectriques (figure III.6). L'échantillon est excité par une source de courant alternatif et la chute de tension V_1 est mesurée entre les bornes H et L maintenue au potentiel nul par l'intermédiaire de l'amplificateur opérationnel de la cellule de test. Connaissant V_2 et R_2 , on en déduit le courant I_2 traversant l'échantillon et son impédance $Z = V_1/I_2$. La spectroscopie d'impédance est une méthode linéaire, c-à-d que les signaux V_1 et V_2 de même fréquence sont simplement déphasés.

Avant d'introduire les échantillons d'épaisseur 2 mm dans la cellule de mesure, les deux faces sont nettoyées soigneusement et ensuite métallisées avec de l'Or par voie de pulvérisation cathodique. L'épaisseur du dépôt est de 300Å et son diamètre est de 2 cm. Cette métallisation forme les deux électrodes de mesure.

La deuxième étape est l'insertion de l'échantillon dans la cellule de mesure HP16451B, reliée directement à l'analyseur d'impédance avec des câbles les plus courts possible. Cette cellule dispose de deux types d'électrodes composées chacune d'une partie centrale pour la mesure et d'une électrode de garde reliée au blindage des cordons. Cela permet de s'affranchir des capacités parasites dues aux effets de bords. L'ensemble analyseur d'impédance et cellule de mesure sont montrés sur la figure III.7

En pratique, l'acquisition des mesures est entièrement automatisée, puisque l'impédancemètre est interfacé à un PC par le biais d'une carte GP-IB et d'un bus IEEE 488. Un programme d'acquisition développé sous HPVEE comprenant la fonction de mesure, de balayage en fréquence sur un certain nombre de points par décade et sauvegarde les données en temps

réel. Le programme d'acquisition utilisé est LABVIEW 5.12 spécialisé dans la caractérisation diélectrique en température et en fréquence des matériaux.

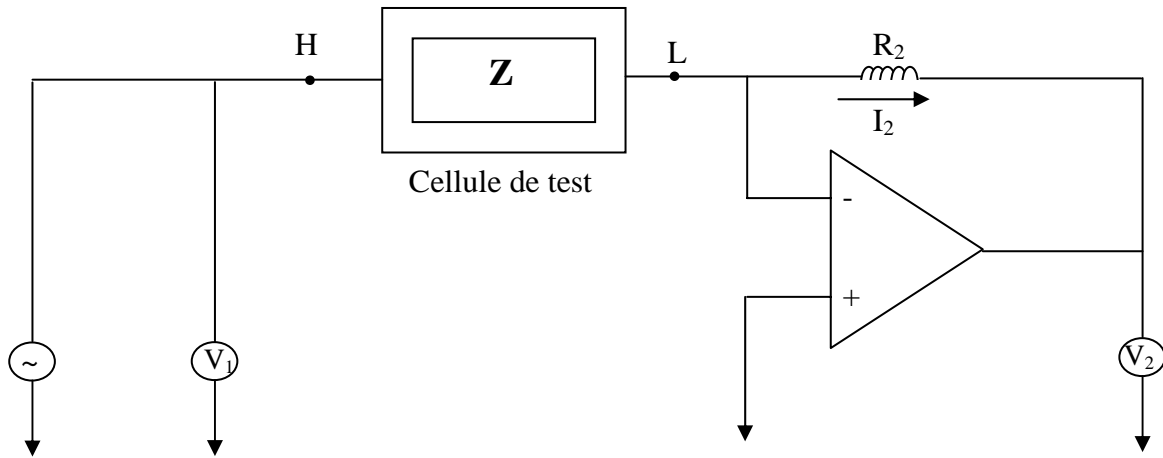


Fig. III.6 : Principe de fonctionnement d'un analyseur d'impédance.



Pont HP4284A

Cellule de mesure HP16451

Fig. III.7 : Le pont HP4284A et cellule de mesure.

III.2.2.2 Mesure de la résistivité transversale

La mesure de la résistivité transversale est effectuée au Laboratoire des Essais Electrique de la Câblerie d'Alger (CABEL), en utilisant un mégohmmètre du type MULTI-MEGOHMETER MOM11 qui est relié à un condensateur à anneau de garde similaire à celui qui est décrit dans le paragraphe (§ III.2.2.1). Les appareils de mesure utilisés sont illustrés sur la figure III.8.

A l'aide du mégohmmètre, nous mesurons la résistance d'isolement et ensuite nous calculons la résistivité transversale à l'aide de la relation suivante :

$$\rho = \frac{Rs}{e} \quad (3.5)$$

Avec :

ρ : résistivité transversale [$\Omega \cdot \text{cm}$].

R : résistance d'isolement [Ω].

e : épaisseur de l'éprouvette [cm].

s : surface de l'éprouvette soit 20cm^2 .

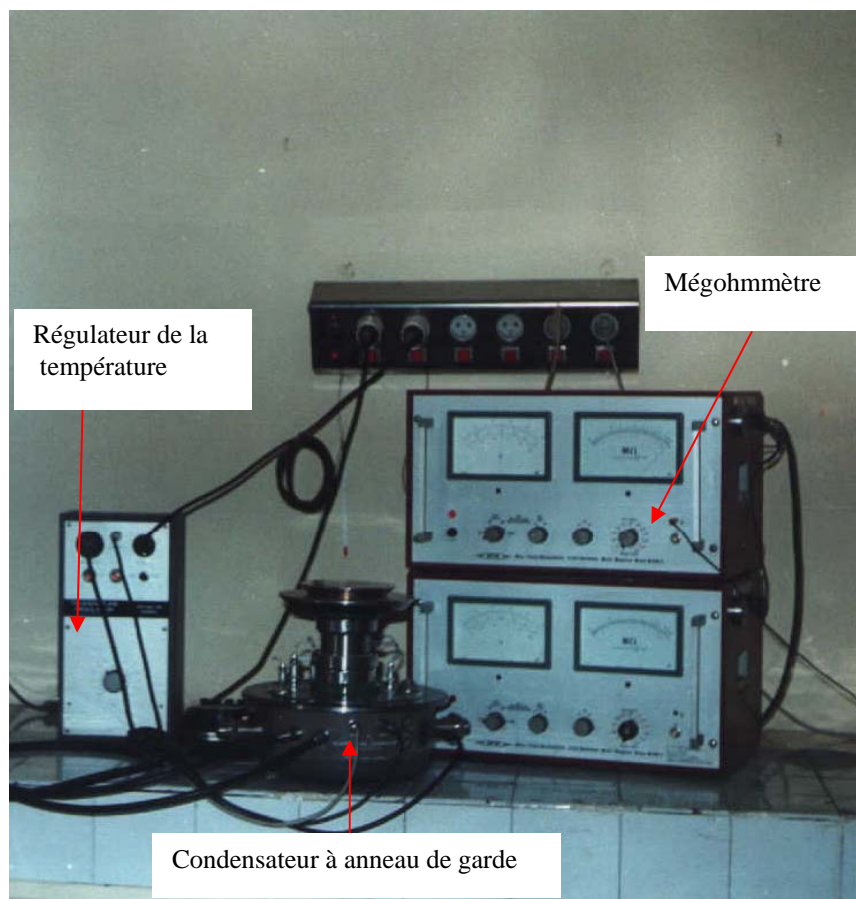


Fig.III.8 : Vue des appareils de mesure de la résistivité transversale.

III.2.3 Dispositifs pour la caractérisation mécanique

La caractérisation mécanique est fait au laboratoire des essais mécaniques de l'ENICAB-Biskra.

III.2.3.1 Mesure de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction

L'appareil utilisé pour les essais de traction comprend un dynamomètre muni de deux mâchoires exerçant un effort de traction croissant. L'une des mâchoires est fixe et l'autre se déplace à une vitesse constante égale à 50 mm/min (figure III.9). On mesure simultanément l'allongement à la rupture et la résistance à la traction sur une même éprouvette.

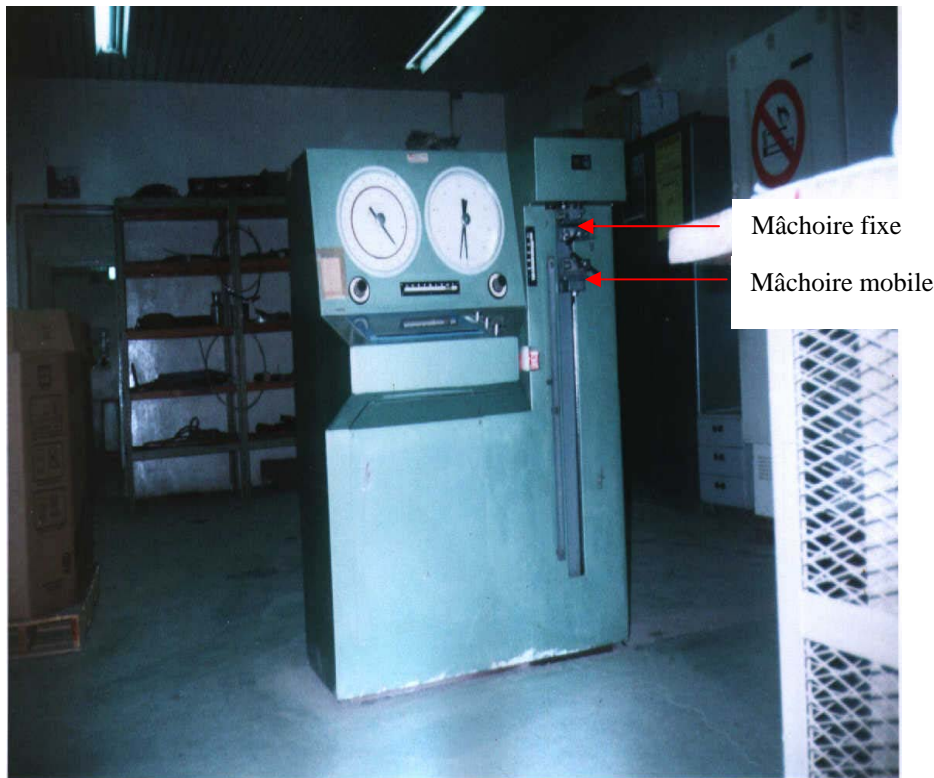


Fig.III.9 : Dispositifs utilisés pour les essais d'allongement à la rupture et de la résistance à la traction.

III.2.3.2 Mesure de l'allongement à chaud (Hot-Set-Test)

L'essai se fait dans une étuve maintenue à 200°C comme l'indique la norme CEI 502 [9]. Des éprouvettes sous forme d'haltères sont suspendues verticalement dans l'étuve et soumises à une charge de 20 N/cm² attachée avec des mâchoires à l'extrémité inférieure des éprouvettes. Selon la norme précitée, après 15 minutes dans l'étuve, on mesure la distance entre les traits de repère et on calcule le pourcentage d'allongement. On supprime alors la force de traction exercée sur les éprouvettes, et on les laisse reposer pendant 5 minutes à la température spécifiée. Elles sont ensuite retirées de l'étuve où on les laisse refroidir lentement jusqu'à la température ambiante, après quoi on mesure à nouveau la distance entre les traits de repère. Le schéma de principe de la méthode de mesure est présenté sur la figure III.10.

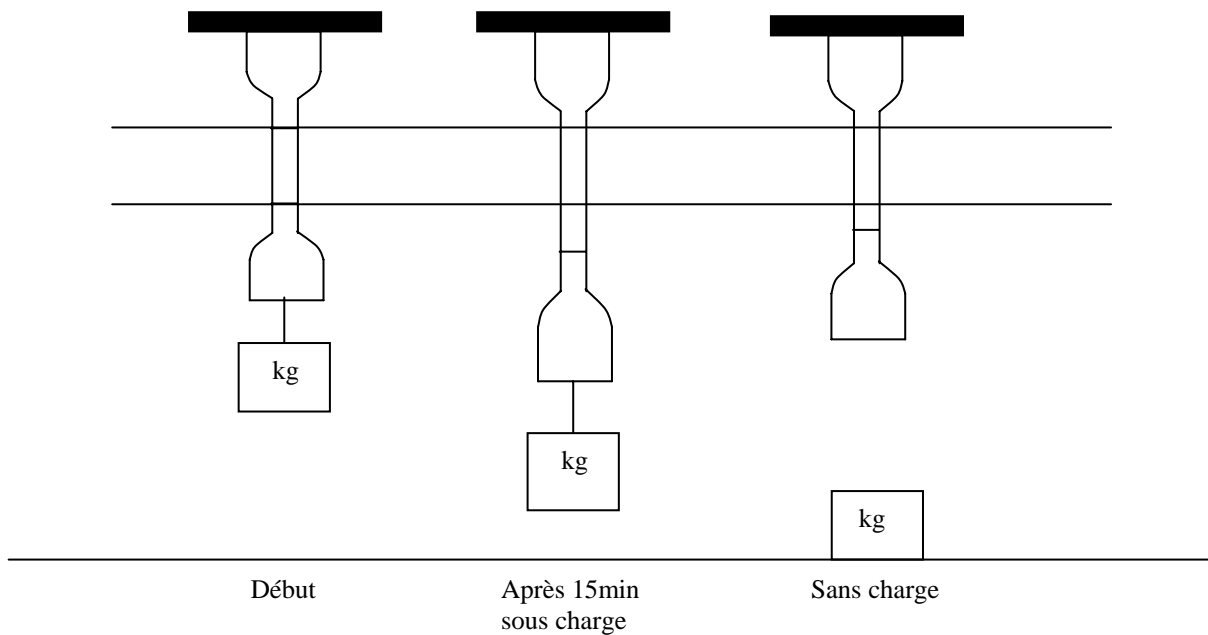


Fig.III.10 : Essai d'allongement à chaud (H.S.T).

III.2.3.3 Mesure de la perte de masse

Pour les essais de la perte de masse, nous utilisons une balance de marque NEDJMA de précision 10^{-5} g. Cette balance est enfermée à l'intérieur d'une enceinte afin d'éviter tout courant d'air. L'éprouvette à peser est introduite par la porte de l'enceinte qui doit être fermée lors de l'essai.

III.2.4 Caractérisations physico-chimiques

Dans cette partie, nous nous intéressons aux différentes techniques expérimentales utilisées dans la caractérisation du PRC vieilli thermiquement du point de vue propriétés physico-chimiques. Pour le faire, plusieurs techniques sont utilisées. Parmi ces méthodes : l'Analyse Enthalpique Différentielle (DSC), La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et la diffraction aux rayons X.

III.2.4.1 Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

La calorimétrie à balayage différentiel en anglais DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique utilisée pour étudier le comportement des matériaux lorsqu'on les chauffe ou on les refroidit. Elle sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère (fusion de la partie cristalline, transition vitreuse,...).

La cellule de mesure contient deux récipients, dans l'un des deux (le récipient témoin) on met notre échantillon de polymère. L'autre que nous laissons vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à une vitesse donnée. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur (figure III.11) [10-12].

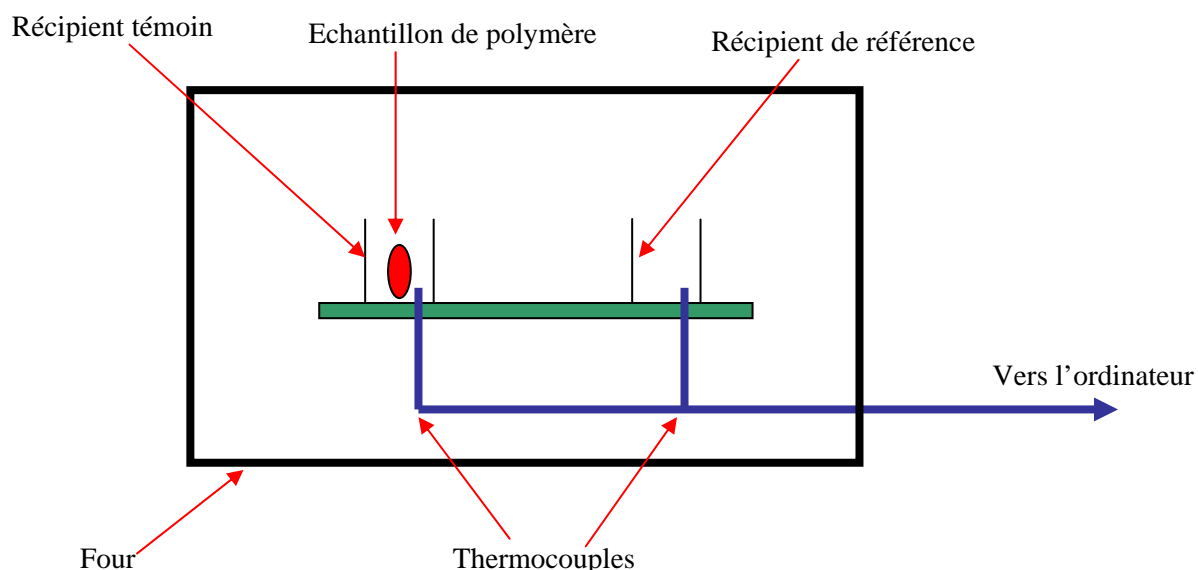


Fig. III.11 : Principe de mesure avec la DSC.

L'appareillage utilisée dans notre étude est une DSC de marque TA Instruments de référence 2010 (figure III.12) installée au Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse (LGET). Cet appareil est dédié à l'étude des polymères permet de travailler dans une gamme de température allant de -150°C à 725°C avec une précision de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Des échantillons de PRC de masse 10mg à 20mg environ, sont placés dans des creusets de rayon 3mm. Le plus important est qu'il y ait un excellent contact thermique entre l'échantillon et le creuset, ce qui impose des conditions sur la forme de l'échantillon.

Lors d'un essai, l'échantillon se trouve dans une atmosphère d'azote qui circule à un flux constant égale à 50ml/min afin d'éviter toute oxydation. L'intervalle de température exploré est habituellement 20°C - 160°C avec un taux de chauffage et de refroidissement égal à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

La DSC est pilotée par un ordinateur, l'acquisition et le traitement des données sont effectués avec un logiciel de type TA Universal Analysis.

III.2.4.2 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Une molécule possède un certain nombre de fréquences de vibrations fondamentales et à chacune d'elles correspond l'absorption d'un rayonnement de même fréquence, c'est le principe d'un oscillateur d'harmonique. Ces fréquences varient de 100 à 4000 cm^{-1} , et les bandes d'absorption se situent dans l'infrarouge. Le spectre infrarouge d'une molécule complexe peut présenter un grand nombre de bandes d'absorption d'intensités variables, situées à des fréquences quelconques. Le spectre dans sa totalité, est une caractéristique d'une molécule. Deux molécules différentes n'ont pas le même spectre, ce qui fait qu'un spectre infrarouge peut être utilisé comme un moyen d'identification.

A une longueur d'onde donnée, l'absorption d'un composé est définie par le rapport entre l'intensité I du rayonnement transmis par l'échantillon et l'intensité I_0 de la source. Ce rapport est appelé transmission ($T = I/I_0$) exprimé généralement en pour-cent [13-16].

Pour nos essais, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge de type FTS-60A installé au Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse (LGET) (figure III.14).

Les échantillons utilisés sont sous forme de films découpés des éprouvettes du PRC vierge et vieilles. Ensuite, l'échantillon à analyser est inséré dans le spectromètre en utilisant un porte

échantillon. La chambre de mesure doit être purgée afin d'éliminer la présence de toutes autres constituants qui peuvent erronés les mesures. Pour obtenir un spectre infrarouge complet, un balayage sur une gamme de longueurs d'ondes située entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} est effectué. Nous effectuons une moyenne de 32 scans (enregistrements) pour chaque échantillon.

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

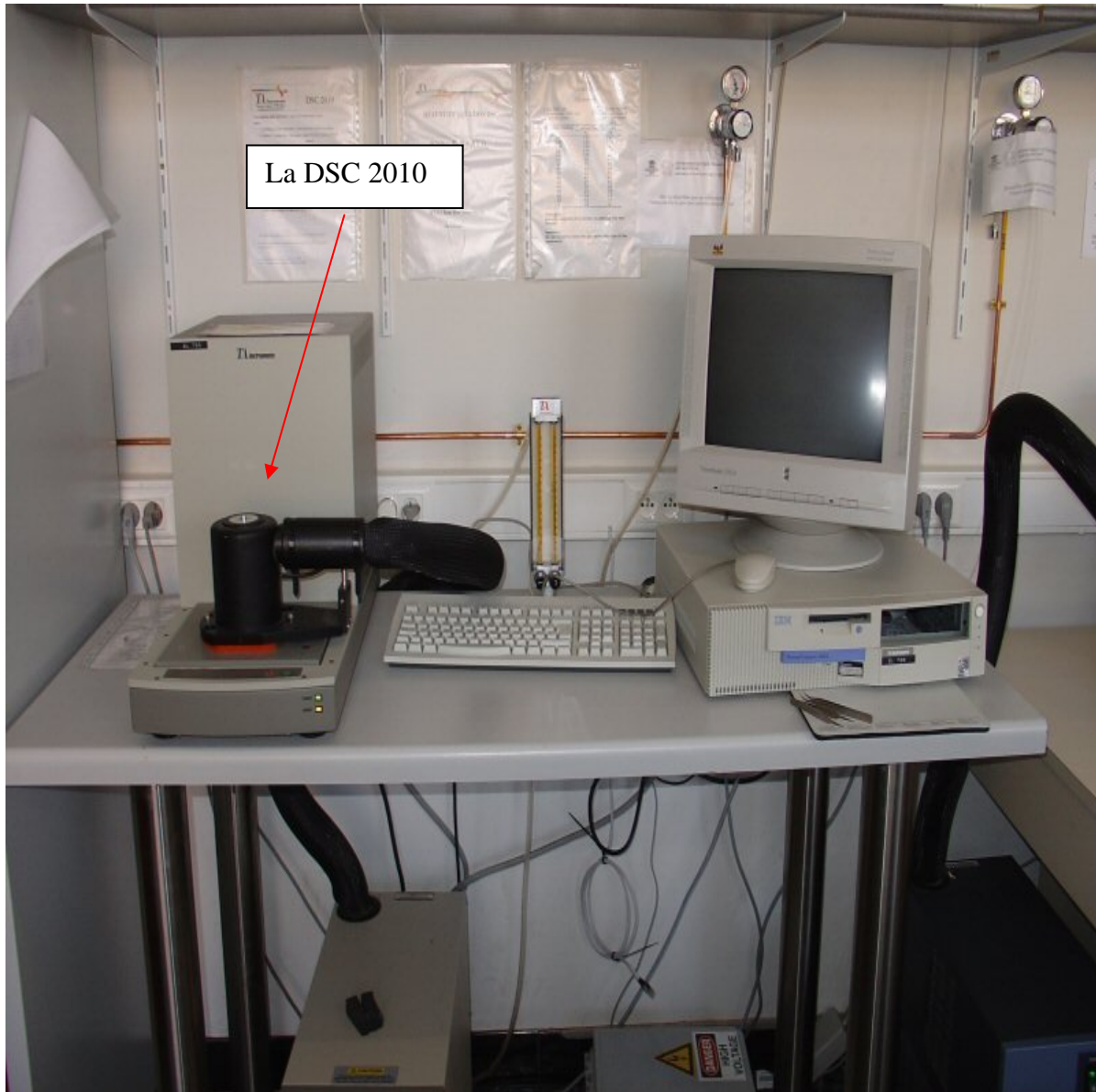


Fig. III.12 : Vue de différents éléments de mesure avec la DSC 2010.



Fig. III.13 : Vue des différents éléments de mesure lors d'un essai FTIR.

III.2.4.3 Diffraction avec les Rayons X

a. Principe

L'identification des phases cristallines par les Rayons X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement. Cette distance entre les plans réticulaires est nommée distance réticulaire. Sur le plan pratique, un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles qui frappe un échantillon est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles de plans réticulaires à chaque fois que la loi de Bragg est respectée. La loi de Bragg est donnée par :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.6)$$

Avec :

- n : ordre de diffraction.
- d : distance entre deux plans réticulaires.
- λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.
- θ : angle d'incidence des rayons X.

Le polyéthylène et le polyéthylène réticulé sont des polymères semi-cristallins dont les distances inter-réticulaires sont également mesurables par cette technique. Ces distances sont représentatives de chaque plan cristallin, mais aussi de chaque structure cristalline. Nous pouvons donc par diffraction des rayons X observer l'évolution de la phase cristalline du polyéthylène réticulé objet d'études en fonction du temps de vieillissement.

b. Appareillage

Pour nos analyses, nous utilisons un diffractomètre de type X'Pert Philips installé au Laboratoire de Sciences Fondamentales de l'Université de Laghouat. Les différents éléments constituant l'installation sont représentés sur la figure III.14.

La source de rayons X est un tube muni d'une anode en cuivre qui correspond à une longueur d'onde $K_{\alpha} = 1.54056\text{\AA}$. Ce tube est alimenté par une tension de 40 kV et un courant de 50 mA. L'appareil est équipé d'un goniomètre à géométrie Bragg-brentano permettant un balayage en 2θ de 0° à 155° . Le spectre est réalisé en effectuant un balayage sur un intervalle allant de 5° à 90° avec un pas de 0.04° et un temps de 0.4 seconde/pas. Lors de l'analyse, le porte échantillon effectue un tour sur lui-même durant la mesure de chaque point afin d'éviter toute influence de l'orientation de l'échantillon et tout défaut de surface sur la mesure.

L'analyse de notre matériau est effectuée sur des échantillons de $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$. La surface analysée ne peut être jamais découpée afin d'éviter tout défaut de surface. Les résultats d'analyse sont exploités à l'aide d'un logiciel X'Pert Graphics Identify.



Fig. III.14 : Vue d'une installation de diffraction avec les rayons X

BIBLIOGRAPHIES

- [1] “Polyethylene compound HFDE 4201 natural EC. For power cable insulation” Union Carbide Corporation polyolefin division, 1981.
- [2] C.E.I. 540, “Méthodes d’essais pour les enveloppes isolantes et les gaines des câbles électriques rigides et souples (Mélanges élastomères et thermoplastiques)”, Edition 1983.
- [3] “ Pont de Schering type 2801”, *Documentation technique TETTEX A.G. Zurich*, 1963.
- [4] “Capacitance measurement system type 1621”, *Instruction Manual, General Radio*, 1971.
- [5] A.J. Schwab, “High voltage measurement techniques”, Mit Press, England, 1972.
- [6] “Pont de Schering de mesure de précision commutable pour la HT et BT type 2801”, *Rapport TETTEX AG Instruments*, 1974.
- [7] “Condensateur à anneau de garde types 2903 et 2904”, *Rapport TETTEX AG Instruments*, 1974.
- [8] “Impedance/Gain-phase analyser 4194A”, *Operation Manual, Hewlett Packard*, 1989.
- [9] C.E.I. 502, “Câbles de transport d’énergie isolés par diélectriques massifs pour les tensions assignées de 1kV à 30kV”, Edition 1997.
- [10] “TA Instruments DSC 2010 CE”, *Documentation Technique TA Instruments*.
- [11] G. Kampf, “Characterization of plastics by physical methods”, Hanser Publishers, Munich, 1986.
- [12] H. Cartier, “Plastiques”, *Technique de l’Ingénieur*, 1986.
- [13] M. Chavanne, A. Jullien, G.J. Beaudoin, E. Flamand, “Chimie organique”, Edition Modulo, 1986.
- [14] F. Viale, J. Samat, G.Metzger, “Application de la spectroscopie infrarouge à l’identification et au contrôle des isolants utilisés dans l’industrie électrique”, R.G.E., Tome 81, N° 11, pp. 746-756, Novembre 1972.
- [15] B.S. Bernstein, A.R. Cooper, “Méthodes analytiques sensibles de diagnostic précoce du vieillissement dans une isolation solide sous contrainte de tension”, CIGRE, Vol. 1, pp. 1-6, 1988.
- [16] B. Wojtkowaik, M. Chabanel, “Spectrochimie moléculaire”, *Technique&Documentation*, 1983.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux caractérisant l'influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de transport d'énergie électrique. Nous avons d'abord réalisé une caractérisation diélectrique. Cette caractérisation porte sur l'évolution des propriétés diélectriques du PRC en fonction du temps de vieillissement, de la température et de la fréquence. Ensuite, les résultats de mesure des propriétés mécaniques sont présentés afin de s'approcher d'une caractérisation mécanique du matériau. Dans le but d'étudier les changements moléculaires du PRC sous la contrainte thermique, des résultats d'analyses physico-chimiques (FTIR, DSC, Xray) sont aussi présentés dans ce chapitre. Avant d'entamer la caractérisation de notre matériau, il est utile de présenter la cinétique de la réaction chimique de la réticulation à l'aide d'une étude rhéologique.

IV.1 ETUDE RHEOLOGIQUE

L'essai rhéologique effectué est un essai isothermique dans un Rhéomètre. L'échantillon de PRC est porté à une température de 180°C en exerçant un couple croissant. La variation du couple exercé en fonction du temps est présentée à la figure IV.1. Au début, la fusion du PRC implique une diminution du couple jusqu'à une valeur minimale qui correspond à un temps appelé "scorch time t_i " [1,2]. Au-delà de cet instant, la réticulation s'amorce et la viscosité du matériau augmente, ce qui implique une augmentation du couple exercé jusqu'à une valeur maximale qui correspond à l'état final de la décomposition du peroxyde.

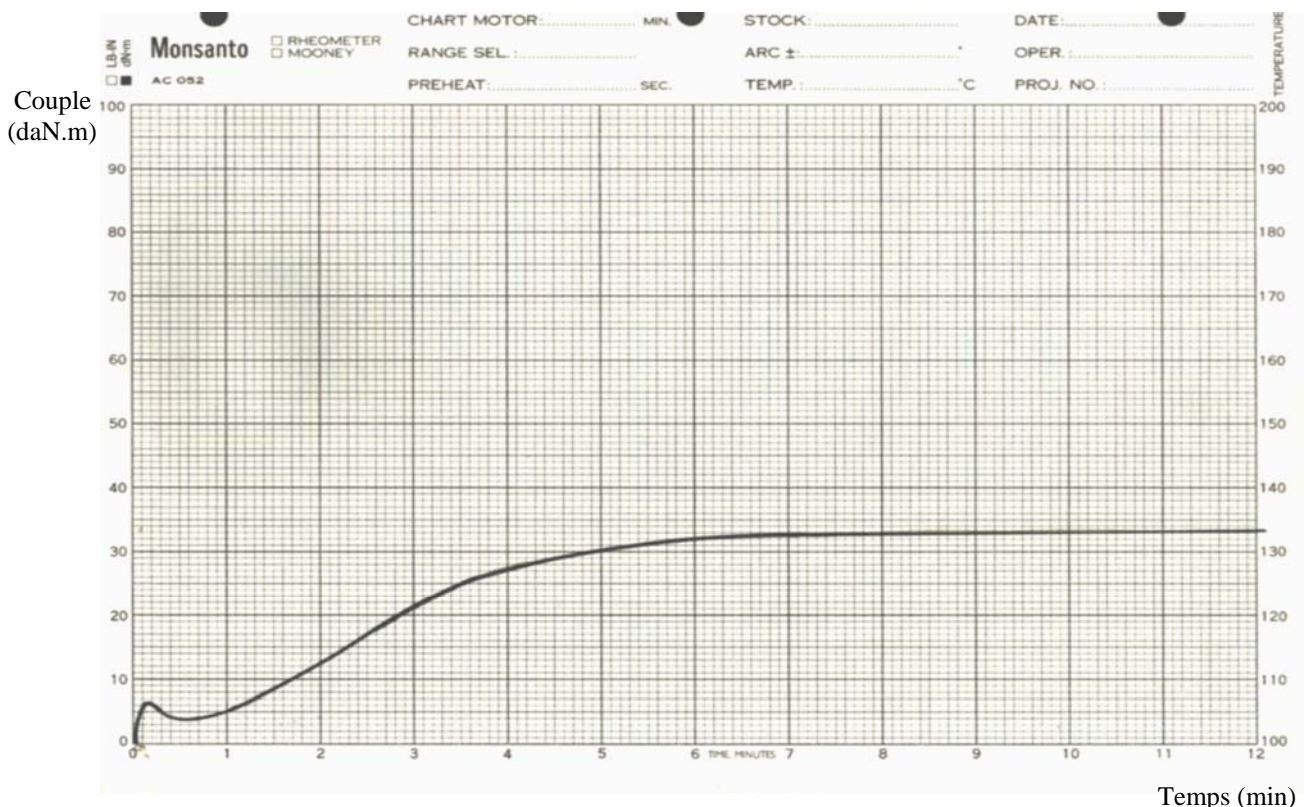


Fig. IV.1 : Courbe représentant le processus de décomposition du peroxyde.

La cinétique de la réaction chimique de réticulation est donnée par le modèle mathématique suivant [3] :

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (4.1)$$

Avec :

$\frac{d\alpha}{dt}$: taux de la réaction.

k : constante caractérisant la réaction.

α : fraction des radicaux réagissant, elle varie entre 0 et 1.

n : ordre de la réaction.

Pour un essai isothermique, la fraction du polymère qui n'a pas réagi est donnée par l'équation suivante [2] :

$$1-\alpha = \frac{\Gamma_{\max} - \Gamma_t}{\Gamma_{\max} - \Gamma_{\min}} \quad (4.2)$$

Avec :

Γ_{\max} : couple maximal.

Γ_{\min} : couple minimal.

Γ_t : couple à l'instant t .

Si la réaction chimique est d'ordre 1 ($n = 1$), alors l'équation (4.1) devient :

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha) \quad (4.3)$$

Après intégration on obtient :

$$\ln(1-\alpha) = -k(t-t_i) \quad (4.4)$$

Dans notre cas, nous avons obtenu $T_{\max} = 33.2$ daN.m, $T_{\min} = 3.8$ daN.m et $t_i = 0.55$ min.

La variation de $\ln(1-\alpha)$ en fonction du temps est une droite (figure IV.2) de pente $-k$.

La valeur de la constante k de réaction a été déduite et trouvée égale à 0.62672 (1/min).

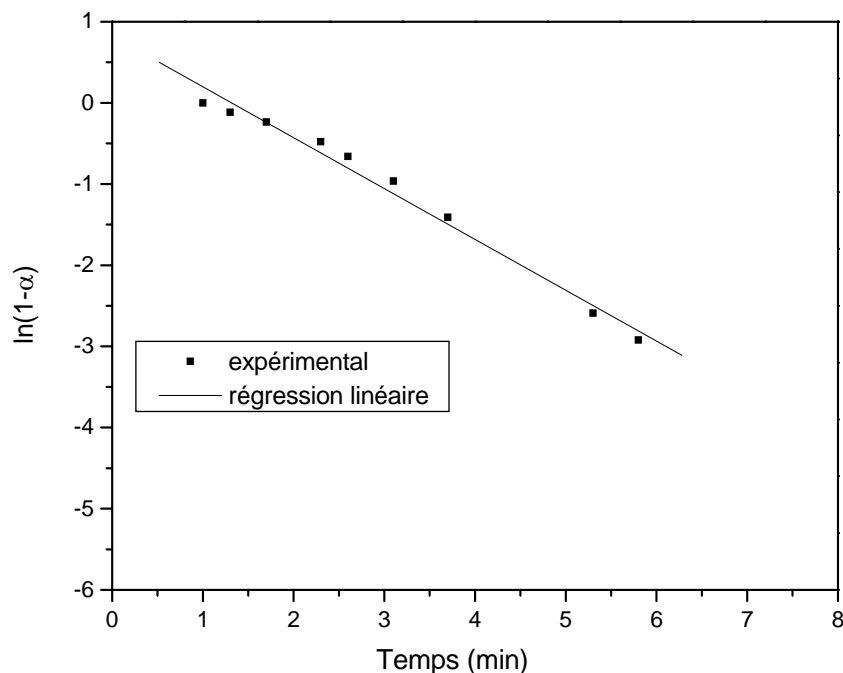


Fig. IV.2 : Variation de la fraction n'ayant pas réagi en fonction du temps.

IV.2 CARACTERISATIONS DIELECTRIQUES

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats relatifs à l'influence du vieillissement thermique sur les propriétés diélectriques du PRC utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension. La première partie concerne les variations du facteur de pertes diélectriques, de la permittivité relative, de l'indice de pertes diélectriques et de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement. La deuxième partie est consacrée à l'étude des variations des propriétés précédentes en fonction de la température. L'étude dans le domaine fréquentiel du facteur de pertes diélectriques et de la permittivité relative fera l'objet de la troisième partie.

IV.2.1 Conditionnement des éprouvettes

Après prélèvement de l'étuve et avant chaque essai, les éprouvettes sont conditionnées dans un dissipateur pendant au moins 20 heures conformément aux recommandations de la norme CEI 540 [4].

IV.2.2 Protocole des essais

La procédure expérimentale est la suivante :

- Des éprouvettes circulaires de 7.5 cm de diamètre et de (2 ± 0.2) mm d'épaisseur obtenues par moulage sont exposées à la chaleur dans des étuves à air ventilé réglées à quatre températures différentes : 80°C, 100°C, 120°C et 140°C conformément aux prescriptions des publications CEI 216 et CEI 611 [5,6]. La durée totale du vieillissement est 5000 heures, ou moins si la dégradation du matériau a été atteinte.
- Après chaque période de 500h nous prélevons 6 éprouvettes pour étudier les variations des propriétés diélectriques du PRC. Parmi ces 6 éprouvettes, deux sont destinées à l'étude des variations du facteur de pertes diélectriques, de la permittivité relative et de l'indice de pertes diélectriques, les deux autres sont utilisées dans l'étude des variations de la résistivité transversale. Les deux dernières sont destinées à la caractérisation physico-chimique.
- Avant chaque essai nous mesurons l'épaisseur de chaque éprouvette avec un palmer. Ensuite, nous chauffons l'éprouvette à sa température de vieillissement.
- Les essais sont effectués sous une tension alternative de 2 kV et une fréquence de 50Hz tel prescrit par la norme CEI 502 [7].

IV.2.3 Variation des propriétés diélectriques en fonction du temps de vieillissement

IV.2.3.1 Facteur de pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$)

La figure IV.3 illustre les variations du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement pour différentes températures de vieillissement (80°C, 100°C, 120°C et 140°C).

Pour les températures de vieillissement 80°C et 100°C, le facteur de pertes diélectriques présente des variations non monotones en fonction du temps de vieillissement, avec parfois des pics qui sont dus à des mouvements (rotations, translations et vibrations) des segments plus ou moins longs de chaînes principales ou latérales [8,9]. Pour les températures 120°C et 140°C, le facteur de pertes diélectriques après une diminution au début du vieillissement, il augmente rapidement et atteint des valeurs élevées après des temps de vieillissement relativement courts. Nous pouvons interpréter cette croissance par l'effet de l'oxydation. Cette

dernière conduit à la formation des composés carbonylés électriquement dissymétriques qui souvent jouent un rôle très important dans la perturbation des propriétés diélectriques (augmentation des pertes) [10,11]. L'exposition prolongée du PRC à des températures élevées au-delà de la température de fusion cristalline ($\approx 105^{\circ}\text{C}$ - 110°C) conduit à l'augmentation de la concentration des groupes carbonylés caractérisés par une bande d'absorption entre 1720 cm^{-1} et 1740 cm^{-1} dans les spectres d'analyse avec la spectroscopie infrarouge (FTIR). L'augmentation des pics dans les spectres de la FTIR sera traitée plus tard dans la partie caractérisation physico-chimique.

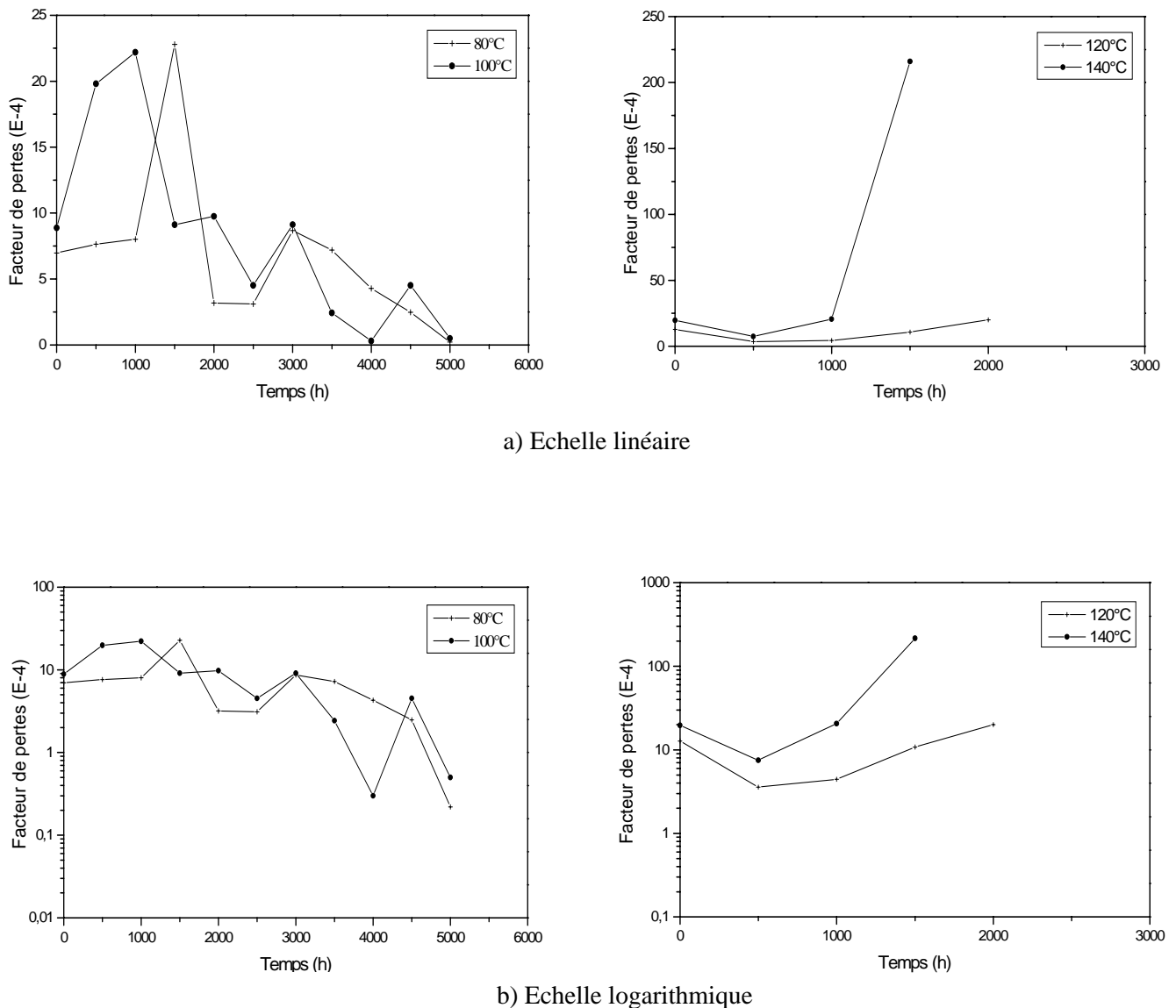


Fig. IV.3 : Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement.

IV.2.3.2 Permittivité relative (ϵ_r)

La permittivité relative ϵ_r est mesurée en même temps que le facteur de pertes diélectriques. Les essais sont effectués dans les mêmes conditions que celles du facteur de pertes diélectriques (tension 2 kV, 50 Hz) sur des échantillons portés à leur température de vieillissement.

A l'aide du pont de Schering, nous mesurons la valeur de la capacité du diélectrique et déduisons par calcul la constante diélectrique à l'aide de relation (3.3). Les résultats de variation de la permittivité relative sont présentés sur la figure IV.4. Nous remarquons que la constante diélectrique reste pratiquement constante en fonction du temps de vieillissement pour chaque température de vieillissement. Cependant on note de légères augmentations après 2000h de vieillissement à 120°C et après 1500h à 140°C. Nos résultats sont en bon accord avec ceux publiés dans la littérature [9,12-14].

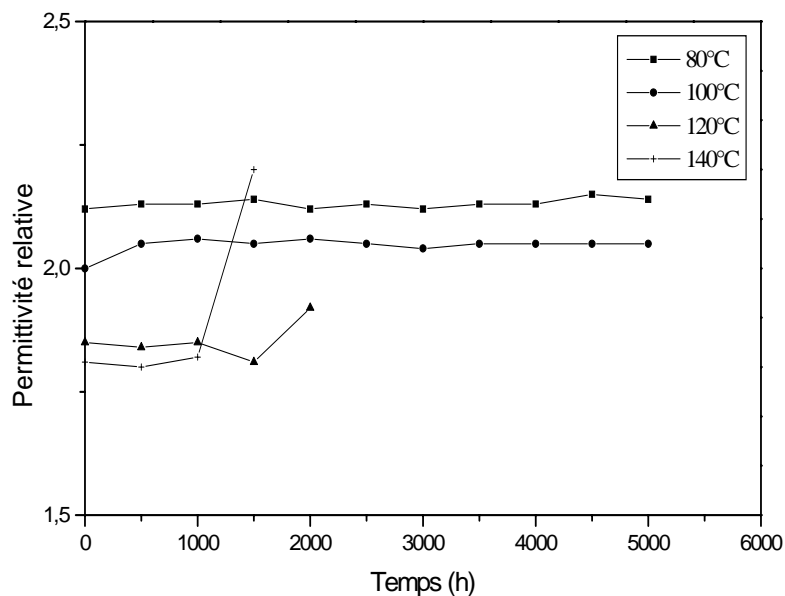
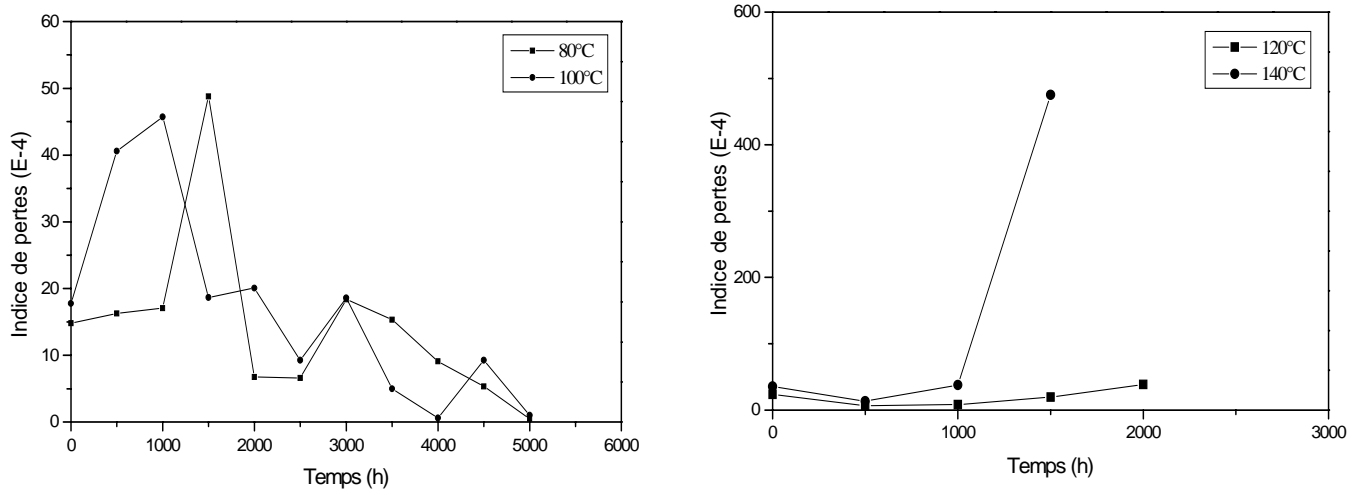


Fig. IV.4 : Variation de la permittivité relative en fonction du temps de vieillissement.

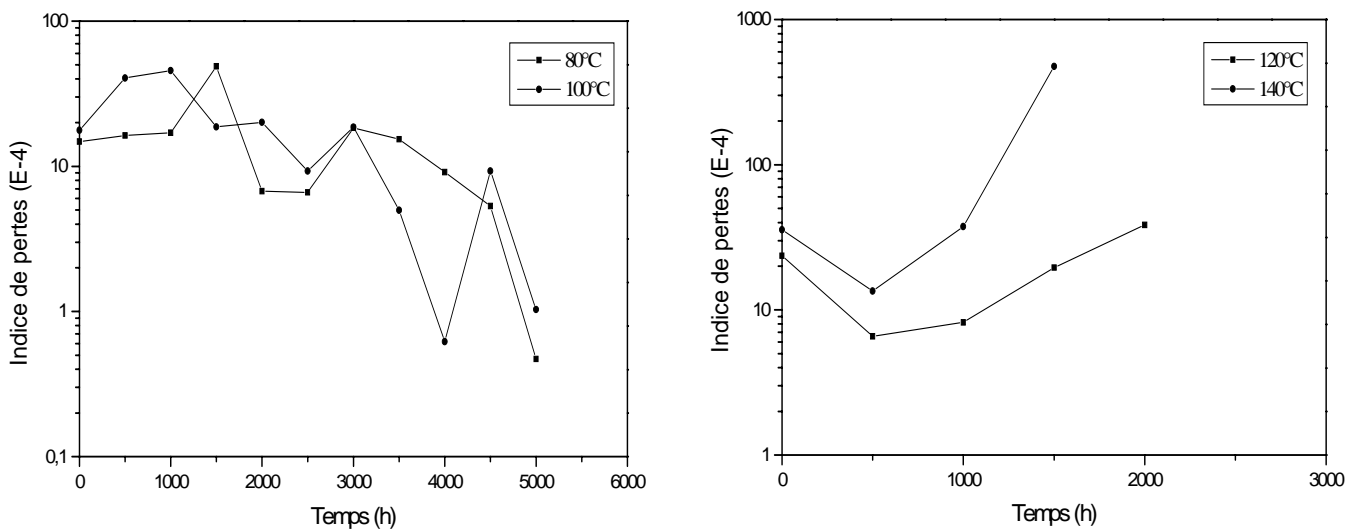
IV.2.3.3 Indice de pertes diélectriques

A la figure IV.5 sont exposées les variations de l'indice de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement pour les quatre températures.

Comme l'indice de pertes diélectrique est le produit de la permittivité relative et du facteur de pertes diélectriques, alors il présente pratiquement la même allure de variation que celle du facteur de pertes diélectriques. L'utilisation de cette propriété présente l'avantage de réunir en un seul terme deux particularités du matériau, ainsi elle nous renseigne sur la puissance perdue dans le polymère. La présence des pics de relaxation met en évidence l'existence de plusieurs bandes d'absorption [15]. L'examen des caractéristiques diélectriques effectué par J.F. May et G. Vallet [8] sur les polyoléfines a révélé un parallélisme des comportements mécanique et électrique de ces polymères, ce qui implique nécessairement la mise en question des mêmes mécanismes moléculaires.



a) Echelle linéaire



b) Echelle logarithmique

Fig. IV 5 : Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement.

IV.2.3.4 Résistivité transversale

A l'aide d'une cellule similaire à celle utilisée pour mesurer le facteur de pertes diélectriques associée à un Mégohmmètre, nous mesurons la résistivité transversale. Les essais sont effectués sous une tension continue de 500V appliquée sur des éprouvettes portées à leur température de vieillissement. La durée d'application de la tension est de 10 minutes pour obtenir une position stable de l'aiguille du mégohmmètre. Les essais sont effectués conformément aux recommandations de la norme CEI 502 [7]. Nous mesurons la résistivité

transversale après chaque période de 500 heures de vieillissement pour différentes températures de vieillissement. Nous présentons les résultats de variations de la résistivité en fonction du temps de vieillissement sur la figure IV.6.

Nous constatons que la résistivité transversale présente des diminutions en fonction du temps de vieillissement. Ces diminutions sont d'autant plus importantes que la température de vieillissement augmente. D'une manière générale, elle varie de 10^{13} et 10^{14} $\Omega\cdot\text{cm}$ après 5000h de vieillissement à 80°C , et entre 10^{12} et 10^{14} $\Omega\cdot\text{cm}$ après 5000h, 2000h et 1500h de vieillissement à 100°C , 120°C et 140°C respectivement. La décroissance de la résistivité (augmentation de la conductivité) est due à la génération des porteurs de charges causée par les réactions de dégradation, et à l'augmentation de la mobilité de ces porteurs au cours de vieillissement [16]. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux rapportés par A. Motori et al. [17] en utilisant des échantillons sous forme de câbles vieillis.

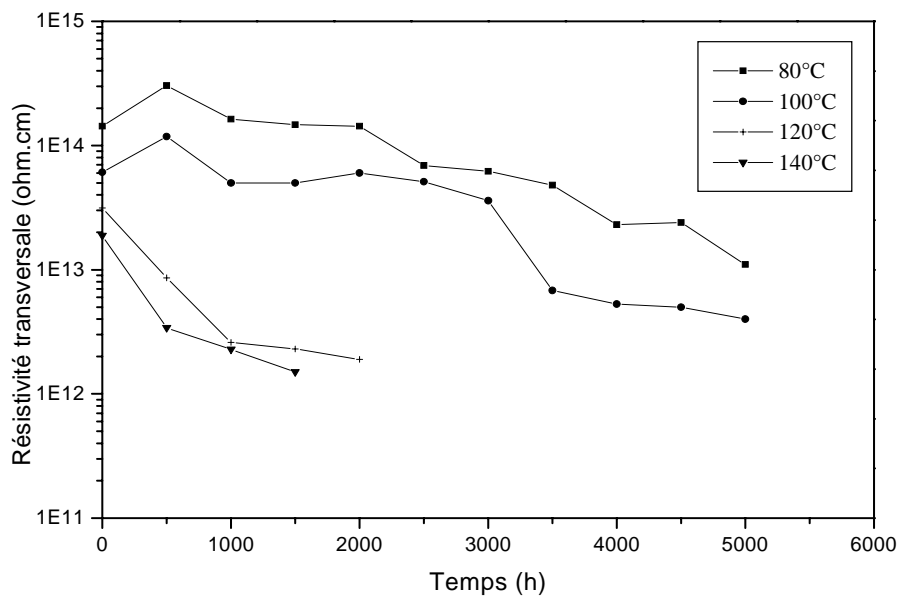


Fig. IV.6 : Variation de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement.

IV.2.4 Variation des propriétés diélectriques en fonction de la température

La deuxième phase de notre caractérisation diélectrique concerne les variations des propriétés diélectriques du PRC avant et après vieillissement en fonction de la température. En utilisant les mêmes dispositifs expérimentaux qui sont décrits dans le chapitre matériaux et méthodes, nous varions la température de l'échantillon de 20°C à 150°C à l'aide d'un régulateur de température potentiométrique. Les essais sont effectués sous une tension alternative de 2kV et 50Hz, sauf pour la résistivité transversale qui est réalisée sous une tension continue de 500V. Avant chaque essai, les éprouvettes sont soumises au conditionnement comme décrit au paragraphe (§ IV.2.1).

IV.2.4.1 Facteur de pertes diélectriques

Les figures IV.7.a et IV.7.b illustrent les variations du facteur de pertes diélectriques $\text{tg}\delta$ en fonction de la température avant et après vieillissement pour les quatre températures de vieillissement.

Avant vieillissement, $\text{tg}\delta$ diminue puis augmente en fonction de la température d'essai. Il présente un minimum aux alentours de la température de service qui est de 90°C , et tend vers deux pics de relaxation à basses et hautes températures. Ces pics représentent les pics

habituels dans le processus de relaxation du polyéthylène [18]. En s'approchant de la température de fusion cristalline ($\approx 105^{\circ}\text{C}$ - 110°C), les pertes commencent à augmenter rapidement. Cette croissance est attribuée, d'une part à l'augmentation des pertes ioniques dues à la croissance de la mobilité des porteurs de charges, et d'autre part aux pertes dues à l'oxydation et la relaxation des dipôles dans les zones cristallines [9,19]. Dans le cas du polyéthylène, le facteur de pertes diélectriques est fortement influencé par l'oxydation [20,21]. Le pic qui se manifeste à haute température (entre 130°C et 180°C) serait dû aux pertes causées par la charge d'espace. Ce pic, lorsqu'il est obtenu à une fréquence élevée de l'ordre de 1kHz , correspond à la relaxation α qui résulte des mouvements de vibrations et d'orientation des molécules dans la zone cristalline du matériau [19].

Il est utile de noter que le comportement du PRC vis-à-vis des variations du facteur de pertes diélectriques dans une gamme de températures variant entre 110°C et 150°C a une importance capitale car cette gamme présente la gamme opérationnelle critique du PRC lors de son utilisation comme isolant dans les câbles électriques. Le résultat obtenu est semblable à celui obtenu par H.St. Onge et *al.* [22,23].

Après 5000h de vieillissement thermique à 80°C et 100°C , nous remarquons que le facteur de pertes diélectriques suit la même allure de variation qu'avant vieillissement mais avec des valeurs nettement inférieures. Pour ces deux températures, nous pouvons conclure que nous avons une amélioration de la qualité de l'isolant du point de vue pertes diélectriques. Cette amélioration est due à un vieillissement physique interne (au niveau de la morphologie) qui se traduit alors par une augmentation du taux de cristallinité [10]. Nous savons que dans les polymères semi-cristallins, le taux de cristallinité maximal n'est atteint qu'au terme de recuit prolongé à des températures inférieures à la température de fusion cristalline. Dans ce cas, le vieillissement thermique se traduit par une post-cristallisation [24].

Pour les températures de vieillissement de 120°C et 140°C , $\text{tg}\delta$ présente des variations nettement supérieures à celle obtenues avant vieillissement. Cette élévation des valeurs peut s'expliquer par :

- D'une part, la diminution de la viscosité du polymère aux cours de vieillissement à des températures élevées, ce qui a comme conséquence une grande mobilité des porteurs de charges conduisant à une augmentation du facteur de pertes diélectriques [25].
- D'autre part, l'effet de l'oxydation qui conduit à la formation des composés carbonylés (groupes polaires) électriquement dissymétriques qui jouent un rôle très important dans la dégradation des propriétés diélectriques et l'augmentation du facteur pertes diélectriques [10].

Afin de vérifier les recommandations de la norme CEI 502 [7] concernant la qualité du PRC, nous exposons l'ensemble des résultats obtenus dans le Tableau IV.1. Nous constatons qu'à la température ambiante, les valeurs du facteur de pertes diélectriques obtenues avant et après vieillissement à 80°C , 100°C et 120°C répondent aux recommandations de la norme en vigueur qui exige une valeur maximale de $\text{tg}\delta$ égale à 40×10^{-4} . Par contre pour la température 140°C , la condition prescrite dans la norme la CEI 502 [7] n'est pas vérifiée.

Pour la température assignée maximale (90°C), tous les résultats obtenus pour les quatre températures de vieillissement sont conformes à la norme CEI 502 [7] (ils présentent des valeurs inférieures à la valeur maximale recommandée : 80×10^{-4}).

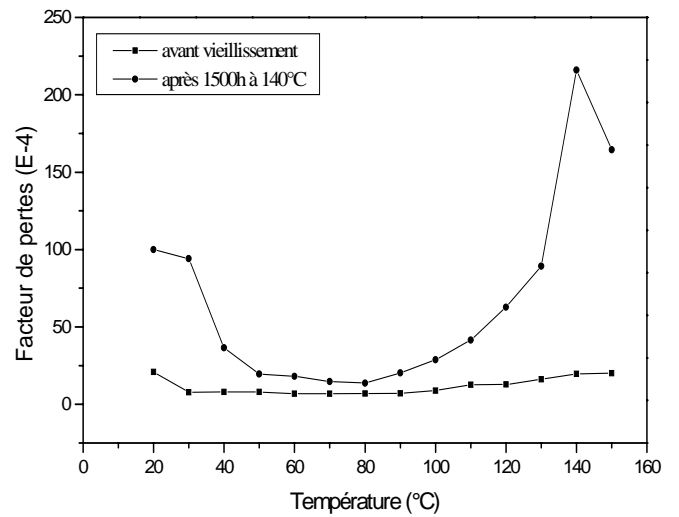
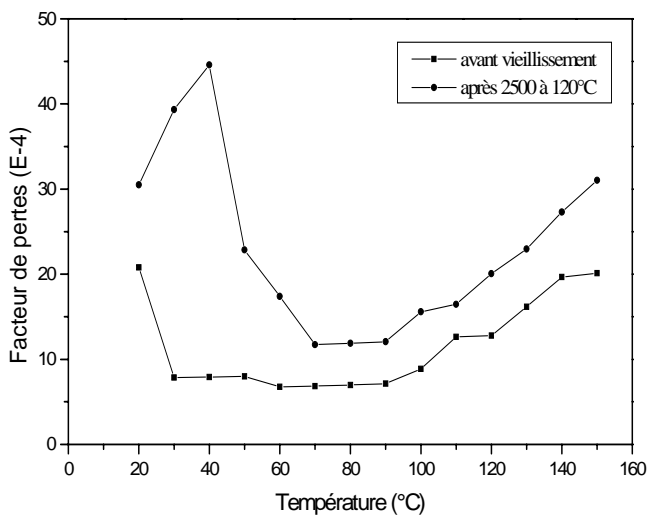
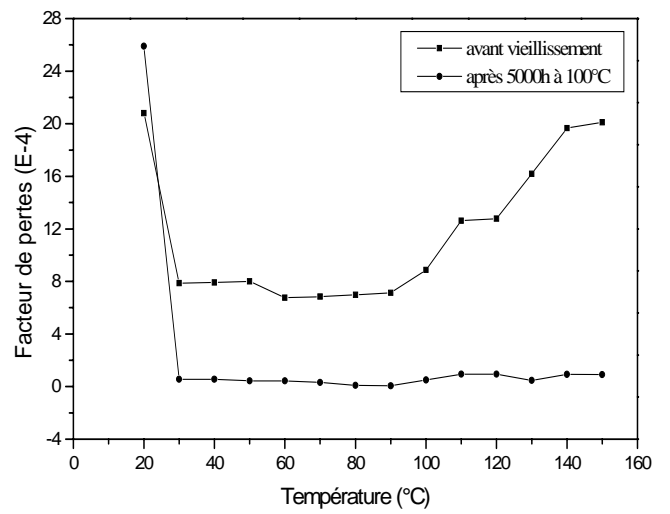
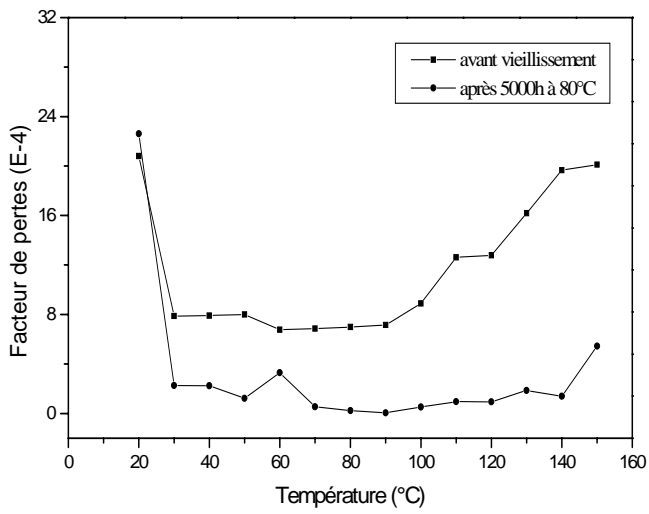


Fig. IV.7.a : Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la température (échelle linéaire).

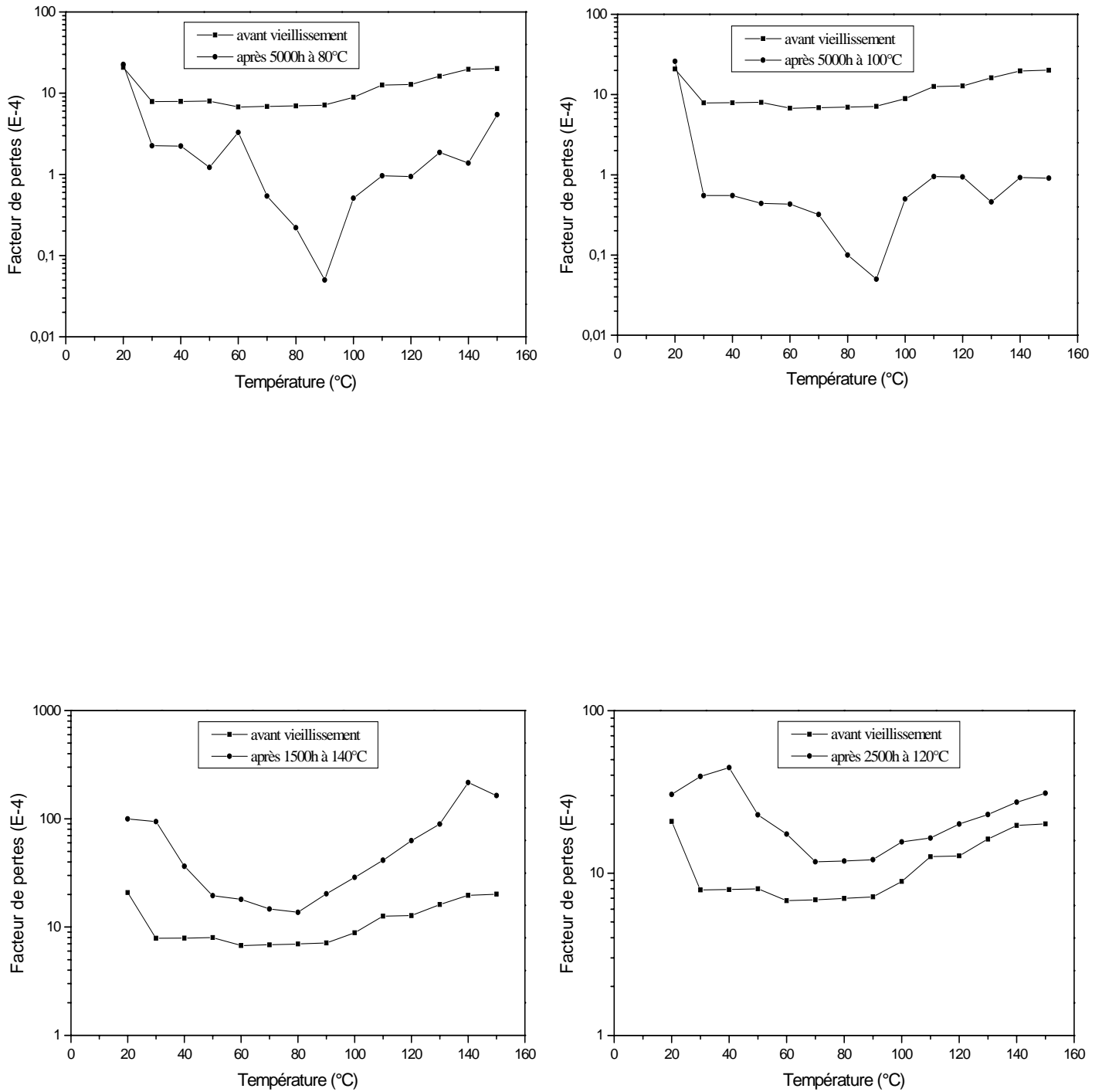


Fig. IV.7.b : Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la température (échelle logarithmique).

Tableau IV.1 Ensemble des résultats obtenus lors de l'essai du facteur de pertes diélectriques.

Température (°C)	tgδ (10 ⁻⁴)				
	Avant vieillessement	Après 5000h à 80°C	Après 5000h à 100°C	Après 2000h à 120°C	Après 1500h à 140°C
20	20.80	22.62	25.9	30.5	100
30	7.87	2.25	0.55	39.34	94.05
40	7.91	2.23	0.55	44.59	36.05
50	8.00	1.22	0.44	22.86	19.50
60	6.76	3.29	0.43	17.39	18.02
70	6.85	0.54	0.32	11.73	14.66
80	6.98	0.22	0.1	11.87	13.71
90	7.14	0.05	0.05	12.08	20.28
100	8.88	0.51	0.5	15.58	28.81
110	12.62	0.96	0.95	16.45	41.48
120	12.78	0.94	0.94	20.07	62.82
130	16.18	1.86	0.46	22.97	89.34
140	19.67	1.38	0.92	27.30	216.03
150	20.11	5.45	0.91	31.03	164.41

IV.2.4.2 Permittivité relative

La constante diélectrique est mesurée dans les mêmes conditions que le facteur de pertes diélectriques. Nous étudions la variation de la permittivité relative en fonction de la température avant et après vieillissement.

Avant vieillissement ϵ_r présente une allure décroissante en fonction de la température d'essai (figure IV.8). Cette diminution est attribuée à la réduction de la densité du matériau à haute température [18,19,26]. Un changement assez brusque dans les variations de ϵ_r est observé aux alentours de 110°C qui correspond à la température de fusion cristalline du PRC. En effet, au-delà de cette température le matériau se comporte différemment qu'à l'état semi-cristallin. Ce résultat est en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [12-14,22,23].

Après vieillissement à 80°C, 100°C et 120°C, la permittivité relative présente pratiquement la même allure de variation et même ordre de grandeur qu'avant vieillissement. Cependant, on note des valeurs plus élevées après vieillissement à 140°C.

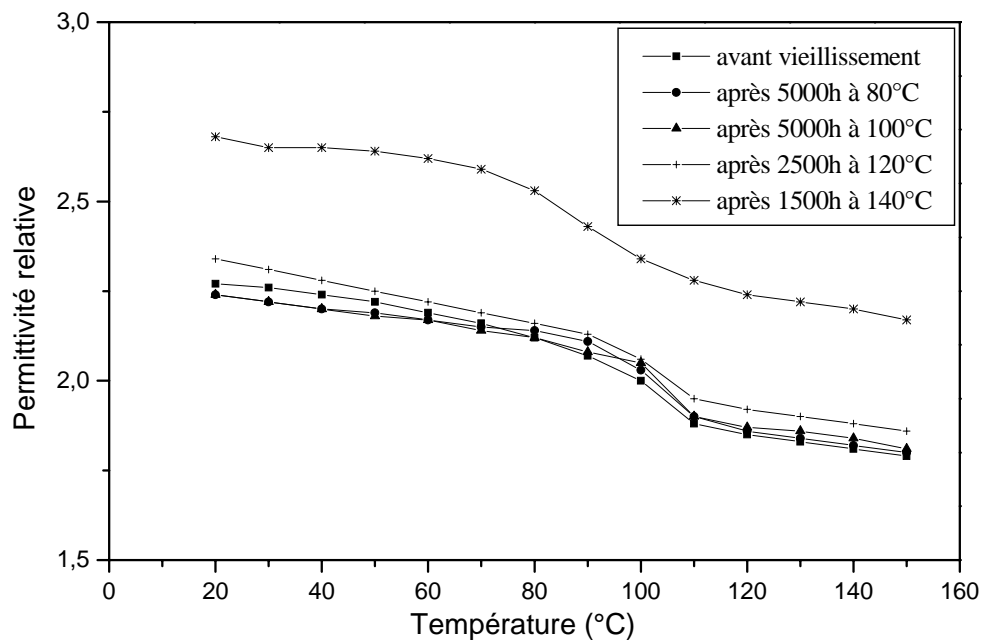


Fig. IV.8 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température.

IV.2.4.3 Indice de pertes diélectriques

Sur les figures IV.9.a et IV.9.b sont rapportés les résultats de la variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la température pour différentes températures de vieillissement. Pour une meilleure illustration, nous utilisons deux échelles (linéaire et logarithmique).

L'indice de pertes diélectriques présente pratiquement les mêmes variations que le facteur de pertes diélectriques. L'évolution de l'indice de pertes diélectriques nous renseigne sur la puissance perdue dans le polymère, donc toute augmentation ou diminution de l'indice de pertes correspond à une augmentation ou diminution de la puissance perdue dans le matériau [25].

IV.2.4.4 Résistivité transversale

Sous une tension continue de 500V, nous mesurons les variations de la résistivité transversale en fonction de la température avant et après vieillissement pour les quatre températures. Nous présentons les résultats de variations à la figure IV.10. Comme première constatation, nous remarquons deux zones de variations : la première se situe avant la température de vieillissement et présente des variations non monotones, une augmentation au début puis une diminution. L'augmentation au début peut s'expliquer par une diminution de l'humidité dans le matériau. Le même phénomène a été observé sur le PVC [25] dans des conditions environnementales similaires.

La deuxième zone commence à partir de chaque température de vieillissement et présente une décroissance linéaire en fonction de la température. Cette décroissance est attribuée à la décroissance de la cristallinité à haute température. La relation entre les variations de la résistivité et la cristallinité a été mise en évidence par P.J. Phillips [27]. La dépendance entre la conduction (résistance), la cristallinité et la morphologie des polymères a été rapportée dans la littérature par Sazhin et *al.* [28], Kargin et *al.* [29] et Amborski [30].

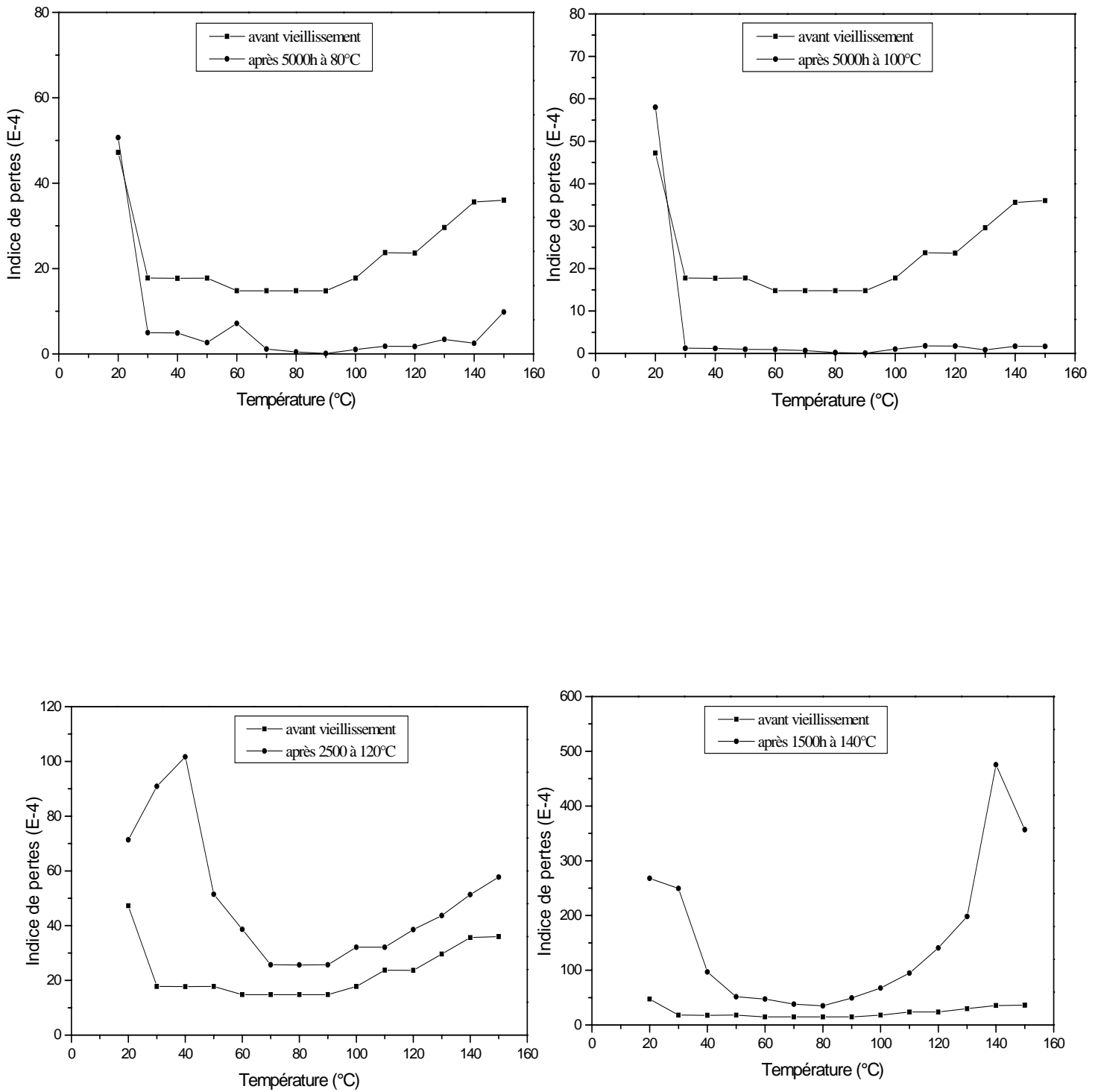


Fig. IV.9.a : Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la température (échelle linéaire).

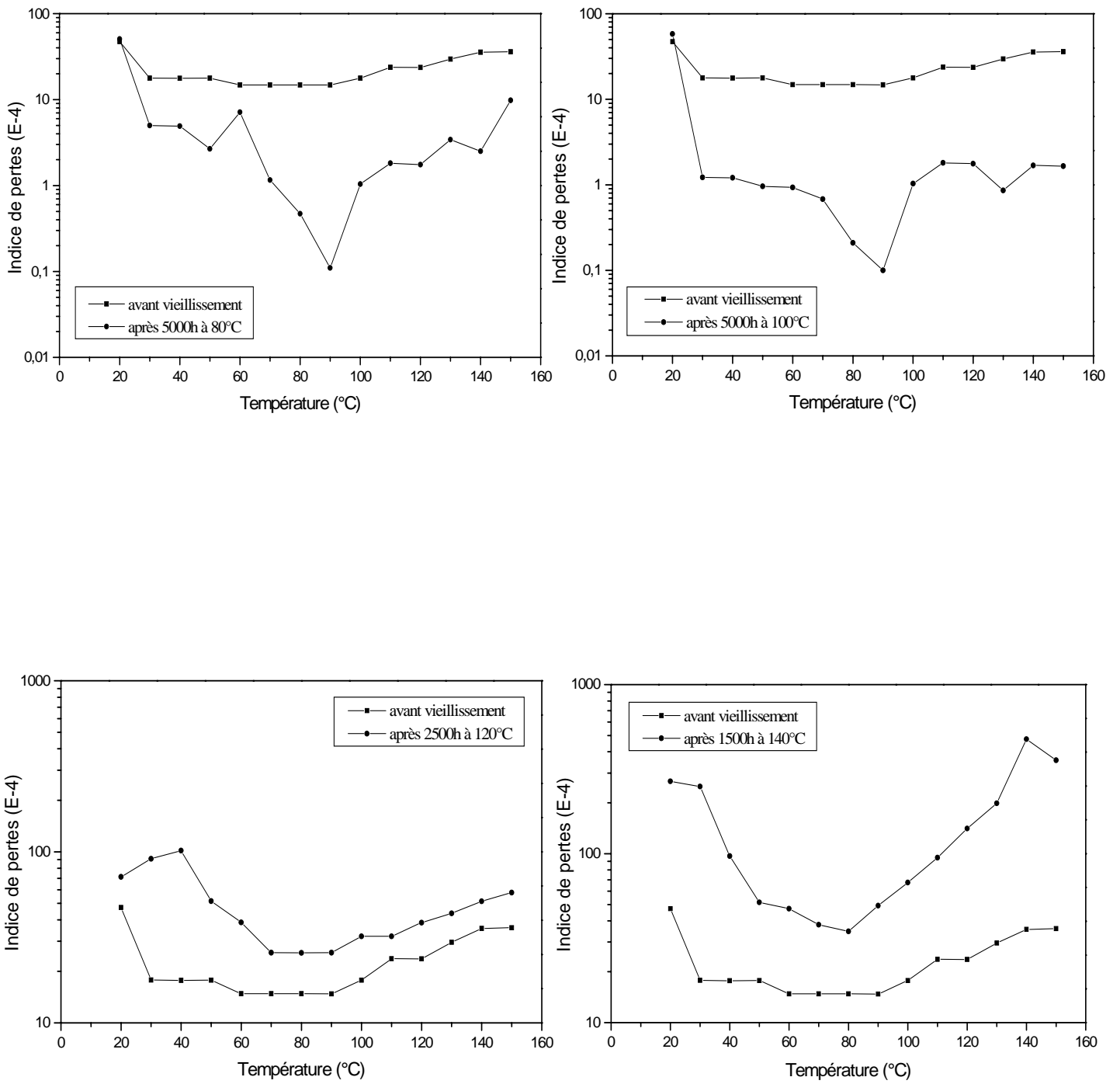


Fig. IV.9.b : Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la température (échelle logarithmique).

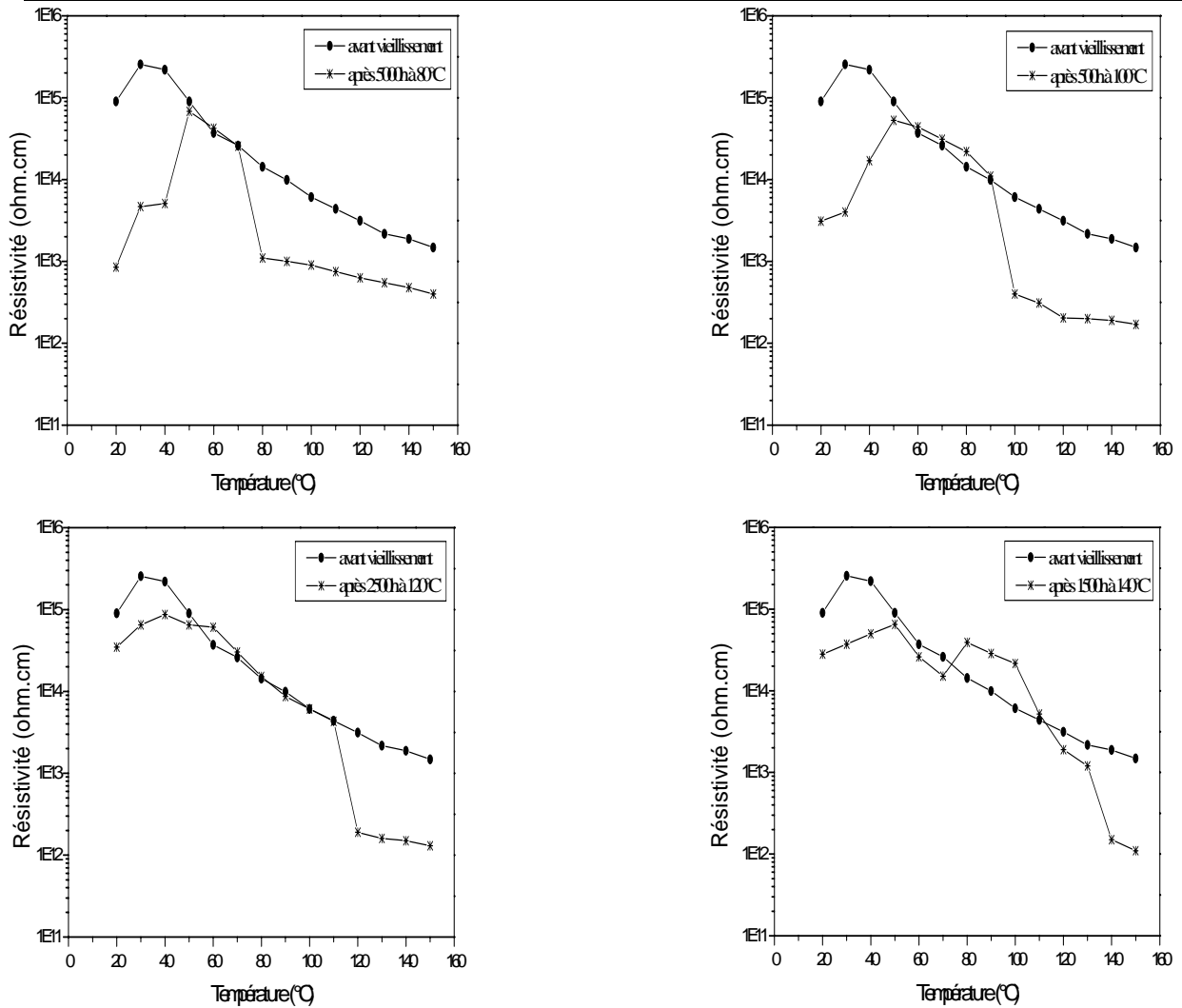


Fig.10 : Variation de la résistivité transversale en fonction de la température.

Afin de vérifier l'existence d'une relation de type Arrhenius dans les variations de la résistivité en fonction de la température, nous présentons sur la figure IV.11 le logarithme de la résistivité en fonction de l'inverse de la température ($1/T$). Cette relation qui a été rapportée dans la littérature par plusieurs auteurs [11,22,31,32], se présente sous forme d'une droite. Nous constatons que l'existence de ce type de relation est uniquement valable à partir de la température de vieillissement pour chaque cas de vieillissement.

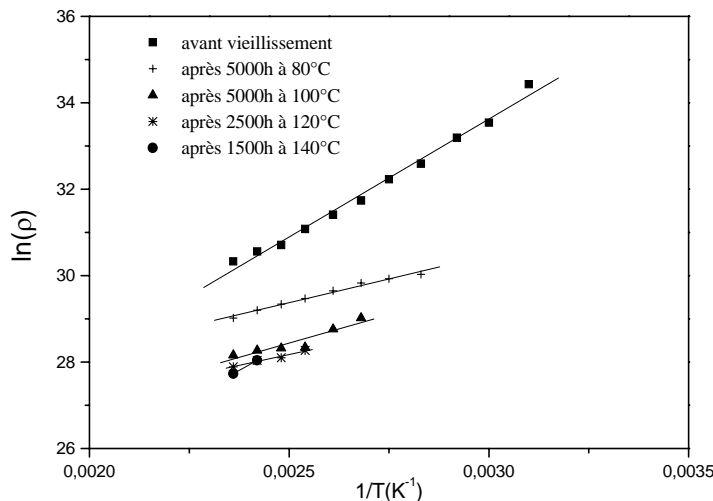


Fig. 11 : Variation du logarithme de la résistivité en fonction de $1/T$.

IV.2.5 Variation des propriétés diélectriques en fonction de la fréquence

A l'aide d'un analyseur d'impédance HP4284A [33], nous mesurons le facteur de pertes diélectriques et la permittivité relative sous une tension alternative de 1V à la température ambiante et à fréquence variant de 20Hz à 100kHz.

IV.2.5.1 Facteur de pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$)

Dans la figure IV.12 sont exposés les résultats de variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence. On note une décroissance puis une croissance du facteur de pertes en augmentant la fréquence avec la présence de quelques pics de relaxation à basse fréquence.

Dans les matériaux semi-cristallins, le facteur de pertes est influencé par la morphologie qui gouverne l'effet de la polarisation [34]. Les valeurs prononcées après vieillissement sont attribuées à l'agrandissement de la phase amorphe après un traitement thermique à hautes températures [34]. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux publiés dans la littérature [19,35-37].

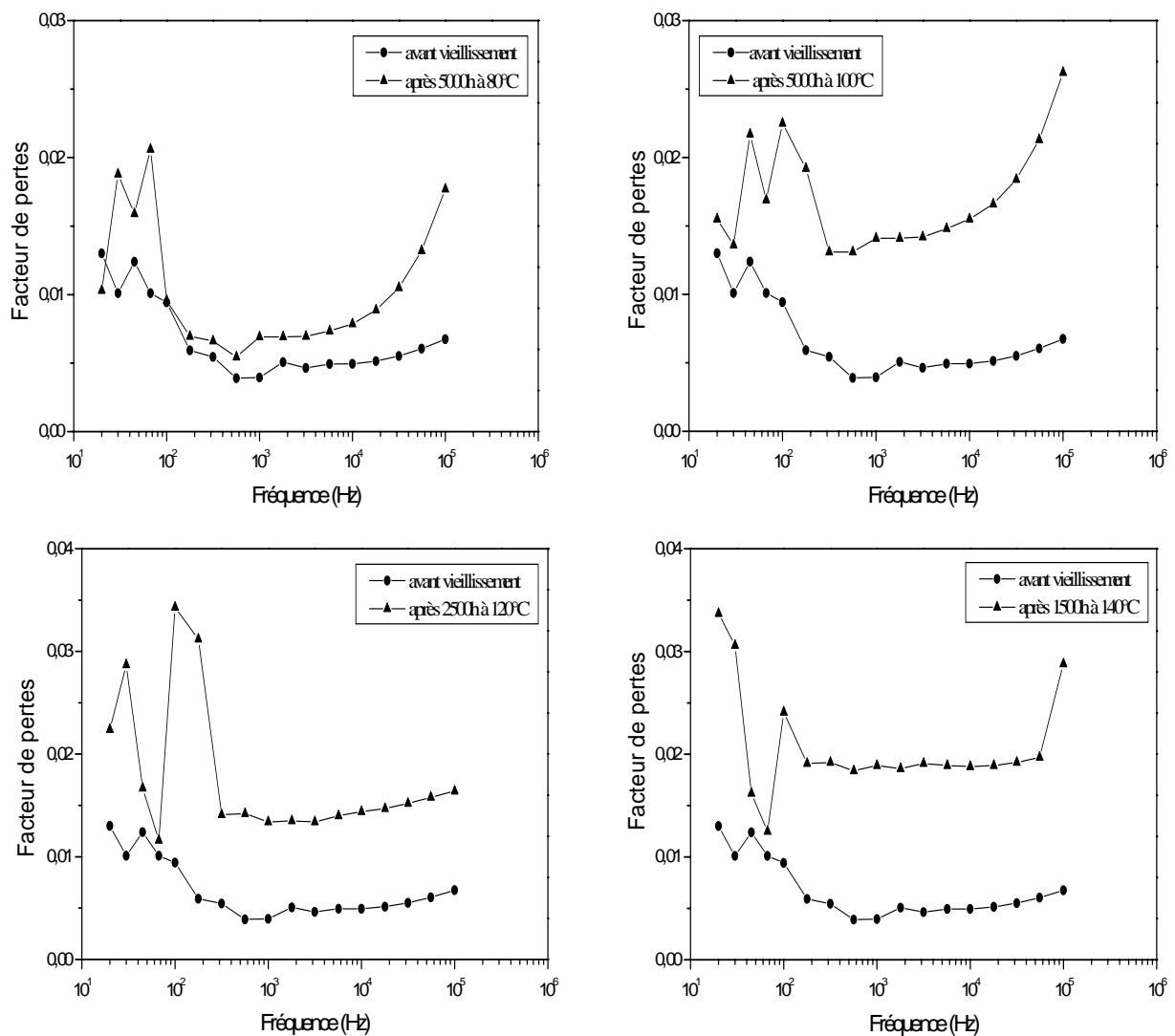


Fig. 12 : Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

IV.2.5.2 Permittivité relative

La figure IV.13 représente les variations de la permittivité relative en fonction de la fréquence. Nous remarquons que cette propriété présente une allure décroissante avant et après vieillissement avec des valeurs plus marquées après vieillissement. Ces changements prononcés après vieillissement sont causés par la facilité de diffusion de l'oxygène à hautes températures, ce qui implique une augmentation de la vitesse de l'oxydation et par suite de la concentration des produits oxygénés [38]. Ces produits contribuent au changement de la polarisabilité du matériau impliquant ainsi une dépendance entre la permittivité relative et la fréquence [39].

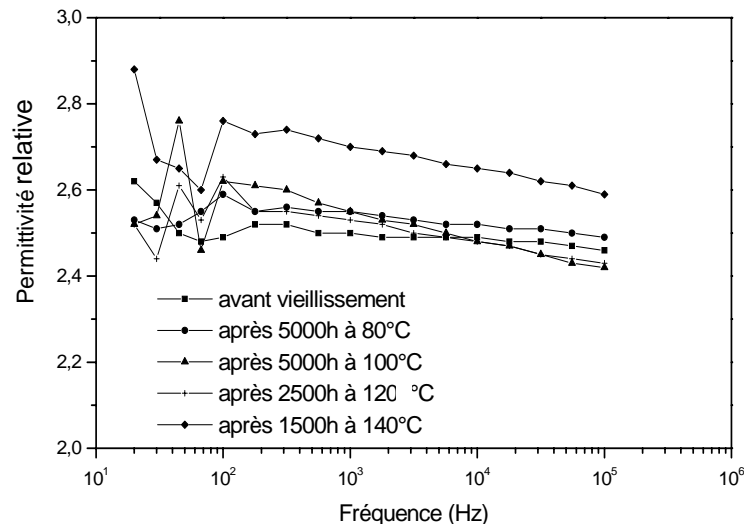


Fig. 13 : Variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence.

IV.3 CARACTERISATIONS MECANQUES

La caractérisation mécanique est réalisée chaque 500h sur des prélèvements d'échantillons de 12 éprouvettes, les dix premières sont destinées pour les essais de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction, et les deux autres sont réservées pour les essais d'allongement à chaud (Hot-Set-Test).

IV.3.1 Allongement à la rupture

Après au moins 20h de conditionnement dans un dessiccateur et avant chaque essai de traction, nous mesurons la section droite de chaque éprouvette. L'allongement, exprimé en pourcentage, est mesuré entre deux repères avant l'étirement de l'éprouvette à une longueur donnée.

La figure IV.14 représente les variations de l'allongement à la rupture du PRC en fonction du temps de vieillissement pour différentes températures de vieillissement. Nous constatons que l'allongement à la rupture diminue en fonction du temps de vieillissement. Cette diminution est d'autant plus accentuée que la température de vieillissement est élevée. La réduction des propriétés mécaniques est directement liée à la dégradation thermo-oxydante du matériau, qui s'accompagne de coupure de chaînes et dont la vitesse augmente avec l'élévation de la température [8,9,40-46]. Les coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moléculaire moyenne et du taux de réticulation, engendrant ainsi une fragilisation du matériau [41]. Elles contribuent aussi à la formation des groupes vinyloxy et vinylidènes ou d'autres groupes non saturés dans les chaînes du polyéthylène [43]. D'une manière générale, le comportement mécanique est gouverné par les caractéristiques morphologiques du polymère comme le degré de cristallinité, l'épaisseur des cristallites et le rapport cristallo-amorphe [47].

D. Andjelkovic et *al.* [48] ont mis en évidence que sous contrainte thermique, les propriétés mécaniques (allongement à la rupture et résistance à la traction) et la cristallinité diminuent en fonction du temps de vieillissement de la même manière, ce qui implique certainement l'existence d'une relation entre le comportement mécanique et la morphologie du matériau.

Du point de vue vérification de la qualité de l'isolant en se référant à la norme CEI 502 [7], nous remarquons que la caractéristique de l'allongement répond aux recommandations de la norme (la valeur maximale recommandée égale à 200%) pour les températures de vieillissement 80°C et 100°C. Par contre, pour les températures de 120°C et 140°C, la caractéristique, ne répond pas aux exigences de la norme en vigueur.

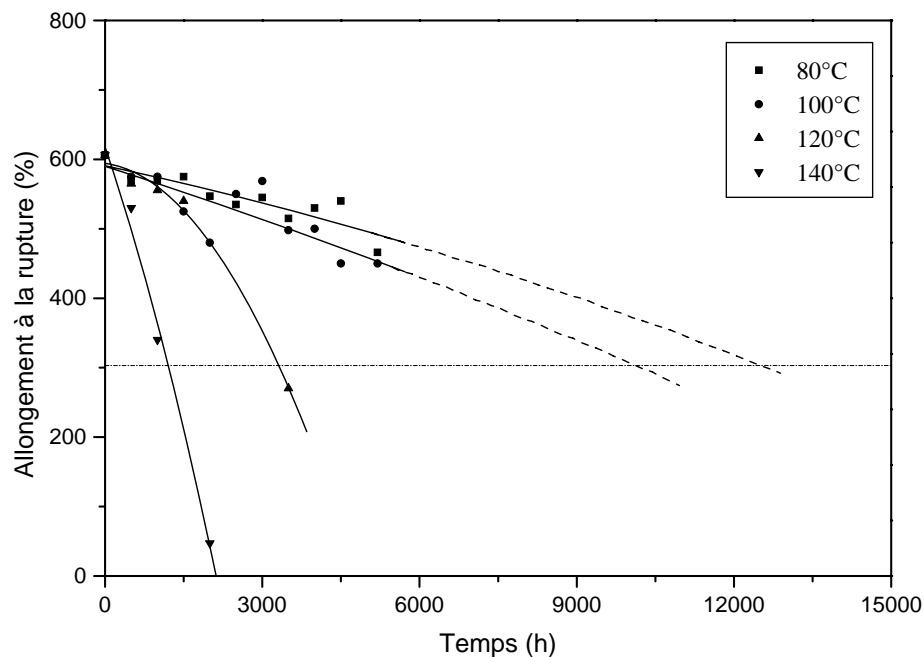


Fig. IV.14 : Variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement.

IV.3.2 Résistance à la traction

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

Après une exposition prolongée à la chaleur, nous constatons que la résistance à la traction présente aussi des variations décroissantes en fonction du temps de vieillissement (figure IV.15). Cette décroissance est d'autant plus accentuée que la température est élevée. Les mêmes facteurs influent sur l'allongement à la rupture (dégradation thermo-oxydante, coupure de chaînes, diminution du taux de réticulation, variation du degré de cristallinité) sont aussi responsables de la diminution de la résistance à la traction. Pour les températures de vieillissement 80°C et 100°C, cette propriété est pratiquement conservée et reste toujours supérieure à la valeur limite inférieure (12.5 N/mm²) exigée par la CEI 502 [7]. Cependant, pour les autres températures, la dégradation est atteinte après des temps de vieillissement relativement courts.

Dans le cas réel de vieillissement, le PRC subit simultanément des coupures de chaînes et une réticulation. Ses propriétés mécaniques évoluent alors en fonction de la part prise par chacun des processus [10]. Mais souvent la présence de l'oxygène (oxydation) entraîne une prédominance des coupures de squelette par rapport aux réticulations [10].

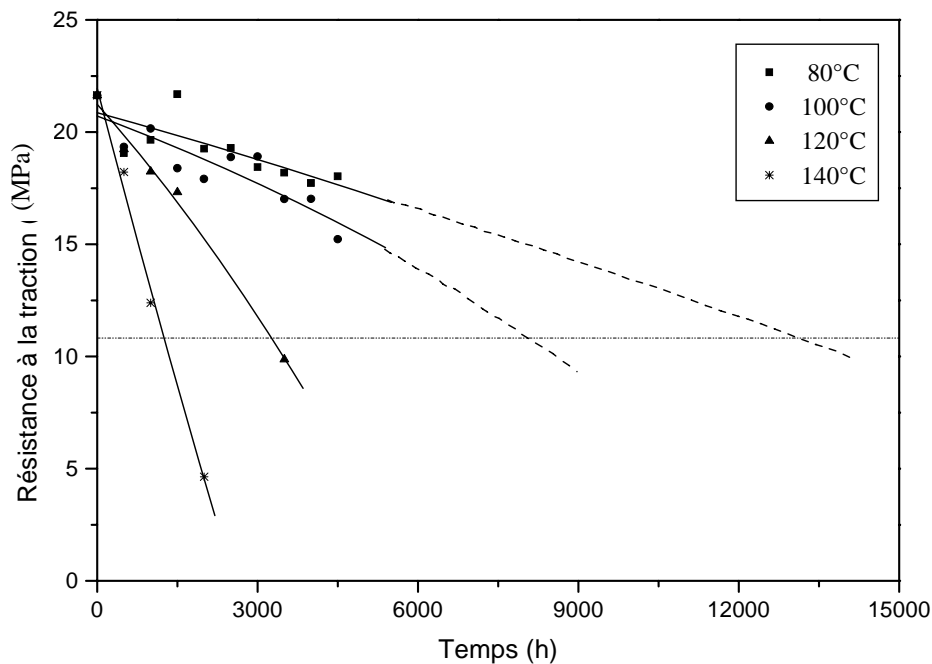


Fig. IV.15 : Variation de la résistance à la traction en fonction du temps de vieillissement.

IV.3.3 Conséquences de dégradation

Le vieillissement thermique des échantillons du PRC a pour conséquences :

IV.3.3.1 Changement de couleur

Au cours du vieillissement, nous observons un changement de couleur du PRC pour certaines températures de vieillissement. Dans la figure IV.16 sont présentées des photographies des éprouvettes après des temps de vieillissement donnés pour chacune des températures de vieillissement.

Pour la température 80°C nous n'observons pratiquement aucun changement de couleur après 5000h de vieillissement. Par contre, pour la température 100°C une couleur jaune est observée après 5000h de vieillissement. Pour les températures de vieillissement 120°C et 140°C, la couleur des éprouvettes est passé du blanc au marron après 1500h et 1000h de vieillissement. Cette couleur s'est manifestée sur toute la surface des éprouvettes, et est devenue de plus en plus foncée au cours du vieillissement.

Le changement de couleur du PRC a été mis en évidence par C. Katz et *al.* [49] et S.O. Han et *al.* [50]. Ce changement de couleur est attribué à la formation des doubles liaisons conjuguées ou séquences de polyène $(-CH=CH-)_n$ dans la structure moléculaire du matériau au cours de la dégradation thermique [51-53].

IV.3.3.2 Rétrécissement du matériau

Dans le but d'étudier la dépendance entre le taux de rétrécissement du PRC et le temps du vieillissement, nous mesurons le diamètre des éprouvettes circulaires après chaque période de 500h, et nous représentons les résultats dans la figure IV.17. Ces résultats de taux de rétrécissement en fonction du temps de vieillissement sont des courbes monotones croissantes d'une façon linéaire. Le rétrécissement du PRC est d'autant plus significatif que la température augmente.

IV.3.3.3 Perte de masse

Pour étudier les variations de la perte de masse surfacique en fonction du temps de vieillissement, nous exposons plusieurs éprouvettes à la chaleur dans des étuves réglées à 80°C et 100°C. Cinq éprouvettes par température sont utilisées. Nous pesons chaque

éprouvette avant vieillissement et calculons la surface d'évaporation à l'aide de l'expression donnée par la CEI 540 [4] :

$$A = \frac{1256 + (180 \cdot \delta)}{100} \quad [cm^2] \quad (4.5)$$

Où :

A : surface d'évaporation.

δ : épaisseur moyenne de l'éprouvette exprimée en millimètre avec deux décimales.

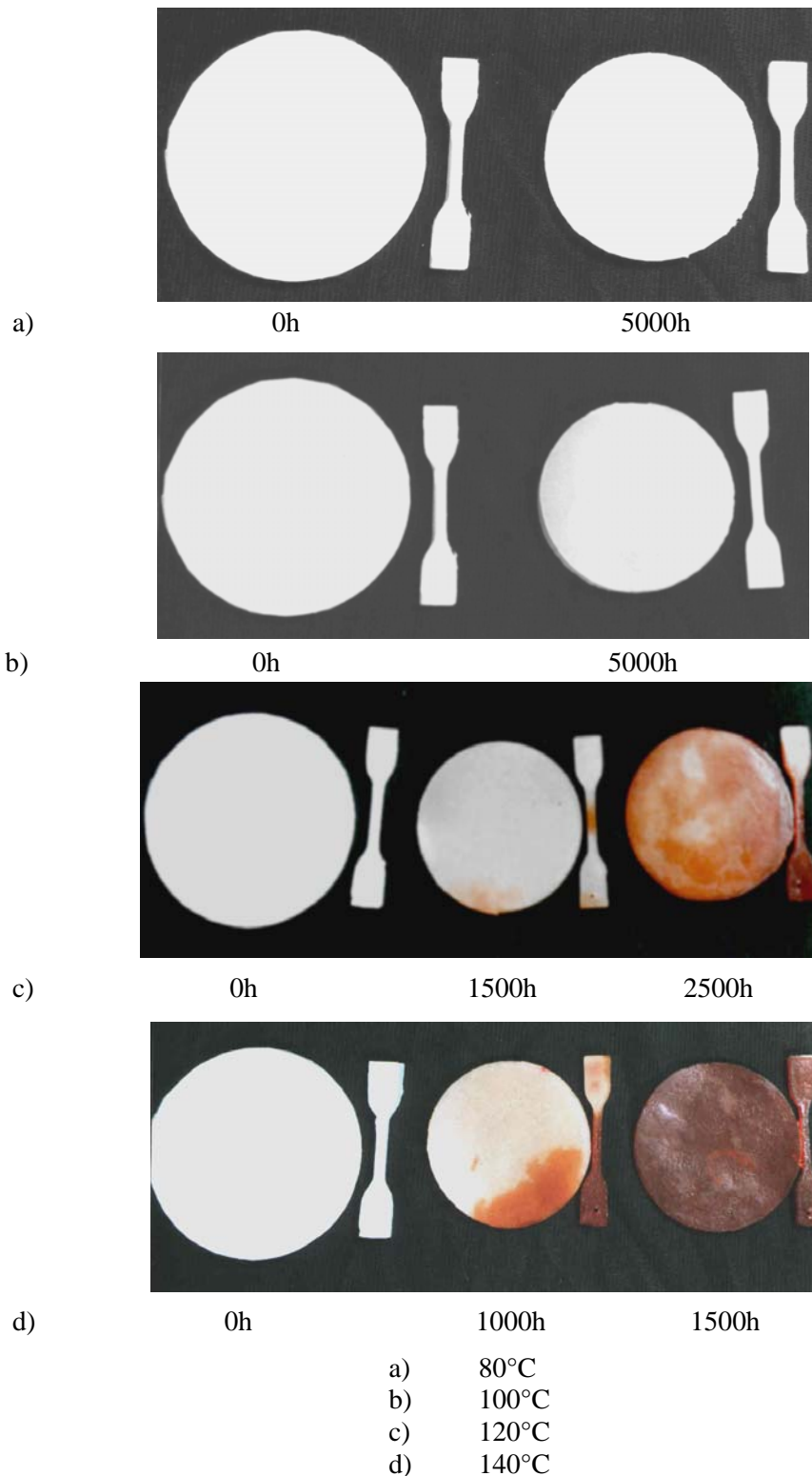


Fig.IV.16 : Changement de couleur du PRC au cours du vieillissement pour différentes températures.

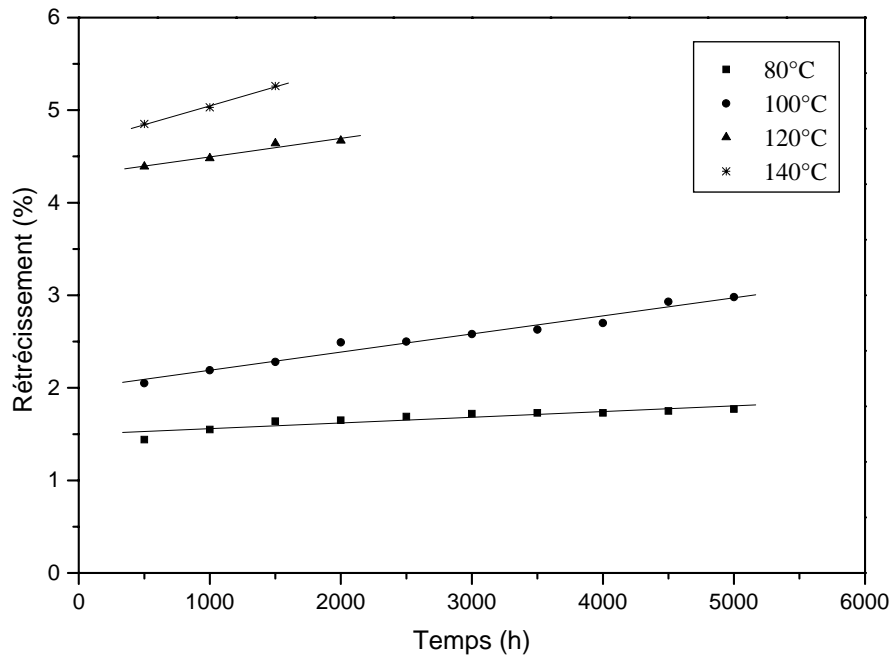


Fig. IV.17 : Variation du taux de rétrécissement en fonction du temps de vieillissement.

Pour chaque période de 500h nous interrompons le vieillissement et nous pesons à nouveau chaque éprouvette. La perte de masse surfacique est le rapport de la variation de la masse à la surface d'évaporation. La figure IV.18 représente les variations de la perte de masse du PRC en fonction du temps de vieillissement. Une légère perte de masse est observée pour les deux températures de vieillissement. Cette perte de masse est due à la perte des constituant volatiles et des produits de décompositions formés durant le processus de vieillissement [54-56]. D'après les résultats présentés dans la figure IV.18, nous constatons que, pour les deux températures, la dégradation se fait selon trois phases, à des vitesses différentes. La vitesse de dégradation augmente au cours de la deuxième phase puis diminue pendant la troisième.

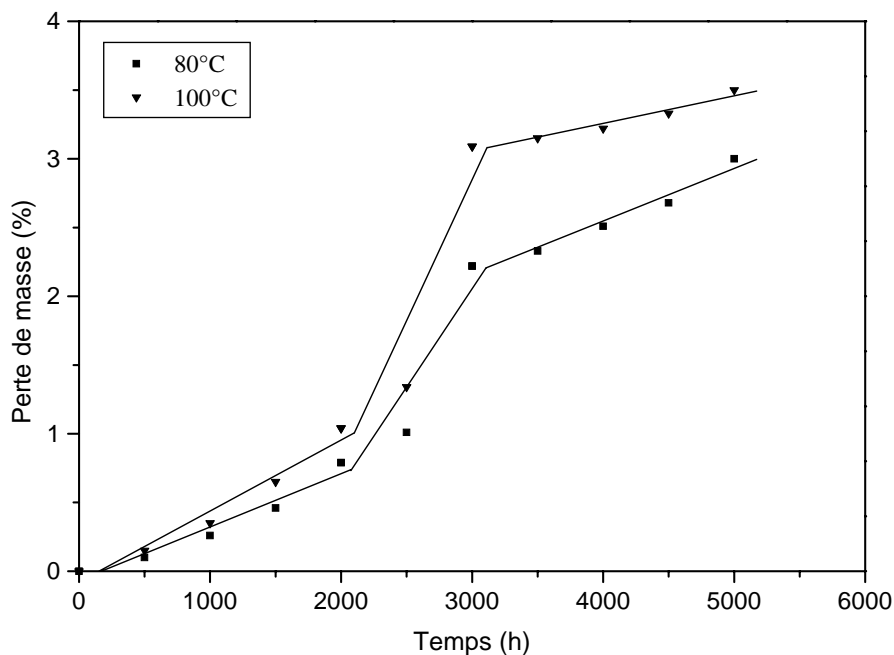


Fig. IV.18 : Variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement.

La vitesse de dégradation est donnée par l'expression suivante [25,57] :

$$V = \frac{1}{m} \cdot \frac{dm}{dt} \quad [h^{-1}] \quad (4.6)$$

Avec :

m : masse de l'échantillon.

dm : variation de la masse.

dt : variation du temps de vieillissement.

Les résultats obtenus sont présentés dans les Tableaux IV.2 et IV.3

Tableau IV.2 : Différentes phases de dégradation à 80°C.

Temps de vieillissement (h)	0-2000	2000-3000	3000-5000
Phase	1	2	3
Vitesse de dégradation ($10^{-3} h^{-1}$)	0.40	1.43	0.38

Tableau IV.3 : Différentes phases de dégradation à 100°C.

Temps de vieillissement (h)	0-2000	2000-3000	3000-5000
Phase	1	2	3
Vitesse de dégradation ($10^{-3} h^{-1}$)	0.51	2.08	0.20

IV.3.3.4 Allongement à chaud (Hot-Set-Test)

Afin d'étudier les variations du degré de réticulation du PRC en fonction du temps de vieillissement, deux éprouvettes par température et par période sont utilisées pour étudier les variations de l'allongement à chaud. Après chaque prélèvement, nous mesurons la section droite de chaque éprouvette et traçons deux traits de repères distant l'un de l'autre de 20 mm. L'essai doit se faire dans une étuve maintenue à 200°C comme le prescrit la norme CEI 502 [7].

Sur la figure IV.19 sont illustrés les résultats concernant les variations de H.S.T en fonction du temps de vieillissement pour chaque température. Nous constatons que la déformation à chaud augmente en fonction du temps de vieillissement pour chaque température. Il est connu dans la littérature que le maximum de la densité de réticulation correspond au minimum d'allongement à chaud [58]. On peut donc attribuer le résultat obtenu à la diminution de taux de réticulation de notre matériau.

En se référant à la norme CEI 502 [7], les variations de H.S.T restent inférieures à la valeur maximale exigée et ceci pour les températures 80° et 100°C. Par contre pour les températures 120°C et 140°C, le matériau perd complètement son comportement élastique et devient très fragile vis-à-vis de la charge sous contrainte thermique.

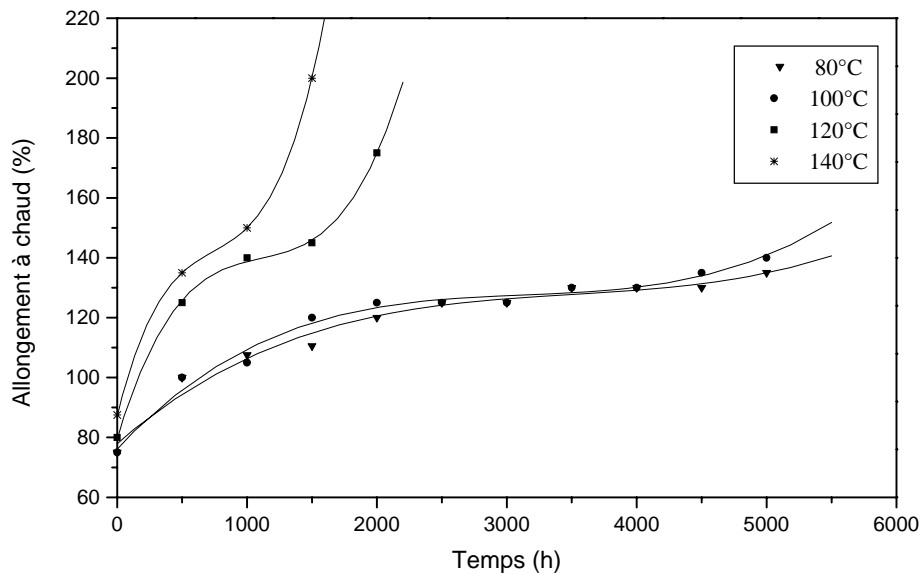


Fig.IV.19 : Variation de l'allongement à chaud en fonction du temps de vieillissement.

IV.3.4 Mécanismes de dégradation

La dégradation thermique du polyéthylène réticulé chimiquement est attribuée à la consommation de l'antioxydant incorporé [59,60]. L'antioxydant fait retarder l'initiation du processus de réticulation durant le vieillissement thermique [61]. Durant le processus de réticulation du polymère, des produits volatiles (produits de décompositions) sont piégés dans des petites vacuoles. Durant le vieillissement thermique, une partie des gaz piégés (hydroperoxyde, alcool, cétone,...) sont libérés et remplacés par de l'eau ou de l'oxygène [59]. La solubilité de l'oxygène peut être très importante. D'autres phénomènes pouvant aussi contribuer dans la dégradation du PRC sous la contrainte thermique sont les changements morphologiques dans le squelette du matériau résultant des variations du rapport cristallin/amorphe au cours de vieillissement [23].

IV.4 ENDURANCE THERMIQUE DU PRC

Dans cette partie nous appliquons les différentes théories associées à l'endurance thermique des matériaux polymères sous la contrainte thermique. La première théorie est basée sur un processus chimique développée par Dakin [62]. Elle utilise un modèle de type Arrhenius. La deuxième se fonde sur un principe thermodynamique, et a été développée par Eyring [63].

IV.4.1 Modèle d'Arrhenius

Les deux courbes des propriétés mécaniques présentées dans les figures IV.14 et IV.15 permettent de déterminer les durées de vie du polyéthylène réticulé chimiquement pour une diminution de 50% de la valeur initiale de la propriété considérée pour les différentes températures. Pour les températures 80°C et 100°C, une extrapolation est faite. Les résultats sont présentés à la figure IV.20 où est reportée la variation de la durée de vie de l'isolant en fonction de l'inverse de la température absolue.

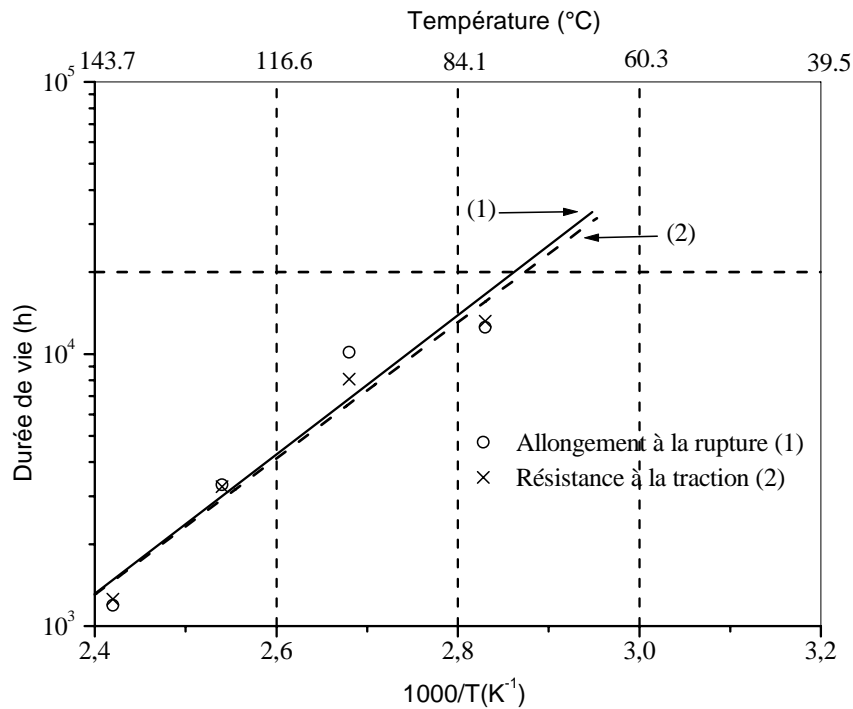


Fig. IV.20 : Graphe d'endurance thermique (modèle d'Arrhenius).

Les courbes obtenues sont des droites pratiquement confondues. La durée de vie du PRC diminue quand la température augmente, ce qui est conforme à la loi d'Arrhenius.

La durée de vie d'un matériau isolant sous l'effet de la température est donnée par la relation suivante [62] :

$$t = A \exp \frac{B}{T} \quad (4.7)$$

Avec :

A et B : constantes.

$B = E/R$

T : température absolue [K].

E : énergie d'activation [J/mol].

R : constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J/mol.K}$).

Dans le cas de l'allongement à la rupture, l'équation de la durée de vie est donnée par la relation suivante :

$$t = 658.8 \times 10^{-6} \exp \frac{6017}{T} \quad (4.8)$$

Dans le cas de la résistance à la traction, l'expression du graphique d'endurance thermique est donnée par :

$$t = 1327.8 \times 10^{-6} \exp \frac{5749}{T} \quad (4.9)$$

Les relations (4.8) et (4.9) permettent de calculer les valeurs de l'énergie d'activation qui sont 12 kcal/mol et 11.5 kcal/mol respectivement pour l'allongement à la rupture et la résistance à

la traction. Par extrapolation des graphiques d'endurance thermique à une durée de vie de 20 000h, nous déduisons les valeurs de l'indice de température de l'isolant soit : 76.3°C pour l'allongement à la rupture et 75°C pour la résistance à la traction. Les valeurs obtenues sont légèrement inférieures à celles rencontrées dans la littérature [64-68] et utilisant soit d'autres propriétés, soit d'autres techniques de diagnostic.

IV.4.2 Modèle d'Eyring

Pour ce modèle, nous exploitons de la même manière les courbes représentées dans les figures (IV.14) et (IV.15) où en représentant les variations de $\log(tT)$ en fonction de l'inverse de la température.

L'équation de la durée de vie est donnée par [69] :

$$t = \frac{h}{kT} \exp\left[\frac{\Delta G}{kT}\right] = \frac{h}{kT} \exp\left[\frac{\Delta H}{kT}\right] \exp\left[\frac{-\Delta S}{k}\right] \quad (4.10)$$

Avec :

- h : constante de Planck.
- k : constante de Boltzmann.
- T : température absolue [K].
- ΔG : énergie libre de processus [J].
- ΔH : enthalpie de processus [J].
- ΔS : entropie de processus [J/K].

De l'équation (4.10) on dérive la relation entre $\log(tT)$ et $1/T$ qui donne l'équation du modèle d'Eyring :

$$\log(tT) = \left[\log \frac{h}{k} - \frac{\Delta S}{k'} \right] + \frac{\Delta H}{k'} \cdot \frac{1}{T} = \frac{A}{T} + B \quad (4.11)$$

Avec :

$$k' = \frac{k}{\log 2} = 2.3k$$

De la relation (4.11) on déduit les valeurs de ΔH et ΔS comme suit :

$$\Delta H = Ak' \quad \text{et} \quad \Delta S = k' \left[\log \frac{h}{k} - B \right].$$

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.21. Les courbes sont des droites croissantes pratiquement confondues et peuvent être approximées par les équations suivantes :

- Dans le cas de l'allongement à la rupture :

$$\log(tT) = \frac{2.39659}{T} + 3.54098 \quad (4.12)$$

- Dans le cas de la résistance à la traction :

$$\log(tT) = \frac{2.33698}{T} + 3.68195 \quad (4.13)$$

Les équations (4.12) et (4.13) permettent de calculer l'enthalpie ΔH , l'entropie ΔS et l'énergie libre ΔG pour chaque température. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV.4 :

Tableau IV.4 : Différentes valeurs des grandeurs thermodynamiques.

	Allongement à rupture	Résistance à la traction
ΔH [J]	7.6×10^{-23}	7.4×10^{-23}
ΔS [J/K]	-4.4×10^{-22}	-4.4×10^{-22}
ΔG [J] (à 90°C)	1.598×10^{-19}	1.598×10^{-19}

On remarque que les deux propriétés présentent pratiquement les mêmes valeurs des grandeurs thermodynamiques. Ces valeurs sont peu différentes à celles obtenues par J.P. Crine [70] en utilisant le temps d'induction de l'oxydation (IOT), mesuré avec la DSC, comme critère de dégradation.

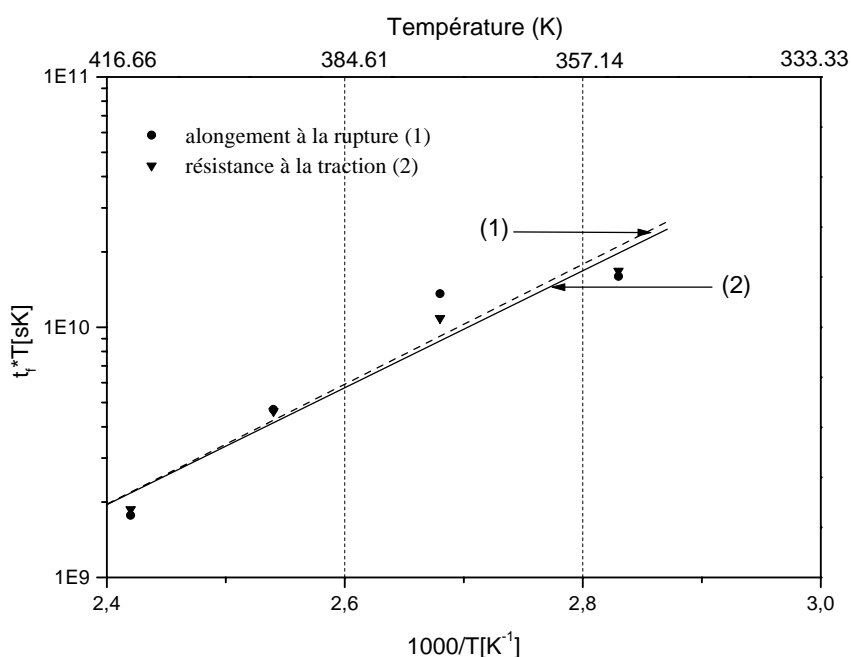


Fig. IV.21 : Graphe de la durée de vie (modèle d'Eyring).

IV.5 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

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

IV.5.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Le principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) repose sur le comportement des groupements chimiques et fonctionnels des molécules sous un

rayonnement électromagnétique. Elle a été utilisée pour la première fois dans l'évaluation de la dégradation du polyéthylène par Tabb et Koenig [71].

Nous utilisons cette technique dans notre travail dans le but d'évaluer les changements dans la structure chimique causés particulièrement par l'oxydation du PRC vieilli thermiquement. A cet effet nous présentons dans les figures IV.22 (a,b,c,d,e) les spectres infrarouges de l'échantillon vierge (avant vieillissement) et ceux correspondant à des échantillons vieillis à 80°C, 100°C, 120°C 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°C et 100°C), alors que d'autres sont très perceptibles (vieillissement à 120°C et 140°C).

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

- La bande qui se manifeste à une longueur d'onde de 720 cm^{-1} correspond au balancement des groupes méthylènes ($-\text{CH}_2$) qui est un pic caractérisant du PRC [47,72,73]. Cette bande est confirmée par des bandes à 1471 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} et 2937 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations de valence, aux vibrations symétriques et aux vibrations asymétriques du groupe ($-\text{CH}_2$) [73-80].
- Les bandes observées à 889 cm^{-1} , 966 cm^{-1} et 1635 cm^{-1} sont attribués aux absorptions des groupes non saturés : vinylidène, transvinyle et vinylène [74,75,81-85].
- Le groupe méthyle est caractérisé par des bandes d'absorptions à 1377 cm^{-1} (vibration de déformation symétrique), 2150 cm^{-1} , 2632 cm^{-1} et 2953 cm^{-1} (vibration de valence symétrique) [72,75-79,86].
- On suggère que les bandes d'absorptions caractérisées par 1078 cm^{-1} , 1159 cm^{-1} et 3604 cm^{-1} caractérisent un antioxydant de type Irganox 1035 [77,87,88], qui peut être incorporé dans la résine de polyéthylène par le fabricant de la matière première (formule confidentielle du fabricant).
- La bande révélée à la longueur d'onde 1898 cm^{-1} , correspond à l'absorption de la partie cristalline du matériau [89], alors que la partie amorphe absorbe à une longueur d'onde de 1305 cm^{-1} [89,90]. La longueur d'onde 1305 cm^{-1} correspond aussi à l'absorption de l'acétophénone [77] qui est un produit de décomposition résultant de l'opération de la réticulation du polyéthylène.
- La thermo-oxydation se manifeste aux niveaux des groupes carbonylés. Ces derniers présentent des bandes d'absorption sur une bande qui s'étale de 1650 cm^{-1} à 1800 cm^{-1} . Dans notre matériau nous avons détecté des bandes se situant dans cette région. La première s'est manifestée à 1701 cm^{-1} et présente une absorption de l'Acide carboxylique, la deuxième est observée à 1718 cm^{-1} et caractérise la bande d'absorption de l'Aldéhyde ou l'Ester, et la troisième correspond à une longueur d'onde de 1741 cm^{-1} . Cette longueur d'onde présente l'absorption de la Cétone [11,72,75,82,85,86,89,91-99]. L'existence de ces bandes dans l'échantillon non vieilli met en évidence le déclenchement du processus de l'oxydation durant la phase de fabrication des échantillons.
- La région entre 3300 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} présente une zone d'absorption de la fonction ($-\text{OH}$) des groupes hydroxyles [85,100].

Après 5000h de vieillissement à 80°C et 100°C nous n'observons pratiquement aucun changement dans la structure du matériau. Les spectres infrarouges présentent les mêmes groupes chimiques et fonctionnels.

Après 2500h et 1500h de vieillissement à 120°C et 140°C, les changements suivants sont à noter :

- L'oxydation caractérisée par l'absorption des groupes carbonylés fait apparaître une zone à forte absorption entre 1500 cm^{-1} et 1900 cm^{-1} caractérisant la concentration élevée de ces produits après vieillissement. Cette forte concentration signifie que l'oxydation due au vieillissement est dans un stade très avancé.
- L'apparition de la zone précédente est accompagnée par la diminution de l'intensité des bandes caractérisant l'antioxydant (1078 cm^{-1} , 1159 cm^{-1} et 3604 cm^{-1}) ce qui signifie que lorsque l'oxydation est en stade très avancé l'antioxydant est pratiquement complètement consommé.
- Disparition de la bande à 1305 cm^{-1} qui correspond à l'absorption de l'acétophénone implique que ce produit s'est évaporé au cours du vieillissement à 120°C et 140°C.
- Le groupe vinyline absorbe après vieillissement à 120°C et 140°C à une longueur d'onde de 910 cm^{-1} au lieu de 1635 cm^{-1}

◆ Evaluation de l'oxydation (indice carbonylé et indice des doubles liaisons)

Pour obtenir des informations qualitatives concernant les changements causés par la dégradation thermique, et surtout ceux causés par l'oxydation, deux indices sont à estimer [101] :

- Indice carbonylé, caractérisé par le rapport des intensités relatives absorbées à 1741 cm^{-1} (absorption de l'aldéhyde) et 1471 cm^{-1} (absorption de méthylène).
- Indice des doubles liaisons, présenté par le rapport de l'absorption à 1635 cm^{-1} (absorption des doubles liaisons) à l'absorption à 1471 cm^{-1} (absorption de méthylène).

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV.5 :

Tableau IV.5 : Indice carbonylé et indice des doubles liaisons pour différents échantillons.

Echantillon	$I_{1741/1471}$	$I_{1635/1471}$
Avant vieillissement	0.4728	0.1150
Après vieillissement à 80°C	0.6549	0.2303
Après vieillissement à 100°C	0.6061	0.2022
Après vieillissement à 120°C	1.5038	0.6634
Après vieillissement à 140°C	1.4781	0.5814

On constate qu'il existe une proportionnalité entre les deux indices ce qui suggère l'existence d'une relation entre l'oxydation et la formation des bandes non saturées (doubles liaisons). D'après le processus de décomposition du polyéthylène à hautes températures proposé par M. Blazsó et *al.* [74], les coupures de chaînes provoquent la formation de groupes non saturés. Ces coupures de chaînes sont bien sûr favorisées par la présence de l'oxygène (oxydation) [10].

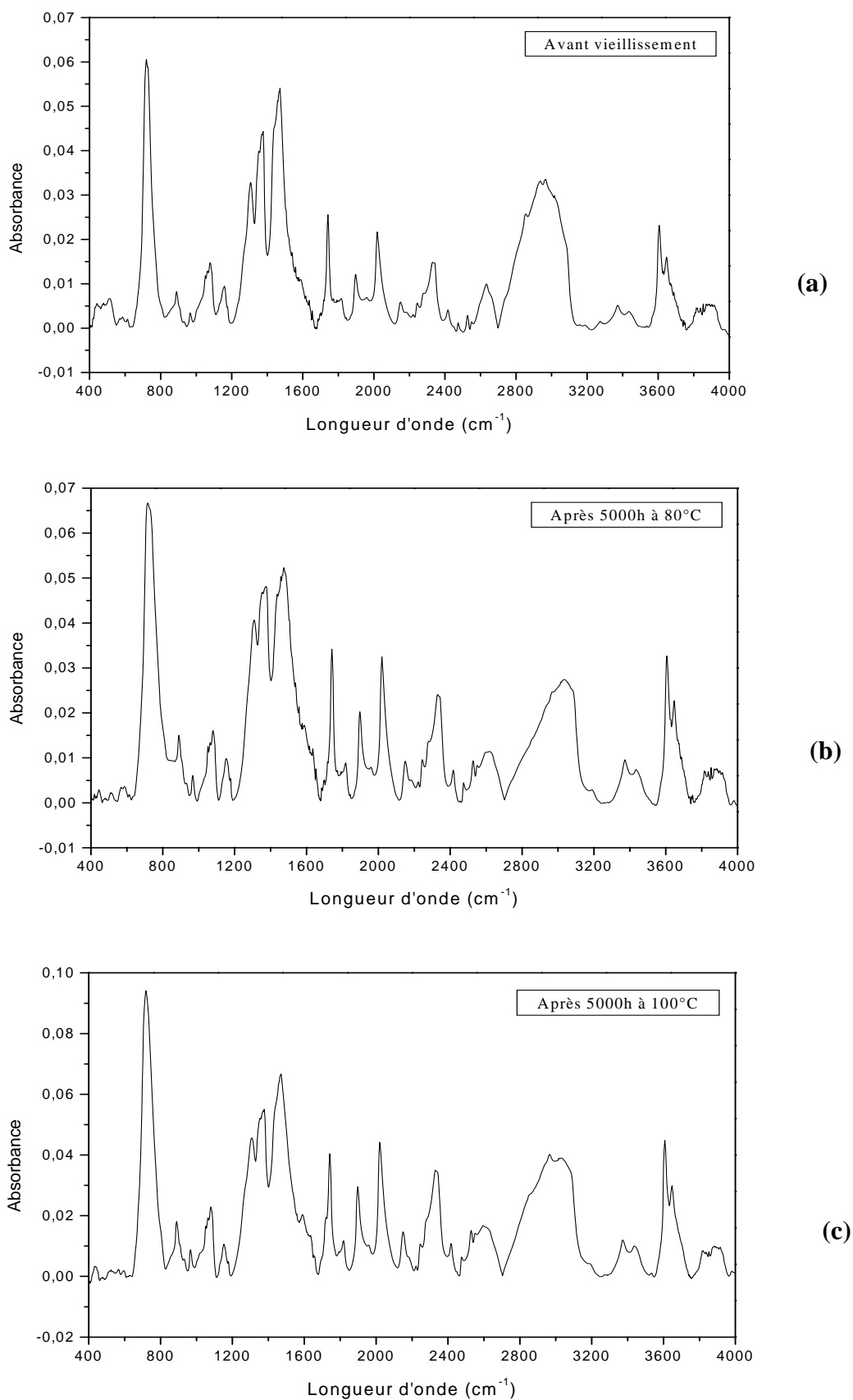


Fig. IV.22 (a,b,c) : Spectres infrarouges du PRC avant et après vieillissement à 80°C et 100°C.

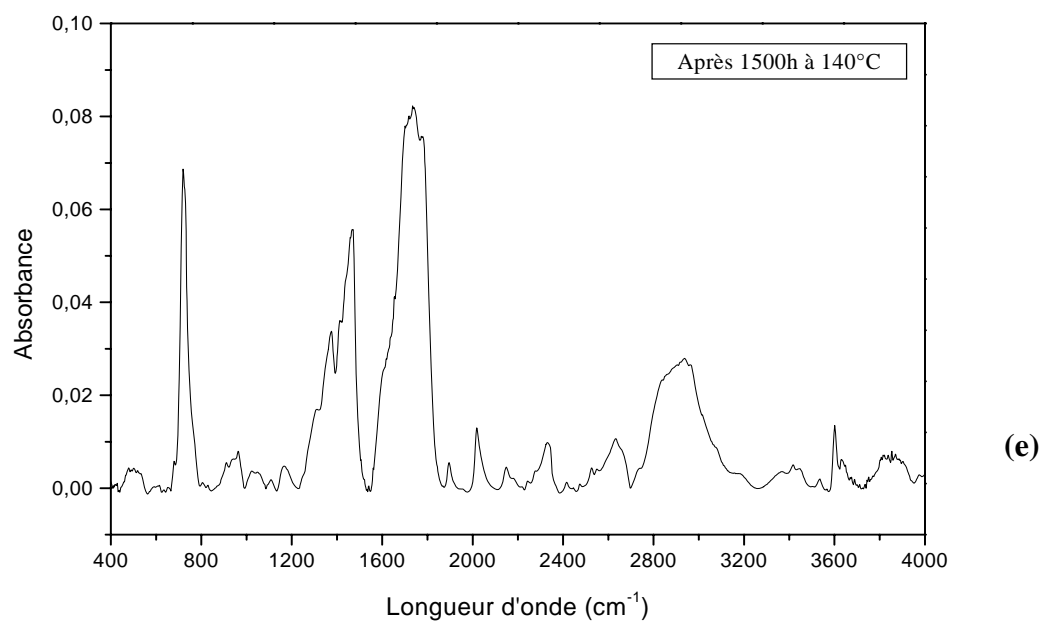
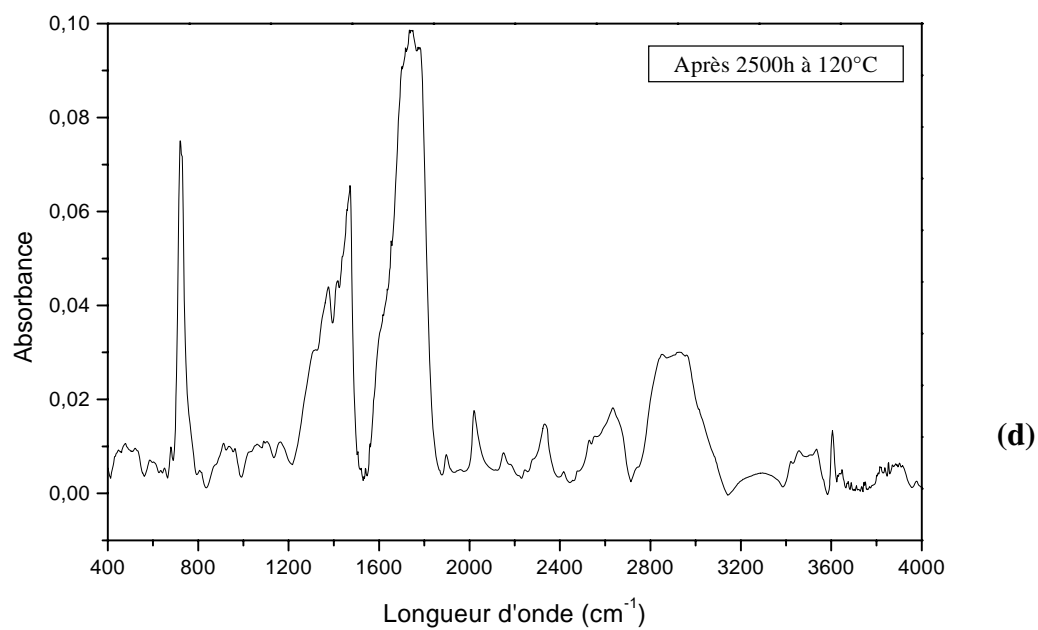


Fig. IV.22 (d,e) : Spectres infrarouges du PRC après vieillissement à 120°C et 140°C.

IV.5.2 Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

Sur des échantillons de masses de 10mg à 20mg découpés des éprouvettes du PRC (vierge et vieilles à différentes températures), sont effectués des essais thermiques à l'aide d'une machine DSC2010 TA Instruments. Les essais thermiques ont pour objectif de clarifier le comportement thermique du PRC et les changements des rapports cristallo-amorphes causés par le vieillissement thermique.

Le protocole d'essai est le suivant :

Avec une vitesse de 10°C/min, on effectue deux cycles de chauffage et deux cycles de refroidissement. Le premier cycle de chauffage allant de la température ambiante à 160°C puis on refroidit l'échantillon avec la même vitesse de 160°C à 20°C. Le deuxième cycle fait intervenir le re-échauffement à 160°C, et un deuxième refroidissement avec la même vitesse que précédemment. Les deux cycles consécutifs de chauffage ont pour but la détermination des températures de fusion cristalline, des enthalpies de fusion et de cristallisation, de la cristallinité du matériau, de l'épaisseur des lamelles cristallines, et de la forme des pics de fusion et de cristallisation.

Les thermogrammes typiques de l'échantillon avant vieillissement, et ceux des échantillons vieillis à 80°C, 100°C, 120°C et 140°C sont donnés aux figures IV.23 (a, b, c, d, e, f) et représente la moyenne de cinq échantillons pour chaque température.

La figure IV.23.a représente les variations du flux de chaleur (heat flow) en mW en fonction de la température pour le 1^{er} cycle de chauffage des échantillons vierge et vieillis à différentes températures. Ces courbes montrent d'une façon générale un pic endothermique principal qui correspond à la fusion de la partie cristalline du PRC. Ce pic est pointu dans le cas de l'échantillon non vieilli et ceux vieillis à 80°C et 100°C. Cette forme reflète l'existence des chaînes cristallines de taille uniforme et bien alignées [102]. Le vieillissement à 80°C favorise en plus cette tendance et se traduit par une augmentation du taux de cristallinité et un faible changement dans le pic de la température de fusion cristalline (Tableau IV.6).

Le vieillissement à 120°C et 140°C cause une diminution de l'intensité du pic principal. Ce dernier devient de plus en plus large et se déplace vers les faibles températures. Ce phénomène est attribué à l'existence de chaînes courtes dues au phénomène de coupure des chaînes à hautes températures favorisé par l'oxydation [42,82,103,104]. Il est à accepter aussi que la dégradation thermique qui a lieu principalement à la partie amorphe, et aussi apparaît aux zones de plissement des lamelles cristallines et fait augmenter la surface d'énergie libre du cristal. Ce phénomène contribue à la réduction de la température de fusion cristalline [105].

Les spectres représentés aux figures IV.23 (b,c,d,e,f) mettent en évidence la présence des épaulements et parfois de petits pics endothermiques secondaires aux faibles températures. Des épaulements sont observés uniquement dans le 1^{er} cycle de chauffage entre 100°C et 102°C, entre 95°C et 103°C, entre 50°C et 60°C dans les spectres des échantillons vierge, vieillis pendant 5000h à 80°C et pendant 2500h à 120°C respectivement. Un petit pic se manifeste entre 55°C et 65°C dans le thermogramme de l'échantillon vieilli pendant 1500h à 140°C. Ces épaulements révélant alors l'histoire thermique des échantillons. L'absence de ces épaulements dans les spectres du 2^{ème} cycle de chauffage résulte de la réorganisation des parties du polymère qui se fondent aux faibles températures et rentrent en ordre avec celles qui ont des températures de fusion plus élevées. Les différentes formes des épaulements, la position et l'enthalpie de fusion de chaque épaulement ont une relation avec la distribution des épaisseurs et le perfectionnement des lamelles cristallines [97]. Ce comportement est

certainement attribuable, d'une part à l'augmentation de la mobilité des lamelles cristallines à ces températures [96], et d'autre part à une tendance de recristallisation [44,97,106,107]. Les figures IV.24 (a,b,c,d,e,f) représentent les deux cycles 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. D'autres pics exothermiques secondaires 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.

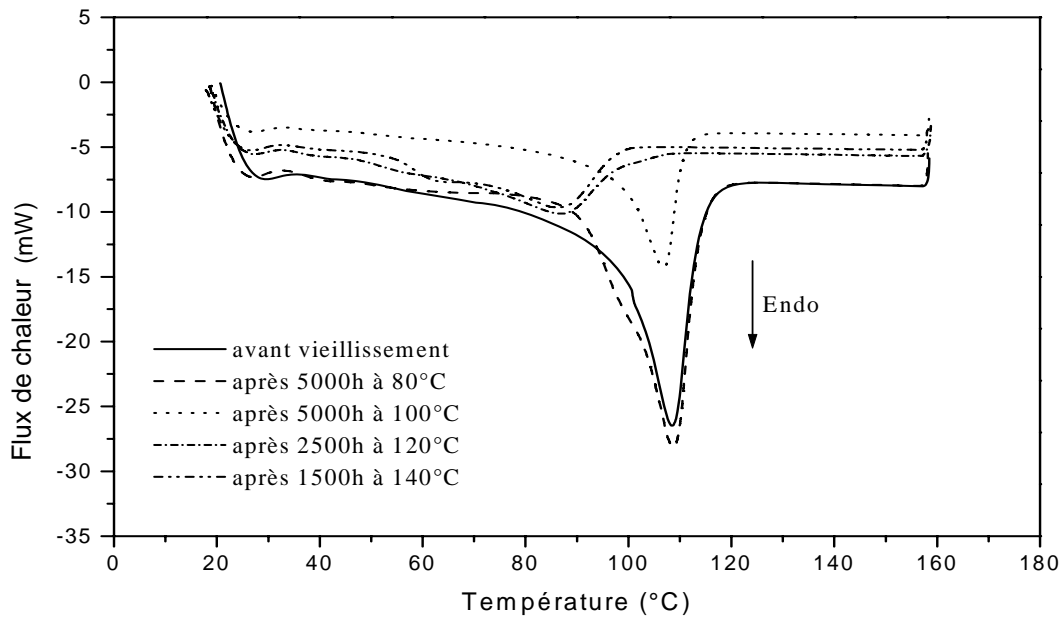


Fig.IV.23.a : Flux de chaleur des échantillons avant et après vieillissement (1^{er} cycle de chauffage).

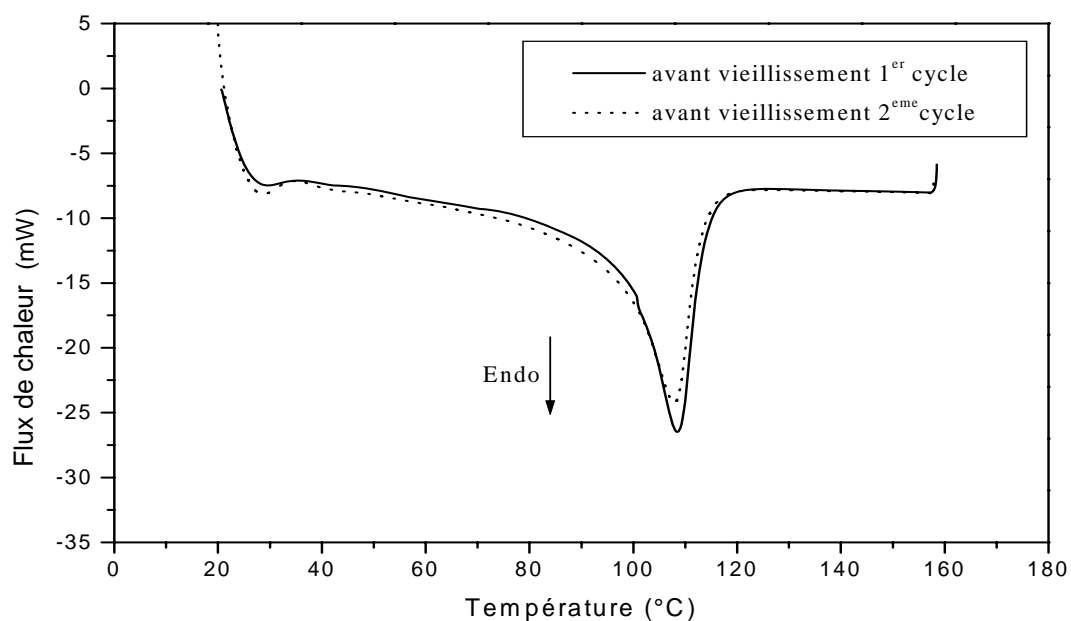


Fig.IV.23.b : Flux de chaleur du 1^{er} cycle et 2^{eme} cycle de chauffage de l'échantillon vierge.

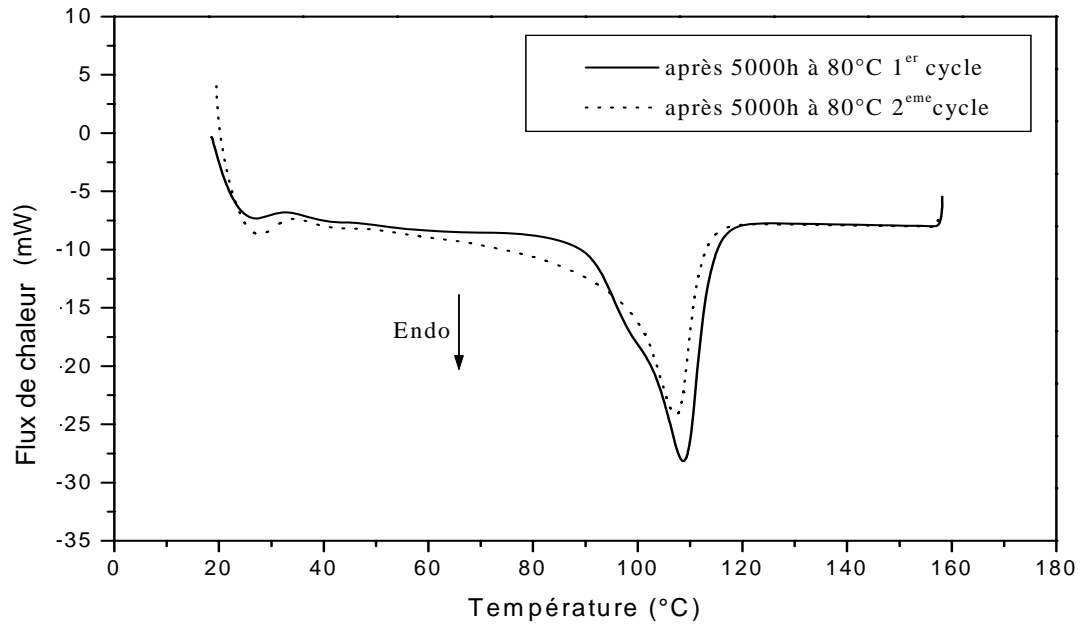


Fig.IV.23.c : Flux de chaleur du 1^{er} cycle et 2^{ème} cycle de chauffage de l'échantillon vieilli à 80°C.

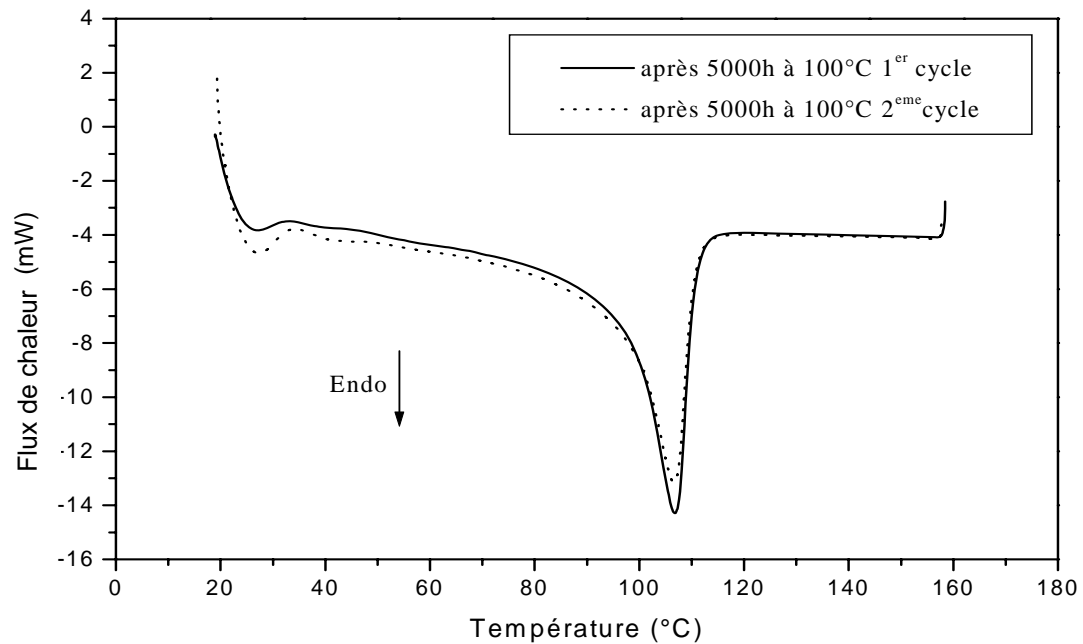


Fig.IV.23.d : Flux de chaleur du 1^{er} cycle et 2^{ème} cycle de chauffage de l'échantillon vieilli à 100°C.

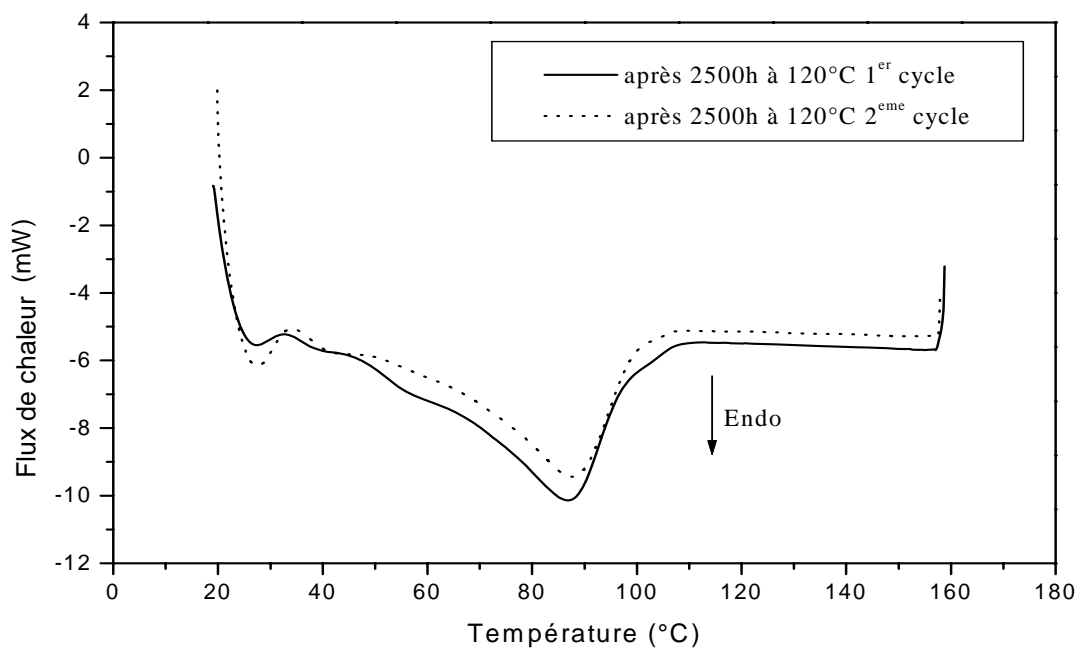


Fig.IV.23.e : Flux de chaleur du 1^{er} cycle et 2^{eme} cycle de chauffage de l'échantillon vieilli à 120°C.

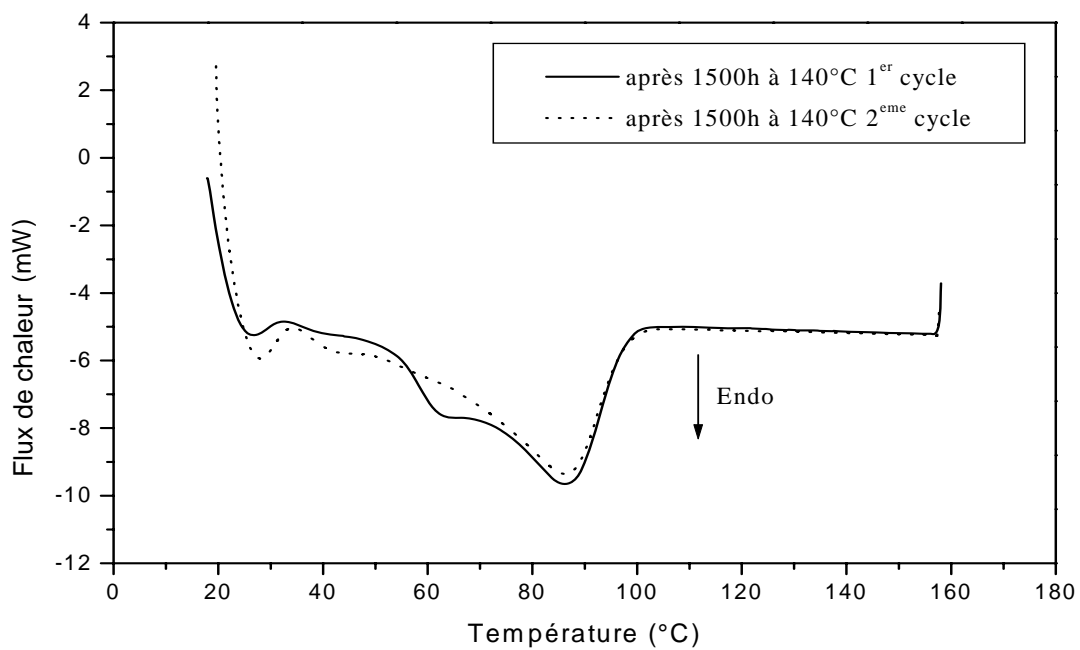


Fig.IV.23.f : Flux de chaleur du 1^{er} cycle et 2^{eme} cycle de chauffage de l'échantillon vieilli à 140°C.

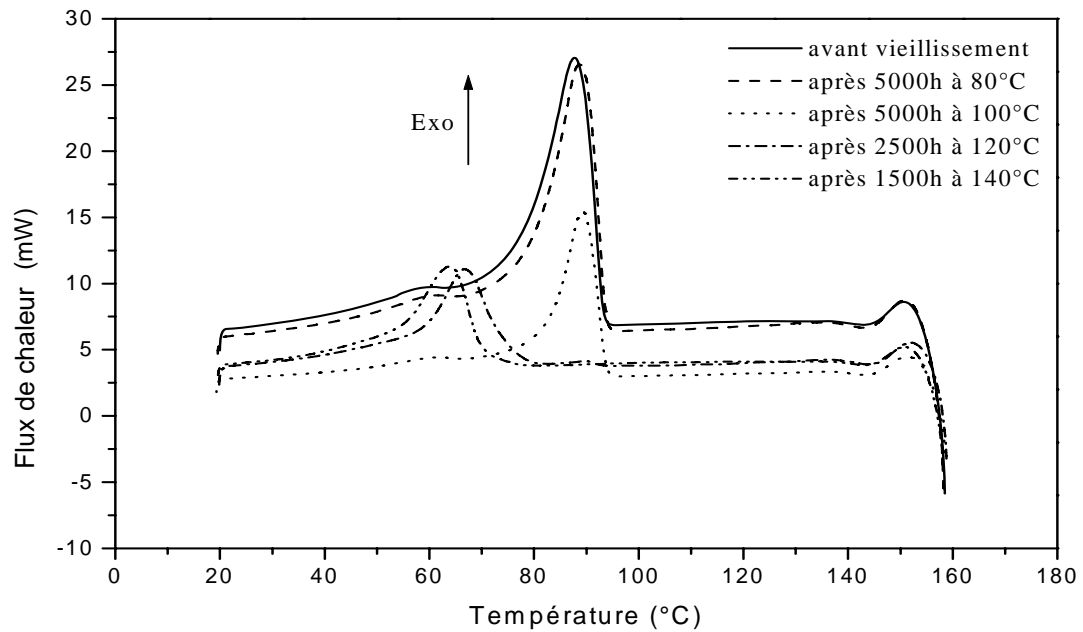


Fig.IV.24.a : Flux de chaleur des échantillons avant et après vieillissement (1^{er} cycle de refroidissement).

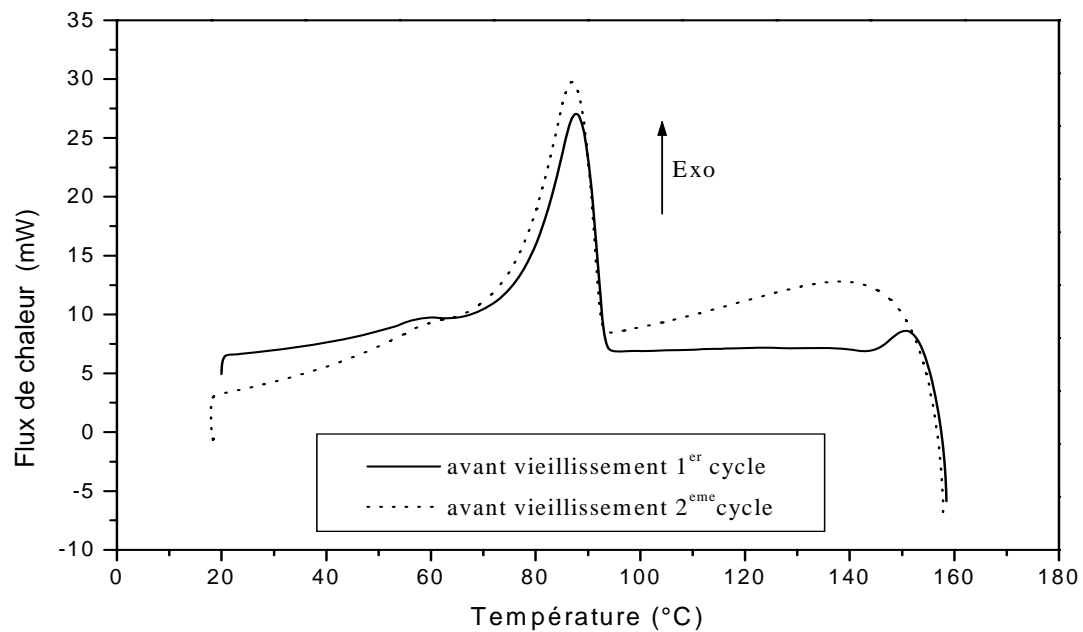


Fig.IV.24.b : Flux de chaleur du 1^{er} cycle et 2^{eme} cycle de refroidissement de l'échantillon vierge.

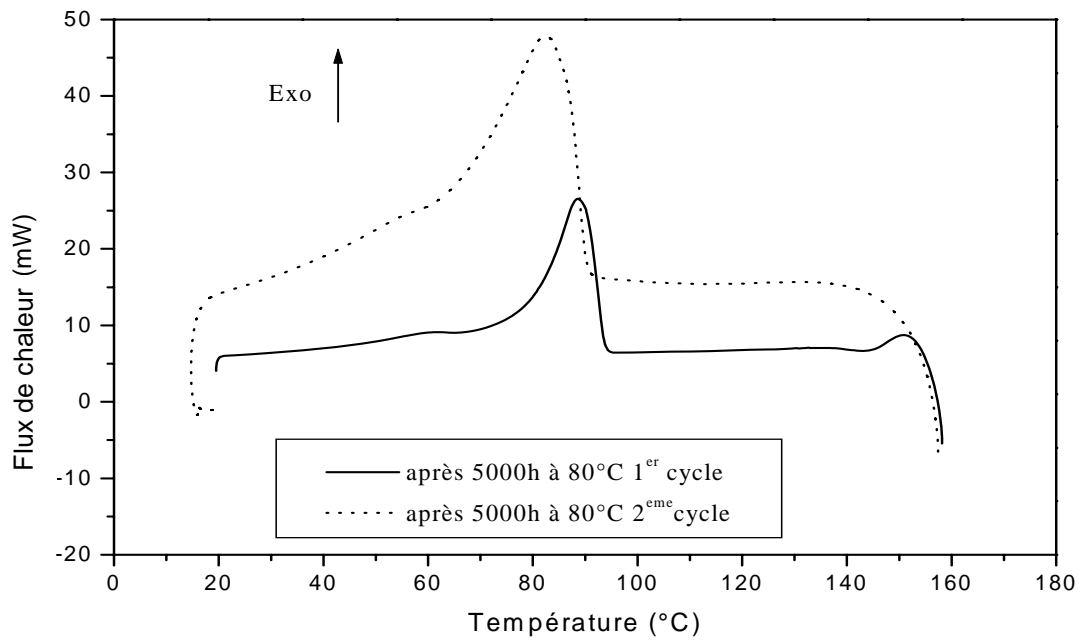


Fig.IV.24.c : Flux de chaleur du 1^{er} cycle et 2^{ème} cycle de refroidissement de l'échantillon vieilli à 80°C.

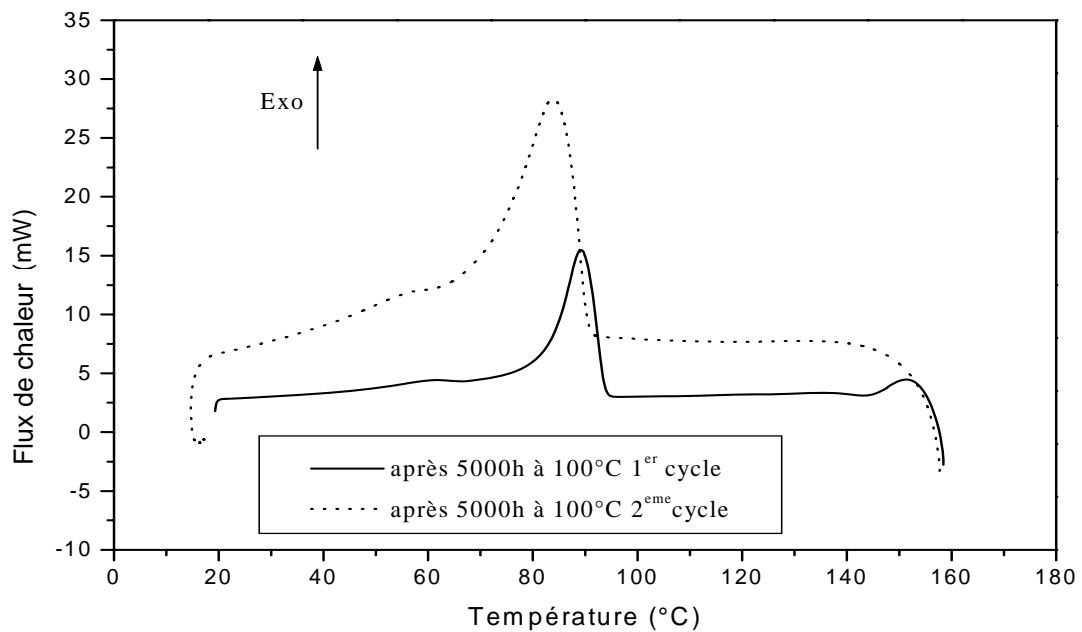


Fig.IV.24.d : Flux de chaleur du 1^{er} cycle et 2^{ème} cycle de refroidissement de l'échantillon vieilli à 100°C.

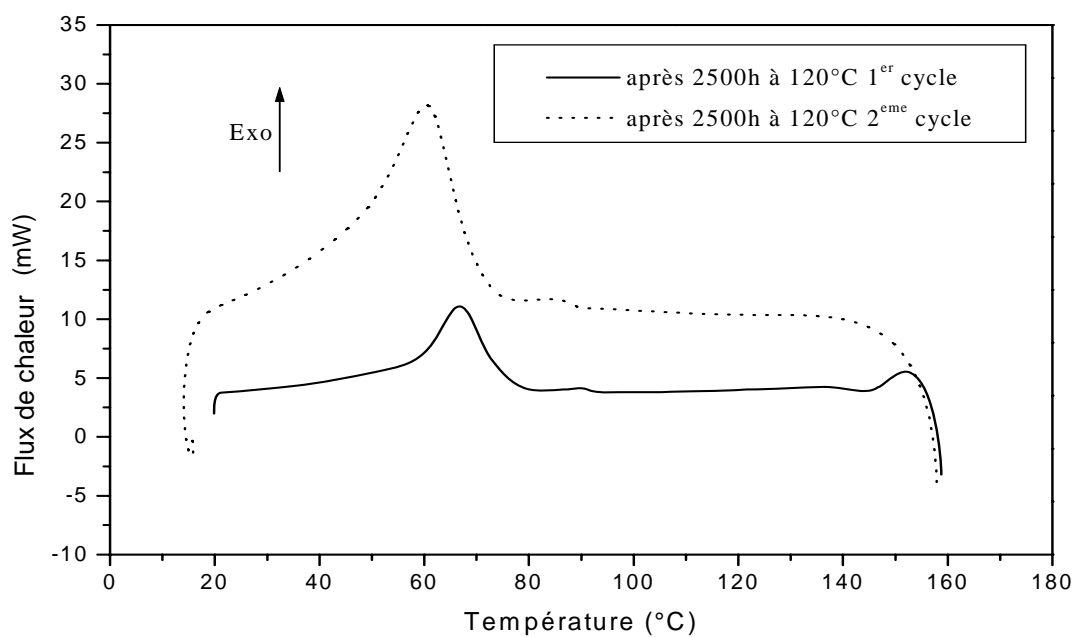


Fig.IV.24.e : Flux de chaleur du 1^{er} cycle et 2^{eme} cycle de refroidissement de l'échantillon vieilli à 120°C.

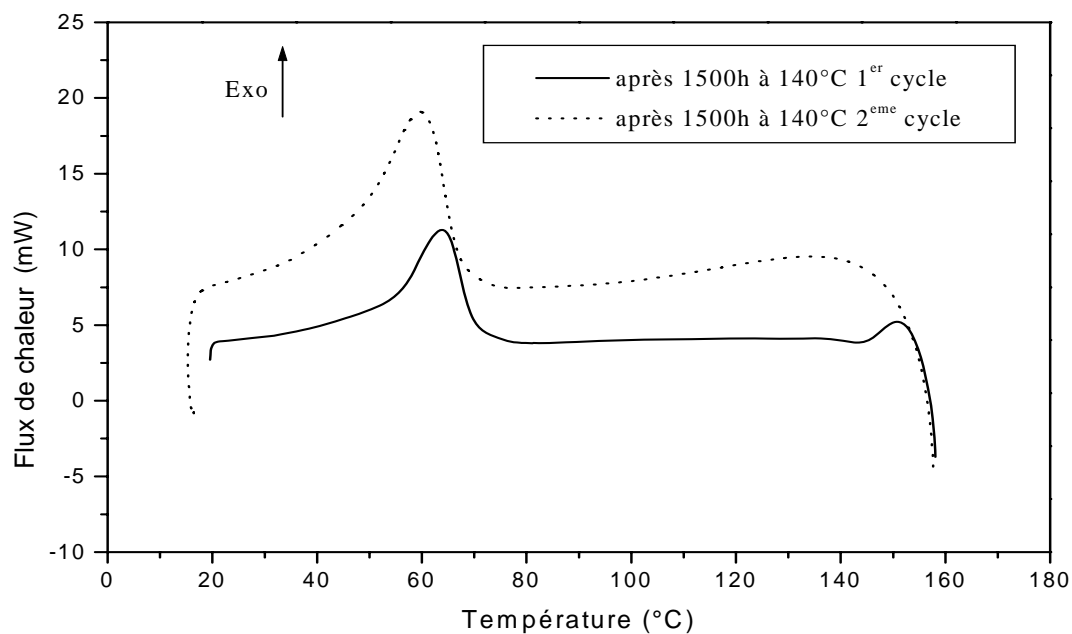


Fig.IV.24.f : Flux de chaleur du 1^{er} cycle et 2^{eme} cycle de refroidissement de l'échantillon vieilli à 140°C.

Afin d'étudier l'effet du vieillissement thermique accéléré sur la variation de la cristallinité du PRC, nous exploitons les courbes du 1^{er} et 2^{ème} cycle de chauffage pour mesurer la cristallinité du polymère avant et après vieillissement. La cristallinité mesurée avec la DSC est reliée directement à l'enthalpie de fusion. Cette dernière est proportionnelle à l'aire sous le pic endothermique principal de fusion cristalline, et est donnée par l'équation suivante [108] :

$$\Delta H_f = \frac{A}{V.m} \left[\frac{J}{g} \right] \quad (4.14)$$

Avec :

- ΔH_f : enthalpie de fusion cristalline.
- A : aire sous le pic principal de fusion [W.°C].
- V : vitesse de chauffage [°C/s].
- m : masse de l'échantillon [g].

L'aire A est calculée en utilisant le logiciel ORIGIN5.0.

La cristallinité est donnée par l'expression suivante :

$$\chi(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \quad (4.15)$$

Avec :

- ΔH_0 : est l'enthalpie nécessaire pour fondre un polyéthylène 100% cristallin, elle est généralement prise entre 280-290 J/g [44,82,109].

Les résultats obtenus sont récapitulés dans les Tableaux IV.6 et IV.7 :

Tableau IV.6 : Différentes grandeurs physiques obtenues du premier cycle de chauffage.

Echantillon	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	χ(%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
Vierge	108.50	-103.96	37.13	87.73	99.23
Après 5000h à 80°C	108.69	-115.86	41.38	88.64	100.14
Après 5000h à 100°C	106.79	-109.61	39.15	89.21	103.19
Après 2500h à 120°C	86.47	-86.16	30.77	66.66	70.45
Après 1500h à 140°C	86.41	-71.77	25.63	63.80	59.60

Tableau IV.7 : Différentes grandeurs physiques obtenues du deuxième cycle de chauffage.

Echantillon	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	χ(%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
Vierge	107.89	-105.72	37.76	86.38	109.63
Après 5000h à 80°C	107.26	-106.05	37.88	82.38	267.80
Après 5000h à 100°C	106.67	-107.99	38.57	83.83	260.54
Après 2500h à 120°C	87.53	-58.48	20.88	60.35	213.55
Après 1500h à 140°C	86.32	-63.76	22.77	59.77	114.14

Avec :

- ΔH_f: enthalpie de fusion.
- ΔH_c: enthalpie de cristallisation.
- T_f: température de pic de fusion.

T_c : température de pic de cristallisation.

On constate du Tableau IV.6 qui représente l'état réel du matériau, en tenant compte de son histoire thermique et de toutes les contraintes intermoléculaires dues au vieillissement, que la cristallinité du PRC est faiblement affectée par le vieillissement à faibles températures (80°C et 100°C), nous notons même certaines augmentations. Ce résultat est confirmé par les valeurs de la cristallinité obtenues en deuxième cycle de chauffage (Tableau IV.7). Cependant, on note une diminution de 17% après 2500h de vieillissement à 120°C et de 31% après 1500h de vieillissement à 140°C. Ces diminutions sont dues à la désorganisation dans l'ordre de la partie cristalline après une longue période d'exposition aux hautes températures [110]. L'évolution de la cristallinité en fonction du temps de vieillissement sera traitée dans la section suivante en utilisant les rayons X.

L'épaisseur de la lamelle cristalline du PRC est calculée en utilisant l'équation de Thomson-Gibbs [111] :

$$T_m = T_{m0} \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m \cdot L} \right) \quad (4.16)$$

Avec :

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

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

σ_e : l'énergie libre surfacique par unité de surface.

ΔH_m : l'enthalpie de fusion d'un polyéthylène 100% cristallin par unité de volume.

L : l'épaisseur de la lamelle cristalline.

Les valeurs utilisées dans le calcul sont données dans le Tableau suivant [112] :

Tableau IV.8 : Valeurs caractéristiques du polyéthylène.

Paramètre	Polyéthylène
T_{m0} [K]	414.6
ΔH_m [J.m ⁻³]	2.88x10 ⁸
σ_e [J.m ⁻²]	60.9x10 ⁻³

Les résultats obtenus pour chaque échantillon sont rassemblés dans les Tableaux IV.9 et IV.10 :

Tableau IV.9 : Valeurs de l'épaisseur de la lamelle cristalline du PRC avant et après vieillissement (1^{er} cycle).

Echantillon	Épaisseur de lamelle cristalline correspond au pic endothermique principal (m)
Vierge	52.97x10 ⁻¹⁰
Après 5000h à 80°C	53.28x10 ⁻¹⁰
Après 5000h à 100°C	50.37x10 ⁻¹⁰
Après 2500h à 120°C	31.80x10 ⁻¹⁰
Après 1500h à 140°C	31.77x10 ⁻¹⁰

Tableau IV.10 : Valeurs de l'épaisseur de la lamelle cristalline du PRC avant et après vieillissement (2^{ème} cycle).

Echantillon	Epaisseur de lamelle cristalline correspond au pic endothermique principal (m)
Vierge	52.01×10^{-10}
Après 5000h à 80°C	51.06×10^{-10}
Après 5000h à 100°C	50.20×10^{-10}
Après 2500h à 120°C	32.43×10^{-10}
Après 1500h à 140°C	31.72×10^{-10}

On constate que le vieillissement thermique influe sur l'épaisseur de la lamelle cristalline du PRC. Elle présente une faible augmentation après 5000h de vieillissement à 80°C ce qui explique le décalage vers les hautes températures du pic de fusion principal (Tableau IV.6). Cependant, elle diminue pour le reste des températures et atteint une valeur de 31Å après 1500h de vieillissement à 140°C.

IV.5.3 Diffraction avec les rayons X

En suivant le mode opératoire décrit dans le chapitre matériaux et méthodes (§ III.2.4.3), nous analysons les échantillons du PRC avec des rayons X afin, d'une part identifier les changements au niveau de la structure cristalline qui ont lieu au cours du vieillissement thermique, et d'autre part étudier l'évolution de la cristallinité en fonction du temps de vieillissement.

Pour chaque température de vieillissement, nous analysons des échantillons vieillis à différentes durées de vieillissement. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures IV.25 (a,b,c,d).

Le spectre obtenu pour l'échantillon non vieilli présente une bosse amorphe et deux pics principaux qui correspondent à la partie cristalline du matériau : l'un apparaît à $2\theta = 21.82^\circ$ et caractérise une partie cristalline orientée suivant un plan réticulaire dont les indices de Miller sont (110), et l'autre, se manifeste à $2\theta = 24.06^\circ$ et caractérise les cristaux qui se trouvent dans un plan réticulaire défini par les indices de Miller (200) [113-116]. Un petit pic est observé à $2\theta = 36.5^\circ$ et correspond à un plan qui a (020) comme indices de Miller [117].

Après vieillissement, nous n'observons aucun changement dans la phase cristalline du PRC.

L'évolution de la cristallinité en fonction du temps de vieillissement est mis en évidence en utilisant les diffractogrammes obtenus. Elle est calculée en utilisant la méthode de Hinrichsen [118]. Cette méthode est basée sur l'interpolation des pics et la bosse amorphe par trois fonctions gaussiennes en utilisant le logiciel ORIGIN5.0, comme le montre la figure IV.26.

La cristallinité est donnée par le rapport des aires des pics sur l'aire complète :

$$\chi(\%) = \frac{\text{Aire2} + \text{Aire3}}{\text{Aire1} + \text{Aire2} + \text{Aire3}} \times 100 \quad (4.17)$$

Avec :

Aire1 : l'aire sous la bosse amorphe du PRC.

Aire2 : l'aire sous le pic principal à $2\theta = 21.82^\circ$.

Aire3 : l'aire sous le pic secondaire à $2\theta = 24.06^\circ$.

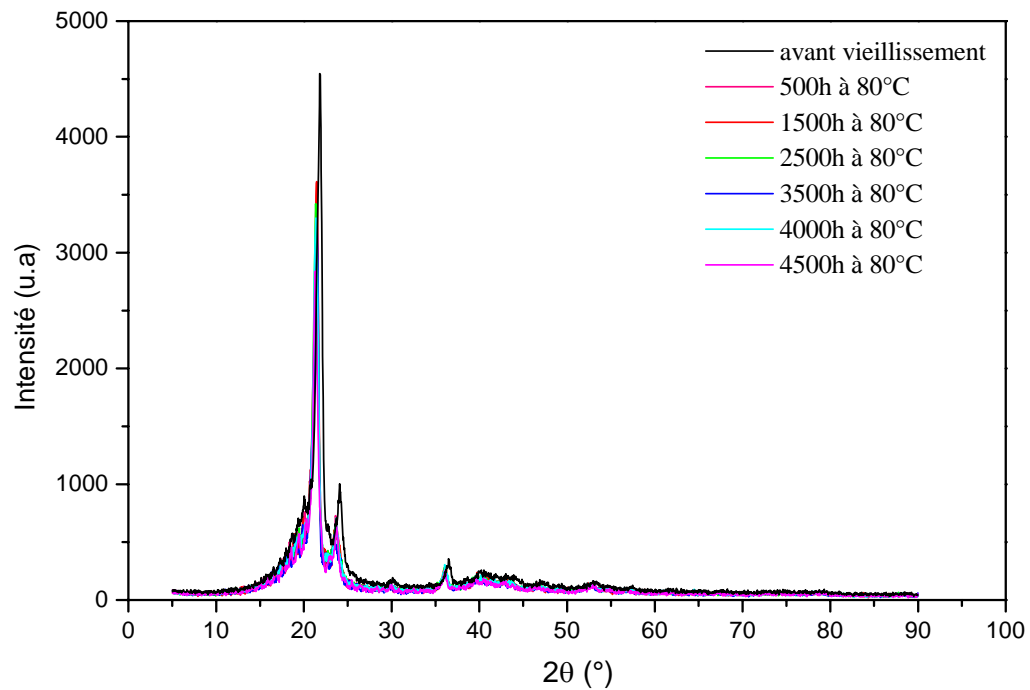


Fig.IV.25.a : Diffractogrammes du PRC vieilli pendant différentes périodes à 80°C.

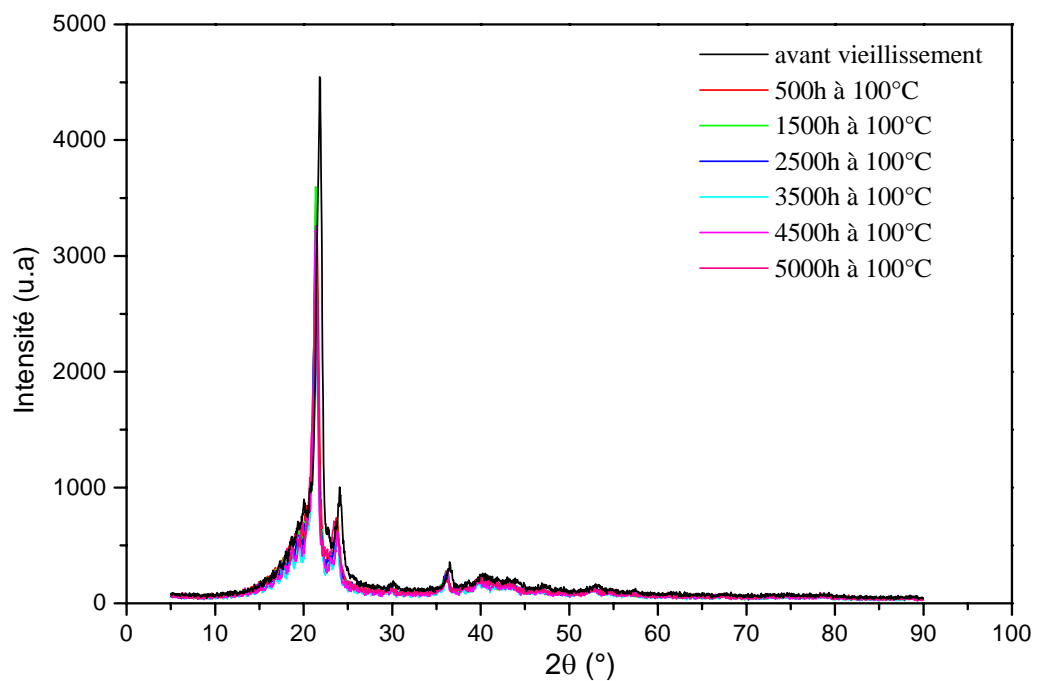


Fig.IV.25.b : Diffractogrammes du PRC vieilli pendant différentes périodes à 100°C.

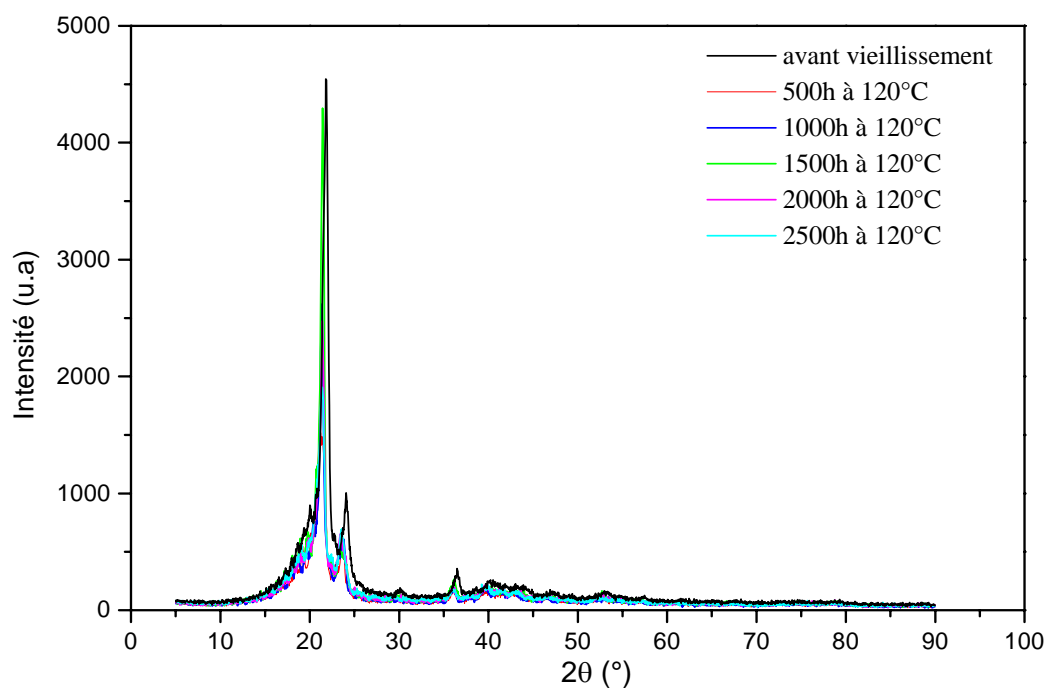


Fig.IV.25.c : Diffractogrammes du PRC vieilli pendant différentes périodes à 120°C.

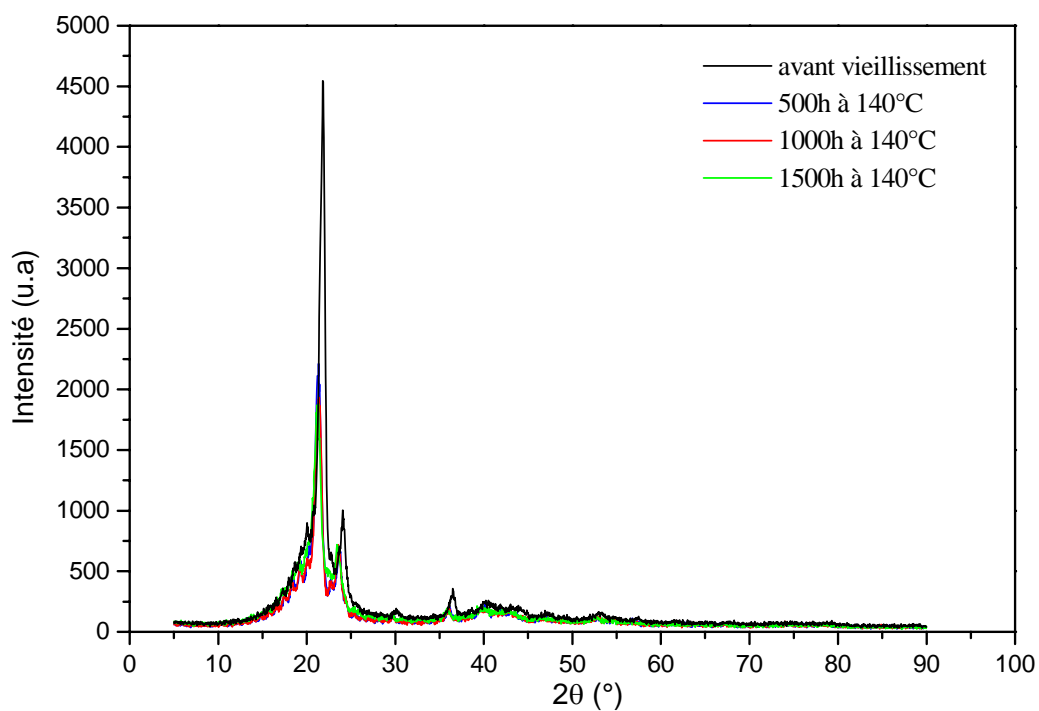


Fig.IV.25.d : Diffractogrammes du PRC vieilli pendant différentes périodes à 140°C.

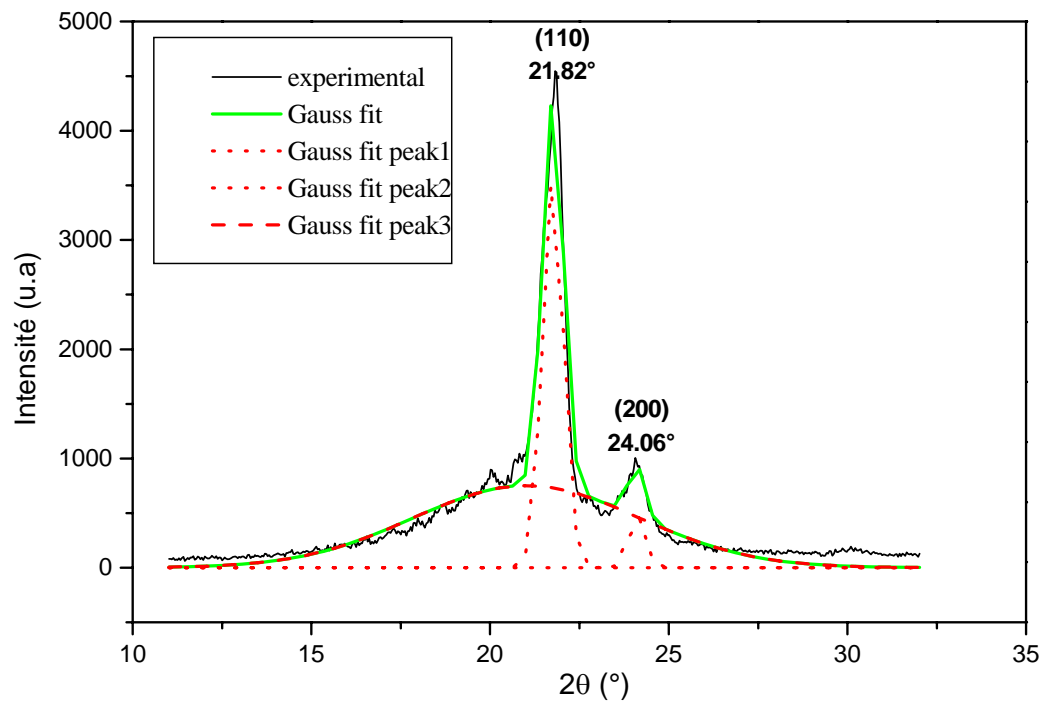


Fig.IV.26 : Interpolation des pics en fonctions Gaussiennes.

La figure IV.27 montre l'évolution de la cristallinité en fonction du temps de vieillissement pour les quatre températures. Pour toutes les températures, la cristallinité augmente au début du vieillissement puis diminue. La diminution est d'autant plus rapide que la température de vieillissement augmente.

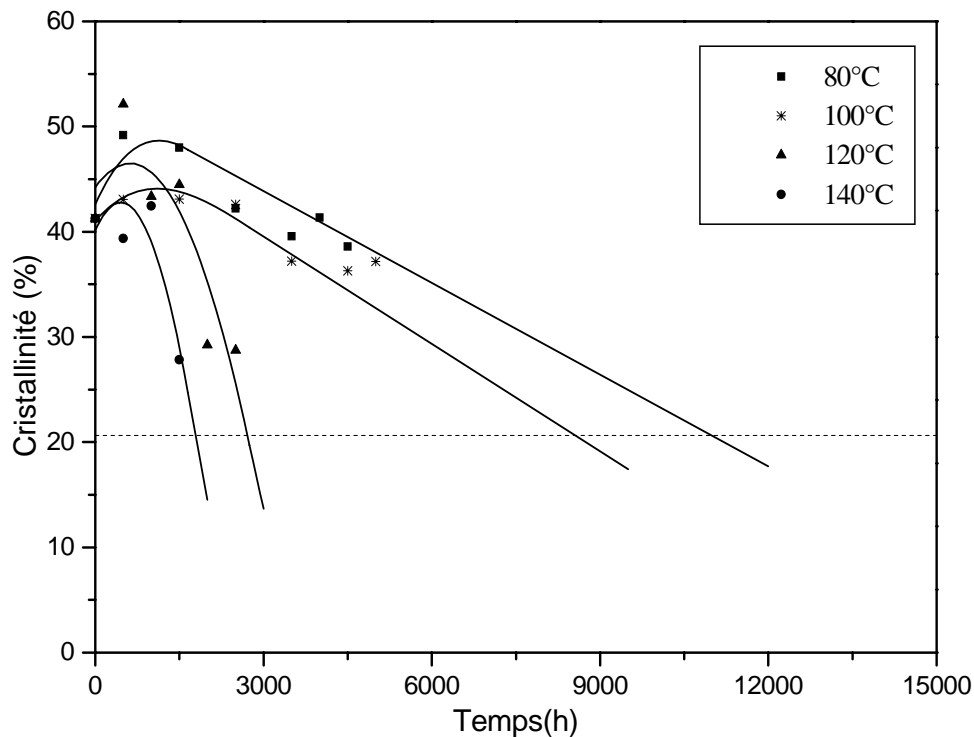


Fig. IV.27 : Variation de la cristallinité en fonction du temps de vieillissement.

En exploitant les résultats de la figure IV.27, nous déterminons le graphique d'endurance thermique relié à la cristallinité. La courbe obtenue est représentée dans la figure IV.28. Cette courbe est une droite croissante qui vérifie la loi d'Arrhenius. La durée de vie du matériau est donnée par l'équation suivante :

$$t = 1.61 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{4795}{T}\right) \quad (4.18)$$

La relation (4.18) permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation qui est égale 9.5 kcal/mol. Par extrapolation du graphique d'endurance thermique à une durée de vie de 20 000h, on déduit la valeur de l'indice de température de l'isolant soit : 69°C.

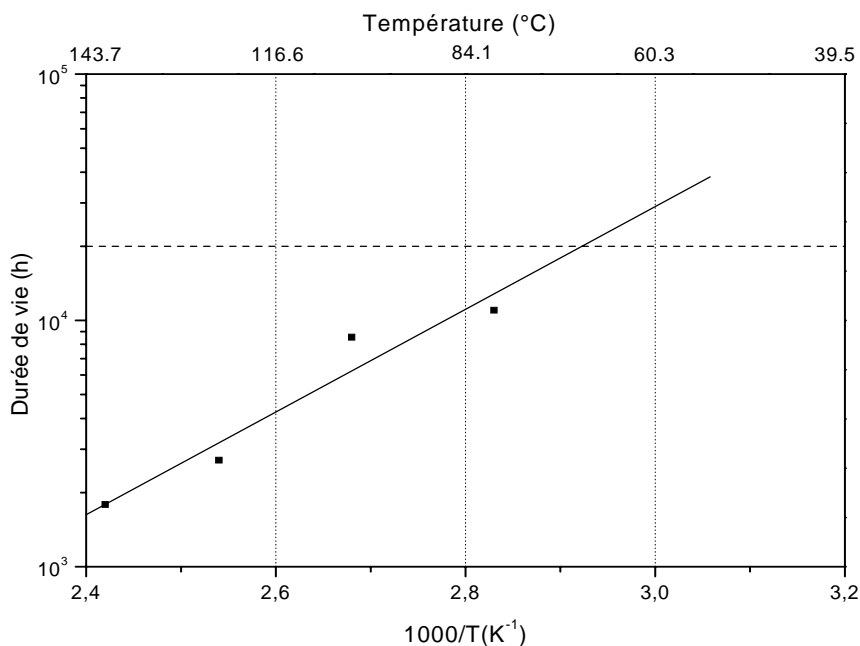


Fig. IV.28 : Graphe d'endurance thermique relié à la cristallinité.

IV.6 DISCUSSIONS GENERALES DES RESULTATS

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

IV.6.1 Effet de vieillissement sur le comportement diélectrique

De nombreux travaux effectués sur ce sujet permettent d'affirmer que l'ensemble de nos résultats sont en accord avec ceux publiés dans la littérature [9,12-14,17,22,23]. Nos expériences conduisent à distinguer deux cas de vieillissement :

- Vieillissement à des températures inférieures à la température de fusion cristalline (vieillissement à 80°C et 100°C) : Dans ce cas le vieillissement se traduit par une évolution physique interne (au niveau de la morphologie) conduisant à une augmentation du taux de cristallinité (Tableaux IV.6 et IV.7). Par conséquent le facteur de pertes diélectriques présente des valeurs nettement inférieures à celles obtenus avant vieillissement. Pour ces

deux températures nous pouvons conclure que nous avons une amélioration de la qualité de l'isolant du point de vue pertes diélectriques. Nous savons, d'après l'étude bibliographique effectuée, que dans les polymères semi-cristallins le taux de cristallinité maximal n'est atteint qu'au terme de recuit prolongé à des températures inférieures à la température de fusion cristalline. Dans ce cas, le vieillissement thermique se traduit par une post-cristallisation [24].

- Vieillissement à des températures supérieures à la température de fusion cristalline (vieillissement à 120°C et 140°C) : Dans ce cas le vieillissement cause d'une part une diminution de la viscosité du PRC au cours du vieillissement, ce qui a comme conséquence une grande mobilité des porteurs de charges [25], conduisant ainsi à une augmentation du facteur de pertes diélectriques (figures IV.3, IV.7.a, IV.7.b), et à une diminution de la résistivité transversale (figure IV.6). D'autre part, notre étude met en évidence l'apparition d'une forte concentration des groupes carbonyles après vieillissement. Ces groupes, identifiés avec la FTIR (figures IV.22.d, IV.22.e), sont dus à l'oxydation et jouent un rôle très important dans la dégradation des propriétés diélectriques et à l'augmentation du facteur de pertes diélectriques [10]. C. Kim *et al.* [104] ont mis en évidence l'existence d'une similitude dans l'évolution du facteur de pertes diélectriques et l'indice carbonyle en fonction du temps de vieillissement.

Il ressort de nos résultats que le temps de vieillissement n'a aucune influence sur la permittivité relative, elle reste pratiquement constante. Dans le domaine fréquentiel, les valeurs prononcées après vieillissement sont attribuées à l'agrandissement de la phase amorphe après vieillissement thermique aux hautes températures [34]. Il est bien connu que dans les matériaux semi-cristallins, le facteur de pertes diélectriques et la permittivité relative sont influencés par la morphologie qui gouverne l'effet de polarisation [34].

IV.6.2 Effet du vieillissement sur le comportement mécanique

L'ensemble des expériences réalisées a conduit à mettre en évidence la réduction des propriétés mécaniques (allongement à la rupture et résistance à la traction) du PRC soumis à la contrainte thermique (figures IV.14, IV.15). Cette diminution est directement liée à la dégradation thermo-oxydante qui s'accompagne de coupure de chaînes, dont la vitesse augmente avec l'élévation de la température de vieillissement. Les coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moléculaire moyenne du matériau et du taux de réticulation. Ce dernier est estimé dans notre étude par un essai d'allongement à chaud (Hot-Set-Test). Le résultat obtenu met en évidence trois phases d'évolution (figure IV.19) :

- Dans la première phase, l'allongement à chaud augmente rapidement ce qui implique une forte diminution du degré de réticulation.
- Dans la deuxième phase, la caractéristique est pratiquement stationnaire et le vieillissement n'a pratiquement aucun effet sur le degré de réticulation.
- La troisième phase où on assiste à une augmentation de l'allongement, surtout dans le cas des températures 120°C et 140°C qui se traduit par une perte du degré de réticulation.

D'autre part les coupures de chaînes contribuent à la formation des groupes vinyloxy et vinylidènes [43]. Ces groupes sont responsables du changement de couleur du PRC durant le vieillissement aux hautes températures.

Il convient de signaler que la cristallinité joue un rôle prépondérant dans l'évolution des propriétés mécaniques. Nos résultats mettent en évidence une similitude dans l'évolution des propriétés mécaniques (figures IV.14, IV.15) et la cristallinité (figure IV.27). Les mêmes constatations se dégagent des travaux de D. Andjelkovic *et al.* [48].

En se basant sur nos résultats, la dégradation du PRC, qui s'accompagne d'une perte de masse, s'effectue selon trois phases. Durant la première phase, la dégradation se fait avec une vitesse relativement importante. La deuxième phase est caractérisée par une augmentation de la vitesse, tandis que durant la troisième phase on assiste à une diminution de la vitesse : la dégradation tend vers la saturation, c-à-d que l'antioxydant est complètement consommé.

La prédiction de la durée de vie de notre matériau nous a permis d'affirmer que le comportement mécanique du PRC sous vieillissement thermique est bien décrit par le modèle d'Arrhenius, basé sur un processus chimique, et le modèle d'Eyring basé sur un principe thermodynamique. Les énergies d'activation découlant du premier modèle, les enthalpies et les entropies d'activation qui s'obtiennent du deuxième modèle sont un peu différentes de celles rencontrées dans la littérature [64-68,70].

IV.6.3 Effet du vieillissement sur la structure morphologique du PRC

L'ensemble des analyses physico-chimiques menées dans notre étude permet de mettre en évidence l'apparition de plusieurs changements au niveau de la morphologie du PRC au cours du vieillissement. Certains sont mineurs (vieillissement à 80°C et 100°C), et d'autres sont très perceptibles (vieillissement à 120°C et 140°C).

Les changements suivants sont à noter :

- L'analyse des spectres infrarouges (figures IV.22 (a,b,c,d,e)) montre que le vieillissement thermique à 80°C et 100°C n'a pratiquement aucun effet sur la composition chimiques du PRC. Les mêmes groupes chimiques et fonctionnels que ceux obtenus avant vieillissement sont présents. Le vieillissement à 120°C et 140°C fait apparaître une zone de forte absorption entre 1500 cm^{-1} et 1900 cm^{-1} , accompagnée par une diminution des pics caractérisant l'antioxydant. Cette zone présente la gamme d'absorption des groupes carbonylés dus à l'oxydation. Ces groupes carbonylés sont estimés qualitativement par l'indice carbonylé présenté au Tableau IV.5. Cet indice présente des valeurs nettement supérieures après vieillissement à 120°C et 140°C. L'oxydation, qui est en stade très avancé pour ces deux températures, a deux conséquences principales sur les propriétés du PRC. La première, d'ordre mécanique, se traduisant par des coupures de chaînes macromoléculaires qui sont responsables de la chute brutale des propriétés mécaniques; et la seconde d'ordre diélectriques, se manifestant par une forte augmentation du facteur de pertes diélectriques.
- L'analyse Enthalpique Différentielle (DSC) montre, d'une façon générale que le pic endothermique principal qui correspond à la fusion de la partie cristalline du PRC, est pointu après vieillissement à 80°C et 100°C. Cette forme reflète l'existence de chaînes cristallines de tailles uniformes et bien alignées. Ce phénomène se traduit par une augmentation du taux de cristallinité et un faible décalage du pic de la température de fusion cristalline vers les hautes températures (Tableau IV.6). Les vieillissements à 120°C et 140°C causent une diminution de l'intensité du pic principal. Ce dernier devient de plus en plus large et se déplace vers les faibles températures. Ce phénomène est attribué à l'existence de chaînes courtes dues aux coupures de chaînes à hautes températures favorisées par l'oxydation [42,82,103,104]. Les formes différentes des pics, la position et l'enthalpie de fusion de chaque pic ont une relation avec la distribution des épaisseurs et le perfectionnement des lamelles cristallines.
- L'examen des spectres obtenus par la diffraction aux rayons X montre que le vieillissement thermique n'a aucune influence sur la phase cristalline du PRC. Les diffractogrammes obtenus présentent les mêmes pics dans les mêmes positions que l'échantillon vierge,

néanmoins nous avons noté un changement (diminution) dans l'intensité des pics ce qui met en évidence une évolution dans la cristallinité du matériau au cours du vieillissement.

La cristallinité du PRC augmente au début de vieillissement puis diminue (figure IV.27). L'augmentation de la cristallinité au début du vieillissement a deux causes :

- La réorganisation des régions imparfaitement cristallisées lors de la fabrication du matériau et ceci dans le cas de vieillissement à faibles températures (80°C et 100°C), ce qui donne aux lamelles de la phase cristalline plus d'homogénéité du point de vue épaisseur [97,119]. Ce phénomène peut être confirmé aussi par le déplacement du pic de fusion cristalline vers les hautes températures dans les thermogrammes de la DSC. Il est bien connu aussi que le recuit des polymères semi-cristallins favorise l'alignement des chaînes en mouvement [120,121].
- A hautes températures au-delà de la température de fusion cristalline, les coupures de chaînes liant les différentes parties de la phase amorphe donnent plus de degré de liberté aux segments libérés pour se cristalliser [97,105]. Sebaa et *al.* [122] ont rapporté que la création de nouvelles liaisons polaires intermoléculaires formées par les groupes carbonyles dus à l'oxydation peut contribuer aussi à l'augmentation de la cristallinité.

En se référant aux vieillissements thermiques à 120°C et 140°C, c-à-d au vieillissement à des températures supérieures à la température de fusion cristalline du PRC, la forte décroissance de la cristallinité après des temps de vieillissement courts, accompagnée d'un grand déplacement du pic endothermique principal, mesuré par la DSC, vers les basses températures indique que le PRC a souffert d'une forte dégradation thermique. En effet, après une période d'exposition aux hautes températures relativement longue, les parties cristallines du matériau deviennent amorphes ce qui facilite la diffusion de l'oxygène et donne lieu à une forte dégradation thermo-oxydative. Cette dernière a comme conséquence les coupures des chaînes macromoléculaires du matériau [123,124].

Le même mécanisme de dégradation peut être aussi observé aux vieillissements thermiques à 80°C et 100°C. La dégradation thermique se manifeste dans ce cas avec des vitesses faibles, à cause de la partie cristalline qui ne se fonde pas à ces températures, et nécessite de longues périodes d'exposition à la chaleur.

BIBLIOGRAPHIES

- [1] B. Gustafsson, J.-O. Boström, R.C. Dammert, “Stabilization of peroxide Crosslinked polyethylene”, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* Vol. 261/262, pp. 93-99, 1998.
- [2] I.Ghasemi, J. Morshedian, “The effect of co-agent on the peroxide crosslinking of LDPE”, *Iranian Polymer Journal*, Vol. 12, pp. 119-125, 2003.
- [3] Novites et *al.*, “Scorch extending curing/cross-linking composition”, U.S. Patent 6, 197, 213, 2001.
- [4] C.E.I. 540, “Méthodes d’essais pour les enveloppes isolantes et les gaines des câbles électriques rigides et souples (Mélanges élastomères et thermoplastiques)”, Edition 1983.
- [5] C.E.I. 216, “Guide for the determination of thermal endurance properties of electrical insulating materials, Part 1”, 1990.
- [6] C.E.I. 611, “Guide for the preparation of test procedures for evaluating the thermal endurance of electrical insulation systems”, Edition 1978.
- [7] C.E.I. 502 “Câbles de transport d’énergie isolés par diélectriques massifs pour les tensions assignées de 1kV à 30kV”, Edition 1997.
- [8] J.F. May, G. Vallet, “Contributions à l’étude des propriétés électriques de certains types de polymères à l’état solide”, *R.G.E. Tome 81, N° 4*, pp. 255-262, Avril 1972.
- [9] A.Boubakeur, Y. Mecheri, M. Boumerzoug, “Comportement diélectrique et mécanique du polyéthylène réticulé chimiquement soumis à un vieillissement thermique continu”, *Annales de Chimie, Science des matériaux*, Vol. 25, pp. 457-470, 2000.
- [10] J. Verdu, “Vieillissement des plastiques”, *AFNOR Technique*, Edition Eyroles, Paris 1984.
- [11] A.Motori, G.C. Montanari, S. Gubanski, “Low-Frequency dielectric properties for diagnosis of aging in polymeric cables”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 59, pp. 1715-1724, 1996.
- [12] Y. Mecheri, “Influence du vieillissement thermique continu sur les propriétés diélectriques et mécaniques du PRC utilisé dans l’isolation des câbles moyenne tension”, Thèse de Magister, ENP, Octobre 1998.
- [13] A.Medjoub, “Influence des vieillissements thermique et électrique sur les propriétés diélectriques et mécaniques du PRC utilisé dans l’isolation des câbles moyenne tension”, Thèse de Magister, C.U.B, Béjaia, 1997.
- [14] A.Boubakeur, A. Madjdoub, M. Boumerzoug, “Influence of thermal aging on the

- properties of cross-linked polyethylene used as electrical insulation of medium voltage cables”, 10th International Symposium on High Voltage Engineering, Montréal, Québec, Canada, August 25-29 1997.
- [15] J.C. Dubois, “Propriétés diélectriques”, Techniques de l’Ingénieur, Publication A3140, 1984.
- [16] A.Motori, F. Sandrolini, G.C. Montanari, “Chemical, physical and microstructural properties of thermally aged XLPE cable models”, IEEE, Conference Record of the International Symposium on Properties and Applications of Dielectric Materials, pp. 764-768, Beijing, China, September 12-16 1988.
- [17] A.Motori, F. Sandrolini, G.C. Montanari, “Degradation and electrical behaviour of aged XLPE cable models”, IEEE, Proceeding of the 3rd International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 352-358, 3-6 July 1989.
- [18] P. Frübing, D. Blischke, R. Gerhard-Multhaupt, M. Salah Khalil, “Complete relaxation map of polyethylene: filler-induced chemical modifications as dielectric probes”, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 34, pp. 3051-3057, 2001.
- [19] R. Bartnikas, “Performance characteristics of dielectrics in the presence of space charge”, IEEE. Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 4, N°5, pp. 544-557, October 1997.
- [20] N. Shimizu, N. Hirano, K. Horii, “Diagnosis of oxidation in XLPE by $\tan\delta$ characteristics”, IEEE, Proceeding of the 3rd International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 267-271, 3-6 July 1989.
- [21] N. Hirano, T. Tsujimura, N. Shimizu, K. Horii, “Diagnosis of the aged XLPE cable using frequency and temperature characteristics of $\tan\delta$. II”, IEEE, Proceeding of the 21st Symposium on Electrical Insulating Materials, pp. 179-182, 1988.
- [22] H. St-Onge, C.H. de Turreil, M. Duval, R. Bartnikas, “Thermal capability of solid Dielectric cable materials”, IEEE, 7th Conference and Exposition on Power Electric Research, Transmission and Distribution, pp. 51-58, April 1979.
- [23] H.St-Onge, R. Bartnikas, M. Braunovic, C.H. de Turreil, M. Duval, “Research to determine the acceptable emergency operating temperatures for extruded dielectric cables”, EPRI, Final Report, EL.938, Project 933-1, November 1978.
- [24] J. Verdu, “Vieillissement physique”, Techniques de l’Ingénieur, Publication A3150, 1980.
- [25] M. Nedjar, “Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l’isolation des câbles de H.T”, Thèse de Magister, U.T.O, Tizi-Ouzou, Décembre 1991.
- [26] **L. Boukezzi**, A. Boubakeur, M. Lallouani, “Le comportement électrique du polyéthylène réticulé chimiquement PRC sous la contrainte thermique”, 4^{eme} Conférence Nationale sur la Haute Tension (CNHT), pp. 59-62, Ghardaïa, Algérie, 16-17 Janvier 2002.

- [27] P.J. Philips, “Morphology-electrical property relations in polymers”, IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 13, pp. 69-81, 1978.
- [28] B.I. Sazhin, N.G. Podosenova, “Electrical conductivity of polymers- VII. Effect of crystallization”, Polymer Science (USSR), Vol. 6, Issue 1, pp. 162-169, 1964.
- [29] V.A. Kargin, N.G. Podosenova, G.P. Adrianova, B.I. Sazhin, “The effect of spherulite dimensions on electroconductivity”, Polymer Science (USSR), Vol. 9, Issue 2, pp. 323-328, 1967.
- [30] L.E. Amborski, “Structural dependence of the electrical conductivity of polyethylene terephthalate”, Journal of Polymer Science, Vol. 62, pp. 331-346, 1962.
- [31] L. Boudou, J. Guastavino, “Influence of temperature on low-density polyethylene films through conduction measurement”, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 35, pp. 1555-1561, 2002.
- [32] A. Motori, F. Sandrolini, G.C. Montanari, “DC electrical conductivity of XLPE cable models aged under multiple thermal-electrical stresses”, IEEE, Proceeding of the 4th International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 285-290, 22-25 June 1992.
- [33] “Impedance/Gain-phase analyser 4194A”, Operation Manual, Hewlett Packard, 1989.
- [34] F. Kremer, A. Schönhals, “Broadband dielectric spectroscopy”, Springer Company, Berlin, Germany, 2003.
- [35] J.-L. Parpal, E. David, J. -N. Séguin, J.-P. Crine, “Microphysical characterization of XLPE cable insulation after electrical aging”, IEEE, Power Cable and Accessories 10kV-500kV, pp. 160-164, November 1993.
- [36] E.L. Leguenza, R. Robert, J.A. Giacometti, “ Dielectric and viscoelastic properties of Cross-linked Polyethylene aged under multi stressing conditions”, IEEE, Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11, N° 3, pp. 406-417, 2004.
- [37] Y. Mizuno, M. Nagao, M. Kosaki, N. Shimizu, K. Horii, “Evaluation of ethylene-propylene rubber as electrical insulating material for a superconducting cable”, IEEE, Transactions on Electrical Insulation, Vol. 27, N° 6, pp. 1108-1117, December 1992.
- [38] M. Reuter, E. Gockenbach, H. Borsi, “Dielectric spectroscopy of multistress aged XLPE-cable insulation for examination of synergic effects”, IEEE, Proceeding of International Symposium on Electrical Insulating Materials, pp. 277-280, Kitakyushu, Japan, June 5-9 2005.
- [39] **L. Boukezzi**, A. Boubakeur, M. Lallouani, “Dielectric characterisation of thermally aged XLPE in the frequency range of 20Hz to 100kHz”, 1st International Meeting on Electronics & Electrical Science and Engineering, IMESE’06, Djelfa, Algeria, 2006.
- [40] Y. Mecheri, **L. Boukezzi**, A. Boubakeur, M. Lallouani, “Dielectric and mechanical behaviour of cross-linked polyethylene under thermal aging”, IEEE, Annual Report of

- Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 560-563, 2000.
- [41] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, M. Meyer, “Vieillissement thermique du polyéthylène réticulé”, Journées d’études des polymères, JEPO 18, Groupe Français d’études et d’applications des polymères, 1990.
- [42] A.Motori, F. Sandrolini, G.C. Montanari, “A contribution to the study of aging of XLPE insulated cables”, IEEE, Transactions on Power Delivery, Vol. 6, N° 1, pp. 34-42, January 1991.
- [43] S. Luzuriaga, J. Kovarova, I. Fortelny, “Degradation of pre-aged polymers exposes to simulated recycling: Properties and thermal stability”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, Issue 6, pp. 1226-1232, June 2006.
- [44] **L. Boukezzi**, A. Boubakeur, M. Lallouani, “Endurance thermique du Polyéthylène Réticulé Chimiquement (PRC) utilisé dans l’isolation des câbles MT”, 5th Regional Conference of Arab Countries CIGRE Committees, Algiers Algeria, 21-23 June 2004.
- [45] A. Boubakeur, **L. Boukezzi**, M. Lallouani, D. Abdesselam, “Thermal aging influence on the electrical and mechanical behaviour of XLPE”, 12th International Symposium on High Voltage Engineering, 12th ISH, pp. 959-962, Bangalore, India, 2001.
- [46] **L. Boukezzi**, A. Boubakeur et M. Lallouani, “Endurance thermique du PRC utilisé dans l’isolation des câbles de Moyenne Tension de l’ENICAB”, 3^{ème} Séminaire National de Génie Electrique, SNGE’2001, Biskra, Octobre 2001.
- [47] M. Celina, K.T. Gillen, R.L. Clough, “Inverse temperature and annealing phenomena during degradation of Crosslinked polyolefins”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 61, pp. 231-244, 1998.
- [48] D. Andjelkovic, N. Rajakovic, “Influence of accelerated aging on mechanical and structural properties of cross-linked polyethylene (XLPE) insulation” IEEE, Electrical Engineering, Vol. 83, pp. 83-87, 2001.
- [49] C. Katz, A. Dima *et al.*, “Emergency over load characteristics of extruded dielectric cables operating at 130°C and above”, IEEE. Transactions on Power Apparatus and Systems, December 1984.
- [50] S.O. Han, D.W. Lee, O.H. Han, “Thermal degradation of Crosslinked high density polyethylene”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 63, pp. 237-243, 1999.
- [51] L. Gervat, P. Morel, “Analysis of the main parameters affecting the change of color and physical properties of weathered PVC profiles”, Journal of Vinyl & Additive Technology, Vol. 2, N° 1, pp. 37-43, 1996.
- [52] I. Jakubowicz, N. Yarahmadi, T. Gevert, “Effects of accelerated and natural ageing on plastized polyvinyl chloride (PVC)”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 66, pp. 415-421, 1999.

- [53] Y. T. Soheir, N. A. Jeannette, W.S. Magdy, "Thermal and mechanical behaviour of flexible poly(vinyl chloride) mixed with some saturated polyesters", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91, pp. 385-392, 2006.
- [54] **L. Boukezzi**, "Influence du vieillissement thermique sur les propriétés électriques et mécaniques du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension – Essais sur éprouvettes-", Thèse de Magister, ENP, 2000.
- [55] **L. Boukezzi**, A. Boubakeur, M. Lallouani, "Conséquence de dégradation d'une isolation électrique de type PRC soumise à un vieillissement thermique accéléré", 5^{ème} Conférence Nationale sur la Haute Tension (CNHT), pp. 151-154, Oran, Algérie, 1à 3 Décembre 2003.
- [56] A. Boubakeur, **L. Boukezzi**, M. Lallouani, "The effect of thermal aging influence on the electrical and physical behaviour of XLPE", International Conference on Advances in Processing Testing and Application of Dielectric Materials, APTADM'2001, Special Edition of *Przegląd Elektrotechniczny*, pp. 201-204, Wroclaw, Pologne, 2001.
- [57] **L. Boukezzi**, M. Nedjar, L. Mokhnache, M. Lallouani, A. Boubakeur, "Thermal aging of cross-linked polyethylene", *Annales de Chimie, Science des Matériaux*, Vol. 31, N° 5, pp. 561-569, 2006.
- [58] B. Sultan "Crosslinking of polyolefin", *The Polymeric Materials Encyclopaedia* ©, CRC press. Inc., 1996.
- [59] R. Fournie, "Les isolants en électrotechnique. Essais, mécanismes de dégradation, applications industrielles", Edition Eyroles, Paris, 1990.
- [60] L. Deschamps, C. Caillot, M. Pars, J. Perret, "L'utilisation des matériaux synthétiques pour l'isolation des câbles haute tension et très haute tension", *R.G.E.*, Tome 83, N°5, pp. 343-360, Mai 1983.
- [61] T. Yamazaki, T. Seguchi, "ESR study on chemical crosslinking reaction mechanisms of polyethylene using a chemical agent. Effect of amine type antioxidants", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, pp. 349-356, 1999.
- [62] T.W. Dakin, "Electrical Insulation deterioration treated as a chemical rate process", *AIEE Transactions*, Vol. 67, pp. 113-122, 1948.
- [63] S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, "The theory of rate processes", McGraw-Hill, NY, 1941.
- [64] G. Mazzanti, G.C. Montanari, "A comparison between XLPE and EPR as insulating materials for HV cables", *IEEE, Transactions on Power Delivery*, Vol. 12, N° 1, pp. 15-28, January 1997.
- [65] G.C. Montanari, A. Motori, "Short-term thermal endurance characterization of polymeric cable insulating materials: Use of oxidative stability measurements", *IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 3, N° 4, pp. 561-566, August 1996.

- [66] G.C. Montanari, G. Mazzanti, A. Motori, A. Campus, U.H. Nilsson, "Comparison of cross-linked polyethylene compounds by short-term electrical and thermal tests", IEEE, Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 287-291, October 1997.
- [67] G.C. Montanari, Z. Yingsuo, "Notes on the thermogravimetric point slope procedure for thermal endurance characterization of insulating materials", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 1, N° 6, pp. 1026-1033, December 1994.
- [68] M.A. Morsy, M.H. Shwehdi, "Electron spin resonance spectral study of PVC and XLPE insulation materials and their life time analysis", Spectrochimica Acta Part A, Vol. 63, Issue 3, pp. 624-630, March 2006.
- [69] G. C. Montanari, A. Motori, A.T. Bulinski, S.S. Bamji, J.Densley, "Application of oxidation induction time and compensation effect to the diagnosis of HV polymeric cable insulation", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 3, N° 3, pp. 351-360, June 1996.
- [70] J.P. Crine, "A molecular model to evaluate the impact of aging space charges in polymer dielectrics", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation", Vol. 4, N° 5, pp. 487-495, October 1997.
- [71] D.L. Tabb, J.J. Sevicik, J.L. Koenig, "Fourier transform infrared study of the effects of irradiation on polyethylene", Journal of Polymer Science: Polymer Physics Editions, Vol. 13, Issue 4, pp. 815-824, 1975.
- [72] D. Srivastava, P. Kumar, G.N. Mathur, "Thermo-oxidative degradation studies of ternary blends of polyethylenes", Advances in Polymer Technology, Vol. 23, N° 1, pp. 59-70, 2004.
- [73] L. Boudou, J. Guastavino, "Physico-chemical observations on polyethylene base resin under the effect of thermal ageing", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 35, pp. 1-4, 2002.
- [74] M. Blazso, B. Zelei, E. Jakab, "Thermal decomposition of low-density polyethylene in the presence of chlorine-containing polymers", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 35, pp. 221-235, 1995.
- [75] G.A. George, M. Celina, A.M. Vassallo, P.A. Cole-Clarke, "Real-time analysis of the thermal oxidation of polyolefins by FT-IR emission", Polymer Degradation and Stability, Vol. 48, pp. 199-210, 1995.
- [76] S.B. Dalal, R.S. Gorur, "Aging of distribution cables in service and its simulation in the laboratory", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, N°1, pp. 139-146, February 2005.
- [77] S.S. Bamji, A.T. Bulinski, H. Suzuki, M. Matsuki, Z. Iwata, "Luminescence in crosslinked polyethylene at elevated temperatures", Journal of Applied Physics, Vol. 74, N° 8, pp. 5149-5153, October 1993.
- [78] X. Colom, J. Cañavate, J.J. Suñol, P. Pagès, J. Saurina, F. Carrasco, "Natural and

- artificial aging of polypropylene-polyethylene copolymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, pp. 1685-1692, 2003.
- [79] B. Wojtkowaik, M. Chabanel, “Spectrochimie moléculaire”, *Technique&Documentation*, 1983.
- [80] T. Volke-Sepúlveda, E. Favela-Torres, A. Manzur-Guzmán, M. Limón-González, G. Trejo-Quintero, “Microbial degradation of thermo-oxidized Low-Density Polyethylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 73, pp. 1435-1440, 1999.
- [81] W.L. Mclaughlin, J. Silverman, M. Al-Sheikhly, W.J. Chappas, L. Zhan-Jun, A. Miller, W. Batsberg-Pedersen, “High-Density polyethylene dosimetry by transvinylene FTIR analysis”, *Journal of Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 56, pp. 503-508, 1999.
- [82] V. Sáenz de Juano-Arbona, A. Vallés-Lluch, L. Contat-Rodrigo, A. Ribes-Greus, “Chemical and thermal characterization of high and low-density irradiated polyethylenes”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, pp. 1953-1958, 2002.
- [83] A. Vatansever, P.J. Phillips, “Physico-chemical analysis of a failed cable”, *IEEE, Transactions on Electrical Insulation*, Vol. 24, N° 6, pp. 1121-1132, 1989.
- [84] H. Herman, J. Thomas, G. Stevens, “Spectroscopic and chemometrics analysis of cable condition in the Artemis Program”, *IEEE, International Conference on Solid Dielectrics (ICSD)*, pp. 623-627, July 5-9 2004.
- [85] M. Gamez-Garcia, R. Bartnikas, M.R. Wertheimer, “Modification of XLPE exposed to partial discharges at elevated temperature”, *IEEE, Transactions on Electrical Insulation*, Vol. 25, N° 4, pp. 688-692, August 1990.
- [86] E. David, J.-M. Fourmigué, J.-L. Parpal, J.-P. Crine, “Correlation between FTIR spectra and birefringence measurements in XLPE cable insulation”, *IEEE, Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 602-609, 18-21 October 1992.
- [87] J.-P. Crine S. Haridoss, “Oxidation and thermal resistance of HMW-PE and XLPE H.V. Cables”, *IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation*, pp. 219-224, Boston, MA, June 5-8, 1988.
- [88] J.P. Crine, S. Péliou, Y. McNicoll, H. St-Onge, “A critical evaluation of analytical techniques for the characterization of extruded dielectric cables”, *IEEE, Transactions on Electrical Insulation*, Vol. 26, N° 1, pp. 131-139, 1991.
- [89] E. David, J.-L. Parpal, J.-P. Crine, “Influence of mechanical strain and stress on the electrical performance of XLPE cable insulation”, *IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation*, pp. 170-173, Pittsburgh, PA USA, June 5-8 1994.
- [90] P.K. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal, R. Raman, V. Choudhary, “Study on the degradation of low-density polyethylene in the presence of cobalt stearate and benzil”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 99, pp. 236-243, 2006.

- [91] E.L. Leguenza, G.C. Silva, J.V. Gulmine, P.C.N. Scarpa, D.K. Das-Gupta, "Dielectric behaviour of AC aged XLPE cables", IEE, Dielectric Materials Measurements and Applications, pp. 241-246, 2000.
- [92] A.Rivatton, S. Cambon, J.-L. Gardette, "Radiochemical ageing of ethylene-propylene-diene elastomers. 4. Evaluation of some anti-oxidants", Polymer Degradation and stability, Vol. 91, pp. 136-143, 2006.
- [93] P.M. Dejean, V.A.A. Banks, C. Lacabanne, C. Mayoux, R.A. Fouracre, F. Pedroso, "A physico-chemical investigation of the possible causes of water treeing", IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 130-134, Baltimore, MD USA, June 7-10 1992.
- [94] K. Anandakumaran, W. Seidl, P.V. Castaldo, "Condition assessment of cable insulation system in operating nuclear power plants", IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, N° 3, pp. 376-384, June 1999.
- [95] H. Muto, S.S. Bamji, A.T. Bulinski, R.J. Densley, "A study of oxidation and water treeing in polyethylene", IEEE, Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 245-248, 14-17 October 2001.
- [96] R. Ross, W.S.M. Geurts, J.J. Smit, "FTIR microspectroscopy and dielectric analysis of water trees in XLPE", IEEE, 5th International Conference on Dielectric Materials, Measurements and Applications, pp. 313-317, 27-30 June 1988.
- [97] F. Khabbaz, A.-C. Albertsson, S. Karlsson, "Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation", Polymer Degradation and Stability, Vol. 63, pp. 127-138, 1999.
- [98] E. Miyagawa, K.-H. Nitta, A. Tanaka, "Effects of photo-oxidation on tensile deformation behaviour in low-density polyethylene", e-Polymer, Vol. 022, pp. 1-10, 2005.
- [99] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N.S. Allen, E. Fontan, "Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data", Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry, Vol. 147, pp. 213-224, 2002.
- [100] A. Akowska, "Service experience with PE and XLPE insulated power cables", IEEE, Power Cable and Accessories 10kV-500kV, pp. 46-49, November 1993.
- [101] A.C. Albertsson, S.O. Andersson, S. Karlsson, "The mechanism of biodegradation of polyethylene", Polymer Degradation and Stability, Vol. 18, Issue 1, pp. 73-87, 1987.
- [102] M. Elvira, P. Tiemblo, J.M. Gómez-Elvira, "Changes in the crystalline phase during the thermo-oxidation of a metallocene isotactic polypropylene. A DSC study", Polymer Degradation and Stability, Vol. 83, pp. 509-518, 2004.
- [103] S.M. Gubanski, G.C.Montanari, A.Motori, "TSDC investigations of thermally and electro-thermally aged cable models", IEEE, Conference Record of the Symposium on the Electrical Insulation, pp. 54-57, Pittsburgh, PA USA, June 5-8 1994.

- [104] C. Kim, Z. Jin, P. Jiang, Z. Zhu, G. Wang, "Investigation of dielectric behavior of thermally aged XLPE cable in the high-frequency range", *Polymer Testing*, Vol. 25, pp. 553-561, 2006.
- [105] M.S. Rabello, J.R. White, "The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 56, pp. 55-73, 1997.
- [106] K. Kohayashi, S. Nakayama, T. Niwa, "A new estimation method of thermal history in crosslinked polyethylene", *IEEE, Proceeding of the 4th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials*, pp. 678-681, Brisbane Australia, July 3-8 1994.
- [107] Y. Paolini, G. Ronca, J.L. Feijoo, E.D. Silva, J. Ramirez, A.J. Müller, "Application of the SSA calorimetric technique to characterise an XLPE insulator aged under multiple stresses", *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol. 202, N° 9, pp. 1539-1547, 2001.
- [108] <http://materiaux.ecam.fr/savoirplus/dsc/dscla.html>
- [109] M. Celina, K.T. Gillen, J. Wise, R.L. Clough, "Anomalous aging phenomena in crosslinked polyolefin cable insulation", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 48, N° 5, pp. 613-626, 1996.
- [110] N.C. Bilingham, P. Prentice, T.J. Walker, *Journal of Applied Polymer Science Symposium*, 1976; 57,287.
- [111] F.-W. Shen, H.A. McKellop, R. Salovey, "Morphology of chemically crosslinked ultrahigh molecular weight polyethylene", *Journal of Biomedical Mater Research*, Vol. 41, pp. 71-78, 1998.
- [112] L. Contat-Rodrigo, A.R. Greus, "Biodegradation studies of LDPE filled with biodegradable additives: Morphological changes. I", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 83, pp. 1683-1691, 2002.
- [113] J.V. Gulmine, L. Akcelrud, "Correlations between the processing variables and morphology of crosslinked polyethylene", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 94, pp. 222-230, 2004.
- [114] C.R. Anil Kumar, S. Deepa, A.K. Mishra, R. Sarathi, "Investigation into the failure of XLPE cables due to electrical treeing: a physico chemical approach", *Polymer Testing*, Vol. 22, pp. 313-318, 2003.
- [115] R. Sarathi, S. Das, C.R. Anil Kumar, R. Velmurugan, "Analysis of failure Crosslinked Polyethylene cables because of electrical treeing : A physicochemical approach", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, pp. 2169-2178, 2004.
- [116] K. Wang, N. Yoshimura, K. Murata, Y. Tanaka, T. Takada, "Space-charge characteristics in polyethylene", *Journal of Applied Physics*, Vol. 84, N° 3, pp. 1546-1550, 1998.

- [117] S. Ratner, A. Weinberg, G. Marom, "Morphology and mechanical properties of crosslinked PE/PE composite materials", *Polymer Composites*, Vol. 24, N° 3, pp. 422-427, 2003.
- [118] R. Nath, M.M. Perlman, "Effect of crystallinity on charge storage in polypropylene and polyethylene", *IEEE, Transactions on Electrical Insulation*, Vol. 24, N° 3, pp. 409-412, June 1989.
- [119] J.C. Duart, C. Boisdon, P. Vuarchex, B. Ai, "Étude des paramètres de vieillissement d'un système d'isolation film PETP-huile minérale", *Journal de Physique III*, Vol. 4, pp. 443-455, 1994.
- [120] K.D. Pae, J.A. Sauer, "Effects of thermal history on *i*-PP", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 12, Issue 8, pp. 1901-1919, 1968.
- [121] J. Verga, "Polypropylene: structure, blends and composites", *Chapitre trios (crystallisation, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene)*, Chapman Hall, London, 1995.
- [122] M. Sebaa, C. Servens, J. Pouyet, "Natural and Artificial weathering of low-density polyethylene calorimetric analysis", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 46, Issue 6, pp. 1049-1053, 1992.
- [123] M. Mucha, "Rate of thermooxidation and polymer morphology", *Coll. & Polymer Science*, Vol. 264, pp. 1-8, 1986.
- [124] M. Mucha, "Oxygen uptake by isotactic polypropylene of different morphological structure", *Coll. & Polymer Science*, Vol. 264, pp. 113-116, 1986.

CONCLUSION GENERALE

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans la thématique de recherche dont l'objectif est de comprendre les mécanismes de dégradation thermique de l'isolation des câbles haute tension. Cet axe de recherche a été entamé au début des années quatre-vingt dix par le Laboratoire de Haute Tension de l'Ecole Nationale Polytechnique en collaboration avec l'Entreprise des Industries des Câbles de Biskra (ENICAB) et la Câblerie d'Alger (CABEL). Les résultats des analyses effectuées sur le PRC vieilli thermiquement permettent de faire ressortir certaines corrélations entre les différents résultats visant à évaluer son état de vieillissement.

La première partie de notre thèse est consacrée aux expériences sur l'effet du vieillissement sur le comportement diélectrique du PRC. Nous avons montré que le vieillissement à des températures inférieures à la température de fusion cristalline se traduit par une augmentation de la cristallinité du PRC. Par conséquent le facteur de pertes diélectriques présente des valeurs nettement inférieures à celles obtenues avant vieillissement. Nous avons aussi caractérisé ces propriétés diélectriques sous des températures supérieures à la température de fusion cristalline du matériau. Dans ce cas le vieillissement se traduit par une forte concentration des groupes carbonyles (identifiés avec la FTIR) dus à l'oxydation. Ces groupes jouent un rôle très important dans la dégradation des propriétés diélectriques et à l'augmentation du facteur de pertes diélectriques. Il ressort de nos résultats que le temps de vieillissement n'a aucune influence sur la permittivité relative qui reste pratiquement constante. Dans le domaine fréquentiel, les valeurs prononcées de la permittivité relative, après vieillissement, sont attribuées à l'agrandissement de la phase amorphe après vieillissement thermique aux hautes températures.

Dans la seconde partie nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement mécanique du PRC sous la contrainte thermique. Nous avons mis en évidence la réduction des propriétés mécaniques. Cette diminution est directement liée à la dégradation thermo-oxydante qui s'accompagne de coupure de chaînes. Ces coupures contribuent à la formation des groupes vinyloxy et vinyloxydés 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. Nos résultats mettent en évidence une similitude dans l'évolution des propriétés mécaniques et la cristallinité. En se basant sur nos résultats, la dégradation du PRC, qui s'accompagne d'une perte de masse, s'effectue selon trois phases avec différentes vitesses.

La prédiction de la durée de vie de notre matériau nous a permis d'affirmer que le comportement mécanique du PRC sous le vieillissement thermique est bien décrit par le modèle d'Arrhenius, basé sur un processus chimique, et le modèle d'Eyring basé sur un principe thermodynamique. Les énergies d'activation découlant du premier modèle, les enthalpies et les entropies d'activation qui s'obtiennent du deuxième modèle sont un peu différentes de celles rencontrées dans la littérature.

L'objectif de la troisième partie de cette thèse était l'identification des effets du vieillissement thermique sur la morphologie du PRC. L'ensemble des analyses physico-chimiques menées (FTIR, DSC, Xray) permet de mettre en évidence l'apparition de plusieurs changements au niveau de la morphologie du PRC au cours du vieillissement. Certains sont mineurs (vieillissement à 80°C et 100°C), et d'autres sont très perceptibles (vieillissement à 120°C et 140°C). En résumé nous pouvons dire que :

- L'analyse des spectres infrarouges montre l'apparition d'une zone de forte absorption entre 1500 cm^{-1} et 1900 cm^{-1} après vieillissement à 120°C et 140°C, accompagnée par une diminution des pics caractérisant l'antioxydant. Cette zone présente la gamme

d'absorption des groupes carbonylés dus à l'oxydation. Cette dernière a deux conséquences principales sur les propriétés du PRC. La première, d'ordre mécanique, se traduisant par des coupures de chaînes macromoléculaires qui sont responsables de la chute brutale des propriétés mécaniques; et la seconde d'ordre diélectriques, se manifestant par une forte augmentation du facteur de pertes diélectriques.

- L'analyse Enthalpique Différentielle (DSC) montre, d'une façon générale l'existence de chaînes cristallines de tailles uniformes et bien alignées après vieillissement aux températures inférieures à la température de fusion cristalline du PRC. Ce phénomène se traduit par une augmentation du taux de cristallinité. Par contre pour les températures 120°C et 140°C on assiste à des coupures de chaînes. Ceci se traduit par une diminution de l'intensité du pic principal. Ce dernier devient de plus en plus large et se déplace vers les faibles températures.
- L'examen des spectres obtenus par la diffraction aux rayons X montre que le vieillissement thermique n'a aucune influence sur la phase cristalline du PRC, néanmoins nous avons noté une évolution dans la cristallinité du matériau au cours du vieillissement. La cristallinité du PRC augmente au début du vieillissement puis diminue. La diminution est d'autant plus rapide que la température de vieillissement augmente. En se référant aux vieillissements thermiques à 120°C et 140°C, la forte décroissance de la cristallinité après des temps de vieillissement courts, indique que le PRC a souffert d'une forte dégradation thermique. En effet, après une période d'exposition aux hautes températures relativement longue, les parties cristallines du matériau deviennent amorphes, ce qui facilite la diffusion de l'oxygène et donne lieu à une forte dégradation thermo-oxydative. La dégradation thermique a lieu aussi aux vieillissements thermiques à 80°C et 100°C mais avec des vitesses relativement faibles, à cause de la partie cristalline qui ne fond pas à ces températures. Une dégradation plus importante, nécessiterait dans ces cas, des périodes d'exposition à la chaleur relativement longues.

Du point de vue vérification de la qualité de l'isolant, en nous référant aux normes en vigueur, nous avons constaté que le PRC répond aux exigences des normes et ceci pour les températures de vieillissement de 80°C et 100°C.

Enfin, les perspectives dégagées de cette étude sont multiples : Les résultats expérimentaux obtenus peuvent être utilisés comme une base de données dans l'utilisation des systèmes d'intelligence artificielle (réseaux de neurones artificiels, logique floue, algorithmes génétiques), développés par les membres du Laboratoire de Haute Tension de l'ENP, dans la prédiction de la durée de vie des isolants solides soumis au vieillissement thermique. Ainsi il serait utile d'établir des modèles mathématiques pour une modélisation du vieillissement thermique des isolants solides. Des analyses physico-chimiques supplémentaires peuvent être envisagées pour une analyse plus complète du comportement du matériau entre autres : l'utilisation de la DSC dans le but d'étudier l'évolution de la température de transition vitreuse du PRC en fonction du temps de vieillissement, et l'utilisation de l'analyse mécanique dynamique pour déterminer avec exactitude les mécanismes moléculaires responsables de l'évolutions des propriétés mécaniques dans un grand domaine de températures et de fréquences. Une analyse par activation neutronique (AAN) est recommandée pour déterminer l'effet du vieillissement thermique sur la concentration en impuretés de l'isolant.

ملخص

تهدف هذه الأطروحة إلى دراسة تأثير التسخين الحراري على خصائص البوليتيلان المعرّق كيميائياً المستعمل كعازل في صناعة الكوابل الكهربائية (18/30 kV) المصنّعة من طرف مؤسسة صناعة الكوابل الكهربائية ببسكرة (ENICAB). العمل العلمي المنجز يهدف إلى تشخيص تأثير التسخين الحراري المسرّع على الخصائص العازلة، الميكانيكية والفيزيوكيميائية للبوليتيلان المعرّق كيميائياً. الجديد في هذه الدراسة، أنها تحتوي على نتائج إضافية مهمة اعتمدت على تقنيات فيزيوكيميائية لتشخيص التغيّر الحاصل تحت تأثير التسخين على مستوى التركيبة الكيميائية للبوليتيلان. قدّمنا في الجزء الأول من هذه الأطروحة تغيرات خصائص العزل الكهربائي (معامل الضياع العزلي، السماحية النسبية و المقاومة الأفقية) بدلالة زمن التسخين، الحرارة و التواتر. الجزء الثاني خُصّص لتغيرات الخصائص الميكانيكية بدلالة زمن التسخين و الجزء الثالث لتشخيص التغيرات الحاصلة، تحت تأثير الحرارة، على مستوى التركيبة الكيميائية للبوليتيلان. اعتمدنا في هذا التشخيص على مجموعة من التجارب الفيزيوكيميائية: FTIR، DSC و Xray. النتائج المحصل عليها أثبتت بأن للتسخين الحراري أثر كبير على خصائص البوليتيلان المعرّق كيميائياً.

كلمات مفتاحية:

التسخين الحراري، البوليتيلان المعرّق كيميائياً، خصائص العزل الكهربائي، الخصائص الميكانيكية، التشخيص الفيزيوكيميائي.

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude de l'influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension (18/30 kV) fabriqués par l'Entreprise Nationale des Industries des Câbles de Biskra (ENICAB). Les travaux de recherche réalisés consistent à caractériser les propriétés diélectriques, mécaniques et physico-chimiques du PRC soumis à un vieillissement thermique accéléré. L'originalité de cette étude réside dans le fait qu'elle présente un complément de résultats de caractérisation basé sur des techniques physico-chimiques pour identifier les changements causés par le vieillissement à l'échelle moléculaire.

Dans une première partie, nous présentons les variations des propriétés diélectriques (facteur de pertes diélectriques, permittivité relative et résistivité transversale) en fonction du temps du vieillissement, de la température et de la fréquence. La deuxième partie est consacrée à l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement, et la troisième partie, à la caractérisation des changements causés par la contrainte thermique au niveau de la structure moléculaire du PRC. Cette caractérisation physico-chimique est effectuée en utilisant des analyses FTIR, DSC et Xray. Les résultats obtenus montrent que le vieillissement thermique a une grande influence sur les propriétés du PRC.

Mots-clés :

Vieillessement thermique, Polyéthylène Réticulé Chimiquement (PRC), Propriétés Diélectriques, Propriétés Mécaniques, Caractérisation Physico-chimique.

Abstract

This thesis concerns the study of thermal aging effects on the properties of Cross-Linked Polyethylene (XLPE) used as insulation in medium voltage cables (18/30kV) manufactured by the Cables Industry Firm of Biskra (ENICAB). The research work carried out consists to characterize the dielectric, mechanical and physico-chemical properties of the XLPE subjected to an accelerated thermal aging. The originality of this study lies in the fact that we present a complement of results based on the physico-chemical analysis to identify the molecular changes in the XLPE structure caused by thermal aging.

In a first part, we present the variations of the dielectric properties (dielectric losses factor, relative permittivity and transversal resistivity), according to the aging time, the temperature and the frequency. The second part is devoted to the mechanical properties evolution according to the aging time, and the third part, to characterize changes which take place in the molecular structure of XLPE under thermal constraint. This physico-chemical characterization was carried out using FTIR, DSC and Xray analysis. The obtained results show that thermal aging has a great influence on the XLPE properties.

Key-words:

Thermal aging, Cross-Linked Polyethylene (XLPE), Dielectric Properties, Mechanical Properties, Physico-chemical Characterization.