

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou



Faculté de Génie Electrique et de l'Informatique

Département d'Electrotechnique



# Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en

Electrotechnique

**Spécialité**

***ENTRAINEMENTS ÉLECTRIQUES***

## Thème

Vieillessement hydrothermique du  
polyméthacrylate de méthyle

**Proposé et dirigé par :**

M<sup>r</sup> M. Nedjar

M<sup>r</sup> F. Namani

**Etudié par :**

M<sup>r</sup> MOUAS L'Hocine

M<sup>r</sup> SLIMANI Saïd

Promotion : 2012/2013

# Remerciements

Au terme de ce travail, nous tenons à exprimer nos remerciements les plus sincères à notre promoteur Monsieur M. NEDJAR qui a été à l'origine de ce travail, pour ses conseils et ses encouragements qui nous ont beaucoup éclairci à mener à bien la réalisation de ce travail. Qu'il trouve ici notre profonde reconnaissance.

D'autre part, nous vifs remerciements au personnel du Laboratoire de CABEL (Câblerie Électrique d'ALGER sis a Gué de Constantine) qui nous ont aidés à effectuer notre stage pratique en particulier Monsieur A. CHIRABA.

Notre vive gratitude vont également à notre co-promoteur Monsieur F. NAMANI enseignant à l'Université MMTO pour sa constante disponibilité et le soutien qu'il nous a apporté pour à bien ce travail.

Nous remercions également Monsieur le président et Messieurs les membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger notre modeste travail.

Nous remercions aussi toute personne qui, de près ou de loin, nous a aidés à réaliser ce travail.

# Dédicace

- ✂ *Je dédie ce modeste travail :*
- ✂ *A mes très chers parents qui sont la cause de m'être un jour un Cadre qui peut donner quelque chose à sa patrie*
- ✂ *A Mon frère (Hakim) et mes sœurs (Hakima et Kheira), et toute la famille sans exception.*
- ✂ *A tous ceux qui m'ont aidé durant ma vie universitaire.*
- ✂ *A tous la promotion Entraînement Electrique.*

*S-SLIMANI*



- ✂ *A ma grande mère.*
- ✂ *A Mes très chères parents, pour leur sacrifice et leur dévouement pour mon bonheur.*
- ✂ *A Mes frères et mes sœurs, et toute la famille sans exception.*
- ✂ *A Tous mes amis.*
- ✂ *A toute ma promotion Entraînement Electrique.*
- ✂ *A ceux qui m'aime-Je dédie ce travail*

*H-MOUAS*

# ∞ Résumé ∞

✂ L'objectif principale de notre mémoire consiste à étudier l'effet de vieillissement hydrothermique sur la rigidité diélectrique des isolants solides en particulier le polyméthacrylate du méthyle (PMMA) qui connu sous le nom commercial de plexiglas.

✂ Cette étude comporte deux grandes parties : une partie bibliographique et une autre réservée aux résultats expérimentaux constitués du chapitre IV et V.

✂ Dans le premier chapitre sont exposées les propriétés des polymères et du polyméthacrylate de méthyle en particulier: définition, formulation, propriétés physiques, chimiques, mécaniques, ainsi que son utilisation,...etc.

✂ Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de l'effet du vieillissement hydrothermique sur les propriétés des isolants solides.

✂ Le troisième chapitre traite la rupture diélectrique des isolants solides : mécanismes de claquage, tenue diélectrique à court et long termes et une description du modèle statistique de Weibull et son application à l'étude de la rupture diélectrique des isolants solides a été présentée.

✂ Le quatrième et le cinquième chapitre sont réservés à la description du dispositif expérimental, aux essais effectués, aux résultats obtenus et à leur interprétation.

✂ Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale et des perspectives sur le travail.

**Mots clés :** polyméthacrylate du méthyle, vieillissement hydrothermique, la rigidité diélectrique, claquage.

# Sommaire

## *Sommaire*

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

### ***Chapitre I – Présentation du polyméthacrylate de méthyle***

1. Généralités.....	02
1.1. Définition de la matière plastique .....	02
1.2. Les polymères .....	02
1.2.1. Définition .....	02
1.2.2. Historique des polymères .....	02
1.2.3. Classification des polymères .....	02
a. Thermoplastiques .....	02
b. Thermodurcissables .....	03
c. Élastomères.....	03
1.2.4. Préparation des polymères .....	03
a. Polymérisation en chaîne.....	03
b. Polycondensation.....	03
1.2.5. Structure des polymères .....	04
a. Polymères linéaires.....	04
b. Polymères ramifiés .....	04
c. Polymères tridimensionnel .....	04
1.2.6. Caractéristiques des polymères .....	05
1.2.7. Comportement mécanique et thermique .....	05
2. Description générale de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) .....	05
2.1. Définition et notion de base .....	05
2.1.1. Monomères constitutifs .....	06
a. Méthacrylate de méthyle .....	06
b. Les réactions chimiques pour produire le MMP .....	06
c. Les réactions chimiques de produire le poly méthacrylate de méthyle.....	07
2.1.2. Différents PMMA .....	07
a. PMMA choc .....	07
b. PMMA chaleur .....	07
2.1.3. Procédé de polymérisation .....	07
a. Polymérisation radicalaire en suspension.....	07
b. Polymérisation radicalaire en masse .....	08
b.1. Procédé plaques coulées.....	08
b.2. Procédé masse continu .....	08
c. Polymérisation radicalaire et anionique en solution.....	08
c.1. Procédé continu en solution.....	08
c.2. Polymérisation an ionique en solution .....	09
2.1.4. Structure .....	09
a. Copolymère de méthacrylate de méthyle .....	09
b. PMMA choc .....	09

2.1.5. Propriétés du polyméthacrylate de méthyle .....	09
a. Propriétés physiques du PMMA.....	09
b. Propriétés mécaniques du PMMA.....	09
c. Propriétés électrique .....	10
d. Propriétés thermiques .....	10
e. Propriétés chimiques .....	10
f. Propriétés optiques .....	11
g. Propriétés acoustiques .....	11
h. Propriétés de mise en œuvre.....	11
3. Recyclage .....	11
4. Utilisation de PMMA .....	11
5. Les avantages et les inconvénients du poly méthacrylate de méthyle .....	12
5.1. Avantages .....	12
5.2. Inconvénients .....	12

## ***Chapitre II – Vieillessement hydrolytiques des isolants solides***

1. Vieillessement.....	13
1.1. Vieillessement physique des polymères .....	13
a. Avec transfert de masse .....	13
b. Sans transfert de masse .....	13
1.1.1. Aspect généraux .....	14
1.2. Pénétration de solvant .....	15
1.2.1. Facteurs d'influence sur l'absorption de solvant.....	15
a. Structure chimique du motif structural élémentaire .....	16
b. Morphologie .....	16
c. Taux de réticulation.....	16
1.2.2. Conséquences physiques de l'absorption d'un solvant.....	17
a. Plastification .....	17
b. Gonflement .....	17
2. Vieillessement hydrolytique des polymères .....	19
2.1. Réaction d'hydrolyse .....	19
2.2. Mécanismes.....	19
a. Groupe ester.....	19
b. Groupe amide .....	19
c. Groupe imide .....	19
2.3. Caractéristiques .....	20
2.4. Conséquences et cinétique de l'hydrolyse .....	21
3. Vieillessement physique par absorption d'eau .....	21
3.1. Hydrophile d'un polymère .....	21
3.1.1. Définition .....	21
3.1.2. Influence de la structure chimique sur la teneur en eau $W_m$ .....	21
3.1.3. Influence des conditions d'exposition à l'eau .....	22
3.2. Conséquences physiques de l'absorption d'eau .....	22

3.2.1. Plastification par l'eau.....	22
3.2.1.1. Principe de plastification.....	22
3.2.1.2. Conséquences de la plastification.....	23
3.2.2. Gonflement différentiel.....	23
3.2.2.1. Au niveau microscopique.....	23
3.2.2.2. Au niveau macroscopique.....	23
3.2.3. Endommagement d'un polymère par démixtion.....	24
3.2.4. Perte d'adjuvants.....	24
3.2.5. Conséquences sur les propriétés diélectriques.....	24
4. Vieillissement thermique.....	25
4.1. Définition.....	25
4.2. Processus chimiques intervenant dans la dégradation thermique des isolants solides.....	25
4.2.1. Processus de dégradation des polymères.....	25
a. Oxydation.....	25
b. Réticulation.....	25
c. Réaction de dépolymérisation.....	25
d. Autres mécanismes.....	26
5. Endurance thermiques.....	26
5.1. Position de problème.....	26
5.2. Principe de la détermination de l'endurance thermique des isolants solides.....	27
5.3. Choix des températures de vieillissement.....	28
5.4. Durée de vie.....	28
5.5. Vitesse de dégradation.....	29
6. Vieillissement hydrothermique.....	30

### ***Chapitre III- Modèle statistique de Weibull et son application à la rupture diélectrique des isolants solides***

1. Modèle statistique de Weibull.....	31
1.1. Bases du modèle.....	31
1.2. Modèle à deux paramètres.....	33
1.3. Modèle à trois paramètres.....	33
1.4. Signification des paramètres.....	33
1.4.1. Paramètre d'échelle $X_0$ .....	33
1.4.2. Paramètre de forme.....	33
1.4.3. Paramètre de localisation $X_s$ .....	34
2. Avantages de la loi de Weibull.....	34
3. Application du modèle de Weibull à l'étude de la tenue diélectrique des isolants solides.....	34
3.1. Tenue électrique à long terme.....	35
3.2. Tenue diélectrique électrique à court terme.....	35

---

**Chapitre IV- Etude expérimentale**

1. Échantillons .....	37
2. Dispositifs expérimentaux.....	37
2.1. Dispositif de vieillissement des éprouvettes .....	37
2.2. Mesure de la rigidité diélectrique.....	39
2.3. Dispositif de mesure des épaisseurs .....	40
3. Déroulement des essais .....	41
3.1. Conditionnement des échantillons .....	41
3.2. Essais de rigidité diélectrique.....	41

**Chapitre V- Résultats et discussions**

1. Analyse statistique.....	43
1.1. Calcul des probabilités de rupture .....	43
1.2. Lissage des points expérimentaux.....	43
1.3. Détermination des facteurs d'échelle et de forme .....	44
2. Résultats et discussion.....	44
2.1. Diagramme de Weibull à deux paramètres .....	44
a. Avant vieillissement .....	44
b. Vieillissement à 80 <sup>0</sup> C .....	44
c. Vieillissement à 100 <sup>0</sup> C .....	47
2.2. Variation de la rigidité diélectrique en fonction du temps de vieillissement .....	49
2.3. Variation du facteur de forme en fonction du temps de vieillissement.....	50
3. Discussion et essai d'interprétation.....	51
Conclusion.....	52
Bibliographie	

# Introduction générale

## Introduction

Avec l'avènement et le développement de nouvelles techniques de production d'isolants, en particulier synthétiques, les chimistes ont créé une large palette de matériaux diélectriques dans les polymères issus du pétrole. Ces matériaux possèdent des propriétés mécaniques, électriques, thermiques,... bien meilleurs à celle des isolants naturels.

Les matériaux isolants subissent des dégradations plus au moins importantes dans le temps sous l'influence de divers contraintes : électriques, thermiques, humidité... etc.

Les essais de vieillissement accélérés réalisés en laboratoire fournissent des indications sur la tenue diélectrique des isolants et permettent d'effectuer une sélection efficace qui répond à la conjoncture actuelle : baisse de coûts de fabrication et sauvegarde ou même amélioration de la fiabilité.

Le travail présenté dans ce mémoire consiste à étudier l'effet de vieillissement hygrothermique sur la rigidité diélectrique du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui est connu sous le nom commercial de plexiglas. Cette étude comporte deux grandes parties : une partie bibliographique et une autre réservée aux résultats expérimentaux constitués du chapitre IV et V.

Dans le premier chapitre sont exposées les propriétés des polymères et du polyméthacrylate de méthyle en particulier: définition, formulation, propriétés physiques, chimiques, mécaniques, ainsi que son utilisation,...etc.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de l'effet du vieillissement hydrothermique sur les propriétés des isolants solides.

Le troisième chapitre traite la rupture diélectrique des isolants solides : mécanismes de claquage, tenue diélectrique à court et long termes et une description du modèle statistique de Weibull et son application à l'étude de la rupture diélectrique des isolants solides a été présentée.

Le quatrième et le cinquième chapitre sont réservés à la description du dispositif expérimental, aux essais effectués, aux résultats obtenus et à leur interprétation.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale et des perspectives sur le travail.

# Chapitre 1

Présentation général du  
polyméthacrylate de méthyle

## 1. Généralités

### 1.1. Définition de la matière plastique

Techniquement, c'est une matière susceptible d'acquérir une déformation permanente sous l'action de contrainte convenable, contrairement à la déformation élastique qui est seulement transitoire. Une matière plastique est un mélange contenant une matière de base qui est susceptible d'être moulée ou qui a été moulée [1].

### 1.2. Les polymères

#### 1.2.1. Définition

Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux grâce à :

- ✓ Leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées ;
- ✓ Leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels) ;
- ✓ Leur possibilité de recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques. Les polymères sont des matériaux composés de très longues chaînes (macromolécules), elles-mêmes formées de molécules élémentaires (monomères) assemblées entre elles. Ces chaînes sont principalement constituées d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène. D'autres éléments, notamment le chlore, l'azote ou le fluor, peuvent encore intervenir dans la composition de la chaîne [2].

#### 1.2.2. Historique des polymères

La notion de macromolécule n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie. de nombreux chercheurs ne voient la que par des agrégats ou micelles. Il faut attendre les années 1920-1930 pour que l'idée de macromolécule soit bien acceptée, notamment grâce aux travaux d'Hermann Staudinger [3]. Le développement industriel consécutif de la science macromoléculaire a été accéléré en suite par la seconde guerre mondiale. Les États-Unis d'Amérique ont été coupés lors de leur entrée en guerre de leur approvisionnement en caoutchouc naturel en provenance d'Asie du sud-est. Ils ont alors dû lancer un immense programme de recherche visant à trouver des substituts de synthèse.

#### 1.2.3. Classification des polymères

Trois grandes familles de polymères peuvent être distinguées : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

##### a. Thermoplastiques

Sous l'effet de la chaleur, les chaînes de ces polymères glissent les unes par rapport aux autres. Le polymère se ramollit, peut se déformer et être mis en forme. Après refroidissement, la forme donnée est figée. Sous l'action de la chaleur, le polymère redevient malléable et peut être remis en forme [2].

**b. Thermodurcissables**

Les thermodurcissables ou thermodurs sont des matières réticulées (macromolécules tridimensionnelles). Au cours de leur transformation, la structure finale des macromolécules est obtenue par des réactions chimiques irréversibles [4].

**c. Élastomères**

Les élastomères sont des matières réticulées d'une manière incomplète. Le degré de réticulation est faible à la différence des thermodurcissables. Les pontages permettent aux macromolécules de revenir en place plus ou moins rapidement après une déformation sous contraintes. C'est la propriété fondamentale des élastomères [4].

**1.2.4. Préparation des polymères**

Au sens large, le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères). Il existe deux types de polymérisation: la polycondensation et la polymérisation en chaîne, communément appelée polymérisation. On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères :

- ✓ La polymérisation en chaîne, pour produire par exemple le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène.
- ✓ La polycondensation (polymérisation par étapes, pour produire par exemple le PET (Polyéthylène téréphtalate)) [5,6].

**a. Polymérisation en chaîne**

Une réaction de polymérisation en chaîne est une réaction conduisant à la formation de polymères par additions successives de monomères sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire [7].

**b. Polycondensation**

Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation. Dans ce cas, les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réactions d'initiation, sont de type ionique. Par un choix judicieux du groupement ionique initiateur on peut, dans certains cas, obtenir une réaction stéréospécifique, c'est-à-dire que la disposition des monomères dans le polymère n'est pas aléatoire, mais au contraire orientée. C'est la seule façon d'obtenir des polymères semi-cristallins aux propriétés mécaniques particulières, et qui ont, par exemple, donné lieu à des applications dans le domaine des élastomères de synthèse [8].

### 1.2.5. Structure des polymères

Les structures des polymères sont [8] :

#### a. Polymères linéaires

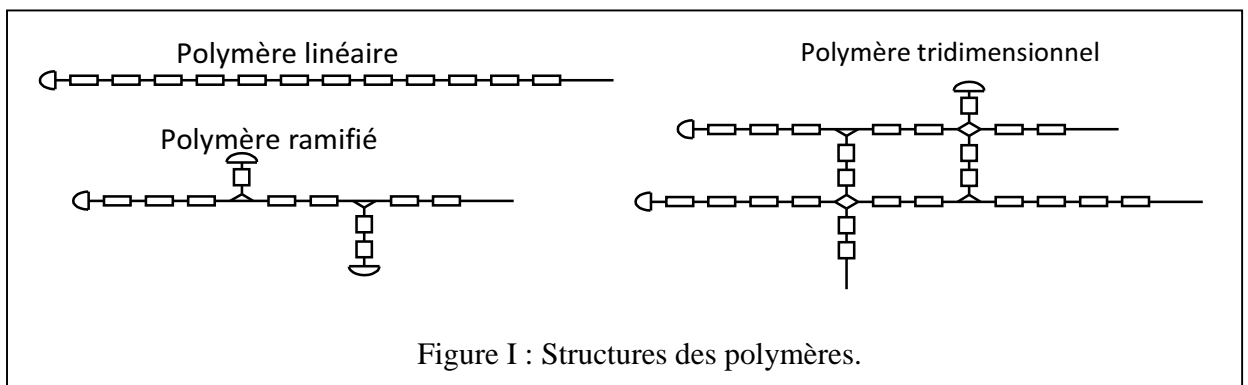
Les molécules des polymères linéaires sont formées de longues chaînes de monomères reliés les uns à la suite des autres par des liaisons chimiques. Dans certains cas, les monomères sont, en outre, organisés régulièrement dans l'espace, et le composé obtenu est partiellement cristallisé : on dit qu'il est semi-cristallin. Le polyéthylène (PE), de formule  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ , où  $n$  dépend des conditions de préparation ( $n$  peut atteindre plusieurs centaines de milliers), l'alcool polyvinylique et le chlorure de polyvinyle (PVC) sont des exemples types.

#### b. Polymères ramifiés

Dans les polymères ramifiés, certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale. Les ramifications peuvent être dues à des impuretés ou à la présence de monomères ayant plusieurs groupes réactifs. Les polymères formés de monomères présentant des ramifications, comme le polystyrène et le polypropylène, ne sont pas considérés comme des polymères ramifiés.

#### c. Polymères tridimensionnels

Dans les polymères tridimensionnels, plusieurs chaînes principales sont reliées à des chaînes latérales au niveau de « nœuds ». Avec un faible degré de co-liaisons latérales, un réseau lâche est obtenu et le polymère reste essentiellement bidimensionnel. Dans les polymères tridimensionnels lamellaires, la cohésion reste faible dans certaines directions de l'espace. Certains de ces composés peuvent se trouver sous forme de cristaux liquides, de liants pour les colles, peintures ou vernis. Avec des degrés élevés de co-liaisons latérales, on obtient une structure fortement tridimensionnelle. Parmi ces derniers composés, on peut citer les produits fibreux, les élastomères, les matières plastiques et les thermoplastiques, les résines et certains revêtements de surface. Par exemple, dans le caoutchouc vulcanisé, les liaisons latérales sont formées par des atomes de soufre. Les plastiques thermostables (comme l'ébonite ou les résines thermodurcissables) sont des exemples de polymères tridimensionnels ; leur structure est tellement rigide que, par chauffage, ils se décomposent ou brûlent, mais ne ramollissent pas. D'une façon générale, en jouant sur le degré de polymérisation, la composition chimique des monomères et les transformations thermiques, on peut obtenir toute une gamme de produits depuis l'état presque liquide à l'état de solide semi-cristallin.



### 1.2.6. Caractéristiques des polymères

Un polymère donné n'est pas un corps pur, mais un mélange de macromolécules de différentes tailles, et de compositions variées si l'on a plusieurs monomères différents. Ainsi, pour caractériser un polymère, on utilise des données statistiques : composition chimique moyenne, masse moléculaire moyenne, degré de polymérisation, structure (amorphe ou semi-cristallin), indice de poly-dispersité (dispersion en masse autour de la masse moyenne) [8].

### 1.2.7. Comportement mécanique et thermique

Les propriétés mécaniques des polymères dépendent fortement de la température [9]. A basse température, la plupart des polymères présentent un état vitreux : ils sont rigides. Lorsque la température augmente, ils passent par un état de transition : pour une plage de températures spécifique du polymère, les chaînes macromoléculaires glissent les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit. Cette plage de températures est appelée température de transition vitreuse, notée  $T_g$ . À une température plus élevée, le polymère passe par un plateau caoutchoutique : son comportement est Visco - élastique. À cet état, les forces de Van Der Waals et la réticulation entre chaînes servent de force de rappel lorsque l'on déforme le matériau (élasticité). Enfin, lorsque l'on élève la température de polymères peu réticulés, on peut assister à une phase d'écoulement visqueux, correspondant au dé enchevêtrement des chaînes. Ce dernier comportement est utilisé pour mettre en forme les matières plastiques. Certains polymères présentent également un point de fusion supérieur à  $T_g$  [8].

- ✓ Les polymères étant utilisés la plupart du temps à température ambiante, on dit qu'ils sont élastomères si leur température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante (comportement caoutchoutique); ils sont plastomères (comportement rigide) dans l'autre cas [8].
- ✓ La nature du polymère, sa masse moléculaire moyenne, son degré de polymérisation, sa structure influent énormément sur la largeur de ces différents domaines et sur leur seuil d'apparition en fonction du temps ou de la température. Les propriétés mécaniques des polymères sont étudiées en rhéologie [8].

## 2. Description générale de polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

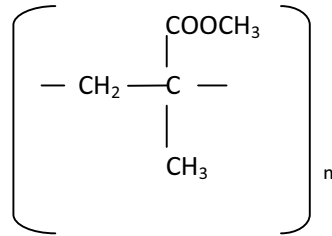
### 2.1. Définition et notion de base

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et ses copolymères sont des thermoplastiques amorphes possédant d'excellentes propriétés optiques, d'exceptionnelles propriétés de tenue au vieillissement, une combinaison favorable de propriétés mécaniques (rigidité), résistance aux chocs et densité, une bonne résistance chimique (bases et acides dilués, hydrocarbures, huile...), et enfin de bonnes propriétés thermiques et électriques [9].

2.1.1. Monomères constitutifs [9]

a. Méthacrylate de méthyle

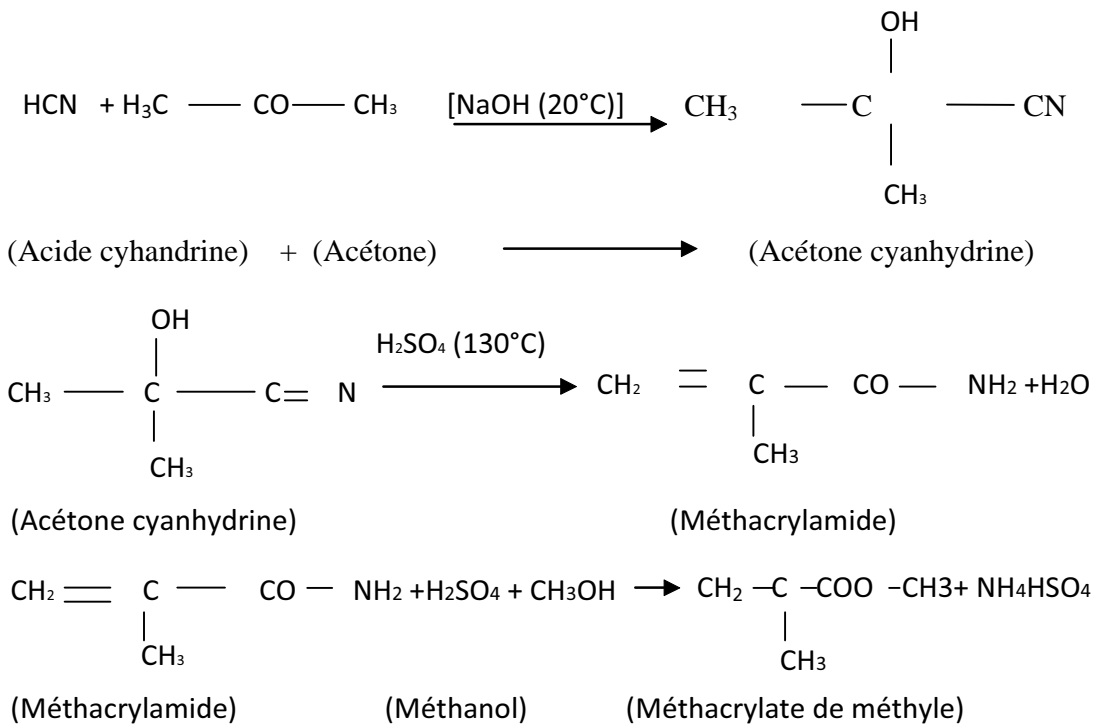
Le méthacrylate de méthyle (MMA) est le monomère principal des polymères méthacryliques.



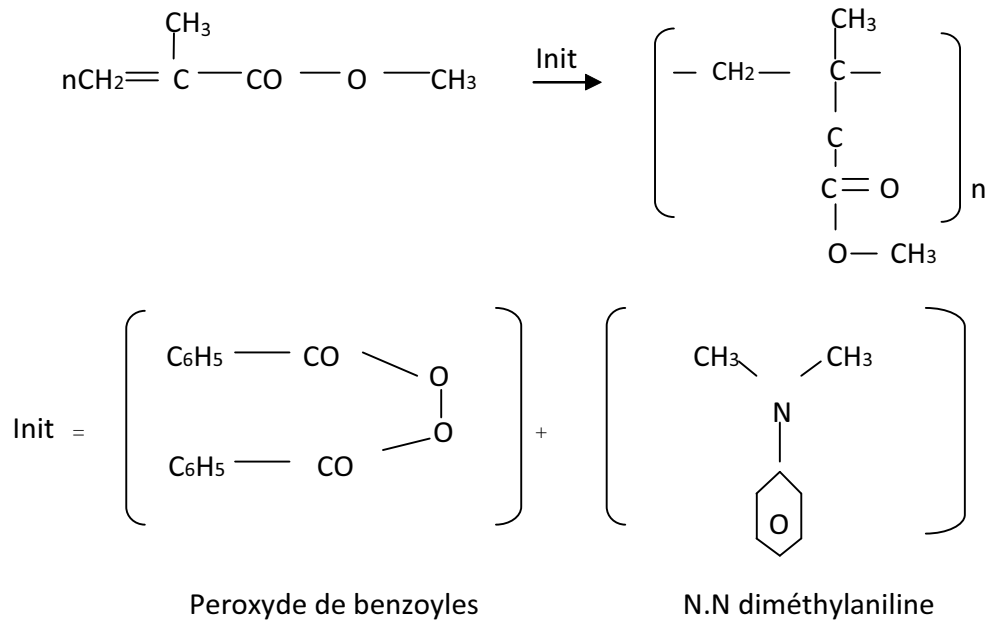
Il est préparé selon deux procédés principaux :

- ✓ transformation de la cyanhydrine de l'acétone en milieu sulfurique en sulfate de méthacrylamide, puis estérification après hydrolyse en présence de méthanol;
- ✓ oxydation de l'isobutane en méthacroléine puis en méthacrylate de méthyle

b. Les réactions chimiques pour produire le MMP sont [10] :



## c. Les réactions chimiques pour produire le polyméthacrylate de méthyle [10] :



## 2.1.2. Différents PMMA

## a. PMMA choc

Pour renforcer les propriétés choc du PMMA, tout en restant transparent, on ajoute un élastomère à base d'acrylate de butyle préparé en polymérisation en émulsion dont l'indice de réfraction est proche du PMMA [9].

## b. PMMA chaleur

D'autres comonomères tels que le maléimide, l'acide méthacrylique sont utilisés pour améliorer la tenue thermique de la pièce finie [9].

## 2.1.3. Procédé de polymérisation

Le poly (méthacrylate de méthyle) a été synthétisé pour la première fois vers 1900 par le Docteur Otto Röhm en Allemagne et a été introduit à l'échelle industrielle aux États-Unis dans les années 1930. Trois procédés sont actuellement utilisés : la polymérisation en suspension, en masse (plaques coulées, masse continue) et en solution [9].

## a. Polymérisation radicalaire en suspension

La polymérisation a lieu en suspension dans l'eau et permet l'obtention de poudre. C'est un procédé discontinu qui impose la manipulation et le traitement d'importantes quantités d'eau, mais qui est toujours utilisé par certaines sociétés y ayant apporté des améliorations (réutilisation des eaux de filtration). Il a été remplacé par les procédés en masse ou solution pour la fabrication du PMMA et de ses copolymères [9].

**b. Polymérisation radicalaire en masse**

Il faut distinguer le procédé plaques coulées et le procédé masse continu [9].

**b.1. Procédé plaques coulées**

C'est un procédé de fabrication du PMMA permettant d'obtenir des plaques ou des blocs de PMMA. La polymérisation s'effectue en deux étapes :

- ✓ Pré polymérisation du méthacrylate de méthyle (10% à 20% de conversion) pour obtenir un sirop;
- ✓ Polymérisation de sirop entre deux glaces de verre dans une étuve ou dans une piscine.

Le procédé décrit ci-dessus est discontinu, mais il existe des procédés continus où l'on utilise des bandes d'acier polies à la place des glaces de verre [9].

**b.2. Procédé masse continu**

Ce procédé est l'un plus utilisés. Les étapes sont les suivantes :

- ✓ Préparation d'un mélange de MMA et de ses co-monomères et ajout d'amorceur et d'autres ingrédients [9].
- ✓ Refroidissement de la solution entre  $-40^{\circ}\text{C}$  et  $-20^{\circ}\text{C}$  suivant le procédé [9].
- ✓ Polymérisation en général dans un réacteur agité continu où le taux de conversion est amené entre 50% et 60% [9] ;
- ✓ Volatilisation par réchauffage rapide de la solution vers  $210^{\circ}\text{C}$  et évaporation des monomères n'ayant pas réagit [9].
- ✓ Dé-volatilisation qui peut se faire grâce à une extrudeuse ou à un « dévolatiliseur flache ». On obtient des granulés en fin de procédé. Les monomères évaporés sont condensés puis recyclés ou distillés pour alimenter le réacteur de mélange [9].

**C. Polymérisation radicalaire et anionique en solution****c.1. Procédé continu en solution**

La polymérisation a lieu en solution dans un solvant du polymère, en général un solvant aromatique comme le toluène. La réaction est menée de façon continue avec un procédé proche du procédé masse (seules les températures de polymérisation sont différentes). La réaction des monomères est quasi complète. Seul le solvant est recyclé. La polymérisation radicalaire contrôlée en solution permet l'obtention des structures à bloc de type MABuM : poly (méthacrylate de méthyle)- bloc-poly (acrylate de butyle)-bloc- poly(méthacrylate de méthyle) [9].

**c. 2. Polymérisation anionique en solution**

La polymérisation a lieu également dans un solvant aromatique : la réaction est amorcée par des composés organiques du lithium contrôlée par des ligands également lithinés. Le polymère obtenu a un taux de syndiotacticité élevé (>70%). C'est le procédé de fabrication de copolymères à

bloc poly (styrène)- bloc-polybutadiène-bloc-poly (méthacrylate de méthyle) (SBM) développés par Arkema suite aux travaux dans les années 1990 de la société Orkem [9].

#### 2.1.4. Structure

##### a. Copolymère de méthacrylate de méthyle

Ce sont des copolymères amorphes de masse molaire moyenne en poids de 70 000 g/mole à quelques millions pour les polymères obtenus par le procédé plaques coulées. Ce qui correspond respectivement à 700 et 10 000 unités de méthacrylate de méthyle par macromolécule [9]. Le PMMA est transparent, rigide, stable aux vieillissements mais cassant.

##### b. PMMA choc

C'est aussi un polymère amorphe constitué de deux phases distinctes : l'une continue (matrice) de poly (méthacrylate de méthyle) et l'autre discontinue comprenant des modules de copolymères statistiques de poly (acrylate de butyle) et de polystyrène dispersés dans la matrice de PMMA et dont la taille varie, en général de 0,1 à 0,3  $\mu\text{m}$ . Le PMMA choc est transparent car les deux phases ont les mêmes indices de réfraction. La résistance aux chocs est aussi une conséquence de cette structure à deux phases. Lors d'un choc, chaque nodule d'élastomère est capable d'absorber une certaine quantité d'énergie et de ce fait participer à l'arrêt de la fissure [9].

#### 2.1.5. Propriétés du polyméthacrylate de méthyle

##### a. Propriétés physiques du PMMA

- ✓ Le PMMA est surtout connu pour ses propriétés optiques exceptionnelles. Ce polymère amorphe est d'une transparence remarquable, dans la visible 380 à 780 nm, l'absorption de lumière n'atteint que 50% pour une épaisseur de 3 mm [11].
- ✓ Le PMMA se colore aisément y compris dans des teintes fumées pour vitrage [11].
- ✓ Le PMMA est hygroscopique : l'absorption d'eau en 24 h atteint 0,25% [11].
- ✓ Le PMMA a une densité de [12] :
- ✓ 1,195 à 0°C
- ✓ 1,190 à 20°C
- ✓ 1,188 à 25°C
- ✓ Le PMMA a d'excellentes résistances aux agents atmosphériques [13].

##### b. Propriétés mécaniques du PMMA

- ✓ Le PMMA est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse varie de 110 à 135°C selon les produits, c'est dire qu'à température ambiante il sera dur, rigide, cassant avec faible allongement [11].

- ✓ fluage : son fluage est assez limité. Au-delà de contraintes critiques, le PMMA est sujet au fendillement (casing). ce phénomène est même accentué en présence d'agents agressifs (alcools, essences...) [11].
- ✓ Choc : la résistance au choc est relativement faible et le polymère est cassant [10].
- ✓ Dureté : le PMMA se raye et les entretiens répétés peuvent altérer la qualité de surface mais inversement il se polit très facilement [11].
- ✓ Son module d'élasticité en traction est de 7,7 à 13 GPa [14].
- ✓ Sa contrainte de la rupture en traction est de 65 à 77 MPa [14].
- ✓ Son module de flexion est de 2,28 à 3,32 GPa [14].
- ✓ Sa contrainte de la rupture en flexion est de 84 à 110 MPa [14].
- ✓ Excellente tenue aux ultra-violets d'où une bonne résistance au vieillissement [15].

### c. Propriétés électriques

- ✓ Le PMMA est électrostatique, ce qui peut nuire à sa présentation (attraction de poussière), on peut pallier à cet inconvénient en utilisant le PMMA avec des produits antistatiques qui migrent en surface et le recouvre d'une couche conductrice [11].
- ✓ Résistance à l'arc excellent [16].
- ✓ Résistance transversale de  $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$  [16].
- ✓ Permittivité relative à 50 Hz : 3,3 à 3,9 [17].
- ✓ Facteur de dissipation diélectrique ( $\text{tg}\delta$ ) à 50 Hz : 0,04 à 0,05 [17].

### d. Propriétés thermiques

- ✓ Le PMMA est combustible et brûle lentement sans fumée excessive [11].
- ✓ La température maximale d'utilisation est faible  $< 80^\circ\text{C}$  [11].
- ✓ La température de fusion est de 210 à  $240^\circ\text{C}$  [11].
- ✓ La température de transition vitreuse est de 110 à  $135^\circ\text{C}$  [11].
- ✓ La température de résistance continue est de  $85^\circ\text{C}$  [11].
- ✓ La conductivité thermique :  $0,19\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$  [10].
- ✓ Le coefficient de dilatation thermique :  $0,7$  à  $0,8 \cdot 10^{-4}\text{K}^{-1}$  [11].

### e. Propriétés chimiques

- ✓ Le PMMA est insipide et sans odeur et reconnu pour ses qualités alimentaires [11].
- ✓ Jusqu'à  $60^\circ\text{C}$ , le PMMA résiste assez bien aux acides organiques et minéraux dilués ainsi qu'aux solutions alcalines diluées mais il est attaqué par les produits courants comme : l'acétone, l'alcool, le pétrole, le phénol, le carburant d'avion, le méthanol à 30%,...etc [11].
- ✓ Le PMMA peut être exposé à l'extérieur sans problème [16].
- ✓ Les résistances aux intempéries sont très bonnes [16].

**f. Propriétés optiques**

- ✓ L'angle de réflexion totale sur une surface intérieure est de 41 à 42°, ce qui permet la réalisation de conducteurs de lumière, fibre optiques [11].
- ✓ Son indice de réfraction (pour  $\lambda=587,7$  nm hélium) est de 1,491 ce qui en fait un matériau adapté à la fabrication optique [11].
- ✓ La transparence est de 92% de lumière transmise pour une épaisseur de 3 mm [16].

**g. Propriétés acoustiques**

- ✓ La vitesse de propagation du son dans le PMMA est :  $2,85 \cdot 10^5$  cm/s [12].

**h. Propriétés de mise en œuvre**

- ✓ Coulée : La polymérisation se fait entre des plaques de 3 m x 2 m au plus. On obtient des plaques d'épaisseurs comprises entre 1 mm et 20 mm [16].
- ✓ Injection : compte tenue de la viscosité élevée du PMMA, les températures sont de l'ordre de 250-300°C. Les pressions atteignent 1500 bars. L'injection multicolore par transfert dans plusieurs moules est aisée [16].
- ✓ Extrusion : Elle permet d'obtenir des plaques, des feuilles, des tubes, des joncs [16].
- ✓ Thermoformage : Après réchauffe préalable de plaques coulées ou extrudées, le PMMA thermoforme aisément au-dessus de la température de transition extrudées, le PMMA, une fois transformé, se façonne facilement [16].
- ✓ Soudage : Le PMMA se soude par soudage haute fréquence, gaz chaud et ultrasons [16].
- ✓ Collage : Il s'effectue soit avec des solvants par exemple : solvants chlorés, chloroforme, soit avec des colles dissoutes dans des solvants, soit avec des colles polymérisables [16].
- ✓ Usage : l'usinage du PMMA est facile à condition d'éviter les chocs [11].

**3. Recyclage**

Le PMMA peut être fondu puis remoulé, mais c'est surtout par dépolymérisation qu'on peut le recycler facilement par chauffage. Le PMMA redonne son monomère de départ : (MAM) qui peut alors être réutilisé pour une nouvelle polymérisation.

**4. Utilisation de PMMA**

Le PMMA est utilisé dans de multiples domaines allant des loisirs au bâtiment et à l'aéronautique. Ses principales utilisations sont les suivantes [16] :

- ✓ Les applications industrielles : Cadres, hublots et capots de machines à laver, chaînes hifi, portes de fours à micro-ondes, les écrans de contrôle industriel, les synoptiques de contrôle de trafic routier et ferroviaire.
- ✓ L'ameublement et décoration : salons, tables, ébénisterie, escaliers, mobiliers hospitaliers, couveuses.
- ✓ Le sanitaire : baignoires, bacs à douche, lavabos (pièces thermoformées et colorées).

- ✓ Le bâtiment concernant tout particulièrement :
  - Les parties transparentes des immeubles modernes (garde-corps de balcon, pare-soleil, brise vent).
  - L'éclairage : dômes, couples, voutes, survitrage.
  - La réalisation de toitures, vérandas, parois de locaux industriels, pour lesquels on utilise le PMMA extrudé.
- ✓ Les loisirs : articles de publicité : enseignes, présentoirs, affiches...
- ✓ L'optique et l'électronique : les fibres optiques (l'automobile, aviation, l'informatique, les connections industrielles). En optique, le PMMA est utilisé pour les lentilles, les épiscopes...
- ✓ L'électrotechnique : pour des applications telles que les condensateurs, enrobage de composants, supports divers.
- ✓ La médecine : il a une bonne compatibilité avec le tissu humain :
  - Chirurgies cosmétiques pour réduire de manière permanente des rides.
  - Objectifs intraoculaires de rechange dans l'œil : verre de contact, lentilles.
- ✓ L'aéronautique : utilisée dans les verrières, hublots, capots d'avions.

## **5. Les avantages et les inconvénients du polyméthacrylate de méthyle**

### **5.1. Avantages**

Les avantages du polyméthacrylate de méthyle sont [11] :

- ✓ Transparence exceptionnelle,
- ✓ Bonne tenue aux ultra-violets,
- ✓ Surface brillante,
- ✓ Thermoformage aisé,
- ✓ Possibilité de coulée,
- ✓ Facile à coller,
- ✓ Excellentes propriétés optiques,
- ✓ Bonne résistance aux chocs électriques.

### **5.2. Inconvénients**

Les inconvénients du polyméthacrylate de méthyle sont [11] :

- ✓ Cassant, fragile, rayable,
- ✓ Faible tenue en température limitée (80°C),
- ✓ Résistance chimique très moyenne,
- ✓ Fendillement sous charge possible,
- ✓ Faible résistance aux hydrocarbures et aux solvants,
- ✓ Inflammabilité,
- ✓ Attraction de poussières.

# Chapitre II

Vieillessement hydrolytique des  
isolants solides

Les matériaux isolants sont soumis à de nombreuses contraintes (électrique, mécanique, thermique, chimique, rayonnement, humidité) dont quelques unes sont plus au moins des contraintes de service permanentes, d'autres étant de nature transitoire. Il est généralement admis que de nombreux processus destructifs dans les systèmes d'isolation sont les résultats des effets combinés de plusieurs de ces contraintes. C'est pourquoi une tâche primordiale pour les concepteurs de système d'isolation est d'assurer un fonctionnement fiable des matériels pendant une durée de vie suffisamment longue et de préférence prévisible.

## 1. Vieillessement

Le terme vieillissement désigne toute altération lente et irréversible des propriétés d'un polymère. Il peut être dû aux effets de l'environnement ou bien de l'instabilité propre du matériau. Cette dégradation peut concerner la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillessement chimique), la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules) ou bien son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contraintes internes,... etc) [19].

### 1.1. Vieillessement physique des polymères

Selon J. Verdu [19], tout processus conduisant à une altération des propriétés d'utilisation d'un matériau sans qu'il y ait de modification chimique de ce dernier, est appelé vieillissement physique. On dit que le vieillissement est physique si les propriétés chimiques du polymère ne sont pas affectées :

- ✓ Soit à l'échelle moléculaire;
- ✓ Soit à l'échelle macromoléculaire : sans modification de la distribution des masses moléculaires, ni de la densité de réticulation.

Le vieillissement physique peut se produire avec ou sans transfert de masse :

#### a. Avec transfert de masse

Un solvant peut pénétrer dans le matériau : dans les polymères, il peut y avoir plastification accompagnée d'un gonflement ou également pertes d'adjuvants par extraction ou par évaporation [19]. Lorsque le matériau est soumis à des contraintes (mécaniques, électriques, etc.), le solvant peut provoquer une craquelure ou « carzing ». Si la déformation du polymère se poursuit, il développe un phénomène de fissuration ou de « craking » [19].

#### b. Sans transfert de masse

Les chocs thermiques peuvent entraîner des ruptures mécaniques induites par dilatation différentielle (gradient de température) dans l'épaisseur d'un matériau hétérogène. Un matériau peut se fissurer sous contraintes en présence d'un composé tensio-actif [19].

Dans ce qui suit, nous présentons le vieillissement physique avec transfert de masse.



## 1.2. Pénétration de solvant

La pénétration des solvants au sein d'un matériau est gouvernée par les lois de la diffusion qui peuvent prendre des expressions diverses (Fick, Langmuir,...) et parfois complexes si le diffusant modifie la perméabilité de la matrice au fur et à mesure de sa pénétration (plastification, réaction chimique). Les principaux types de comportements observables sont résumés à la figure II.3. On distingue les cas suivants :

- ✓ La courbe 1 représente l'interaction physique pure, elle est réversible après du moins du point de vue gravimétrique et en considérant un polymère initialement insoluble dans le milieu considéré;
- ✓ La courbe 2 correspond à la réaction chimique conduisant à une augmentation de la masse sèche, c'est l'exemple de la réaction d'addition ou la réaction d'hydrolyse;
- ✓ La courbe 3 présente la réaction chimique conduisant à une diminution de la masse sèche du polymère, après une certaine durée de vieillissement [21]. On peut attribuer ce cas de figure à des dégradations physiques ou chimiques ou à une hydrolyse du matériau. Des groupements chimiques peuvent être arrachés des chaînes du polymère et être évacués dans le solvant, ce qui explique une perte de matière et une baisse de la masse globale [22].

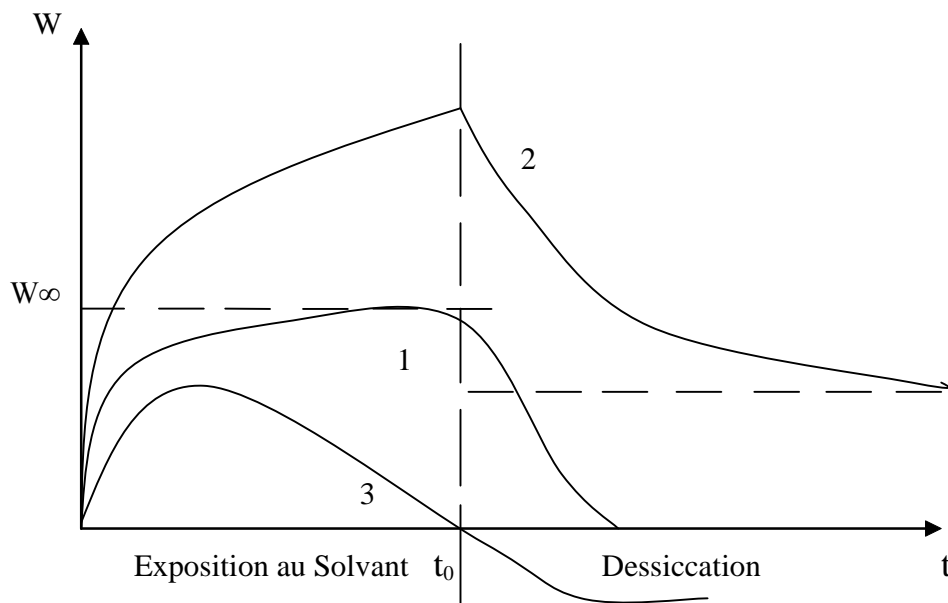


Figure II.3 : Courbe d'absorption ( $t < t_0$ ) et désorption ( $t > t_0$ ) [19].

### 1.2.1. Facteurs d'influence sur l'absorption de solvant

La pénétration d'un solvant dans un polymère est influencée par les facteurs suivants :

### a. Structure chimique du motif structural élémentaire

C'est elle qui détermine l'affinité du polymère pour le solvant considéré. En effet, le solvant peut dissoudre totalement le polymère s'il est linéaire. Selon les lois de la thermodynamique, le coefficient  $X_{12}$  appelé coefficient d'interaction polymère- solvant permet de prévoir l'affinité d'un polymère pour un diffusant. Elle est d'autant plus faible que  $X_{12}$  est fort. Il donné par l'équation de Flory – Huuggins [20] :

$$X_{12} - \frac{V_1}{R.T} \cdot (\delta_s - \delta_p)^2 + X_s \quad (\text{II.1})$$

avec :

$V_1$  : volume molaire du solvant qui est le rapport entre la masse molaire est la masse volumique;

$R$  : constant des gaz parfaits;

$T$  : la température absolue;

$\delta_s$ : paramètre de solubilité du solvant;

$\delta_p$  : paramètre de solubilité du polymère.

$X_s$  : le terme de correction entropique négligeable si les interactions polymère – solvant sont faibles;  $\delta_s$  et  $\delta_p$  sont les paramètres de solubilité.

Le paramètre de solubilité est la racine carrée d'une densité d'énergie cohésive, on a :

$$\delta = \sqrt{\frac{E_c}{V}} (\text{J}^{0,5} \cdot \text{m}^{0,75}) \text{ ou bien souvent en } \text{MPa}^{0,5} \quad (\text{II.2})$$

avec :

$V$  : volume;

$E_c$  : énergie cohésive.

### a. Morphologie

Les zones cristallines peuvent être considérées comme imperméables, donc la solubilité globale dépend du taux de cristanilité. Donc le cas des polymères amorphes, l'état de gélification lors de la mise en œuvre qui détermine la compacité du réseau macromolécule, joue un rôle important.

### b. Taux de réticulation

Le taux de réticulation joue également un rôle important dans la diffusion des solvants dans les polymères. En effet, la pénétration est d'autant plus aisée que le taux de réticulation est faible.

### 1.2.2. Conséquences physiques de l'absorption d'un solvant

#### a. Plastification

D'après J. Verdu [19], toute modification de la structure ou de la composition d'un polymère est due à la plastification de celui-ci. La plastification d'un polymère se traduit par la diminution concomitante de la température de la transition vitreuse et de seuil de plasticité ou d'endommagement. L'exemple typique est celui des polyamides en atmosphère humide. C'est le cas du PA 6-6 sec, où sa contrainte en traction dépasse 80 MPa et l'allongement à la rupture est d'environ 50% à 25° C. Pour le polymère saturé en eau (8,5 % en poids), la contrainte au seuil est inférieure à 40 MPa et l'allongement à la rupture dépasse 300 % [20].

La température de transition vitreuse  $T_v$  peut être calculée en fonction de la concentration en solvant à l'aide de la théorie de volume libre [23] :

$$T_v = \frac{\alpha_p \cdot V_p \cdot T_{gp} + \alpha_d (1 - V_p) \cdot T_{gd}}{\alpha_p \cdot V_p + \alpha_d (1 - V_p)} \quad (\text{II.3})$$

avec:

$T_{gp} = T_g$  du polymère sec;

$\alpha_p$  : coefficient de dilatation du polymère;

$\alpha_d$  : coefficient de dilatation du solvant;

$V_p$  : fraction volumique du polymère dans l'échantillon gonflé;

$T_{gd}$  : température de transition vitreuse du solvant;

La variation de la température de transition vitreuse peut atteindre 30°C dans le cas d'un époxy contenant d'eau [23].

#### b. Gonflement

La pénétration d'un solvant dans un polymère peut être schématisée comme indiqué à la figure II.4 [24]. Le processus peut atteindre l'équilibre au stade 1 correspondant à une faible teneur en eau ou au stade 2 où la pénétration du solvant est très forte. Le phénomène peut aller jusqu'à la dissolution des polymères dans le solvant, comme présenté à la figure II.4 (stade 3). Dans la pratique, un gonflement, même limité, peut provoquer des problèmes d'instabilité dimensionnelle et éventuellement développer des contraintes internes.

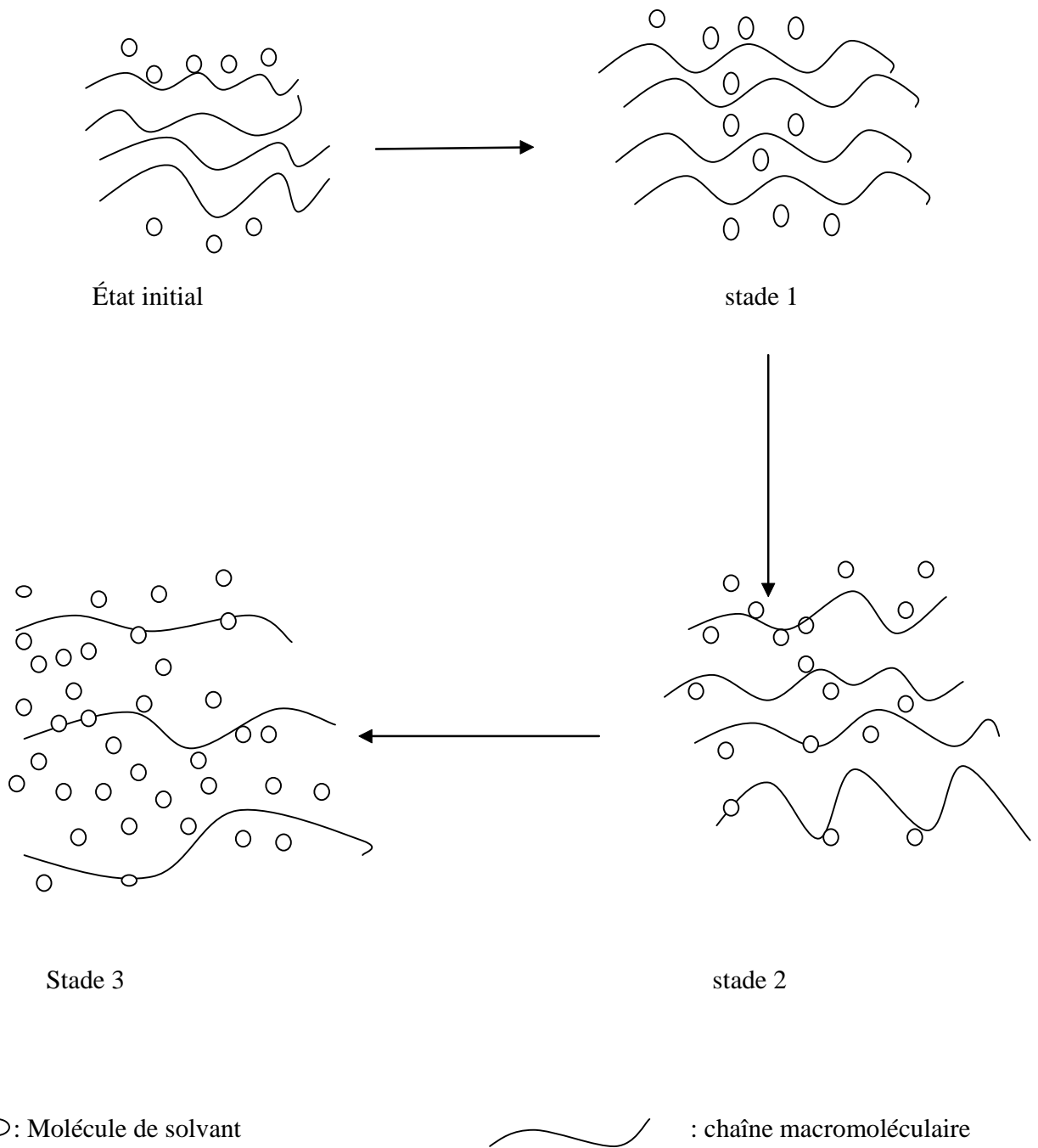
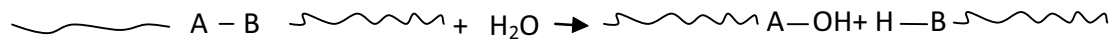


Figure II.4 : Schématisation de la diffusion d'un solvant dans le polymère.

## 2. Vieillessement hydrolytique des polymères

### 2.1. Réaction d'hydrolyse

Les polymères absorbent une quantité plus ou moins importante d'eau en fonction de leur structure et en particulier de la polarité de leur motif monomère. Dans certains cas, le polymère ne se contente pas de fixer les molécules d'eau, il réagit plus ou moins rapidement avec elles. Le cas le plus fréquent et le plus important sur le plan pratique peut être décrit comme suit [25] :

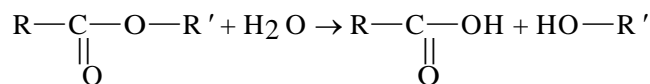


Cette réaction conduit à la coupure de chaînes entre nœuds de réticulation et ainsi création de fragments de chaînes macromoléculaires se retrouvant libres dans le réseau et pouvant diffuser vers le milieu extérieur. On parle dans ce cas de lessivage. Il se crée un volume libre qui peut accueillir des molécules d'eau supplémentaires [22].

### 2.2. Mécanismes

Il existe trois mécanismes qui font intervenir les groupes suivants [20].

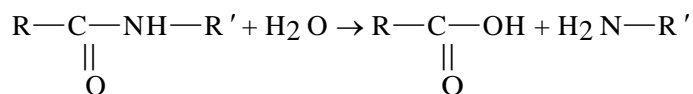
#### a. Groupe ester



Ce groupe peut se trouver dans :

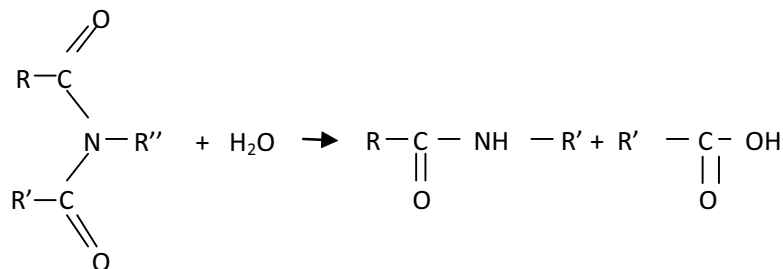
- ✓ les polyesters linéaires ;
- ✓ les polyesters tridimensionnels ;
- ✓ les polyuréthanes-polyesters ;
- ✓ les poly époxy réticulés par des anhydrides.

#### b. Groupe amide



On le trouve dans les polyamides et les poly(imides-imides).

#### c. Groupe imide



On le trouve dans les poly imides et le poly (amides imides).

### 2.3. Caractéristiques

Les phénomènes d'hydrolyse ont un certain nombre de caractéristiques communes [26] :

- a- ils sont généralement très lents à température ambiante, la vitesse de l'acte chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlé par la diffusion de l'eau dans le matériau. Dans ce cas, les effets de l'hydrolyse se manifestent à long terme (plusieurs mois ou plusieurs années).
- b- Les effets de l'hydrolyse se superposent aux effets physiques de l'absorption d'eau. Ces derniers effets seuls sont réversibles. En effet, dans le cas où le matériau n'est pas endommagé, on observe une stabilisation lorsque celui-ci est parvenu à saturation. Comme l'indique la figure II.5, lorsque  $t < t_1$ , (période initiale) les phénomènes physiques prédominent et lorsque  $t > t_1$ , le processus se stabilise. D'après la courbe 2 de la figure II.5, contrairement aux effets physiques, les effets de l'hydrolyse d'un polymère sont irréversibles ils entraînent la disparition du palier de la stabilisation ( $t > t_1$ ).
- c- L'hydrolyse est une réaction activée par une élévation de la température, elle devient très rapide aux températures de mis en œuvre du polymère, d'où la nécessité d'une dessiccation des poudres granulés avant la mis en œuvre.
- d- l'hydrolyse est une réaction susceptible d'être canalisée par des agents chimiques divers, tels que les ions  $H^+$ ,  $OH^-$  métaux de transition,... d'où l'importance de milieu réactionnel sur le vieillissement.

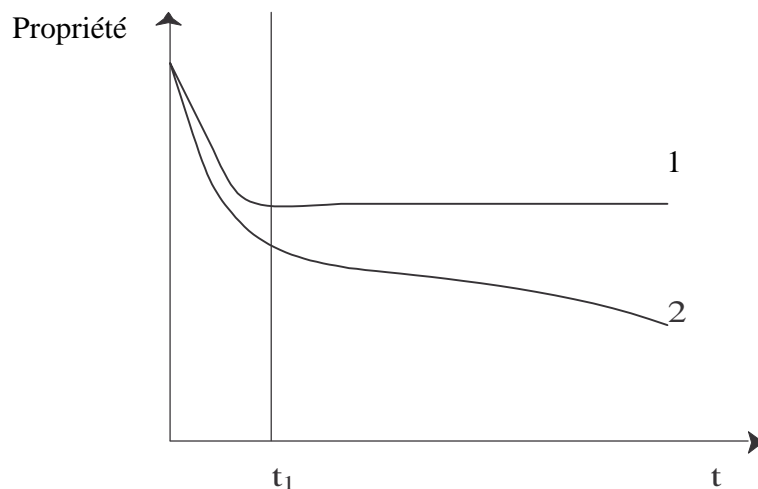


Figure II.5 : Évolution d'une propriété d'un polymère hydrophile en fonction du temps d'exposition au milieu humide [26].

Pour  $t < t_1$  (période initiale) : prédominance des effets physiques (plastification)

Pour  $t > t_1$  (long terme) : stabilité ou prédominance des effets chimique

Courbe 1 : interaction physique polymère-eau seulement

Courbe 2 : interaction physique + hydrolyse

#### 2.4. Conséquences et cinétique de l'hydrolyse

L'hydrolyse d'un polymère se traduit par des coupures de chaînes, d'où une diminution de la masse moléculaire ou de la densité de réticulation qui peut être utilisée pour caractériser l'avancement de la réaction d'hydrolyse. La coupure de chaînes crée de nouvelles macromolécules, on peut ainsi écrire dans le cas d'un polymère linéaire [26] :

$$\frac{1}{\bar{M}_t} - \frac{1}{\bar{M}_0} = n_t \quad (\text{II.4})$$

avec :

$\bar{M}_t$ : Masse molaire moyenne au temps t d'exposition ;

$\bar{M}_0$  : Masse molaire moyenne ;

$n_t$ : nombre de moles de coupure de chaînes au temps t dans 1 gramme d'échantillon.

### 3. Vieillessement physique par absorption d'eau

#### 3.1. Hydrophile d'un polymère

##### 3.1.1. Définition

L'hydrophile d'un polymère peut être apprécié d'après la quantité d'eau  $W_m$  (exprimée généralement en %) qu'il est capable d'absorber à l'équilibre, dans un milieu isotherme à taux hygrométrique constant proche de 100% HR. Le temps au bout duquel cet équilibre est atteint est donné par la relation suivante [26] :

$$t = \frac{L^2}{D} \quad (\text{II.5})$$

avec :

L : épaisseur de l'échantillon

D : coefficient de diffusion de l'eau dans le polymère, compris entre  $10^{-11}$  et  $10^{-14}$ .

##### 3.1.2. Influence de la structure chimique sur la teneur en eau $W_m$

Comme nous l'avons dit précédemment l'un des facteurs qui peuvent influencer la diffusion d'un solvant dans un polymère, est la structure chimique de celui-ci. Le problème peut être abordé par l'étude des paramètres de solubilité. Sachant que l'eau se distingue des autres solvants usuels par son paramètre solubilité très élevé  $\delta_p = 40\text{MPa}$ , alors que peu de polymères dépassent

30MP. Van Krevelem tire la règle grossière suivant [27]: « un polymère est d'autant plus hydrophile que son paramètre de solubilité est plus élevé ».

### 3.1.3. Influence des conditions d'exposition à l'eau

En milieu atmosphère, la concentration d'eau à l'équilibre dans un polymère  $W_m$  est une fonction croissante de l'hygrométrie relative HR. Généralement, on écrit [28].

$$W_m = K \cdot (HR)^\alpha \quad (\text{II.6})$$

avec :

$K$  : constante dépendante de la nature du polymère et de la température;

$\alpha$  : exposant généralement voisin de l'unité sauf complications liées à une démixtion.

Dans un milieu liquide, la teneur en eau  $W_m$  est liée au potentiel chimique de l'eau. Elle tend à diminuer lorsque la concentration en soluté augmente. L'une des conséquences pratiques est que l'eau pure est généralement plus agressive par rapport à l'eau de mer.

## 3.2. Conséquences physiques de l'absorption d'eau

### 3.2.1. Plastification par l'eau

#### 3.2.1.1. Principe de plastification

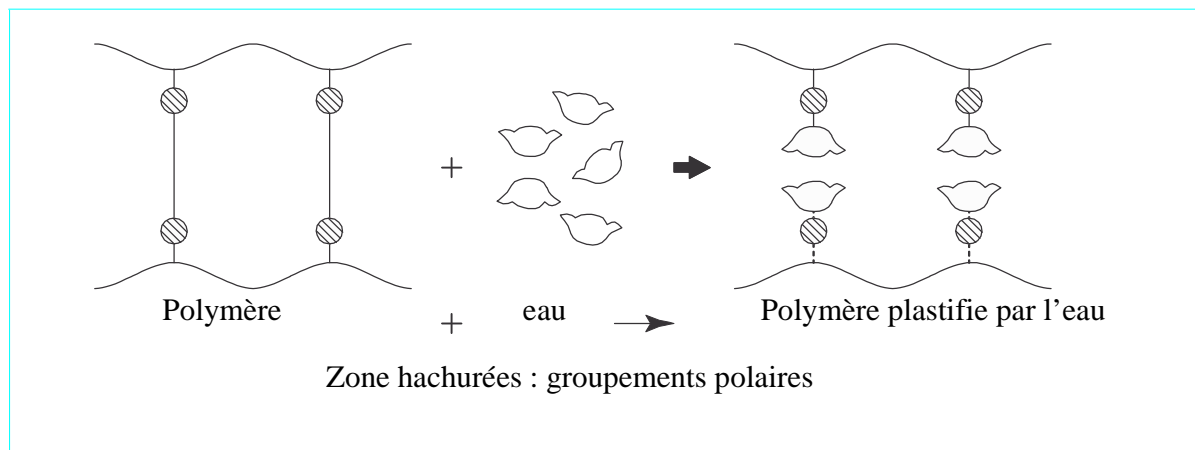


Figure II.6 : Effet de plastification d'une macromoléculaire.

Les effets de plastification sont très visibles dans le cas des polymères les plus hydrophiles, tels que les polyamides et les polyépoxydes. Lorsque les molécules d'eau pénètrent dans le réseau macromoléculaire, elles brisent les liaisons secondaires entre groupes polaires portés par des chaînes voisines pour établir des liaisons préférentielles entre eux. Le processus de la plastification est schématisé à la figure II.6. En l'absence de réaction d'hydrolyse, les effets de la

plastification sont réversibles, autrement dit, les propriétés initiales sont restaurées après dessiccation.

### 3.2.1.2. Conséquences de la plastification

La présence d'eau dans un réseau macromoléculaire peut entraîner le matériau aux conséquences suivantes :

- ✓ La plastification d'un matériau par l'eau détruit partiellement la cohésion mécanique du réseau macromoléculaire, assurée initialement par les liaisons secondaires augmentant ainsi la mobilité moléculaire ;
- ✓ Une diminution de la température  $T_g$  de transition vitreuse : par exemple dans les époxydes réticulés par des amines, la chute de  $T_g$  peut atteindre 30 à 40<sup>0</sup> C pour les systèmes absorbants 2 à 3 % d'eau, et dépasser 80<sup>0</sup>C pour les systèmes absorbant plus de 6% d'eau ; le phénomène peut être théoriquement prédit [29][30] ;
- ✓ Un gonflement qui peut lui aussi être théoriquement prédit [30].

La plastification d'un matériau par absorption d'eau théoriquement réversible, cependant, cette réversibilité peut être altérée par divers phénomènes :

- ✓ rupture par gonflement différentiel ;
- ✓ Hydrolyse ;
- ✓ Relaxation de contraintes résiduelles, facilitée par l'état de plastification ;
- ✓ Réarrangements morphologiques divers, par exemple post-cristallisation.

## 3.2.2. Gonflement différentiel

### 3.2.2.1. Au niveau microscopique

Si le matériau est hétérogène (cas des polyamides par exemple), seule la phase amorphe qui subit un gonflement par l'eau, par contre la phase cristalline demeurant stable. Par conséquent, des contraintes peuvent se développer à l'interface, qui peut éventuellement conduire à une rupture mécano-chimique de la chaîne [31].

### 3.2.2.2. Au niveau macroscopique

On distingue deux types de mécanismes de vieillissement impliquant des gonflements différentiels :

- ✓ **Matériaux composites** : dans ce cas, seule la matrice absorbe les solvants, ce qui se traduit par un gonflement différentiel charge-matrice, d'où la fatigue mécanique de l'interface. La rupture des liaisons à ce niveau entraîne une chute des propriétés mécaniques, le vide ainsi créé entre la charge et la matrice devient un site d'accueil et de cheminement du solvant, ce qui accélère le processus de défaillance. C'est l'une des raisons pour lesquelles le choix et l'application d'agents de couplage sont souvent déterminants en ce qui concerne les propriétés à long-terme.

- ✓ **Gonflement différentiel surface - cœur** : quand un solvant diffuse dans un polymère, il induit un gonflement. En régime transitoire, les zones superficielles et les zones internes du matériau contiennent des quantités différentes de solvant, ce qui implique un gonflement différentiel générant des contraintes dans l'échantillon qui disparaissent lorsque l'équilibre est atteint donc une concentration constante en solvant dans l'épaisseur de l'éprouvette. Au cours d'un essai de sorption, les zones superficielles sont sollicitées en compression et les zones centrales en traction étant trois fois plus faibles que la contrainte en compression. Lors de la désorption, une situation inverse apparaît. Dans le cas où le matériau à la fois hydrophile et rigide, les contraintes développées par un gonflement différentiel peuvent localement dépasser le seuil au-delà duquel apparaît un endommagement irréversible du matériau. Le calcul des contraintes induites par gonflement différentiel se fait en utilisant les modèles théoriques de Fick ou de Languir [32], ou bien on connaissant les paramètres mécaniques, et la relation entre la teneur en eau et le taux de gonflement [33].

### 3.2.3. Endommagement d'un polymère par démixtion

L'absorption d'eau par un polymère peut être directe comme étant l'évolution du système vers un équilibre. Ce dernier joue le rôle d'un régulateur. Pourtant, dans certains cas qui semblent violer les lois de la thermodynamique, on a observé que le système dépasse l'état d'équilibre et subit une démixtion. Une partie de l'eau absorbée se retrouve dans des microcavités. Ce phénomène peut avoir des effets défavorables sur le comportement mécanique, ce qui se traduit un endommagement par démixtion. On distingue deux mécanismes :

- ✓ L'un rapide : induit par des chocs thermiques ;
- ✓ L'autre lent : induit par la dégradation hydrolytique.

### 3.2.4. Perte d'adjuvants

Il semble que pour certains polymères, lors de l'immersion ou d'aspersion (pluie), on peut observer l'extraction de plastifiants, de stabilisants, et d'autres adjuvants ou celle de leurs produits d'hydrolyse. C'est le cas du phtalate de butyle qui est assez facilement extrait par l'eau. Par ailleurs, le phénomène d'extraction peut contribuer à raccourcir considérablement la durée de vie d'un matériau en vieillissement naturel si les adjuvants en question sont des stabilisants.

### 3.2.5. Conséquences sur les propriétés diélectriques

En plus des propriétés mécaniques et chimiques des polymères, d'autres conséquences de l'absorption d'eau peuvent apparaître sur les propriétés diélectriques. La teneur en eau se traduit par une diminution des propriétés diélectriques. En effet, le facteur de dissipation augmente et la rigidité diélectrique diminue [34]. L'humidité a une très grande influence sur la résistivité des matériaux isolants. Cette dernière diminue en fonction de la teneur en eau. La variation de la résistivité en fonction de la teneur en eau  $W_m$  (rapportée au produit supposé sec) peut prendre les deux formes principales suivantes [34] :

$$P = P_0 \exp(-\alpha \cdot W_m). \quad (\text{II.7})$$

ou bien :

$$P = P'_0 \cdot W_m^{-n} \quad (\text{II.8})$$

avec :

$\alpha$  et  $n$  : constantes caractéristiques du matériau ;

$P'_0$  et  $P_0$  : constantes caractéristiques du matériau ;

Selon le domaine des valeurs de la teneur en eau, les deux formes de lois peuvent être vérifiées sur le même produit.

#### 4. Vieillissement thermique

##### 4.1. Définition

Le vieillissement thermique est une détérioration irréversible des caractéristiques d'un système isolant. Ces changements mettent l'isolant en risque prématuré dans le temps. Le vieillissement est donc lié à la fonction de l'isolant qui est différemment affecté selon les conditions d'utilisation. L'isolant subira différents niveaux de vieillissement selon l'influence de facteurs multiples tels que la température, la contrainte électrique, le milieu ambiant [35].

##### 4.2. Processus chimiques intervenant dans la dégradation thermique des isolants solides

###### 4.2.1. Processus de dégradation des polymères

Ces processus sont nombreux. Les travaux de B. Fallou [36] permettent de les regrouper :

###### a. Oxydation

En présence d'air, il se produit un processus d'oxydation. Cette oxydation a pour conséquence la formation de produits acides qui augmentent la conductivité ainsi que la rupture de chaînes qui est responsable de l'augmentation de la charge à la rupture.

###### b. Réticulation

Le processus d'oxydation s'accompagne généralement d'un effet de réticulation et de pontage entre de chaînes voisines qui réduit la souplesse de l'isolant, le rendant ainsi cassant.

###### c. Réaction de dépolymérisation

Des réactions de dépolymérisation peuvent prendre naissance même en l'absence d'oxygène. L'évaporation de produits de scission de plus bas poids moléculaire a une double conséquence : d'une part un rétrécissement du matériau et d'autre part la formation de produits volatils susceptibles d'être à l'origine de décharges partielles dans les isolants à haute tension.

#### d. Autres mécanismes

Aux mécanismes que nous venons de citer peuvent s'ajouter d'autres effets que l'on peut considérer comme secondaires. Parmi ces effets, nous pouvons citer les cas suivants : une hydrolyse et une incompatibilité chimique entre deux constituants ou un aléatoire dû à la présence de solvants insuffisamment évacués.

### 5. Endurance thermique

#### 5.1. Position de problème

Certains auteurs comme B.Fallou [37] et E. Moriane [38] se sont intéressés à l'étude de l'endurance thermique des polymères. La caractéristique du vieillissement ou la stabilité à long terme des isolants solides doit permettre de répondre à l'une des questions simples suivantes :

- ✓ 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 sera autorisée ?

Pour y répondre, il suffit de déterminer la caractéristique de la variation d'une propriété du matériau en fonction du temps de vieillissement pour différentes valeurs  $C_1, C_2, \dots, C_n$  de la contrainte appliquée (figure II.1) [39]. La propriété peut être une propriété électrique (rigidité diélectrique par exemple) ou une propriété mécanique (allongement à la rupture par exemple).

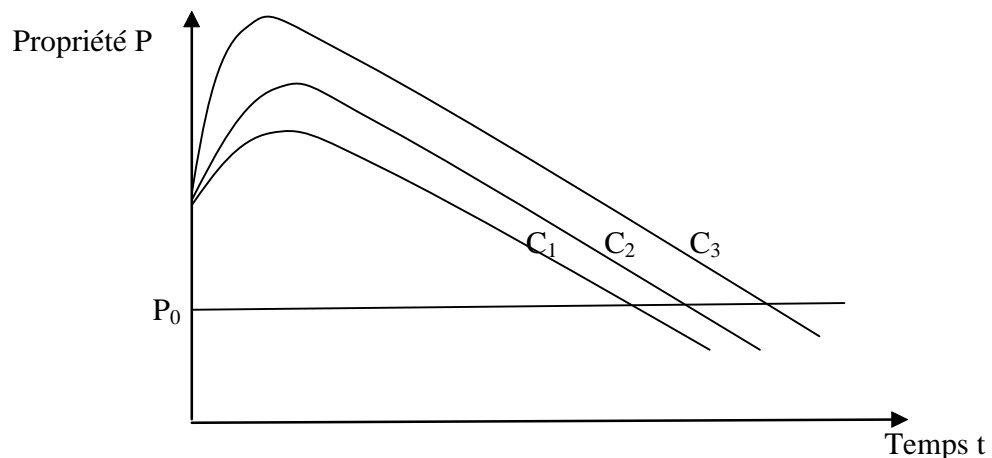


Figure II.1 : Variation d'une propriété  $P$  en fonction du temps de vieillissement pour différentes valeurs de la contrainte  $C$ .

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  $P_0$  (Figure II.2) [36]. Cette courbe est appelée courbe de la durée de vie. La contrainte peut être la température, la tension ou le champ électrique.

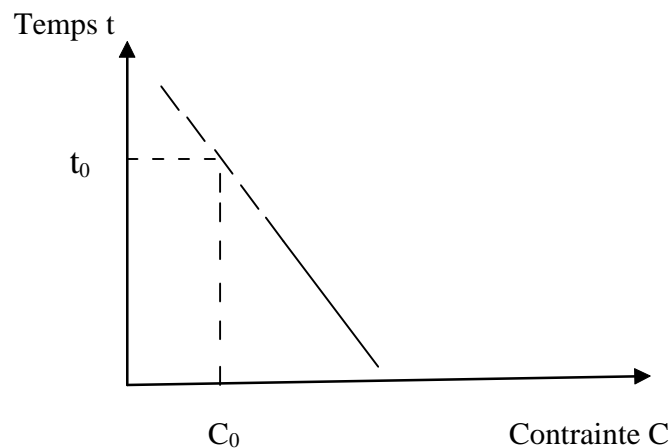


Figure II.2 : Relation contrainte- temps

### 5.2. Principe de la détermination de l'endurance thermique des isolants solides

Les travaux relatifs à l'endurance thermique des matériaux isolants solides ont pour objet la mise au point de méthodes générales de détermination de leur stabilité. Le but de ces essais est de simplifier les résultats et les exploiter sous forme d'indices de températures attribués aux matériaux pour leurs propriétés mécaniques d'une part et pour leurs propriétés électriques d'autre part [39]. En ce qui concerne les essais, on soumet les matériaux à l'action prolongée de la chaleur puis on détermine l'évolution d'une ou plusieurs de leurs propriétés en fonction du temps de vieillissement, ce qui permet de tracer les caractéristiques  $P = f(t)$  (figure II.3) [36].

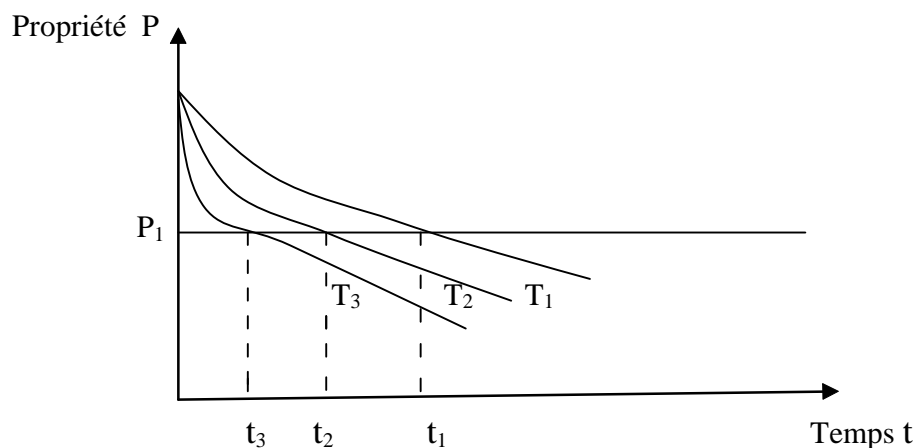


Figure II.3 : Variation de la propriété P en fonction du temps de vieillissement pour différentes températures.

Le choix d'une valeur limite de la propriété  $P_1$  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  $t = f(1/T)$  (figure II.4).

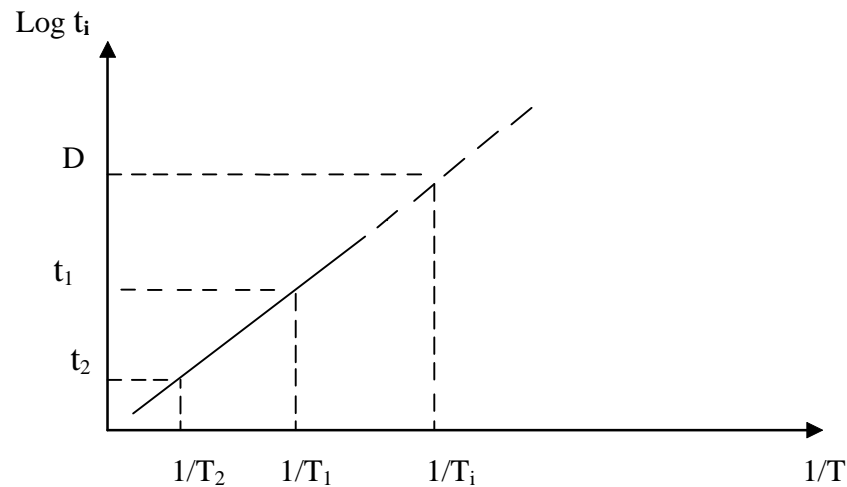


Figure II.4 : Courbe d'endurance thermique d'un isolant solide.

Généralement on s'intéresse à l'indice de température qui est, par définition, le nombre égal à la température exprimée en degré Celsius qui correspond sur le graphique d'endurance thermique, à un temps donné normalement égal à 20 000 h. Certaines chercheuses font des vieillissements très accélérés (VTA) qui se font en un temps de 500 h au lieu de 5 000 h soit une division par 10 [37].

### 5.3. Choix des températures de vieillissement

La norme C.E.I.216-1 fixe un minimum de 3 températures différentes chacune de la plus voisine de 20 °C et tel que le critère de dégradation soit atteint [40] :

- ✓ En un temps inférieur à 100 h pour la température la plus élevée.
- ✓ En un temps inférieur à 5 000 h pour la température la plus basse.

### 5.4. Durée de vie

L'effet de la température sur les isolants électriques a été examiné en 1930 par Montsinger qui a présenté une formule empirique décrivant la réduction de la durée de vie pour un accroissement de 8° C de la température de papier utilisé comme isolant dans les transformateurs [41]. La durée de vie est le temps nécessaire pour qu'une propriété techniquement importante atteigne une valeur limite tel que le matériel puisse encore fonctionner de façon satisfaisante [42].

La durée de vie  $t$  d'un matériau isolant solide en fonction de la température de vieillissement est donnée par une relation de type Arrhenius [43] :

$$\ln t = A + (E/RT) \quad (\text{II.9})$$

avec :

A : Constante caractéristique du matériau.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température absolue.

E : Énergie d'activation du phénomène.

D'autres auteurs ont proposé une relation analogue à (II.9) :

$$t = C \exp (BT) \quad (\text{II.10})$$

avec :

C, B : Constantes caractéristiques du matériau.

T : Température absolue.

La caractéristique  $\ln t$  en fonction de  $(1/T)$  est généralement une droite qui, dans certains cas, peut avoir une cassure.

D'une manière générale, on peut admettre pour le matériel des durées de vie de 25 à 30 ans pour une utilisation annuelle de 2 000 à 7 500 h environ. Pour du matériel plus petit, des durées de vie de 20 000 à 100 000 h sont probablement plus réalistes [45].

### 5.5. 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 [46] :

$$V = V_0 \exp (-E/RT) \quad (\text{II.11})$$

avec:

E : Energie d'activation du phénomène.

R : Constante des gaz parfaits.

$V_0$  : constante.

T : Température absolue.

La vitesse de dégradation est aussi donnée par une relation identique à (II.3) [46] :

$$\ln V = -A/T + B \quad (\text{II.12})$$

avec :

A, B : constantes caractéristiques du polymère.

T : température absolue.

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

**6. Vieillissement hydrothermique**

Dans ce cas, le matériau est soumis à l'action combinée de la température et de l'humidité. Des travaux de recherche ont montré que les polymères se dégradent quand ils sont soumis à un vieillissement hydrothermique [68-69]. Le vieillissement conduit à une augmentation de la masse des éprouvettes, à un changement de couleur, une variation de la structure et une chute des propriétés mécaniques. Une augmentation des pertes diélectriques a été mise en évidence. Des analyses physico-chimiques ont permis de constater une variation des températures de la fusion et de transition vitreuse.

# Chapitre III

Modèle statistique de Weibull et  
son application à la rupture  
diélectrique des isolants solides

L'objet principal de la statistique est de faire, à partir d'observations d'un phénomène aléatoire, un sujet de loi générant ces dernières en vue d'analyser ce phénomène ou de prévoir un évènement futur [47].

La fiabilité d'un système ou d'un composant est la probabilité conditionnelle à un âge donné de remplir sa fonction, à l'intérieur des limites de performances spécifiées pour la période de temps sous des contraintes liées aux conditions de fonctionnement [48].

La rupture diélectrique des isolants solides est un phénomène aléatoire et une étude statistique est indispensable : pour des échantillons placés dans des conditions expérimentales identiques, on n'obtient pas une valeur unique de champs ou de temps de rupture mais une distribution de valeurs. Il est donc nécessaire de tester un nombre important d'échantillons identiques. Ce caractère statistique pourrait s'expliquer par l'existence d'hétérogénéités (ou de défauts) microscopiques locaux dans les matériaux diélectriques. Il est bien connu depuis longtemps, que quelque soient les précautions prises par les fabricants de matériaux isolants, les défauts ne peuvent pas être éliminés complètement. Ces défauts peuvent exister lors de la mise en œuvre du matériau ou créés durant le vieillissement. Il est donc nécessaire de mener une analyse statistique sur la dispersion des tensions ou des temps de rupture afin d'en déduire éventuellement des lois de vieillissement.

Pour prédire la durée de vie de matériaux isolants solides, plusieurs approches mathématiques (Loi de Gauss, Loi normale, ...etc.) sont utilisés. Le modèle le plus employé pour la caractérisation de la rupture diélectrique de ces matériaux est le modèle de Weibull [49].

## **1. Modèle statistique de Weibull**

Les principales lois statistiques utilisées en fiabilité sont les lois : exponentielles, de Weibull, normal et log normale [50]. Dans le cas des isolants, les distributions de Weibull et log normal sont les plus utilisées [51,52].

### **1.1. Bases du modèle**

Le modèle de Weibull est utilisé pour étudier les phénomènes de rupture [49,53]. Le nom de Wallodi Weibull (1887-1979) est attaché au domaine de la statistique traitant des durées de vie des matériaux et donc de l'étude statistique de leur panne. Weibull s'est intéressé aux problèmes de résistance des matériaux et de leur rupture [54].

A l'origine, le modèle statistique de Weibull a été établi en mécanique [53]. L'intérêt de cette distribution est de permettre un bon ajustement d'une grande variété de problèmes de rupture [54]. Il exprimait la probabilité de rupture d'une chaîne en fonction de la probabilité de rupture d'un maillon. La rupture d'une chaîne se produit au niveau de son maillon le plus faible quelles que soient les qualités des autres maillons [55]. Pour bien comprendre le concept du maillon le plus faible, on introduit trois hypothèses [56] :

- ✓ Hypothèse 1 : le matériau est assimilé à une chaîne de n maillons, la contrainte de rupture est celle du maillon le plus faible. En effet, isolons par la pensée chaque défaut au sein de l'élément de volume V qui le contient. Le matériau est un ensemble d'éléments de volume placés en série. La rupture de l'un d'eux provoque la rupture complète de l'ensemble. Pratiquement, un maillon correspond à un élément de volume V
- ✓ Hypothèse 2 : les résistances à la rupture des maillons sont des variables aléatoires indépendantes.
- ✓ Hypothèse 3 : la population de la résistance à la rupture des maillons est homogène. En d'autres termes, les résistances à la rupture des différents maillons suivent la même loi probabilité.

Ainsi la probabilité de rupture  $P_n$  d'une chaîne de n maillons s'exprime en fonction de la probabilité P d'un seul de ces maillons de la façon suivante [69] :

$$P_n = P^n \quad (\text{III.1})$$

Le modèle statistique de Weibull ou la loi de chaîne s'écrit [70] :

$$P = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{X - X_s}{X_0} \right)^\alpha \right] \quad X > 0 \quad (\text{III.2})$$

avec:

$P(x)$ : probabilité de rupture,

$X$ : variable aléatoire,

$X_0$ : paramètre d'échelle,

$X_s$ : paramètre de localisation,

$\alpha$  : paramètre de forme.

Une description détaillée de cette méthode peut être trouvée dans des ouvrages de référence [49,50,55]. Il s'agit d'une bonne image de ce qui se passe dans un isolant solide où un claquage local entraîne la rupture de l'ensemble de l'isolant.

La prise de conscience de ce que les problèmes de la rupture diélectrique des câbles obéissent à une loi de dispersion de valeurs extrêmes de type de celle qui gouverne les dispersions de rupture de chaînes, a conduit certains auteurs à proposer de représenter la dispersion des champs ou tension de rupture par une loi exponentielle de même type que celle de Weibull [35].

### 1.2. Modèle à deux paramètres

C'est le cas où  $X_s=0$ , le formalisme de Weibull s'écrit [35] :

$$P(x) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{x}{X_0} \right)^\alpha \right] \quad X > 0 \quad (\text{III.3})$$

ou sous sa forme linéaire:

$$\log \ln \frac{1}{1-P(x)} = \alpha \log X - \alpha \log X_0 \quad (\text{III.4})$$

Si le phénomène observé suit le modèle de Weibull à 2 paramètres, le graphique où l'on porte en abscisses  $\log x$  et  $\log \ln \frac{1}{1-P(x)}$  en ordonnées doit être une droite de pente  $\alpha$ .

### 1.3. Modèle à trois paramètres

C'est le cas où  $X_s \neq 0$ . Introduire un paramètre de localisation consiste tout simplement à translater les courbes de probabilité cumulée selon l'axe des abscisses. Le modèle de Weibull devient [35] :

$$P(X) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{X - X_s}{X_0 - X_s} \right)^\alpha \right] \quad X > 0 \quad (\text{III.5})$$

ou encore sous sa forme linéaire :

$$\log \ln \frac{1}{1-P(x)} = \alpha \log(X - X_s) - \alpha \log(X_0 - X_s) \quad (\text{III.6})$$

Dans le cas où l'on porte en abscisses  $\log(X - X_s)$  et en ordonnées  $\log \ln \frac{1}{1-P(x)}$ , le diagramme est une droite de pente  $\alpha$ .

### 1.4. Signification des paramètres

#### 1.4.1. Paramètre d'échelle $X_0$

Il est destiné à définir une valeur centrale caractéristique de la population étudiée. Ce paramètre correspond à une densité de probabilité maximale.

Pour  $x = X_0$ ,  $\log \ln \frac{1}{1-P(x)} = 0$  et on déduit  $P = 1 - \frac{1}{e} = 63,2\%$ .

#### 1.4.2. Paramètre de forme

C'est un nombre sans dimension. C'est la pente de la caractéristique de Weibull dans sa représentation linéaire. Il est, par conséquent, l'image de la dispersion de la variable aléatoire. Plus  $\alpha$  est grand, moins les valeurs sont dispersées [57]. D'après Oudin et al [58] :

- ✓ Si  $\alpha < 1$ , on a une «mortalité infantile» des échantillons. Ainsi, les éléments défectueux échouent et tombent en panne tôt et le taux d'échec ou bien la probabilité de claquage diminue avec le temps, cette mortalité et aussi appelée «défauts de jeunesse» [59].
- ✓ Si  $\alpha = 1$ , la loi Weibull correspond à la loi de poisson et la probabilité de claquage est indépendante du temps d'application de la tension.
- ✓ Si  $\alpha > 1$ , la probabilité de claquage augmente avec le temps, ce qui correspond à un vieillissement normal, c'est-à-dire à une fatigue initialement nulle et qui s'accroît avec le temps [58,59].

En général, dans le cas des polymères et pour les distributions en temps (essai à champ constant), on a :  $0,5 < \alpha < 3$  [49].

#### 1.4.3. Paramètre de localisation $X_s$

La variable  $X_s$  apparaît comme un seuil en dessous duquel le vieillissement se trouve considérablement ralenti, la durée de vie du matériau tend alors vers l'infini, c'est-à-dire  $P(X < X_s) = 0$ . La valeur du seuil est forcément inférieure à la plus faible valeur trouvée expérimentalement. Plusieurs chercheurs se sont intéressés à la détermination du seuil de rupture diélectrique des isolants solides [60,61].

## 2. Avantages de la loi de Weibull

Après une étude comparative entre la loi de Weibull et la loi Log-normal, Oudin et al ont montré que [58] :

- ✓ Pour des probabilités faibles, l'hypothèse de la loi de Weibull correspond à des probabilités plus fortes et par conséquent plus pessimiste que l'hypothèse Laplacienne. On peut considérer que cette prévision plus pessimiste apporte plus de sécurité.
- ✓ Le modèle de Weibull permet de retrouver la durée de vie donnée par le modèle de puissance inverse.
- ✓ Il a une forme simple, c'est la raison pour la quelle il est utilisé par de nombreux auteurs ou d'ingénieurs [56].
- ✓ Il permet de décrire la rupture et la distribution statistique des résistances à la rupture d'un grand nombre de matériaux, dans des conditions de sollicitations simples [56].

## 3. Application du modèle de Weibull à l'étude de la tenue diélectrique des isolants solides

L'application du modèle statistique de Weibull à la caractérisation de la tenue diélectrique des isolants solides repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ On considère que le phénomène de claquage est caractérisé par une variable aléatoire à deux dimensions dont l'une est le temps  $t$  au bout duquel se produit la rupture de l'isolant et l'autre le gradient de potentiel  $G$  qui a provoqué cette rupture.

- ✓ Le claquage est localisé dans un petit volume du diélectrique. La rupture d'un élément microscopique entraîne la rupture du système isolant sur toute son épaisseur.

Une base de la théorie statistique de la rupture diélectrique a été présentée par Dissado [62]. Le modèle statistique de Weibull est très utilisé pour l'évaluation de la fiabilité des câbles électriques [63, 64].

### 3.1. Tenue diélectrique à long terme

La probabilité de claquage sous champ constant s'écrit [59] :

$$P(G, t) = 1 - \exp(-C t^a G^b) \quad (\text{III.7})$$

avec :

G : champ électrique appliqué.

C : constante dépendant de la géométrie de l'échantillon.

t : temps au bout duquel se produit le claquage.

a : paramètre de dispersion en temps.

b : paramètre de dispersion en champs.

avec :  $n = \frac{b}{a}$ , n étant le coefficient d'endurance électrique.

$$P(G, t, v) = 1 - \exp\left[\left[\frac{G}{G_0'}\right]^b \left[\frac{t}{t_0'}\right]^a \left[\frac{v}{v_0'}\right]\right] \quad (\text{III.8})$$

ou  $G_0'$ ,  $t_0'$  et  $v_0'$  sont les valeurs d'échelles respectivement à la contrainte G, à la durée t et au volume v de l'isolant étudié.

### 3.2. Tenue diélectrique diélectrique à court terme

Dans le cas de vieillissement à court terme, le matériau est soumis à une rampe de champ électrique de vitesse de montée constante V. On peut écrire :

$$G = V t \quad (\text{III.9})$$

avec :

G : champ électrique appliqué

V : la vitesse de montée de la rampe du champ électrique

t : temps au bout duquel se produit le claquage.

En remplaçant t par sa valeur dans l'expression (III.7), on obtient l'expression de la probabilité de claquage :

$$P(G) = 1 - \exp \left[ - \frac{G^{a+b}}{V^a} \right] \quad (\text{III.10})$$

Le modèle statistique est utilisé pour l'évaluation de la tenue diélectrique des isolants solides sous rampe de tension à vitesse de montée constante [57, 65-66].

# Chapitre IV

Etude expérimentale

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats sur l'influence du vieillissement hydrothermique sur la rigidité diélectrique du polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Les essais consistent, d'abord, à soumettre une population d'échantillons du matériau à un vieillissement hydrothermique. Ensuite ces échantillons ont subi des essais de claquage.

### 1. Échantillons

Les éprouvettes du PMMA (nom commercial plexiglas), utilisées dans les essais, ont été découpées en carrés de  $7,5 \text{ cm} \times 7,5 \text{ cm}$  à partir de deux plaques de dimensions de  $2 \text{ m} \times 1,4 \text{ m}$  et d'environ  $2 \text{ mm}$  d'épaisseur (Figure IV.1).



Figure IV.1 : Éprouvette de PMMA avant vieillissement.

### 2. Dispositifs expérimentaux

Les essais de vieillissement hydrothermique ont été réalisés au Laboratoire de Génie Electrique de l'Université de Tizi-Ouzou. Quand aux expériences de rupture diélectrique, elles ont été effectuées au laboratoire de CABEL (Câblerie Electrique d'ALGER sis à Gué de Constantine), spécialisée dans la fabrication des câbles électriques.

#### 2.1. Dispositif de vieillissement des éprouvettes

Après avoir découpé et nettoyé les échantillons, ces derniers ont été introduits dans une marmite remplie d'eau. Les éprouvettes ont été soumises à un vieillissement hydrothermique dans une étuve à air ventilée (Figure IV.2), à deux températures  $80^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$ . Des prélèvements ont été effectués après un temps donné de vieillissement qui est de 500 h. Comme il a été dit que la rupture est un phénomène aléatoire, il s'avère indisponible de soumettre une population importante d'échantillons au vieillissement hydrothermique. Dans notre cas, ce lot est de 50 échantillons.



Figure IV.2 : Étuve de vieillissement



Figure IV.3 : Échantillons durant le vieillissement hydrothermique.



Figure IV.4 : Éprouvette après vieillissement.

### 2.1. Mesure de la rigidité diélectrique

Pour la détermination de la rigidité diélectrique, nous avons utilisé un spintermètre automatique du type BAUR OLPRUFGERAT PGO, 90 A présenté à la figure IV.5.



Figure IV.5 : Spintermètre automatique utilisé pour les essais de claquage.

Le niveau de tension maximum délivré par le générateur est de 90 kV. La montée en tension se fait grâce à une carte métallique perforée, par pas de 2 kV/s, jusqu'au claquage du diélectrique en essai. Toutefois, il est possible de stopper la montée en tension à un niveau voulu, en actionnant la marche semi-automatique de l'appareil. Un couvercle en plexiglas permet en premier lieu, de protéger le manipulateur des risques de chocs électriques, lors de la mise sous tension de l'appareil, en deuxième lieu permet d'observer le système d'électrode et le diélectrique. Le système d'électrodes utilisé est un système plan-plan conformément aux recommandations de la norme VDE 0303 [18]. Ce système est représenté schématiquement à la figure IV.6.

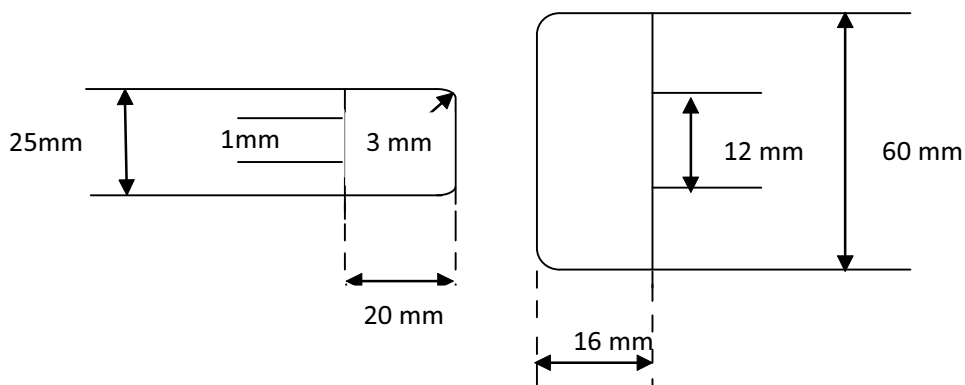


Figure IV.6 : Système d'électrodes plan – plan utilisé pour les essais de claquage [44].

## 2.2. Dispositif de mesure des épaisseurs

Pour mesurer l'épaisseur des échantillons, nous avons utilisé un palmer de type TGL15048/I présenté par la figure IV.7. La précision de l'appareil est de  $10^{-2}$  mm.



Figure IV.7 : Palmer utiliser pour la mesure des épaisseurs.

### 3. Déroulement des essais de claquage

#### 3.1. Conditionnement des échantillons

Avant les essais, les éprouvettes ont été nettoyées puis conditionnées pendant au moins 24 h dans un dessiccateur (Figure IV.8) contenu du gel de silicone conformément aux recommandations de la norme DIN 53.481/VDE 03035 [18].



Figure VI.8 : Dessiccateur avec échantillons au cours de conditionnement.

#### 3.2. Essais de rupture diélectrique

Les essais consistent à placer une éprouvette de PMMA entre les deux électrodes et à lui appliquer une rampe de tension de 2 kV/s jusqu'au claquage. L'ensemble a été immergé dans une huile minérale (BORAK22) afin d'éviter les contournements.

Des phénomènes acoustiques et lumineux ont été constatés avec l'augmentation de la tension appliquée. Au départ, nous avons observé des décharges superficielles qui éclairent le milieu, puis des crépitements suivis de bruits d'abeilles et enfin un bruit sourd caractérisant le claquage. La valeur de la tension de claquage a été affichée par le générateur.

Après rupture, l'échantillon a été retiré de la cellule et le point de claquage a été repéré. S'il ya eu contournement il est nécessaire de remuer l'huile pour dissiper les particules de carbonisation entreposées aux alentours des électrodes. Si plusieurs contournements successifs ont eu lieu, c'est qu'il ya suffisamment des particules de carbone accumulées dans l'huile formant un canal conducteur favorisant le contournement. Pour remédier à ce problème, l'huile isolante a été remplacée.

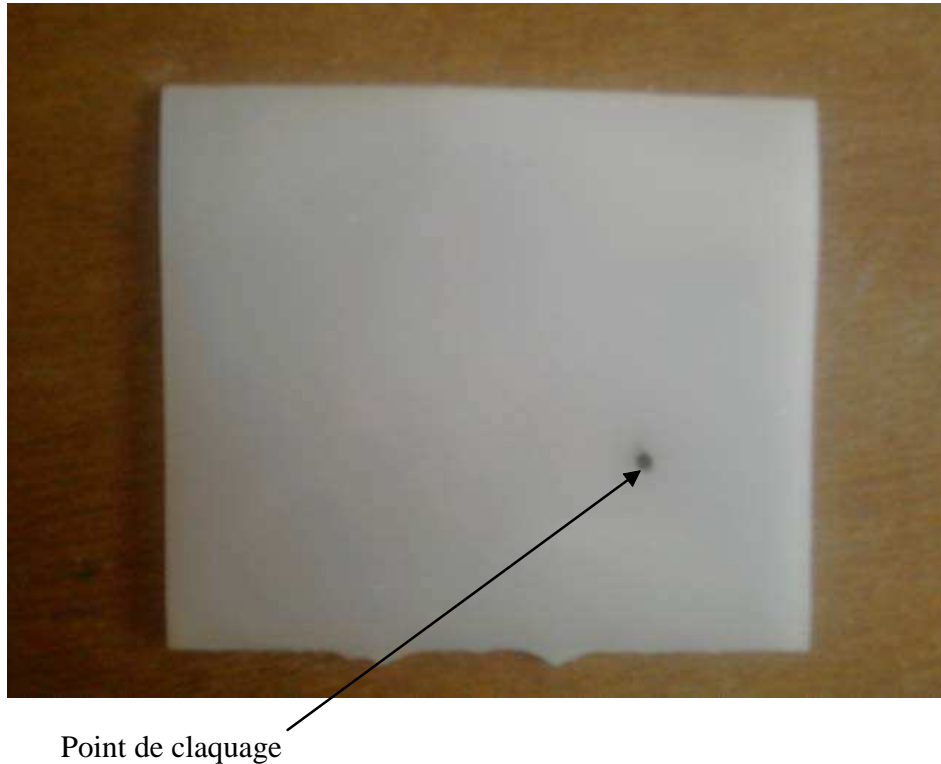


Figure IV.9 : Éprouvette perforée.

La mesure de l'épaisseur a été effectuée en cinq points aux alentours du canal de perforation avec le palmer présenté à la Figure IV.7. L'épaisseur retenue a été calculée comme la moyenne arithmétique des cinq mesures.

# Chapitre V

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus sur l'effet du vieillissement hydrothermique sur la rigidité diélectrique du polyméthacrylate de méthyle. Dans la première partie, une analyse statistique des données de la rigidité diélectrique a été faite. Dans la deuxième partie, nous présentons les variations du paramètre d'échelle et du facteur de forme en fonction du temps de vieillissement.

## 1. Analyse statistique

L'analyse statistique des valeurs de la rigidité diélectrique a été effectuée en utilisant le modèle de Weibull à deux paramètres [53]. Le calcul des coordonnées des points expérimentaux dans une représentation de Weibull conduit aux expressions suivantes:

$$X_i = \log E_i \quad (V.1)$$

$$Y_i = \log \text{Ln}(1/(1-P_i)) \quad (V.2)$$

avec:

$E_i$ : rigidité diélectrique,

$P_i$ : probabilité de rupture.

### 1.1. Calcul des probabilités de rupture

La probabilité de claquage a été calculée en utilisant l'expression suivante [51]:

$$P(i) = \frac{i}{N+1} 100\% \quad (V.3)$$

avec:

N: nombre total d'échantillons testés, dans notre cas  $N = 50$

i: rang de la valeur de la rigidité diélectrique après un classement par ordre croissant.

### 1.2. Lissage des points expérimentaux

La méthode des moindres carrés et celle du maximum de vraisemblance sont les plus employées pour le lissage des points expérimentaux des graphes de Weibull. Un lissage réalisé par la méthode des moindres carrés ne serait pas strictement valide d'un point de vue statistique puisqu'il prend en compte les points expérimentaux sans leur accorder un poids statistique particulier. Les estimations au mieux des paramètres seraient plus rigoureuses en utilisant la méthode du maximum de vraisemblance [57].

Le tracé des diagrammes de Weibull consiste à tracer  $\log \text{Ln}(1/(1-P))$  en fonction de  $\log E$ . La probabilité de rupture est calculée en utilisant la relation (V.3). Puis à effectuer un lissage linéaire des points en utilisant la méthode du maximum de vraisemblance. Il faut chercher la meilleure droite de Weibull c'est-à-dire celle qui ajuste au mieux le graphe.

### 1.3. Détermination des facteurs d'échelle et de forme

La valeur nominale de la rigidité diélectrique ou facteur d'échelle correspondant à une probabilité de 63,2% a été déterminée pour chaque temps de vieillissement. Le facteur de forme représentant la pente de la droite de Weibull a été aussi évalué.

## 2. Résultats et discussion

### 2.1. Diagramme de Weibull à deux paramètres

#### a. Avant vieillissement

A la figure V.1 est présenté le diagramme de Weibull à deux paramètres de la rigidité diélectrique avant vieillissement.

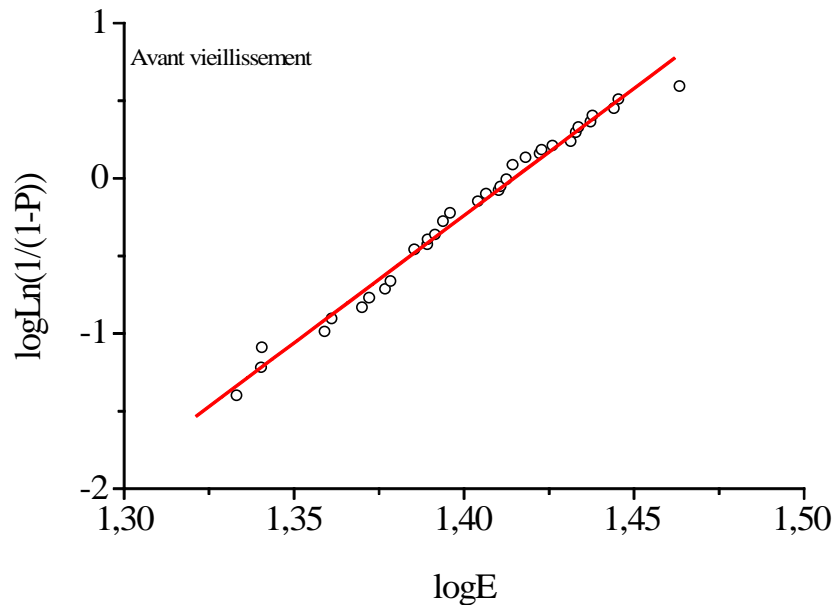


Figure V.1. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la rigidité diélectrique avant vieillissement

#### b. Vieillissement à 80°C

Dans les figures V.2 - V.7 sont exposés les diagrammes de Weibull à 2 paramètres de la rigidité diélectrique correspondant à un vieillissement à la température de 80°C.

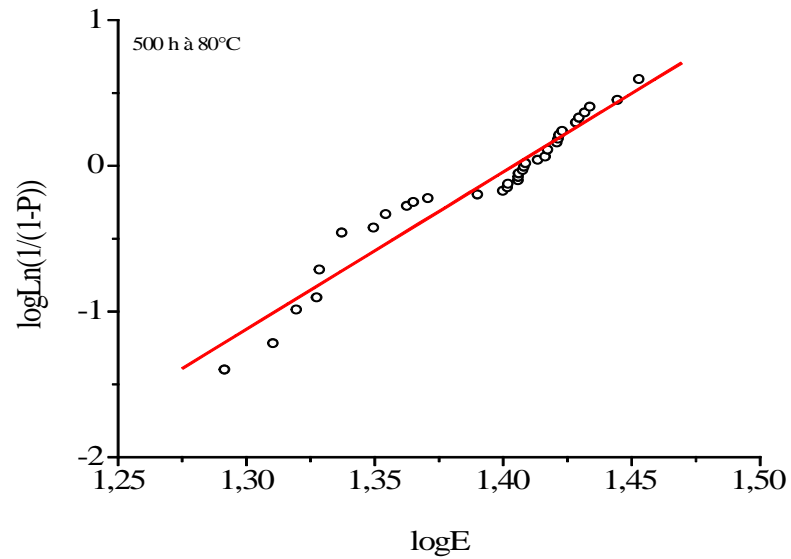


Figure V.2. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la rigidité diélectrique pour un temps de vieillissement de 500 h à 80°C.

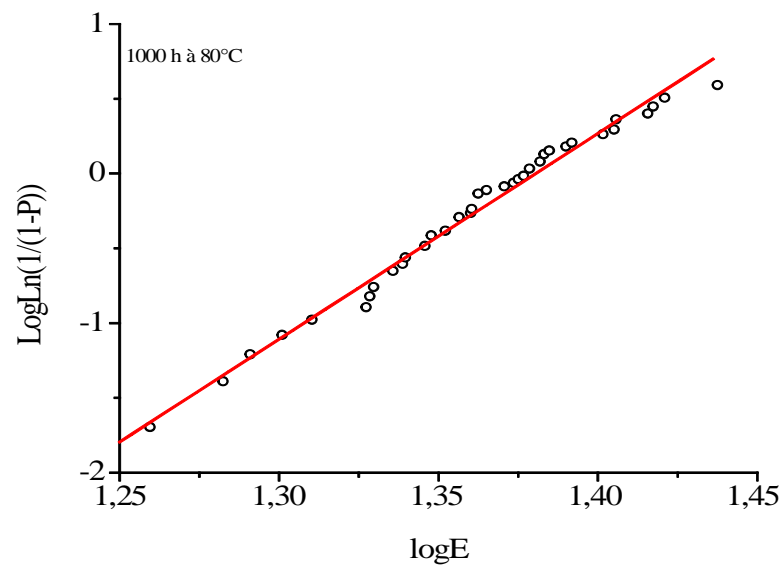


Figure V.3. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la rigidité diélectrique pour un temps de vieillissement de 1000 h à 80°C.

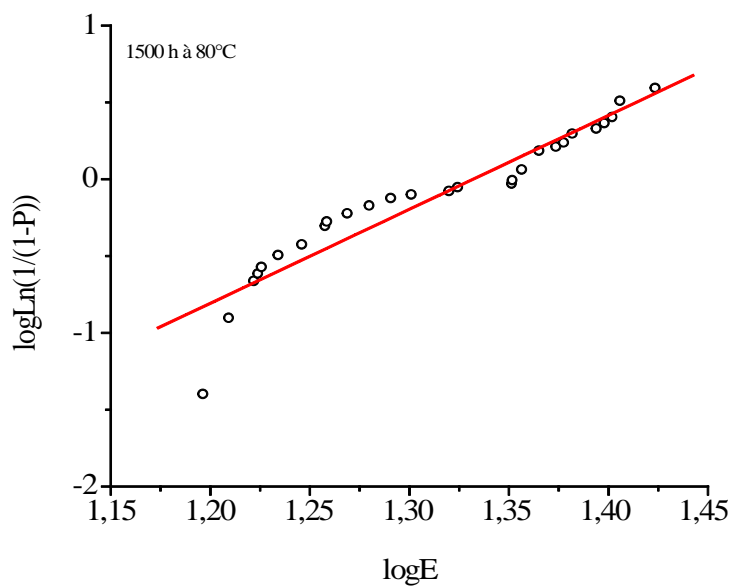


Figure V.4. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la rigidité diélectrique pour un temps de vieillissement de 1500 h à 80°C.

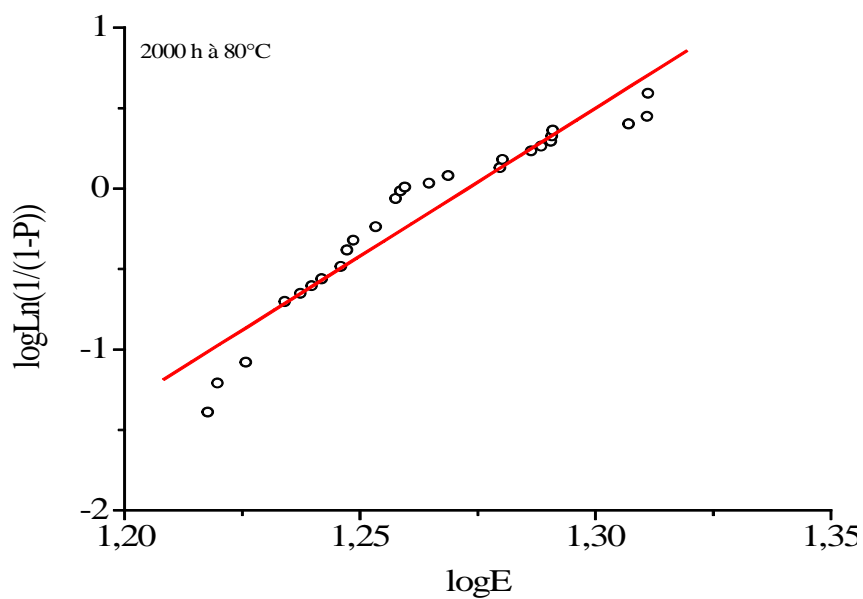


Figure V.5. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la rigidité diélectrique pour un temps de vieillissement de 2000 h à 80°C.

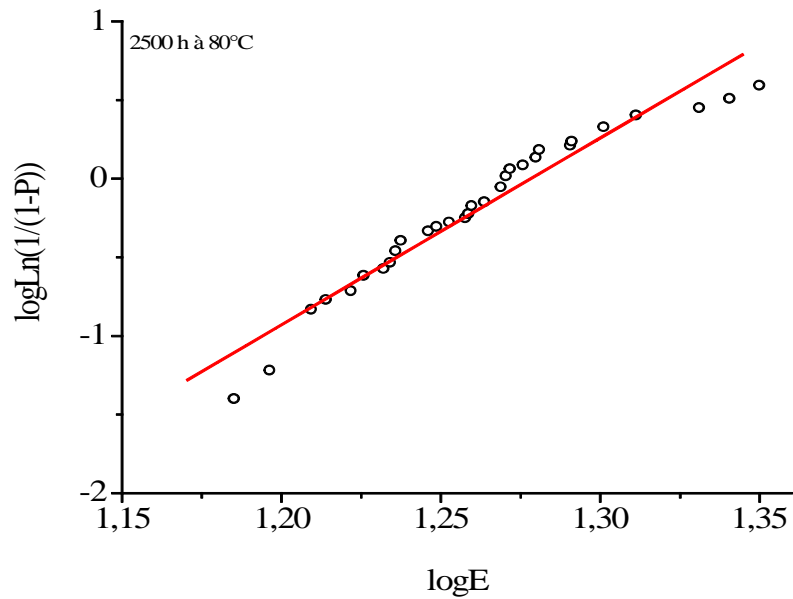


Figure V.6. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la rigidité diélectrique pour un temps de vieillissement de 2500 h à 80°C.

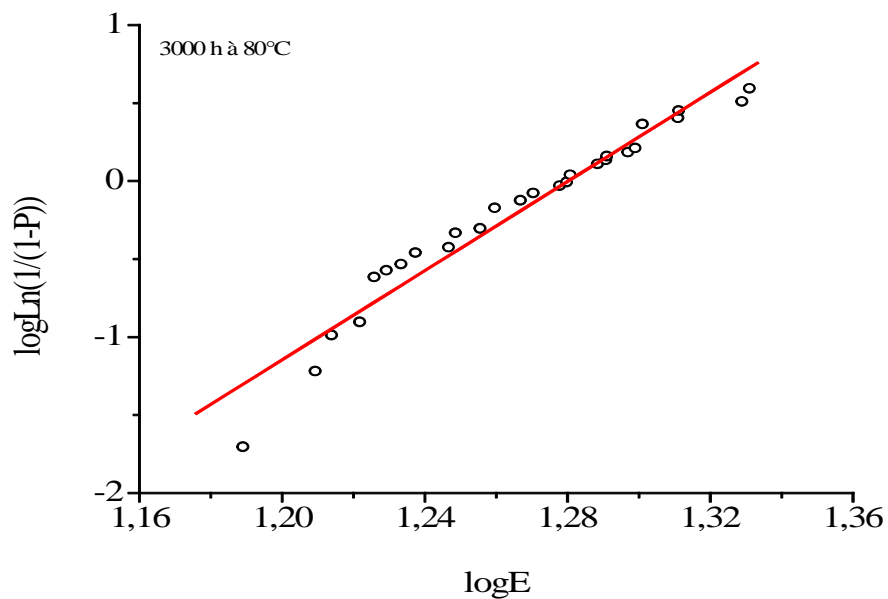


Figure V.7. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la rigidité diélectrique pour un temps de vieillissement de 3000 h à 80°C.

### c. Vieillissement à 100°C

Dans les figures V.8 - V.11 sont exposés les diagrammes de Weibull à 2 paramètres de la rigidité diélectrique correspondant à un vieillissement à la température de 100°C.

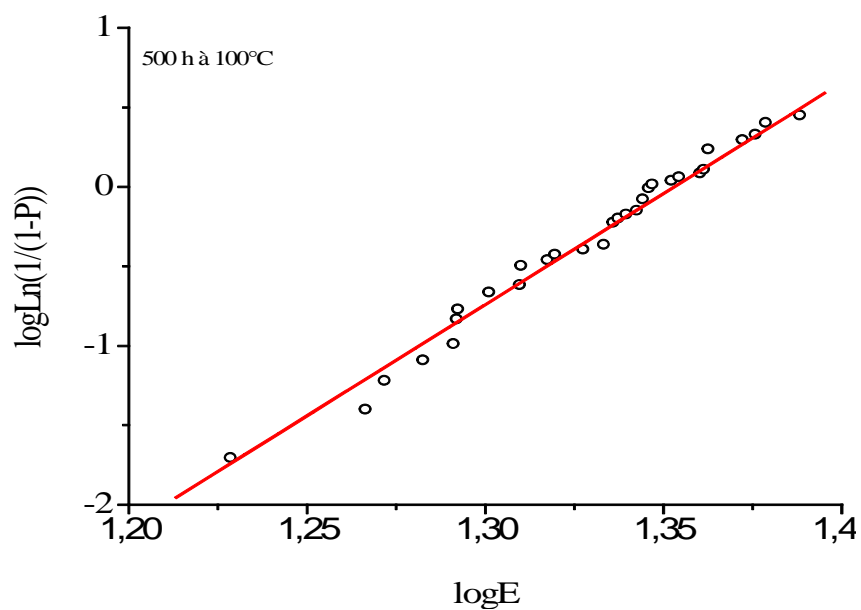


Figure V.8. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la rigidité diélectrique pour un temps de vieillissement de 500 h à 100°C.

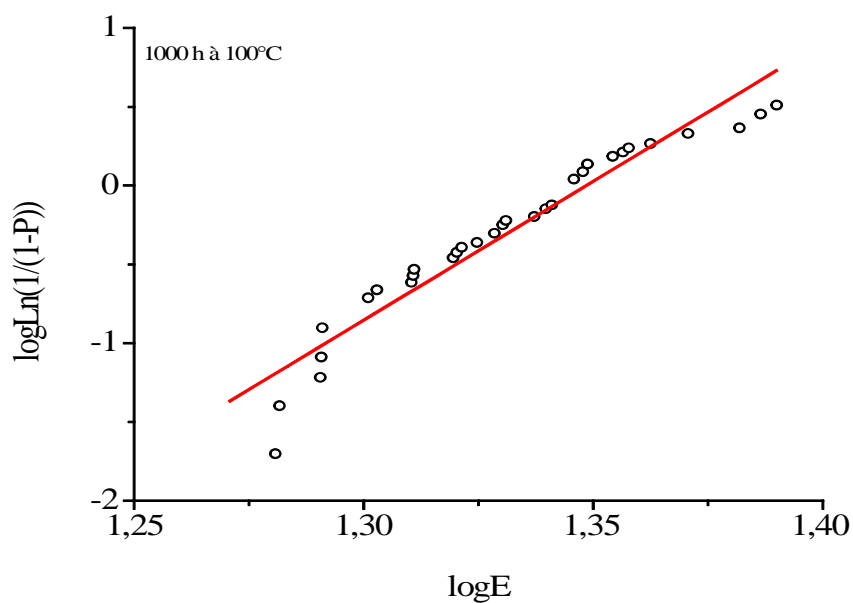


Figure V.9. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la rigidité diélectrique pour un temps de vieillissement de 1000 h à 100°C.

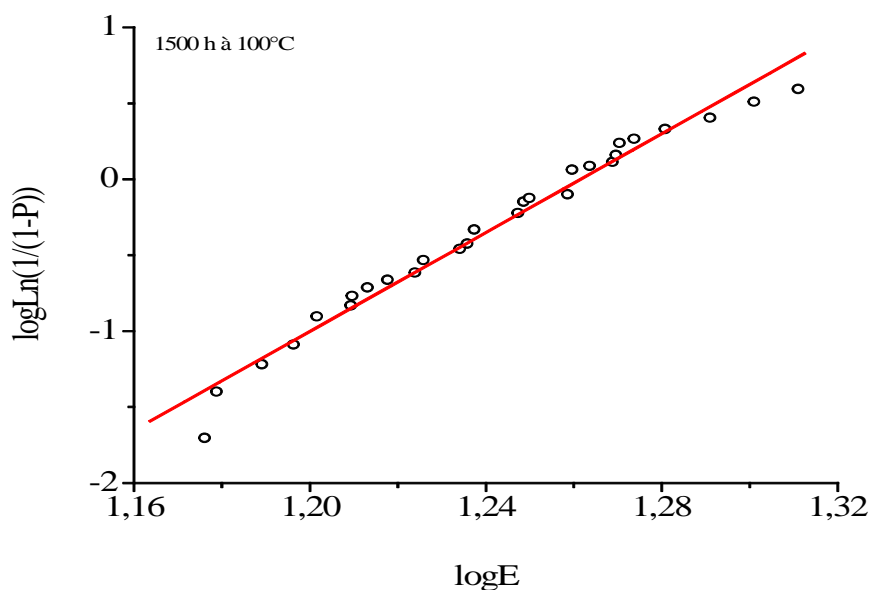


Figure V.10. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la rigidité diélectrique pour un temps de vieillissement de 1500 h à 100°C.

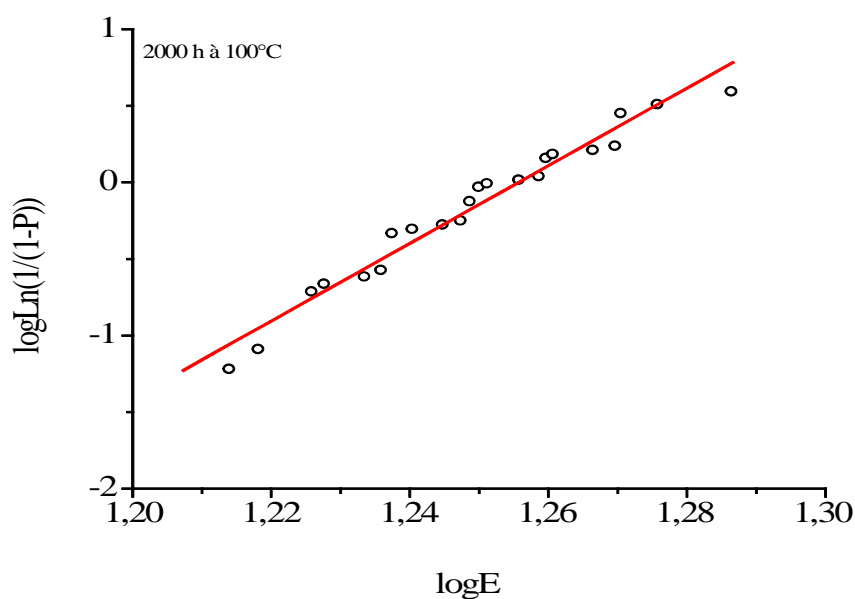


Figure V.11. Diagramme de Weibull à deux paramètres de la rigidité diélectrique pour un temps de vieillissement de 2000 h à 100°C.

## 2.2. Variation de la rigidité diélectrique en fonction du temps de vieillissement

A la figure V.12 est exposée la variation de la rigidité diélectrique du polymère en fonction du temps de vieillissement. Nous constatons que, pour les deux températures, la rigidité diélectrique diminue en fonction du temps de vieillissement. Les variations maximales sont de 31,4% et 32,0% respectivement pour le matériau vieilli à 80°C et 100°C. Le polymère se dégrade plus rapidement à 100°C.

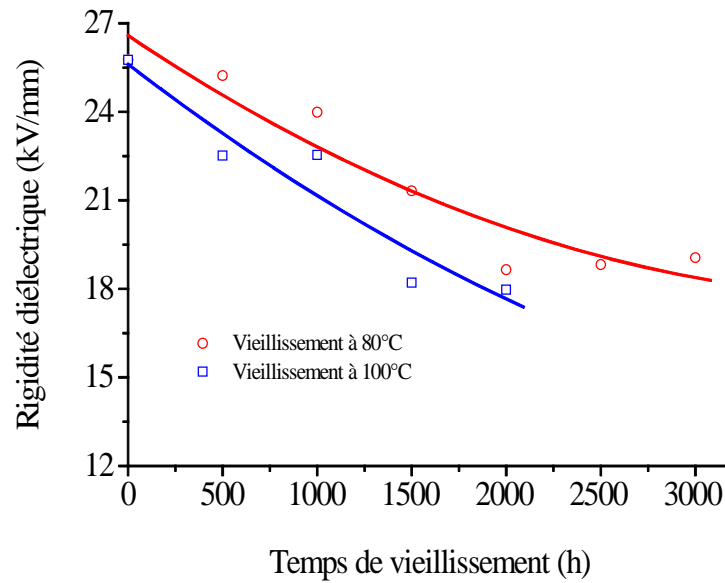


Figure V.12. Variation de la rigidité diélectrique en fonction du temps de vieillissement.

### 2.3. Variation du facteur de forme en fonction du temps de vieillissement

L'évolution du facteur de forme en fonction du temps de vieillissement est présentée à la figure V.13.

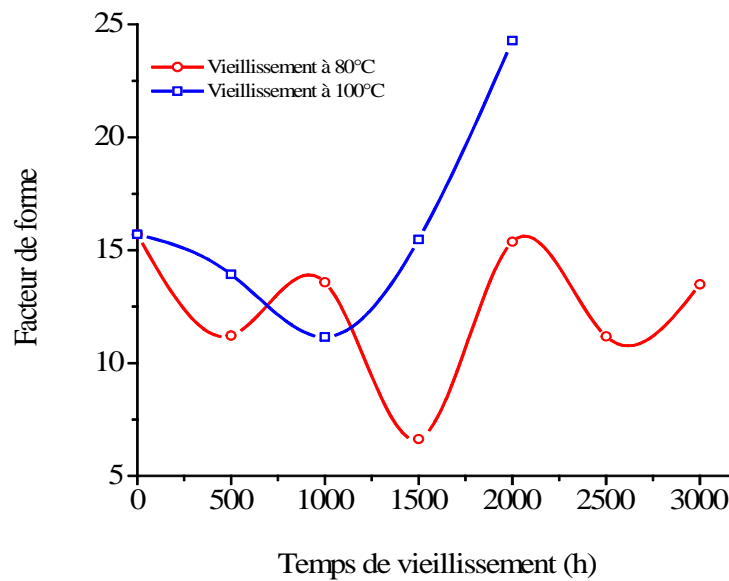


Figure V.13. Variation du facteur de forme en fonction du temps de vieillissement.

Cette variation peut être résumée comme suit :

- A 80°C, au début, le facteur de forme diminue de 15,6 à 11,2 puis augmente jusqu'à 13,8 correspondant à un temps de vieillissement de 915 h. Au delà, il décroît à 6,6 puis augmente à 15,5 ensuite diminue rapidement jusqu'à 10,7 et croît de nouveau jusqu'à

13,5 correspondant à un temps de vieillissement de 3000 h. La variation maximale est de 57,4%.

- A 100°C, le facteur de forme diminue de 15,6 à 11,2 puis augmente rapidement jusqu'à 24,3 pour un temps de vieillissement de 2000 h. La variation maximale est de 53,9%.

Chauvet a montré, au cours de son étude sur la rupture diélectrique à court terme du polyéthylène, que plus le facteur de forme est grand, moins la distribution est dispersée [57]. Nous pouvons conclure que la distribution des points expérimentaux est plus dispersée :

- A 80°C, pour un temps de vieillissement de 1500 h correspondant à un facteur de forme de 6,6
- A 100°C, pour un temps de 1000 h dont le facteur de forme est 11,2.

## 5. Discussion et essai d'interprétation

Nos résultats conduisent aux points suivants :

1. La dispersion des points expérimentaux varie d'une distribution à une autre. Nous constatons, dans la plupart des cas, que les données sont plus dispersées pour les faibles probabilités.
2. La caractéristique donnant la valeur nominale de la rigidité diélectrique en fonction du temps de vieillissement est une courbe décroissante. La dégradation se produit plus rapidement dans le cas du vieillissement à 100°C. Cette diminution est attribuée à la diffusion de molécules d'eau à l'intérieur du matériau qui conduit à une plastification de l'isolant.
3. Le claquage se fait par arborescence électrique ou arborescence électrochimique due à la présence d'eau dans le polymère. En effet, l'eau peut diffuser dans le matériau et produirait un gonflement de ce dernier conduisant à la création de fissures.
4. La courbe donnant la variation du facteur de forme en fonction du temps de vieillissement traduit la répartition aléatoire des défauts au sein du diélectrique. On sait que ces défauts existent à l'intérieur de l'isolant solide ou sont créés durant le vieillissement.

# Conclusion générale

### **Conclusion :**

Le travail présenté, dans ce mémoire, s'inscrit dans le cadre de la caractérisation des polymères soumis à l'action combinée de l'humidité et de la température. L'évolution de la rigidité diélectrique du matériau en fonction du temps de vieillissement hydrothermique a été étudiée.

L'étude statistique montre que la dispersion des points expérimentaux varie d'une distribution à une autre.

L'étude montre que la rigidité diélectrique du matériau diminue en fonction du temps de vieillissement. La dégradation se produit plus rapidement dans le cas du vieillissement à 100°C. Cette diminution est due à la diffusion de molécules d'eau à l'intérieur du matériau conduisant à une plastification de l'isolant. La rupture diélectrique se fait par arborescence électrique ou arborescence électrochimique due à la présence d'eau dans le polymère. Pendant le vieillissement, l'eau peut diffuser dans le matériau et produirait un gonflement produisant des fissures. La diffusion de l'eau est accélérée par la température.

La variation du facteur de forme en fonction du temps de vieillissement traduit la répartition aléatoire des défauts au sein du diélectrique.

Comme perspectives, nous envisageons compléter ce travail par des essais à des temps de vieillissement plus importants jusqu'à la dégradation complète du polymère. L'étude statistique peut aussi être complétée par le tracé des intervalles de confiance. Afin de donner une interprétation au mécanisme de dégradation, des analyses physico-chimiques sont nécessaires : spectroscopie infrarouge (FTIR), analyse enthalpique différentielle (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG) et microscope électronique à balayage (MEB),...etc.

# Bibliographie

- 
- [1] J. Lignon, R. Maillebau, « Définition d'une matière plastique », Etude de matériau II matériau non ferreux, 1977.
- [2] Documents de plastics Europe France Le diamant A, 92909 Paris La Défense Cedex.
- [3] M. Reghe, « Les plastiques », Polymères, transformations, et applications, 1991.
- [4] [mainoc.free.fr/pages/Technique/plasti/categori/catigo.htm](http://mainoc.free.fr/pages/Technique/plasti/categori/catigo.htm)
- [5] « Polyaddition » Wikipédia L'encyclopédie Libre, 2006.  
<http://fr.Wikipedia.org/w/index.php?title=Polyaddition&Oldid=6434897>
- [6] « Polymère » Microsoft Encarta 2006 (CD). Microsoft Corporation, 2005.
- [7] E. Marichal, Polycondensation et polyaddition ; Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastique et composite, A M 3042.
- [8] Encyclopédie, ENACARTA, Microsoft 1998.
- [9] Hains. Henning Kausch, Nicole. Heymans, Christopher John plummer, Pierre decroly « Matériaux polymères », Edition Dunod, 2007.
- [10] R. Perrin, J. P. Sharef, « Chimie industrielle », TI, éditions Masson, 1995.
- [11] J. P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, M. Pipraud, « précis de matière plastique », 5<sup>ème</sup> Edition AFNOR, 1994.
- [12] Encyclopédie des sciences industrielles, Tome III. Mécanique, généralités, applications, Librairie Aristide de Quillet, 1974.
- [13] O. Bournane, « Contribution à l'étude de la conduction électrique dans le PMMA », Mémoire d'ingénieur, Tizi ousou, 2005.
- [14] J.P.Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, M. Pipraud, « précis de matière plastique », structure propriété mise en œuvre et normalisation, 2<sup>ème</sup> Edition Nathan, 1982.
- [15] C. Menguy, « Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides », Techniques de l'Ingénieur, traité de Génie Electrique, D2II2310, 2005.
- [16] M. Carrega, « Matériaux polymères », Éditions Dunod, juin 2000.
- [17] J. C Dubois, « Traité plastiques et composites », Techniques de l'Ingénieur, AM3 140, Édition Michel Chatin, 1986.
- [18] DIN53481/VDE303 « Specification for electrical tests of insulating materials, breakdown voltage, electric strength », 02 November 1974.
- [19] J. Verdu, Vieillissement des plastiques, Techniques de l'Ingénieur, A 3 150, 1990.
- [20] J. Verdu, Vieillissement des plastiques, Edition AFNOR, Paris, 1984.

- 
- [21] B. Dewimille, Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibre de verre résine époxyde, Thèse de Doctorat ENSMP, Juillet 1981.
- [22] J. Mercier, Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites, Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, 2006.
- [23] F.N. Kelley, F. Bueche, Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluents systems, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 50, pp. 549-556, 1961.
- [24] D. Colombini, J.J. Martinez-Vega, G. Merele, Dynamic mechanical investigations of the effects of water sorption and physical ageing on an epoxy resin system, *Polymer* 43, pp. 4473-4485, 2002.
- [25] M. E.R. Shanahan, Water absorption and desorption in an epoxy resin with degradation, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, Vol. 35, pp. 2659-2670, 1997.
- [26] J. Verdu, Action de l'eau sur les plastiques, AM 3151, *Techniques de l'Ingénieur*, 2000.
- [27] D. W. Krevellen, *Properties of polymers*, Elsevier, pp. 420-425, 1976.
- [28] A. C. Loos, G. S. Springer, Moisture absorption of graphite-Epoxy composition immersed in liquids and in humid air, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 13, pp. 131, 1979.
- [29] C. E. Browing, The mechanism of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix after exposure to high humidity environments, *Polymer Engineering and Science*, Vol, 18 N<sup>0</sup>01, pp. 16-24, 1978.
- [30] E. L. Mckgue, J. D. Reynolds, J. E. halkias, Swelling and glass transition relations for epoxy matrix in humid environments, *Journal of Applied Polymers Science*, Vol, pp. 1643-57, 1978.
- [31] M. Varma, *Die makromol, chimie*, pp. 130-261, 1969.
- [32] P. Bonniau, A. R. Bunsell, A comparative study of water absorption theories applied to glass epoxy composite, *Journal of Applied Polymer Sciences*, Vol, pp. 872, 1981.
- [33] S. Gazit, Dimensional changes in glass filled epoxy a result of absorption of atmospheric moisture, *Journal of Applied Polymer Sciences*, Vol, pp. 3547-58, 1978.
- [34] J.C. Dubois, Propriétés diélectriques des plastiques, *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3140, 2001.
- [35] Commission Electrotechnique internationale comité d'étude n<sup>0</sup>63, systèmes d'isolation, Évaluation de l'endurance électrique des systèmes d'isolation électrique, procédure d'évaluation basée sur des distributions de valeurs extrêmes, 1989.
- [36] B. Fallou, Caractéristiques des isolants solides, méthode de mesure, valeurs et significations *Techniques de l'ingénieur*, D 214 et D 215, 1970.

- 
- [37] B. Fallou. Comportements spécifiques des matériaux isolants soumis à diverse contraintes (chaleur, champ électrique, radiation), RGE N<sup>0</sup> 10, pp.756-767, 1985.
- [38] E. Moriane, L'endurance thermique des isolants solides et systèmes d'isolations. Incidence dans la construction des matériels, indice de température, contrôle du vieillissement thermique de différents matériaux isolants, RGE N<sup>0</sup> 7/8, pp. 452-466,1975.
- [39] P. Belloc, B. Fallou, Etude de vieillissement thermique de matériaux utilisés dans la construction électrique, RGE N01, pp.243-246, janvier1970.
- [40] CEI 216-1, Méthode générales pour la détermination des propriétés d'endurance thermique, des indices de températures et des profils d'endurance thermique, édition 1974.
- [41] Z. Szczepanski, Uktady izolacyzine urzadzen elektoenergetyczn, praca zbiorowa, W.N.T, varsovie, 1978.
- [42] C. Stevens, Méthodes complémentaires aux essais d'endurance thermique des matériaux isolants, CIGRE, Rapport N<sup>0</sup>3 groupe 15, 1982.
- [43] L. Deschamps, C. Caillot, M. Paris et J. Perret, L'utilisation des matériaux synthétiques pour l'isolation des câbles haute tension et très haute tension, R.G.E, N<sup>0</sup>5, pp.343-360,1983.
- [44] VDE 0303-2:« 2<sup>eme</sup> partie tension disruptive et rigidité diélectrique»,1974.
- [45] J. Carlier : L'endurance thermique des isolants et systèmes d'isolation. Incidences dans la construction des matériels. Classification thermique des systèmes d'isolation des machines électriques de grande puissance, RGE N<sup>0</sup> 7/8, pp. 467-469, 1975.
- [46] J. Verdu : Comportement à long terme, Techniques de l'Ingénieur, A 3150, A 9 I, 1980.
- [47] E. Morice, Quelques problèmes d'estimation relatifs a la loi de Weibull, Revue de Statistique Appliquée, tome 16, N<sup>o</sup>3, Vol. XVI, pp. 43-63, 1968.
- [48] I. Bazovski, Fiabilité, théorie et pratique de la sureté de fonctionnement, édition Dunod, 1966.
- [49] L.A. Dissado, J. C. Fothergill, Electrical degradation and breakdown in polymers, G.C. Stevens, 1992.
- [50] A. Polard, C. Rivoire, Fiabilité et statistiques prévisionnelles : la méthode de Weibull, édition Eyrolles, 1971.
- [51] IEEE Guide for the statistical analysis of electrical insulation voltage endurance data, ANSI/IEEE Std. 930, 1987.
- [52] G.C. Montanari, G.Pattini, L .Simoni, Long term behaviour of XLPE insulated cable, IEEE Trans, on Power Delivery, Vol.2, pp. 596-602, 1987.

- 
- [53] W. Weibull, A statistical distribution of wide applicability, *Journal of applied Mechanics* Vol. 18, pp.293-297, 1951.
- [54] J. Lamon, *Mécanique de la rupture fragile et de l'endommagement, approches statistiques et probabilistes*, Lavoisier, 2007.
- [55] W.D. Wilkens, statistical methods for the evaluation of electrical insulations chapter7, *Engineering Dielectrics, Vol. II-B, properties of solid insulating materials, measurement techniques*, Editor R. Bartnikas, pp.491-529, 1987.
- [56] D. François, *Endommagements et rupture de matériaux*, EDP Sciences, Paris, 2004.
- [57] C. Chauvet, *Mise au point d'une méthodologie pour les essais de rupture à court terme en vue de la caractérisation des isolants synthétiques*, Thèse de doctorat, Paul Sabatier, Toulouse, 1992.
- [58] J. M. Oudin, Y. Reyroll, H. Thevenon, *Théorie statistique de claquage électrique*, RGE N°4, pp.430-436, 1968.
- [59] N. Khaleche, A. Boubakeur, A. Ouabdeslam et C. Laurent, *Application de la loi de Weibull aux phénomènes de vieillissement et d'évolution de la durée de vie du polychlorure de vinyle*, 2<sup>ème</sup> CEA94, Algérie, Novembre 1994.
- [60] C. Simon, *Champs de seuil et fiabilité des câbles haute tension*, Journée d'Études Internationales sur les Câbles d'Énergie à Isolant Synthétique (JICABLE), pp. 226-232, 1987.
- [61] E. Loudghiri, *Sur la notion de champs de seuil dans la tenue diélectrique aux temps courts des isolants solides*, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1985.
- [62] L. A. Dissado, *Theoretical basis of the dielectric breakdown*, *J. Phys. D Appl. Phys.*, Vol. 23, pp, 1582-1591, 1980.
- [63] J. M. Oudin, *Evaluation de la fiabilité de réseaux de câbles isolés à partir d'essais statistiques de claquage sur échantillons. Limite de l'extrapolation et anomalies statistiques possibles*, RGE, tome 80, N°4, pp. 330-334, 1971.
- [64] C. Simon, *Recherche de la fiabilité des câbles exposés à des contraintes de gradient électrique*, RGE, tome 80, N011, pp. 831-836, 1971.
- [65] M. Nedjar, *Evolution de la tenue diélectrique à court et long terme des polymères utilisés dans les dispositifs haute tension*, Thèse de Doctorat ès sciences physique, Université Mouloud Mammri de Tizi-Ouzou, 2003.
- [66] M. Nedjar, Y. Sadaoui, S. Rezgui, F. Nammani, *Statistique de Weibull dans l'étude de la tenue diélectrique du polyester- imide sous champ alternatif*, *Algerian Journal of Technology*, Série B, Numéro Spécial, pp. 64-67, 2009.

- [67] H. Djidjelli, M. Kaci, T. Sadoun, D. Benachour, J. Farenc, J.J. Martinez - Vega, Effect of hydrothermic ageing on diélectric and mechanical properties of rigid poly (Vinyl Cholide), *Macromolecular Materials and Engineering*, pp.407-411, 2001.
- [68] L.L. Sobrinho, M. Ferreira, F. L. Bastion, The effect of water absorption on an ester vinyl resin system, *Materials Research*, Vol. 12, N°.3, pp. 253-261, 2009.