

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTE DU GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE  
DEPARTEMENT D'ELECTROTECHNIQUE

**Mémoire de Fin d'Etudes**  
**De MASTER ACADEMIQUE**  
Domaine : **Sciences et Technologies**  
Filière : **Génie Electrique**  
Spécialité : **Réseaux électriques**

Présenté par  
**Katia HELLAL**  
**Ouiza IDDIR**

Thème

**Influence du vieillissement climatique sur  
les propriétés de l'EPDM utilisé dans  
l'isolation des câbles MT**

*Mémoire soutenu publiquement le 24/09/2017. Devant le jury composé de :*

**Mr Mustapha MOUDOUD**  
MCA, U.M.M.T.O. President.

**Mr Djaffar BOUGUEDAD**  
MCA, U.M.M.T.O, Encadreur.

**Mr Slimane REZGUI**  
MAA, U.M.M.T.O, Examineur.

**Mr Hamza BESSAI**  
MAA, U.M.M.T.O, Examineur.

**Mr Ferhat BELABBAS**  
Invité, ENEL, Azazga

## Remerciements

*Avant toute chose, nous remercions Dieu de nous avoir donné la force physique et morale pour accomplir ce travail.*

*Nos remerciements s'adressent en tout premier lieu à Monsieur **DJAFFAR BOUGUEDAD** pour le formidable encadrement qu'il nous a accordé tout au long de ce travail. Nous avons grandement apprécié ces conseils judicieux et son attention aux détails. Nous ne pouvons que le remercier, non seulement pour Sa constante disponibilité, mais aussi pour son soutien psychologique et ses encouragements.*

*Nos très vifs remerciements vont à l'égard de Monsieur **FERHAT BELABBAS**, chef de service du laboratoire de physique à l'entreprise Electro-Industrie d'Azazga , de nous avoir accueilli et de nous avoir permis de travailler dans d'excellentes conditions dans une ambiance toujours sympathique.*

*Nos remerciements vont également aux membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant la charge de juger ce travail.*

*Nos derniers remerciements s'adressent tout naturellement à nos familles, et notamment nos parents, nos sœurs et frères, nous les remercions de tout cœur, arriver jusqu'ici n'aurait pas été possible sans leur soutien et leur confiance "Que le Bon Dieu Vous Protège".*

*Enfin, comment conclure sans remercier les amis, pour leur présence amicale et l'ambiance chaleureuse durant toute l'année. On leur souhaite à tous réussite et bonheur :)*

*La soutenance s'achève, un nouveau parcours commence....*

# Dédicaces

Je dédie ce travail,

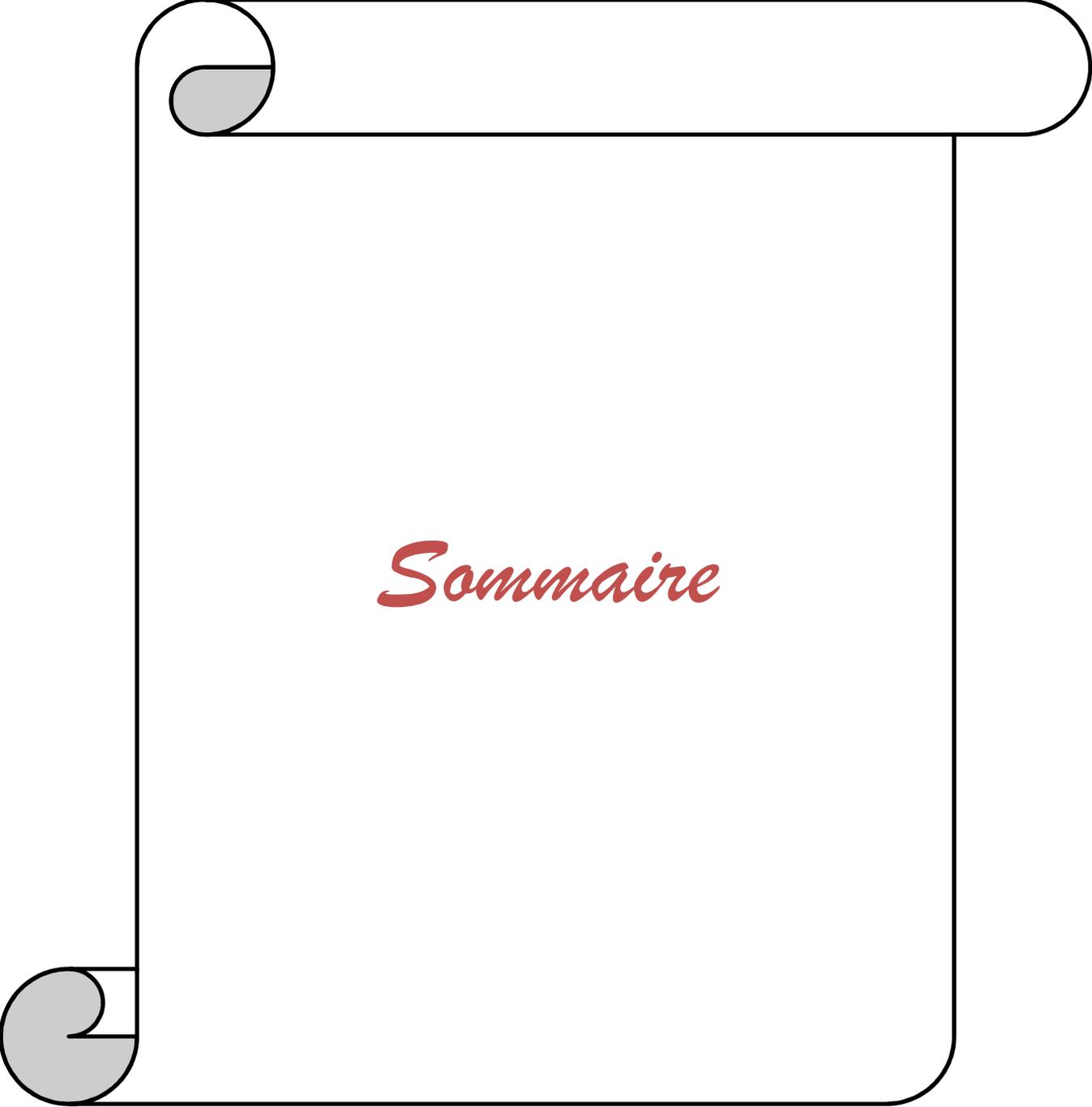
A la mémoire de mon grand-père, à mes chers parents , à mes sœurs Kahina, Lynda et Yasmine. A mes petits : youyou et nissou, à mon cher beau-frère Mouloud. A tous mes amis « je vous aime tous »

Ouiza

Je dédie ce modeste travail,

A mes chers parents, à mon cher époux Salim, à mes sœurs Amel et Dibia, à mon petit frère Saïd, à mon oncle Madjid et ma tante Dahbia, à la mémoire de mes grand parent et a mes amis « Dieu vous garde pour moi »

Katia



*Sommaire*

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
<b>CHAPITRE I. GENERALITES SUR LES ISOLANTS SOLIDES</b>	
I.1. Polarisation des diélectriques solides.....	3
I.1.1. Permittivité diélectrique de l'isolant .....	3
I.1.2. Principe de la polarisation.....	4
I.1.3. Différents types de polarisations.....	4
I.2. Phénomène de conduction dans les isolants solides.....	7
I.2.1. Conduction ionique.....	8
I.2.2. Conduction électronique.....	8
I.2.3. Rigidité diélectrique.....	8
I.2.4. Mécanismes de claquage.....	8
I.2.5. La rupture diélectrique.....	11
I.2.6. Paramètres influençant la propagation des décharges surfaciques.....	12
I.2.7. Résistance des matériaux aux décharges partielles.....	13
I.3. Contraintes rencontrées par la fonction isolation au cours de sa vie.....	14
I.3.1. Contraintes électriques.....	14
I.3.2. Contraintes thermiques.....	14
I.3.3. Contraintes mécaniques.....	15
I.3.4. Contraintes climatiques.....	15
I.3.5. Contraintes radiatives.....	15
I.4. Polymères. Classification.....	15
I.4.1. Classification selon les propriétés physiques.....	16
I.4.2. Classification selon la structure des macromoléculaire.....	18
I.4.3. Propriétés mécaniques.....	20
I.4.4. Polymérisation.....	22
I.5. Vieillessement des isolants utilisés pour l'isolation des câbles électriques.....	22
I.5.1. Description.....	23
I.5.2. Vieillessement thermique.....	26
I.5.3. Vieillessement électrique.....	28
I.5.4. Vieillessement hydrolytique.....	28

I.5.5. Vieillessement climatique (ou naturel).....	30
--	----

## **CHAPITRE II. ETHYLENE PROPYLENE DIENE MONOMERE (EPDM)**

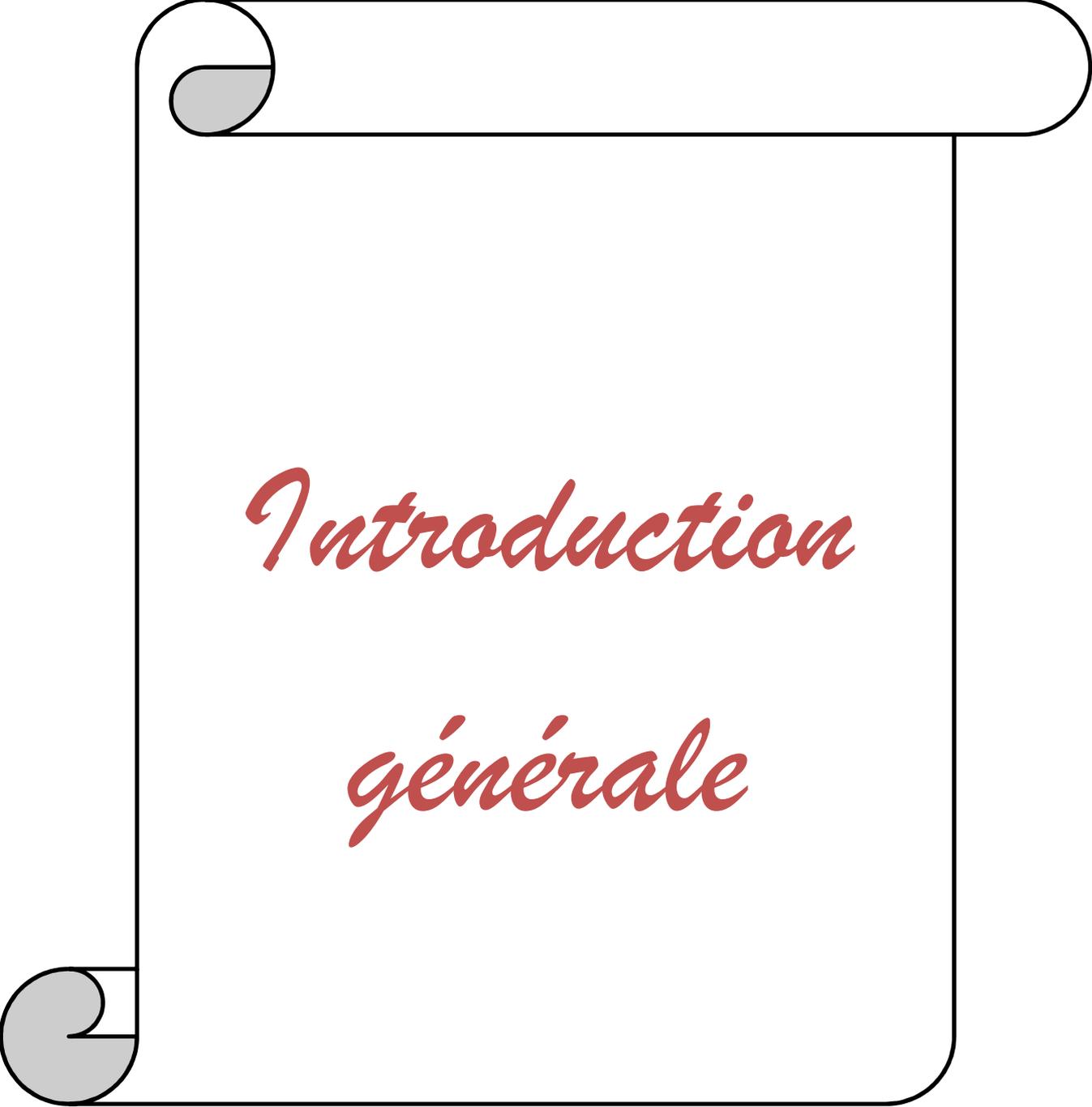
II.1.Synthèse du polymère linéaire.....	35
II.2. Composition.....	37
II.3.Formulation.....	39
II.3.1.Les plastifiants.....	39
II.3.2. Les agents de vulcanisation.....	39
II.3.3. Les charges.....	46
II.3.4. Les stabilisants.....	47
II.3.5. Les composants spécifiques.....	47
II.4.Mise en œuvre.....	47
II.5. Propriétés de l'EPDM.....	49
II.5.1.Propriétés physio-chimiques.....	49
II.5.2. Propriétés électriques.....	50
II.5.3. Propriétés mécaniques.....	50
II.6. Vieillessement.....	51
II.7. Applications.....	52

## **CHAPITRE III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

III.1. Préparation des échantillons.....	53
III.1.1.Mode opératoire.....	53
III.1.2.Découpage des éprouvettes.....	53
III.2. Exposition des échantillons pour vieillessement climatique.....	54
III.3. Dispositifs expérimentaux.....	55
III.3.1. Conditionnement des éprouvettes.....	55
III.3.2. Dispositif pour la résistivité transversale.....	56
III.3.3. Dispositif pour la rigidité diélectrique.....	56
III.3.4. Dispositif pour les essais mécaniques.....	57
III.3. Mesure des propriétés de l'EPDM.....	58
III.3.1. Mesure de la résistivité transversale.....	58
III.3.2. Mesure de la rigidité diélectrique.....	58
III.3.3. Mesure de la résistance à la traction.....	59
III.3.4. Mesure de l'allongement à la rupture.....	59
III.3.5. Changement de couleur.....	59

## **CHAPITRE IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS**

IV.1. Mise en œuvre du vieillissement naturel.....	61
IV.2. Résistivité transversale.....	62
IV.3. Rigidité diélectrique.....	63
IV.4. Résistance à la traction.....	64
IV.5. Allongement à la rupture.....	64
IV.6. Changement de couleur.....	65
CONCLUSION GENERALE.....	67



*Introduction  
générale*

# Introduction générale

---

De la centrale électrique à l'utilisateur, l'électricité est transportée via les réseaux, moyenne et haute tension, à savoir de 1 kV à 1000 voir 1200 kV [1]. Pour garantir la sécurité des approvisionnements en électricité, la durabilité des différents équipements électriques utilisés sur ces réseaux, transformateurs, disjoncteurs, lignes et câbles...etc, est évidemment essentielle.

Or, la fiabilité de ce type de produits dépend très fortement des structures et des matériaux isolants utilisés. Ces pièces et structures isolantes jouent également un rôle majeur dans les performances techniques et le coût de revient de ces équipements.

Au cours des dernières années, l'isolation électrique des câbles avec du papier imprégné d'huile laisse peu à peu la place à une isolation faisant appel à des polymères (PE, PRC, PRS, PVC, EPDM...etc).

Toutefois, bien que l'isolation en polymère présente des avantages sérieux, il n'en demeure pas moins que ces matériaux présentent certains inconvénients parmi lesquels nous pouvons citer les pertes diélectriques importantes à partir d'une certaine valeur de la tension d'utilisation. La chaleur, le champ électrique ainsi que les radiations peuvent avoir, à long terme, un effet néfaste sur les isolants en polymères. Ainsi au cours de leur utilisation, ces isolants peuvent être amenés à perdre leurs qualités . Ce phénomène est connu sous le nom de vieillissement des matériaux. Parmi les polymères utilisés dans l'isolation électrique, nous trouvons l'éthylène propylène diène monomère (EPDM). Dans ce travail, nous traiterons l'EPDM.

Les EPDM sont des polymères majoritairement à base d'éthylène, mais aussi de propylène et de diène, que l'on retrouve dans de nombreux secteurs industriels. Ce sont des élastomères qui possèdent de nombreux avantages, car ils présentent une bonne résistance chimique vis-à-vis de nombreux facteurs environnementaux (oxygène, haute température..etc) [2].

L'adaptation d'un nouveau matériau reste toujours en question. Les caractéristiques physiques et chimiques de l'isolant du câble doivent être adaptées aux contraintes auxquelles le câble sera soumis. De plus, la validité d'une conception nouvelle ne peut être confirmée définitivement que par des résultats expérimentaux et théoriques satisfaisants.

# Introduction générale

---

Dans ce travail, nous nous intéresserons donc, à l'influence du vieillissement climatique sur les propriétés de l'EPDM utilisé dans l'isolation des câbles électriques moyenne tension. Notre mémoire est présenté sous forme de quatre chapitres.

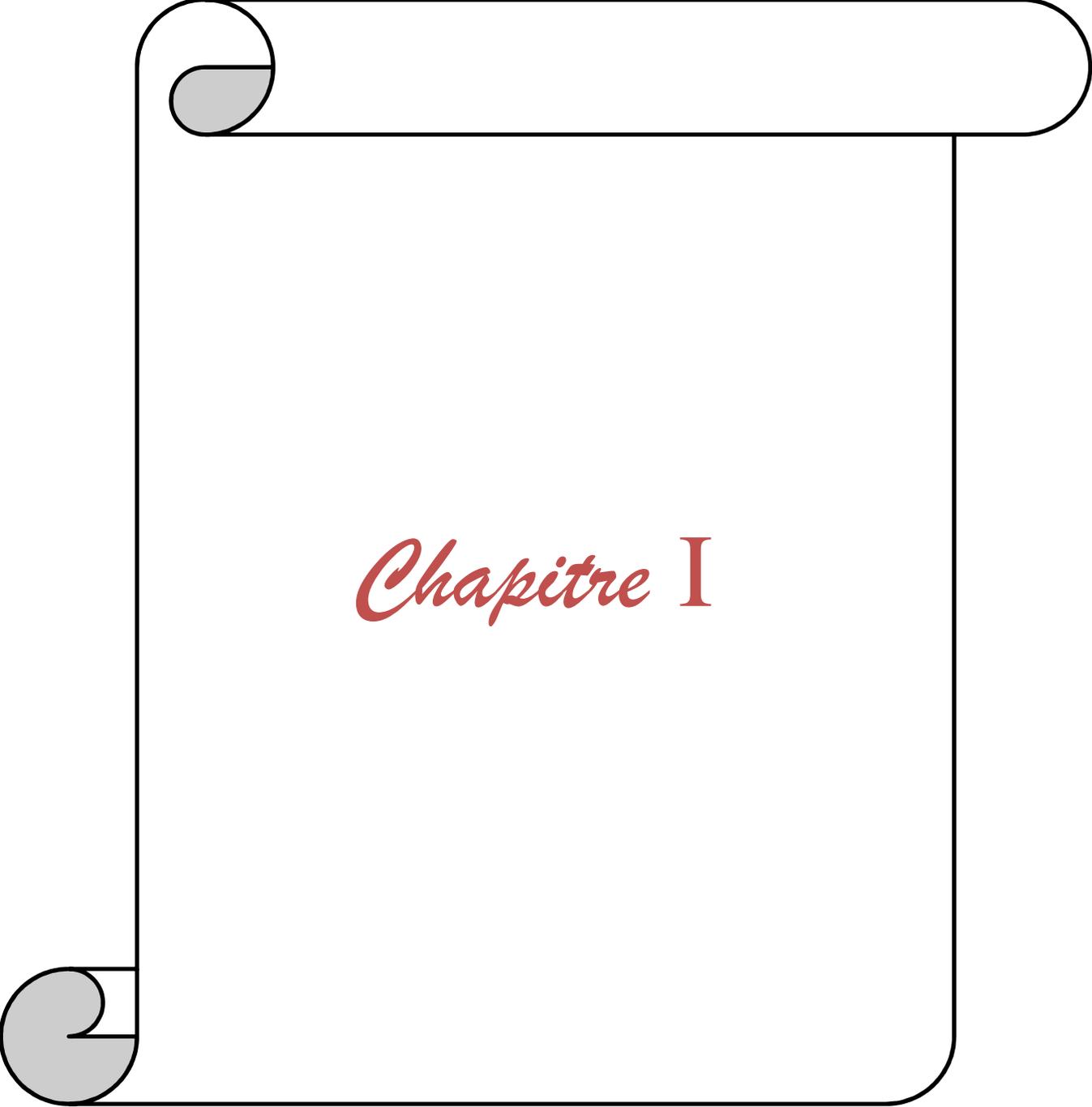
Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les isolants solides y compris les polymères.

Le deuxième chapitre est réservé à la présentation du matériau, sa formulation et ses propriétés.

Dans le troisième chapitre nous expliquons les techniques expérimentales utilisées dans la caractérisation de l'EPDM soumis à un vieillissement climatique.

Enfin, le quatrième chapitre est attribué aux résultats expérimentaux et aux discussions.

Nous finissons par une conclusion générale qui résume les points forts de notre étude.



*Chapitre I*

Les matériaux isolants sont des diélectriques d'une conductivité faible, pratiquement négligeable, utilisés pour séparer des pièces conductrices portées à des potentiels différents, afin de protéger les utilisateurs contre les chocs électriques, et aussi les équipements électriques contre le risque de court-circuit.

Du point de vue microscopique, un isolant retient mieux les électrons de valence à son atome, ce qui empêche ces électrons de devenir des électrons libres.

On peut donc considérer les diélectriques comme des substances dans les quelles tous les électrons sont si fortement liés à leurs atomes, qu'ils ne peuvent être responsables d'un courant électrique.

Un isolant est caractérisé par ses propriétés électriques, mécaniques, chimiques et thermiques.

## **I.1. Polarisation des diélectriques solides**

### **I.1.1. Permittivité diélectrique de l'isolant**

En ce qui concerne les isolants électriques, certains effets macroscopiques peuvent être décrits. Par exemple, la capacité  $C$  d'un condensateur pourra varier, suivant qu'on introduise un isolant ou non entre ses deux plaques. Macroscopiquement, on décrira cet effet par l'introduction d'un matériau de permittivité  $\epsilon$  différente de celle de l'air [3].

#### **a) Permittivité absolue**

La permittivité mesurée (connue auparavant sous le terme constante diélectrique)  $\epsilon$  d'un matériau isolant est le produit de sa permittivité relative  $\epsilon_r$  et de la permittivité du vide  $\epsilon_0$  [3].

$$\epsilon = \epsilon_r \times \epsilon_0$$

La permittivité est exprimée en Farad par mètre (F/m); la permittivité du vide  $\epsilon_0$  a la valeur suivante :

$$\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$$

**b) Permittivité relative**

Pour des champs continus et des champs alternatifs de fréquence suffisamment basse, la permittivité relative d'un diélectrique est égale au rapport de la capacité  $C_X$  d'un condensateur, dans lequel l'espace entre les électrodes et autour d'elles est entièrement et exclusivement rempli du diélectrique, à la capacité de la même disposition d'électrodes dans le vide  $C_0$ .

$$\varepsilon_r = \frac{C_X}{C_0}$$

**Remarque:** dans les techniques de l'ingénieur il est courant d'employer le terme "permittivité" lorsqu'on se réfère de la permittivité relative.

**I.1.2. Principe de la polarisation**

Le fait que les charges présentes dans un diélectrique ne soient pas libres ne signifie nullement qu'elles sont liées de façon absolument rigide les une aux autres.

En particulier, un champ électrique appliqué  $E$  déplace légèrement les charges positives et négatives, les une par rapport aux autres, provoquant l'apparition de dipôles électriques. D'une manière générale, l'application d'un champ  $E$  (supérieur à  $E_c$ ) permet d'orienter les dipôles dans une direction et de créer ainsi sous champ extérieur nul une configuration stable : chaque dipôle tend à s'orienter suivant le champ appliqué  $E$ : c'est la polarisation [1].

La polarisation peut donc se manifester comme un déplacement de particules chargées ou comme une orientation de dipôles [3].

La polarisation est reliée au champ électrique par la susceptibilité diélectrique  $\chi$  par la relation suivante:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1)\vec{E} = \varepsilon_0 \chi\vec{E}$$

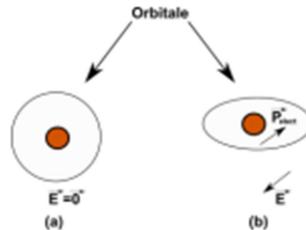
Avec  $\chi = (\varepsilon - 1)$  susceptibilité diélectrique relative du matériau [4].

**I.1.3. Différents types de polarisations**

Dans les isolants, plusieurs types de polarisations diélectriques peuvent être identifiées. On distingue en générale quatre types de polarisations diélectriques : électronique, atomique, d'orientation et inter-faciale [5].

**a) Polarisation électronique**

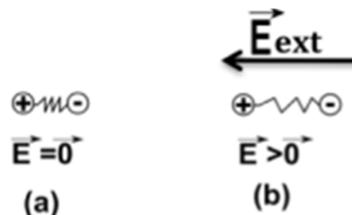
Sous l'action d'un champ électrique, le nuage électronique de chaque atome est déplacé légèrement par rapport au noyau créant ainsi un dipôle. Le temps d'établissement de cette polarisation est très court. Elle est observée autour des fréquences optiques (10<sup>15</sup> Hz) et s'accompagne d'une émission de lumière.



**Figure I.1.** Polarisation électronique.

**b) Polarisation atomique**

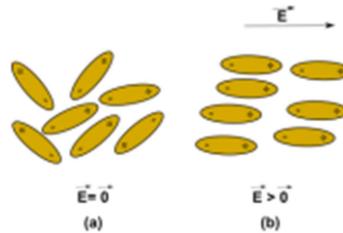
Elle correspond au déplacement d'atomes ou de groupes d'atomes dans la molécule sous l'influence d'un champ électrique externe qui laisse apparaître un moment dipolaire atomique conduisant à la polarisation atomique. Ce phénomène atteint également rapidement l'équilibre et intervient dans la gamme des fréquences infrarouges (10<sup>12</sup> à 10<sup>13</sup> Hz).



**Figure I.2.** Polarisation atomique (ou polarisation ionique).

**c) Polarisation d'orientation**

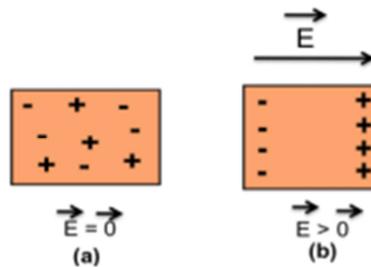
Cette polarisation (fortement dépendante de la température) décrit l'orientation des éléments qui possèdent un moment dipolaire permanent. Les dipôles ont tendance à s'orienter suivant le sens du champ appliqué. Le temps d'établissement, beaucoup plus important que dans le cas des deux polarisations précédentes correspond à des fréquences comprises entre 10<sup>2</sup> à 10<sup>5</sup> Hz selon le type de dipôles.



**Figure I.3.** Polarisation d'orientation.

#### d) Polarisation inter-faciale

Elle apparaît dans les matériaux hétérogènes. Elle provient de l'accumulation de charges aux interfaces entre les différentes phases constituant le matériau lorsque ces différentes phases ont des permittivités et des conductivités différentes. Les temps de relaxation correspondants sont plus longs que dans le cas de la polarisation d'orientation. On la retrouvera à des fréquences très inférieures au domaine des audiofréquences suivant la conductivité des charges. Elle est fortement dépendante de la température.



**Figure I.4.** Polarisation inter-faciale.

Quand on applique un champ électrique au matériau, ces différentes polarisations apparaissent successivement selon le temps d'établissement. Les polarisations électronique et atomique ne sont pratiquement pas affectées par la température tandis que la polarisation d'orientation et la polarisation inter-faciale dépendent de la température. La figure I.5 présente de manière schématique leur ordre d'apparition sur une large gamme de fréquences.

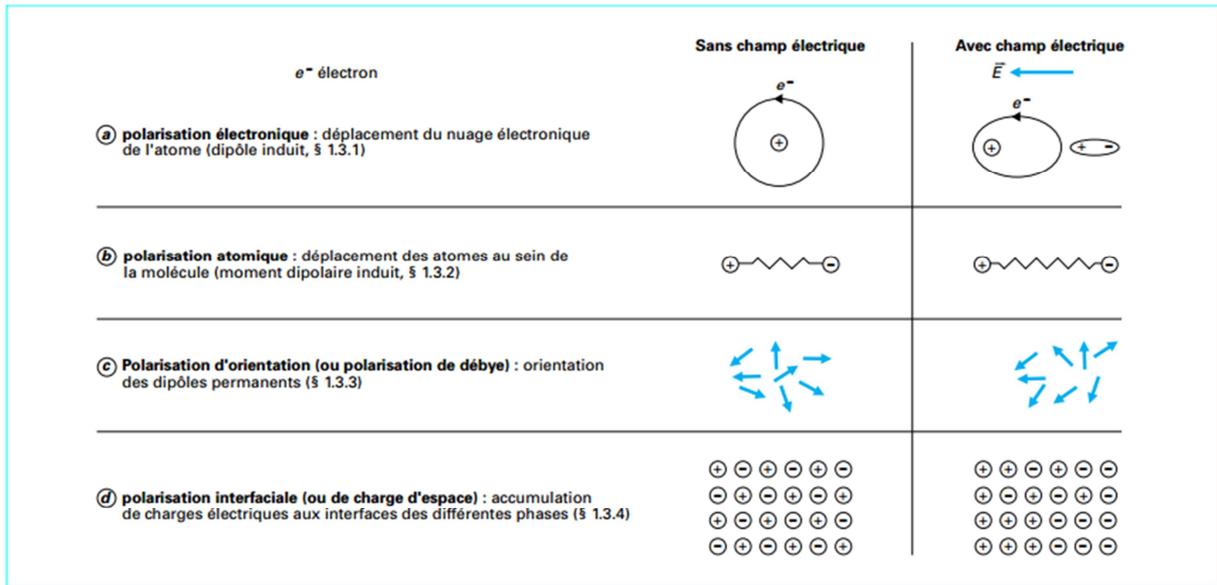


Figure I.5. Représentation schématique des quatre types de polarisation [5].

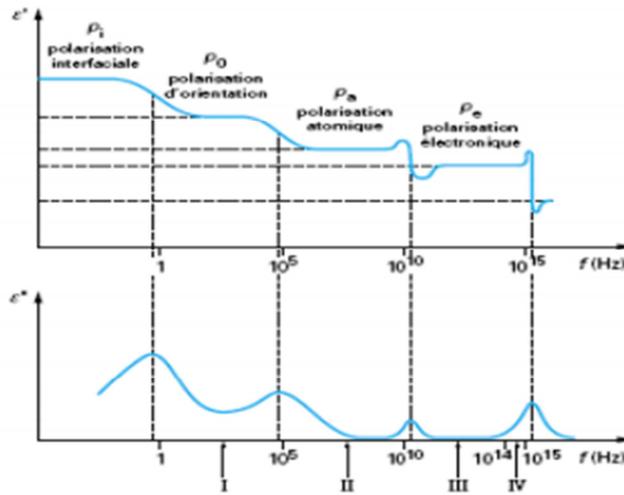


Figure I.6. Signature diélectrique des différents types de polarisation en fonction de la fréquence [5].

### I.2. Phénomène de conduction dans les isolants solides

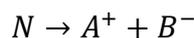
Les isolants solides sont utilisés dans plus de 90% des cas pour l'isolation électrique. Ces matériaux dont font partie la plupart des polymères ont une structure semi-cristalline ou amorphe. L'application d'un champ électrique à un isolant peut créer une conduction électrique [6].

On appelle conduction électrique tout mouvement de charge électrique entraîné par un champ électrique. Ces charges susceptibles de donner naissance à un courant dans le circuit extérieur sont des ions ou des électrons ou des trous [7]. Les mécanismes de conduction sont multiples:

### I.2.1. Conduction ionique

L'origine et les mécanismes de génération des ions participant à la conduction électrique dans les isolants sont divers.

Les ions peuvent provenir des réactions chimiques, comme par exemple l'oxydation. Ils peuvent également provenir du processus d'ionisation par absorption du rayonnement. L'humidité semble aussi être un facteur important puisque la molécule d'eau influe sur la conduction électrique en formant, par dissociation, l'ion  $OH^-$ . D'autre part, l'application d'un champ électrique peut créer des ions par dissociation [7] :



### I.2.2. Conduction électronique

La dissociation radiative et l'agitation thermique sont les deux processus essentiels de génération d'électrons de conduction dans un isolant solide. En effet lorsqu'un porteur de charge acquière une énergie suffisante, il peut quitter son environnement électronique créant ainsi une charge libre. Le courant mesuré dans le circuit extérieur est le résultat des effets de l'interface électrode/isolant du volume. Cependant ces deux processus sont découplés pour la description analytique de la conduction électrique dans les isolants solides [7].

### I.2.3. Rigidité diélectrique

La rigidité diélectrique d'un matériau est la valeur maximale du champ électrique que l'on peut appliquer sans que se produise une dégradation irréversible nommé claquage, perforation ou rupture, rendant impossible une nouvelle application de la tension. Elle se définit comme étant le quotient de la tension de claquage par la distance séparant les électrodes entre lesquelles est appliquée la tension dans les conditions d'essai prescrites [8].

### I.2.4. Mécanismes de claquage

Lorsqu'un diélectrique est soumis à un bombardement d'électrons, un certain nombre d'entre eux sont piégés à proximité de la surface. Leur accumulation crée une couche de charges négatives, source d'intenses champs électriques au sein même de l'isolation. Si le champ devient trop intense, il peut en résulter un claquage (ou perçage) du diélectrique [1].

On appelle claquage la perte subite de la propriété isolante d'un diélectrique soumis à un champ électrique intense. La rigidité diélectrique est la valeur maximale du champ auquel peut être soumis un diélectrique, sans apparition d'un claquage (dès qu'un chemin conducteur est établi entre les électrodes, il y a passage d'un fort courant amenant le court-circuit et la destruction du matériau). On distingue généralement le claquage électronique, le claquage thermique et le claquage électromécanique tout en notant que la distinction n'est pas forcément évidente car un claquage électronique conduit toujours à une destruction locale du matériau par fusion thermique et inversement un claquage thermique est principalement la conséquence d'un phénomène d'injection et/ou de conduction de nature électronique. Le claquage électromécanique (rencontré notamment dans les polymères thermoplastiques), prend en compte quant à lui l'effort électrostatique (qui comprime l'isolant solide placé entre les deux électrodes). Le claquage survient alors lorsque cet effort de compression dépasse la résistance mécanique du matériau [5].

#### **a) Claquage thermique**

Les pertes diélectriques de polarisation et de conduction provoquent un dégagement de chaleur dans les isolants. Tant que la quantité de chaleur ainsi produite est supérieure à celle que peut évacuer l'isolant, la température augmente. Avec elle, la conductivité augmente entraînant un accroissement de la chaleur produite par effet Joule. Si l'amélioration des conditions de refroidissement, résultant de l'élévation de température de l'isolant par rapport au milieu ambiant ne vient pas arrêter l'augmentation de la température, ou si la température à laquelle se produirait cet arrêt est trop élevée, un claquage se produit que l'on appelle claquage thermique. Ce type de claquage ne se produit jamais d'une manière homogène. En effet, la moindre augmentation locale de la température conduit à l'augmentation de la conductivité correspondante. Par la suite, une telle augmentation locale de la température provoque la création et la propagation d'un canal chaud conduisant à un claquage thermique ponctuel. Bien que d'autres phénomènes puissent intervenir (ionisation par collision, injection d'électrons par la cathode, ...), l'ionisation thermique reste la cause essentielle de la présence de charges libres [5].

#### **b) Claquage d'origine électronique**

Plusieurs théories ont été proposées. On distingue le claquage intrinsèque, le claquage par avalanche et celui associé au volume libre.

**• Claquage intrinsèque**

Lorsque le champ électrique est appliqué à un matériau de telle manière que sa température reste pratiquement inchangée en maintenant ce champ pendant une courte durée et en utilisant des électrodes permettant l'évacuation de la chaleur, on peut assister à un claquage brutal qui n'est pas précédé par une augmentation progressive de la température, c'est ce qu'on appelle le claquage intrinsèque. La théorie la plus connue est celle de Fröhlich et Von Hippel . Ils ont pensé que l'énergie du champ électrique est transmise au matériau par des électrons mobiles qui mettent en vibration les ions du réseau ; dès que l'énergie moyenne acquise par les électrons est supérieure à celle dissipée dans le réseau, le claquage peut se produire [5].

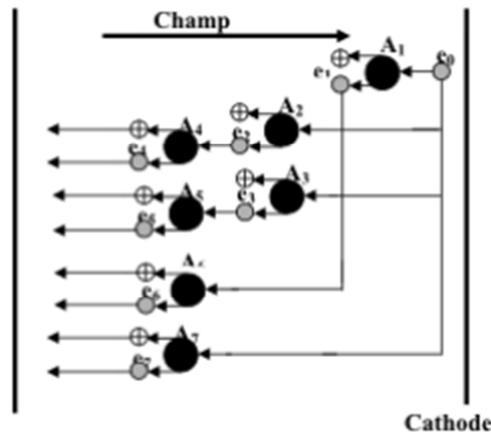
**• Claquage associé au volume libre**

Les électrons peuvent acquérir suffisamment d'énergie avec le champ électrique en traversant le volume libre pour causer la rupture diélectrique. La théorie s'applique aux polymères purement amorphes et permet de calculer la plus grande distance parcourue par les électrons qui ont provoqué le claquage. La structure chimique (poids moléculaire, réticulation, additifs) et physique (cristallinité, contraintes mécaniques) influe directement sur le claquage. En ajoutant un plastifiant au polystyrène, il a été montré qu'il existe une bonne corrélation entre la distance moyenne entre les chaînes de polymères et la rigidité diélectrique. Au point de transition vitreuse, il se produit un réarrangement de la structure du polymère qui, en modifiant son volume libre, provoque une réduction de la rigidité diélectrique à température croissante. L'addition de copolymères contenant des pièges à électrons permet d'augmenter la rigidité diélectrique du polyéthylène [5]. Dans une certaine mesure, les impuretés chimiques peu ionisables et les défauts physiques jouent un rôle analogue de limitation du libre parcours électronique [9].

**• Claquage par avalanche**

La condition nécessaire mais non suffisante pour que ce type de claquage se produise est la présence dans la matière isolante d'électrons de conduction pouvant être accélérés pour atteindre l'énergie d'ionisation des atomes (soit 5 à 10 eV). Coelho et Aladenize donnent une explication du processus [9] : lors de la collision ionisante avec un atome du matériau, l'électron incident peut céder à l'atome assez d'énergie pour l'ioniser sans être piégé. L'atome se charge positivement en libérant un électron, de sorte qu'on a alors deux électrons libres qui

peuvent acquérir avec le champ assez d'énergie pour provoquer chacun une nouvelle collision ionisante donc deux électrons et ainsi de suite.



**Figure I.7.** Schéma descriptif de l'avalanche.

Pour produire une avalanche, il faut qu'un nombre suffisant d'électrons soit produit. Chaque ionisation produit 2 électrons, une avalanche de  $m$  générations donne  $2m$  électrons.

### c) Claquage électromécanique

Le mécanisme de claquage électromécanique est dû à l'effort électrostatique qui tend à rapprocher deux électrodes entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel. Cet effort comprime l'isolant solide placé entre les deux électrodes et provoque une diminution de son épaisseur. Le claquage survient lorsque cet effort de compression dépasse la résistance mécanique du matériau. On rencontre ce type de claquage principalement dans les polymères thermoplastiques.

## I.2.5. La rupture diélectrique

Dire qu'une rupture diélectrique s'est produite dans un échantillon isolant, c'est dire qu'au moins un chemin conducteur s'est établi entre les électrodes [9].

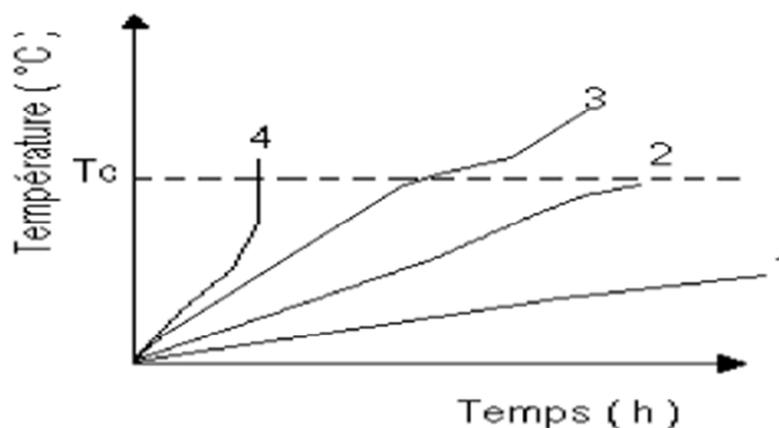
### a) Rupture à court terme

La rupture est un phénomène localisé : l'un des traits principaux de la rupture des isolants est la formation de canaux ou streamers qui se propagent à travers le diélectrique. Dès qu'un chemin conducteur est établi entre les électrodes, le courant qui le traverse crée un échauffement menant éventuellement à la formation d'un plasma. C'est la densité du diélectrique qui détermine si les chemins de rupture sont temporaires ou permanents. Sous le

champ de 1 à 10MV/cm, les temps de ruptures restent inférieurs à la seconde : c'est la rupture diélectrique à court terme [6].

### b) Rupture à long terme

Lorsque l'isolant du câble est soumis à un champ électrique modéré ne permettant pas l'obtention de la température critique de claquage, les défauts existant rentrent en jeu et causent la destruction de l'isolant après un temps très long. Les phénomènes responsables d'un tel claquage sont les décharges partielles et les arborescences [10].



**Figure I.8.** Claquage thermique [10].

Avec :  $T_c$ : température critique

1: pas de claquage

2: claquage thermique à long terme

3: claquage thermique à temps limité

4: claquage thermique pour un échelon de tension

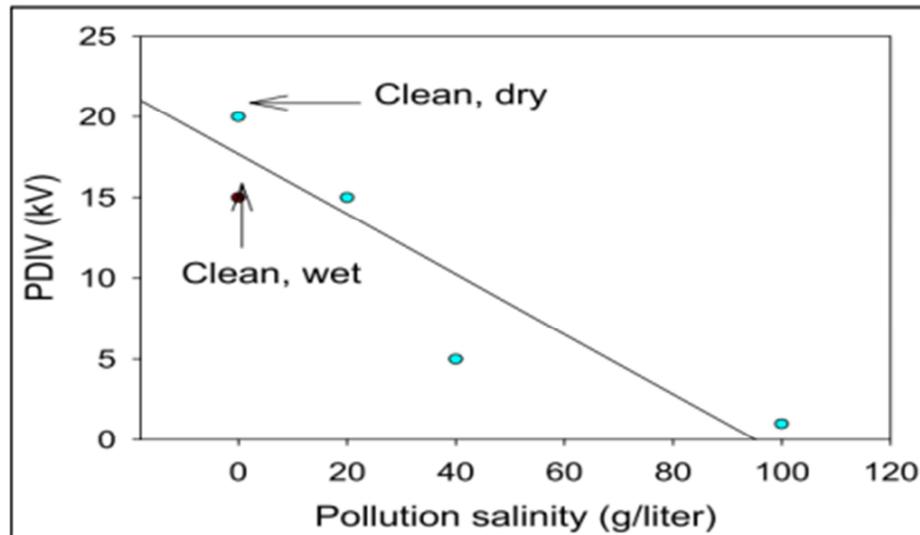
## I.2.6. Paramètres influençant la propagation des décharges surfaciques

### a) Humidité et pollution

Les décharges partielles sont considérées comme étant un signe précurseur du contournement et de la dégradation des surfaces isolantes. C'est pourquoi, l'analyse et la détection des décharges électriques est un élément clé pour la compréhension du phénomène et en particulier lorsque la surface isolante est recouverte d'un film humide et pollué.

Une analyse des décharges partielles s'est faite pour un matériau en céramique pollué avec une solution saline. Les résultats montrent que la pollution saline est responsable de la réduction de la tension d'apparition des décharges partielles. Elle est de 20 kV pour un

matériau propre et sec et jusqu'à 1 kV pour un matériau humide contaminé avec une solution de concentration 100 g/l (figure I.9). Le principal effet de la pollution est principalement le développement d'une activité de décharges surfaciques soutenue dans le temps [8]



**Figure I.9.** Tension d'apparition des décharges partielles en fonction du degré de pollution saline [8].

#### b) Température et niveau de tension appliqué

Les chercheurs ont constaté que l'activité des décharges électriques variait en fonction de la température et de la tension appliquée :

- lorsque la température passe de 20 à 80°C, l'amplitude des décharges électriques croît et leur nombre diminue.
- l'augmentation de la tension provoque l'accroissement du nombre de décharges partielles .

#### I.2.7. Résistance des matériaux aux décharges partielles

La dégradation d'un isolant solide sous l'action des décharges partielles se produit dans le cas où, à l'intérieur ou à la surface d'une isolation composite, le champ électrique disruptif est localement atteint sur une partie de son trajet. Généralement, ce phénomène affecte la phase gazeuse (ou parfois liquide) dont la permittivité et la rigidité diélectrique sont simultanément plus faibles que celles de l'isolant solide. L'ensemble de l'isolation composite peut ainsi supporter sans claquage un champ électrique élevé mais à chaque alternance (ou périodiquement dans le cas d'une tension continue appliquée) se produisent de petits amorçages qui provoquent une érosion progressive de l'isolant solide. Deux types de

méthodes ont été mises au point pour étudier l'action des décharges partielles sur les isolants solides selon que l'on s'intéresse aux décharges superficielles ou aux décharges internes [11].

### I.3. Contraintes rencontrées par la fonction isolation au cours de sa vie

#### I.3.1. Contraintes électriques

Les isolants des systèmes électriques sont dimensionnés de telle façon qu'ils supportent des champs électriques plus ou moins élevés. Cependant, il est d'usage de surdimensionner le système d'isolation pour garantir sa tenue diélectrique.

Les modes d'action du champ électrique ont été et sont étudiés par la communauté scientifique mais sont en général difficilement prévisibles.

On peut citer :

- **les phénomènes d'arborescence électrique** dus à des décharges électriques internes qui détruisent localement le matériau en formant des canaux très fins. Ces derniers évoluent et peuvent finalement provoquer le claquage. La présence d'inclusions conductrices et de protubérances d'écran dans les câbles sont des exemples de formations d'arborescence électrique.

- **les phénomènes d'arborescence d'eau ou d'arborescence électrochimique** dus à l'existence simultanée d'eau, de vacuoles, d'inclusions, de protubérances en présence de champs électriques, peut se transformer en arborescence électrique et conduire au claquage. Ces phénomènes d'arborescence d'eau évoluent très lentement (plusieurs années) par rapport au phénomène d'arborescence électrique.

- **les décharges partielles** (par exemple la présence de vacuoles) qui dégradent l'isolant et peuvent conduire au claquage par arborescences électriques. Dans les huiles minérales, l'apparition de décharges partielles entraîne la formation de bulles gazeuses pouvant conduire au claquage.

- **les charges d'espace** sont à l'origine des mécanismes précurseurs des phénomènes d'arborescence [12].

#### I.3.2. Contraintes thermiques

Pour certains matériels (câbles isolés, transformateurs, moteurs), les contraintes thermiques sont des composantes qui conditionnent la conception. Les contraintes thermiques en fonctionnement normal sont dues :

- à l'échauffement des conducteurs par effet Joule et par courants de Foucault (câbles isolés).

- aux pertes diélectriques par conduction électrique [12].

### **I.3.3. Contraintes mécaniques**

Dans tous les matériels électriques, les isolants solides ont à transmettre les efforts qui s'exercent entre les conducteurs et le support. On en déduit que les isolants doivent également supporter les efforts mécaniques. L'origine des contraintes mécaniques en fonctionnement est due :

- aux forces électromécaniques (jeux de barres, température et dilatations cycliques...);
- aux forces dues au mouvement (machines tournantes, vibrations...);
- aux forces de charge (isolateurs de ligne);
- aux efforts exceptionnels : courts-circuits, régimes transitoires, surcharges... [12].

### **I.3.4. Contraintes climatiques**

Le vieillissement climatique résulte de l'exposition aux rayonnements solaires, aux intempéries et à la pollution (marine, atmosphérique, industrielle...)

Les matériels utilisés dans le réseau de transport et de distribution situés à l'extérieur sont directement exposés à ce type de contrainte. C'est le cas des isolateurs de ligne, des conducteurs isolés, des coffrets...

Avec l'emploi des isolants synthétiques, la durée de vie des systèmes doit être étudiée parce qu'elle est directement liée au vieillissement naturel. Les causes de dégradation sont nombreuses :

- rayonnement solaire;
- humidité relative, pluie, gel;
- composants chimiques : air, ozone, particules dues à la pollution [12].

### **I.3.5. Contraintes radiatives**

Les contraintes radiatives se rencontrent principalement dans les applications nucléaires, spatiales, médicales. Pour EDF, c'est principalement l'usage des matériels électriques en ambiance nucléaire qui a conditionné la mise au point de systèmes résistants aux rayonnements ionisants (de type  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , X, neutrons).

Sur les isolants synthétiques, l'application de contraintes radiatives entraîne des coupures de chaînes des polymères et des réticulations. L'oxygène réagit avec les radicaux libres formés. Cette réaction est d'autant plus rapide que l'énergie du rayonnement est importante [12].

#### I.4. Polymères. Classification

Le développement technologique des dernières décennies, a impliqué une grande évolution dans l'utilisation et le développement de nouveaux plastiques.

La grande variété de matériaux plastiques avec d'une part, leur très large gamme de propriétés: (légères, lourds, flexibles, rigides, isolants thermiques, isolants électriques...) et d'autre part, leur transformations relativement simple à un cout rentable, sont les raisons principales de leur utilisation croissante.

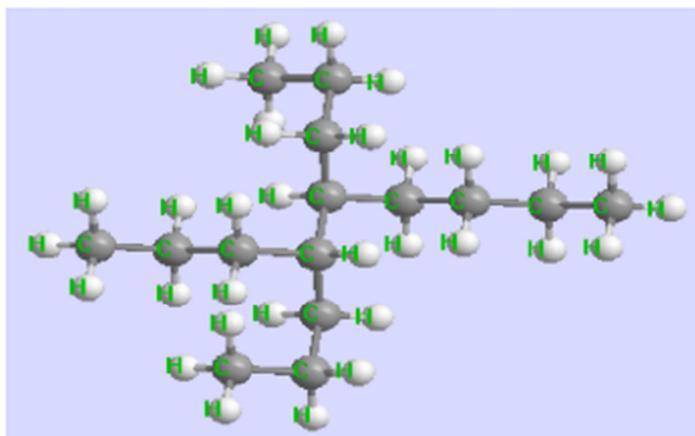
Les matériaux plastiques sont des polymères organiques caractérisés par leur plasticité ou capacité à être moulés sous l'effet de la pression et de la température. C'est pourquoi malgré leur diversité et leurs particularités, ils sont connus sous le nom génériques de plastiques, qui provient du grec "plasticos": former ou préparer pour mouler.

Les polymères les plus utilisés s'obtiennent à partir de la fraction légère du pétrole. On estime que 6% du pétrole est transformé en plastique. Sa structure chimique se caractérise par la répétition de petites unités moléculaires appelées monomères.

Les polymères sont des macromolécules de poids moléculaire élevé, synthétisées à travers des réactions de polycondensation ou polyaddition, à partir des monomères. Ceux qui contiennent des atomes de carbone et d'hydrogène et d'autres éléments (oxygène, azote, etc) unis entre eux par des liaisons chimiques covalentes [1].

**Exemple** : le polyéthylène (PE) :.....- CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> -....

Il dérive de la polymérisation de l'éthylène CH<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>, monomère de polyéthylène.

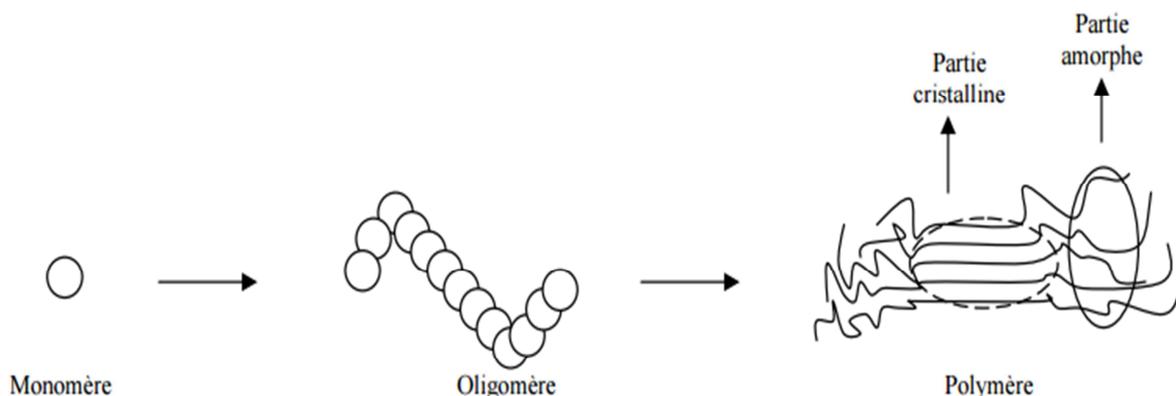


**Figure I.10.** Molécule de PE ramifiée.

### I.4.1. Classification selon les propriétés physiques

En fonction de la structure physique des polymères, on peut les classer en quatre types d'état [13]:

- a) **l'état amorphe**, dans lequel les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini. Les macromolécules sont enchevêtrées en pelotes. Cette absence d'ordre engendre une absence de point de fusion, l'existence d'une température de transition vitreuse qui marque le passage d'un état vitreux (où le matériau se comporte comme un verre, c'est-à-dire dur et cassant) à un état caoutchoutique (où les chaînes peuvent glisser plus facilement), ainsi qu'une transparence dans le visible comme cela est le cas du polystyrène « cristal » ou du poly (chlorure de vinyle).
- b) **l'état amorphe orienté**, où les arrangements moléculaires sont tous orientés dans la même direction.
- c) **l'état cristallin**, caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère est décrit par son réseau et son motif. Le réseau caractérise la périodicité dans les trois directions de l'espace. Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont une compacité supérieure à celle de la phase amorphe, l'existence d'un point de fusion et l'absence de transition vitreuse, une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.
- d) **l'état semi cristallin**, qui associe à la fois un arrangement organisé et des zones amorphes (figure I.11).



**Figure I.11.** Formation d'un polymère.

On rencontre généralement soit des polymères amorphes, soit des polymères semicristallins [13].

#### I.4.2. Classification selon la structure des macromoléculaire

On peut les classer aussi en trois grands groupes selon la structure des macromolécules et les liaisons entre elles (ce qui a une grande influence sur leur comportement thermique et mécanique) [1] :

- a) **Les thermoplastiques** : formés par des macromolécules de chaînes linéaires ou ramifiées mais sans réticulation. En augmentant la température ils fondent et peuvent être moulés de manière réversible. Cette caractéristique permet leur recyclage, puisque grâce à l'application de chaleur, ils peuvent être refondus et moulés.

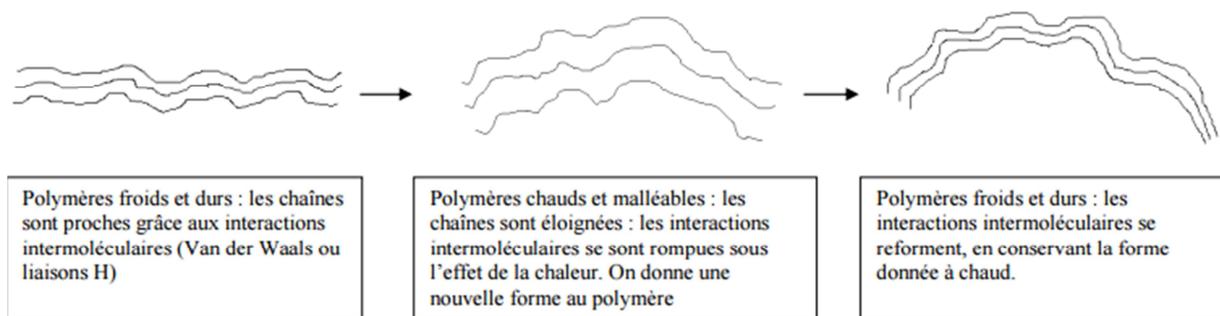
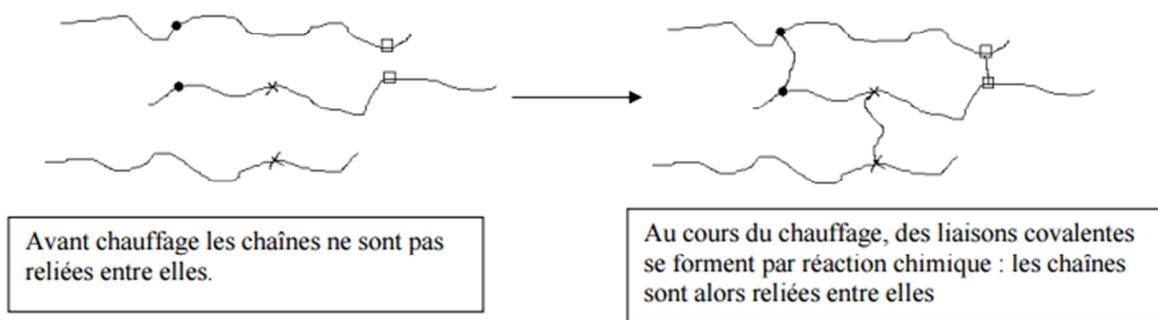


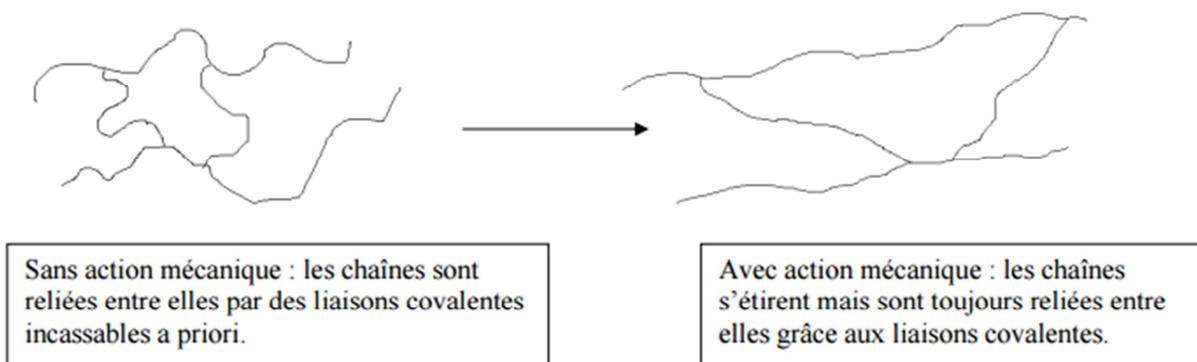
Figure I.12. Polymères thermoplastiques [1].

- b) **Les thermodurcissables** : les résines thermodurcissables réagissent pour donner un réseau tridimensionnel de macromolécules, avec un haut degré de réticulation. Sous l'effet de la chaleur ils conservent leur formes et se maintiennent rigides jusqu'à atteindre la température qui les détruit. L'entrecroisement n'est pas réversible et par conséquent les résidus thermostables ne peuvent pas être recyclés aussi facilement que les thermoplastiques.



**Figure I.13.** Polymères thermodurcissables [1].

- c) **Les élastomères** d'aspect élastique et gommeux, leurs molécules sont distribuées en formant un réseau tridimensionnel, avec peu d'entrecroisement et un degré de réticulation faible, présentant une mobilité limitée. Les liaisons moléculaires entre les chaînes cassent à des températures élevées et ne se reforment pas quand la température diminue;

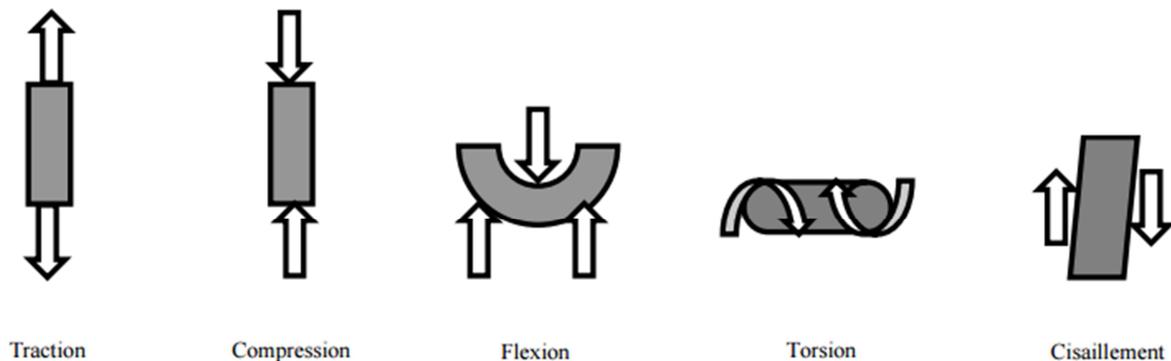


**Figure I.14.** Polymères élastomères [1]

Beaucoup de polymères thermoplastiques ont une structure amorphe. On peut citer le polystyrène atactique, le poly (méthacrylate de méthyle), le polychlorure de vinyle ou le polyéthylène basse densité. D'autres comme le polyéthylène haute densité, le polypropylène ou le polyamide sont semi-cristallins. Les thermodurcissables sont généralement amorphes car les réticulations et pontages ont lieu dans toutes les directions empêchant tout ordre d'orientation, ce qui provoque l'isotropie du matériau. Une autre catégorie d'amorphes est constituée par les élastomères. Ce sont des caoutchoucs tels que le polyisoprène (caoutchouc naturel et synthétique) et le polybutadiène [13].

### I.4.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques décrivent le comportement des matériaux soumis à des sollicitations mécaniques telles que des pressions, des étirements, des torsions, des frottements, des cisaillements, des chocs ou sous l'effet de la pesanteur (figure 1.15). Elles dépendent fortement du type de contrainte appliquée [13].

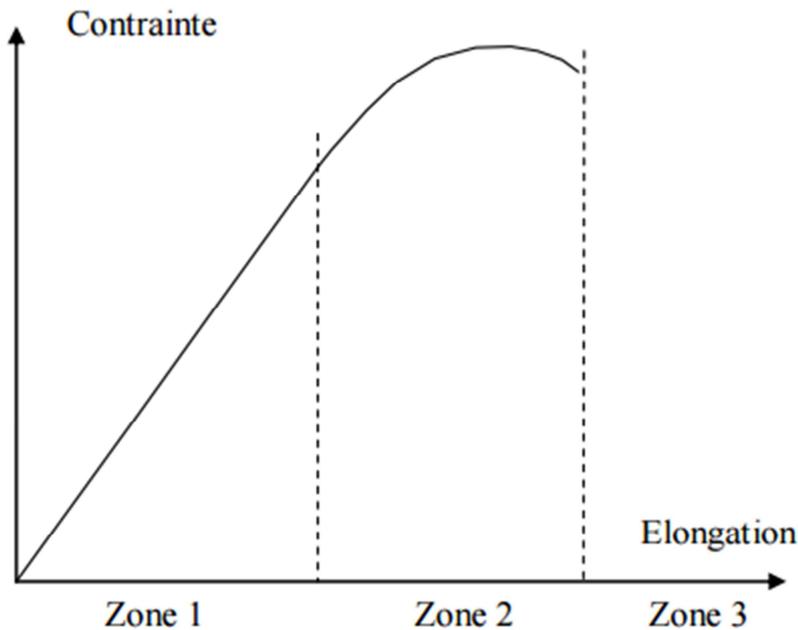


**Figure I.15.** Différentes sollicitations mécaniques [13].

La figure I.16 présente un exemple de comportements d'un matériau soumis à une contrainte de traction. On y distingue trois zones :

- La zone 1 de la courbe contrainte – élongation est linéaire et correspond à une déformation élastique. Le matériau s'allonge sous l'action de la traction et reprend sa forme et ses dimensions initiales lorsque la contrainte est interrompue. Le coefficient de proportionnalité de la droite est appelé module de Young ou module d'élasticité. Celui-ci est d'environ 10 - 3 GPa pour un caoutchouc, contre quelques unités pour le polystyrène, quelques dizaines pour les métaux et 10000 pour le diamant.
- La zone 2 est appelée zone de déformation plastique. La déformation est toujours élastique, mais la variation contrainte-déformation n'est plus linéaire. Cette zone présente un maximum au-delà duquel le matériau subit une déformation irréversible. A l'arrêt de la contrainte, le matériau ne retrouve pas sa forme initiale : il existe une déformation résiduelle permanente.
- Au-delà d'une déformation critique, une contraction du matériau s'opère en un point donné jusqu'à rupture. On aborde alors la zone 3 de la courbe, dite zone de rupture.

Si un matériau se casse dans son domaine élastique, c'est-à-dire sans subir de déformation plastique avant sa rupture, il est considéré comme fragile. Par contre, il sera considéré comme ductile s'il peut subir de grandes déformations plastiques avant sa rupture.



**Figure I.16.** Comportement d'un matériau soumis à une contrainte mécanique [13].

Différents paramètres peuvent influencer les propriétés mécaniques des polymères :

- **La température :** il est à noter que lorsque la température de travail est inférieure à la température de transition vitreuse du matériau, la partie de la courbe à droite du maximum est courte, voire inexistante. Les chaînes se déforment peu. Au-dessus de la température de transition vitreuse, le mouvement des chaînes est possible dans les zones amorphes du matériau. Les déformations sont plus aisées. Le polymère perd de sa ténacité et le module d'élasticité diminue fortement.
- **La cristallinité :** dans un polymère semi-cristallin, les cristallites jouent le rôle de renfort. La valeur du module d'Young est alors plus élevée que celle d'un polymère amorphe.
- **La masse molaire :** une valeur élevée de celle-ci signifie une longueur importante des chaînes, ce qui favorise leurs enchevêtrements dans les zones amorphes et de meilleures liaisons entre zones cristallines. Il existe ainsi une valeur seuil de la masse molaire à partir de laquelle la résistance à la rupture augmente fortement [13].

#### I.4.4. Polymérisation

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liant des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

Deux mécanismes entièrement différents sont utilisés pour la synthèse de polymères lors de la polymérisation.

Le premier type de réaction est appelé polymérisation par étape où la croissance des macromolécules est le résultat de réactions chimiques classiques entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères.

Une réaction de polycondensation avec libération d'un sous-produit de la réaction, (souvent de l'eau...) est une réaction de polymérisation par étape.

Le deuxième type de réaction est appelé polymérisation en chaîne et résulte de la formation d'un centre actif  $A^*$  qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomères :



Le polymère obtenu présente un degré de polymérisation  $n+1$ .

Une réaction de polyaddition sans libération de sous produit est une réaction de polymérisation en chaîne. Dans ce cas, le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison ( $C=C$ , par exemple) ou l'ouverture d'un cycle.

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule [14].

#### I.5. Vieillessement des isolants utilisés pour l'isolation des câbles électriques

Les polymères sont très utilisés comme isolants dans les câbles électriques pour différents niveaux de tension de service (basse, moyenne et haute tension). Malgré les bonnes propriétés que présentent ces matériaux, ils se dégradent sous l'action des contraintes auxquelles ils sont soumis en service. Parmi ces contraintes, nous pouvons citer la température, le champ électrique, les radiations, ...etc. Un choix judicieux du diélectrique est donc une nécessité dans le bon dimensionnement du matériel dans lequel il est utilisé. De nombreuses investigations

sont entreprises pour l'étude théorique et la modélisation des phénomènes de dégradation des systèmes d'isolation.

### **I.5.1. Description**

Le vieillissement est une évolution lente des propriétés du matériau à partir d'un état de référence, résultant de son instabilité propre ou de l'environnement. La littérature distingue plusieurs types de vieillissements. Cette évolution peut concerner la structure chimique des macromolécules, la composition chimique du matériau formulé (pénétration ou extraction de petites molécules) ou son état physique (fraction de volume libre, contraintes internes, etc.). A cause de ce phénomène de dégradation, nous définissons la « durée de vie » du matériau, c'est-à-dire le temps au bout duquel une propriété atteint un seuil critique en dessous duquel le matériau n'est plus apte à l'emploi. Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique [15].

#### **a) Vieillissement physique**

Nous englobons dans cette catégorie tous les processus de vieillissement dans lesquels la structure chimique des macromolécules est préservée. On y trouve les processus de relaxation structurale, de cristallisation lente et tous les processus impliquant des transferts de masse (perte de plastifiant ou absorption de solvants suivie d'un gonflement) [16].

Nous distinguerons essentiellement deux mécanismes importants de vieillissement physique :

##### **a.1. Les processus de relaxation structurale**

La cause de ces processus est l'instabilité propre du matériau. Le vieillissement pouvant être décrit comme une évolution vers l'équilibre. On peut distinguer trois cas:

- les relaxations d'orientation (les matériaux tendent spontanément à se désorienter);
- les post-cristallisations (pour les polymères semi-cristallins incomplètement cristallisés au départ) ;
- la relaxation structurale dans les polymères amorphes à l'état vitreux.

##### **a.2. Les processus d'absorption-désorption**

Lorsque l'environnement contient une espèce miscible au polymère, ce dernier l'absorbe jusqu'à ce que l'équilibre des potentiels chimiques soit atteint. S'il s'agit d'une espèce peu soluble, ce qui est généralement le cas des gaz permanents ( $O_2$ ,  $N_2$ ), les conséquences sont

négligeables. Par contre, lorsqu'il s'agit d'une espèce relativement soluble (solvants, y compris l'eau), les effets sur le comportement mécanique peuvent être importants.

Lorsque le polymère contient initialement des petites molécules (adjuvants), ces dernières ont tendance à migrer dans l'environnement pour tendre vers l'équilibre des potentiels chimiques. La perte des adjuvants entraîne bien entendu la perte des propriétés qu'ils apportaient (stabilité pour les stabilisants, souplesse pour les plastifiants, etc).

Ces phénomènes d'échange matériau-milieu dépendent eux aussi des paramètres thermodynamiques, mais ils dépendent aussi de la composition du milieu.

Si les phénomènes de vieillissement sont préoccupants, en pratique, c'est parce qu'ils peuvent entraîner la variation de propriétés d'utilisation au-delà d'un seuil acceptable. Soit  $P$  l'une de ces propriétés et  $P_f$  la valeur seuil (souvent appelée critère de fin de vie).

On peut définir un paramètre [17]:

$$x = \frac{P - P_f}{P_0 - P_f}$$

tel qu'au temps  $t=0$ ,  $P = P_0$  et  $x=1$

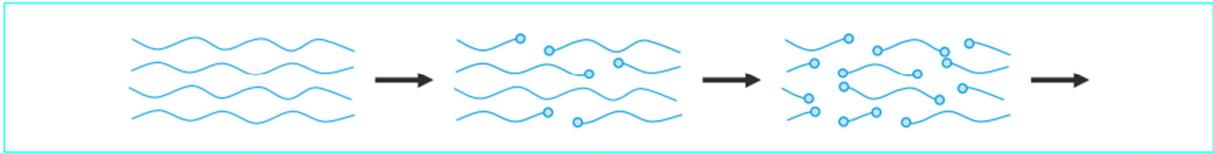
L'objectif d'une étude de vieillissement est d'établir la loi cinétique régissant la variation de  $x$  [ $x = f(t)$ ] dans les conditions d'utilisation.

### **b) Vieillissement chimique**

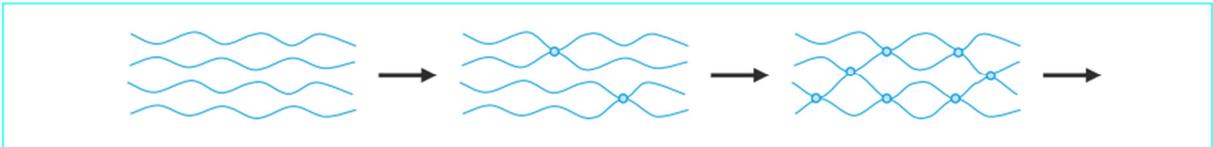
Contrairement au vieillissement physique, le vieillissement chimique, qui résulte des contraintes thermiques (avec ou sans influence de l'oxygène), de l'action d'agents chimiques agressifs ou radiations (rayonnements UV en particulier), entraîne une modification de la structure chimique du polymère [18].

Un apport de chaleur peut, par exemple, parfaire la réticulation incomplète d'une matière thermo-durcie et ainsi modifier les propriétés du matériau. Dans ce cas, les effets thermiques conduisent à une amélioration des propriétés. La chaleur, qu'il s'agisse d'une action prolongée de la température ou de l'influence d'une température trop élevée, a généralement des effets plus néfastes, quelque soit le matériau polymère [18].

Deux types de processus peuvent affecter la taille et l'architecture des macromolécules : les coupures (figure I.17) et les soudures (figure I.18):



**Figure I.17.** Schématisation d'un processus de coupure de chaînes [16].



**Figure I.18.** Schématisation d'un processus de soudure de chaînes [16].

Coupures et soudures peuvent être « sélectives » ou « statistiques ». Quelques cas typiques de processus sélectifs sont schématisés sur la figure I.19 :

- les processus de dépolymérisation ne sont en général favorisés qu'à des températures élevées.
- les processus de réticulation intramoléculaire ne sont éventuellement favorisés que dans les polymères insaturés, par exemple les élastomères poly-diéniques.
- les processus de coupures sélectives de liaisons intermoléculaires sont rencontrés dans les cas d'élastomères vulcanisés par le soufre.

Les processus « statistiques » de coupures peuvent être appelés « dégradation ». Le processus « statistiques » de soudure peuvent être appelés « réticulation » [16].

Les effets du vieillissement et le type de processus de dégradation dépendent essentiellement de la structure chimique du matériau, des facteurs de forme (de la pièce ou de l'échantillon) et bien sur des conditions extérieures. Les manifestations du vieillissement, directement perceptibles et technologiquement les plus importantes, sont les modifications des propriétés mécaniques, électriques et thermiques, de la résistance vis-à-vis de substances chimique, ainsi que les modifications structurales (fissures) et les changements de couleur (jaunissement). Les effets et l'étendu du vieillissement dépendent non seulement de la stabilité propre de la matrice polymère à l'égard des agressions extérieures, mais aussi de l'incorporation éventuelle et de la nature d'additifs comme les stabilisants, les charges et les plastifiants [18].

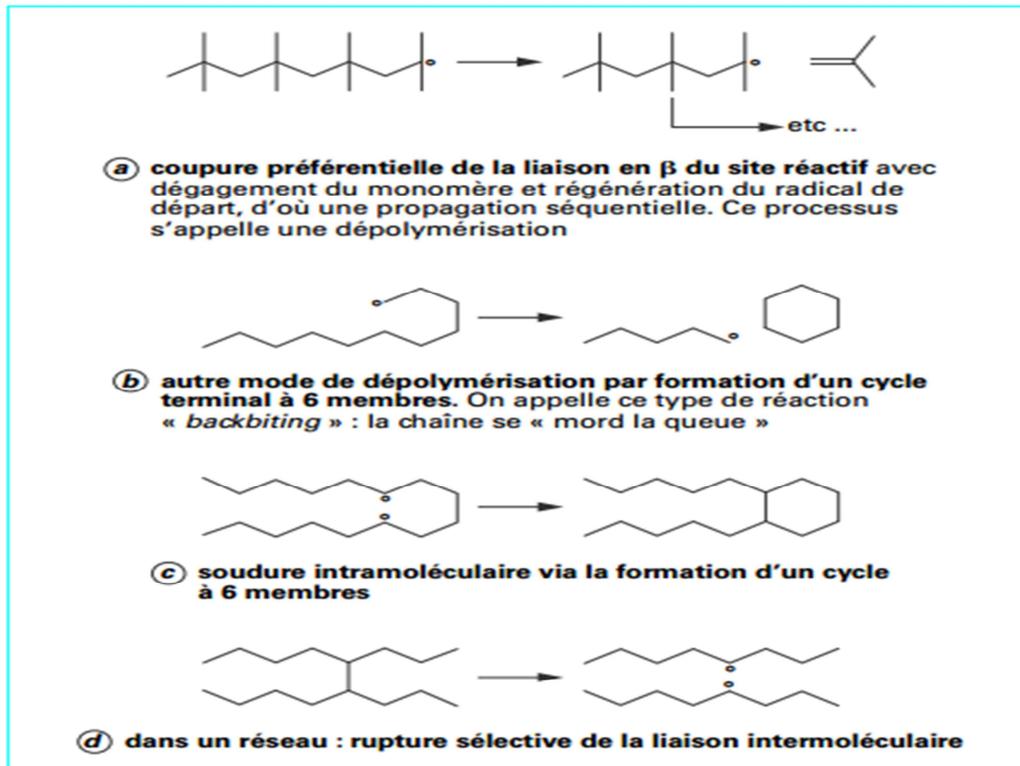


Figure I.19. Exemples de processus sélectifs [16].

Une autre possibilité consiste en la distinction entre les processus de vieillissement chimiques et les processus de vieillissement physiques. Cette distinction n'est pas toujours sans équivoque parce que l'on a souvent affaire à des effets complexes et combinés. Une même cause, par exemple, une élévation de température, peut provoquer des effets de type physique (post-cristallisation) et chimique (scissions de chaînes).

Il est nécessaire d'établir des limites appelées limites temps-température. Ces études, pour les quelles les processus chimiques, (réactions d'oxydation, scissions de chaîne) prédominent en général, permettent d'établir à partir de quelle température et de quelle durée sont modifiées les propriétés déterminantes du matériau, dans un environnement donné [18].

**\*Remarque:**

Les changements n'apparaissent pas toujours de façon continue [18].

### I.5.2. Vieillissement thermique

Le vieillissement thermique résulte d'un phénomène chimique d'oxydation thermique dans l'air des macromolécules qui a pour effets de rompre une partie des liaisons des chaînes moléculaires; ce qui modifie leur configuration et leur longueur. Ces ruptures de chaînes sont

responsables de la chute des propriétés mécaniques du polymère par vieillissement thermique. La coupure de ces macromolécules affaiblit et même peut détruire le polymère [19].

### a. Les températures caractéristiques d'un polymère

Lorsque la température augmente, un polymère peut traverser quatre domaines d'état structural délimités par trois températures:

- la température de transition vitreuse  $T_g$ , qui est observée dans la phase amorphe du polymère;
- la température de fusion  $T_f$ , qui ne concerne que la phase cristalline du polymère. La phase cristalline fond sur une plage de température et non à une température fixe comme un corps pur; la température  $T_f$  est alors définie comme la température moyenne de fusion des zones cristallines du polymère;
- la température de composition thermique  $T_d$ , où les liaisons covalentes du squelette des macromolécules commencent à se rompre sous l'action de la chaleur fournie aux molécules. Le polymère perd donc son intégrité [19].

### b. Effet de la température sur la mobilité des molécules

Lorsque la température passe des très basses températures à la température de décomposition thermique, l'énergie thermique fournie aux molécules augmente leur mobilité; en effet, les rotations autour des liaisons C-C du squelette des chaînes deviennent de plus en plus faciles, puisque l'activation thermique permet de passer d'une conformation à une autre conformation voisine. Le nombre de liaisons de faible intensité entre les molécules diminue au fur et à mesure que la température augmente, ce qui libère des mouvements moléculaires. En effet, la chaleur est capable de briser une partie de ces liaisons faibles.

### c. Résistance à la chaleur

La résistance à la chaleur d'un matériau, également appelé stabilité thermique ou thermostabilité, définit son aptitude à résister, dans les conditions d'usage, à l'influence de la chaleur. Elle est déterminée à partir du taux de dégradation chimique du matériau.

Les changements d'état dépendent de la température (état vitreux, caoutchoutique, fondu) sont réversibles, Les modifications chimiques ne le sont pas. Une influence à long terme d'une température faible entraîne, dans certains cas, des modifications comparables aux effets obtenus pour une durée d'action plus courte, à une température plus élevée. Les matériaux polymères peuvent être employés à des températures relativement élevées, mais généralement

à court terme seulement, alors qu'ils sont plus résistants à long terme, à des températures plus basses [18].

### **I.5.3. Vieillessement électrique**

Le vieillissement électrique est caractérisé par une dégradation des propriétés diélectriques du matériau, sous l'action prolongée d'une contrainte électrique (champ électrique) relativement élevé. Il est caractérisé par l'augmentation des pertes diélectriques et une diminution de la résistivité transversale du matériau. La dégradation est particulièrement accentuée par la présence d'impuretés de différentes natures, plus particulièrement des vacuoles de gaz au sein du diélectrique. Ces impuretés sont en général le siège de décharges partielles qui peuvent engendrer, après un temps relativement long, l'érosion du matériau et finalement la rupture diélectrique.

En pratique, la tension seuil d'apparition des décharges partielles correspond à la tension appliquée au matériau à partir de laquelle la charge apparente fournie par le réseau est égale à un seuil donné. La tension seuil d'apparition des décharges partielles risque de diminuer en fonction du temps de vieillissement pour les champs appliqués relativement intenses. La tension seuil d'apparition des décharges partielles diminue aussi dans le cas du vieillissement thermique (application de fortes températures sur de longues périodes) [10].

### **I.5.4. Vieillessement hydrolytique**

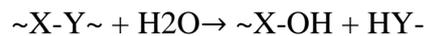
Les polymères, dans leurs utilisations quotidiennes, peuvent être mis en présence de milieux aqueux. Si les effets de tels milieux sur les métaux, et plus particulièrement leur corrosion, font l'objet d'études depuis de nombreuses années, les connaissances sur les matériaux polymères sont moins avancées. Les effets peuvent se produire à long terme et être d'origine chimique ou physique [13].

Les polymères absorbent une certaine quantité d'eau en fonction de leur structure et en particulier de la polarité de leur motif monomère. Au cours de l'absorption, les molécules d'eau peuvent remplacer les liaisons hydrogène déjà existantes par des liaisons hydrogène entre l'eau et le polymère. Le résultat de ces interactions chimiques à long terme est la dégradation de la résine et de l'interface par hydrolyse. Ce phénomène conduit à la modification de certaines bandes d'absorption caractéristiques en spectrométrie infrarouge [20].

**a. Actions chimiques de l'eau**

Une réaction d'hydrolyse peut avoir lieu entre l'eau et le polymère. La chaîne est coupée, ce qui engendre une diminution de la masse molaire et une réduction des propriétés mécaniques. C'est une réaction lente, dont les effets, irréversibles, se manifestent à long terme (plusieurs mois à plusieurs années) [13].

Elle peut être schématisée comme suit :



Le groupement — X — Y — peut être latéral [par exemple ester dans le poly(acétate de vinyle) ou les polymères acryliques et méthacryliques], mais ce cas est relativement peu fréquent dans le domaine du vieillissement des matériaux industriels. Il peut se trouver dans le squelette de la macromolécule, et, dans ce cas (le plus général), on voit que l'hydrolyse entraîne une coupure du squelette, d'où une perte, à terme, des propriétés mécaniques, d'où son importance au plan du vieillissement. Les phénomènes d'hydrolyse ont un certain nombre de caractéristiques communes.

- 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 (également lente) de l'eau dans le matériau. Les effets de l'hydrolyse se manifestent donc à long terme (plusieurs mois ou plusieurs années).
- Les effets de l'hydrolyse se superposent aux effets physiques de l'absorption d'eau. Les effets physiques seuls sont réversibles : en l'absence d'endommagement.
- L'hydrolyse est une réaction activée par une élévation de température : elle devient très rapide aux températures de mises en œuvre, d'où la nécessité d'une dessiccation des poudres et granulés avant la mise en œuvre.
- L'hydrolyse est une réaction susceptible d'être catalysée par des agents chimiques divers : ions H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, métaux de transition, etc, d'où l'importance de la composition du milieu réactionnel sur le vieillissement [21].

**b. Actions physiques de l'eau**

L'action physique de l'eau sur un polymère peut se traduire par différents phénomènes dont la plastification ou le gonflement. Les molécules d'eau s'incèrent dans le réseau macromoléculaire et détruisent les liaisons secondaires entre groupements polaires. La cohésion mécanique du réseau est altérée, la température de transition vitreuse est diminuée et

un gonflement du matériau peut apparaître. Les propriétés mécaniques du matériau peuvent s'en trouver altérées [13].

### **I.5.5. Vieillessement climatique (ou naturel)**

L'inconvénient majeur des matériaux à base de polymères reste leur forte sensibilité aux conditions atmosphériques due à la dégradation des chaînes macromoléculaires ou des interfaces dans les composites sous l'action du soleil, de la chaleur, de l'humidité et de l'oxygène. L'initiation de cette dégradation est provoquée essentiellement par l'absorption d'énergie radiative du soleil conduisant à des réactions photochimiques spécifiques, telle que, la rupture des chaînes, la peroxydation et la réticulation. Quel que soit le type de réaction, elle conduit à des changements indésirables dans les propriétés tels que : la coloration, la fissuration de la surface, le changement dans la résistance et l'allongement à rupture, etc... qui réduisent fortement la durée de vie de ces matériaux. Le rayonnement solaire et, plus particulièrement les rayonnements ultra-violet (UV), est le principal facteur à l'origine de la dégradation des polymères en milieu naturel [20].

Les rayonnements UV, l'ozone ou d'autres agents peuvent aussi entraîner, voir accélérer l'oxydation des matériaux polymères, ainsi que provoquer des scissions de chaînes. Les rayonnements UV occasionnent, même en l'absence de températures très élevées, une fragilisation du matériau. Ce phénomène se manifeste pour le polystyrène après quelques semaines d'exposition au soleil, pour l'ABS. L'eau et la chaleur peuvent conduire, en ce qui concerne les polycondensats, à des réactions d'hydrolyse [18].

En dehors des UV, la présence des autres éléments tels que la pluie, la température, la poussière et les polluants atmosphériques va également affecter le comportement du matériau en vieillissement naturel. La plastification par l'eau peut favoriser la diffusion d'oxygène. Le lavage de la surface exposée par la pluie peut accélérer la migration d'adjuvants par extraction [20].

#### **a. Essais de vieillissement naturel :**

En extérieur, le matériau subit l'attaque de nombreux éléments agressifs, tel que la lumière, l'eau, les agents polluants et la température. Tous les matériaux se dégradent face à ces éléments et notamment les polymères très sensibles aux vieillissement climatique. Afin de s'assurer de la résistance au vieillissement des polymères, de nombreux essais peuvent être réalisés dans des conditions proche de celle de l'application.

Les essais de vieillissement naturel sont très représentatifs car il permettent de reproduire à l'identique les conditions d'exposition du produit; l'inconvénient de cette méthode réside toute fois dans la longue durée des essais.

### b. Différents types de rayonnements ionisants

Les termes « rayonnement ionisant » ou « rayonnement de haute énergie », regroupent tous les rayonnements capables de provoquer directement ou non une ionisation de la matière qui les absorbe. On distingue les rayonnements « électromagnétiques », tels que les rayons X durs ou les rayonnements  $\gamma$ , des rayonnements « particulaires » tels que les électrons accélérés, les neutrons et les ions lourds. Les rayonnements ionisants sont séparés de ceux non ionisants par une limite énergétique comme le montre la figure I.20.

Rayonnement	Type	Energie (eV)	
Infrarouge	Photons	1	Rayonnements non ionisants
Ultraviolet	Photons	2-10	
Rayons X mous	Photons	$10^2 - 10^4$	
Rayons X durs	Photons	$10^5$	Rayonnements ionisants
Rayons $\gamma$	Photons	1,17 et $1,33 \cdot 10^6$	
Electrons	Particules	$10^5 - 3 \cdot 10^6$	

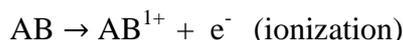
Figure I.20. Energie des différents types de rayonnements ionisants [22]

### c. Mécanismes chimiques induits par les rayonnements dans les polymères

#### • Interaction rayonnement matière:

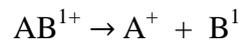
Le point commun entre tous les types de rayonnement ionisant est qu'il y a toujours formation d'électrons secondaires qui sont capables d'ioniser à leur tour un grand nombre de molécules et sont donc responsables de la majorité des transformations chimiques observées.

Les deux actes fondamentaux en radiochimie sont l'ionisation et l'excitation d'une molécule.

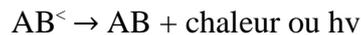
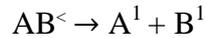


Lors des processus primaires, l'énergie du photon ou de la particule incidente est généralement très grande, ce qui conduit le plus souvent à l'ionisation de la molécule qui interagit.

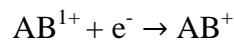
L'ionisation peut être suivie d'une fragmentation radicalaire :



L'espèce excitée  $AB^<$  peut ensuite être désactivée, soit par dissociation, soit par production de chaleur ou par émission d'un quantum de lumière:



Enfin, une neutralisation des molécules ionisées peut se produire en formant une espèce excitée :



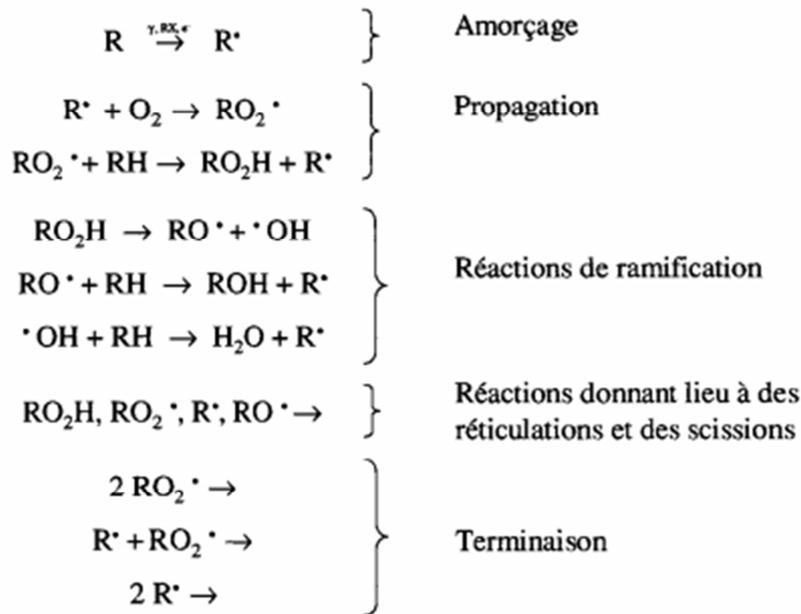
Les produits formés résultant de cet enchaînement de réactions sont des ions, des radicaux libres et des électrons. Ces espèces moléculaires formées vont conduire à des modifications macroscopiques au sein du matériau [22].

#### - En l'absence d'oxygène

En milieu anaérobie, les radicaux libres vont essentiellement donner lieu à des réticulations et des coupures de chaînes. Les réactions de scissions et de réticulations coexistent en compétition, mais à des vitesses différentes suivant la nature du polymère et éventuellement selon la formulation. Dans la plupart des cas, une d'entre elles est prédominante.

#### - En présence d'oxygène

En atmosphère oxygénée, les radicaux primaires vont très rapidement réagir avec l'oxygène pour former des radicaux peroxydes. Les réactions d'oxydation qui s'ensuivent sont en générale fort complexes, mais d'un point de vue global ne sont pas très différentes de celles qui ont lieu lors d'une oxydation thermique, comme représenté dans le schéma de la figure I.21 :



**Figure I.21.** Schéma général d'oxydation des polymères sous rayonnement ionisant

#### • Evolution des centres actifs et réactions chimiques:

Les radicaux libres formés sont responsables de la majorité des modifications chimiques se produisant dans les polymères. L'acte primaire d'amorçage le plus important est la coupure d'une liaison P-H, conduisant à la formation de radicaux libres p" et H". L'énergie des électrons étant largement supérieure à toute énergie de liaison, et la probabilité d'interaction électron-photon dépendant peu de la nature de cette dernière, toute liaison peut être rompue, sauf si elle appartient à une structure résonante dans laquelle l'énergie absorbée se répartit très rapidement sur un grand nombre de liaisons. Il en résulte que les actes d'amorçage sont distribués de façon statistique, et donc homogène, dans le matériau. Les étapes suivantes sont profondément différentes selon qu'il existe ou non de l'oxygène dans le matériau [22].

#### • Stabilisation

Les effets du vieillissement peuvent être limités ou tardés grâce à l'augmentation de la stabilité de la matrice polymère elle-même ou par l'adjonction de stabilisants. L'amélioration de la stabilité de la matrice peut être obtenue par modification de sa structure chimique par copolymérisation, par blocage des extrémités de chaînes instables ou encore par augmentation de l'ordre structural (augmentation du taux de cristallinité par exemple). L'utilisation de stabilisants constitue la méthode la plus répandue.

Les stabilisants sont des substances chimiques qui ont pour rôle de stopper ou, au moins, de limiter ou retarder les processus responsables de la dégradation d'un matériau. Les

antioxydants comptent parmi les stabilisants les plus importants. Ils agissent au cours du mécanisme d'oxydation radicalaire en chaînes. Ils offrent notamment une protection contre l'oxydation induite thermiquement ou sous l'effet de rayonnements UV. Aucune protection n'est possible contre la dégradation purement thermique des chaînes polymères. Les antioxydants les plus utilisés sont les phénols et les phosphites [18].

### **Conclusion:**

Ce chapitre a été consacré à la présentation des isolants solides et polymères employés en génie électrique. Ces matériaux sont nombreux et leur classification en familles est indispensable pour bien discerner leurs différentes propriétés physico-chimiques et aussi pour faciliter leur utilisation dans les systèmes d'isolation électrique.

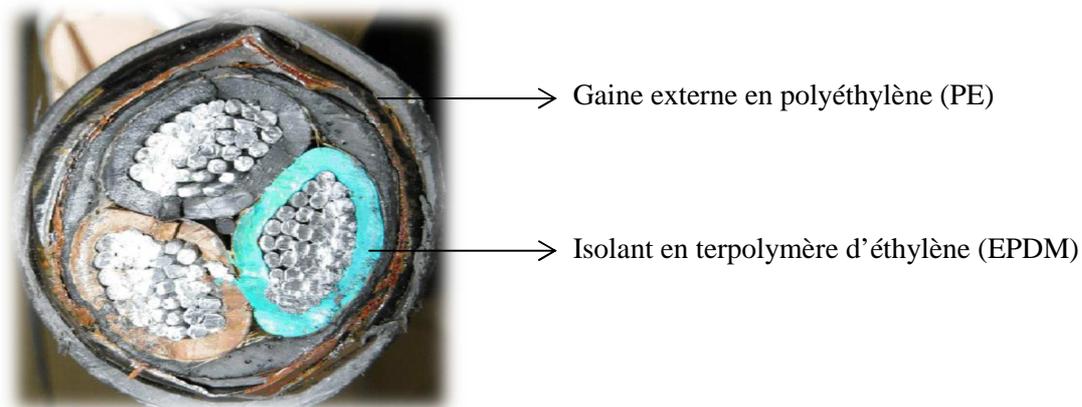
Le vieillissement des polymères est un autre problème qui concerne leur durée de vie qui a été abordé avec une attention particulière étant donné les multiples facteurs climatiques (température, eau, brouillard salin et irradiations UV) et électriques (décharges surfaciques).



*Chapitre II*

L'EPDM appartient à la famille des caoutchoucs élastomères, il est caractérisé essentiellement par une haute inertie vis-à-vis des produits chimiques et par une remarquable résistance à de nombreux facteurs tels que : (intempéries, ozone, humidité, décharges électriques et température) [23]. Parmi l'ensemble des caoutchoucs synthétiques existants, l'EPDM possède la croissance de production la plus rapide. Il s'agit d'un élastomère à squelette hydrocarboné avec un petit nombre d'insaturations comme groupements latéraux résultant de la copolymérisation de trois monomères : l'éthylène, le propylène et un diène (monomère insaturé non conjugué) [22]. Ce sont des élastomères qui possèdent de nombreux avantages, car ils présentent une bonne résistance chimique vis-à-vis de nombreux facteurs environnementaux (oxygène, haute température...etc). On retrouve notamment ce type de polymère dans l'industrie du câble [2].

Le suivi et l'évaluation de la durabilité des câbles électriques à isolation synthétique installés dans les centrales nucléaires en vue de la prédiction de leur durée de vie est l'une des principales préoccupations d'EDF depuis de nombreuses années. Le schéma d'un câble électrique de bâtiment réacteur est présenté sur la figure 1. 1000 km de câbles électriques sont installés dans une centrale nucléaire dont 50 km dans un bâtiment réacteur.



**Figure II.1.** Câble électrique de bâtiment réacteur

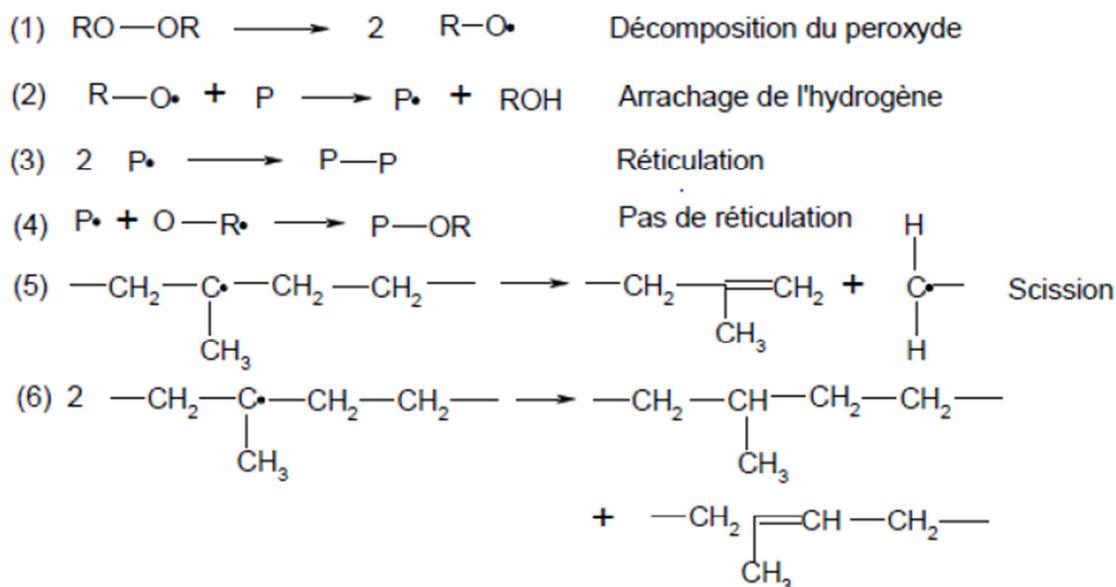
### II.1.Synthèse du polymère linéaire

Les EPDM sont synthétisés par un procédé de polymérisation en solution en une seule étape dans un hydrocarbure aliphatique (hexane), par réaction entre l'éthylène, le propylène et le diène en présence d'un catalyseur de type Ziegler-Natta. Les EPDM peuvent être également

obtenus par polymérisation en suspension, en présence de ce même catalyseur. Les différents types commerciaux d'EPDM se différencient par :

- Le rapport entre unités propylène et unités éthylène : le pourcentage d'éthylène est compris entre 40 et 75% en masse. Il est connu que les EPDM possédant une forte teneur en éthylène sont partiellement cristallins [23].
- La fraction molaire ou massique des différents monomères constitutifs : l'introduction de monomère propylène dans une chaîne polyéthylène (PE) conduit, par exemple, à une diminution importante du taux de cristallinité.
- La distribution de masse molaire et la masse molaire moyenne de la gomme élastomère (avant réticulation) : ces deux caractéristiques vont fortement influencer la viscosité du polymère pendant sa mise en œuvre, mais aussi les propriétés élastiques et à la rupture du polymère réticulé [22].

La réticulation d'un EPDM se fait préférentiellement par l'action d'un peroxyde et non pas de soufre. La simplicité du mode d'action du peroxyde permet aussi la réticulation de polymères ne présentant pas de doubles liaisons (par exemple PE, EPR...). L'inconvénient du peroxyde est son prix important. On a proposé le mécanisme radicalaire suivant pour un EPR :

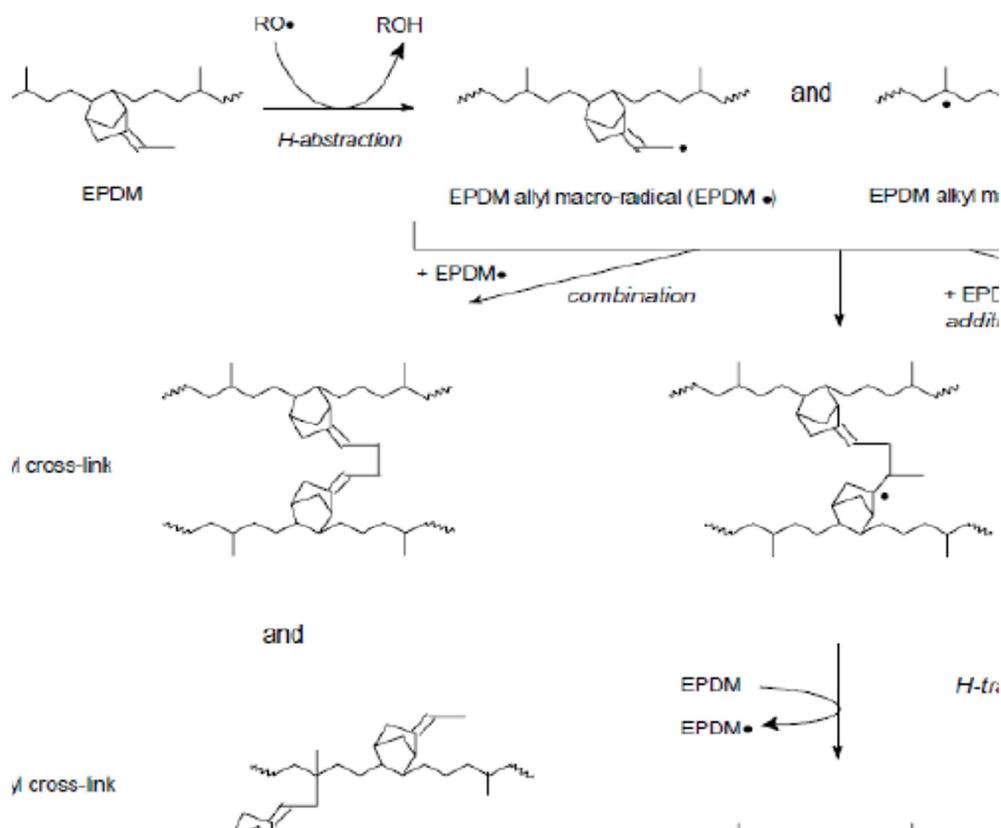


**Figure II.2.** Mécanisme de réticulation d'un EPR par un peroxyde [24].

La décomposition des peroxydes conduit à la formation de radicaux alcoxydes (1) qui peuvent réagir avec les chaînes de polymère par arrachement d'un hydrogène labile pour

produire un macro-radical (2). La combinaison de deux macro-radicaux crée un nœud de réticulation (3). Cependant cette réaction n'est pas totalement efficace car elle est en compétition avec les réactions (4), (5) et (6).

Orza *et al* [24] ont étudié la réticulation d'un EPDM par spectroscopie RMN. Le mécanisme découlant de ces études est relativement complexe car il implique l'attaque radicalaire simultanée de deux unités monomères distinctes (le propylène et le diène). Ce mécanisme est résumé sur la figure suivante.



**Figure II.3.** Mécanisme de réticulation d'un EPDM par un peroxyde [24].

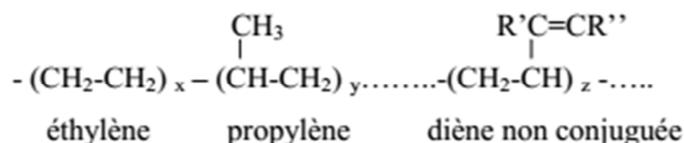
## II.2. Composition

Pour qu'un matériau soit qualifié de caoutchouc, il doit être souple, hautement déformable et élastique. Pour répondre à ces caractéristiques mécaniques, un élastomère est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes au repos. Pour se déployer avec souplesse sous l'action d'une contrainte mécanique externe, les chaînes possèdent de très nombreuses possibilités conformationnelles dans le domaine des températures d'utilisation, la

température de transition vitreuse des élastomères est très inférieure à la température ambiante. Ces grandes chaînes repliées sur elles-mêmes sont enchevêtrées avec leurs voisines et conduisent ainsi à un matériau présentant des caractéristiques élastiques aux petites déformations. Mais pour les déployer sans les faire glisser les unes par rapport aux autres, il a fallu attendre l'invention du procédé de vulcanisation par le soufre par Goodyear en 1839, qui a permis le développement industriel des premiers élastomères.

Le principe de la vulcanisation repose sur la création d'un nombre limité de liaisons de différentes natures possibles entre les chaînes permettant ainsi d'éviter l'écoulement sans supprimer pour autant la flexibilité des chaînes [25].

D'une façon générale, un élastomère d'EPDM est un terpolymère d'éthylène, de propylène et d'un diène non conjugué contenant habituellement 2 à 10% de ce dernier. Ils peuvent changer dans le rapport d'éthylène et de propylène induit, comme dans le type de diène utilisé dépendant de l'application finale de l'élastomère. Le rapport quantitatif des monomères confie les propriétés spécifiques à l'élastomère finale [6].



**Figure II.4.** Molécule de l'EPDM

Les paramètres variables de la macromolécule sont :

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

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

mécaniques des vulcanisant [23]. Les diènes utilisés actuellement dans la fabrication du caoutchouc EPDM sont le dicyclopentadiène (DCPD) ou l'éthylidène-norbornène (ENB), le vinyle-norbornène(VNB) ou encore l'hexadiène (1,4-HD) [20].

### II.3. Formulation

La formulation s'impose dans la mesure où les matrices élastomériques, même vulcanisées, ne possèdent pas les propriétés nécessaires pour des applications industrielles. Il est donc nécessaire d'ajouter aux élastomères de nombreux ingrédients ayant chacun un rôle bien défini.

#### II.3.1. Les plastifiants

Ces composants améliorent certaines propriétés du matériau telles que la tenue au froid par exemple, mais également ils facilitent la mise en œuvre du mélange. En effet, les plastifiants permettent une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires et facilitent l'incorporation des différents ingrédients de la formulation et leur dispersion. Ainsi, ils contribuent aux propriétés mécaniques finales de l'élastomère après vulcanisation. Les plastifiants peuvent être soit à base d'huile minérale, soit à base de produits d'origine animale ou de synthèse [22].

Le rôle des plastifiants est de faciliter la mise en œuvre des mélanges et surtout de régler le module et la dureté du mélange en fonction de la dose et la nature de la charge. Les huiles de pétrole sont d'excellents plastifiants de l'EPDM, car elles sont très compatibles et peuvent être incorporées dans de larges proportions sans nuire beaucoup aux propriétés mécaniques. Des doses peuvent s'élever jusqu'à 150 parties d'huile sont courantes.

#### II.3.2. Les agents de vulcanisation

La vulcanisation (ou *curage*) est le procédé chimique consistant à incorporer un agent vulcanisant (soufre, le plus souvent) à un élastomère brut pour former, après cuisson, des ponts entre les chaînes moléculaires. Cette opération rend notamment le matériau moins plastique mais plus élastique. Son nom provient du dieu romain Vulcain, un forgeron. Il s'agit d'un ensemble d'agents chimiques dont le rôle est de favoriser la formation des liaisons chimiques inter- et intra-chaînes. Le choix du système de vulcanisation dépend du type de vulcanisation (au soufre ou par peroxyde principalement) [22].

Les réactions de polymérisation permettent de former, à partir de monomères, de très longues chaînes macromoléculaires, souvent de structure filiforme. Ces chaînes moléculaires sont plus ou moins repliées sur elles-mêmes et/ou entre elles pour former ce que nous appelons les nœuds physiques (conformation de pelote statistique). Ces nœuds physiques déterminent le comportement du polymère au-dessus de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). En effet, lors d'une sollicitation en déformation ou en contrainte pendant un temps suffisamment long, après désenchevêtrement, les chaînes glissent les unes par rapport aux autres d'une manière irréversible jusqu'à l'écoulement du polymère. Ainsi, pour une utilisation rationnelle de leurs propriétés, il est alors nécessaire de stabiliser ces systèmes grâce à un type de réaction appelée réticulation.

La vulcanisation constitue la phase finale de la fabrication. Elle consiste à figer en une structure tridimensionnelle le polymère par des réactions chimiques déclenchées thermiquement qui forment des ponts de réticulation entre les chaînes de polymère. Le caoutchouc devient alors vulcanisé et sa forme ne peut plus être modifiée, y compris thermiquement. Les chaînes macromoléculaires ne sont plus indépendantes les unes des autres, mais reliées entre elles par des liaisons chimiques formant ainsi une structure 3D. Il s'agit d'un processus analogue à celui de la réticulation des thermodurcissables. Le fait de le porter à une température très élevée conduit à sa pyrolyse et non à sa fusion.

La réticulation des élastomères est apparue dans les années 1839-1844. Le terme réticulation, appelé aussi vulcanisation, est généralement appliqué aux matériaux élastomériques. Il s'agit d'un procédé qui permet la formation d'un réseau tridimensionnel par la création de nœuds chimiques entre les chaînes macromoléculaires. Ces nœuds chimiques correspondent à ce que nous appelons des ponts inter-chaînes.

La vulcanisation d'un élastomère est assurée par trois facteurs indispensables :

- Un apport d'énergie, le plus courant étant d'origine thermique,
- L'existence ou la création de sites réactifs sur les chaînes macromoléculaires, le plus souvent de type insaturations ou groupements polaires,
- Un agent de vulcanisation.

Les ponts inter-chaînes les plus courants sont des groupes d'atomes de soufre (structures poly-ou mono sulfures) et des liaisons carbone-carbone. Le processus de réticulation est habituellement effectué par traitement thermique de la gomme crue, en présence d'un agent de réticulation dans un moule sous pression, pour la transformer d'un état plastique à un état

élastique. Les matériaux ainsi réticulés peuvent subir de grandes déformations élastiques, car la vulcanisation permet le retour élastique après suppression de la contrainte appliquée.

Le temps et la température de vulcanisation sont des paramètres fondamentaux de la réticulation et peuvent influencer considérablement l'architecture du réseau élastomère et donc, les propriétés finales du matériau. L'obtention des conditions optimales de réticulation des élastomères nécessite des essais rhéométriques sur des mélanges à l'état cru.

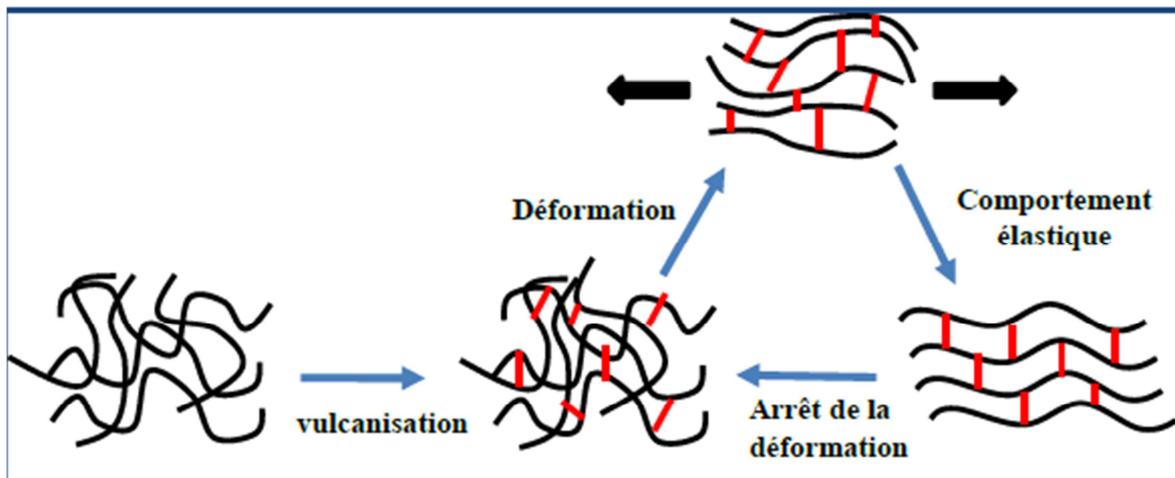


Figure II.5. Comportement réversible des élastomères [22].

Il existe principalement deux types d'agents chimiques de réticulation: les peroxydes et les composés soufrés. Le principe de ces essais consiste à appliquer au mélange une déformation sinusoïdale et à mesurer le couple transmis correspondant à la résistance du caoutchouc à cette déformation. Ensuite, à partir d'une courbe rhéométrique, exprimant la variation du couple mesuré en fonction du temps pour une température donnée, nous distinguons quatre paramètres différents (figure II.6) :

- **Le couple minimum ( $C_{min}$ )** qui traduit la viscosité du mélange avant réticulation à la température considérée,
- **Le couple maximum ( $C_{max}$ )** qui traduit l'élasticité du mélange complètement réticulé (propriétés mécaniques du matériau). Tous les ponts inter-chaînes sont formés au niveau de  $C_{max}$ .

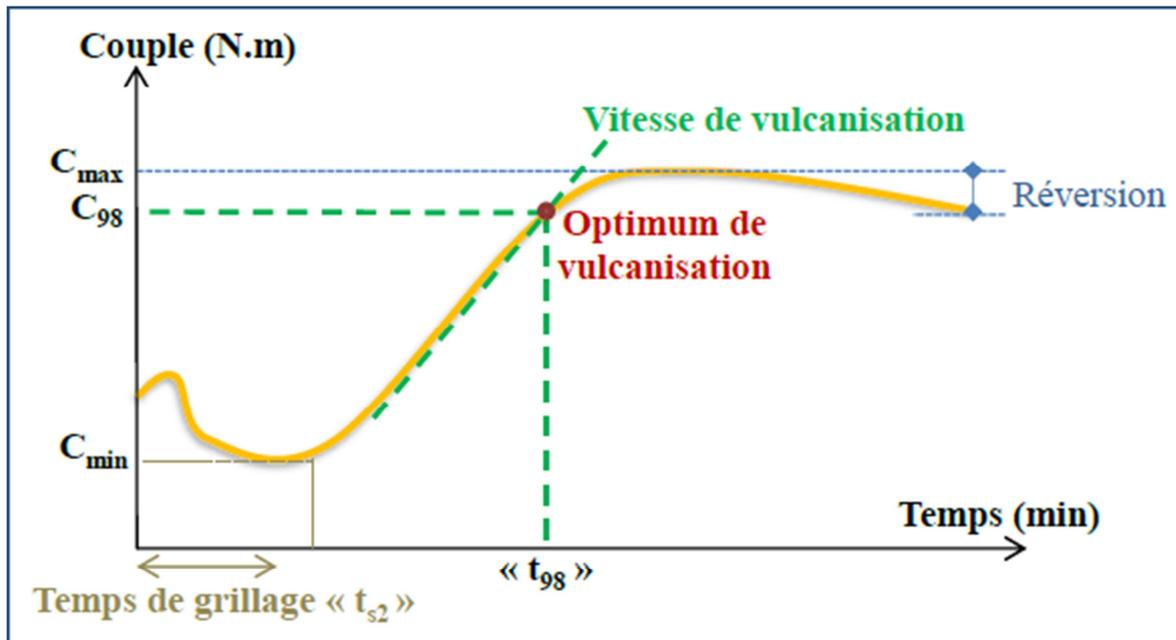


Figure II.6. Exemple d'une courbe rhéométrique [22].

- **Le temps de grillage** noté «  $t_{s2}$  » ( $t_s$  pour **Scorch Time en anglais**) correspondant au temps nécessaire pour avoir une remontée de deux points au-dessus du couple minimum à la température considérée. Ce temps est conventionnellement choisi comme le temps de démarrage de la réaction de réticulation. En effet,  $t_{s2}$  est le temps pendant lequel il est possible de mettre en oeuvre les mélanges crus et les rendre plus malléables à cette température sans risquer d'initier la vulcanisation (le mélange commence à durcir à partir de  $t_{s2}$ ),
- **Le temps optimum de vulcanisation** «  $t_{98}$  » associé au couple  $C_{98}$ . Il s'agit du temps nécessaire pour atteindre 98% de variation entre le couple maximal et le couple minimal sur la courbe rhéométrique. Nous avons donc :

$$C_{98} = 0,98 \times (C_{max} - C_{min}) + C_{min}$$

A  $t_{98}$ , il est généralement considéré que la vulcanisation du mélange est optimale [22].

#### a- Vulcanisation par le soufre

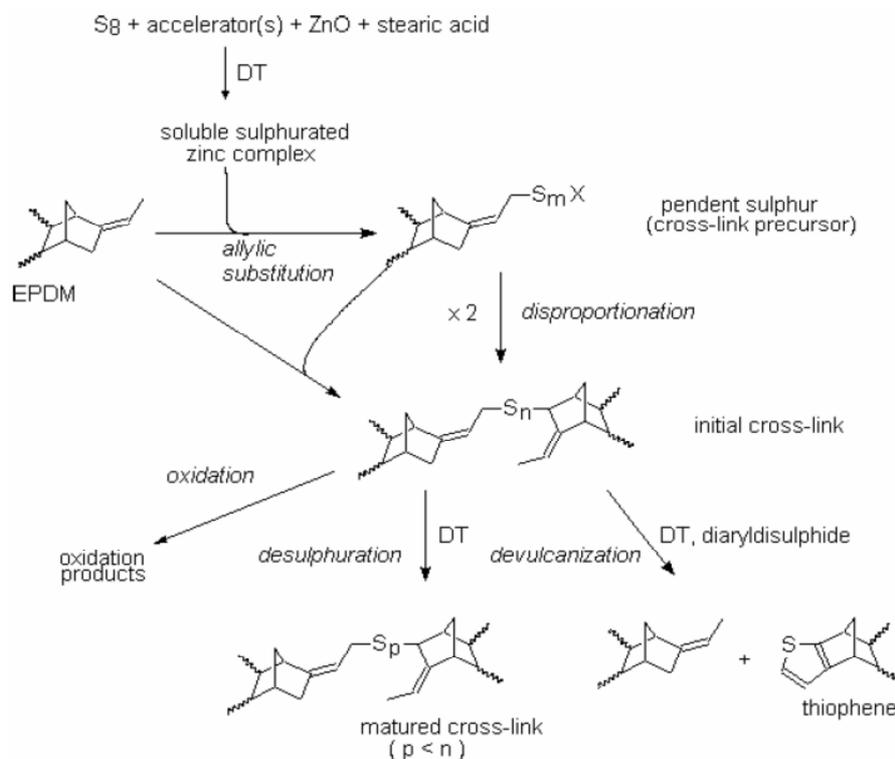
La vulcanisation par le soufre s'applique aux élastomères diéniques qui conservent une double liaison dans leur molécule. Le principe réside dans la création de ponts de soufre entre deux macromolécules par réaction sur les doubles liaisons. Il s'agit en fait d'une réaction

assez complexe. La vulcanisation au soufre nécessite l'action simultanée de plusieurs ingrédients :

- soufre ;
- activateur : ZnO + acide stéarique ;
- accélérateur : thiazole, sulfénamide, thiurame, guanidine, dithiocarbamate ou dithiophosphate.

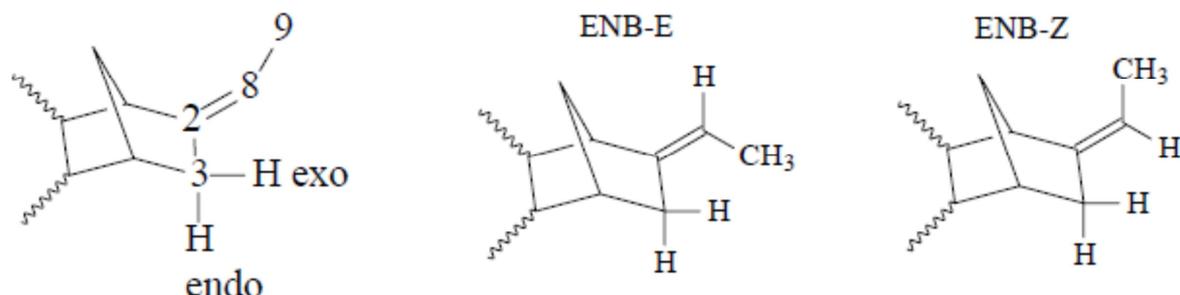
La vulcanisation au soufre est adéquate pour le caoutchouc naturel (NR) et les élastomères synthétiques contenant des doubles liaisons tels que le polybutadiène (BR), le polystyrène butadiène (SBR), le polynitrile-butadiène (NBR), le polyisobutylène-isoprène (IIR) ainsi que l'éthylène-propylène-diène monomère (EPDM).

Au cours d'une vulcanisation accélérée au soufre, les insaturations du monomère diène activent la substitution des hydrogènes allyliques (labiles) par des ponts polysulfures. Les doubles liaisons ne sont alors pas consommées pendant la vulcanisation, mais restent actives (figure II.7).



**Figure II.7.** Mécanisme et produits de la réaction de vulcanisation au soufre accélérée pour les EPDM (X désigne un sous-produit de l'accélérateur).

La substitution par le soufre dans l'ENB peut se produire en position C<sub>3</sub>-exo, C<sub>3</sub>-endo et C<sub>9</sub> pour générer des alcènes soufrés (figure II.8).



**Figure II.8.** Exemple de C<sub>3</sub>-exo et C<sub>3</sub>-endo et les isomères E et Z de l'ENB .

Pour ajuster au mieux leurs propriétés d'usage, la vulcanisation au soufre de l'EPDM et des autres élastomères est effectuée en présence du soufre élémentaire combiné avec des activateurs tels que l'oxyde de zinc (ZnO) et l'acide stéarique, et des accélérateurs tels que le tétra-méthyl-thiuram-disulfide (TMTD) et le mercapto-benzo-thiazolyl-ether (MBTS).

Signalons que la vulcanisation des élastomères au soufre en absence d'activateurs et d'accélérateurs peut durer plusieurs heures, et ne présente donc aucun intérêt industriel.

Par contre, en présence d'accélérateurs et d'activateurs, un temps optimal de vulcanisation de 2 à 10 minutes peut être atteint. Eventuellement, des retardateurs peuvent être utilisés pour éviter une réticulation lors de la mise en oeuvre du matériau élastomère. Ces retardateurs correspondent généralement à des composés acides, tels que l'anhydride phtalique, l'acide salicylique ou benzoïque, ou des composés nitrosés comme la N-nitrosodiphénylamine.

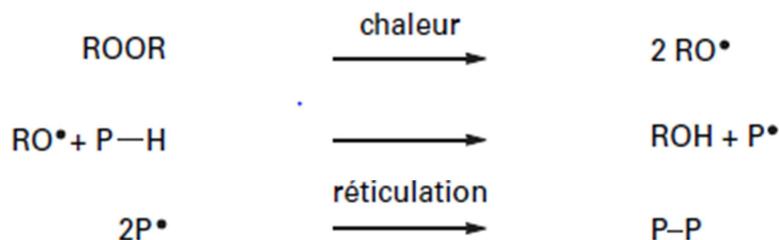
La composition du système de vulcanisation d'un élastomère EPDM industriel courant est rapportée au tableau II.1.

<i>Composé : rôle</i>	<i>Quantité (%)</i>
<i>EPDM</i>	100
ZnO : activateur de vulcanisation	2-10
Acide stéarique : activateur de vulcanisation	1-4
Soufre : agent de vulcanisation	Y=0,5-4
TMTD : accélérateur de vulcanisation	Y /2
MBTS : accélérateur de vulcanisation	Y /4

**Tableau II.1.** Composition du système de vulcanisation industriel d'un EPDM

### b- Vulcanisation par le peroxyde

La vulcanisation par les peroxydes met en jeu un processus radicalaire. Sous l'action de la chaleur, le peroxyde se décompose en radicaux libres qui vont arracher un atome d'hydrogène à la macromolécule. Le centre actif ainsi créé réagira avec celui d'une autre macromolécule pour former une liaison C-C. Cette liaison C-C est solide et courte. Il en découle pour le mélange vulcanisé une excellente résistance au vieillissement et à la chaleur mais des propriétés mécaniques et dynamique médiocres [6].



**Figure II.9.** Mécanisme de vulcanisation par un peroxyde

Les étendues des principales caractéristiques des EPDM sont présentées sur le tableau II.2.

Caractéristiques	Entendue de variation
Taux d'éthylène (%)	53 à 79
Taux de diène (%)	3,8 à 11
Viscosité mooney selon NFISO289	20 à >100

**Tableau II.2.** Caractéristiques de l'EPDM.

La dureté est d'autant plus élevée que le taux d'éthylène est important. Cela leur confère une certaine cristallinité et une meilleure tenue. Inversement, les EPDM à faible taux d'éthylène présentent de meilleures souplesses à froid et déformation rémanente après compression. Il existe des grades de très haute viscosité qui sont étendus à l'huile. Des taux de charge très élevés peuvent y être incorporés. Les grades à fort taux de diène sont destinés à des mises en œuvre nécessitant une vulcanisation rapide, simplement par exemple pour augmenter la vitesse d'extrusion. La vulcanisation effectuée en sortie d'extrudeuse nécessite un système au soufre, un système au peroxyde générant, au contact de l'oxygène de l'air, un « poissage » en surface. La vulcanisation au peroxyde peut être réalisée en moulage par injection ; elle confère une meilleure tenue au vieillissement (jusqu'à 150°C en continu). Les EPDM ont par ailleurs la capacité de pouvoir intégrer des taux de charge très élevés (jusqu'à 300 pce de noir de carbone) et de plastifiants, ce qui permet d'abaisser les coûts matière. Cela donne également une grande latitude dans les formulations, des duretés très basses (20 à 30 Shore A, échelle de dureté de 0 à 100 utilisée couramment pour les caoutchoucs [26]).

### II.3.3. Les charges

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

Le choix approprié du type de charge et la quantité est très importante car les charges peuvent compromettre les propriétés électriques [6]. Les noirs furnace sont des charges les plus utilisés pour l'EPDM, car ils contribuent à un mélange aisé, donnent des mélanges lisses et des vulcanisats possédant de bonnes caractéristiques de résistance à la rupture, au déchirement et, une bonne résistance à la déformation rémanente par compression. Il a été trouvé que l'augmentation du pourcentage des noirs furnace fait augmenter la résistance à la rupture. Les charges actives qui ne sont pas à base de noir sont surtout l'acide silicique et des silicates. On peut citer comme exemple de silicates utilisés, le silicate d'aluminium et le silicate de calcium. Elles peuvent être soit renforçantes (afin d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice), soit non renforçantes (ajoutées pour des raisons économiques). Nous pouvons citer par exemple le noir de carbone (renforçant) et les argiles (renforçantes ou non).

### II.3.4. Les stabilisants

Ils sont utilisés en petite quantité (en raison de leur faible solubilité dans la matrice polymère) et ils ont pour rôle la protection de l'élastomère contre l'oxygène, l'ozone et les radiations UV. Les stabilisants sont soumis à des réglementations qui ont pour but de limiter des risques dus à leur emploi : par exemple, leur toxicité et nuisance pour l'environnement dans le cadre du stockage des déchets et du rejet des matériaux hors d'usage. Il s'agit en général de dérivés aminés ou phénoliques et de noirs de carbone.

### II.3.5. Les composants spécifiques

Ce sont des additifs introduits dans la formulation pour assurer certaines propriétés spécifiques et/ou pour des raisons économiques (afin de diminuer le coût de revient). Ils peuvent correspondre à des agents de mise en œuvre, des ignifugeants, des agents gonflants, des agents desséchants, des pigments etc...[22].

## II.4. Mise en œuvre

L'introduction des ingrédients assure le renforcement, la vulcanisation etc. Pour un élastomère brut, il y a nécessité de le rendre plastique, c'est-à-dire suffisamment malléable pour pouvoir absorber ces divers produits. Cette transformation s'effectue sur du matériel de mélangeage .

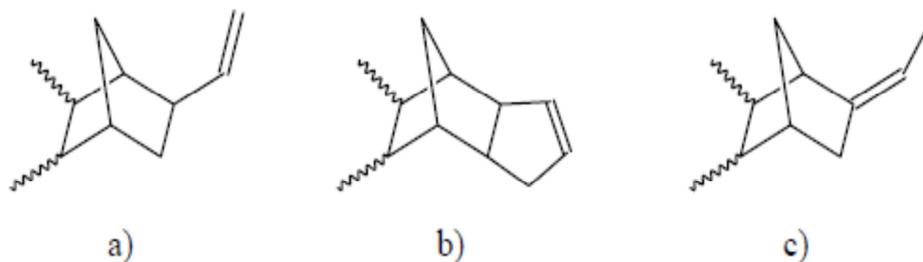
La polymérisation se fait en solution en présence de catalyseur de type Ziegler-Natta à base de vanadium, tels que  $VCl_4$ . La proportion relative entre l'éthylène et propylène est comprise entre 35 et 75% en d'éthylène, 25 à 55% en propylène. Le pourcentage de diène peut varier entre 3 et 10%.

Le degré de polymérisation est contrôlé en suivant l'augmentation de viscosité de la solution dès que l'élastomère atteint un niveau de plasticité suffisant. On procède à l'incorporation des ingrédients (poudre et liquide) suivant un mode opératoire qui dépend de la composition de la formule, du type d'appareil utilisé, et assure la meilleure dispersion possible des produits pulvérulents. Les différentes phases du mélangeage sont déclenchées automatiquement en fonction de la température ou du temps.

Les charges et les plastifiants sont introduits les premiers, puis l'élastomère et enfin les ingrédients à l'exclusion, en générale, des agents de vulcanisation. Cette méthode présente l'avantage de contraindre l'élastomère à absorber les charges, dès son introduction dans la chambre, elle est aussi plus rapide.

La pâte plastique obtenue après mélangeage est ensuite reprise pour mise en forme par moulage, calandrage ou extrusion. Les opérations de moulage sous presse ont pour but de contraindre les mélanges d'élastomères à prendre une forme définie et irréversible sous l'action de la chaleur et de la pression. Le calandrage consiste, en générale à réaliser des feuilles, des enductions ou des assemblages. Les produits seront vulcanisés directement. L'extrusion consiste à faire passer un mélange dans une filière de profil convenablement choisi pour obtenir des formes particulières en générale et gainer des câbles électriques en particulier.

Le monomère diène insaturé non conjugué est incorporé dans la formulation de manière contrôlée. Il permet de faciliter le processus de réticulation par activation des positions allyliques (en cas de vulcanisation au soufre) et ainsi, de doter le matériau de propriétés mécaniques intéressantes pour une application donnée. Différents travaux de recherches ont montré que le comportement des EPDM vis-à-vis de la vulcanisation, la réversion, le vieillissement et l'oxydation dépend, outre des agents de réticulation utilisés, mais aussi de la nature du diène introduit. La figure II.9 montre les monomères diènes commerciaux les plus utilisés : le 5-vinylidène-2-norbornène (VNB), le dicyclo-pentadiène (DCPD) et le 5-éthylidène-2-norbornène (ENB).



**Figure II.9.** Structure chimique des monomères diènes commerciaux les plus courants :

(a) VNB, (b) DCPD et (c) ENB.

Les atomes de carbone tertiaires (provenant du propylène) et les doubles liaisons confèrent à ces composés une sensibilité à l'oxydation. Mais, dans la plupart des applications, ces sept matériaux sont fortement modifiés par vulcanisation et par l'addition d'un agent renforçant en grande quantité, tel que le noir de carbone. Ces propriétés peuvent être encore améliorées par l'ajout de stabilisants [22].

De manière générale, l'élaboration d'un élastomère poly-diénique tel que l'EPDM requiert deux étapes importantes : une mise en œuvre avec polymérisation des monomères et une formulation par l'ajout de nombreux ingrédients, tels que les charges, les antioxydants etc. Ces deux étapes sont suivies d'un mélangeage et d'une vulcanisation de la matrice élastomérique.

## II.5. Propriétés de l'EPDM

### II.5.1. Propriétés physio-chimiques

Les principales caractéristiques du mélange ainsi obtenues ont [6]:

- a- Une bonne tenue au vieillissement à la chaleur sèche et humide et à la vapeur : des essais à la chaleur de longue durée montrent qu'un EPDM vulcanisé au soufre possède une résistance aux fissurations par flexion bien au-delà des exigences normales en service. On peut même utiliser l'EPDM à des basses températures (jusqu'à  $-55^{\circ}\text{C}$ ) sans effectuer la souplesse et la flexibilité de l'isolant. La plage d'utilisation en température peut varier entre  $-60^{\circ}\text{C}$  et  $+150^{\circ}\text{C}$ .
- b- Une excellente résistance à l'ozone et à l'oxygène : des éprouvettes n'ont pas été affectées après 500h sous 100ppm d'ozone avec un allongement de 20% de plus aucun anti-oxygène ou cire n'est nécessaire pour obtenir cette résistance.
- c- Une résistance à l'action de la vapeur.
- d- Une excellente résistance aux intempéries : des mélanges noirs exposés en Floride pendant cinq années n'ont présenté aucune craquelure de surface.
- e- Une bonne résistance aux radiations et aux produits chimiques et solvants polaire, comme l'eau, les fluides hydrauliques à base d'esters phosphatique, les cétones, les alcools et les glycols. L'EPDM a néanmoins une très faible tenue aux solvants hydrocarbonés et huile : Il gonfle de façon importante dans les huiles aliphatique, aromatique et les solvants chlorés
- f- Une faible densité de 0,86 à 0,87 : la densité de l'EPDM est plus facile que celle de n'importe quel autre type d'élastomère. En pratique cela signifie qu'on fabrique un plus grand nombre de pièces par kilogramme de polymère.
- g- Une faible résistance au feu : L'EPDM comme tous les élastomères a le même comportement dans un incendie, il brûle facilement et propage la flamme, mais ne produit pas de gouttes enflammées, il ne dégage pas de gaz corrosifs ou toxique à l'exception de

CO et CO<sub>2</sub> et parfois d'une faible quantité de SO<sub>2</sub> provenant de certains agents de vulcanisation.

h- Une facilité de mise en œuvre.

### II.5.2. Propriétés électriques

L'EPDM possède d'excellentes caractéristiques diélectriques mises en application en câblerie, pour l'isolation électrique [23, 6].

- Résistivité transversale:

$$\rho_t = 10^{12} \text{ à } 10^{15} \Omega.cm$$

- Permittivité relative:

$$\epsilon_r = 3 \text{ à } 20^\circ C$$

$$\epsilon_r = 3.67 \text{ à } 90^\circ C$$

- Facteur de dissipation:

$$\text{tg}\delta_{\text{max}} = 20.10^{-3} \text{ à } 20^\circ C$$

$$\text{tg}\delta_{\text{max}} = 40.10^{-3} \text{ à } 90^\circ C$$

$$\text{tg}\delta = 1,6.10^{-3} - 3.10^{-3} \text{ à } 20^\circ C$$

$$\text{tg}\delta = 3.10^{-3} - 10^{-2} \text{ à } 90^\circ C$$

- Rigidité diélectrique:

$$E = 20 \text{ à } 35 \text{ kV/mm}$$

### II.5.3. Propriétés mécaniques

- **Résistance à la traction:**

L'EPDM possède une bonne résistance à la traction [23,6]:

$$RT = 0,5 \text{ à } 1.5 \text{ kg/mm}^2$$

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

- **L'allongement à la rupture:**

$$A\% = 300 \text{ à } 700\%$$

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

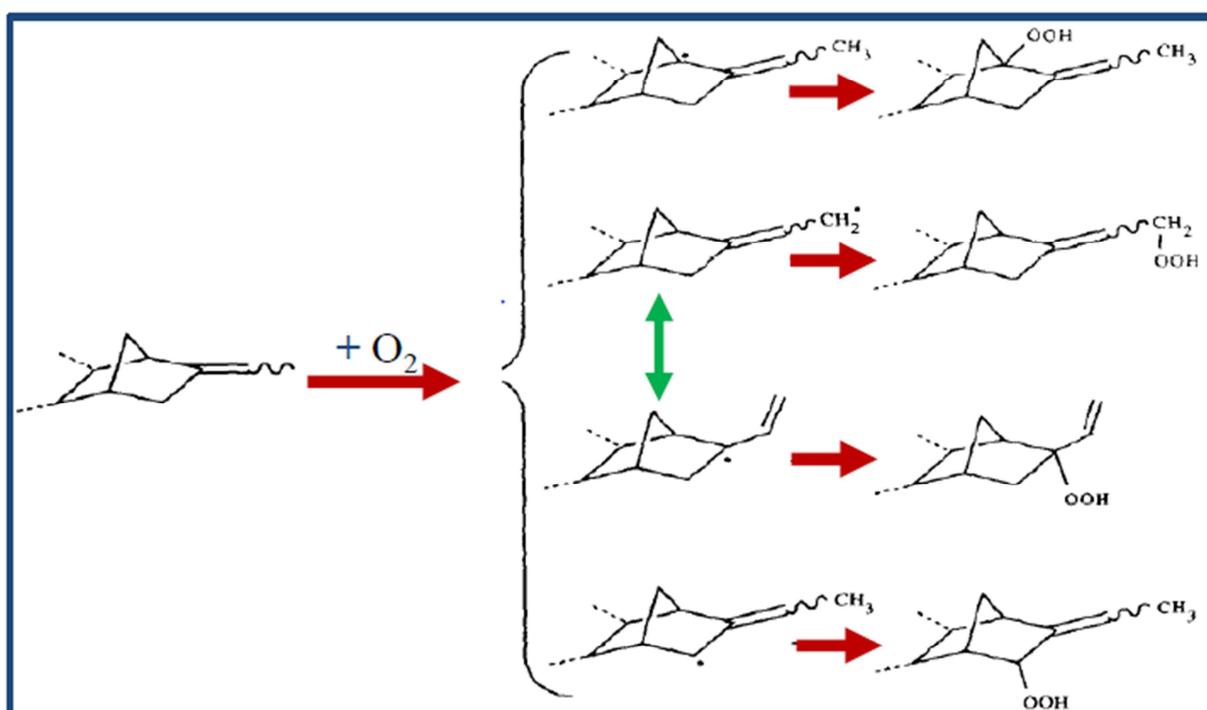
Aux températures élevées supérieures à 140°C, l'EPDM perd ses propriétés mécaniques [23].

## II.6. Vieillessement

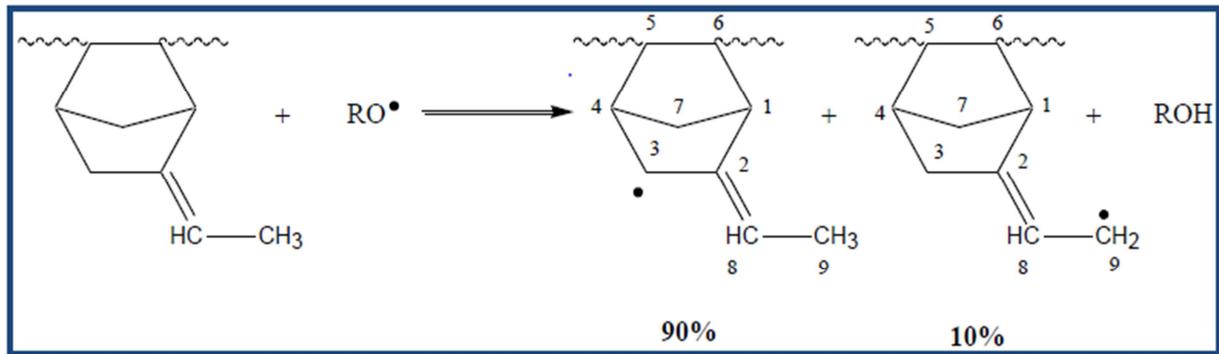
Le problème de vieillissement de l'EPDM peut être décrit par la cinétique de la thermo-oxydation. Les hydroperoxydes sont supposés être les principaux amorceurs de l'oxydation. Ils peuvent se présenter sous plusieurs formes (figure II.10).

Le groupe éthylidène norbornène (ENB) est connu pour être un site sensible à l'oxydation en raison de la présence des atomes d'hydrogène en position  $\alpha$  de la double liaison, appelés hydrogènes allyliques. La thermo-oxydation débute donc sur l'ENB, puis elle s'attaquerait aux unités propylène et éthylène. Des analyses par résonance paramagnétique électronique (RPE) [22] ont confirmé que, au cours de l'oxydation d'un EPDM, les insaturations résiduelles donnent des radicaux intermédiaires par arrachement d'un atome d'hydrogène allylique (H) (figure II.11).

Le rôle des antioxydants primaires sera de bloquer la propagation de l'oxydation par les radicaux peroxydes ( $RO_2$ ) au niveau des unités ENB, propylène et éthylène.



**Figure II.10.** Les différentes formes possibles des hydroperoxydes dans un EPDM [22].



**Figure II.11.** Radicaux intermédiaires au cours de l'oxydation d'un EPDM-ENB

## II.7. Applications

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

- isolation et gainage simultanés (câble pour machine à souder)
- isolation des fils d'allumage
- enrobage
- gaine de câble
- isolation basse tension.

## Conclusion

Ce chapitre nous renseigne sur les caractéristiques du matériau, sa composition, sa formulation, et ses propriétés. La formulation permet d'obtenir un matériau de bonne qualité dont les propriétés physico-chimiques, électriques et mécaniques soient valables pour que le matériau réponde aux exigences de fonctionnement en service.



*Chapitre III*

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques expérimentales utilisées lors des essais de caractérisation de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) utilisé dans les câbles MT, ayant subi un vieillissement climatique. A cet effet, des essais électriques et mécaniques sont réalisés au laboratoire de l'entreprise Electro-Industries d'AZAZGA (Tizi-Ouzou) spécialisée dans la fabrication des transformateurs et des moteurs électriques, afin de suivre l'évolution de la résistivité transversale  $\rho_t$ , la rigidité diélectrique  $E$ , la résistance à la traction  $R_T$  et l'allongement à la rupture  $A$  exprimé en pourcent, en fonction du temps de vieillissement.

### III.1. Préparation des échantillons

#### III.1.1. Mode opératoire :

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

Pour préparer un mélange à base d'EPDM, quatre opérations principales sont nécessaires : la pesée des ingrédients, le mélange, la mise en forme et la vulcanisation. Le mélangeage des matières premières (élastomère, charges, plastifications et les agents de mise en œuvre) est effectué à l'aide d'un mélangeur à cylindres à 80°C pendant une demi-heure.

Après avoir obtenu le mélange homogène sous forme d'un manchon, on introduit les agents de réticulation. Le mélange retiré du cylindre est laissé se refroidir sur une surface propre. Il est ensuite acheminé à la presse à vulcaniser, préalablement réglée à 180°C, où s'effectuent simultanément en 10 minutes la mise en forme et la vulcanisation à une pression constante de 300 kN.

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

#### III.1.2. Découpage des éprouvettes :

Les plaques obtenues en mode opératoire sont découpées en éprouvettes de formes différentes selon l'essai à effectuer. Pour les essais électriques, on utilise des éprouvettes de forme circulaire de 78 mm de diamètre et pour les essais mécaniques, on utilise des éprouvettes de forme haltère (figure III.1 et III.2) conformément à la norme CEI 60811[27].

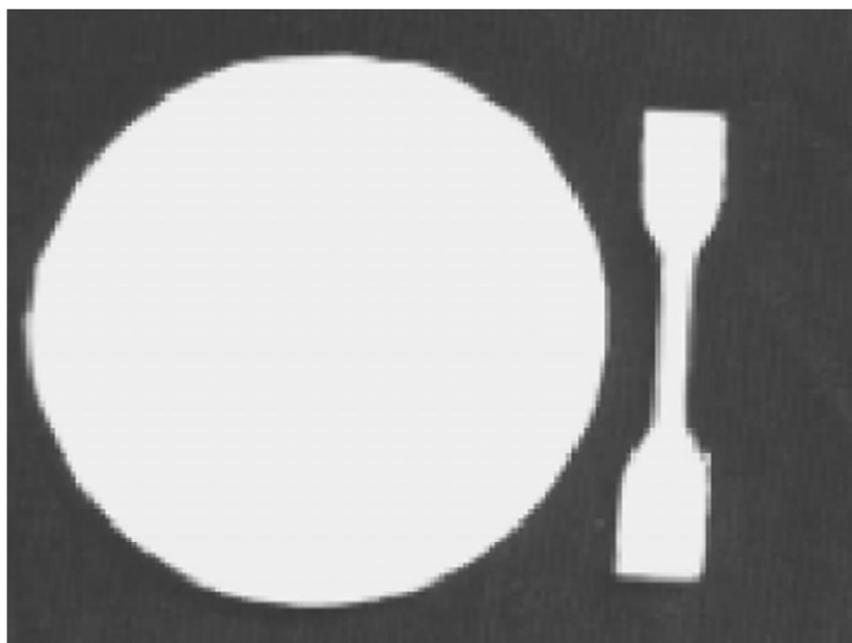


Figure III.1. Eprouvette circulaire et sous forme d'haltère [27].

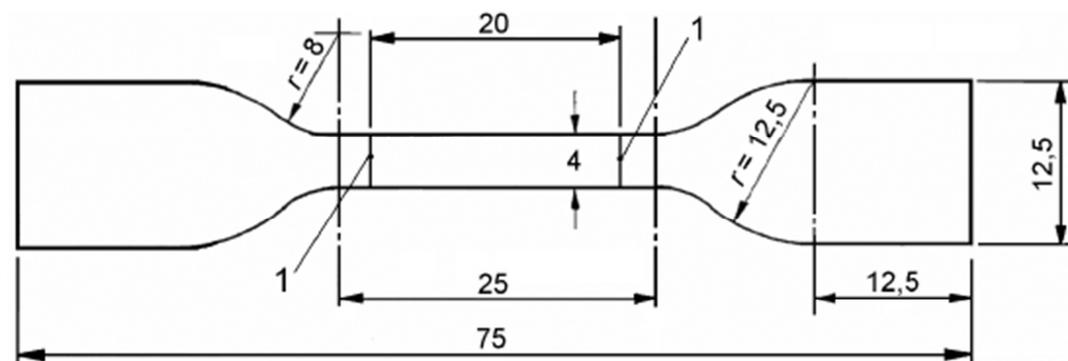


Figure III.2. Dimensions d'une éprouvette sous forme d'haltère [27].

### III.2. Exposition des échantillons pour vieillissement climatique

Le vieillissement climatique des polymères est un processus très complexe et influencé par plusieurs éléments : la température, l'humidité, l'énergie solaire, les pluies et les polluants atmosphériques... Parmi ces paramètres, l'humidité et l'énergie solaire (principalement le rayonnement ultraviolet) sont les deux éléments importants au cours du vieillissement climatique.

Des éprouvettes en EPDM de chaque forme ont été exposées à l'air libre (figure III.3). quatre éprouvettes de l'EPDM sont prélevées tous les 14 jours (336 heures) pour subir les

essais diélectriques (résistivité transversale et rigidité diélectrique) et les essais mécaniques (allongement à la rupture et résistance à la traction).



**Figure III.3.** Échantillons de l'EPDM exposés à l'air libre.

### III.3. Dispositifs expérimentaux

#### III.3.1. Conditionnement des échantillons

Les échantillons sont conditionnés au moins pendant 24 h dans un dessiccateur (figure III.4) avant chaque essai afin de diminuer le taux d'humidité, conformément aux recommandations de la norme CEI 540.



**Figure III.4.** Dessiccateur.

### III.3.2. Dispositif pour la résistivité transversale

La résistivité transversale a été mesurée à l'aide d'un Téraohmètre de marque Klick équipé d'une électrode de garde. Le type débranchement pour la mesure de la résistivité transversale est représenté par la figure III.5.

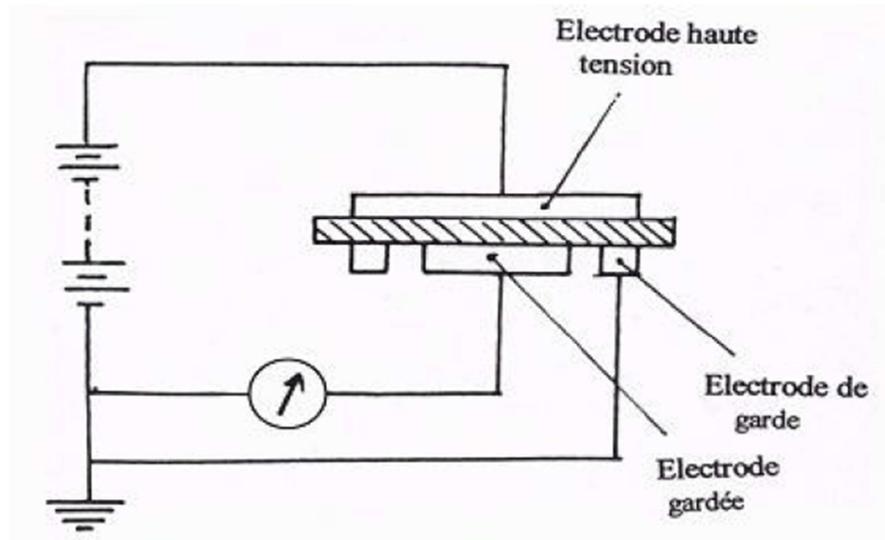


Figure III.5. Branchement type pour la mesure de la résistivité transversale.

Nous avons mesuré la résistance de l'éprouvette, à l'aide d'un palmer nous avons déterminé son épaisseur et nous avons déduit la résistivité transversale.

### III.3.3. Dispositif pour la rigidité diélectrique

Pour la détermination de la rigidité diélectrique du matériau, nous avons utilisé un spintermètre automatique de type DTA100 fabriquant BAUR, Allemagne. Le système d'électrode utilisé est un système plan-plan conformément aux recommandations de la norme VDE 0303-2.

Un couvercle permet en première lieu, de protéger le manipulateur des risques des chocs électriques lors de la mise sous tension de l'appareil et en deuxième lieu de lui permettre d'observer le système d'électrodes et le diélectrique.

Afin d'éviter les contournements des éprouvette, nous avons plongé l'ensemble (isolant et électrode) dans de l'huile isolante qui se trouve dans un bac transparent en verre. Les électrodes sont nettoyées avant chaque essai avec du papier.



Figure III.6. Spintermètre

### III.3.4. Dispositif pour les essais mécaniques

L'appareil utilisé pour les essais mécaniques est une machine pour essai de traction. Elle est conçue pour étendre une éprouvette de dimensions normalisées à une vitesse constante et appropriée d'application de la charge et pour mesurer la force de rupture par traction ainsi que l'allongement à la rupture (a). L'appareil comprend un dynamomètre muni de mâchoires exerçant un effort de traction croissant (b). L'une des mâchoires est fixe, l'autre se déplace à une vitesse constante.



(a)



(b)

Figure III.7. Dispositifs pour les essais mécaniques

### III.3. Mesure des propriétés de l'EPDM

#### III.3.1. Mesure de la résistivité transversale

Les essais ont été effectués sous une tension continue de 500 V. La durée d'application de la tension est de 1mn, et ceci dans le but d'avoir une position stable de l'aiguille du Téraohmètre conformément aux normes CEI 60093 et VDE 0303-3

A l'aide du Téraohmètre, nous avons mesuré la résistance transversale de l'éprouvette, ensuite nous avons déterminé la résistivité transversale à l'aide de la relation suivante :

$$\rho_t = \frac{R \cdot S}{e}$$

avec :

$\rho_t$  : résistance transversale de l'éprouvette en  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

R : résistance de l'isolant en  $\Omega$ .

S : surface de l'éprouvette en  $\text{cm}^2$ .

e : épaisseur de l'éprouvette en cm.

La surface S est donnée par la formule suivante:

$$S = \pi \frac{(d + h)^2}{4}$$

avec :

d : diamètre de l'électrode gardée.

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

S : surface de l'éprouvette.

Dans notre étude la surface de l'éprouvette est de  $23,75\text{cm}^2$ .

#### III.3.2. Mesure de la rigidité diélectrique

Les essais ont été effectués dans l'huile de transformateur traitée comme milieu environnant, à une vitesse de montée en tension du spintermètre automatique de 2 kV/s.

Après avoir introduit l'éprouvette dans la cellule de mesure, on applique une tension croissante jusqu'au claquage. Le rapport de la tension de claquage sur l'épaisseur de l'éprouvette au point de perforation représente la rigidité diélectrique de l'isolant.

La rigidité diélectrique est donnée par la relation suivante :

$$E = \frac{U_d}{e}$$

avec :

$U_d$ : tension de claquage en kV.

$e$  : épaisseur de l'éprouvette au point de claquage en mm.

### III.3.3. Mesure de la résistance à la traction

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

L'essai consiste à soumettre l'éprouvette à la traction à une vitesse constante jusqu'à sa rupture. On mesure simultanément l'allongement à la rupture et la résistance à la traction sur une même éprouvette.

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

$$R_T = \frac{F}{S}$$

avec :

$R_T$  : résistance à la traction en N/mm<sup>2</sup>.

$F$  : force de traction en N.

$S$  : section droite de l'éprouvette en mm<sup>2</sup>.

### III.3.4. Mesure de l'allongement à la rupture

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

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

avec:

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

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

### III.3.5. Changement de couleur

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

Afin de mettre en évidence cette propriété, nous avons surveillé les échantillons au cours du vieillissement et pris des photographies à chaque prélèvement.

**Conclusion :**

Dans ce chapitre nous avons décrit les échantillons utilisés, les dispositifs expérimentaux ainsi que les méthodes de mesure des propriétés de l'EPDM : propriétés électriques (résistivité transversale et rigidité diélectrique), propriétés mécaniques (résistance à la traction et allongement à la rupture), ainsi que les propriétés physiques.



*Chapitre IV*

Ce chapitre sera consacré aux discussions des résultats expérimentaux obtenus pour nos divers essais effectués sur des éprouvettes de l'EPDM soumis au vieillissement climatique. Ainsi, on fera une interprétation des différentes courbes obtenues.

#### IV.1. Mise en œuvre du vieillissement naturel

Le vieillissement naturel a été mis en oeuvre dans la région de Tizi-Rached (Tizi-Ouzou). Cette ville est située au nord de l'Algérie à l'est de Tizi-Ouzou (figure IV.1). Elle se situe à 410 m d'altitude par rapport à niveau de la mer. Le climat de Tizi Rached est dit tempéré chaud.

En hiver, les pluies sont bien plus importantes à Tizi Rached qu'elles ne le sont en été. Il tombe en moyenne 880 mm de pluie par an. Une différence de 153 mm est enregistrée entre le mois le plus sec et le mois le plus humide.

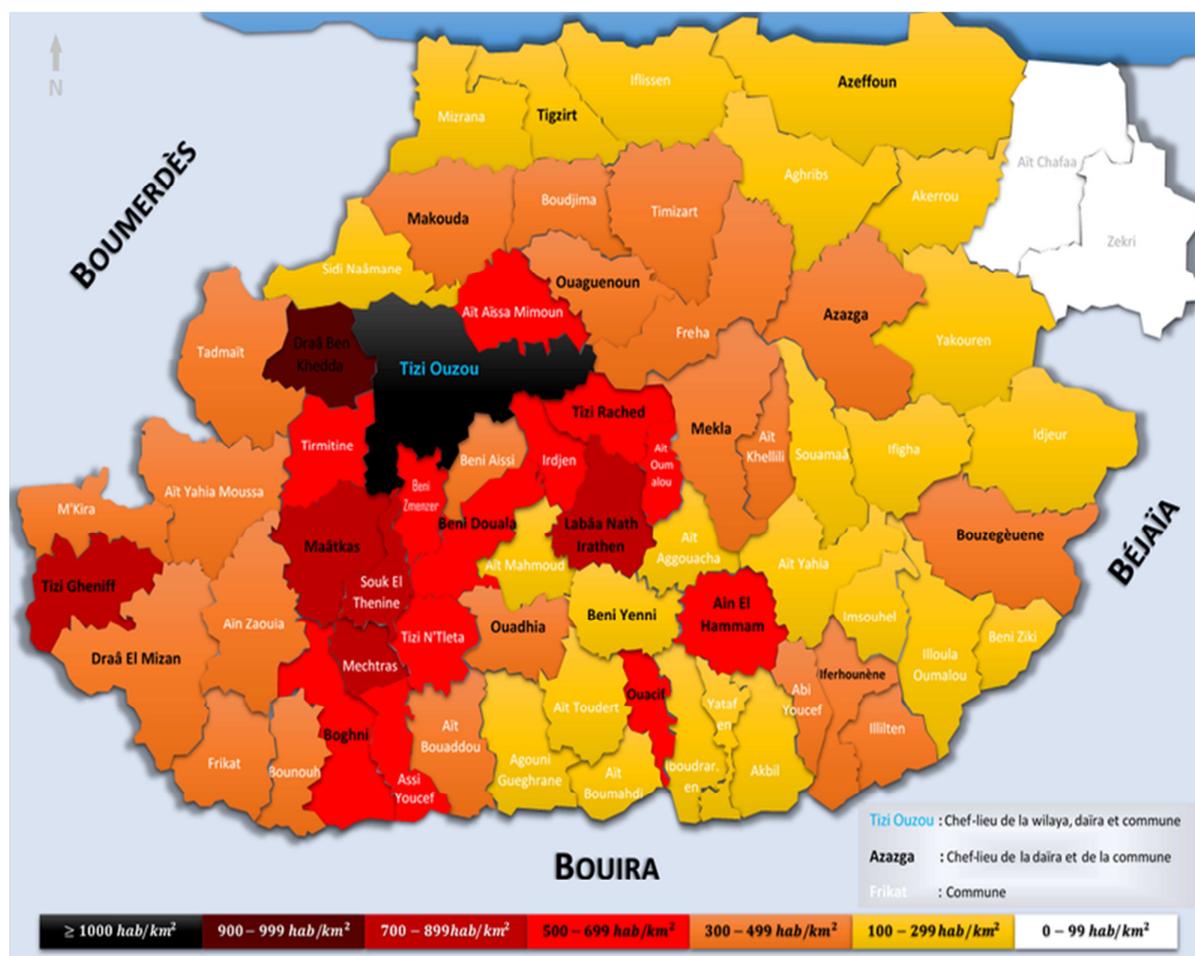


Figure IV.1. Situation géographique de la ville de Tizi-Rached.

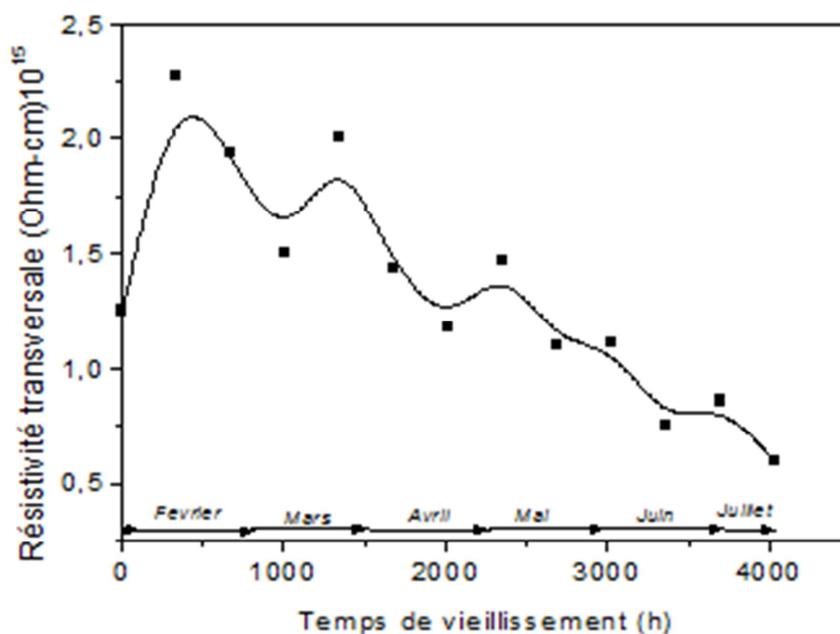
Tizi-Rached affiche une température annuelle moyenne de 17,5°C. Une différence de 17,5°C existe entre la température la plus basse et la plus élevée sur toute l'année. Aout est le mois le plus chaud de l'année : la température maximale moyenne dans la journée est de 32,4°C et la température minimale moyenne dans la nuit est de 21,7°C. Le mois le plus froid de l'année est celui de Janvier : la température maximale moyenne dans la journée est de 13,3°C et la température minimale moyenne dans la nuit est de 5,8°C.

Pour notre travail, les éprouvettes ont été exposées à l'air libre pendant une durée de 5 mois et demi environ (4032 h) de Janvier à Juillet dans les conditions climatiques suivantes :

Mois	Jan	Fev	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet
Humidité (%)	59,4	70,2	72,4	71	71,5	77,1	79,6
T° max (°C)	12,2	17,5	21	21,5	24,5	28,8	37,4
T° min (°C)	4,5	6,3	9,3	12,2	15,1	18,1	21,2

## IV.2. Résistivité transversale

La figure IV.2 illustre l'évolution de la résistivité transversale en fonction de la durée du vieillissement. La courbe montre que la résistivité augmente au début du vieillissement puis atteint un maximum et décroît par la suite.



**Figure IV.2.** Evolution de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement

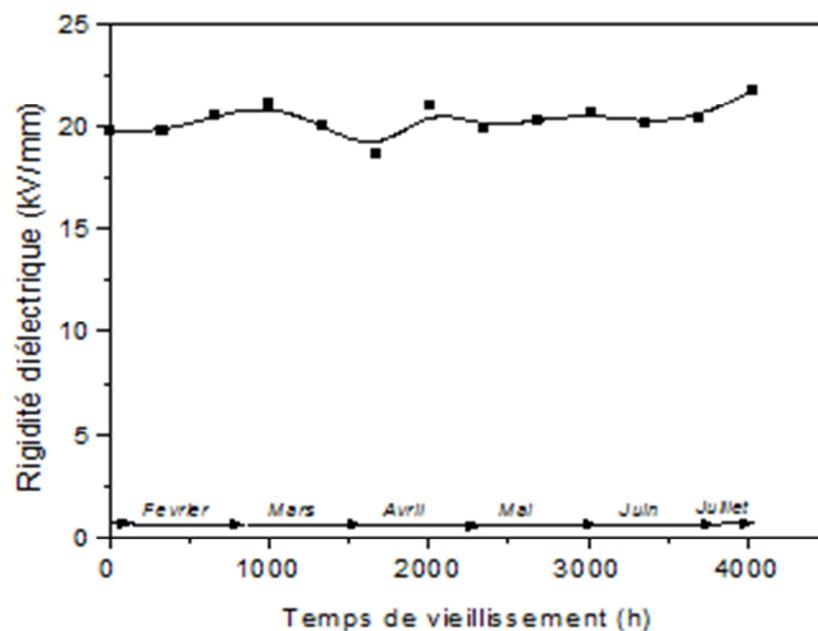
L'augmentation de la résistivité transversale est attribuée à l'amélioration de la qualité de l'isolant [6]. Quant à la diminution, elle est probablement due à la présence des porteurs de charges [28].

Dans les polymères, les ions peuvent provenir de réactions chimiques, comme par exemple l'oxydation. Ils peuvent également provenir du processus d'ionisation par absorption du rayonnement. L'humidité et la température semblent aussi être des facteurs importants dans la diminution de la résistivité [7].

Il est probable aussi que les électrodes participent à l'injection des porteurs de charges [27].

### IV.3. Rigidité diélectrique

La figure IV.3 illustre l'évolution de la rigidité diélectrique en fonction de la durée de vieillissement.

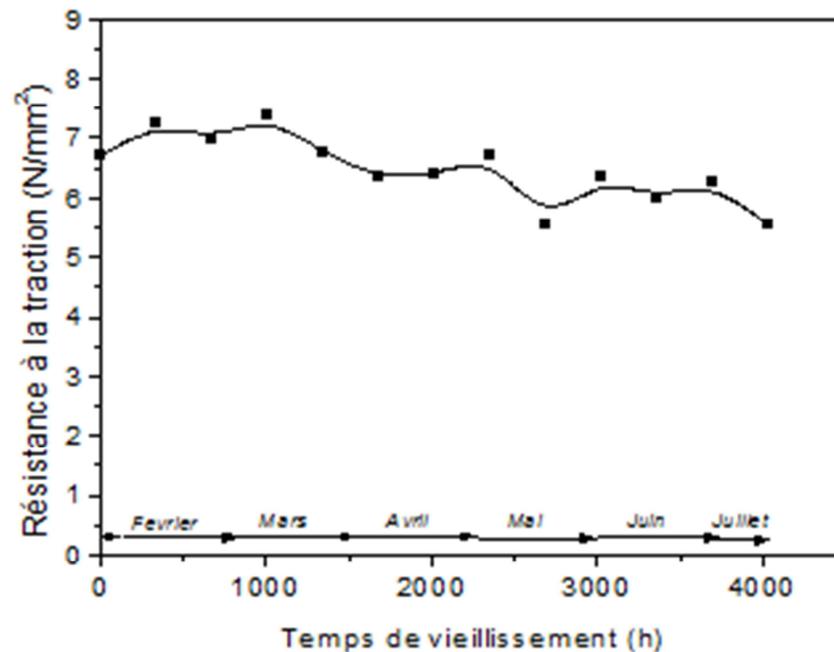


**Figure IV.3.** Evolution de la rigidité diélectrique en fonction du temps de vieillissement.

Comme on peut le remarquer sur cette figure, la variation de cette caractéristique est légère. Au bout de 4000 h environ de vieillissement, elle passe de 19 kV/mm à 21 kV/mm. En général, la rigidité diélectrique n'a pas été affectée par le vieillissement.

#### IV.4. Résistance à la traction

La figure IV.4 illustre l'évolution de la résistance à la traction en fonction du temps de vieillissement. La courbe montre une légère augmentation de la caractéristique au bout de 1000 h environ, elle passe de  $6,7 \text{ N/mm}^2$  à  $7,37 \text{ N/mm}^2$ . Après cette période, une diminution est observée, elle atteint  $5,5 \text{ N/mm}^2$  à la fin du vieillissement, c'est à dire au bout de 4000 h environ.



**Figure IV.4.** Evolution de la résistance à la traction en fonction du temps de vieillissement.

L'augmentation de la résistance à la traction est attribuée à l'amélioration de la qualité de l'isolant due à la réticulation. Quant à la diminution de cette caractéristique, elle est due probablement aux coupures de chaînes [6,28]. Ce phénomène provoque une diminution du taux de réticulation d'une part et à une perte de plastifiants d'autre part [6].

#### IV.5. Allongement à la rupture

La figure IV.5 illustre l'évolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement.

La courbe montre clairement une diminution de cette caractéristique, d'une valeur de 245% au début de vieillissement à une valeur de 117,5% à la fin du vieillissement. La diminution de l'allongement à la rupture est du probablement à une rupture de chaînes carbonées du matériau [28] et à une perte de plastifiant [6].

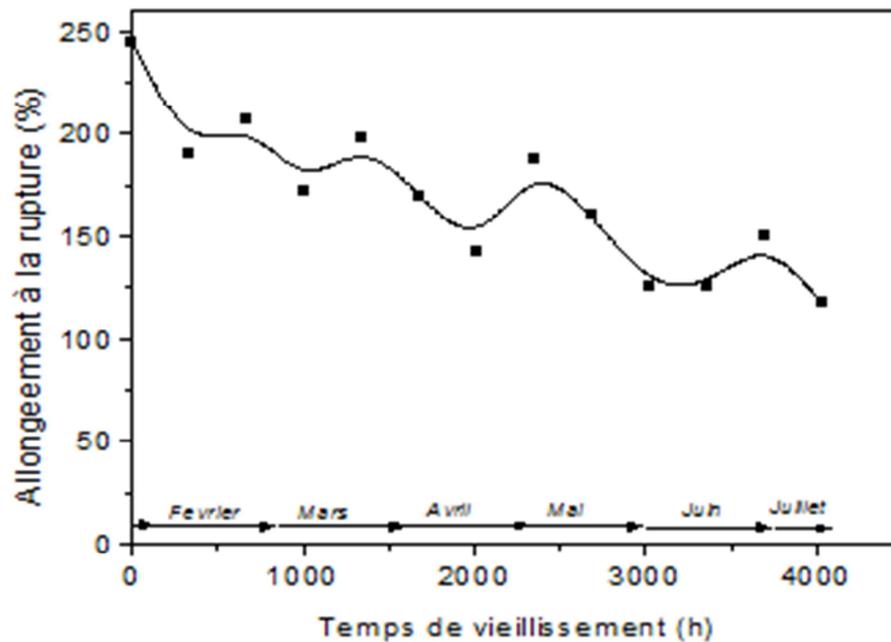


Figure IV.5. Evolution de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement.

#### IV.6. Changement de couleur

Nous avons représenté à la figure IV.6 des photographies montrant le changement de couleur apparu au cours du vieillissement:

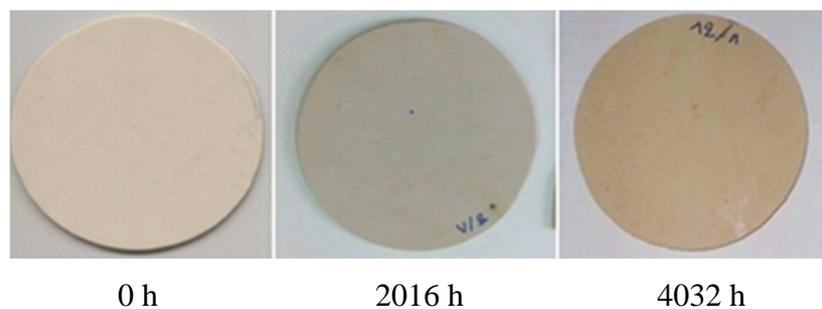


Figure IV.6. Changement de couleur de l'EPDM au cours du vieillissement.

Avant vieillissement, les éprouvettes avaient une couleur grise à crème. Au huitième prélèvement à 2016 h environ nous avons remarqué que la couleur tend légèrement au marron. Pour des temps plus longs la couleur marron devient plus en plus foncée. Ce changement de couleur serait dû à la dépolymérisation du matériau [6].

**Conclusion**

Ce chapitre s'est porté sur les résultats des essais expérimentaux réalisés dans le but de suivre l'évolution des propriétés de l'EPDM en fonction du temps de vieillissement climatique.

Nos résultats ont montré une diminution des propriétés mécaniques (résistance à la traction et allongement à la rupture), ainsi une légère diminution de la résistivité transversale. Cette diminution est probablement liée au phénomène d'oxydation qui s'accompagne de coupures de chaînes. Ces coupures de chaînes contribuent à la formation de divers composés carbonyles et d'hydroxydes qui sont responsables du changement de couleur de l'EPDM durant le vieillissement.

Nous avons noté aussi au début du vieillissement pour quelques caractéristiques, une amélioration de la qualité de l'isolant due à la réticulation.



*Conclusion  
générale*

## Conclusion générale

---

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'évolution des propriétés principales de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) utilisé dans l'isolation des câbles électriques moyenne tension en fonction du temps de vieillissement climatique.

La rigidité diélectrique n'a pas été affectée par les contraintes climatiques, par contre, pour la résistivité transversale nous avons constaté une diminution de cette caractéristique par rapport à la valeur initiale avant vieillissement, ce qui nous renseigne sur la dégradation du matériau à cause de la présence des porteurs de charge.

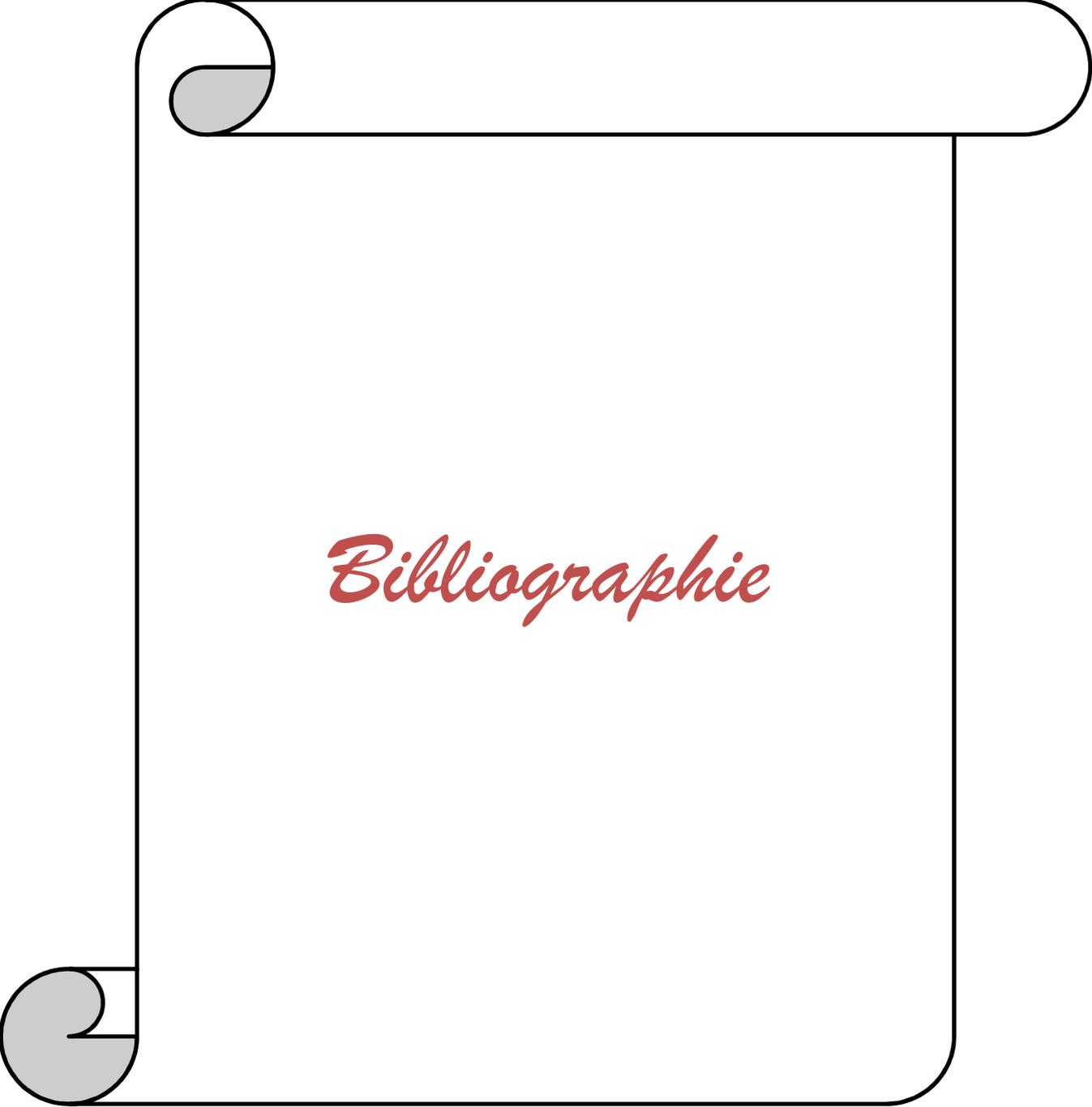
Quant aux propriétés mécaniques, elles ont été atteintes par le vieillissement. Nous avons constaté à cet effet une diminution de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture par rapport aux valeurs initiales avant vieillissement. Ce qui est du probablement aux phénomènes d'oxydation qui s'accompagne de coupures de chaînes, ce qui est aussi responsable du changement de la couleur de l'EPDM durant le vieillissement.

L'exposition aux intempéries s'est traduit aussi par une rigidification du réseau en surface qui peut accentuer la formation de fissures superficielles.

Au cours du vieillissement naturel, l'association de nombreux autres éléments tels que la poussière et les polluants atmosphériques peuvent encore accentuer les dégradations dues aux effets des UV et de l'eau. Par ailleurs, le cyclage entre jour et nuit, entre saisons sèches et humides peut encore accélérer les dégradations de l'isolant.

En résumé, les résultats présentés dans ce mémoire permettent d'envisager des extensions possibles à nos travaux sur les différents points abordés. Il est aussi souhaitable d'augmenter encore les temps de vieillissement et de chercher le temps optimal pour atteindre une dégradation conséquente de l'isolant étudié.

Ce travail offre donc des perspectives très intéressantes non seulement pour l'isolation des câbles MT mais aussi pour d'autres matériaux électrotechniques. Des études supplémentaires sont nécessaires afin de prédire le vrai comportement de ce polymère afin de concevoir un matériau plus performant. Ces essais permettront de déterminer la durée de vie du matériau. Ces travaux peuvent durer plusieurs années.



*Bibliographie*

## Bibliographie

---

- [1] MARTINEZ, “Matériaux diélectriques pour le génie électrique”, Paris, Hermès Science Publications, volume 2, 2007.
- [2] W. BANNOUF, “Analyse et modélisation cinétique de la perte physique et de la consommation chimique d'un mélange phénol/HALS au cours du vieillissement radiothermique d'une matrice EPDM”, Thèse de doctorat, Institut des Sciences et Technologies, Paris, 2014.
- [3] CEI 62631, Norme internationale, “Propriétés diélectriques et résistives des matériaux isolants solides ”, 2011.
- [4] J. C. DUBOIS, “Propriétés diélectriques des polymères”, Techniques de l'ingénieur, E 1850, 1998.
- [5] M. B. Keyrouz, “Etude des matériaux isolants d'encapsulation pour la montée en température des modules de puissance haute tension”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2011.
- [6] D. BOUGUEDAD, “Influence de vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM)”, Thèse de doctorat, UMMTO, 2010
- [7] M. MOUDOUD, “Etudes de la conduction électrique dans les polymères isolants”, Thèse de doctorat, UMMTO, 2010.
- [8] L. BOUKEZZI, “Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du Polyéthylène Réticulé Chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension”, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 2007.
- [9] R. COELHO, B. ALADENIZE, “Les diélectriques”1993.
- [10] J. LEMAIRE, “Le vieillissement des polymères n'est pas modélisable”, CNEP – Ensemble Universitaire des Cézeaux – 63174 AUBIERE Cedex.
- [11] C. MENGUY, “Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides”, Techniques de l'ingénieur, D 2 310, 1997.
- [12] B. PINEL, F. DUCHATEAU, “Fonction isolation dans les matériels électriques”, Techniques de l'ingénieur, D 2302, 1999.
- [13] A. Seyni, “Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage”, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2008.

## Bibliographie

---

- [14] P.WEISS, “La chimie des polymères, université médicale virtuelle francophone, 2010.
- [15] S. CHAIBI, “Contribution à la modélisation des propriétés électriques des matériaux polymères utilisés dans l’isolation des câbles haute et moyenne tension”, Projet de fin d’études, Ecole Nationale Polytechnique, 2007.
- [16] E. RICHAUD, J. VERDU, “Vieillissement chimique des polymères. Mécanismes de dégradation”, Techniques de l’ingénieur, AM 3151, 2011.
- [17] B. FAYOLLE, J. VERDU, “Vieillissement physique des matériaux polymères”, Techniques de l’ingénieur, AM 3150, 2005.
- [18] W. EHRENSTEIN, F. MONTAGNE, “Matériaux polymères-structure, propriétés et applications”, Paris, Hermès Science Publications, 2000.
- [19] P. COMBELTE, I. ERNAULT, “Physique des polymères”, Presse Internationale Polytechnique, Volume 1, 2005.
- [20] N. T. Hoi, “Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre”, Thèse de Doctorat, Université de Toulon, 2013.
- [21] J. VERDU, “Action de l’eau sur les plastiques”, Techniques de l’ingénieur, AM 3 165, 2000.
- [22] G. LOPITAUX, “Etude du vieillissement de matériaux constitutifs de structures composites haute performance traitées sous rayonnement ionisant”, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2001.
- [23] G. Xu, P. B. Mc Grath, C. W. Burns, “Surface degradation of polymer insulators under accelerated climatic aging in weather-ometer”, Conference Record of the 1996 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Montreal, Quebec, Canada, June 16-19, pp.291-295, 1996.
- [24] J. LEMAIRE, “Prédiction du comportement à long terme des matériaux polymères”, J. Chim. Phys, Vol. 95, pp.1386-1395,1998.
- [25] M. Ehsania, H. Borsi, E. Gockenbach, J. Morshedian, G.R. Bakhshandeh, “An investigation of dynamic mechanical, thermal and electrical properties of housing

## Bibliographie

---

- materials for outdoor polymeric insulators”, *European Polymer Journal*, Vol. 40, pp.2495–2503, 2004.
- [26] CLUB Matériaux CARMA, “Le vieillissement des polymères”, Laboratoire d’Essais et d’Evaluations en Environnement, Sophia, 2003.
- [27] CEI 60811, Norme internationale, “Détermination des propriétés mécanique des mélanges pour les enveloppes isolantes et les gaines”, 2012.
- [28] M. NEDJAR, “Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polychlorure de vinyle utilisé dans l’isolation de câble de haute tension ”, Mémoire de Magister, UMMTO, 1991.