

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU



FACULTÉ DE GÉNIE ÉLECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE
DÉPARTEMENT D'ÉLECTROTECHNIQUE

THÈSE DE DOCTORAT
SPÉCIALITÉ : ÉLECTROTECHNIQUE

Présentée par

M. Abdallah HEDIR

Sujet :

**EFFETS DES CONTRAINTES ELECTRIQUES ET DES PARAMETRES
ENVIRONNEMENTAUX SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES
DES ISOLANTS**

Soutenue publiquement le : --/--/2017, devant le jury d'examen composé de :

Salah HADDAD	Professeur	UMMTO	Président
Mustapha MOUDOUD	Maître de conférences A	UMMTO	Rapporteur
Hocine MOULAI	Professeur	USTHB	Examineur
Ahmed BOUBAKEUR	Professeur	ENP Alger	Examineur
Omar LAMROUS	Professeur	UMMTO	Examineur

Thèse préparée au sein du Laboratoire LATAGE de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
Directeur de thèse : M. Mustapha MOUDOUD

Avant-Propos

LES TRAVAUX DE RECHERCHE présentés dans cette thèse ont été réalisés au Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (LATAGE) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Le sujet traité est : « *Effets des contraintes électriques et des paramètres environnementaux sur les propriétés diélectriques des isolants* ».

Mes premiers remerciements vont d'abord à mon directeur de thèse, Monsieur **Mustapha MOUDOUD**. Je le remercie particulièrement de m'avoir fait confiance, guidé, encouragé et conseillé. Sa disponibilité et sa générosité m'ont permis d'évoluer dans les meilleures conditions en me laissant une grande liberté et en me faisant l'honneur de me déléguer plusieurs responsabilités.

Je remercie sincèrement Monsieur **Salah HADDAD**, Professeur à l'UMMTO pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury.

Un grand merci pour Monsieur **Hocine MOULAI**, Professeur à l'USTHB pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de s'associer à la commission d'examen.

Que Monsieur **Ahmed BOUBAKEUR**, Professeur à l'ENP d'Alger trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur **Omar LAMROUS**, Professeur à l'UMMTO d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je suis très content d'exprimer ma profonde reconnaissance aux membres du laboratoire LISM de la faculté des sciences de l'Université REIMS Champagne-Ardenne (France) pour l'aide qu'ils m'ont apporté le long de mon séjour de formation au niveau de leur laboratoire.

Je suis content d'exprimer ma profonde reconnaissance à Madame **Amina LOUCIF**, chef de service laboratoire à l'ENICAB-Biskra pour son aide dans la fabrication des plaques de polyéthylène réticulé chimiquement.

Toute ma reconnaissance au personnel de l'entreprise Electro-industries d'Azazga. Je tiens en particulier à adresser mes remerciements à Monsieur **Ferhat BELLABAS**, Ingénieur au laboratoire de physique pour sa contribution dans le bon déroulement de mes travaux, ainsi que pour ses qualités scientifiques et humaines.

Mes vifs remerciements aux membres du Laboratoire de Sciences des Matériaux (SDM) de l'UMMTO, ainsi qu'à Monsieur *Amirouche SAIFI*, Ingénieur au sein du Laboratoire de Physique et Chimie des matériaux (LPCM) de l'UMMTO.

Je tiens, plus largement, à exprimer ma reconnaissance à toutes celles et à tous ceux qui ont contribué, directement ou indirectement, au bon déroulement de mes travaux. Particulièrement j'adresse mes remerciements à Messieurs *Ali BECHOUCHE* et *Nacereddine BENAMROUCHE* pour leurs contributions dans le bon déroulement de mes travaux, leurs aides et leurs orientations surtout dans la rédaction et la correction de ma thèse et mes travaux.

Mes remerciements vont également à tous mes amis de la faculté du Génie électrique et informatique.

A ma mère

A la mémoire de mon père

A la mémoire de yemazizou

A mes frères et sœurs

A mes beaux frères et à mes belles sœurs

A mes neveux et à mes nièces

Résumé

Grâce à ses excellentes propriétés, le Polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) est largement utilisé dans l'isolation de câbles moyenne tension (MT) et haute tension (HT). Cependant, sous conditions de service, l'isolation en PRC peut subir des dégradations cruciales lorsqu'elle est exposée aux différentes contraintes. L'objectif de cette thèse est l'étude des effets des vieillissements thermique et électrique ainsi que des rayonnements ultraviolets (UV) sur les caractéristiques du PRC. En effet, une caractérisation électrique a été effectuée et concerne le suivi de l'évolution du facteur de pertes diélectriques, de la constante diélectrique, de l'indice de pertes, de la résistivité surfacique et de la résistivité volumique. Les propriétés mécaniques (allongement à la rupture, résistance à la traction et dureté de surface) ont été mesurées. Les propriétés physiques ont été également étudiées. Elles concernent le degré d'hydrophobicité, la perte de masse, l'absorption d'eau et le changement d'apparence. Afin de mettre en évidence les modifications structurales après le vieillissement et pour une meilleure interprétation des résultats, une spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR) et une analyse à la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées. Les résultats expérimentaux ont montré que les différentes contraintes affectent, à des degrés différents, les propriétés du PRC.

Mots-clés: Polyéthylène réticulé chimiquement (PRC), Isolation, Vieillissement, Propriétés électriques, Propriétés mécaniques, Propriétés physiques.

Abstract

Thanks to its excellent properties, crosslinked polyethylene (XLPE) is widely used in the insulation of medium voltage (MV) and high voltage (HV) cables. However, under service conditions, XLPE insulation can undergo critical degradation when exposed to different stresses. The objective of this thesis is to study the effects of thermal and electrical aging and; ultraviolet (UV) radiations on the characteristics of the XLPE. Indeed, an electrical characterization has been carried out and relates to the monitoring of dielectric loss factor, dielectric constant, loss index, surface resistivity and volume resistivity evolutions. Mechanical properties (elongation at break, tensile strength and surface hardness) were measured. Physical properties were also studied. They concern the degree of hydrophobicity, the weight loss, the water absorption and the appearance change. In order to point the structural modifications after aging; and for a better interpretation of the results, a Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and a scanning electron microscopy (SEM) analysis were carried out. The Experimental results have shown that the different constraints affect with different degrees the properties of the XLPE.

Keywords: Crosslinked polyethylene (XLPE), Insulation, Aging, Electrical properties, Mechanical properties, Physical properties.

Table des matières

Table des matières	1
Introduction générale	5
Chapitre I : Vieillissement électrique des polymères isolants	8
I Introduction	10
II Vieillissement électrique et rupture des polymères isolants.	10
II.1 Vieillissement électrique	10
II.2 Rupture diélectrique-Mécanismes de claquage	14
III Comportement des polymères isolants solides sous champ électrique-Effets induits.	15
III.1 Déformation électromécanique.	15
III.2 Conduction et Courants électriques induits par un champ	15
IV Vieillissement électrique des câbles	19
V Lois de vieillissement électrique et modèles de durée de vie	21
V.1 Méthodes d'étude de vieillissement électrique	21
V.2 Modèles de durée de vie	23
VI Conclusion	27
Bibliographie du chapitre I	28

Chapitre II : Influence des paramètres environnementaux sur les polymères isolants	34
I Introduction	36
II Vieillissement thermique des polymères isolants	36
II.1 Processus physique de vieillissement	37
II.2 Processus chimique de vieillissement	38
II.3 Thermo-oxydation des polymères isolants	39
III Photo-dégradation des polymères isolants	40
III.1 Généralités sur le phénomène de photo-dégradation	40
III.2 Principaux inducteurs de la photo-dégradation	41
III.3 Mécanisme général de la photo-oxydation	41
III.4 Photo-oxydation des polymères	42
III.5 Effet de la photo-oxydation sur les propriétés des polymères isolants	43
III.6 Photo-oxydation des polyéthylènes	44
IV Conclusion	47
Bibliographie du chapitre II	48
Chapitre III : Techniques expérimentales	54
I Introduction	56
II Préparation des échantillons	56
II.1 Caractéristiques du matériau	56
II.2 Mode opératoire	57
II.3 Formes et dimensions des éprouvettes	57
III Dispositifs expérimentaux	58
III.1 Vieillissement électrique	58
III.2 Vieillissement thermique	59
III.3 Vieillissement sous rayonnements ultraviolets (UV)	60
IV Méthodes expérimentales	61
IV.1 Propriétés électriques	61
IV.2 Propriétés mécaniques	65
IV.3 Propriétés physiques	66
IV Caractérisation physico-chimique	70
V Protocole des essais	75
VI Conclusion	76
Bibliographie du chapitre III	77
Chapitre IV : Evolution des propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement sous contrainte électrique	78
I Introduction	80
II Caractérisation électrique	80
II.1 Facteur de pertes diélectriques	80

II.2	Constante diélectrique	81
II.3	Indice de pertes diélectriques	82
II.4	Résistivité surfacique	82
II.5	Résistivité volumique	83
III	Caractérisation mécanique	83
III.1	Allongement à la rupture et résistance à la traction	83
III.2	Dureté de surface	84
IV	Caractérisation physique	85
IV.1	Angle de contact et travail d'adhésion	85
IV.2	Perte de masse et absorption d'eau	86
IV.3	Changement d'apparence	86
IV.4	Microscopie optique	87
V	Caractérisation physico-chimique	87
V.1	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	87
V.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	88
VI	Conclusion	89
	Bibliographie du chapitre IV.	91

Chapitre V : Influence du vieillissement thermique sur les caractéristiques du polyéthylène réticulé chimiquement **94**

I	Introduction	96
II	Caractérisation électrique	96
II.1	Facteur de pertes diélectriques	96
II.2	Constante diélectrique	97
II.3	Indice de pertes diélectriques	98
II.4	Résistivité surfacique	99
II.5	Résistivité volumique	100
III	Caractérisation mécanique	100
III.1	Allongement à la rupture et résistance à la traction	100
III.2	Dureté de surface	101
IV	Caractérisation physique	102
IV.1	Angle de contact et travail d'adhésion	102
IV.2	Perte de masse et absorption d'eau	103
IV.3	Changement d'apparence	104
IV.4	Microscopie optique	105
V	Caractérisation physico-chimique	106
V.1	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	106
V.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	108
VI	Conclusion	110
	Bibliographie du chapitre V.	112

Chapitre VI : Etude du photo-vieillissement du polyéthylène réticulé chimiquement **116**

I	Introduction	118
II	Caractérisation électrique	118
II.1	Facteur de pertes diélectriques	118
II.2	Constante diélectrique	119

II.3	Indice de pertes diélectriques	120
II.4	Résistivité surfacique	121
II.4	Résistivité volumique	121
III	Caractérisation mécanique	122
III.1	Allongement à la rupture et résistance à la traction	122
III.2	Dureté de surface	123
IV	Caractérisation physique	124
IV.1	Angle de contact et travail d'adhésion	124
IV.2	Perte de masse et absorption d'eau	125
IV.3	Changement d'apparence	126
IV.4	Microscopie optique	127
V	Caractérisation physico-chimique	127
V.1	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	127
V.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	128
VI	Conclusion	129
	Bibliographie du chapitre VI.	131
	Conclusion générale	137
	Annexes	141
	Publications du doctorant	146

Introduction générale

LUTILISATION DES POLYMERES a connu un grand essor au cours des dernières décennies. Ces matériaux peu onéreux et facilement recyclables sont utilisés dans plusieurs domaines qui s'étendent de la microélectronique à l'industrie aéronautique et spatiale en passant par la médecine. Grâce à leurs excellentes propriétés isolantes, les polymères sont très utilisés dans l'industrie du génie électrique notamment en tant qu'isolant.

Depuis les années 40, les matériaux isolants traditionnels tels que le papier imprégné sont remplacés par les isolants synthétiques, spécialement les polyéthylènes [1]. Le polyéthylène (PE) est un polymère semi-cristallin possédant d'excellentes propriétés électriques (faible constante diélectrique, faibles pertes diélectriques et une grande rigidité diélectrique), physiques et mécaniques [2]. En plus de ses bonnes propriétés, le PE a cette réputation d'être l'un des polymères les moins coûteux et les plus faciles à mettre en œuvre. Dans les applications industrielles, les polyéthylènes sont souvent utilisés comme isolation électrique pour les câbles moyenne et haute tension [3].

En dépit de ses bonnes caractéristiques isolantes, le Polyéthylène basse densité (PEBD) présente plusieurs désavantages, tel que sa faible température de transition vitreuse. Ce faible comportement thermique limite la température de service à 75°C [2]. Afin de palier à ce problème, le PE doit être réticulé. Ce processus de réticulation augmente la température de service à 90°C et la température maximale de court-circuit à 250°C [2]. Comme la température du conducteur est proportionnelle à l'intensité du courant ou à la quantité de charge traversant le câble, une plus grande puissance peut être transmise par un câble isolé avec du polyéthylène réticulé que par un câble de même taille, isolé avec le PE de base (non réticulé).

De nos jours, le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) est largement utilisé comme isolation. Il a graduellement remplacé les autres polyéthylènes dans la fabrication des câbles moyenne et haute tension grâce à ses excellentes propriétés électriques [4] et thermiques comparé au polyéthylène de base (PEBD) [5]. Le PRC a été initialement utilisé comme isolant de câbles de distribution de 3 kV à 6 kV dans les années 60 [6]; actuellement, il est utilisé comme isolant de câbles de très haute tension allant de 275 à 500 kV [7].

Au cours de son utilisation, le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) à l'égard de tous les polymères peut subir de désastreuses dégradations sous l'effet des conditions de service dans lesquelles il fonctionne; qui agissent directement sur sa fiabilité et sa durée de vie. La vitesse de dégradation dépend généralement des conditions ambiantes telles que l'irradiation solaire, la température, l'humidité, la pollution et la présence d'oxygène dans l'air. D'après

les résultats reportés dans la littérature, les conditions de service conduisent à la dégradation dans le temps et de manière irréversible des propriétés du PRC. Les mécanismes à l'origine de ce phénomène, appelé vieillissement, font intervenir synergiquement l'ensemble des contraintes auxquelles l'isolant est soumis. Le vieillissement engendre des effets défavorables pour l'isolation en PRC qui peuvent se manifester par l'apparition de défaillances tels que la perte des propriétés électriques, mécaniques, physiques...etc. [9].

Dans ce contexte, le présent travail traite l'influence des vieillissements thermique et électrique ainsi que des rayonnements Ultraviolets (UV) sur les caractéristiques électriques, mécaniques, physiques et physico-chimiques du PRC.

Pour ce faire, le manuscrit est organisé en six chapitres.

Aux **Chapitres I et II**, Nous exposons un état de l'art sur le vieillissement des polymères sous les différentes contraintes. Nous parlerons en premier du mécanisme de vieillissement électrique. Ensuite, nous discuterons du phénomène de dégradation sous contrainte thermique. Enfin, nous aborderons l'effet des rayonnements UV sur le comportement des matériaux polymères.

Au **chapitre III**, nous expliquons les techniques expérimentales utilisées dans les caractérisations électriques, mécaniques, physiques et physico chimiques du polyéthylène réticulé chimiquement soumis aux différentes contraintes.

Aux **chapitres IV, V et VI**, nous présentons les résultats de caractérisation du PRC vieilli sous différents paramètres, suivis par des interprétations et des discussions. Dans la première partie de chaque chapitre sont présentées les variations des propriétés électriques (facteur de pertes diélectriques, permittivité relative, indice de pertes, résistivité surfacique et volumique). La deuxième partie traite l'évolution des propriétés mécaniques (allongement à la rupture, résistance à la traction et dureté de surface) en fonction du temps de vieillissement. La variation des propriétés physiques (hydrophobicité, perte de masse, apparence... etc.) fera l'objet de la troisième partie de notre travail. Dans le but de corréler les variations des propriétés électriques, mécaniques et physiques avec l'évolution structurale du PRC au cours du vieillissement, nous proposons et interprétons dans la quatrième partie de chaque chapitre les résultats relatifs à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et à la microscopie électronique à balayage (MEB).

Cette thèse s'achèvera par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus ainsi que les perspectives ouvertes par ce travail.

Bibliographie

- [1] L. Ying, C. Xiaolong, *A novel method for the insulation thickness design of HV XLPE cable based on electrical treeing tests*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 21, No. 4, pp. 1540-1546, August 2014.
- [2] A.M. Nóbrega, M.L. Barreira-Martinez, A.A. Alencar de Queiroz, *Analysis of the XLPE insulation of distribution covered conductors in Brazil*, Vol. 23, No. 3, pp 723-735, March 2014.
- [3] L. Cao, S. Grzybowski, *Accelerated aging study on 15 kV XLPE and EPR cables insulation caused by switching impulses*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 22, No. 5, pp. 2809-2817, October 2015.
- [4] J.V. Gulmine, L. Akcelrud, *Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE*, European Polymer Journal, Vol. 42, No. 3, pp. 553-562, 2006.
- [5] C. Vanga-Bouanga, H. Couderc, M.F. Fréchette, S. Savoie, G. Malucelli, G. Camino, J. Castellon, L. Bannet, A. Toureille, *Dielectric study of low glass transition temperature cycloaliphatic UV-curable epoxy networks*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 19, No. 4, pp. 1269-1282, 2012.
- [6] C. Kim, Z. Jin, X. Huang, P. Jiang, and Q. Ke, *Investigation on water treeing behaviors of thermally aged XLPE cable insulation*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 92, No. 4, pp. 537-544, April 2007.
- [7] L. Boukezzi, A. Boubakeur, *Prediction of mechanical properties of XLPE cable insulation under thermal aging*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 20, No. 6, pp. 2125-2134, December 2013.
- [8] D. Bouguedad, O. Jbara, S. Rondot, A. Mekhaldi, A. Hadjadj, *Investigation of accelerated thermal aging of EPDM polymer by electric tests in air and by means of a SEM technique in high vacuum*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.19, No. 3, pp. 981-989, 2012.
- [9] H. Aglan, M. Calhoun, L. Allie, *Effect of UV and hygrothermal aging on the mechanical performance of polyurethane elastomers*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 108, No. 1, pp. 558-564, 2008.



Vieillissement électrique des polymères isolants

Résumé : Ce chapitre décrit un état de l'art sur le vieillissement électrique des polymères isolants utilisés dans le domaine du génie électrique. Nous commencerons notre étude par une présentation des généralités sur les processus de dégradation des polymères sous contrainte électrique. Par la suite, nous aborderons l'effet de champ électrique sur les polymères isolants, en particulier la déformation électromécanique et les courants induits. Enfin nous étudierons le vieillissement des câbles électriques, les lois de vieillissement ainsi que les modèles de durée de vie caractérisant les propriétés qui évoluent en fonction du temps de vieillissement sous champ électrique.

Sommaire

I	Introduction	10
II	Vieillessement électrique et rupture des polymères isolants.	10
	II.1 Vieillessement électrique	10
	II.2 Rupture diélectrique-Mécanismes de claquage	14
III	Comportement des polymères isolants solides sous champ électrique- Effets induits	15
	III.1 Déformation électromécanique	15
	III.2 Conduction et Courants électriques induits par un champ	15
IV	Vieillessement électrique des câbles	19
V	Lois de vieillessement électrique et modèles de durée de vie	21
	V.1 Méthodes d'étude de vieillessement électrique	21
	V.2 Modèles de durée de vie	23
VI	Conclusion	27

I. Introduction

DE NOS JOURS, les matériaux polymères sont de plus en plus utilisés dans l'isolation électrique grâce à leurs bonnes caractéristiques électrique et mécanique [1], [2]. Au cours de leurs utilisations, ces polymères, sont assujettis à diverses agressions émanant de leurs milieux environnants, à savoir les agressions climatiques et électriques. Les actions seules ou conjuguées de ces paramètres peuvent conduire au vieillissement de ces polymères ainsi qu'à la réduction de leurs performances globales.

La compréhension des mécanismes et des phénomènes de vieillissement conduisant soit à la perte, réversible ou non, des propriétés fonctionnelles, soit à la rupture diélectrique des isolants organiques solides doit pouvoir permettre de prédire le comportement de ce type de matériaux en tenant compte de la durée d'utilisation envisagée pour le système en question [3].

La structure chimique et physique d'un isolant polymère subit un certain désordre lors de sa mise en service. Ceci est la conséquence du phénomène de vieillissement sous contraintes multiples, qui conduit à la perte de ses propriétés fonctionnelles. Le processus de vieillissement ou de dégradation d'un isolant solide met souvent en jeu des facteurs intrinsèques (les transformations chimiques et physiques du matériau, charges d'espace piégées,...) et des facteurs extrinsèques (cavités gazeuses, contaminations et impuretés, hétérogénéités). Le vieillissement des polymères est donc une notion très large. L'objectif de ce travail est l'étude du phénomène de vieillissement électrique.

Ce premier chapitre nous permettra de positionner une partie de notre travail dans le contexte de l'étude de l'effet du vieillissement électrique sur les polymères isolants. Dans un premier temps, une étude bibliographique rappellera les bases permettant d'avoir une compréhension globale de l'effet du champ électrique sur les polymères, une étude des phénomènes de vieillissement et de rupture sera donc faite. Dans la partie qui suit, nous aborderons l'effet de champ électrique sur les polymères, en particulier la déformation électromécanique et les courants induits par ce dernier. Enfin nous étudierons le vieillissement des câbles électriques et nous décrirons les différents modèles de durée de vie qui régissent le fonctionnement des polymères isolants.

II. Vieillessement électrique et rupture des polymères isolants

II.1 Vieillessement électrique

II.1.1 Scénario standard de vieillissement

Le scénario le plus connu est celui illustré sur la figure I.1, ce scénario s'appuie sur des théories de plusieurs travaux. Ces théories seront d'appui pour illustrer les différentes étapes de ce processus à la fois lent et compliqué.

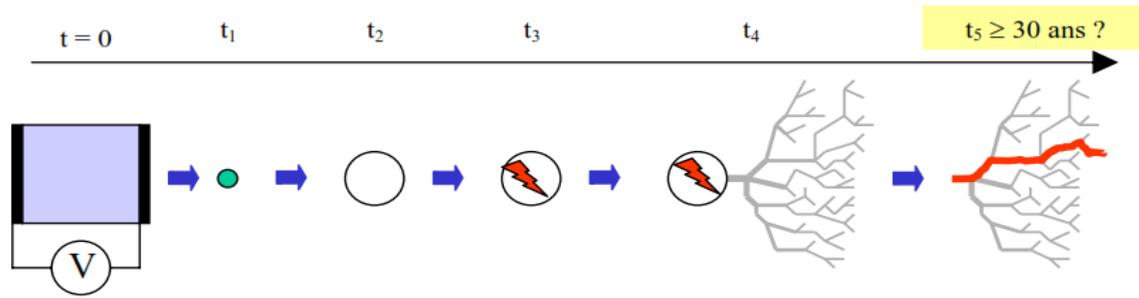


Figure I.1. Schéma représentant le scénario standard de vieillissement [4].

Selon le scénario standard, la rupture diélectrique fait suite à un processus lent dans l'évolution des propriétés physico-chimiques du matériau polymère. Initialement et en début de service le matériau peut être avec ou sans défauts ($t = 0$). L'application d'un champ électrique à pour conséquence une apparition ou une croissance de cavités ($t = t_1$ jusqu'à t_2), cette étape n'est autre que le vieillissement électrique. La création ou la croissance de vacuoles peut conduire à son tour à la dégradation électrique si des décharges électriques prennent naissance, ($t = t_3$).

Les électrons générés dans ces décharges ont suffisamment d'énergie pour briser des chaînes macromoléculaires sur les surfaces internes de la vacuole. Les modifications structurales (chimique et physique) du matériau et le cumul des différents phénomènes vont finir par constituer des segments ionisés préférentiels pour la croissance d'une arborescence électrique ($t = t_4$), qui est la dernière phase de la dégradation électrique. Cette dégradation est susceptible à son tour de conduire l'isolant à la fin de sa vie c'est-à-dire à une *rupture* dès que les conditions défavorables sont remplies (champ fort, instabilité thermique,...), des conditions qui ne sont pas rencontrées sur un objet normalement isolé, mais elles peuvent résulter de l'évolution préalable du matériau.

Les trois *mécanismes fondamentaux* décrivent l'endommagement général d'un isolant sous champ électrique à savoir: le vieillissement électrique, la dégradation et la rupture diélectrique sont représentés sur la figure I.2 selon le temps et le champ électrique auxquels ils peuvent avoir lieu.

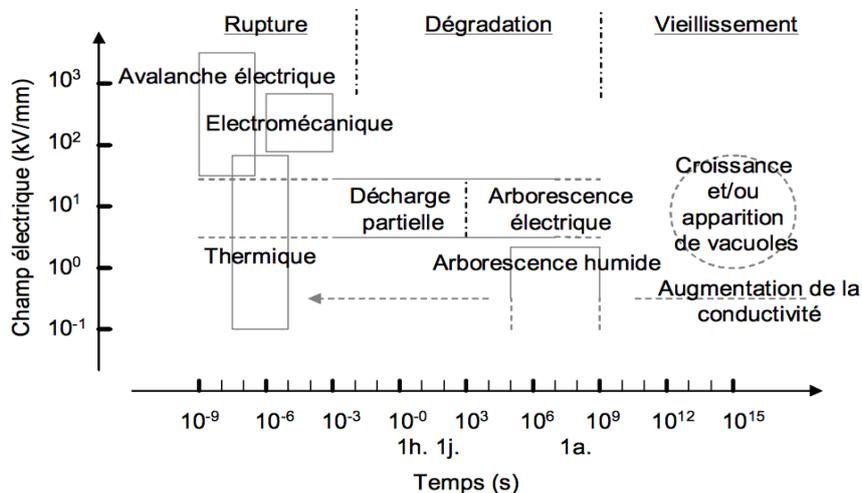


Figure I.2. Vieillissement, dégradation et rupture d'un isolant en fonction des temps et de champs électriques auxquels ces mécanismes ont lieu [5].

II.1.2 Facteurs essentielles du vieillissement électrique des polymères isolants

Les phénomènes cités auparavant sont générés sous l'application d'une contrainte électrique et ils ont une contribution directe au vieillissement électrique. Dans ce qui suit, nous rappelons les caractéristiques principales de chaque mécanisme :

- *Arborescence électrique* : les arborescences électriques sont des structures filamenteuses ramifiées constituées de microcanaux creux susceptibles de se propager sur des distances de plusieurs millimètres en volume et en sub-surface d'isolants [6]. Elles apparaissent surtout dans des régions où le champ électrique est élevé ($>100\text{kV/mm}$) [7] et ont pour l'origine des cavités, des aspérités métalliques ou des éléments polluants. Dissado et Fothergill [8] dénombrent trois sous catégories d'arborescences électriques : l'arborescence type branche, buisson et le mélange des deux : l'arborescence branche buissonnante. Une image de ces trois types d'arborescence est montrée sur la figure I.3.

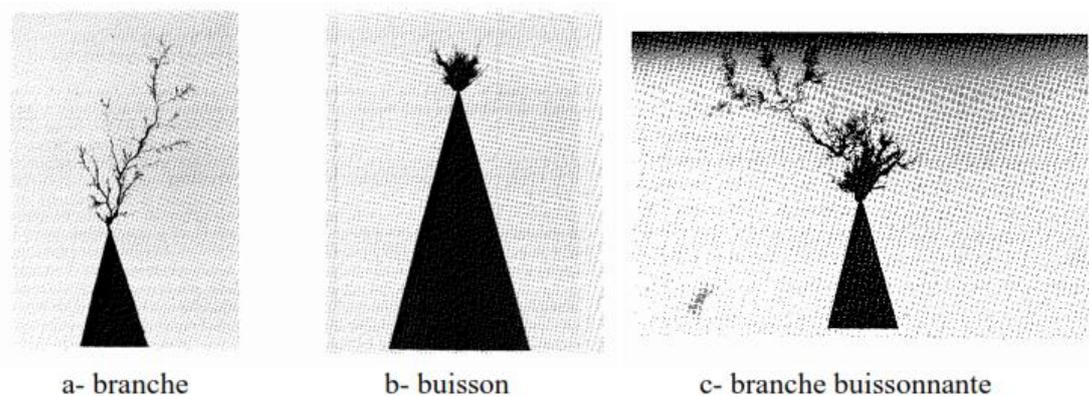


Figure I.3. Trois sous catégories de l'arborescence électrique [5], [8].

Le développement de telles arborescences ne constitue pas un mécanisme de rupture par emballement mais participe à la dégradation progressive de l'isolant et à une augmentation de la probabilité de rupture. La propagation des arborescences ainsi que leur modélisation ont fait l'objet de nombreux travaux récents comme ceux de Xie *et al* [9], [10], ou les travaux plus anciens de Laurent.

- *Charges d'espace* : Les études effectuées ces dernières années ont montré la contribution directe de la charge d'espace au phénomène de vieillissement électrique du matériau polymère [11]. Mazzanti et Montanari décrivent l'influence des charges d'espace sur le vieillissement comme suit [12], [13].

En considérant qu'un matériau polymère est constitué de sites réactionnels, chimiques ou morphologiques, soumis à une réaction locale, l'isolant arrive en fin de vie lorsqu'une quantité critique de sites est passée de l'état initial à l'état final. Ces états sont représentés respectivement en 1 et 2 sur la figure I.4.a. A l'issue de la fabrication, la quasi-totalité des sites est dans l'état 1 puis l'équilibre thermodynamique tend à s'établir. Si, à l'équilibre, la quantité critique de sites à l'état 2 n'est pas atteinte, l'isolant a une durée de vie qui n'est pas affectée par la contrainte.

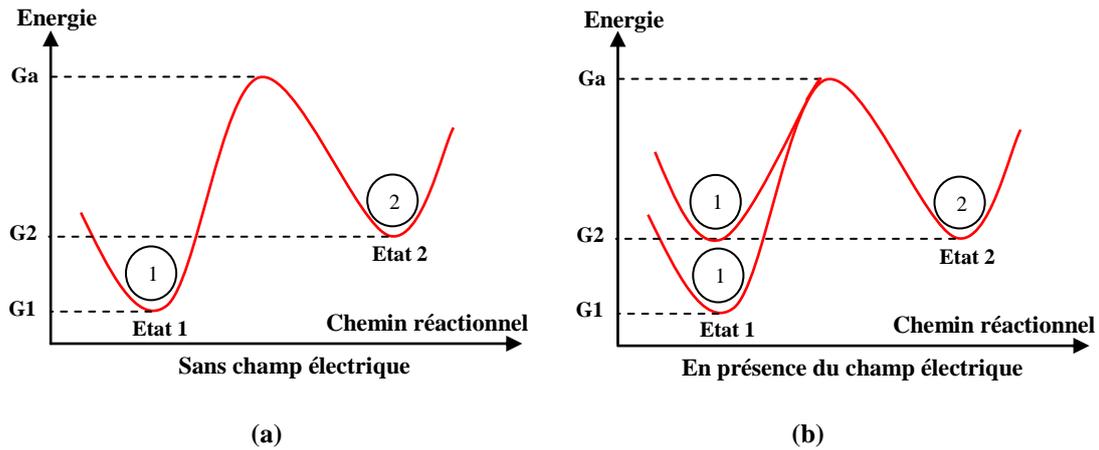


Figure I.4. Diagramme d'énergie des "sites réactionnels" [14].

Lorsque le matériau est soumis à un champ électrique, des charges électriques sont injectées dans le matériau, atteignant à plus ou moins long terme une densité stationnaire. L'effet des charges d'espace sur ce modèle est de deux natures :

- 1) L'énergie électrostatique générée par la présence des charges augmente l'énergie des sites réactionnels. Cependant, l'ensemble des états (1 et 2) est affecté par ce gain en énergie et l'équilibre n'est pas modifié. Un processus de vieillissement peut toutefois intervenir par réaction chimique avec les charges injectées.
- 2) la présence des charges d'espace induit une contrainte mécanique dans le matériau. L'énergie mécanique mise en jeu peut alors être absorbée par les sites réactionnels à l'état 1, facilitant alors la transition vers l'état 2 (figure I.4.b). Les contraintes mécaniques résiduelles peuvent être à l'origine de défauts dont la présence est fatale à l'isolant (fissures, vacuoles).

- *Décharges partielles et cavités* : un système d'isolation polymère contient typiquement des microcavités lors de la fabrication. Sous un champ appliqué, une décharge apparaît dans le gaz lorsque la cavité est suffisamment grande (quelques dizaines de micromètres aux champs et températures de service typiques [15]). Cette décharge est dite partielle car elle ne court-circuite pas l'ensemble de l'isolation. L'extension de la décharge est limitée, soit parce que le champ électrique n'est pas suffisant pour provoquer une propagation totale, soit parce qu'elle est bloquée par un isolant de champ de claquage plus élevé [16].

En ce qui concerne le mécanisme de la décharge, la différence de permittivité entre le gaz et le polymère peut augmenter le champ dans le gaz, mais un électron initial est nécessaire pour amorcer la décharge. La source préférentielle des charges sont les porteurs (électrons primaires) transportés à l'intérieur du polymère par conduction et piégés comme charge d'espace à l'interface polymère – cavité. Par l'ionisation des molécules de gaz sous champ appliqué, une avalanche électronique apparaît, s'accompagnant de dégradations du matériau à travers des processus thermiques (carbonisation), chimiques (action de l'ozone ou de l'acide nitrique produits dans la décharge) et électrochimiques (bombardement par des particules chargées). Une telle analyse du phénomène a été élaborée par Montanari, Mazzanti et Serra [17], [18], [15] afin de construire un modèle de vieillissement dû aux décharges partielles. L'activité de décharge partielle à partir de vacuoles produit également une érosion des parois de la cavité, une croissance de la cavité et éventuellement le développement d'arborescence si les contraintes électriques sont suffisantes. Ainsi pour s'affranchir des arborescences, il faut donc ne pas avoir de vacuoles initiatrices de décharges par-

tielles. La question de l'origine et de la croissance éventuelle des vacuoles est donc posée : préexistence ou formation sous contrainte électromécanique.

- *Décharges de surface* : en ce qui concerne les phénomènes de surface de l'isolant, les décharges ou les contournements résultant de la pollution de celle-ci provoquent une augmentation de la conductivité de surface, et donc une diminution de la résistance superficielle [19].

II.2 Rupture diélectrique-Mécanismes de claquage

La rupture ou le claquage d'une isolation peut avoir naissance suivant différents mécanismes, quatre d'entre eux sont très souvent évoqués à savoir :

II.2.1 Claquage thermique

Ce phénomène est dû à une augmentation de la conductivité électrique du matériau, en général à cause de la température. Une augmentation de la température du diélectrique provoque alors une augmentation de la densité du courant, occasionnant ainsi donc des pertes, ce qui contribue à un échauffement supplémentaire. L'augmentation de la conductivité et l'absence d'une dissipation thermique suffisante conduisent à un emballement thermique. Ce phénomène a pu être observé dans les films de condensateurs soumis à des champs continus très élevés.

II.2.2 Claquage électromécanique

Un tel mécanisme est dû à la pression électrostatique qu'exercent les électrodes sur l'isolant. Si cette pression est trop importante, l'épaisseur de l'isolant peut diminuer et augmenter ainsi le champ électrique. Si la pression exercée devient supérieure à la résistance à la compression, la rupture intervient l'augmentation de la température l'échauffement du matériau conduisent au développement de cet effet. Cette rupture reste très rare dans les systèmes électriques.

II.2.3 Claquage électrique

Le claquage électronique est susceptible d'intervenir à des champs très élevés. Seul le champ électrique est déterminant. Plusieurs théories ont été proposées, où on distingue souvent les concepts de rupture intrinsèque et de rupture par avalanche.

Dans La rupture intrinsèque, On considère que la seule source d'électrons est la bande de valence de l'isolant. La rupture par émission de champ selon Zener exprime la probabilité (λ) de passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction par une expression de type Fowler – Nordheim : [20]

$$\lambda = \frac{q \cdot E}{h} \cdot e^{\left(\frac{-\pi^2 \cdot m \cdot a \cdot E_i}{h^2 \cdot q \cdot E} \right)} \quad (\text{I.1})$$

Le claquage par décharge est caractérisé par l'apparition et la propagation d'une arborescence électrique. A partir de défauts dans l'isolant ou sur une électrode, l'arborescence est générée dans une cavité ou sur un renforcement local de champ électrique. Les courants impulsionsnels correspondant aux décharges partielles, et en particulier les avalanches électro- niques en phase gazeuse dans les cavités, dégradent le matériau. Une structure filamenteuse ramifiée constituée de micro-canaux se forme : l'arborescence électrique (figure I.5).

La propagation des arborescences électriques et leur modélisation ont fait l'objet de nombreux travaux. Les plus récents sont ceux de Dissado [10] et Champion [21], mais des études ont déjà abordé ce phénomène dans les années 80 [22], [23].



Figure I.5. Exemple d'une arborescence électrique [24].

III. Comportement des polymères isolants solides sous champ électrique- Effets induits

III.1 Déformation électromécanique

Cette déformation est due à l'existence des forces électromécaniques induites par le champ électrique et agissant sur la structure. D'un point de vue macroscopique, ces forces électromécaniques exercent une pression sur la structure du matériau. Cette pression moyenne et macroscopique est à l'origine de la déformation mécanique du matériau. Du point de vue microscopique, la déformation mécanique induite par le champ est perçue comme le résultat de l'effet des forces électromécaniques sur les chaînes macromoléculaires de l'isolant. Il s'agit d'une déformation des liaisons physiques et/ou chimiques par étirement, distorsion ou changement de distance entre chaînes voisines.

III.2 Conduction et Courants électriques induits par un champ

III.2.1 Conduction ionique

A cause de leur diversité, il est difficile de citer les différents mécanismes de génération des ions à l'origine de la conduction électrique dans les polymères isolants. En effet, des ions, résidus chimiques de la mise en œuvre, existent dans le diélectrique. Les réactions chimiques, comme par exemple, le soufre présent dans les antioxydants ou des ions organiques issus de l'oxydation du polymère peuvent être à l'origine de la génération des ions. D'autre part, l'humidité constitue un facteur crucial puisque la molécule d'eau influe dans le transport des charges électriques, en formant, par dissociation, l'ion OH [25], [26]. D'autre part, l'application d'un champ électrique peut créer des ions par dissociation.



III.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 acquiert 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 et du volume. Cependant, ces deux processus sont découplés pour la description analytique de la conduction électrique dans les isolants solides.

III.2.3 Mécanismes contrôlés par l'interface

La conduction dans un matériau diélectrique nécessite l'injection de charges à partir des électrodes dans la bande de conduction de l'isolant ou dans des états localisés. Un schéma idéalisé de l'interface électrode-isolant est représenté sur la figure I.6. Sans champ électrique appliqué, la hauteur de la barrière est représentée par la grandeur Φ_0 . Cette hauteur dépend de l'énergie du niveau de Fermi du métal constituant l'électrode.

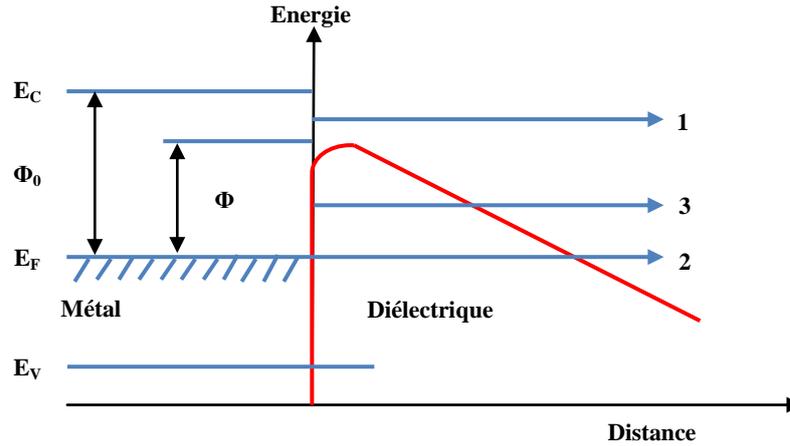


Figure I.6. Diagramme de bande à l'interface électrode métallique-diélectrique [25].

Lorsqu'un champ électrique est appliqué à l'isolant, une énergie supplémentaire est fournie aux charges injectées par l'électrode en plus de leur énergie thermique. Cet apport d'énergie conduit à un abaissement de la hauteur de la barrière. Les trois mécanismes d'injection de charges sont représentés sur la figure I.6. Si l'injection de charges est faible devant la mobilité de ces mêmes charges dans l'isolant, alors les courants de conduction seront limités par le phénomène d'injection.

- Effet thermoélectronique (ou effet Schottky)

Il s'agit du trajet 1 sur la figure I.6.

La hauteur de barrière Φ que doit franchir un porteur issu de l'électrode métallique est déterminé par trois facteurs :

- la hauteur de barrière, en l'absence de champ appliqué :

$$\phi_0 = E_C - E_F \quad (\text{I.3})$$

Où E_C est le niveau de la bande de conduction de l'isolant et E_F le niveau de Fermi du métal.

- le champ électrique extérieur, appliqué au système; il est supposé uniforme dans l'isolant et donc égal à V/L où V est la différence de potentiel appliqué entre les deux électrodes et L l'épaisseur de l'isolant.
- l'énergie liée à la force image ; cette force est due au champ électrostatique créé par l'électron qui s'éloigne du métal et par la charge de signe opposé induite par l'électron à la surface de ce métal.

Le calcul détaillé, montre que la hauteur de la barrière est donnée par : [27]

$$\phi = \phi_0 - \beta_s \cdot \sqrt{E} \quad (\text{I.4})$$

La constante de Schottky β_S est donnée par :

$$\beta_S = \sqrt{\frac{q^3}{4\varepsilon_0\varepsilon_r}} \quad (\text{I.5})$$

ε_0 étant la permittivité du vide, ε_r la permittivité relative du diélectrique et q la charge élémentaire.

La densité de courant émise par un tel mécanisme est donnée ci-dessous :

$$J = AT^2 \exp\left[-\frac{\phi}{kT}\right] = AT^2 \exp\left[-\frac{\phi_0 - \beta_S \sqrt{E}}{kT}\right] \quad (\text{I.6})$$

Où A est la constante de Richardson-Schottky et est donnée par :

$$A = 4\pi mk^2/h^3 = 120 \text{ A/cm}^2$$

Où m est la masse de l'électron et h est la constante de Planck.

- Effet Fowler-Nordheim

Il s'agit des trajets 2 et 3 sur la figure I.6. L'injection par effet de champ, aussi appelée Fowler-Nordheim [28], [29], [30], [31], est liée à la théorie quantique. Un électron de la couche électronique du métal a une probabilité non nulle de se trouver à un instant donné de l'autre côté de la barrière de potentiel. Cette probabilité non nulle permet à certains électrons de passer à travers la barrière de potentiel sans avoir l'énergie nécessaire pour la franchir (tunnel). Le phénomène est intimement lié à la fonction d'onde des particules, qui décroît rapidement avec l'augmentation de la distance. L'injection de type Fowler-Nordheim ne devient significative que pour des champs élevés (10^9 V.m^{-1}), dans ce cas l'épaisseur de la barrière de potentiel est très fine.

En première approximation, la densité de courant qui régit ce type de mécanisme est donnée par : [25]

$$J = AE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \quad (\text{I.7})$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} A = \frac{q}{8\pi h\phi_0} \\ B = 4\phi \left[(2m)^{1/2} \phi_0^{3/2} \right] \end{cases}$$

III.2.4 Mécanismes contrôlés par le volume

- Courants limités par charge d'espace

Cette conduction décrit les courants lorsque l'on néglige les courants de diffusion et en supposant qu'il n'existe ni porteurs intrinsèques, ni pièges dans le diélectrique, on arrive à la relation qui relie le courant et la tension, qui dépend essentiellement de la répartition énergétique et de la densité des pièges, cette relation est donnée par :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (\text{I.8})$$

Où L est l'épaisseur du diélectrique, V la tension appliquée et μ est la mobilité du porteur.

- Si l'on suppose maintenant qu'il existe, dans le matériau, des sites susceptibles de piéger une partie des porteurs, l'équation (I.8) devient :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \theta \mu \frac{V^2}{L^3} \quad (\text{I.9})$$

Où θ est la fraction de porteurs injectés libres par rapport aux porteurs piégés.

- Si on considère une répartition exponentielle de pièges, l'expression de la densité de courant devient alors :

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{V^{l+1}}{L^{2l+1}} \quad (\text{I.10})$$

Où l est un nombre variant entre 0 et 3 et dont la valeur dépend de la distribution des pièges en énergie.

- Mécanisme de Poole-Frenkel

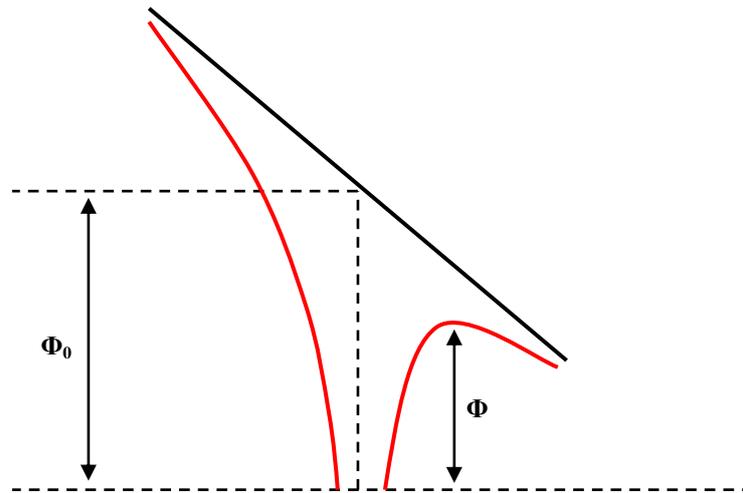


Figure I.7. Diagramme de bande dans le cas de l'effet Poole-Frenkel [25].

Le mécanisme de Poole-Frenkel dans le volume est l'analogue de l'injection de Schottky à l'interface métal-isolant. Ce mécanisme tient compte du possible piégeage et dépiégeage des porteurs de charges par activation thermique. Contrairement au phénomène de Schottky, où la barrière d'injection est diminuée par la charge présente dans le diélectrique, le mécanisme de Poole-Frenkel est basé sur la diminution de la hauteur de la barrière de potentiel à franchir grâce à l'application d'un champ électrique. Cette barrière diminue d'une quantité :

$$\Delta\phi = \phi_0 - \phi = \beta_{PF} \sqrt{E} \quad (\text{I.11})$$

Où β_{PF} est la constante de Poole-Frenkel qui s'écrit :

$$\beta_{PF} = \sqrt{\left(\frac{q^3}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \right)} \quad (\text{I.12})$$

L'expression de la densité de courant résultant de ce phénomène peut être écrite comme suit :

$$J_{PF} = J_0 \exp\left[\frac{\phi_0 - \beta_{PF} \sqrt{E}}{kT}\right] \quad (\text{I.13})$$

Où J_0 est la densité de courant à $T = 0K$.

- Conduction par saut (par Hopping)

Comme on l'a vu précédemment, il existe plusieurs niveaux d'énergie dans la bande interdite de l'isolant. Si les sites à différents niveaux d'énergie sont proches spatialement ou énergétiquement de façon à ce que leurs orbitales se recouvrent, il y aura alors une conduction appelée conduction par saut (hopping). En effet, une charge a une probabilité de passer d'un piège à un autre d'énergie similaire par effets combiné d'une activation thermique et effet tunnel (Thermally Associated Tunneling) [31], [32].

Plus on se rapproche du niveau de Fermi, plus la probabilité de trouver des sites donneurs (occupés) ou accepteur (vides) proches les uns des autres est grande. La situation autour du niveau de Fermi est représentée par la figure I.8 [25].

La conductivité due à ce mécanisme est donnée par la relation suivante

$$\sigma = \sigma_0 \left[- (AT^{-1/4}) \right] \quad (\text{I.14})$$

Où A est une constante dépendante de la densité et de la nature des pièges.

Pour mettre en évidence ce mécanisme, c'est-à-dire le démasquer par rapport aux autres processus, il est impératif de procéder à l'expérimentation à basse température, inférieure ou égale à la température de l'azote liquide [26].

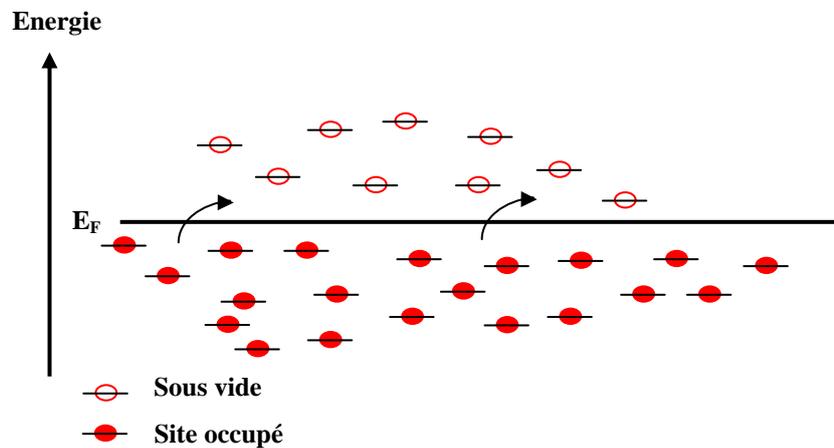


Figure I.8. Sauts de site à site dans un mécanisme de Hopping [26].

IV. Vieillessement électrique des câbles

La rigidité diélectrique des isolants polymères est naturellement limitée, comme celle de tout matériau. En outre la rigidité varie dans le temps et dépend des différents mécanismes possibles de dégradation des polymères sous champ électrique. Aucun isolant ne résiste à un champ électrique de plus de 10^3 kV/mm. Si un électron parvient à s'accrocher sur une molécule neutre, ce champ est suffisant pour ioniser le radical anion, puis accélérer l'électron, qui

ionise des molécules et déclenche une rupture par avalanche. Ce processus intervient très rapidement, en 10^{-9} - 10^{-8} s dès que les conditions de claquage sont remplies (valeur de champ électrique). Les mauvais isolants claquent en général par effet thermique. Le courant qui passe chauffe le matériau, ce qui augmente sa conductivité, donc le courant, ... etc. La rupture intervient par emballement thermique ce qui nécessite un temps compris entre 10^{-8} - 10^{-4} s. Un matériau bon isolant électrique peut être peu résistant à la propagation des fissures. Dans ce cas, les forces électrostatiques peuvent provoquer la propagation d'une fissure jusqu'au moment où le champ provoque la rupture par avalanche (rupture électromécanique). Ces trois types de rupture diélectrique sont normalement absents dans des matériaux peu âgés, car les pièces diélectriques sont calculées pour pouvoir supporter les champs et les efforts correspondants. En pratique, les défaillances proviennent du vieillissement du matériau sous l'action du champ électrique [33]. Les décharges partielles sont une cause habituelle du vieillissement des isolants polymères en champ alternatif. Les arborescences électriques sont une manifestation analogue du vieillissement sous champ mais plus lente à s'établir. Ces deux processus n'interviennent qu'à champ élevé supérieur à 10 kV/mm. Deux autres mécanismes interviennent pour expliquer, à long terme, les défaillances des isolants polymères : l'oxydation progressive du matériau et la diminution de la masse moléculaire des chaînes de polymère, ce qui augmente en général la conductivité ionique. En présence d'humidité, ou de vapeur d'eau les champs électriques, même relativement faibles, provoquent l'apparition d'arborescences humides qui croissent jusqu'au claquage [33].

Dans le cas pratique des câbles isolés aux matériaux synthétiques, le vieillissement électrique est une combinaison particulière de la conception des matériaux, des procédés de fabrication, des impuretés, de la quantité des interfaces et de la structure du matériau [34]. Un modèle de vieillissement électrique a été développé en 1984 par Jonscher et Lacoste [35]. Il s'agit d'un concept de percolation. Ce concept impliquerait que l'arborescence croît de façon préférentielle au travers des zones où se trouvent des vacuoles en voie d'élargissement par décharges partielles. Les différentes étapes du processus sont [29] (figure I.9) :

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

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

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

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

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

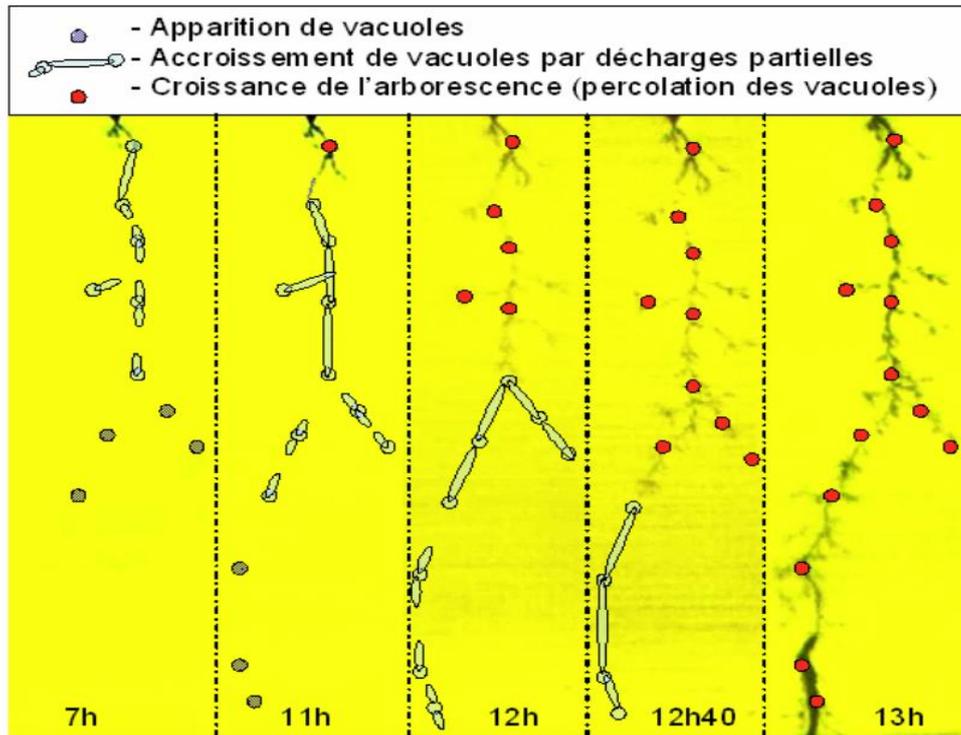


Figure I.9. Arbrescence électrique observée dans le volume d'une résine époxy en configuration pointe/plan à laquelle a été superposée la théorie de la percolation de Joncher et Lacoste [35].

Ce modèle n'a pas reçu pour l'instant de développements analytiques donnant lieu à une expression quantitative du champ de rupture ou de durée de vie. Remarquons que c'est à l'étape 4, que les arborescences sont susceptibles d'apparaître. Les signes précurseurs de la rupture sont susceptibles de se développer au cours des étapes antérieures [36].

Au fil des années, plusieurs théories ont été développées dans le but d'avoir une bonne compréhension des phénomènes de dégradation sous le champ électrique. Notons que ces différentes théories sur le vieillissement électrique, qui coexistent à ce jour, ont toutes un dénouement commun: la dégradation électrique commence dans les zones qui présentent des densités importantes de contaminations, d'impuretés et de vacuoles [37]. La différence entre ces théories réside dans le mécanisme qui entraîne le processus de la rupture. Zeller [38] a proposé une théorie qui se base sur un processus purement électrique mené par la charge d'espace. D'autres théories développées par Bahder [39], Mckean [40] et Chen [41] stipulent que le processus de dégradation est gouverné par l'effet des décharges partielles au sein des vacuoles et les inclusions dans l'isolant. Le principe du modèle développé par crine et Parpal [42], [43] se résume dans le fait que le mécanisme de dégradation est associé à la structure moléculaire du matériau et à la formation des submicrocavités, ce qui engendre un effet électromécanique déformant ainsi la structure des bandes de l'isolant et conduisant, par la suite, à la rupture diélectrique du matériau.

V. Lois de vieillissement électrique et modèles de durée de vie

V.1 Méthodes d'étude du vieillissement électrique

L'étude du vieillissement électrique des isolants électriques consiste à définir et caractériser les propriétés qui évoluent en fonction du temps de vieillissement sous champ électrique.

La définition des conditions de vieillissement représentatives est donc nécessaire dans un premier temps.

a) Conditions de vieillissement

Tout Comme pour le vieillissement thermique où d'une manière générale une température supérieure à la température de transition vitreuse doit être utilisée, les conditions de vieillissement électrique sont déterminées à partir de la valeur initiale (sur un matériau non vieilli) de la rigidité diélectrique.

Par exemple, Sandrolini [44] dans une étude sur une résine époxy de type DGEBA utilise des champs tels que :

$$0.18 \leq \frac{E}{ES_0} \leq 0.41 \quad (\text{I.15})$$

Avec E le champ appliqué lors du vieillissement et $E.S_0$ la rigidité diélectrique initiale.

b) Caractérisation de la propriété fonctionnelle du matériau

Les conditions de vieillissement électrique sont déterminées en fonction de la méthode de caractérisation choisie. En effet, le matériau peut être caractérisé soit par un délai avant rupture à contrainte électrique constante (endurance), soit par mesure de la rigidité après vieillissement (rampe rapide). Ces méthodes sont des méthodes destructives et caractérisent la rupture de l'isolation.

La durée avant le claquage, appelée retard au claquage, est alors obtenue comme durée de vie [45], [46]. D'autres propriétés peuvent être étudiées comme la rigidité diélectrique [47], [48] ou l'apparition des décharges partielles [49]. La difficulté dans ce type d'études est la nature aléatoire des événements. Il est donc nécessaire de réaliser les essais sur un grand nombre d'échantillons et de faire appel à une interprétation statistique, généralement par la statistique de Weibull à 2 ou 3 paramètres [50]. De plus, il s'agit généralement de vieillissements accélérés, dont la durée doit être adaptée à l'étude mais doit rester réaliste quant aux conditions d'utilisation dans les applications.

Kadotani [45] adopte une approche différente de la durée de vie en utilisant la rigidité diélectrique (par rampe rapide). Il définit une valeur de la rigidité correspondant à la fin de vie du matériau. Le vieillissement du matériau fait décroître la valeur de la rigidité jusqu'à cette valeur. A partir de différentes conditions de vieillissement, il extrapole ensuite les durées de vie obtenues aux contraintes appliquées dans les conditions d'utilisation. Il utilise par exemple des champs électriques de 11 et 25 kV/mm lors des vieillissements pour une utilisation du matériau à 6,4 kV/mm. L'extrapolation des durées de vie aux conditions d'utilisation se fait par la loi d'Arrhenius, c'est à dire les modèles exponentiels décrits par la suite. Ce type d'étude est contestable car il s'agit, à partir de données obtenues après quelques jours voire quelques semaines, d'extrapoler des durées de vie à plusieurs années. Cela sous-entend notamment que le matériau réagit de manière similaire aux conditions d'utilisation et aux conditions de vieillissement, celles-ci étant souvent très différentes.

c) Caractérisation d'autres propriétés

Les propriétés étudiées précédemment sont significatives d'une destruction des échantillons. D'autres propriétés peuvent être suivies pour caractériser une évolution des matériaux étudiés.

Champion et Dodd [51], dans leurs études sur les arborescences, ont caractérisé leur matériau en observant l'évolution de l'indice de réfraction, de la température de transition vitreuse ou encore du facteur de pertes diélectriques. Les propriétés diélectriques ont été utilisées à plusieurs reprises pour caractériser différents vieillissements [52], [53].

Des méthodes physico-chimiques ont également été utilisées pour caractériser des modifications des matériaux. Tanaka [54] cite plusieurs techniques telles que les analyses thermiques (analyse thermogravimétrique, calorimétrie différentielle), les techniques de chromatographie ou encore de spectrométrie de masse.

L'observation de défauts macroscopiques a également été réalisée : Shibuya [55] a suivi l'apparition et le grossissement de cavités. Des cavités d'environ $0,2 \mu\text{m}$ ont pu être observées. Ces observations étaient accompagnées de mesures de décharges partielles.

V.2 Modèles de durée de vie

Sous contrainte électrique, les lois de durées de vie, deux modèles sont universellement acceptés : la loi de puissance inverse et le modèle exponentiel. Ces deux modèles sont les premiers à être développés, avec la loi de puissance proposée par Peek [56] en 1929. Plusieurs modèles de durée de vie ont été développés par la suite.

V.2.1 Modèle de puissance inverse

La durée de vie du matériau s'exprime par l'équation (I.16) [57].

$$L_E = L_S \cdot \left(\frac{E}{E_S} \right)^{-n} \quad (\text{I.16})$$

V.2.2 Modèle exponentiel

Cette loi est analogue à celle du vieillissement thermique et s'écrit comme suit [58] :

$$L_E = \frac{K_1}{(E - E_s)} \exp(-K_2 \cdot (E - E_s)) \quad (\text{I.17})$$

Où :

L_E : Durée de vie sous le champ électrique E .

L_S : Durée de vie sous le champ électrique E_S .

E : Champ électrique appliqué.

E_S : Valeur seuil du champ électrique seuil au-dessus de laquelle le vieillissement est effectif.

n : Coefficient d'endurance en tension.

K_1 et K_2 : Des constantes.

V.2.3 Modèle de Fallou

L'hypothèse de base de ce modèle suppose que l'effet de la température sur la durée de vie est donné par une relation de type Arrhenius [59]

$$L_{(T,E)} = \exp \left(A(E) + \frac{B(E)}{T} \right) \quad (\text{I.18})$$

Où :

$A(E) = A_1 + A_2 E$, $B(E) = B_1 + B_2 E$ sont déterminés expérimentalement à partir des temps de claquage à une température constante.

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

$$L_{(T,E)} = \left(A_1 + A_2 E + \frac{B_1 + B_2 E}{T} \right) \quad (\text{I.19})$$

V.2.4 Modèle de Ramu

L'auteur considère que la contrainte électrique est le principal facteur de dégradation et que la contrainte thermique agit seulement comme catalyseur dans le processus de dégradation pour les deux contraintes combinées. Ce modèle est basé sur la théorie physico-chimique d'Eyring tenant compte du champ et de la température seuil [60]. Il est présenté sous la forme suivante [61], [62]

$$L_{(T,E)} = K(T) \cdot \left(\frac{E}{E_S} \right)^{-n(T)} \exp(-B\Delta T) \quad (\text{I.20})$$

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

E_S : Valeur seuil du champ électrique seuil au-dessus de laquelle le vieillissement est effectif.

B : Constante d'Arrhenius.

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

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

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

T_0 : La température ambiante

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

V.2.5 Modèle de Simoni

D'après Simoni [57], le vieillissement se manifeste par la dégradation progressive des propriétés physiques. Le vieillissement serait donc une fonction de ces propriétés variant de zéro jusqu'à une valeur limite correspondant au claquage. Le critère d'évaluation du vieillissement tient compte seulement des propriétés physiques dont la variation entraîne un claquage. Exemple : la rigidité diélectrique qui est une propriété physique dont la diminution provoque le claquage. L'équation du vieillissement est donnée par [58] :

$$R = \int_0^t R dt \quad (\text{I.21})$$

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

Lorsque la propriété P décroît et atteint sa valeur limite P_L , le temps correspond à cette valeur représentera le temps de claquage L et le vieillissement A sera à sa valeur maximale A_L . Pour un vieillissement sous une contrainte multiple (électrothermique), Simoni a mentionné que la vitesse de variation du vieillissement a une origine thermodynamique [63] et est donnée par l'expression suivante :

$$R = A \exp\left(\frac{-B}{T}\right) \exp\left[\left(a + \frac{b}{T}\right) f(E)\right] \quad (\text{I.22})$$

$$\text{Avec : } f(E) = \ln\left(\frac{E}{E_0}\right)$$

E_0 : Champ seuil sous lequel il n'y a plus de vieillissement électrique.

Simoni a déduit le premier modèle qui est compatible avec celui de la puissance inverse, le modèle est donné par (I.23) [58].

$$t(T, E) = t_0 \exp\left[-B\Delta\left(\frac{1}{T}\right)\left(\frac{E}{E_0}\right)^{-N}\right], \quad E > E_0 \quad (\text{I.23})$$

Avec :

t_0 : Le temps de claquage à la température ambiante et pour $E = E_0$.

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

Comme alternative du modèle précédent, Simoni a proposé un deuxième modèle basé sur un choix de la fonction $f(E) = E - E_0$. Ce modèle est donné par l'équation suivante [64] :

$$t = \frac{1}{A} \exp\left(\frac{B}{T}\right) \exp\left[-\left(a + \frac{b}{T}\right)(E - E_0)\right] \quad (\text{I.24})$$

V.2.6 Modèle de Montanari

Ce modèle repose sur deux hypothèses :

- La première est que le traitement statistique des données de vieillissement des isolants solides, soumis à l'action d'une contrainte électrique ou de deux contraintes électrique E et thermique T simultanément, se fait par la statistique de Weibull [65]. La fonction cumulative de distribution de cette statistique s'écrit :

$$E(t) = 1 - \exp\left(\frac{-t}{\alpha}\right)^\beta \quad (\text{I.25})$$

Avec :

t : Temps de claquage.

α : Paramètre d'échelle.

β : Paramètre de forme.

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

- La seconde hypothèse est que ce modèle s'applique aux matériaux présentant un champ électrique seuil, en d'autres termes, des matériaux dont la représentation des résultats de vieillissement sur une échelle logarithmique montre une linéarité sur une large gamme du temps puis une tendance vers un champ seuil [65], valeur pour laquelle la durée de vie tend vers l'infini. Le modèle de durée de vie adopté est le modèle de la puissance inverse :

$$t = t_s \left(\frac{E}{E_s}\right)^{-n} \quad (\text{I.26})$$

Où :

t : La durée de vie sous contrainte électrique E .

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

t_s : Temps de claquage correspondant à la contrainte électrique E et à la température T .

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

Ce modèle est appelé modèle de la puissance inverse à seuil. L'auteur considère l'expression de la durée de vie obtenue, comme l'expression du paramètre d'échelle de la fonction cumulative de la distribution de Weibull $\alpha(E, T)$. Le modèle statistique de la durée de vie est le suivant :

$$E(t, E, T) = 1 - \exp - \left[\frac{t}{t_s} \left(\frac{E}{E_S} \right)^n \right]^\beta \quad (\text{I.27})$$

Les validations de ce modèle ont été vérifiées par l'auteur dans divers travaux [66], [67].

V.2.7 Modèle de Crine

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

- La plupart des processus de vieillissement des diélectriques sont activés thermiquement.
- Plusieurs propriétés de différents matériaux varient avec l'énergie libre d'activation ΔG et non pas avec l'énergie apparente d'activation E [68]. Par conséquent, l'entropie d'activation ΔS , qui n'apparaît pas dans l'équation d'Arrhenius, ne peut être négligée.

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I.28})$$

Où :

ΔH : Est l'enthalpie d'activation.

ΔS : Est l'entropie d'activation.

T : Température absolue.

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

$$t = \frac{h}{kT} \exp \frac{\Delta G}{kT} = \frac{h}{kT} \exp \frac{\Delta H}{kT} \exp \frac{-\Delta S}{kT} \quad (\text{I.29})$$

Où :

k : Constante de Boltzmann.

h : Constante de Planck.

L'auteur propose que le temps donné par l'équation (I.29) puisse décrire les variations du temps de claquage ou l'inverse de la fréquence maximale de relaxation en fonction de la température [69].

Sous la contrainte électrique la hauteur de la barrière est réduite, le temps devient alors :

$$t = \frac{h}{kT} \exp \left(\frac{\Delta G - e\lambda E}{kT} \right) \quad (\text{I.30})$$

Où :

E : Champ électrique appliqué.

e : La charge électronique.

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

J.P. Crine a publié plusieurs résultats expérimentaux validant son modèle [70], [43], [71], [72].

VI. Conclusion

Ce chapitre a permis de faire un état de l'art du phénomène de vieillissement électrique des polymères isolants. La première partie a été consacrée à la présentation des mécanismes de vieillissement et de rupture diélectriques. La deuxième partie a abordé les phénomènes intervenant lors de la mise sous champ électrique d'un matériau isolant, à savoir les phénomènes de conduction et de déformation électromécanique. Dans la troisième et dernière partie, les mécanismes de dégradation des isolants de câbles électriques et les modèles de durée de vie qui régissent le fonctionnement des polymères isolants ont été résumés.

Bibliographie du chapitre I

- [1] M. Ieda, *Carrier Injection, Space Charge and Electrical Breakdown in Insulating Polymers*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-22, No. 3, June 1987.
- [2] C. Laurent, *Diélectriques solides et Charge d'espace*, Techniques de l'ingénieur, Pack Génie Electrique, D 2305, pp. 1-13, 1999.
- [3] T. Mizutani and M. Ieda, *Electric Conduction in Solid Dielectrics*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-21, No. 6, December 1986.
- [4] S.W. Rowe, *Electrical Ageing of Composites: An Industrial Perspective*, Proceedings International Conference on Solid Dielectrics, pp. 401-406, 8-13 July 2007. Winchester, UK
- [5] O. Gallot-Lavallee, *Etude de la charge d'espace et des phénomènes luminescents comme précurseurs du vieillissement électrique d'une résine époxy utilisée dans l'isolation haute tension*, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2004.
- [6] C. Laurent, *Diélectriques solides et charge d'espace*, Traité de Génie Electrique, Techniques de l'ingénieur, Vol. D2, pp. 305-13, 1998.
- [7] G. Teyssedre, L. Boudou, *Polymères et composites pour l'électrotechnique*, Traité de Génie Electrique, Techniques de l'ingénieur, Vol. D2, pp. 335-19, 2010.
- [8] L.A. Dissado, J.C. Fothergill, *Electrical degradation and breakdown in polymers*, Peter Peregrinus Ltd, London, 1996.
- [9] Y. Liu, X. Cao, *Electrical tree growth characteristics in XLPE Cable insulation under DC voltage conditions*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 22, No. 6, pp. 3676-3684, December 2015.
- [10] A. Xie, X. Zheng, S. Li, G. Chen, *Investigations of electrical trees in the inner layer of XLPE cable insulation using computer-aided image recording monitoring*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.17, No. 3, pp. 685-693, June 2010.
- [11] D. Fabiani, G. C. Montanari, C. Laurent, G. Teyssedre ; P.H. F. Morshuis, R. Bodega, L.A. Dissado, A. Campus, U.H. Nilsson, *Polymeric HVDC cable design and space charge accumulation. part 1: insulation/semicon interface*, IEEE electrical

- insulation magazine, Vol. 23, No. 6, pp. 11-19, November-December 2007.
- [12] G. Mazzanti, G.C. Montanari, *Electrical aging and life models: the role of space charge*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.12, No. 5, pp. 876-890, October 2005.
- [13] G.C. Montanari, *Bringing insulation to failure: the role of space charge*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 18, No. 2, pp. 339-364, April 2011.
- [14] L.A. Dissado, G. Mazzanti and G.C. Montanari, *The role of trapped space charges in the electrical aging of insulating materials*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 4, No. 5, pp.496-506, 1997.
- [15] S. Serra, G.C. Montanari, and G. Mazzanti, *Theory of inception mechanism and growth of defect-induced damage in polyethylene cable insulation*, Journal of Applied Physics, Vol. 98, pp. 034102-034102-15, 2005.
- [16] T. Lebey, *Les décharges partielles dans le diagnostic des systèmes électriques*, J3eA, Vol. 4, 2005.
- [17] G. Mazzanti, G.C. Montanari, and S. Serra, *Aging model of polyethylene based materials for HV cables founded on damage inception and growth from air-filled voids*, Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, 5-9 July 2004. Toulouse, France.
- [18] S. Serra, G. C. Montanari, and G. Mazzanti, *Theoretical study of inception mechanism and growth of defect-induced damages in XLPE cable*, IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2001.
- [19] T.T. Anh, *Corrélation entre les charges d'espace accumulées et les déformations mécaniques induites dans des isolants organiques solides soumis à un champ électrique*, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2011.
- [20] E. Aubert, *Diagnostic optique du vieillissement électrique des résines époxydes sous faible champ électrique*, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2008.
- [21] J.V. Champion et S.J. Dodd, *Simulation of partial discharges in conductiong and non-conduction electrical tree structures*, Journal of Physics D : Applied Physics, Vol. 34 pp.1235–1242, 2001
- [22] P. Budenstein, *On the mechanism of dielectric breakdown of solids* IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-15, No. 3, pp.225–240, 1980.
- [23] C. Laurent, C. Mayoux, *Analysis of propagation of electrical treeing using optical and electrical methods*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-15, No. 1, 1980.
- [24] C. Guillermin, *Vieillessement électrique et thermique d'un composite résine époxyde-silice : étude des charges d'espace et de la conduction*, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2004.
- [25] Y. seguier, *Courants de conduction*, Techniques de l'ingénieur, Pack Genie Electrique, vol. D2301, pp. 1-12, 2000.
- [26] S. Le Roy, *Modélisation numérique des phénomènes de transport électrique dans*

- isolant polyéthylène sous contrainte électrique*, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2004.
- [27] D.R. Lamb, *Electrical conduction in thin insulating films*, Methuen and Co, London, 1967.
- [28] C.D. Pham, *Cartographie de charge d'espace par méthode FLIMM, complémentation avec les méthodes PEA et TPT*, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2009.
- [29] S. Diahm, *Etude du comportement sous haute température de matériaux polyimides en vue de la passivation de composant de puissance à semi conducteur grand-gap*, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2007.
- [30] N.D. Hoang, *Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique*, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, 2005.
- [31] F. Boufayed, *Simulation de transport électrique dans le PE pour câble d'énergie par modèle de conduction bipolaire avec distribution exponentielle de pièges*, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2006.
- [32] M. Moudoud, *Etude de la conduction électrique dans les polymères isolants*, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2010.
- [33] J.F. Fauvarque, *Polymères pour isolants électriques*, CNAM, pp. 273-318, Paris, 1993
- [34] J.V. Gulmine, L. Akcelrud, *Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE*, European Polymer Journal, Vol. 42, No. 3, pp. 553-562, 2006.
- [35] A.K. Jonscher, R. Lacoste, *On a cumulative model of dielectric breakdown in solids*, IEEE, Transaction on Electrical Insulation, Vol. EI-19, No. 6, pp. 567-577, December 1984.
- [36] C. Laurent, *Contribution à l'étude des mécanismes de la rupture à long terme des polymères*, Thèse d'Etat Science Physique, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1984.
- [37] J.C. Fothergill, G.C. Montanari, G.C. Stevens, C. Laurent, G. Teysse, L.A. Dissado, U.H. Nilsson, G. Platbrood, *Electrical, microstructural, physical and chemical characterization of HV XLPE cable peelings for an electrical aging diagnostic data base*, IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 10, No. 3, pp. 514-527, June 2003
- [38] H.R. Zeller, *Breakdown and prebreakdown phenomena in solid dielectrics*, IEEE Proceeding of 2nd International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectric, pp. 98-109, 1986.
- [39] G. Bahder, T. Garrity, M. Sosnowski, R. Eaton, C. Katz, *Physical model of electric aging and breakdown of extruded polymeric insulated power cables*, IEEE Transactions on PAS, Vol. 101, pp. 1378-1388, 1982.
- [40] A.L. Mackean, D. Tsuji, M.C. Doepken, A. Zidon, *Breakdown mechanism studies in XLPE cable*, IEEE, transactions PAS, Vol. 97, pp. 1167-1175, 1978.

-
- [41] X. Chen, Y. Xu, X. Cao, *Nonlinear time series analysis of partial discharges in electrical trees of XLPE cable insulation samples*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 21, No. 4, pp. 1454-1461, August 2014.
- [42] J.P. Crine, K. Vijn, *A molecular approach to the physico-chemical factors in the electric breakdown of polymers*, Applied Physics Communications, Vol. 5, pp. 139-163, 1985.
- [43] J.L. Parpal, J.P. Crine, C. Dang, *Electrical aging of extruded dielectric cables: A physical model*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 4, No. 2, pp. 197-209, April 1997.
- [44] F. Sandrolini, A. Motori, S. Masoni, G.C. Montanari, G. Pattini and L. Simoni, *Evaluation of thermal and electrical aging of an insulating composite material by dielectric and microstructural investigations*, IEEE International Symposium on Electrical Insulation, pp. 280-283, 11-13 June 1984, Montreal Quebec, Canada.
- [45] K. Kadotani, Y. Kako, K. Matsunobo and F. Aki, *New voltage-endurance curves for combined thermal and electrical aging of coil insulation*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-18, No. 1, pp. 53-58, February 1983.
- [46] A.C. Gjearde, *An approach to the modelling of partial discharges in electrical trees*, IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 4, No. 6, pp. 674-680, 1997.
- [47] G.C. Montanari and M. Cacciari, *On the electrical endurance characterization of insulating materials by constant and progressive stress tests*, IEEE Transaction on Electrical Insulation, Vol. 27, No. 5, pp. 1000-1008, 1992.
- [48] G.C. Montanari and G. Pattini, *Thermal endurance evaluation of insulating materials: a theoretical and experimental analysis*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-21, No. 1, pp. 69-77, February 1986.
- [49] G.C. Stone, M. Kurtz, R.G. Van Heewjik, *The statistical analysis of a high voltage endurance test on an epoxy resin*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-14, No. 6, pp. 315-326, 1979.
- [50] L.A. Dissado, J.C. Fothergill, *Electrical degradation and breakdown in polymers*, Peregrinus, 1992.
- [51] J.V. Champion, S.J. Dodd, *The effect of material age on the electrical tree growth and breakdown characteristics of epoxy resins*, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 28, No. 2, pp. 398-407, 1995.
- [52] N. Rieux, V. Pouilles and T. Lebey, *Dielectric spectroscopy of epoxy based insulation systems aged under functional electrical and thermal conditions*, International Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 361-366, 23-26 October 1994, Arlington, Texas, USA.
- [53] A. Sylvestre, P. Rain, N. Raphoz, A. Khomsi, J. Gatellet, *Influence of electro-thermal aging on space charges measurements in epoxy resins*, 7th IEEE International Conference on Solid Dielectrics, pp. 113-116, 25-29 June 2001, Eindhoven, Netherlands
- [54] J. Tanaka, *Insulation ageing studies by chemical characterization*, IEEE Transaction on Electrical Insulation, Vol. EI-15, No. 3, pp. 201-205, 1980.
-

-
- [55] Y. Shibuya, S. Zoledziowski and J. H. Calderwood, *Void formation and electrical breakdown in epoxy resin*, IEEE Transaction on Power Apparatus and Systems, Vol. PAS-96, No. 1, pp. 198-207, 1977.
- [56] F.W. Peek, *Dielectric Phenomena in HV Engineering*, McGraw-Hill, 1929.
- [57] L. Simoni, *General equation of the decline in the electric strength for combined thermal and electrical stresses*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 19, No. 1, pp. 45-52, February 1984.
- [58] L. Simoni, *A general approach to endurance of electrical insulation under temperature and voltage*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 16, No. 4, pp. 277-289, August 1981.
- [59] B. Fallou, C. Burguiere, J.F. Morel, *First approach on multiple stress accelerated life testing of electrical insulation*, IEEE Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 621-628, October 1979.
- [60] J.R. Laghari, *Complex electrical, thermal and radiation aging of dielectric films*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 28, No. 5, pp. 777-788, October 1993.
- [61] T.S. Ramu, *On the estimation of power apparatus insulation under combined electrical and thermal stress*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 20, pp. 70-78, February 1985.
- [62] B. Hemalatha, T.S. Ramu, *Insulation degradation under multifactor stress*, 5th International Symposium on HV Engineering, Braunschweig, West Germany, August 1987.
- [63] H.S. Endicott, B.D. Hatch, R.G. Sohmer, *Application of the Eyring model to capacitor ageing data*, IEEE, Transactions on Components Parts, Vol. 12, pp. 34-41, 1965.
- [64] G.A. Cathrine, *Multifactor ageing models-Origin and similarities*, IEEE, Electrical Insulation Magazine, Vol. 13, No. 1, pp. 6-13, 1997.
- [65] G.C. Montanari, M. Cacciari, *A probabilistic life model for insulating materials showing electrical threshold*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 24, No. 1, pp. 127-134, February 1989.
- [66] M. Cacciari, G.C. Montanari, *Optimum design of life tests for insulating materials, systems and components*, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 26, No. 6, pp. 1112-1123, December 1991.
- [67] M. Cacciari, G.C. Montanari, L. Simoni, A. Cavallini, A. Motori, *Long-term electrical performance and life model fitting of XLPE and EPR insulated cables*, IEEE Transactions on Power Delivery, Vol. 7, No. 2, pp. 634-641, April 1992.
- [68] J.P. Crine, *On the use of rate theory to understand the aging dielectrics*, IEEE Conference Record on the International Conference on Properties and applications of Dielectric Materials, pp. 214-217, 1985.
- [69] J.P. Crine, *The compensation law and polymer aging relaxations*, IEEE Proceeding of the 3rd International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 321-325, 1985.
-

- [70] J.P. Crine, J.L Parpal, C. Dang, *A new approach to the electric aging of dielectrics*, IEEE, Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 161-167, 3-6 July 1989, Trondheim, Norway.
- [71] J.P. Crine, *A model of solid dielectrics aging*, IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 25-26 June 1990, Toronto Canada.
- [72] J.P. Crine, *Influence of high electrical fields on ageing and polarization properties of polyethylene*, Polymer International, Vol. 51, pp. 1159-1163, 2002.

II

Influence des paramètres environnementaux sur les caractéristiques des polymères isolants

Résumé : Dans ce chapitre nous étudierons l'effet de deux contraintes environnementales, la température et les rayonnements ultraviolets (UV) sur les caractéristiques des polymères isolants. Nous présenterons en premier lieu des généralités sur le vieillissement thermique des isolants polymériques : Nous expliquerons les deux mécanismes responsables de la dégradation de ces matériaux à savoir le vieillissement physique et chimique ainsi que le phénomène de thermo-oxydation. Dans un second lieu nous traiterons l'influence des UV sur les polymères : Nous discuterons ainsi du mécanisme de photodégradation des polyéthylènes.

Sommaire

I	Introduction	36
II	Vieillissement thermique des polymères isolants.	36
II.1	Processus physique de vieillissement.	37
II.2	Processus chimique de vieillissement.	38
II.3	Thermo-oxydation des polymères isolants	39
III	Photo-dégradation des polymères isolants	40
III.1	Généralités sur le phénomène de photo-dégradation	40
III.2	Principaux inducteurs de la photo-dégradation	41
III.3	Mécanisme général de la photo-oxydation	41
III.4	Photo-oxydation des polymères	42
III.5	Effet de la photo-oxydation sur les propriétés des polymères isolants	43
III.6	Photo-oxydation des polyéthylènes	44
IV	Conclusion	47

I. Introduction

LE VIEILLISSEMENT DES POLYMERES isolants sous contraintes environnementales a fait l'objet de plusieurs études durant les dernières décennies, l'ensemble de ces études ont montrées que les actions seules ou conjuguées de ces contraintes peuvent conduire à la réduction de la performance globale des polymères. La température constitue un paramètre ayant un effet nocif sur les propriétés des polymères utilisés dans le domaine de l'isolation électrique. Cependant, sous contrainte thermique, la composition chimique [1] et l'aspect physique [2] du polymère changent. Par conséquent, beaucoup de ces propriétés s'atténuent, par exemple, sa conductivité et ses pertes diélectriques augmentent et sa rigidité électrique diminue. Le vieillissement thermique est un changement chimique et /ou morphologique irréversible qui conduit à la réduction des propriétés et de la durée de vie des matériaux [3].

En plus de la température, les rayonnements UV émise par le soleil est l'un des facteurs les plus destructifs [4]. L'atmosphère de la terre filtre une partie de ces irradiations. Cependant, une portion de ces rayonnements arrive à la surface de la terre [5], [6]. Les différentes études effectuées ces dernières décennies dans le domaine de la science des polymères ont montré que l'exposition de ces derniers aux rayonnements UV engendre de façon systématique une évolution dans leurs structures, cette évolution est caractérisée par la libération de radicaux, réduction du poids moléculaire, formation d'une couche oxydée à sa surface liée à la diffusion de l'oxygène et à la pénétration des rayonnements UV, l'ensemble conduit à une perte des caractéristiques diélectriques et mécaniques [7], [8], [9]. Toutes ces modifications sont la conséquence directe d'une évolution chimique du matériau quand il est soumis au vieillissement, dans ce contexte, deux phénomènes peuvent prendre place à savoir : la rupture de la chaîne macromoléculaire et la réticulation [10].

Aujourd'hui, il ne fait aucun doute que le vieillissement des matériaux polymères est dû aux contraintes qui leurs sont imposées, notamment les contraintes environnementales. De multiples travaux réalisés à ce jour ont permis d'avancer sur la question. Ainsi, de nombreux tests ont été mis au point pour simuler les conditions d'utilisation des matériaux polymères sous différents paramètres environnementaux afin d'accélérer leur vieillissement. Si certains de ces tests ne reflètent pas tout à fait la réalité, il n'en demeure pas moins qu'ils ont eu le mérite de mettre en évidence les principaux facteurs qui interviennent dans le vieillissement de ces matériaux. Dans ce chapitre nous allons étudier l'effet des deux contraintes (thermique et rayonnements UV) citées ci-dessus sur le vieillissement des polymères isolants.

II. Vieillissement thermique des polymères isolants

D'après les résultats reportés dans la littérature, le vieillissement est une évolution lente et irréversible 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 [11]. Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique.

Le vieillissement thermique signifie tout phénomène traduisant une évolution qui ne fait intervenir que le matériau, l'atmosphère et la température [12]. Comme tout vieillissement, il

peut faire intervenir des phénomènes purement physiques (dégazage, migration de plastifiants, évolution de la morphologie), ou chimiques parmi lesquels l'oxydation par l'oxygène atmosphérique, qui joue un rôle prépondérant [13]. Ces phénomènes peuvent affecter la structure du polymère, et réduire par conséquent sa durée de vie effective [14], [15].

II.1 Processus physique de vieillissement

Le vieillissement physique implique seulement des changements réversibles des propriétés, sans modification permanente de la structure chimique. Cette distinction est importante ; elle est fondamentale pour une bonne compréhension du phénomène. Le vieillissement physique en résulte essentiellement de :

- La pénétration de solvants et migrations d'adjuvants, qui présentent les phénomènes de transport.
- La fissuration sous contrainte en milieu tensioactif, connue comme étant un phénomène de surface.
- La modification de la configuration spatiale macromoléculaire (Cristallisation secondaire, relaxation ...).

Deux grandes catégories de phénomènes peuvent être distinguées ; selon qu'ils engendrent ou non un transfert de masse.

II.1.1 Processus physique sans transfert de masse

II.1.1.1 Vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie

Dans ce type de vieillissement physique, il n'y a pas d'échange de matière. Il s'agit en particulier du vieillissement sous contrainte mécanique et du phénomène de relaxation de contraintes [11]. Les variations d'enthalpie et de volume sont en fait deux aspects différents et liés (parallèles) d'un même phénomène de réorganisation des chaînes macromoléculaires vers une configuration plus stable. Il en résulte de l'instabilité propre du matériau, qui n'est généralement pas dans un état d'équilibre thermodynamique en dessous de sa température de transition vitreuse T_g [16], [17]. Au cours d'un refroidissement, le matériau se fige avec un excès de volume libre et d'enthalpie au passage de la zone de transition vitreuse [11]. Dans les polymères semi-cristallins (PE, PP, ...), certains segments stéréoréguliers (donc capables de cristalliser) qui se trouvaient piégés dans la phase amorphe, vont progressivement diffuser et s'incorporer à des zones cristallines. Le vieillissement se traduit par une augmentation du taux de cristallinité [13].

II.1.1.2 Vieillissement par chocs thermiques

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

a. Matériaux hétérogènes

Dans les matériaux composites, soumis à des variations de température, les dilatations différentielles entraînent des contraintes internes susceptibles d'endommager le matériau. Il s'agit d'un phénomène de fatigue mécanique. La dilatation superficielle est alors due à la différence de coefficient de dilatation des phases en présence [18].

b. Gradient de température dans l'épaisseur

Les matériaux organiques sont, sauf cas particuliers, des isolants thermiques. Lorsque la température du milieu varie rapidement, un gradient de température prend naissance dans l'épaisseur du matériau d'où la dilatation différentielle zone superficielle - zone interne. Une rupture peut être engendrée dans le cas d'un choc thermique de grande amplitude. Dans le cas de cycles de plus faibles amplitudes, l'endommagement peut intervenir à long terme, le matériau étant sollicité en fatigue [13].

II.1.1.3 Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif

En milieu tensioactif, les polymères sont le siège de fissurations dans les zones les plus contraintes et ceci après un temps pouvant varier entre quelques minutes et quelques jours, selon les conditions environnementales et la qualité des polymères. Le phénomène de fissuration est lié au développement de forces de tension superficielles à l'interface polymère-liquide. Il dépend de plusieurs paramètres à savoir la contrainte mécanique, la température et la tensioactivité du liquide dont la viscosité détermine la vitesse de pénétration dans les fissures [18], [12].

II.1.2 Processus physique avec transfert de masse

Ce type de vieillissement physique caractérise le phénomène de transport. Nous pouvons distinguer deux grandes catégories de phénomènes selon qu'il y a un transfert de masse du matériau vers l'environnement ou l'inverse. On parle souvent de pénétration de solvants et perte de plastifiants.

II.1.2.1 Vieillissement par pénétration de solvants

Les solvants (eau incluse) peuvent pénétrer dans l'édifice macromoléculaire et détruire localement les interactions entre chaînes et leur donner assez de mobilité pour subir des réarrangements morphologiques.

La pénétration du solvant se traduit par un gonflement. Ces gonflements différentiels peuvent être générateurs de contraintes mécaniques internes catastrophiques. On peut citer la plastification, craquelage ou fissuration.

II.1.2.2 Vieillissement par migration de plastifiants

Un plastifiant est un solvant lourd qui, incorporé aux polymères, détruit partiellement les interactions entre chaînes responsables de la cohésion mécanique et transforme un matériau initialement rigide en matériau souple, flexible. Les plastifiants présents dans les polymères sont susceptibles de disparaître de plusieurs manières: évaporation, extraction par un liquide, biodégradation, migration dans un autre polymère se trouvant au contact. Ce phénomène a pour conséquence, perte de souplesse, fragilisation et éventuellement contamination de l'atmosphère et des matériaux (fluides, solides ou gazeux) au contact.

II.2 Processus chimique de vieillissement

Contrairement au vieillissement physique, le vieillissement chimique se réfère à un changement irréversible de la composition suite à des réactions chimiques [11]. Dans la pratique, il s'agit le plus souvent d'un vieillissement entraîné par l'attaque d'un réactif chimique, généralement l'oxygène. Différents modes de dégradations sont ainsi rencontrés, à savoir thermo-chimique, radiochimique, hydrolytique ou photochimique. Dans ce qui suit nous discuterons de façon approfondie des deux modes qui font l'objet de notre étude, la thermo-oxydation et la photo-oxydation.

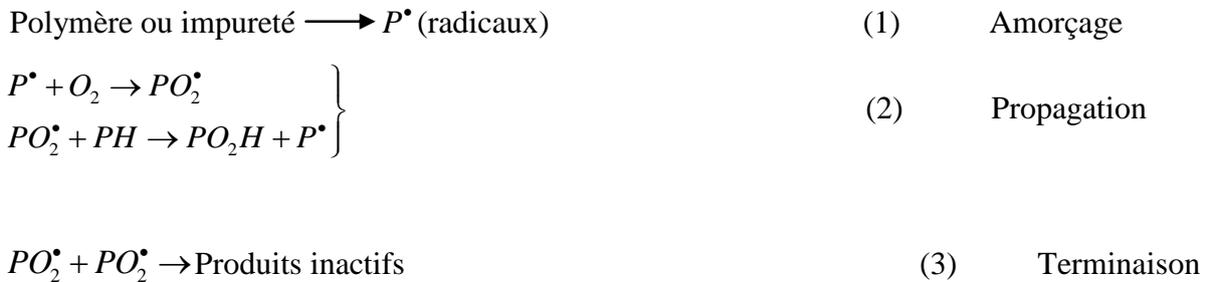
II.3 Thermo-oxydation des polymères isolants

II.3.1 Schéma général de l'oxydation

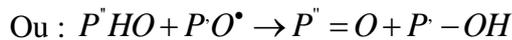
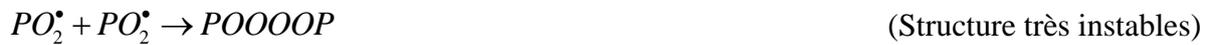
La thermo-oxydation est l'un des phénomènes les plus fréquents et les plus importants qui affectent les propriétés des polymères dans leurs diverses utilisations, particulièrement quand ils sont utilisés comme isolation électrique (applications HT), cette contrainte conduit de façon systématique à la fatigue des matériaux polymères [19], [20]. Comme son nom l'indique, la thermo-oxydation est l'effet d'un couplage entre la température et l'oxygène.

La thermo-oxydation est une réaction en chaîne, amorcée par la rupture de liaisons faibles conduisant à la formation de radicaux libres, notés P^\bullet , et qui se propage par arrachement d'atomes d'hydrogène. Les actes d'amorçage peuvent être très divers et très complexes : ils varient suivant la structure chimique du substrat et la température de vieillissement.

Pour décrire cette réaction, il existe ce que l'on appelle un "schéma standard" des mécanismes d'oxydation des polymères, composé essentiellement de trois étapes et qui peut être écrit comme suit [21]:



Divers mécanismes de terminaison sont possibles :



On peut donc s'attendre à ce que des hydroperoxydes ($PO_2 H$), des peroxydes ($PO_2 P$), des cétones ou des aldéhydes ($P = O$) et des alcools (POH) soient formés par ce processus standard. La réaction (2) correspondant à la transformation des radicaux primaires P^\bullet en radicaux pyroxyles (PO_2^\bullet) est extrêmement rapide et ne va pas contrôler la cinétique globale sauf si l'oxygène fait défaut (cinétique contrôlée par la diffusion de O_2). La réaction (3) gouverne donc la vitesse de propagation du processus, il s'agit de l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur le polymère. Le classement de la stabilité vis-à-vis de l'oxydation correspond donc à celui des énergies de liaisons $C-H$ contenues dans le squelette macromoléculaire et prend en compte des critères d'encombrement stérique lié à l'accessibilité de l'atome d'hydrogène.

II.3.2 Impact de l'oxydation sur les propriétés des polymères

Les travaux reportés dans la littérature ont montré l'effet néfaste de la thermo-oxydation sur les polymères. Par ailleurs, il a été montré que ce mode de dégradation induit des coupures de chaînes et des réticulations [1], [22]. Toselli et *al.* [23] ont montré que la thermo-oxydation engendre une atténuation des propriétés électriques, physiques et morphologiques du polyéthylène réticulé chimiquement. Le phénomène de thermo-oxydation bien qu'il soit surfacique, il peut provoquer la chute des propriétés mécaniques [24], [25]. Les travaux de Celina et George [26] ont mis en évidence l'effet de ce phénomène sur l'allongement à la rupture. Gulmine et Akcelrud [27] dans leur travail sur l'effet des contraintes environnementales sur le polyéthylène réticulé chimiquement, ont montré que la thermo-oxydation induit des évolutions dans la cristallinité et des propriétés mécaniques (module d'élasticité et résistance à la traction). Decelle et *al.* [28] ont exposé à 150°C sous pression atmosphérique des éprouvettes d'époxy de 70 μm d'épaisseur, représentatives de la couche oxydée, ils ont montré une augmentation du module d'élasticité E , ainsi que la chute de l'allongement à la rupture (tableau II.1).

Temps de vieillissement (h)	E (MPa)	σ_R (MPa)	a_R° (%)
0	2400 \pm 110	48 \pm 9	3.1 \pm 1.2
48	2622 \pm 228	46 \pm 6	1.97 \pm 0.29
190	2990 \pm 350	40 \pm 5	2.5 \pm 0.62

Tableau II.1. Propriétés élastiques des films de d'épaisseur d'une matrice époxy vieillie à 150°C sous 1bar d'oxygène [28].

Il est à noter qu'en plus des conditions ambiantes qui influencent la vitesse d'oxydation, il existe des facteurs intrinsèques intervenant dans la même optique (augmentation de la vitesse d'oxydation). Parmi ces facteurs on cite : Les instauration dues au phénomène de polymérisation [27], les ions métalliques [29], les groupes chimiques actifs tels que les carbonyles [30], les hydroperoxydes [30] et les chromophores [31]. De plus la structure et la morphologie jouent un rôle important dans la stabilité et la vitesse d'oxydation [32].

III. Photo-dégradation des polymères isolants

III.1 Généralités sur le phénomène de photo-dégradation

La photo-dégradation est assimilée à la dégradation d'une molécule photo-dégradable causée par l'absorption de photons, en particulier ceux de la lumière du soleil comme le rayonnement infrarouge, la lumière visible, et la lumière ultraviolette. Cependant, d'autres formes de rayonnement électromagnétique peuvent être à l'origine de ce phénomène.

Au cours des dernières années, il est bien établi qu'une rapide photo-dégradation des polymères est possible lorsqu'ils sont utilisés pour des applications externes [33], [34], [35], [36]. C'est un problème grave, avec des conséquences économiques et environnementales ; et donc un grand effort est axé sur la compréhension des changements qui se produisent au niveau moléculaire et de la cinétique de dégradation. A la suite des voies différentes, les rayonnements UV provoque la photo-oxydation qui conduit à la rupture des chaînes de polymères [37], libération de radicaux et réduction du poids moléculaire, engendrant par conséquent une

détérioration des propriétés mécaniques et conduisant à des matériaux inutiles, après un temps imprévisible [38], [39]. La photo-dégradation des polymères comprend les changements physiques et chimiques causés par les irradiations ultraviolettes ou la lumière visible. Afin d'être efficace, la lumière doit être absorbée par le substrat (système polymérique). Ainsi, l'existence de groupes chromophores dans les macromolécules est une condition préalable pour l'initiation d'une réaction photochimique [39]. Ce type de dégradation peut se produire en l'absence et en la présence d'oxygène. Le processus de photo-oxydation est induit par les rayonnements UV et d'autres catalyseurs (ou les deux) et peut être accélérée à des températures surélevées. Ainsi, il est nécessaire de faire la distinction entre la photodégradation et la photo-oxydation des polymères. Dans ce dernier, l'oxygène est impliqué dans le processus tandis que dans le premier, seule l'énergie lumineuse constitue l'agent intervenant.

III.2 Principaux inducteurs de la photo-dégradation

En général, de nombreux facteurs sont à l'origine photo-dégradation de matières polymères. Ils peuvent être divisés en deux catégories: [39].

- a) Des impuretés internes, qui peuvent contenir des groupes chromophores, qui sont introduites dans des macromolécules pendant le traitement et le stockage polymérisation; ils comprennent les :
 1. Hydroperoxydes
 2. Carbonyles
 3. liaisons insaturées (C = C).
 4. résidu de catalyseur.
 5. transferts de charges complexes avec de l'oxygène
- b) Les impuretés externes, qui peuvent contenir groupes chromophores, à savoir les :
 1. Traces de solvants, de catalyseur, etc.
 2. Composés d'une atmosphère urbaine polluée et les résidus chimiques, par exemple des hydrocarbures polycycliques tels que le naphtalène et l'anthracène en polypropylène et polybutadiène.
 3. Additifs (des pigments de colorants, des stabilisants thermiques, photostabilisants...etc.)
 4. Traces de métaux et oxydés métalliques à partir des équipements et des récipients de traitements tels que le Fe, Ni ou Cr.

III.3 Mécanisme général de la photo-oxydation

Comme cité au paragraphe III.1, le processus de photo-oxydation fait intervenir deux facteurs : l'énergie lumineuse dans l'UV ou dans le visible et l'oxygène. Ce mécanisme n'est amorcé qu'en présence d'espèces ou plutôt de chromophores présents au sein du matériau absorbant ces rayonnements [40]. Le chromophore est alors porté en un temps très court dans un état excité dont l'énergie potentielle peut atteindre une valeur très élevée par rapport à celle du phénomène de photo-oxydation. Ce niveau d'énergie très élevé favorise certains mécanismes absents en thermooxydation [41]. Ainsi, l'initiation de la photo-oxydation est obtenue par la promotion des chromophores à des états excités à énergies élevées (Figure II.1).

D'après la loi de Planck

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II.1})$$

Avec E l'énergie, h la constante de Planck, ν la fréquence, c la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde.

Il faut donc que la longueur d'onde du photon incident soit telle que :

$$\lambda < \frac{hc}{\Delta E} \tag{II.2}$$

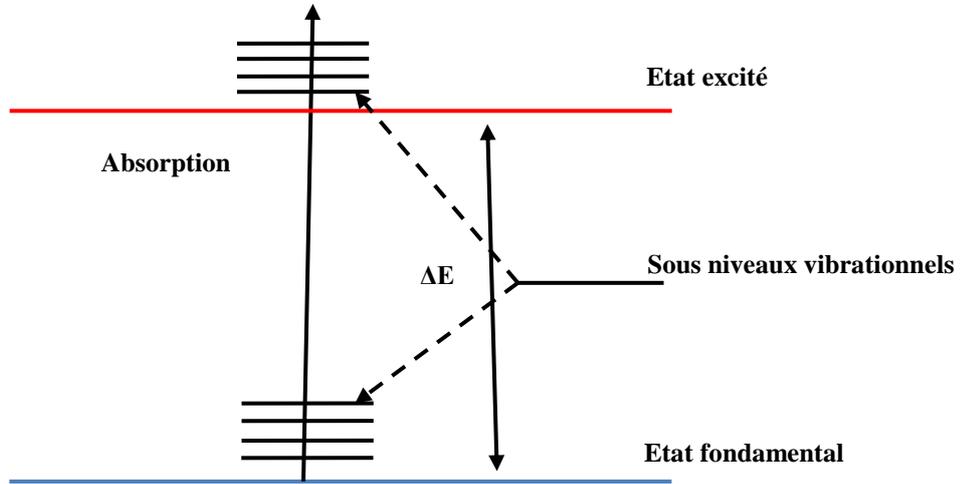


Figure II.1. Promotion d'une molécule à l'état excité par l'absorption d'un photon [41].

L'espèce absorbante peut dans certains cas, transférer l'énergie de l'état excité à une autre espèce éventuellement non absorbante et lui donner la possibilité de réagir à partir de son état excité (figure II.2). Cette réaction aurait été impossible si l'espèce non absorbante était isolée. Si D est la molécule donneuse et A la molécule accepteuse, la réaction peut être écrite comme ceci dit : $D_0 + h\nu \rightarrow D^*$ et $D^* + A_0 \rightarrow D_0 + A^*$.

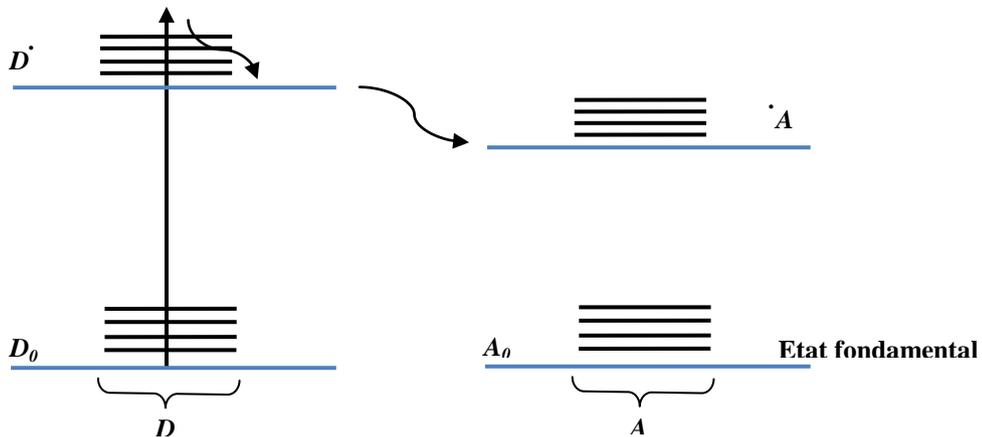
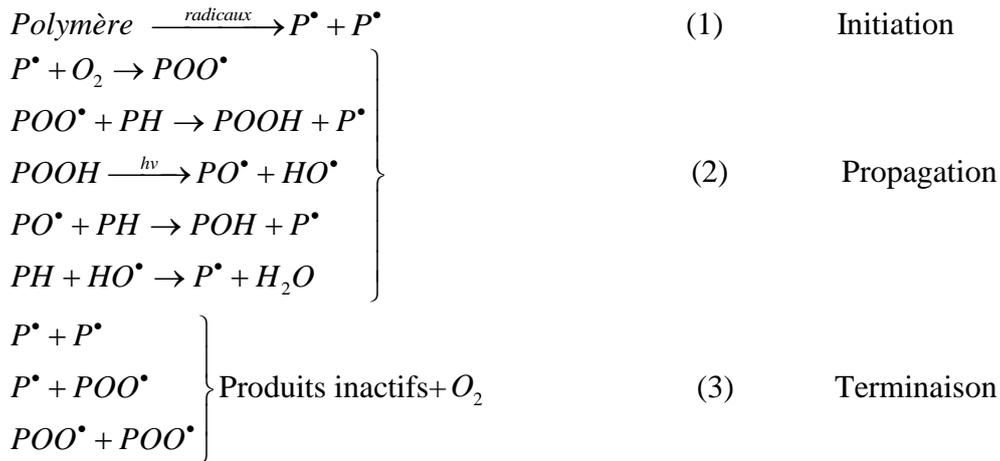


Figure II.2. Principe d'un transfert d'énergie [41].

III.4. Photo-oxydation des polymères

Sous les conditions de service, les polymères isolants peuvent connaître de cruciales dégradations, notamment quand ils sont soumis aux contraintes environnementales. Le rayonnement solaire constitue un des paramètres les plus nocifs, la radiation atteignant la surface de la terre est caractérisée par des longueurs d'onde allant d'environ 295 nm jusqu'à 2500 nm. Le

rayonnement solaire classé comme dans la région UV-B (280-315 nm) a une énergie de 426 à 380 kJ .mol⁻¹. Les rayonnements UV-B à haute énergie situés dans la région 280-295 nm sont filtrés par la stratosphère et ne parviennent pas à surface de la terre. Les rayonnements UV-A (315-400 nm) ont une énergie variant entre 389 et 300 kJ. mol⁻¹ et sont moins nocifs pour les matières organiques que les rayonnements UV-B, Visible (400 - 760 nm) et infrarouge (760- 2500 nm). Le phénomène de photo-oxydation fait intervenir les rayonnements et l’oxygène. Pour décrire les réactions mises en jeu lors de la photo-oxydation des polymères, il est possible de se baser sur un schéma composé essentiellement de trois étapes : l’initiation, la propagation et la terminaison [41], [42].



Avec : *PH* = polymère, *P*· = radical alkyle de la chaîne polymérique, *PO*· = radical alkoxyde, *POO*· = radical peroxyde, *POOH* = hydroperoxyde, *HO*· = radical hydroxyle

Les radicaux présents vont aboutir à des produits stables tels que les hydroperoxydes, les cétones ou les aldéhydes, ou les acides identifiables par spectrométrie infrarouge par exemple. Au cours de ce processus, il peut y avoir des coupures de chaînes et de la réticulation [43].

III.5 Effet de la photo-oxydation sur les propriétés des polymères isolants

L’influence du processus de photo-dégradation sur la durée de vie des polymères a alors eu un grand intérêt dans les dernières décennies [44], [45], [46]. Les résultats reportés dans la littérature ont montré que l’exposition de ces derniers aux rayonnements UV engendre de façon systématique une évolution dans leurs structure, cette évolution est caractérisée par la libération de radicaux, réduction du poids moléculaire la formation d’une couche oxydée à sa surface, liée à la diffusion de l’oxygène et à la pénétration des rayonnements UV, ces altérations conduisent à l’atténuation des performances diélectrique et mécanique du matériau [6], [7], [8]. Toutes ces modifications sont la conséquence directe d’une évolution chimique du matériau quand il est soumis au vieillissement, dans ce contexte, deux phénomènes peuvent prendre place à savoir : la rupture de la chaîne macromoléculaire et la réticulation [9]. De même, de nombreuses études récentes ont montré que le photo-oxydation peut généralement provoquer des changements dans les propriétés physiques du matériau, comme la fissuration (microfissures) et la perte des propriétés mécaniques [46], [47], [48]. Zhao et al. [49] ont montré que la photo-oxydation des polymères induit une modification de leurs aspects, leurs morphologies, leurs propriétés mécaniques et leurs structures chimiques. En particulier, Rosu

et al. [50] ont montré que l'exposition aux UV du polyuréthane modifie les caractéristiques physiques et chimiques de la surface et a comme résultat un changement et une dégradation de la couleur du matériau. Andersson *et al.* [51] avec l'aide des méthodes d'analyse structurale et thermique ont montré que ce mécanisme de dégradation engendre des modifications dramatiques dans la structure et les propriétés thermiques des polymères. Scaffaro *et al.* [52] ont mis l'accent sur les réponses structurelles et mécaniques des polymères sous l'effet conjugué de photo-oxydation et de dégradation thermique. Ils ont constaté un changement dans la morphologie et dans la structure chimique du matériau vieilli, avec une modification conséquente de la performance mécanique avec le temps.

Concernant l'évolution de l'état de surface des polymères, beaucoup d'études ont été faites dans le but de comprendre l'effet des rayonnements UV sur l'usure de surfaces des polymères et aussi estimer le degré de dégradation de ces derniers [53], [54], [55]. Toohey *et al.* [56] ont conclu que la résistance à l'usure dépend de la quantité d'oxygène responsable de l'oxydation et du degré de réticulation. Menzel et Blanchet [55] ont remarqué une amélioration de la résistance à l'usure de certains matériaux polymères après exposition aux UV.

III.6 Photo-oxydation des polyéthylènes

Les travaux effectués sur l'effet ont montré que l'exposition des polyéthylènes aux UV a des conséquences désastreuses sur leurs structures et propriétés. Domingue *et al.* [9] ont montré que sous rayonnements ultraviolets, la diffusion d'oxygène peut introduire des groupements $C-O$, $C=O$ et $C(=O)O$ dans la chaîne moléculaire du polyéthylène haute densité (PEHD). Ils ont montré aussi que la photo-oxydation dépend de la longueur d'onde à laquelle le matériau est soumis. Ramanujam *et al.* [56] ont montré à leur tour que l'exposition prolongée du polyéthylène basse densité (PEBD) aux UV affecte ses propriétés globales (rupture des chaînes, augmentation des pertes diélectriques...) et conduit même à la perte totale de son intégrité structurelle en se brisant en morceaux à cause de la fragilisation

Dans le cas plus précis du polyéthylène, l'action des rayons solaires sur sa stabilité, ne peut être le résultat de l'absorption directe des rayons solaires par le polymère [56]. En effet, le rayonnement solaire à la surface de la terre ne comporte pratiquement pas de photons de longueur d'onde inférieure à 290 nm or les polyoléfines dont fait partie le polyéthylène n'absorbent que dans les UV lointains ($\lambda < 200$ nm) [5], [6]. En conséquence leur vieillissement photochimique résulte de l'absorption du rayonnement solaire par des impuretés présentes dans le polymère [58]. Leurs provenances peuvent être multiples tels que les résidus de catalyseurs, groupements conjugués sur une chaîne polymère suite à la mise en forme ou encore des défauts de structure [59], [60], leur production est généralement suivie de leur décomposition. A titre d'exemple, les hydroperoxydes résultant de la thermo-oxydation du polyéthylène lors de sa mise en œuvre sont capables d'initier le processus de photo-oxydation en se décomposant en différents produits de dégradation, tels que l'acide carboxylique, l'alcool ou les cétones (figure II.3) [61], [62].

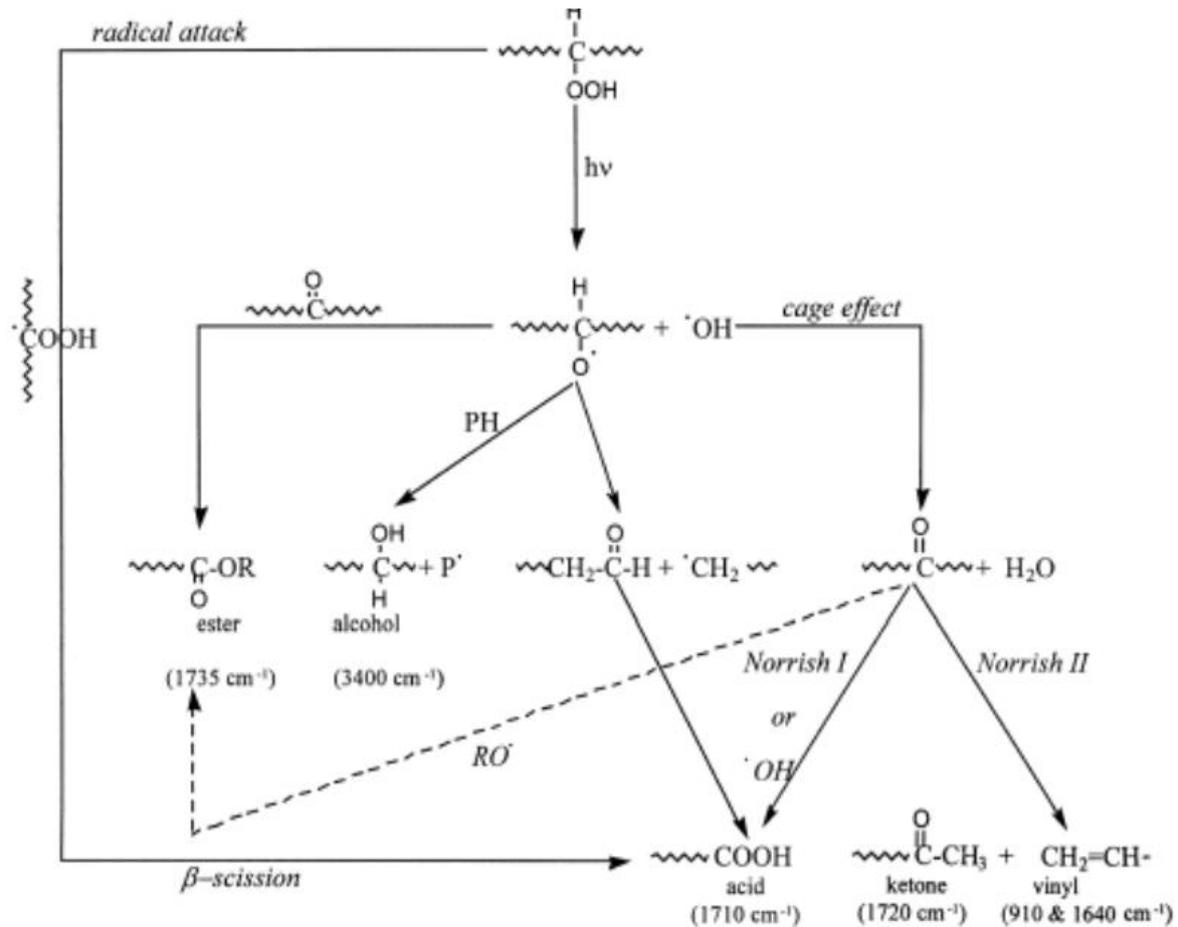


Figure II.3. Processus de dégradation du polyéthylène [57].

Un des modèles expliquant la photo-oxydation du polyéthylène se décompose en trois étapes distinctes [63]. Dans un premier temps la phase amorphe du matériau s'oxyde, mise en évidence par l'augmentation des groupes hydroperoxydes et carbonyles et par l'augmentation de la cristallinité. En effet la scission des chaînes moléculaires associée à la photo-oxydation rend la partie amorphe plus libre et mobile pour la recristallisation [64]. L'oxydation préférentielle de la phase amorphe par rapport à la phase cristalline dans les premiers instants d'exposition au rayonnement UV est la conséquence de la perméabilité de celle-ci vis-à-vis de l'oxygène. Dans un deuxième temps, ce n'est plus l'oxydation de la phase amorphe qui domine. L'augmentation des hydroperoxydes et l'apparition d'une phase insoluble, signe d'une réticulation indiquent une disparition du groupe cétone en accord avec les mécanismes de dégradation de type Norrish I et Norrish II. Lorsque les groupes de carbonyles sont dégradés suivant le mécanisme Norrish I, les radicaux libres produits sont susceptibles d'attaquer les chaînes du polymère, conduisant à la réticulation et à des ruptures de chaînes (figure II.4). Ces deux phénomènes étant mesurables par des techniques d'analyses classiques, ils constituent une bonne piste pour suivre l'évolution de la dégradation du polyéthylène [65], [66], [66]. Ils ne sont cependant pas les seuls indicateurs. Enfin dans un troisième temps, la chute de la masse molaire et l'augmentation appréciable de phase insoluble indiquent que la dégradation est gouvernée par le mécanisme Norrish I. Ce modèle en trois étapes semble cependant réducteur face à la complexité des mécanismes mis en jeu, en particulier en fonction des conditions d'exposition (température, atmosphère, longueur d'onde...).

Le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) qui est un copolymère du polyéthylène a attiré lui aussi l'intérêt de plusieurs chercheurs, notamment en ce qui concerne sa dégradation

sous rayonnements ultraviolets. Celina et George [26] ont étudié l'effet du vieillissement thermique et du photovieillissement sur le polyéthylène basse densité réticulé au silane et au peroxyde. Les méthodes de dégradation ont montré que la différence fondamentale dans le processus de réticulation (réticulation au silane ou au peroxyde) peut influencer le mécanisme de dégradation, ainsi le PRC au silane s'est montré plus sensible à la dégradation et se dégrade de manière plus hétérogène que le PRC réticulé au peroxyde. Gulmine et Akcelrud [27] ont effectué deux types de vieillissements sur le polyéthylène réticulé, un aux UV artificiels et l'autre aux UV naturels, il a été montré que pendant la soumission aux deux types de vieillissement, plusieurs changements structurels peuvent se produire tels que la variation de cristallinité, la scission de chaînes, la réticulation et l'oxydation ; ainsi que des propriétés mécaniques du matériau. Les travaux d'Arora et Tripathi [67] ont montré que le vieillissement du PRC sous UV utilisé pour l'isolation des câbles électriques engendre une perte significative de ces propriétés mécaniques. Le processus de vieillissement a été trouvé pour être plus rapide lorsque le matériau d'isolation est soumis à une contrainte mécanique.

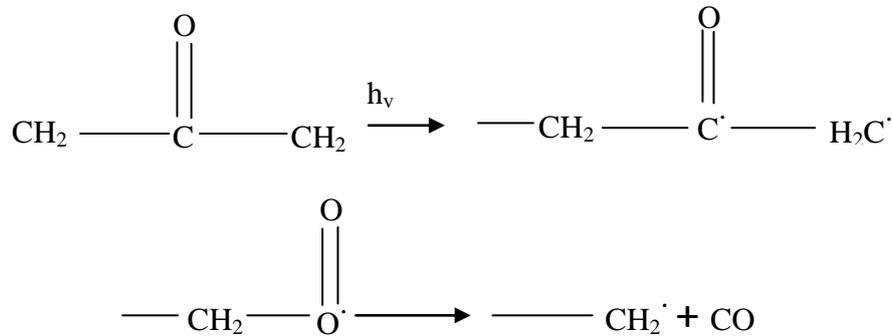


Figure II.4. Mécanisme de dégradation de type Norrish I conduisant à la rupture de chaîne et à la réticulation [41].

Dans le cas d'une dégradation de type Norrish II, seul le processus de rupture de chaîne intervient, accompagnée par l'apparition de produit de dégradation vinyle et cétone (Figure II.5).

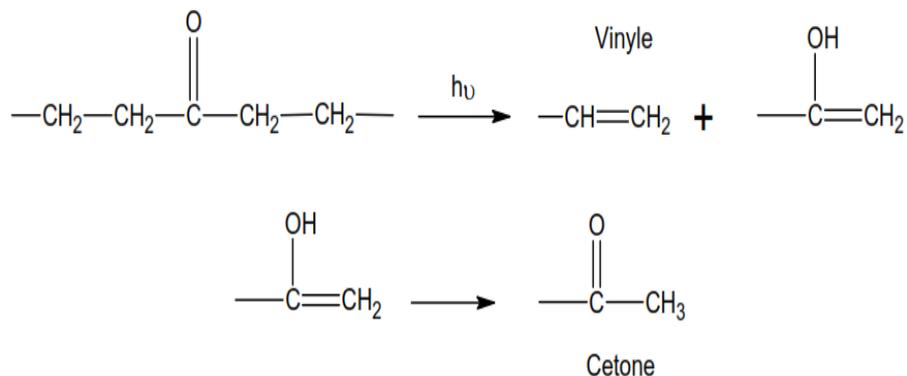


Figure II.5. Mécanisme de dégradation de type Norrish II conduisant à la rupture de chaînes et à la production de vinyle et de cétone [41].

IV. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté des généralités sur l'influence de paramètres environnementaux sur les propriétés des polymères isolants. Dans la première partie, nous avons parlé du vieillissement thermique, et avons vu que ce vieillissement fait intervenir deux processus de dégradation le premier est physique le second est chimique. Le vieillissement physique est caractérisé par une modification de la morphologie liée à la mobilité moléculaire, par des fissurations sous contrainte en milieu tensioactif, par les chocs thermiques et par les phénomènes de transfert de masse. Quant au vieillissement chimique, il met en évidence les phénomènes d'oxydation, de réticulation (pontage), de dépolymérisation et de scission de chaînes. Nous avons abordé dans cette même partie le phénomène de thermo-oxydation, qui n'est que le couplage entre la température et l'oxygène. La thermo-oxydation est l'un des mécanismes de dégradation les plus rencontrés et les plus nocifs, elle conduit de façon systématique à la perte des propriétés des matériaux polymères.

Dans la seconde partie, nous avons fait une étude bibliographique sur le phénomène photo-dégradation. Cette étude a été consacrée principalement à la présentation de généralités sur ce mécanisme ainsi que de ses principaux inducteurs. Nous avons aussi parlé de la photo-oxydation des polymères en général et des polyéthylènes en particulier. La photo-oxydation représente un cas particulier du phénomène de photo-dégradation, elle fait intervenir deux facteurs connus comme étant prépondérants, il s'agit de l'oxygène issu de l'atmosphère et des UV émanant du soleil. Les travaux reportés dans la littérature ont montré que ce phénomène de photo-oxydation peut engendrer des évolutions dans les propriétés des polymères isolants.

Bibliographie du chapitre II

- [1] L. Boukezzi, A. Boubakeur, C. Laurent, M. Lallouani, *Observations on structural changes under thermal ageing of cross-linked polyethylene used As power cables insulation*, Iranian Polymer Journal, Vol. 17, No. 8, pp.611-624, 2008.
- [2] J. Paul, E.W. Hansen, J. Roots, *Probing the molecular dynamics in XLPE aged at different temperatures by ^1H NMR relaxation time measurements*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 97, No. 11, pp. 2403-2411, November 2012.
- [3] C. Kim, Z. Jin, P. Jiang, Z. Zhun, G. Wang, *Investigation of dielectric behavior of thermally aged XLPE cable in the high-frequency range*, Polymer Testing, Vol. 25, No. 4 , pp. 553-561, June 2006.
- [4] P. Costa, S. Ribeiro, G. Botelho, A.V. Machado, S.L. Mendez, *Effect of butadiene/styrene ratio, block structure and carbon nanotube content on the mechanical and electrical properties of thermoplastic elastomers after UV ageing*, Polymer Testing, Vol. 42, pp. 225-233, April 2015.
- [5] T. Xu, G. Li, S. Pang, *Effects of ultraviolet radiation on morphology and thermo-mechanical properties of shape memory polymer based syntactic foam*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 42, No. 10, pp. 1525-1533, October 2011.
- [6] J. Tocháček, Z. Vrátníková, *Polymer life-time prediction: The role of temperature in UV accelerated ageing of polypropylene and its copolymers*, Vol. 36, pp. 82-87, June 2014.
- [7] T. Kurihara, T. Takahashi, H. Homma, T. Okamoto, *Oxidation of Cross-linked Polyethylene due to Radiation-thermal Deterioration*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 18, No. 3, pp.878-887, June 2011.
- [8] K. Anandakumaran, *Aging and Condition Monitoring Studies of Composite Insulation Cables Used in Nuclear Power Plants*, IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.14, No. 1, pp. 227-237, February 2007.
- [9] L. Doumingue, S. Mallarino, S. Cohendoz, X. Feugas, J. Bernard, *Extrinsic fluorescence as a sensitive method for studying photo-degradation of high density polyethylene: Part I*, Current Applied Physics, Vol. 10, No. 4, pp. 1211-1215, July 2010.
- [10] A. Boubakri, N. Guerhazi, K. Elleuch, H.F. Ayedi, *Study of UV-aging of thermoplastic polyurethane material*, Materials Science and Engineering : A, Vol. 527, no.

- 7-8, pp.1649–1654, March 2010.
- [11] M. Ben Hassine, *Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid*, Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2013.
- [12] D. Bouguedad, *Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM)*, Thèse de Doctorat, UMMTO, 2010.
- [13] 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, École nationale polytechnique, 2007.
- [14] J. Li, X. Tong, G. Yin, S. Li, J. Zhao, B. Ouyang, *The effect of accelerated water tree ageing on the properties of XLPE cable insulation*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 18, No. 5, pp. 1562-1569, October 2011.
- [15] A.M. Nóbrega, M.L. Barreira-Martinez, A.A. Alencar de Queiroz, *Investigation and Analysis of Electrical Aging of XLPE Insulation for Medium Voltage Covered Conductors Manufactured in Brazil*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 20, No. 2, pp. 628- 640, April 2013.
- [16] N.A. Hazeg, *Contribution à l'étude des phénomènes de relaxation et de vieillissement dans les polymères amorphes*, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [17] H.M. Rekik, *Caractérisation structurale et suivi du vieillissement par diffusion X aux petits angles d'un matériau époxyde- Contribution à l'étude des propriétés électriques*, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de Sfax-Conservatoire National des Arts et Métiers (France), 2006.
- [18] J.P. Trotignon, M. Piperaud, J. Verdu, A. Dobraczynski, *Précis de matières plastique : Structures. Propriétés. Mise en œuvre et Normalisation*, AFNOR-NATHAN, 1994.
- [19] F. Gugumus, *Physico-chemical aspects of polyethylene processing in open mixers I: Review of published work*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 66, No. 2, pp. 161-172, November 1999.
- [20] Y.N. Gupta, A. Chakraborty, G.D. Pandey, D.K. Setua, *Thermal and thermooxidative degradation of engineering thermoplastics and life estimation*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 92, No. 2, pp. 1737-1748, May 2002.
- [21] T. Zaharescu, S. Jipa, R. Setnescu, J. Brites, M.A. Esteves, B. Gigante, *Synergistic effects on thermal stability of ethylene-propylene elastomers stabilized with hindered phenols and secondary amines*, Polymer Testing, Vol. 21, No. 2, pp. 149-153, 2002.
- [22] M. Iring, Z. Fodor, K. Barabas, T. Kelen, F. Tudos, *The effect of reaction conditions on LDPE oxidation*, Polymer Bulletin, Vol. 16, No. 2, pp.159-165, August 1986.
- [23] M. Toselli, A. Saccani, F. Pilati, *Thermo-oxidative resistance of crosslinked polyethylene (XLPE) coated by hybrid coatings containing graphene oxide*, surface and Coatings Technology, Vol. 258 , pp. 503-508, November 2014.
- [24] B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, *Oxidation induced embrittlement in polypropylene-a tensile testing study*, Polymer degradation and stability, Vol. 70, No.3, pp. 333-340, 2000.

- [25] F. Nizeyimana, Etude du vieillissement hydrolytique et thermo-oxydatif de blindages neutroniques, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale d'Arts et Métiers, Paris, France, 2012.
- [26] M. Celina, G.A. George, *Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 48, No. 2, pp. 297-312, 1995.
- [27] J.V. Gulmine, L. Akcelrud, *Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE*, European Polymer Journal, Vol. 42, No. 3, pp. 553-562, March 2006.
- [28] J. Ducelle, N. Huet, V. Bellenger, *Oxidation induced Shrinkage of Thermally aged epoxy networks*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 81, No. 2, pp.239-248, 2003.
- [29] N.S. Allen, M. Edge, D. Holdsworth, A. Rahman, F. Catalina, E. Fontan, A.M. Escalona, F.F. Sibon, *Ageing and spectroscopic properties of polyethylenes: comparison with metallocene polymer*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 67, No.1, pp. 57-67, January 2000.
- [30] L. Guadagno, C. Naddeo, V. Vittoria, G. Camino, C. Cagnani, *Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE)*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 72, No. 1, pp. 175-186, 2001.
- [31] P. Gijsman, G. Meijers, G. Vitarelli, *Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 65, No. 3, pp. 433-441, September 1999.
- [32] A. Barlow, *The chemistry of polyethylene insulation*, IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 7, No. 1, pp. 8-19, January-February 1991.
- [33] Q. Zhao, X. Li, J. Gao, Z. Jia, *Evaluation of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) aging in UV/ condensation environment by principal component analysis (PCA)*, Materials Letters, Vol. 63, No. 20, pp. 1647-1649, August 2009.
- [34] S. Chambon, M. manceau, M. Firon, S. Cros, A. Rivaton, J. Gardette, *Photo-oxidation in an ¹⁸O₂ atmosphere: A powerful tool to elucidate the mechanism of UV-visible light oxidation of polymers – Application to the photodegradation of MDMO-PPV*, Polymer, Vol. 49, No. 15, pp. 328-3294, July 2008.
- [35] S. Bhargava, M. Kubota, R.D. Lewis, S.G. Advani, A.K. Prasad, T.M. Deitzel, *Ultraviolet, water, and thermal aging studies of a waterborne polyurethane elastomer-based high reflectivity coating*, Progress in Organic Coatings, Vol. 79, pp. 75-82, February 2015.
- [36] D. Briassoulis, A. Aristopoulou, M. Bonora, I. Verlodt, *Degradation characterisation of agricultural low-density polyethylene film*, Biosystems Engineering, Vol. 88, No. 2, pp. 131-43, June 2004.
- [37] V. Pintus, S. Wei, M. Schreiner, *Accelerated UV ageing studies of acrylic, alkyd, and polyvinyl acetate paints: Influence of inorganic pigments*, Microchemical Journal, Vol. 124, pp. 949-961, January 2016.
- [38] F.A. Bottino, A.R. Cinquegrani, G. Di Pasquale, L. Leonardi, A. Pollicino, *Chemical modification, mechanical properties and surface photooxidation of films of polysty-*

- rene, *Polymer Testing*, Vol. 12, No. 4, pp. 405-411, June 2003.
- [39] E. Yousif, R. Haddad, *Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review*, Springer-Plus, Vol. 2, No. 1, pp. 398-430, 2013.
- [40] G. Mertz, *Evolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques de composites à base caoutchoucs lors du photo-vieillessement*, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2011.
- [41] L. Douminge, *Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence*, Thèse de Doctorat, Université La Rochelle, France, 2010.
- [42] H. Cui, R. Hanus, M.R. Kessler, *Degradation of ROMP-based bio-renewable polymers by UV radiation*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 98, No. 11, pp. 2357-2365, November 2013.
- [43] P.O. Bussiere, J.L. Gardette, J. Lacoste, M. Baba, *Characterization of photodegradation of polybutadiene and polyisoprene: chronology of crosslinking and chain-scission*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 88, No. 2, pp. 182-188, May 2005.
- [44] M.J. Melo, S. Bracci, M. Camaiti, O. Chiantore, F. Piacenti, *Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 66, No. 1, pp. 23-30, October 1999.
- [45] N. Nagai, T. Matsunobe, T. Imai, *Infrared analysis of depth profiles in UV-photochemical degradation of polymers*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 88, No. 2, pp. 224-233, May 2005.
- [46] S. Oprea, V. Oprea, *Mechanical behavior during different weathering tests of the polyurethane elastomers films*, *European Polymer Journal*, Vol. 38, No. 6, pp. 1205-1210, June 2002.
- [47] B.U. Ahn, S.K. Lee, S.K. Lee, J.H. Park, B.K. Kim, *UV curable polyurethane dispersions from polyisocyanate and organosilane*, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 62, No. 3, pp. 258-264, May 2008.
- [48] Z.F. Wang, B. Wang, X.M. Ding, M. Zhang, L.M. Liu, N. Qi, J.L. Hub, *Effect of temperature and structure on the free volume and water vapor permeability in hydrophilic polyurethanes*, *Journal of Membrane Science*, Vol. 241, No. 2, pp. 355-361, October 2004.
- [49] Q. Zhao, X. Li, J. Gao, *Aging of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) in artificial weathering environment*, *Polymer and Degradation Stability*, Vol. 92, No. 10, pp. 1841-1846, October 2007.
- [50] D. Rosu, L. Rosu, C.N. Cascaval, *IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation*, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 94, No. 4, pp. 591-596, April 2009.
- [51] C. Andersson, J. Johnson, L. Järnström, *Ultraviolet-induced aging of flexographic printing plates studied by thermal and structural analysis methods*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 112, No. 3, pp. 1636-1646, May 2009.

- [52] R. Scaffaro, D.N. Tzankova, F.P. La Mantia, *A new equipment to measure the combined effects of humidity, temperature, mechanical stress and UV exposure on the creep behavior of polymers*, Polymer Testing, Vol. 27, No. 1, pp. 49-54, February 2008.
- [53] S. Baxamusa, T. Laurence, M. Worthington, P. Ehrmann, *Photo-oxidation of polymer-like amorphous hydrogenated carbon under visible light illumination*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 122, pp. 133-138, December 2015.
- [54] K.S. Toohey, T.A. Blanchet, D.D. Heckelman, *Effect of accelerated aging conditions on resultant depth-dependent oxidation and wear resistance of UHMWPE joint replacement bearing materials*, Wear, Vol. 255 No. 7-12, pp. 1076-1084, August-September 2003.
- [55] B. Menzel, T.A. Blanchet, *Enhanced wear resistance of gamma-irradiated PTFE and FEP polymers and the effect of post-irradiation environmental handling*, Wear, Vol. 258, No. 5-6, pp. 935-941, February 2005.
- [56] M. Ramanujam, V. Wachtendorf, P.J. Purohit, R. Mix, A. Schönhals, J.F. Friedrich, *A detailed dielectric relaxation spectroscopy study of artificial UV weathered low density polyethylene*, Thermochemica Acta, Vol. 530, pp. 73-78, February 2012.
- [57] A. Tidjani, *Aspects fondamentaux du comportement chimique et physique des polyéthylènes basse densité linéaires soumis à l'oxydation thermique et au rayonnement U ou γ . Analyse de surface des polymères photo-oxydes*, Thèse de doctorat, Université de Dakar, Mali, 2006
- [58] A. Ammala, A.J. Hill, P. Meakin, S.J. Pass, T.W. Turney, *Degradation studies of polyolefins morphology transport nanoparticule Zinc Oxide UV Stabilizers*, Journal of Nanoparticule Research, Vol. 4, No. 1, pp. 167-174, April 2002.
- [59] C. Saron F. Zulli, M. Giordano, M.I. Felisberti, *Influence of copper-phthalocyanine on the photodegradation of polycarbonate*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, No. 12, pp. 3301-3311, December 2006.
- [60] K.I.M. Dos Santos, P.I.M Suarez, J.C. Rubim, *Photo-degradation of synthetic and natural polyisoprenes at specific UV radiations*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 90, No. 1, pp. 34-43, October 2005.
- [61] A. Tidjani, *Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions*. Polymer Degradation and Stability, Vol. 68, No. 3, pp. 465-469, May 2000.
- [62] A. Valadez-Gonzalez, J.M. Cervantes-Uc, L. Valeva, *Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene : I. Accelerated UV chamber exposure test*. Polymer Degradation and Stability, Vol. 63, No. 2, pp. 253-260, February 1999.
- [63] S. Wu, G. Ji, J. Shen, *A study on ultraviolet irradiation modification of high-density polyethylene and its effect in the compatibility of HDPE/PVA fiber composites*, Materials Letters, Vol. 57, No. 18, pp. 2647-2650, May 2003.
- [64] J.R. White, A.V. Shyichuk, *Effect of stabilizer on scission and crosslinking rate changes during photo-oxidation of polypropylene*, Polymer Degradation and Stabil-

- ity, Vol. 92, No. 11, pp. 2095-2101, November 2011.
- [65] I.H. Craig, J.R. White, A.V. Shyichuk, I. Syrotynska, *Photo-induced scission and crosslinking in LDPE, LLDPE, and HDPE*, Polymer Engineering and Science, Vol. 45, no. 4, pp. 579-587, April 2005.
- [66] J.R. White, A.V. Shyichuk, *Macromolecular scission and crosslinking rate changes during polyolefin photo-oxidation*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 92, No. 7, pp. 1161-1168, July 2007.
- [67] R. Arora, V. Tripathi, *Effect of ultra violet irradiation on low voltage cable insulation*, Conference Records of the IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Indianapolis, 19-22 September 2004.

III

Techniques expérimentales

Résumé : Dans ce chapitre nous présenterons le matériau d'étude et le mode opératoire pour sa mise en œuvre sous forme de plaques. Nous détaillerons par la suite les différents protocoles de vieillissement (électrique, thermique, UV) du matériau. Enfin, nous énoncerons les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation électrique, mécanique, physique et physico-chimique.

Sommaire

I	Introduction	56
II	Préparation des échantillons	56
II.1	Caractéristiques du matériau	56
II.2	Mode opératoire	57
II.3	Formes et dimensions des éprouvettes	57
III	Dispositifs expérimentaux	58
III.1	Vieillessement électrique	58
III.2	Vieillessement thermique	59
III.3	Vieillessement sous rayonnements ultraviolets (UV)	60
IV	Méthodes expérimentales	61
IV.1	Propriétés électriques	61
IV.2	Propriétés mécaniques	65
IV.3	Propriétés physiques	66
IV.4	Caractérisation physico-chimique	70
V	Protocole des essais	75
VI	Conclusion	76

I. Introduction

LES TRAVAUX abordés dans cette thèse se rapportent à l'effet du champ électrique et des paramètres environnementaux (température et rayonnements UV) sur les propriétés électriques, mécaniques physiques et physico-chimique du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC). L'objectif de ce chapitre est la présentation des dispositifs expérimentaux utilisés pour les différents vieillissements et la description des techniques expérimentales utilisées pour les différentes mesures.

II. Préparation des échantillons

II.1 Caractéristiques du matériau

Le matériau d'étude est le PRC utilisé par la société ENICAB de Biskra (filiale de General cable) pour l'isolation des câbles moyenne et haute tension (figure III.1). Les granulés du polyéthylène réticulable proviennent de la firme autrichienne BOREALIS commercialisé sous l'appellation LE4201R. Les caractéristiques du matériau données par le tableau III.1 sont fournies par le fabricant dans la fiche technique donnée en annexe (voir annexe.1).

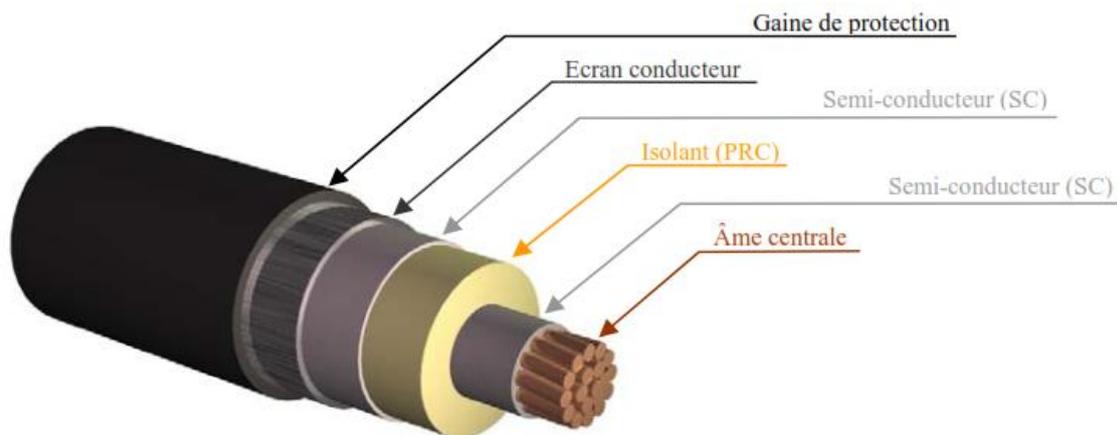


Figure III.1. Constituants d'un câble à haute tension [1].

Propriété	Norme	Valeur
Constante diélectrique	IEC 60250	2.3
Facteur de pertes (50Hz)	IEC 60250	0.0003
Résistivité Volumique sous DC	IEC 60093	10^{15} Ohm.cm
Résistance à la traction $(250mm / min)^2$	ISO 527	> 17 MPa
Allongement à la rupture $(250mm / min)^2$	ISO 527	> 450 %

Tableau III.1. Principales propriétés du polyéthylène utilisé pour la fabrication de plaques de PRC.

II.2 Mode opératoire

Les plaques du PRC sont fabriquées dans le Laboratoire de Chimie de l'ENICAB-Biskra selon le processus suivant : Des granulés de polyéthylène réticulable chimiquement sont placés dans les moules d'une presse POLYSTAT 300S (380V, 50Hz, 11kW), montrée sur la figure III.2, sous une température de 130° dite température de préchauffage sous plusieurs pressions et durant plusieurs durées. Une fois la fusion totale est obtenue, la pression doit être maintenue à 300 bars et la température augmentée jusqu'à 180°C. Ces conditions (T=180°C et P=300bars) sont maintenues pendant deux minutes pour avoir une réticulation totale du matériau. Par la suite, on refroidit à 45°C, et obtenir ainsi des plaques de polyéthylène réticulé chimiquement de forme carré 13.5 cm×13.5 cm et 2±0.2 mm d'épaisseur.



Figure III.2. Vue de la presse utilisée pour la fabrication des plaques de PRC.

II.3 Formes et dimensions des éprouvettes

La forme et les dimensions des éprouvettes dépendent de la nature de la mesure ainsi que de la propriété à étudier :

- a) Les éprouvettes utilisées pour la mesure des propriétés diélectriques (Permittivité, et facteur de pertes diélectriques), des propriétés physiques et de la résistivité volumique sont de forme carrée de 3 cm×3 cm.
- b) Des éprouvettes de forme carrée de 13.5 cm × 13.5 cm sont utilisées pour la mesure de la résistivité surfacique.
- c) Conformément à la norme CEI 60811.1.1. [2], la mesure de l'allongement à la rupture, de la résistance à la traction se fait avec des éprouvettes sous forme d'haltères de 5 cm

de longueur. La mesure de la dureté de surface est quant à elle effectuée sur des éprouvettes carrées de $2\text{cm}\times 2\text{cm}$.

- d) Des éprouvettes de forme carrée de $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ sont utilisées pour la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FITR) et pour la microscopie électronique à balayage (MEB).

III. Dispositifs expérimentaux

III.1 Vieillessement électrique

Le vieillissement électrique des échantillons est obtenu en les plaçant en sandwich entre deux électrodes planes. Afin d'éviter tout contournement, nous avons placé une barrière diélectrique en polypropylène de 1 mm d'épaisseur entre l'éprouvette et l'électrode reliée à la terre. Les échantillons sont soumis à un champ électrique de $5\text{kV}_{\text{eff}}/\text{mm}$ pendant différentes périodes allant de 2 à 24 heures.

Le schéma du dispositif expérimental utilisé pour cette étude est représenté sur la figure III.3. Les électrodes cylindriques utilisées sont en acier chromé de 9 cm de diamètre ayant le profil de Rogowski comme le montre la figure III.4. L'électrode supérieure est reliée à la haute tension et l'électrode inférieure est reliée à la terre.

Les électrodes sont portées par un support en bakélite conçu de manière à ce qu'elles soient parfaitement opposées et perpendiculaires par rapport au plan et faciliter le réglage de la distance inter-électrodes et d'avoir un bon contact avec l'échantillon (figure III.5). La variation de la tension est obtenue par l'auto-transformateur (voir annexe. 2) se trouvant dans le pupitre de commande (voir annexe. 4).

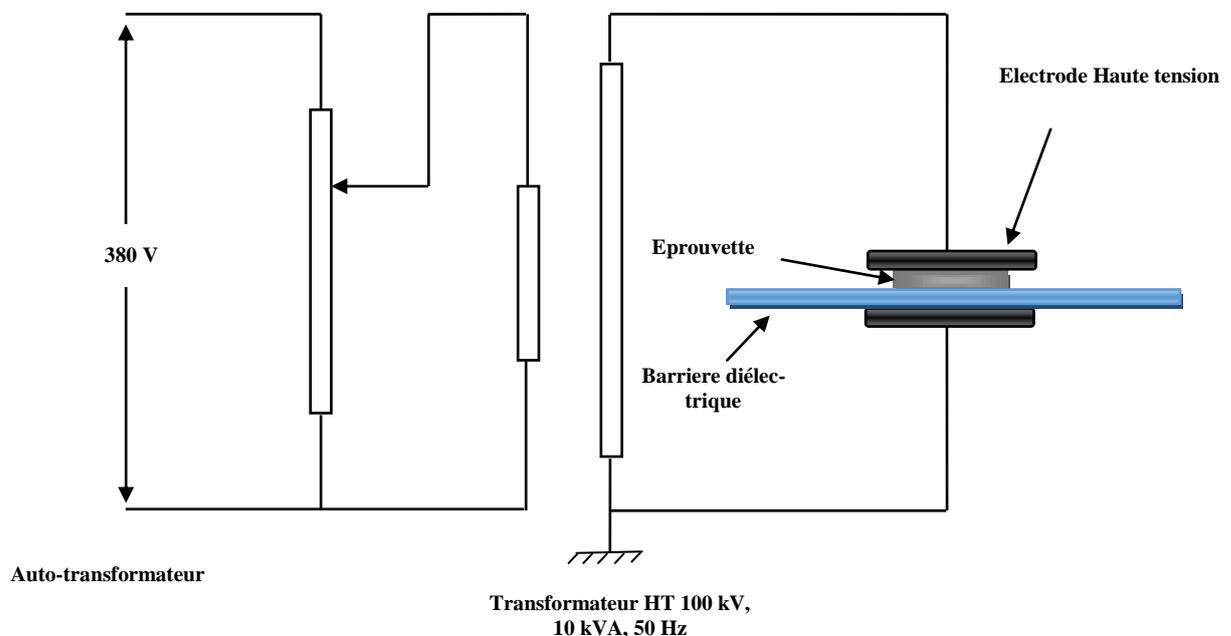


Figure III.3. Montage expérimental pour le vieillissement électrique.

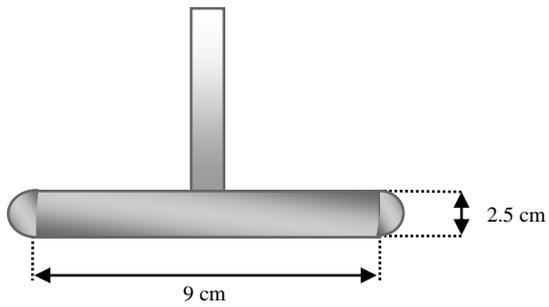


Figure III.4. Forme et dimensions des électrodes.

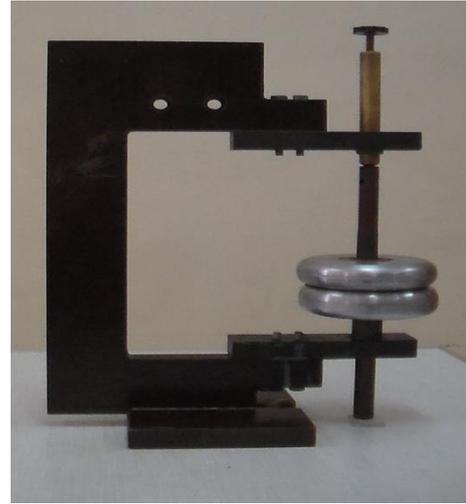


Figure III.5. Support des électrodes.

III.2 Vieillessement thermique



Figure III.6. Vue de l'étuve utilisée pour le vieillissement thermique.

Le vieillissement thermique des échantillons est effectué dans des étuves à convection naturelle de marque NUVE, type FN 500, ayant les caractéristiques suivantes :

- Gamme de température : température ambiante $+5^{\circ}\text{C}/250^{\circ}\text{C}$ avec une erreur de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.
- Système de contrôle à microprocesseur PID programmable.

- Panneau de contrôle facile à utiliser incluant des affichages numériques de la température et du temps.
- Minuterie à démarrage différé.
- Excellente uniformité et stabilité de la température par haut niveau d'isolation et système de contrôle à microprocesseur.
- Chambre en aluminium anodisé.
- Distribution de la température très homogène obtenue par convection naturelles de l'air.
- Basse perte de température grâce à la porte pressant fermement sur le joint de la chambre.
- Sortie d'évacuation externe pour le rejet de vapeur d'eau.
- Thermostat de sécurité standard.

Le vieillissement se fait durant différentes périodes allant de 200 jusqu'à 2400 heures et sous deux températures constantes et différentes 80° C et 100° C.

III.3 Vieillissement sous rayonnements ultraviolets (UV)

Le vieillissement sous rayonnements UV a été effectué dans une enceinte conçue spécialement. Elle est de forme parallélépipédique (80×60×60cm) fabriquée en plexiglas et isolée de l'extérieur avec du polystyrène (figure III.7). Les parois internes de l'enceinte sont couvertes d'aluminium ayant un coefficient de réflexion de 0.95 permettant de minimiser la déperdition de rayonnements émis par les sources UV. La source de rayonnement est composée d huit lampes de marque Phillips Actinic BL TDK de 36W (voir annexe.5). Le Spectre des sources est majoritairement situé dans la région UV-A (voir annexe.6). Les longueurs émises se situent entre 350nm et 400nm. Les lampes émettent aussi un une faible quantité de radiations dans la région UV-B (280 à 315nm). Les éprouvettes de PRC sont placées à une distance de 10cm des sources UV [3]. La durée du vieillissement varie de 20 à 240 heures. Le vieillissement a été effectué sous une température comprise entre 50°C et 60°C.



Figure III.7. Vue de la chambre de vieillissement sous UV.

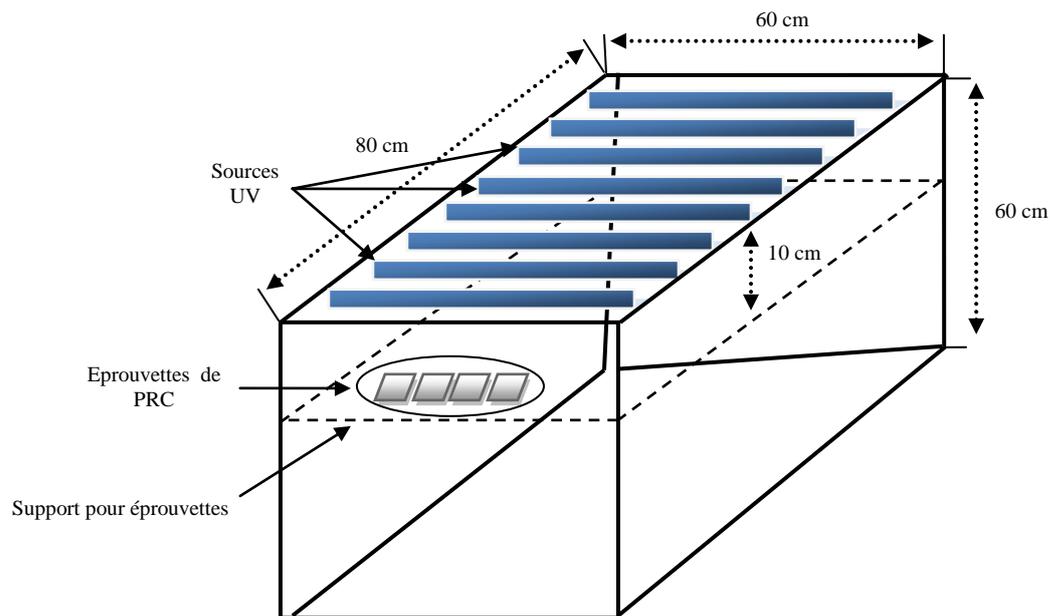


Figure III.8. Montage expérimental pour vieillissement sous UV.

IV. Méthodes expérimentales

IV.1 Propriétés électriques

IV.1.1 Caractérisation diélectrique



Figure III.9. Montage expérimental utilisé pour la caractérisation diélectrique.

La caractérisation diélectrique a été effectuée au Laboratoire des Technologies Avancées du Génie Electrique (*LATAGE*) de l'UMMTO. Les caractéristiques diélectriques des éprouvettes sont mesurées à l'aide d'un LCR-mètre de type Instek-PCR 817. Cet appareil permet la mesure précise de la permittivité relative et du facteur de pertes diélectriques, sous faible ten-

sion (n'excédant pas 2V), sur une gamme de fréquence allant de 0.012 kHz à 10 kHz. Le LCR-mètre est relié à une cellule de mesure qui comporte deux électrodes cylindriques et identiques en bronze. Les éprouvettes vierges et soumises aux différentes contraintes sont placées dans cette même cellule connectée à l'appareil de mesure avec des câbles les plus courts possibles. Les propriétés diélectriques sont mesurées sous une tension de 1V à des fréquences allant de 0.5 kHz à 10 kHz.

IV.1.1.1 Permittivité relative

Généralement, la permittivité écrite sous sa forme complexe est donnée par :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (\text{III.1})$$

La partie réelle ε' de la permittivité complexe ε^* , représente la permittivité relative ou la constante diélectrique, elle nous renseigne sur la capacité du diélectrique à stocker la charge en présence du champ électrique. La permittivité relative est fonction de l'épaisseur de l'éprouvette ainsi que de la géométrie des électrodes de mesure et a comme équation :

$$\varepsilon' = \frac{C.e}{\varepsilon_0.S} \quad (\text{III.2})$$

Où C est la capacité de l'éprouvette placée en sandwich entre les électrodes de mesure, e est l'espace inter-électrode qui est égale à l'épaisseur de l'éprouvette, S est la surface de l'électrode de mesure et $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ est la permittivité du vide.

IV.1.1.2 Facteur de dissipation

Le facteur de dissipation diélectrique, appelé aussi tangente de l'angle de perte ou $\tan\delta$, δ étant l'angle complémentaire de déphasage entre la tension appliquée au diélectrique et le courant qui en résulte, selon la théorie de Debye le facteur de dissipation est donné par :

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{III.3})$$

IV.1.1.3 Indice de pertes diélectriques

La partie imaginaire ε'' de la permittivité complexe représente les pertes diélectriques ou bien l'indice de pertes diélectriques. Ces pertes dépendent de la conductivité et des phénomènes de relaxation et de polarisation dipolaire, l'indice de perte est donné par :

$$\varepsilon'' = \tan\delta.\varepsilon' \quad (\text{III.4})$$

IV.1.2 Résistivité surfacique

La mesure de la résistivité surfacique a été effectuée au Laboratoire de Physique de l'entreprise *ELECTRO-INDUSTRIES d'Azazga*. La résistance surfacique a été mesurée à l'aide d'un térahomètre de marque Knick et d'une cellule de mesure composée de trois électrodes. Le système d'électrodes contient une électrode de garde de 5 cm de diamètre, une électrode gardée de 6 cm de diamètre et d'une contre électrode de 11 cm de diamètre. L'essai a été effectuée conformément aux recommandations de la norme CEI 60093 [4] et VDE 0303-3 [5], sous une tension continue de 500V et une fréquence de 50 Hz et à température ambiante. La durée d'application de la tension est de 60s.

La résistivité surfacique est fonction des configurations et dimensions des électrodes utilisées. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\rho_s = R_s \cdot \frac{P}{g} \quad (\text{III.5})$$

Où R_s est la résistance mesurée en ohm, P est le périmètre effectif ($P = \pi (D_1 + D_2)/2$) de l'électrode gardée et g ($(D_2 - D_1)/2$) est la distance entre l'électrode gardée et l'électrode de garde.

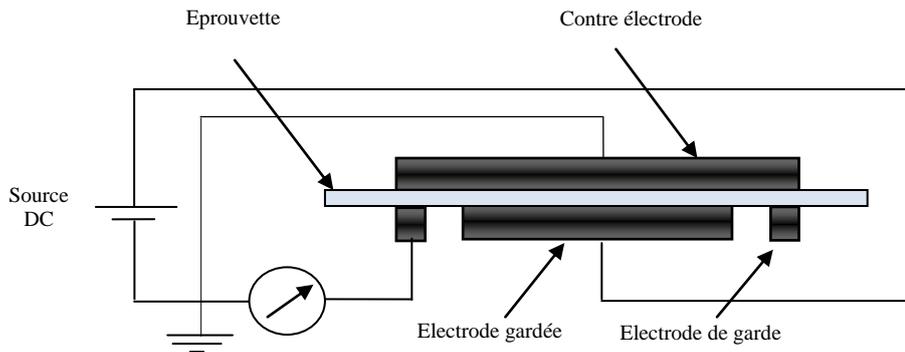


Figure III.10. Branchement type pour la mesure de la résistivité surfacique.

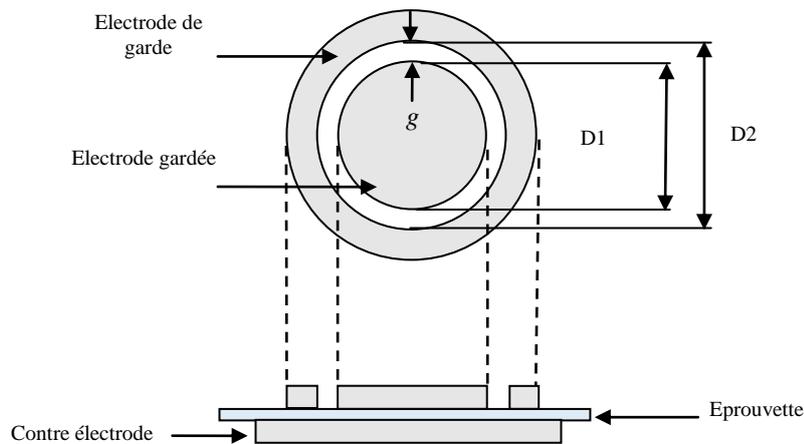


Figure III.11. Configuration du système d'électrode utilisé pour la mesure de la résistivité surfacique.

IV.1.3 Résistivité volumique

La mesure de la résistivité volumique a été effectuée au Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux (*LISM*) de l'université de REIMS. La résistance volumique a été calculée à partir de la pente des courbes I-V mesurées avec un pico-ampèremètre / source de tension, type Hewlett-Packard 4140B automatisé. La résistivité volumique a été déterminée avec une tension appliquée comprise entre -1 et +50 V et la mesure du courant. Nous avons ensuite déterminé la résistivité volumique à l'aide de la relation suivante :

$$\rho_v = \frac{R.S}{e} \quad (\text{III.6})$$

Avec : ρ_v : Résistivité volumique de l'éprouvette en $\Omega \cdot \text{cm}$.

R : Résistance de l'isolant en Ω .

S : Surface de l'isolant en cm^2 .

e : Epaisseur de l'éprouvette en cm .

La surface S de l'éprouvette est donnée par la formule suivante [6] :

$$S = \frac{\pi(d_1 + h)^2}{4} \quad (\text{III.7})$$

Avec : d_1 : Diamètre de l'électrode gardée.

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

Dans notre cas $S = 1.02 \text{cm}^2$.

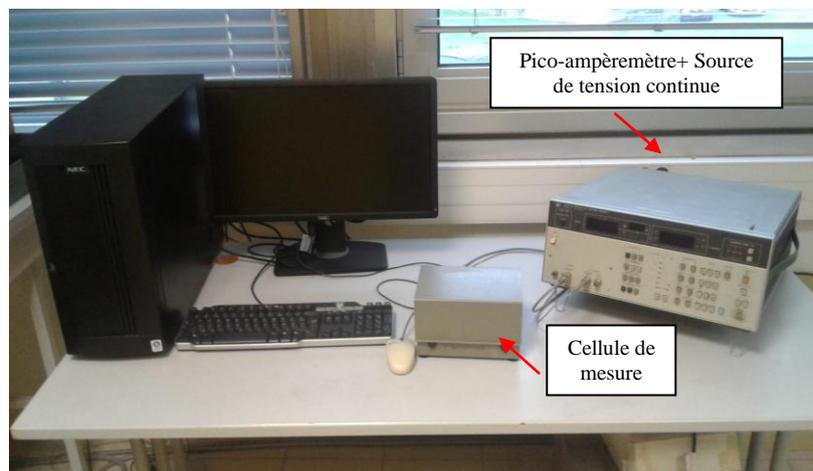


Figure III.12. Dispositif expérimental pour la mesure de la résistivité volumique.

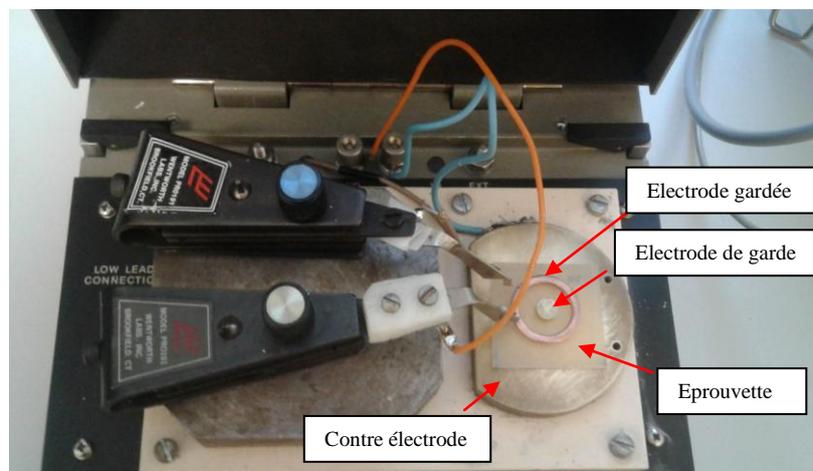


Figure III.13. Système d'électrodes utilisé pour la mesure de la résistivité volumique.

IV.2 Propriétés mécaniques

Le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques du PRC (allongement à la rupture, résistance à la traction et dureté de surface) soumis aux différentes contraintes a été effectué au laboratoire de physique de l'entreprise *ELECTRO-INDUSTRIES*.

IV.2.1 Mesure de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction

L'appareil utilisé pour l'essai de traction est de marque SCHENCK-TREBEL. Il permet de mesurer simultanément l'allongement à la rupture et la résistance à la traction sur la même éprouvette. La machine comprend un dynamomètre muni de deux mâchoires exerçant un effort de traction croissant. Cette conception permet d'étirer une éprouvette de dimension donnée à une vitesse constante et appropriée. Avant l'essai nous avons mesuré la section droite de l'éprouvette à étirer. Ensuite nous avons tracé deux repères distants de 20 mm sur la partie étroite de l'éprouvette où se produira la rupture.

L'essai consiste à effectuer une traction à une vitesse de réglage constante (50mm/mn) jusqu'à la rupture sur l'éprouvette. Une mesure de l'allongement à la rupture et une notation de la charge à la rupture sont faites simultanément.



Figure III.14. Dispositif utilisé pour les essais d'allongement à la rupture et de résistance à la traction.

L'allongement à la rupture est exprimé en (%) et régit par la relation suivante :

$$A(\%) = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad (\text{III.8})$$

Où :

L_0 est la longueur entre les deux repères tracés initialement avant rupture de l'éprouvette ($L_0=20\text{mm}$).

L : La longueur entre les deux repères tracés après rupture de l'éprouvette.

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

$$R_T = \frac{F_t}{S} \quad (\text{III.9})$$

R_T : La résistance à la traction en N/mm^2 .

F_t : La force de traction en N.

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

IV.2.2 Mesure de la dureté de surface

Un testeur de dureté de type AMSLER est utilisé dans cette mesure. La procédure consiste à appliquer une charge à l'éprouvette pendant 5 secondes. La valeur de la dureté exprimée en *Shore D* est donnée par l'aiguilleur.

IV.3 Propriétés physiques

IV.3.1 Mesure de la perte de masse et du taux d'absorption d'eau

Les mesures de la perte de masse et de l'absorption d'eau sont effectuées au Laboratoire de Sciences des Matériaux (*SDM*) de l'UMMTO. La perte de masse et le taux d'absorption d'eau sont mesurés à l'aide d'une balance électronique de type KERN ABT.100-5M de 10^{-5} g de précision. Cette balance est enfermée à l'intérieur d'une enceinte afin d'éviter tout courant d'air. L'éprouvette à peser est insérée par la porte de cette même enceinte.



Figure III.15. Balance utilisée pour la mesure de la perte de masse et de l'absorption d'eau.

Les éprouvettes sont pesées avant vieillissement et juste après leurs prélèvements. La perte de masse d'un échantillon soumis aux différentes contraintes est donnée par la relation suivante :

$$M_p (\%) = ((m_0 - m) / m_0) \times 100 \quad (\text{III.10})$$

Où m_0 est la masse initiale et m est la masse finale.

Après prélèvement, les éprouvettes destinées à l'étude de l'absorption d'eau sont pesées puis immergées dans de l'eau distillée pendant 24 heures jusqu'à saturation, puis séchées dans une étuve à 102°C pendant 2 heures [7]. Les éprouvettes sont ensuite pesées à nouveau. Le taux d'absorption d'eau est donné par la relation suivante :

$$E_A (\%) = ((m_2 - m_1) / m_1) \cdot 100 \quad (\text{III.11})$$

Où m_2 et m_1 sont respectivement les masses à l'état mouillé et sec de l'éprouvette.

IV.3.2 Evaluation de l'hydrophobicité et du travail d'adhésion

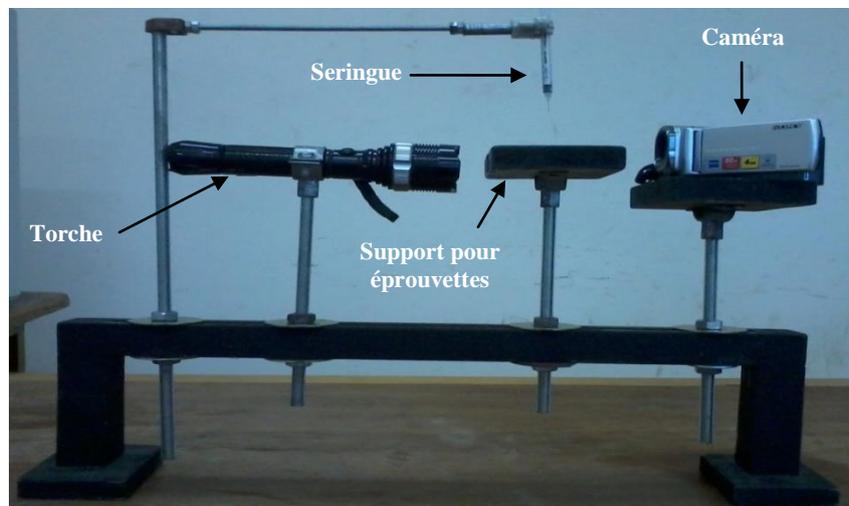


Figure III.16. Dispositif utilisé pour la mesure de l'angle de contact.

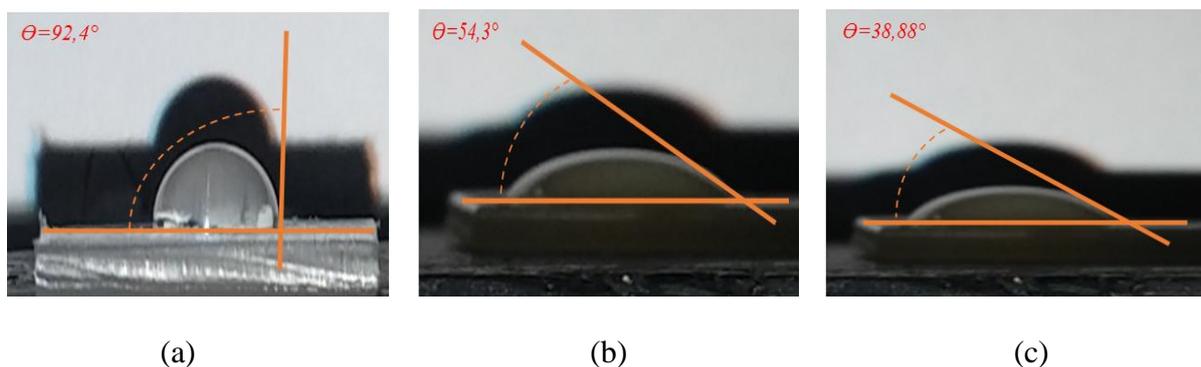


Figure III.17. Angles de contact d'éprouvettes de PRC vierge et exposées aux rayonnements UV : (a)/ Non exposé, (b)/ 120 heures d'exposition, (c)/ 240 heures d'exposition.

Le degré d'hydrophobicité constitue un des paramètres qui nous informent sur l'évolution de l'état de surface d'un matériau. L'hydrophobicité est caractérisée par la mesure de l'angle de contact formé par une goutte de liquide (eau) déposée à la surface de l'éprouvette et le calcul de l'énergie d'adhésion en fonction de la durée d'application de la contrainte.

Afin d'étudier l'effet des différentes contraintes sur l'hydrophobicité du PRC, nous avons conçu un dispositif (figure III.16) dont le principe est celui d'un goniomètre. Ce dispositif comporte une seringue, une torche, un support pour éprouvettes et une camera à haute résolution.

Afin de déterminer l'angle de contact, nous avons pris des photos de la goutte d'eau déposée sur l'isolant solide à l'aide d'une caméra numérique. Les photos sont ensuite traitées avec le logiciel Autocad afin de déterminer la valeur l'angle de contact.

La variation du travail d'adhésion W_{SL} est obtenue calculé en utilisant le modèle de Young-Dupré (équation 1) en fonction du temps de vieillissement.

$$W_{SL} = \gamma_{SL} \cdot (1 + \cos\theta) \quad (\text{III.12})$$

γ_{SL} : Énergie superficielle correspondant à l'interface liquide-solide (pour l'eau : $\gamma_{SL} = 72,8 \text{ mJ/mm}^2$).

θ : Angle de contact.

IV.3.3 Suivi du changement d'apparence

Le changement d'apparence présente un des facteurs les plus importants interprétant la modification de la structure des polymères isolants. Ainsi nous avons procédé à surveiller la modification de couleur et/ou de morphologie en fonction du temps au cours des différents vieillissements et prendre des photographies qui illustrent ces changements.

IV.3.4 Microscopie optique

IV.3.4.1 Principe de fonctionnement

Le principe du microscope optique repose sur la réflexion de la lumière par les matériaux et l'agrandissement des images effectuées par un jeu de lentilles disposées dans les objectifs et les oculaires. Une source lumineuse émet une lumière focalisée grâce à un condenseur et éclaire l'échantillon pour donner une image agrandie grâce à la lentille objectif. Un miroir permet de transformer l'image sur l'oculaire et sur la caméra. L'étalonnage de mesure de dimensions réelles après agrandissement est effectué au moyen d'une réglette de 1 mm. Cette dernière, fournie avec le microscope, est divisée en 100 subdivisions. La figure III.18 montre le schéma de principe du microscope optique.

IV.3.4.2 Appareil utilisé

Afin de mettre en évidence la microstructure du PRC soumis aux différentes contraintes, nous avons effectué l'examen des surfaces vierges et vieilles.

La microscopie optique a été effectuée au Laboratoire de Sciences des Matériaux (*SDM*) de l'UMMTO. Nous avons utilisé un microscope optique de type HUND WETZLER.T 100, équipé de 4 objectifs de grossissements 40, 100, 200 et 400 fois et deux oculaires avec un grossissement de 10 fois. L'acquisition des micrographies a été effectuée au moyen d'une caméra vidéo solidaire du microscope et reliée à un ordinateur contenant le logiciel d'acquisition (Eye'sCora) et de traitements des résultats (PicedCora).

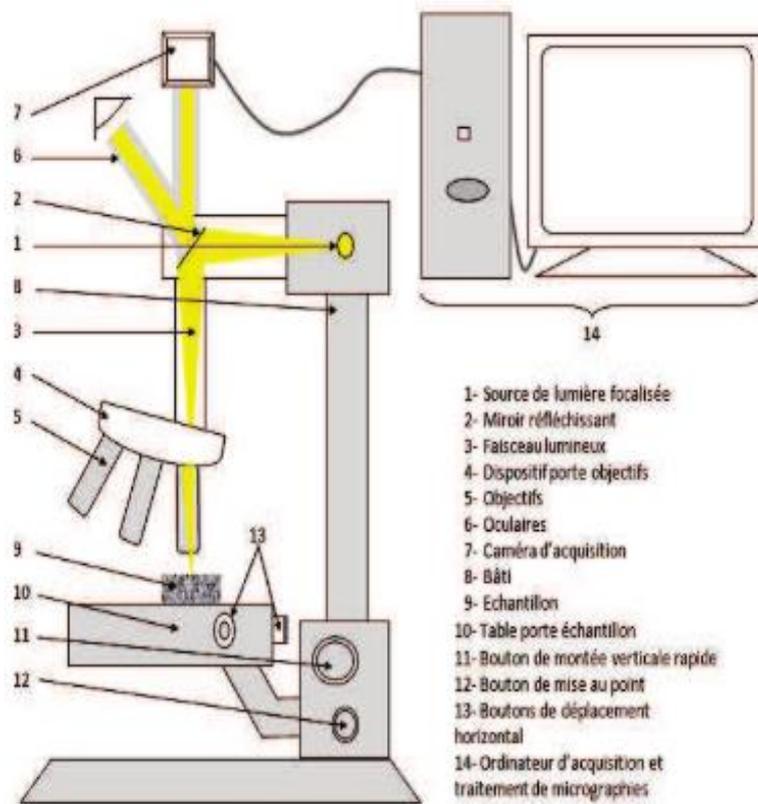


Figure III.18. Schéma de principe du microscope optique [8].

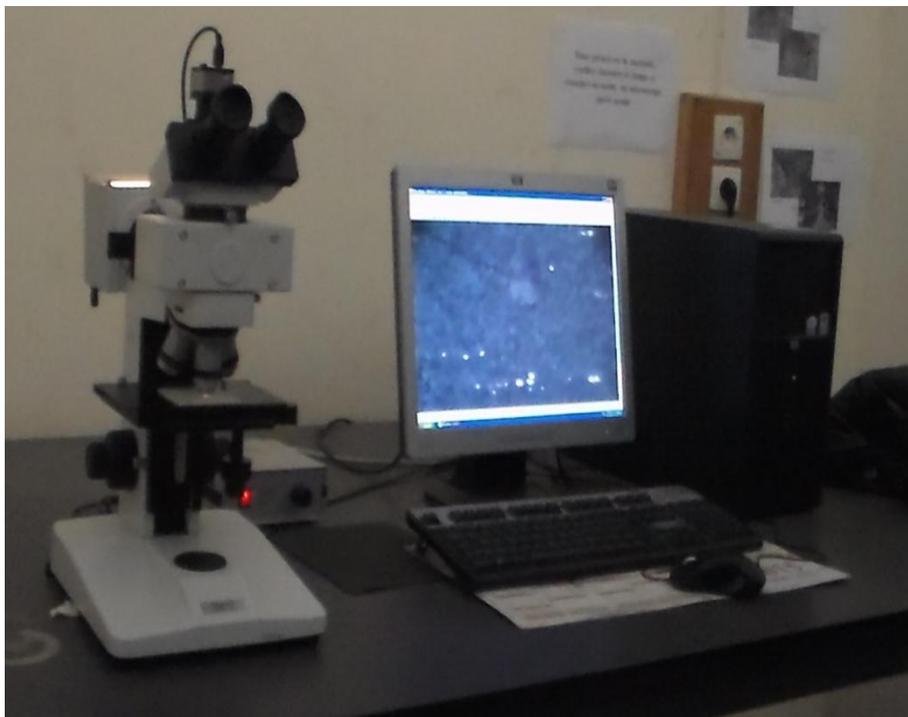


Figure III.19. Photographie du microscope optique utilisé.

IV.4 Caractérisation physico-chimique

IV.4.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Dans le but d'identifier les différents groupements fonctionnels du polymère et d'identifier les composés susceptibles (impuretés) présents à l'état vierge et introduits dans le matériau sous les différents types de vieillissements, une analyse spectroscopique FTIR est menée.

La spectroscopie infrarouge est la plus ancienne spectroscopie vibrationnelle et la plus largement utilisée. Dans une spectroscopie infrarouge, la radiation incidente est absorbée par un ensemble de molécules. Sous l'effet du rayonnement infrarouge, les molécules vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibrations caractéristiques de chaque groupement moléculaire. La condition nécessaire pour qu'une vibration moléculaire soit active en infrarouge est qu'il y ait un changement net dans le moment dipolaire (la variation du moment dipolaire doit être non nulle). Les fortes bandes d'absorption infrarouge correspondent généralement à des vibrations de liaisons polaires. Cette méthode d'analyse est qualitative et non destructive. En effet, Une molécule possède un certain nombre de fréquences de vibrations fondamentales et à chacune d'elles correspond l'absorption d'un rayonnement de même fréquence, c'est le principe d'un oscillateur d'harmonique. Ces fréquences varient de 100 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , et les bandes d'absorption se situent dans l'infrarouge. Le spectre infrarouge d'une molécule complexe peut présenter un grand nombre de bandes d'absorption d'intensités variables, situées à des fréquences quelconques. Le spectre dans sa totalité, est une caractéristique d'une molécule. Deux molécules différentes n'ont pas le même spectre, ce qui fait qu'un spectre infrarouge peut être utilisé comme un moyen d'identification. A une longueur d'onde donnée, l'absorption d'un composé est définie par le rapport entre l'intensité I du rayonnement transmis par l'échantillon et l'intensité I_0 de la source. Ce rapport est appelé transmission ($T = I/I_0$) exprimé généralement en pour-cent [9].

Pour nos essais, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge de type Shimadzu FTIR-8400s installé au Laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux (*LISM*) de l'université de Reims (figure III.20).

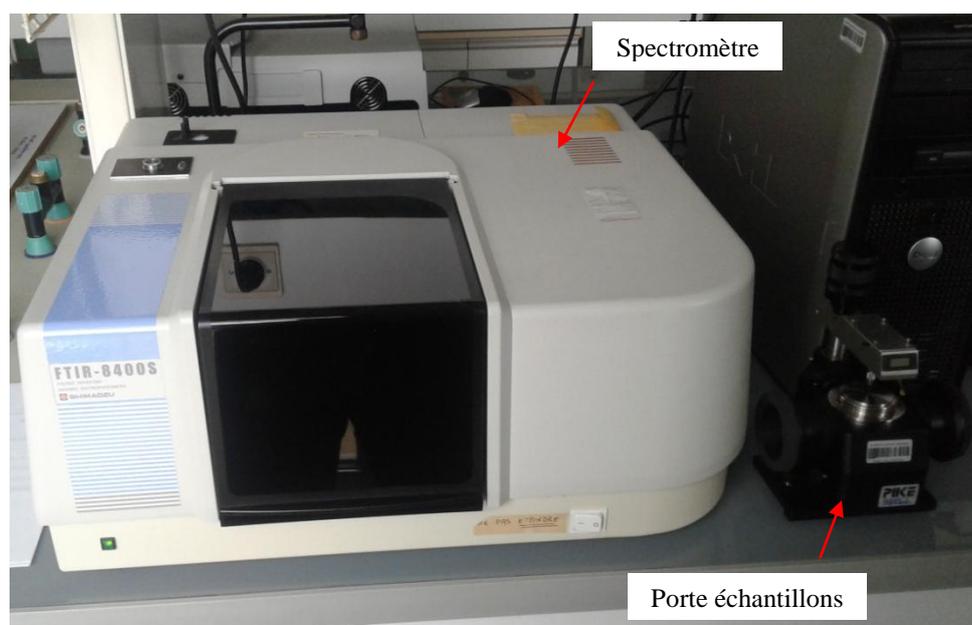


Figure III.20. Spectromètre Shimadzu 8400s utilisé pour l'analyse FTIR

L'échantillon à analyser est inséré dans le spectromètre en utilisant un porte échantillon. La chambre de mesure doit être purgée afin d'éliminer la présence de tout autres constituants qui peuvent erronés les mesures. Pour obtenir un spectre infrarouge complet, un balayage sur une gamme de longueurs d'ondes située entre 650 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} est effectué. Nous effectuons une moyenne de 50 scans (enregistrements) pour chaque échantillon.

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

IV.4.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage MEB est basé sur le principe de l'interaction électrons/matière. Il permet d'obtenir des images de la surface des échantillons avec une grande résolution et de fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide [10].

IV.4.2.1 Constitution d'un microscope électronique à balayage (MEB)

La figure III.21 montre les différentes parties constitutives du MEB et qui sont :

- Une colonne maintenue sous vide;
- Une source d'électrons;
- Un dispositif haute tension pour l'accélération des électrons;
- Un ensemble de lentilles électroniques pour former le pinceau fin et intense;
- Un condenseur final (objectif) et un diaphragme de petit diamètre qui permet de focaliser le pinceau fin sur la surface à examiner;
- Un dispositif de réflexion piloté par un générateur de balayage;
- Une platine porte objet mobile;
- Un détecteur d'électrons et un dispositif d'amplification du signal rapide et à faible bruit ;
- Un système de visualisation d'image;
- Un détecteur d'électrons rétro diffusés et d'un détecteur de rayons X.

IV.4.2.2 Principe de fonctionnement

Les électrons qui irradient l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires comme le montre la figure III.22 :

- Réémission d'électrons et de photons ;
- Absorption d'électrons ;
- Courants induits ;
- Potentiels électriques ;
- Élévation de température locale ;
- Vibration du réseau.

Les électrons accélérés, rétro-diffusés et secondaires sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé

avec le balayage de l'objet (un pic de faible énergie (< 50 eV) : c'est le pic des électrons secondaires et un pic de forte énergie (> 50 eV) : c'est le pic des rétro diffusés).

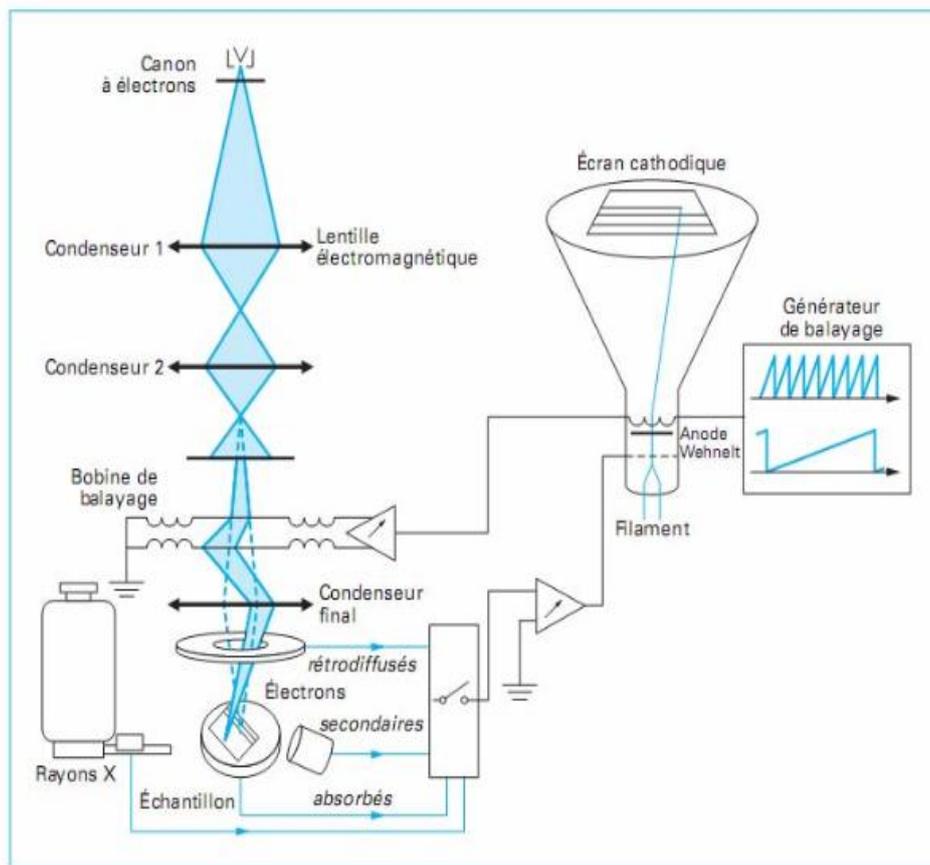


Figure III.21. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB) [10].

IV.4.2.3 Principales émissions électroniques et électromagnétique intervenant dans le MEB

La figure III.22 illustre les principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon

IV.4.2.3.1 Emission d'électrons secondaires

L'émission d'électrons secondaires est provoquée par un choc inélastique des électrons primaires avec les atomes de l'échantillon (voir figure III.23.a). Les électrons secondaires possèdent une énergie faible (entre 5 et 10 eV) les électrons secondaires sont donc émis très près de la surface et sont très sensibles aux irrégularités de la surface. Ils permettent ainsi d'obtenir des renseignements sur la topographie de la surface.

IV.4.2.3.2 Electrons rétro diffusés

Les électrons rétro-diffusés sont ceux n'ayant subis qu'un nombre limité de chocs élastiques avec les atomes de l'échantillon et réémis dans une direction proche de leur direction initiale avec une faible perte d'énergie (voir figure III.23.b). Les électrons rétro-diffusés sont très sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon et à son relief. Ces

électrons peuvent, par conséquent, donner des renseignements sur l'homogénéité chimique de l'échantillon (contraste atomique) et le contraste topographique [11].

IV.4.2.3 Emission de rayons X et d'électrons Auger

Une interaction inélastique d'un électron du faisceau primaire avec un électron d'une couche interne entraîne un transfert d'énergie susceptible d'ioniser l'atome avec émission d'électron secondaire. La lacune laissée par l'électron libéré sera réoccupée par un électron de la couche de niveau le plus externe avec une libération d'énergie égale à la différence entre les deux niveaux d'énergie. La désexcitation se traduit soit par émission d'un photon X, (voir figure III.23.c), soit par émission d'électron Auger (voir figure III.23.d). Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et sont caractéristiques de l'électron qui les a émis.

L'analyse des rayons X ou analyse EDS-X (Energy Dispersive Spectroscopy of X-Rays) permet la caractérisation chimique des différentes phases et obtenir des renseignements sur la nature chimique de l'atome (microanalyse élémentaire). Son principe consiste à enregistrer le rayonnement X produit lorsqu'un point, une ligne ou une surface de l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons. L'impact provoque l'émission de rayons X (raies K, L, M) caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. La détection et le traitement des rayonnements diffusés permettent d'accéder aux teneurs des éléments dans la zone ciblée. De même, le logiciel identifie les rayonnements X caractéristiques émis par une surface de l'échantillon et distingue les différents éléments chimiques correspondants. Ce qui permet d'obtenir une cartographie X où chaque élément est distingué par une couleur. Dans notre cas, l'élément recherché est représenté par une couleur claire dans une zone sombre.

L'analyse des électrons Auger permet d'avoir des informations sur la composition chimique et sur la nature des liaisons chimiques si l'appareil est équipé d'un détecteur d'électron en fonction de leurs énergies et fonctionnant dans des conditions d'ultra vide.

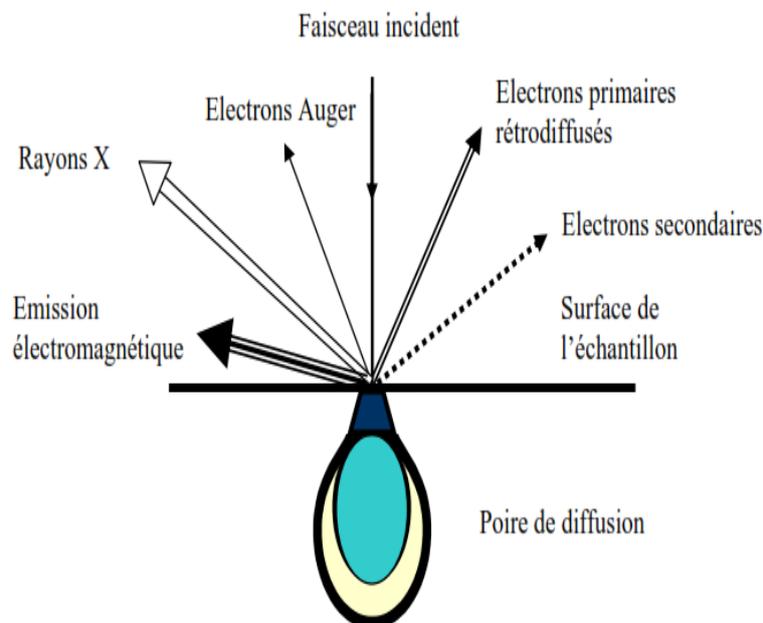


Figure III.22. Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues à l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un échantillon [10].

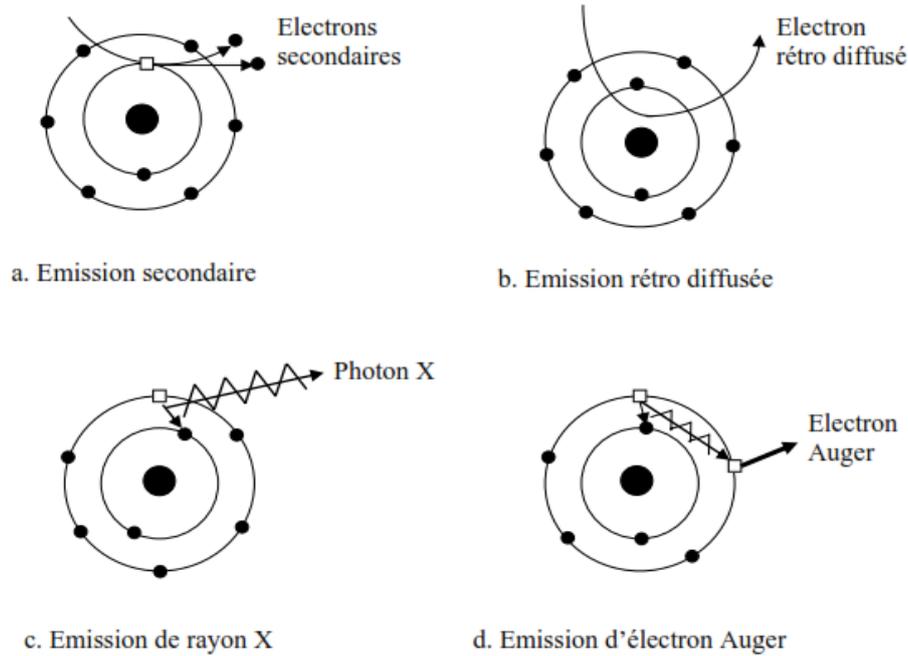


Figure III.23. Principales émissions électroniques [11].

IV.4.2.3.4 Emission cathodoluminescence

L'interaction d'électrons primaires avec un électron de la bande de valence d'un atome de la phase isolante ou semi-conductrice peut former une paire électron-trou instable. La recombinaison de cette paire se fait avec succession de transitions non radiatives et radiatives, source de rayonnement électromagnétique. Cette émission est très sensible aux impuretés et aux défauts cristallins.

IV.4.2.4 Appareil utilisé



Figure III.24. Photographie du microscope électronique à balayage ESEM XL30 Phillips.

Pour nos analyses MEB, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (environnemental) de marque Phillips JOEL XL30 à filament de tungstène (figure III.24) installé au Laboratoire de Physique et Chimie des matériaux (LPCM) de l'UMMTO. Ce microscope fonctionne à des tensions d'accélération du faisceau électronique que nous pouvons faire varier de 0.2 à 20 kV. Le principe de ce type de MEB évite l'accumulation de charges à la surface de l'isolant. Il permet d'observer des échantillons d'isolants sans préparation et adapté à l'étude des échantillons biologiques d'où l'appellation « environnemental ».

V. Protocole des essais

Conformément aux recommandations de la norme CEI 540, les éprouvettes sont conditionnées dans un dessiccateur pendant au moins 20 heures, après prélèvement et avant chaque essai. Exceptionnellement, la mesure de la résistivité surfacique est effectuée avant le conditionnement, vu la sensibilité de cette propriété au temps de repos.

La procédure expérimentale pour les trois types de vieillissements est la suivante:

- Les mesures pour le vieillissement électrique sont faites avec un pas de 2 heures de vieillissement. La durée maximale est de 24 heures.
- Pour le vieillissement thermique, les prélèvements sont effectués après chaque période de 200 heures. La durée totale du vieillissement est 2400 heures.
- Les prélèvements sont effectués après une période de 20 heures d'exposition aux UV. La durée totale du vieillissement est 240 heures.
- Pour chaque type de vieillissement, six éprouvettes sont destinées à l'étude de l'évolution des propriétés électriques. Parmi ces quatre éprouvettes, deux sont destinées à l'étude des variations du facteur de pertes diélectriques, de la permittivité relative et de l'indice de pertes diélectriques, les deux autres sont utilisées pour l'étude des variations de la résistivité surfacique et les deux dernières pour la mesure de la résistivité volumique
- Afin de prendre en compte la dispersion des résultats et pour chaque type de vieillissement, sept éprouvettes sont consacrées pour étudier les variations des propriétés diélectriques du PRC. Parmi ces sept éprouvettes, cinq sont destinées à l'étude des variations de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction. Les deux restantes sont destinées à la mesure de la dureté de surface.
- Pour chaque type de vieillissement, neuf éprouvettes sont utilisées pour la caractérisation physique, Parmi ces neuf éprouvettes, trois sont destinées à l'étude de l'évolution de l'angle de contact et du travail d'adhésion, les trois autres pour la variation de la masse. Les trois dernières sont destinées pour l'absorption d'eau.
- Après chaque période de 10 heures de vieillissement électrique, 1000 heures de vieillissement thermique et 100 heures d'exposition aux UV, nous prélevons quatre éprouvettes. La première est destinée pour le suivi du changement de couleur, la seconde pour la microscopie optique, la troisième pour la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la dernière pour la microscopie électronique à balayage (MEB).

VI. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons passé en revue les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour les différents vieillissements (électrique, thermique et UV). Les techniques expérimentales utilisées dans la cadre de ce travail sont aussi présentées. Par la suite, nous avons parlé des techniques utilisées pour l'analyse physico-chimique, à savoir la spectroscopie FTIR et la microscopie électronique à balayage.

Pour réaliser notre étude, nous avons opté pour :

- Une manipulation pour le vieillissement électrique sous un champ $5kV_{\text{eff}}/\text{mm}$ pendant différentes périodes allant de 2 à 24 heures.
- Deux étuves à convection naturelle de marque NUVE, type FN 500 pour le vieillissement thermique sous les températures 80 C° et 100 C° , pendant différentes périodes allant de 200 à 2400 heures.
- Une chambre de vieillissement sous UV pour le vieillissement des échantillons pendant différentes périodes de 20 à 240 heures.
- Un LCR-mètre de type Instek 817 pour la mesure des propriétés diélectriques sous une tension de 1V à des fréquences allant de 0.5 kHz à 10 kHz.
- Une machine à traction pour les essais mécaniques (allongement à la rupture et résistance à la traction).
- Un testeur de dureté de surface de type AMSLER.
- Une balance électronique pour la mesure de la perte de masse et de l'absorption d'eau.
- Un dispositif pour la mesure du degré d'hydrophobicité et du travail d'adhésion.
- Un microscope optique de type HUND WETZLER .T 100.
- Un spectromètre à transformée de Fourier de type Shimadzu 8400S.
- Un microscope électronique à balayage « environnemental » de type Philips ESEM XL 30 pour une microscopie MEB.

Bibliographie du chapitre III

- [1] G. Tardieu, *Apport des mesures de luminescence à la compréhension du piégeage et du transport dans les isolants synthétiques*, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2003.
- [2] CEI 60811.1.1, *Méthodes d'essais communes pour les matériaux d'isolation et de gainage des câbles électriques. 1^{ère} partie : méthodes d'application générale. Section 1 : mesures des épaisseurs et des dimensions extérieures, Détermination des propriétés mécaniques*, 1993.
- [3] Q. Wu, B. Qu, Y. Xu, Q. Wu, *Surface photo-oxidation and photostabilization of photocross-linked polyethylene*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 68, No.1, pp. 97-102, April 2000.
- [4] CEI 60093, *Méthodes pour la mesure de la résistivité transversale et la résistivité superficielle des matériaux isolants solides*, 1993.
- [5] VDE 0303-3, *Mesure de la résistance électrique des matériaux non métalliques*, 1983
- [6] C. Menguy, *Mesure des caractéristiques des matériaux isolants*, Techniques de l'ingénieur, D2310, D2II, 1997.
- [7] D. Rosu, L. Rosu, F. Mustata, C.D. Varganici, *Effect of UV radiation on some semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and epoxy resin*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 97, No. 8, pp. 1261-1269, August 2012.
- [8] Z. Amy, *Caractérisation de l'acier inoxydable X5Ni18-10 et étude de son oxydation à la température*, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2013.
- [9] 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.
- [10] M. Moudoud, *Etude de la conduction électrique dans les polymères isolants*, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2010.
- [11] H. Paqueton, J. Ruste, *Microscopie électronique à balayage-Principe et équipement*, Techniques de l'ingénieur, Vol. TA1, n°P865v2, [Note(s): P865v2.1-P865v2.16], 2006.

IV

Evolution des propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement sous contrainte électrique

Résumé : Ce chapitre traite l'effet du champ électrique sur le comportement d'une isolation électrique en PRC. Initialement, nous présentons l'évolution des propriétés électriques en fonction du temps d'exposition à la contrainte et de la fréquence. Dans un second temps, nous abordons l'impact du champ électrique sur les caractéristiques mécaniques. Ensuite, nous discutons des changements physiques subis par le matériau. A la fin, les résultats relatifs à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et à l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) seront présentés dans le but d'expliquer l'évolution des propriétés abordées antérieurement.

Sommaire

I	Introduction	80
II	Caractérisation électrique	80
	II.1 Facteur de pertes diélectriques	80
	II.2 Constante diélectrique	81
	II.3 Indice de pertes diélectriques	82
	II.4 Résistivité surfacique	82
	II.5 Résistivité volumique	83
III	Caractérisation mécanique	83
	III.1 Allongement à la rupture et résistance à la traction	83
	III.2 Dureté de surface	84
IV	Caractérisation physique	85
	IV.1 Angle de contact et travail d'adhésion	85
	IV.2 Perte de masse et absorption d'eau	86
	IV.3 Changement d'apparence	86
	IV.4 Microscopie optique	86
V	Caractérisation physico-chimique	87
	V.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	87
	V.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	88
VI.	Conclusion	89

I. Introduction

L'OBJECTIF DE CE CHAPITRE est d'étudier l'impact du champ électrique sur les caractéristiques du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC). L'étude consiste dans un premier temps en le suivi de l'évolution temporelle et fréquentielle des propriétés électriques. Nous essayerons par la suite de mettre en évidence l'effet de la contrainte électrique sur les propriétés mécaniques et physiques du PRC. Enfin, nous mettrons en complémentarité les résultats de la caractérisation physico-chimique (FTIR et MEB) avec les autres études faites antérieurement.

II. Caractérisation électrique

Dans cette partie, nous présenterons les résultats correspondant à l'évolution des propriétés électriques du PRC utilisé comme isolation de câbles de moyenne et haute tension sous l'effet du champ électrique. La première partie est dédiée aux variations du facteur de pertes diélectriques, de la constante diélectrique et de l'indice de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement et de la fréquence. L'étude de la variation de la résistivité surfacique et volumique en fonction du temps de vieillissement a fait l'objet de la seconde partie.

II.1 Facteur de pertes diélectriques

La figure IV.1.a montre que le facteur de pertes diélectriques $\tan\delta$ du PRC est très peu affecté par le champ électrique. Les deux spectres diélectriques (5kHz et 10kHz) demeurent inchangés avec l'apparition de quelques pics. Ces pics occasionnels sont attribués à l'augmentation des groupes polaires en raison de l'absorption d'eau, ce qui se traduit par la participation de plus de groupes polaires au phénomène de polarisation [1]. L'énergie dissipée par ces groupes sous forme de chaleur entraîne une augmentation brusque de $\tan\delta$ [1].

Le facteur de pertes diélectriques dépend de la conductivité électrique et des phénomènes de polarisation (notamment la polarisation dipolaire) [2]. Le nombre de porteurs de charges et la fréquence du champ électrique appliqué sont deux paramètres qui influencent sur la conductivité électrique et le facteur de pertes diélectriques. La diminution du facteur de pertes en fonction de la fréquence illustrée sur la figure IV.1.b est due à l'atténuation du phénomène de polarisation [3].

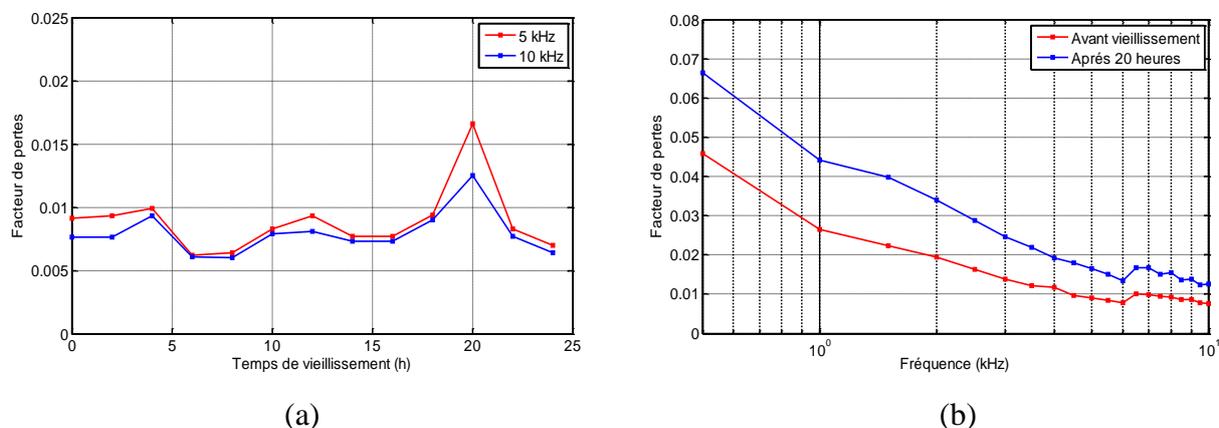


Figure IV.1. Variation du facteur de pertes diélectriques : (a)/ En fonction du temps de vieillissement, (b)/ En fonction de la fréquence.

II.2 Constante diélectrique

La variation de la constante diélectrique en fonction du temps de vieillissement électrique et de la fréquence est représentée sur les figures IV.2.a et IV.2.b.

Nous constatons sur la figure IV.2.a que cette propriété présente des variations non monotones en fonction du temps de vieillissement, avec présence de quelques pics. A la fin du vieillissement ϵ' enregistre une légère augmentation par rapport à la valeur d'origine. La constante diélectrique dépend du degré de polarisabilité. Le phénomène de polarisation est quant à lui déterminé par différents facteurs, tels que le degré de réticulation et le type des liaisons chimiques. Il est connu que le vieillissement électrique entraînera le changement des degrés de réticulation et de la structure chimique dans les polymères [4], ce qui entraînera l'augmentation ou la diminution du degré de la polarisation du matériau, conduisant au changement de la constante diélectrique. Du point de vue global, la diminution du degré de réticulation sous la contrainte électrique est due à la rupture des liaisons moléculaires [5], ce qui conduira aux changements de la taille des chaînes du polymère. Le changement de la taille des chaînes polymériques rend le mouvement des groupes polaires dans la direction du champ appliqué plus facile. En conséquence, le degré de polarisabilité et la constante diélectrique augmentent.

Les constantes diélectriques des polymères, en général, sont connues pour diminuer progressivement avec l'augmentation de la fréquence du champ électrique appliqué. Ce comportement est attribué à la dépendance en fréquence des mécanismes de polarisation qui régissent l'évolution de la constante diélectrique [6]. La constante diélectrique d'un polymère dépend de la capacité des groupes polaires à suivre les oscillations d'un champ électrique alternatif appliqué [7]. Dans notre étude, le suivi de l'évolution de ϵ' en fonction de la fréquence (figure IV.2.b) a été effectué dans la plage allant de 0.5 kHz à 10 kHz. La polarisation dominante dans cette plage de fréquence est la polarisation dipolaire [8]. Aux basses fréquences, tous les groupes fonctionnels libres dans le PRC tendent à s'orienter dans la direction du champ électrique appliqué, ce qui donne une valeur de constante diélectrique plus élevée à ces fréquences. A mesure que la fréquence du champ appliqué augmente, les groupes dipolaires notamment les plus grands ont du mal à s'orienter et leur contribution à la constante diélectrique diminue, entraînant une diminution de ϵ' aux fréquences les plus élevées.

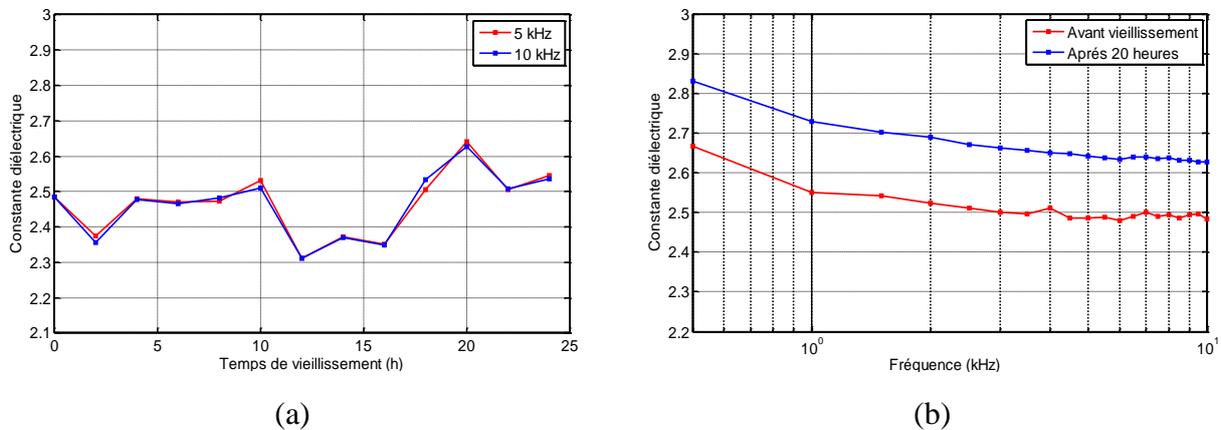


Figure IV.2. Variation de la constante diélectrique : (a)/ En fonction du temps de vieillissement, (b)/ En fonction de la fréquence.

II.3 Indice de pertes diélectriques

Les résultats donnés sur les figures IV.3.a et IV.3.b présentent respectivement la variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement et de la fréquence.

Sur la figure IV.3.a nous constatons que l'indice de pertes ε'' suit exactement l'évolution du facteur de pertes diélectriques. En effet une augmentation ou diminution du facteur de pertes correspond à une augmentation ou diminution de l'indice de pertes. Ces variations correspondent à l'énergie perdue par effet joule dans le PRC [2], [9], [10]. La figure IV.3.a montre que ε'' diminue progressivement avec l'augmentation de la fréquence. La diminution est plus accentuée en basses fréquences. Ce déclin serait dû au phénomène de relaxation dipolaire prenant naissance dans le matériau [11], [12].

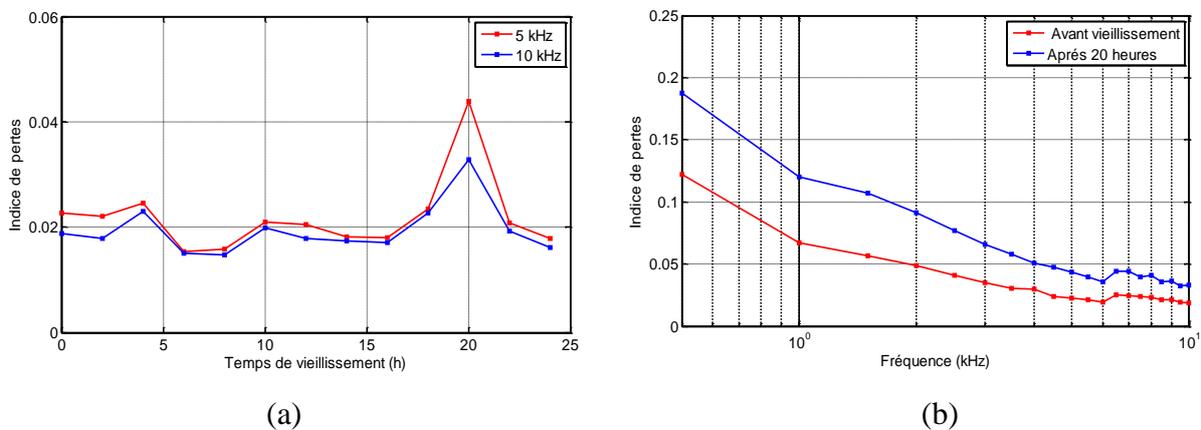


Figure IV.3. Variation de l'indice de pertes diélectriques : (a)/ En fonction du temps de vieillissement, (b)/ En fonction de la fréquence.

II.4 Résistivité surfacique

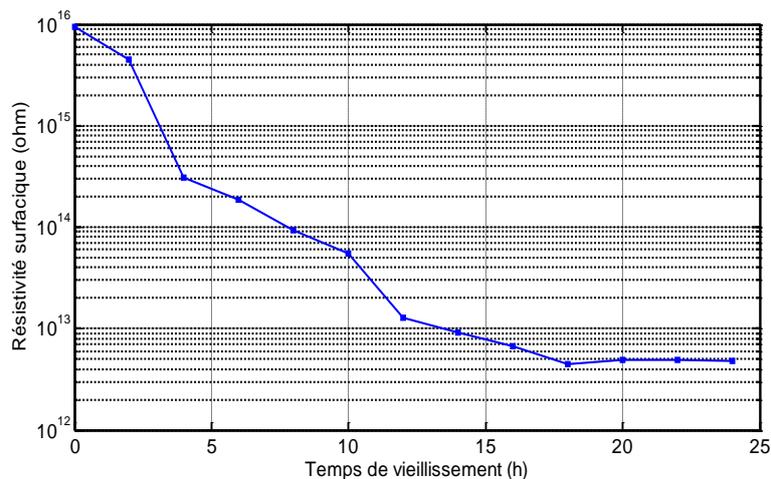


Figure IV.4. Evolution de la résistivité surfacique en fonction du temps de vieillissement.

Des mesures de résistance superficielle ont été réalisées sur des échantillons vieillis à des durées de vieillissement différentes. La figure IV.4 montre la variation de la résistance super-

ficielle en fonction du temps d'exposition à la contrainte électrique. Après 16 heures de vieillissement, la résistance superficielle du PRC a chuté aux environs de $4 \cdot 10^{12} \Omega$, alors qu'elle avoisinait $10^{16} \Omega$ à l'état initial (vierge). La résistance surfacique du matériau a subi une forte réduction au cours des premiers stades de vieillissement, puis elle s'est approchée d'une valeur asymptotique [13]. Ce comportement de saturation a également été observé par Handala et al. [14]. La diminution de la résistance est une indication de la modification des propriétés physiques et chimiques du PRC. La mouillabilité de la surface est renforcée par le phénomène d'oxydation résultant du vieillissement [13]. Ce phénomène d'oxydation peut conduire à l'augmentation de la mouillabilité du matériau [14].

II.5 Résistivité volumique

La figure IV.5 illustre l'évolution de la résistivité volumique en fonction de la durée d'exposition du PRC à la contrainte électrique. D'après cette figure, nous constatons que le champ électrique n'engendre pas de conséquentes variations dans la valeur de la résistivité transversale. Cependant, une légère augmentation a été enregistrée où cette propriété passe de $8,08 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ (état vierge) à $2,42 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ (après 24 heures de vieillissement).

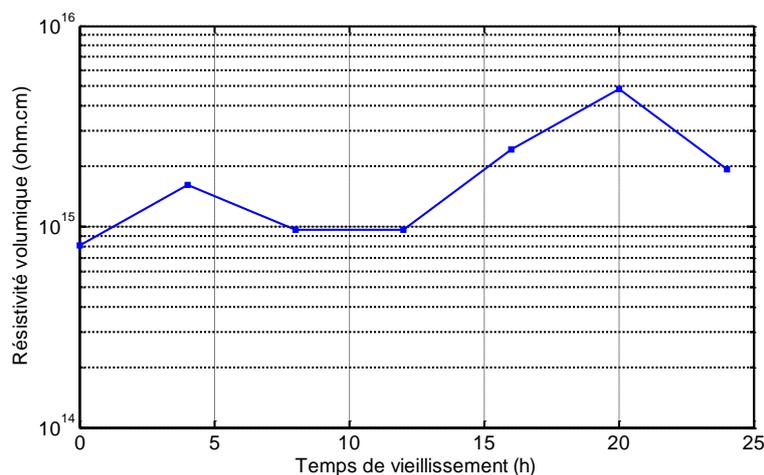


Figure IV.5. Evolution de la résistivité volumique en fonction du temps de vieillissement.

III. Caractérisation mécanique

Dans ce qui suit, nous présenterons les résultats relatifs à l'effet de la contrainte électrique sur les caractéristiques mécaniques du PRC utilisé comme isolation de câbles de moyenne et haute tension. La première partie traite les variations de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction en fonction du temps de vieillissement. La seconde partie est dédiée à l'étude à des variations de la dureté de surface en fonction du temps d'exposition au champ électrique.

III.1 Allongement à la rupture et résistance à la traction

Les figures IV.6.a et IV.6.b montrent respectivement l'évolution de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction en fonction du temps de vieillissement sous champ électrique. Comme on peut voir sur ces figures, ces deux paramètres ne représentent pas de significatifs changements, mais leurs variations sont semblables. Cette similarité dans l'évolution des deux propriétés a été précédemment observée par Andjelkovic et al. [15]. Les évolutions

légères dans les deux propriétés peuvent être attribuées aux changements chimiques qui suivent le phénomène de dégradation du PRC, qui est semblable à celle des autres polyoléfines. Ces modifications chimiques conduisent à la fois à la diminution de la taille de la zone amorphe et de la masse moléculaire, ce qui conduit à l'affaiblissement et à la fragilisation du matériau. Ainsi, l'augmentation de l'allongement à la rupture est assignée au phénomène de réticulation, pendant que leur diminution est attribuée aux coupures de chaînes. Ce comportement a été observé par Luo *et al.* [16] lors de l'étude de l'effet de la durée de service sur les propriétés des câbles isolés en PRC.

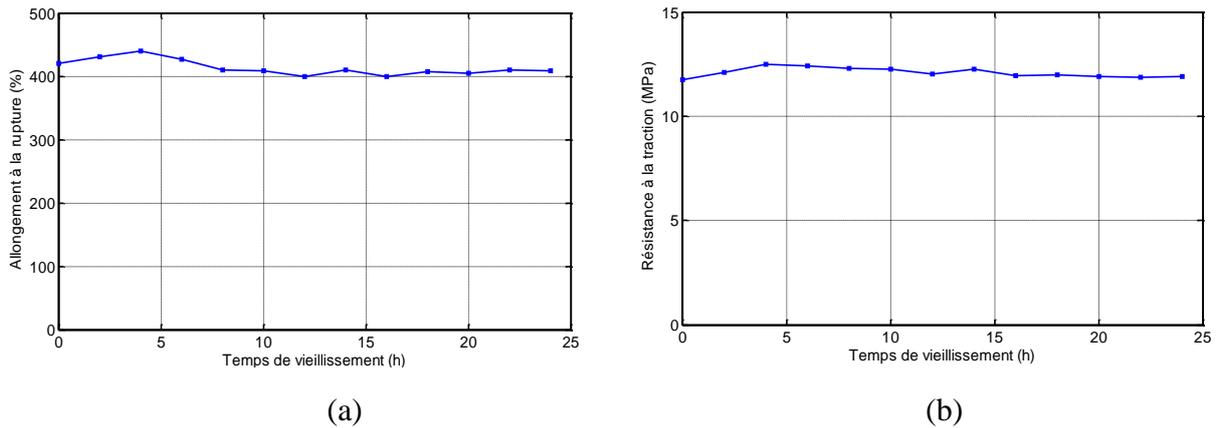


Figure IV.6. Variation de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction en fonction du temps de vieillissement.

III.2 Dureté de surface

La figure IV.7 représente l'évolution de la dureté de surface en fonction du temps de vieillissement. Comme on peut le constater, la dureté de surface ne connaît qu'une légère évolution. Elle passe de 54 shD à 54.5 shD après 16 heures de vieillissement et demeure constante après cette durée. Cette légère augmentation montre qu'en plus du phénomène de coupure de chaînes, d'autres processus tels que la réticulation et les liaisons d'extrémités peuvent prendre naissance et affecter les propriétés mécaniques de l'isolation (essentiellement la dureté) [17].

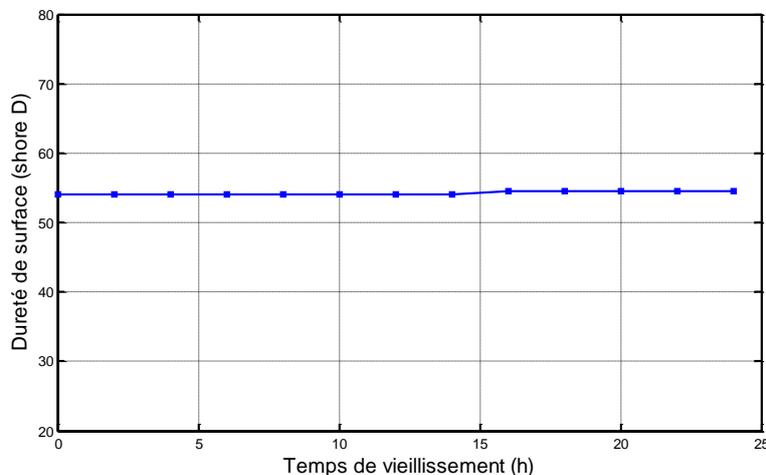


Figure IV.7. Variation de la dureté de surface en fonction du temps de vieillissement.

IV. Caractérisation physique

L'objectif principal de cette partie est de présenter l'effet du champ électrique sur les propriétés physiques du PRC. Dans la première partie, un suivi de la variation de l'angle de contact et du travail d'adhésion a été effectué. La seconde partie traite les phénomènes de perte de masse et d'absorption d'eau. Nous nous sommes attachés dans la troisième et dernière section à expliquer les changements d'apparence et de morphologie induits par la contrainte électrique.

IV.1 Angle de contact et travail d'adhésion de l'eau

L'hydrophobicité de tout matériau représente sa résistance à l'écoulement de l'eau sur sa surface. Une surface est qualifiée de hautement hydrophobe s'elle résiste à la dispersion de l'eau déposée sur sa surface; et moins hydrophobe si des gouttelettes d'eau arrivent à s'écouler en suivant des pistes. Dans le cas des isolateurs, l'hydrophobicité est considérée comme étant la résistance du matériau à la formation de pistes conductrices d'eau. Ces pistes conductrices conduisent à l'augmentation des courants de fuites, des étincelles et d'autres causes de détérioration [18].

La figure IV.8.a présente les mesures de l'angle de contact du PRC vieilli et non vieilli. Avant vieillissement, la valeur de l'angle de contact est de $92,4^\circ$. Cette valeur nous informe sur le caractère hydrophobe du matériau. Après vieillissement l'angle de contact diminue de façon dramatique et atteint des valeurs inférieures à 65° à la fin du vieillissement. L'augmentation de l'hydrophilie du PRC peut être due à l'augmentation des groupes fonctionnels de l'oxygène [19]. De plus la diminution de l'angle de contact peut être attribuée aux changements subis par la surface au cours du vieillissement. En fait, des études antérieures ont montré que la mouillabilité est régie par deux facteurs: l'un est le facteur chimique de la surface solide et du liquide; L'autre est le facteur géométrique des surfaces solides [20]. Heger *et al.* [21] ont attribué la perte d'hydrophobicité de l'EPDM au cours du vieillissement électrique à la perte des groupes méthyles. Venkatesulu et Thomas [22] ont montré que l'augmentation de l'hydrophilie du caoutchouc de silicone soumis à la décharge couronne est due aux changements chimiques de la surface, comprenant l'oxydation et la formation de groupes hydroxyles. D'autres part, Vas et Thomas [23] ont attribué la diminution de l'angle de contact du caoutchouc de silicone au remplacement des groupes non-polaires $-CH$ par les groupes polaires $-OH$.

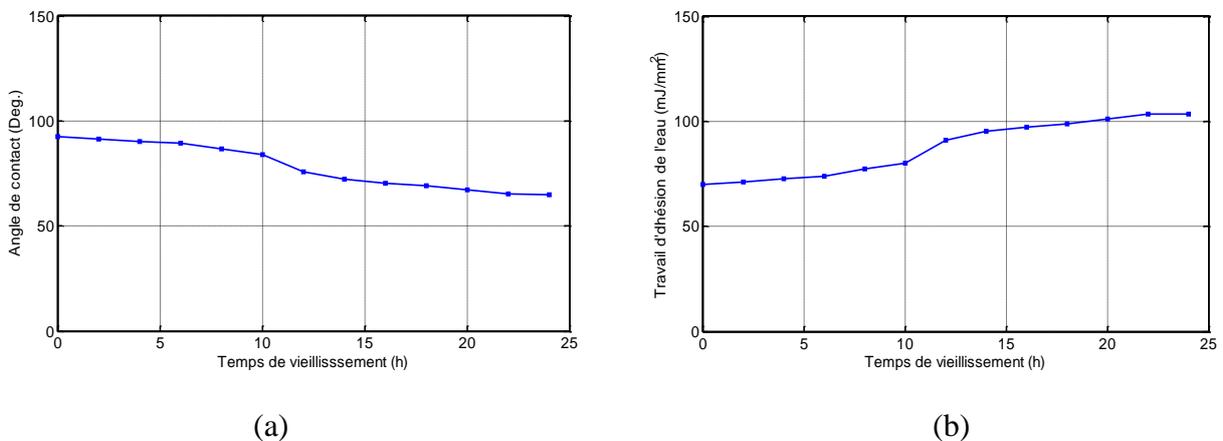


Figure IV.8. Variation de l'angle de contact et du travail d'adhésion de l'eau en fonction du temps de vieillissement.

Sur la figure IV.8.b, nous constatons que le travail d'adhésion de l'eau augmente avec le temps d'exposition au champ électrique. Il passe de 69.75 mJ/m^2 à l'état vierge et atteint 103.56 mJ/m^2 à la fin du vieillissement. Cette augmentation serait due aux changements des groupements de la surface du matériau [24].

IV.2 Perte de masse et absorption d'eau

Les résultats relatifs à la variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement sont illustrés sur les figures IV.9.a. D'après cette figure nous constatons que le PRC a subi une légère perte de masse. Le phénomène de perte de masse représentant une conséquence de la dégradation a été observé par plusieurs auteurs [21], [25]; il est dû au phénomène de l'érosion [21] et de l'évaporation des produits de faible poids moléculaire [25]. La légère augmentation du taux d'absorption d'eau illustrée sur la figure IV.9.b peut être expliquée par l'augmentation de la mouillabilité du matériau.

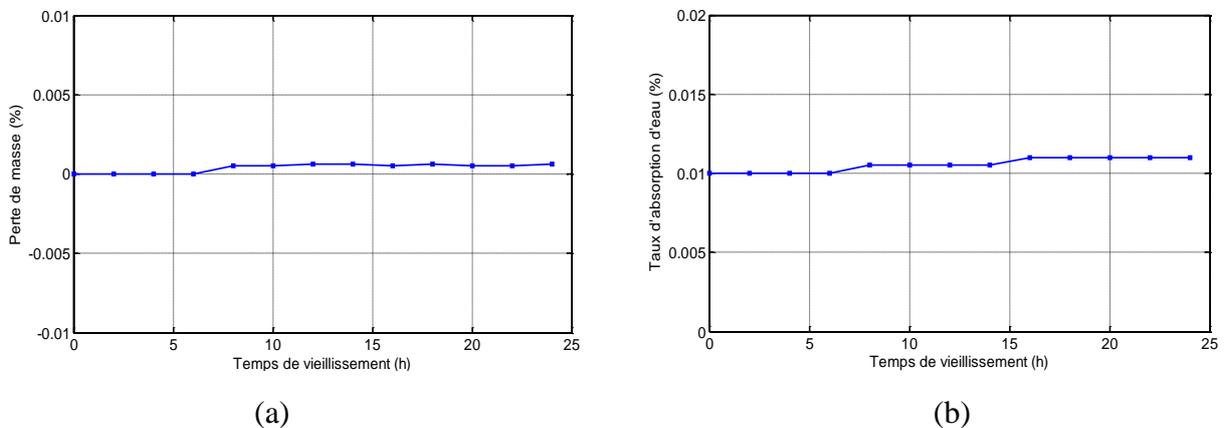


Figure IV.9. Evolution de la perte de masse et du taux d'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement.

IV.3 Changement d'apparence

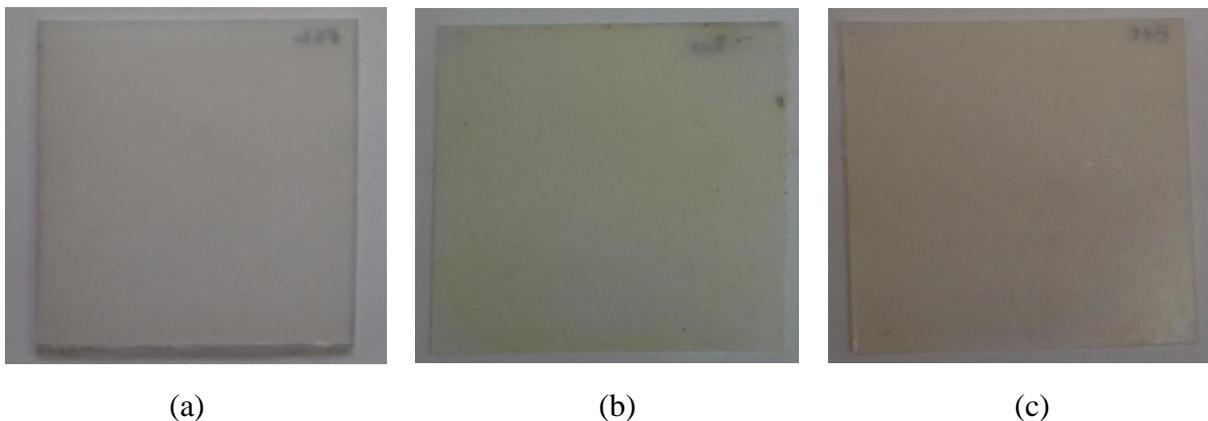


Figure IV.10. Changement d'apparence du PRC : (a)/ Non vieilli, (b)/ Vieilli pendant 10 heures, (c)/ Vieilli pendant 20 heures.

Le changement de couleur ou d'apparence constitue le premier constat de la dégradation de tout matériau [26]. Sur la figure IV.10, nous constatons que juste après vieillissement électrique, la surface du polymère se dégrade. Un changement de couleur est visuellement constaté. Le changement d'apparence est proportionnel à la durée d'exposition à la contrainte électrique. Ce phénomène observé par plusieurs auteurs [14], [27], serait dû au phénomène d'oxydation ou à l'élimination de groupes fonctionnels le long de la chaîne polymère [28].

IV.4 Microscopie optique

La figure IV.11 illustre l'évolution de l'état de surface du PRC au cours du vieillissement électrique. La microscopie optique effectuée avec un agrandissement $\times 200$ a montré que ce vieillissement conduit à l'apparition de défauts sur la surface du matériau. Leguanza et *al.* [29], ont attribué l'apparition des défauts tels que les trous et les fissures à l'effet électrochimique impliquant l'accélération des coupures de chaînes, notamment dans la zone amorphe.

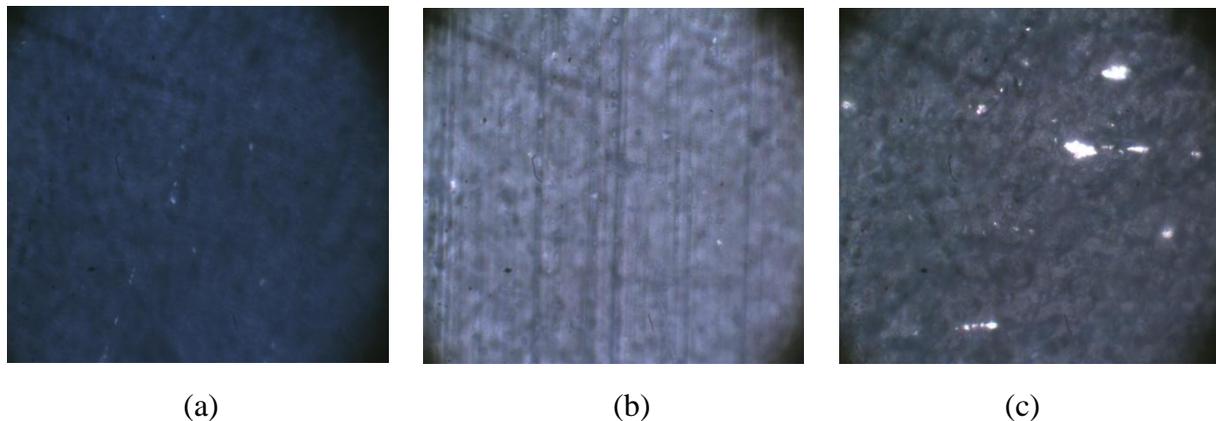


Figure IV.11. Microscopie optique du PRC vieilli sous contrainte électrique : (a)/ Non vieilli, (b)/ Vieilli pendant 10 heures, (c)/ Vieilli pendant 20 heures.

V. Caractérisation physico-chimique

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Ces résultats sont ensuite corrélés avec l'évolution des autres propriétés.

V.1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

En se basant sur la littérature, les principales bandes caractéristiques des différents groupements chimiques et leurs longueurs d'ondes correspondantes sont les suivants:

- La bande qui se manifeste à une longueur d'onde de 720 cm^{-1} correspond au balancement des groupes méthylènes ($-\text{CH}_2$) qui est un pic caractérisant du PRC [30]. Cette bande est confirmée par des bandes à 1471 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} et 2937 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations de valence, aux vibrations symétriques et aux vibrations asymétriques du groupe ($-\text{CH}_2$) [31].
- Le groupe méthyle est caractérisé par des bandes d'absorptions à 1377 cm^{-1} (vibration de déformation symétrique) et 2150 cm^{-1} , (vibration de valence symétrique) [32].

- La bande d'absorption caractérisées par 1078 cm^{-1} caractérise un antioxydant de type Irganox 1035 [19], qui peut être incorporé dans la résine de polyéthylène par le fabricant de la matière première (formule confidentielle du fabricant).
- La longueur d'onde se manifestant à 1740 cm^{-1} caractérise l'absorption du cétone.
- La région entre 3300 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} présente une zone d'absorption de la fonction (-OH) des groupes hydroxyles.

Après 20 heures de vieillissement électrique, les changements à noter sont les suivants :

- Apparition d'une bande d'absorption à 3500 cm^{-1} qui correspond à l'absorption de la phase amorphe du PRC.
- Augmentation de l'absorbance dans la région 800 cm^{-1} - 1100 cm^{-1} est attribuée aux groupes insaturés C=C.
- Manifestation d'un pic à 2361 cm^{-1} qui peut décrire l'apparition du CO_2 .
- Absorption d'acétophénone appuyée par l'apparition d'un pic à 1316 cm^{-1} .
- Diminution de l'intensité des bandes (2856 cm^{-1} et 2937 cm^{-1}) caractérisant le balancement des groupes méthylènes (- CH_2). Ce résultat indique que le champ électrique réduit les forces de cohésion entre les chaînes et conduit l'augmentation de la mobilité de la chaîne.

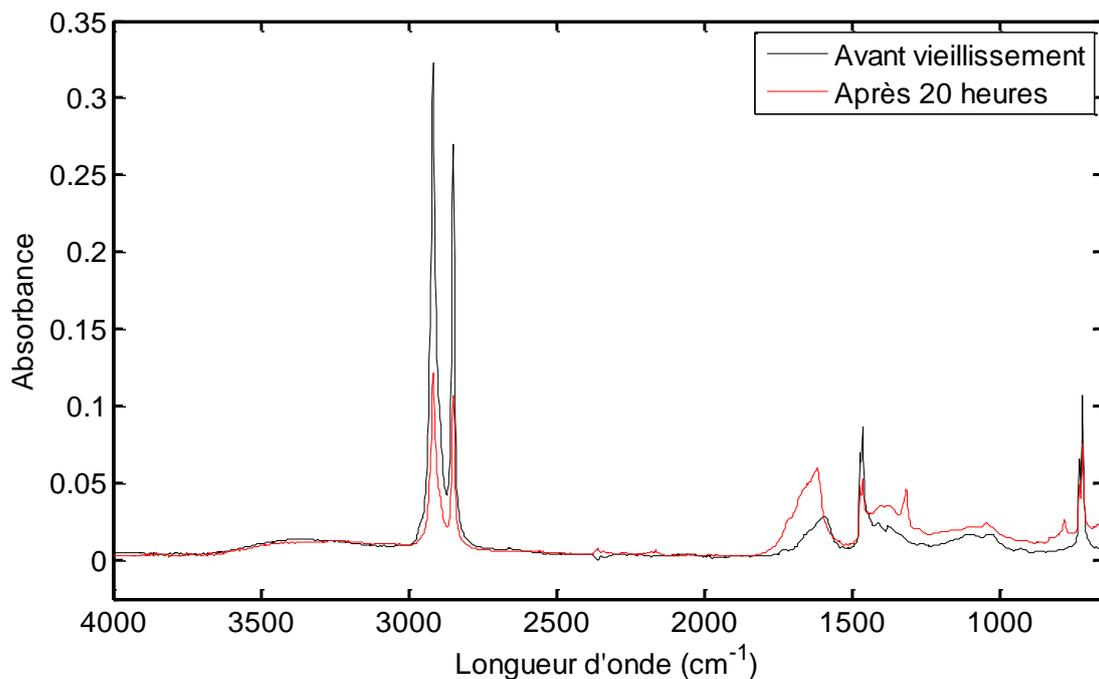


Figure IV.12. Spectres infrarouges du PRC avant et après vieillissement électrique.

V.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La figure IV.13 montre que la contrainte électrique affecte l'aspect morphologique du PRC. Avant vieillissement, la surface du PRC est uniforme, lisse et sans fissures. Après 10 heures, des défauts commencent à prendre naissance, la surface devient ainsi plus rugueuse avec apparition de quelques trous. Après 20 heures, la surface du PRC est plus détériorée, elle est divisée en blocs et les fissures augmentent en nombre et en taille. L'apparition des trous peut être attribuée à l'évaporation de la vapeur d'eau ou d'autres gaz lors du processus du vieillissement [29], ces gaz prennent place suite au refroidissement du PRC durant la procédure de réticulation. En effet, la répartition de la surface en blocs et l'apparition des fissures

est un signe de vieillissement du matériau [27]. Les résultats sont en bon accord avec ceux reportés dans d'antérieurs travaux [19], [27], [33].

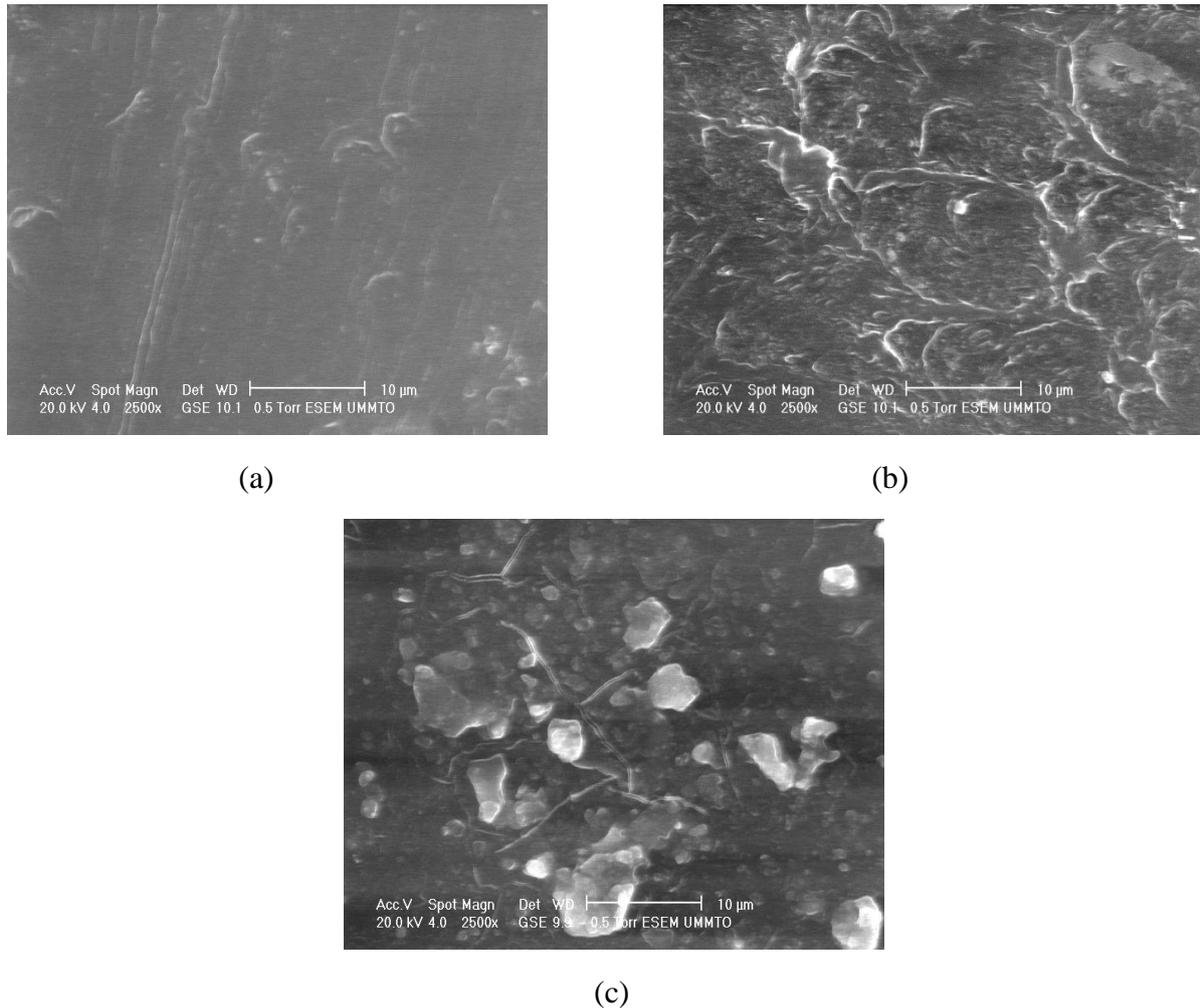


Figure IV.13. Micrographies SEM du PRC : (a)/ Non vieilli, (b)/ Vieilli pendant 10 heures, (c)/ Vieilli pendant 20 heures.

VI. Conclusion

Dans le présent chapitre nous avons présenté les résultats relatifs au vieillissement électrique du PRC et les interprétations qui en découlent.

Nos investigations ont montré que ce vieillissement affecte à des degrés différents les caractéristiques de l'isolation en PRC. La première partie a été consacrée au suivi du comportement diélectrique du PRC soumis à la contrainte électrique. Les résultats obtenus ont montré que les propriétés diélectriques sont peu affectées par ce type de vieillissement. En effet le facteur de pertes demeure inchangé en fonction du temps de vieillissement, avec apparition de quelques pics occasionnels. Ces pics sont attribués à l'augmentation du phénomène de polarisation des groupes polaires. La constante diélectrique présente des variations non monotones et enregistre une légère augmentation à la fin du vieillissement. Cette légère augmentation serait due à la diminution du degré de réticulation. La diminution de toutes les propriétés diélectriques avec l'augmentation de la fréquence du champ appliqué est attribuée aux différents phénomènes de polarisation. La chute de la valeur de la résistivité surfacique en fonction du

temps de vieillissement peut être attribuée au phénomène d'oxydation. Le suivi de l'évolution de la résistivité volumique en fonction du temps de vieillissement électrique a montré que le PRC garde intactes ses performances vis-à-vis la conductivité électrique.

Nous avons constaté dans la deuxième partie que le champ électrique peut induire de légères variations dans les propriétés mécaniques. Ces évolutions sont la conséquence des altérations chimiques subies par le matériau telles que la réticulation et la coupure de chaînes.

Nous avons noté dans la troisième partie que les propriétés physiques peuvent subir des évolutions sous l'effet de la contrainte électrique. L'augmentation de l'hydrophilie du PRC vieilli peut être due à l'augmentation des groupes fonctionnels de l'oxygène. Les légères augmentations de la perte de masse et du taux de la rétention d'eau ont été respectivement attribuées aux phénomènes d'érosion et d'évaporation des produits de faible poids moléculaire ; et à l'augmentation de la mouillabilité du matériau. Les changements d'apparence et de l'état de surface (observée par microscopie optique) sont assignés aux altérations chimiques prenant naissance dans le matériau tel que l'oxydation et la coupure de chaînes.

La quatrième et dernière partie a montré que la contrainte électrique peut modifier l'aspect morphologique du PRC. L'analyse des spectres infrarouges (FTIR) montre que le vieillissement électrique conduit à l'apparition de groupes fonctionnels autres que ceux d'avant vieillissement. L'analyse MEB a montré que la contrainte électrique induit une répartition en blocs de la surface du matériau et à l'apparition de fissures. Ces changements présentent un signe de vieillissement du matériau; et sont attribués à l'évaporation de la vapeur d'eau ou d'autres gaz lors du processus de vieillissement.

Bibliographie du chapitre IV

- [1] Y. Yang, D. Yin, R. Xiong, J. Shi, F. Tian, X. Wang, Q. Lei, *FTIR and dielectric studies of electrical aging in polyimide under AC voltage*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 19, No. 2, pp. 574-581, April 2012.
- [2] B.X. Du, J. Li, *Electrical and mechanical ageing behaviors of used heat-shrinkable insulation tubes*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 21, No. 4, pp. 1875-1881, August 2014.
- [3] **A. Hedir, M. Moudoud. M. A. Handala, F. Bellabas, *Effet du champ électrique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension*, 10^{ème} Conférence de la Société Française d'Electrostatique (SFE), 29-31 Aout 2016, Poitiers-France.**
- [4] M. Katz, R.J. Theis, *New high temperature polyimide insulation for partial discharge resistance in harsh environments*, IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol.13, No. 4, pp. 24-30, 1997.
- [5] Y. Li, J. Unsworth, B, Gao, *The effect of electrical aging on a cast epoxy insulation*, Electrical Electronics Insulation Conference and Electrical Manufacturing and amp; Coil Winding Conference, pp. 1-5, 4-7 October 1993, Chicago, USA.
- [6] S. Diaham, M.L. Locatelli, T. Lebey, S. Dinculescu, *Dielectric measurements in large frequency and temperature ranges of an aromatic polymer*, European Physical Journal : Applied Physics, Vol. 49, No. 1, January 2010.
- [7] A. Livi, V. Levita, P. A. Rolla, *Dielectric behavior at microwave frequencies of an epoxy resin during crosslinking*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 50, No. 9, pp. 1583-1590, December 1993.
- [8] J. O. Simpson, A.K. St. Clair, *Fundamental insight on developing low dielectric constant polyimides*, Thin Solid Films, Vol. 308-309, pp. 480-485, October 1997.
- [9] **A. Hedir, M. Moudoud, *Effect of ultraviolet radiations on medium and high voltage cables insulation properties*, International Journal of Engineering and Technology, Vol. 8, No. 5, pp. 2308-2317, October-November 2016.**

- [10] M. Plopean, P.V. Notingher, C. Stancu, S. Grigorescu, *Electrical ageing of polyethylene power cables insulation subjected to an electric field in the presence of water*, The 7th International Conference on Advanced Topics and Electrical Engineering, 12-14 May 2011, Bucharest, Romania.
- [11] E. Tuncer, S.M. Gubanski, *Electrical properties of filled silicone rubber*, Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 12, No. 8, pp. 1873-1897, 2000.
- [12] C. Yuan, C. Xie, L. Li, X. Xu, S.M. Gubanski, Z. He, *Dielectric response characterisation of in-service aged sheds (U) HVDC silicone rubber composite insulator*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 23, No. 3, pp. 1418-1426, June 2014.
- [13] H. Zhang, R. Hackam. *Electrical surface resistance, hydrophobicity and diffusion phenomena in PVC*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, pp. 73-83, Vol. 6, No. 1, August 2002.
- [14] M.A. Handala, O. Lamrous, *Surface degradation of styrene acrylonitrile exposed to corona discharge*, European Transactions on Electrical Power, Vol. 18, No. 5, pp.495-505, July 2008.
- [15] D. Andjelkovic, N. Rajakovic, *Influence of aging on mechanical and structural properties of crosslinked polyethylene (XLPE) Insulation*, Electrical Engineering, Vol. 83, No. 1, pp. 83-87, February 2001.
- [16] P. Luo, Y. Xu, X. Gu, Y. Lao, J. Cui, Z. Lu, Z. Ren, *Thermal and mechanical properties analysis for EHV XLPE cables with different operating years*, 2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Shenzhen, October 2013.
- [17] **A. Hedir, M. Moudoud, M.A. Handala, F. Bellabas, *Effet du champ électrique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension*, 10^{ème} Conférence de la Société Française d'Electrostatique (SFE), 29-31 Aout 2016, Poitiers, France.**
- [18] M. Amin, M. Akbar and S. Amin, *Hydrophobicity of silicone rubber used for outdoor insulation*, Review of Advanced Material Science, Vol. 16, pp. 10-18, 2007.
- [19] A.M. Nóbrega, M.L. Barreira-Martinez, A.A. Alencar de Queiroz, *Investigation and analysis of electrical aging of XLPE insulation for medium voltage covered conductors manufactured in Brazil*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 20, No. 2, pp. 628- 640, April 2013.
- [20] B.S. Hong, J.H. Han, S.T. Kim, Y.J. Cho, M.S. Park, T. Dolukhanyan, C. Sung. *Antireflective silica thin films with super water repellence via a solgel process*, Thin Solid Films, Vol. 351, pp. 274-279, 1999.
- [21] G. Heger, H.J. Vermeulen, J.P. Holtzhausen, W. L. Vosloo, *A comparative study of insulator materials exposed to high voltage AC and DC surface discharges*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, pp. 513-518, Vol. 17, No. 2, April 2010.

- [22] B. Venkatesulu, M.J. Thomas, *Corona aging Studies on Silicone Rubber Nanocomposites*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 17, No. 2, pp. 625-634, April 2010.
- [23] J.V. Vas, M.J. Thomas, *Surface degradation of Silicone Rubber nanocomposites Due to DC corona discharge*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 21, No. 3, pp. 1175-1182, June 2014.
- [24] B. Suresh, S. Maruthamuthu, A. Khare, N. Palanisamy, V. S. Muralidharan, R. Ragunathan, M. Kannan, K. N. Pandiyaraj, *Influence of thermal oxidation on surface and thermo-mechanical properties of polyethylene*, Journal of Polymer Research, , Vol. 18, No. 6, pp 2175-2184, November 2011.
- [25] D. Andjelkovic, N. Rajakovic, *A new accelerated aging procedure for cable life tests*, Electric Power Systems Research, Vol. 36, No. 1, pp. 13-19, January 1996.
- [26] V. Rajini, K. Udayakumar, *Degradation of Silicone Rubber under AC or DC voltages in radiation environment*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 16, No. 3, pp. 834-841, June 2009.
- [27] C. Xie, Y. Zhang, J. Wang, Y. Lin, Y. Hao, M. Gao, *Microstructure analysis of AC corona aging of Silicone Rubber*, Proceedings of the 9th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, 19-23 July 2009, Harbin, China.
- [28] R. Sundararajan, A. Mohammed, N. Chaipanit, T. Karcher, Z. Liu, *In-service aging and degradation of 345 kV EPDM transmission line insulators in a coastal environment*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11, No. 2, pp. 348-361, April 2004.
- [29] E.L. Leguenza, R. Robert, J.A. Giacometti, *Dielectric and viscoelastic properties of cross-linked polyethylene aged under multi stressing conditions*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11, No. 3, pp. 406-417, June 2004.
- [30] J.V. Gulmine, P.R. Janissek, H.M. Heise and L. Akcelrud, *Polyethylene characterization by FTIR*, Polymer Testing, Vol. 21, No. 5, pp: 557-563, April 2002.
- [31] L. Boukezzi, A. Boubakeur, C. Laurent, M. Lallouani, *Observations on structural changes under thermal ageing of cross-linked polyethylene used As power cables Insulation*, Iranian Polymer Journal, Vol. 17, No. 8, pp. 611- 624, 2008
- [32] B.S. Dalal, R.S. Gorur, *Aging of distribution cables in service and its simulation in the laboratory*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, No.1 , pp. 139-146, February 2005.
- [33] A.M. Nóbrega, M.L. Barreira-Martinez, A.A. Alencar de Queiroz, *Analysis of the XLPE insulation of distribution covered conductors in Brazil*, Vol. 23, No. 3, pp 723–735, March 2014.



Influence du vieillissement thermique sur les caractéristiques du polyéthylène réticulé chimiquement

Résumé : L'effet du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement sera mis en évidence dans ce chapitre. Les résultats correspondants aux évolutions des caractéristiques électriques, mécaniques et physiques seront alors présentés. Dans le but d'interpréter les différents résultats expérimentaux, des analyses physico-chimiques (FTIR et MEB) seront également effectuées. Les résultats de ces analyses seront confrontés et corrélés aux résultats des différentes caractérisations (électriques, mécaniques et physiques).

Sommaire

I	Introduction	96
II	Caractérisation électrique	96
	II.1 Facteur de pertes diélectriques	96
	II.2 Constante diélectrique	97
	II.3 Indice de pertes diélectriques	98
	II.4 Résistivité surfacique	99
	II.5 Résistivité volumique	100
III	Caractérisation mécanique	100
	III.1 Allongement à la rupture et résistance à la traction	100
	III.2 Dureté de surface	101
IV	Caractérisation physique	102
	IV.1 Angle de contact et travail d'adhésion	102
	IV.2 Perte de masse et absorption d'eau.	103
	IV.3 Changement d'apparence	104
	IV.4 Microscopie optique	105
V	Caractérisation physico-chimique	106
	V.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	106
	V.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	108
VI	Conclusion	110

I. Introduction

LE BUT DE CE CHAPITRE est de présenter l'influence de la contrainte thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de moyenne et haute tension. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à l'évolution des propriétés électriques sous cette dégradation. Par la suite, nous présenterons les résultats de la caractérisation mécanique. Nous illustrerons par ailleurs l'effet de la contrainte sur les propriétés physiques du PRC. Les modifications structurelles et morphologiques induites par le vieillissement thermique seront étudiées à l'aide des analyses FTIR et MEB; et corrélées avec l'évolution des propriétés diélectriques, mécaniques et physiques.

II. Caractérisation électrique

Dans cette partie, nous menons une étude électrique du PRC soumis au vieillissement thermique. Cette étude est basée sur la mesure des propriétés diélectriques en fonction du temps de vieillissement et de la fréquence, à laquelle s'ajoute la mesure de la résistivité surfacique et volumique.

II.1 Facteur de pertes diélectriques

Le facteur de pertes diélectriques décrit l'équilibre entre les comportements visqueux et élastique d'un polymère et son évolution pendant le vieillissement thermique montre alors une concurrence entre la scission de chaînes et la réticulation [1]. Les figures V.1.a et V.1.b illustrent l'évolution du facteur de pertes diélectriques $\tan\delta$ en fonction du temps pour les deux températures de vieillissement (80°C et 100°C). Le facteur de pertes diminue au début du vieillissement et demeure relativement stable. La phase de stabilité est suivie d'une augmentation où cette propriété s'approche de sa valeur initiale. La diminution de $\tan\delta$ peut être attribuée à l'augmentation de la cristallinité du PRC [2]. La croissance de $\tan\delta$ peut être assignée à la présence des dipôles due aux composés carbonylés formés suite au phénomène d'oxydation [2]. Les pics occasionnels observés notamment pour la température 80°C se situant respectivement à 200 heures et 1600 heures sont dus aux mouvements des segments des chaînes principales ou latérales [3].

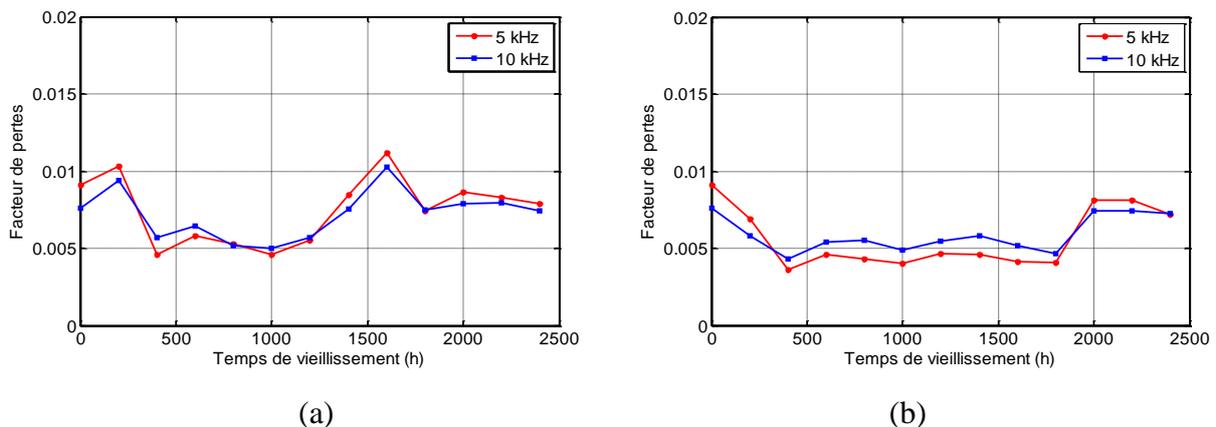


Figure V.1. Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement pour les deux températures : (a)/ Vieillissement à 80° C, (b)/ Vieillissement à 100° C.

Dans les figures V.2.a et V.2.b sont exposés les résultats de l'évolution du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour les deux températures de vieillissement. Nous constatons sur ces figures que le facteur de pertes présente des variations en fonction de la fréquence, il décroît en basses fréquences puis s'accroît légèrement en hautes fréquences. Ce comportement diélectrique serait dû au phénomène de polarisation gouverné par les propriétés structurales [4].

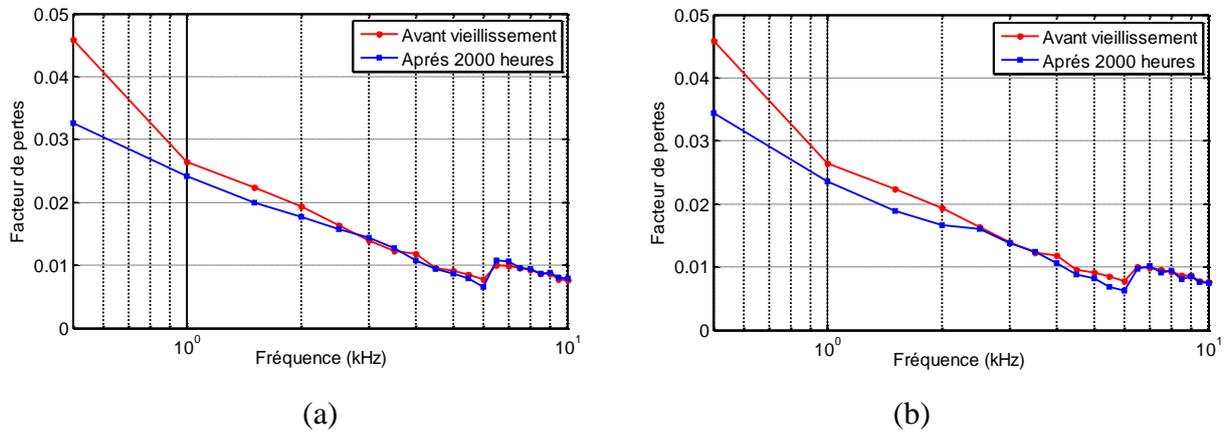


Figure V.2. Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour les deux températures : (a)/ Vieillissement à 80° C, (b)/ Vieillissement à 100° C.

II.2 Constante diélectrique

Les résultats relatifs à l'évolution de la constante diélectrique ϵ' en fonction du temps d'exposition à la contrainte thermique sont illustrés sur les figures V.3.a et V.3.b. Nous constatons que cette propriété présente des variations non monotones en fonction du temps de vieillissement. Des pics de relaxations sont aussi observés. Leur apparition serait due aux changements structuraux induits par la chaleur [5]. La diminution de ϵ' au début du vieillissement peut être expliquée par le phénomène de réticulation [6]. L'exposition prolongée du PRC à la contrainte thermique accentue l'augmentation de la permittivité relative, cette augmentation est plus prononcée dans le cas du vieillissement à 100°C et peut être interpréter par le rétrécissement que subit le matériau [7]. En effet, le rétrécissement du PRC entraîne une augmentation de la capacité et par conséquent de la permittivité relative.

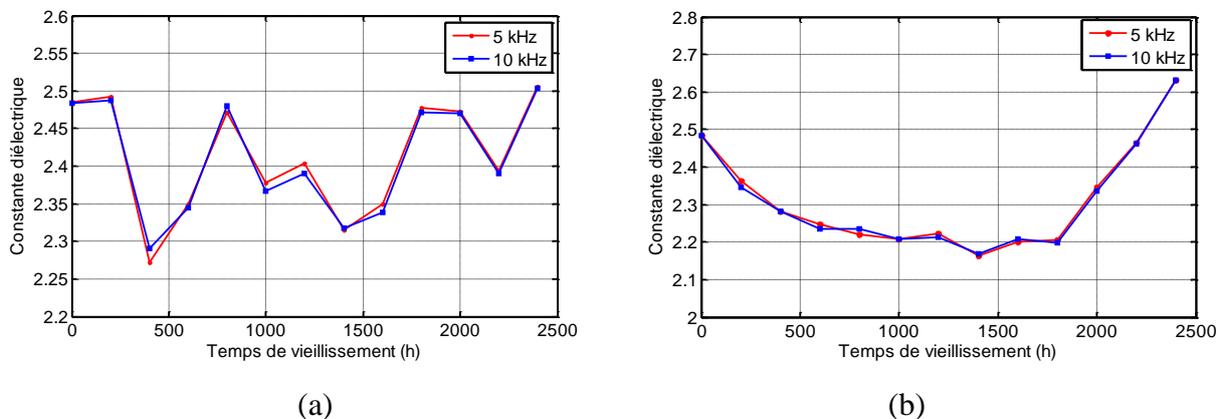


Figure V.3. Variation de la constante diélectrique en fonction du temps de vieillissement pour les deux températures : (a)/ Vieillissement à 80° C, (b)/ Vieillissement à 100° C.

La constante diélectrique est régit par la polarisation diélectrique et les mécanismes de relaxation intervenant dans le volume du matériau. La permittivité est gouvernée par le nombre de dipôles présents dans le matériau et leur capacité à s'orienter dans la direction du champ appliqué [8]. En effet, en basses fréquences la polarisation des dipôles libres est d'autant plus forte qu'elle conduit à l'augmentation de la constante diélectrique. L'augmentation de la fréquence du champ appliqué rend plus difficile l'orientation des dipôles (essentiellement les plus grands) dans la direction du champ appliqué, la contribution de ces groupes dipolaires sera réduite, ce qui induit une diminution de la constante diélectrique [9].

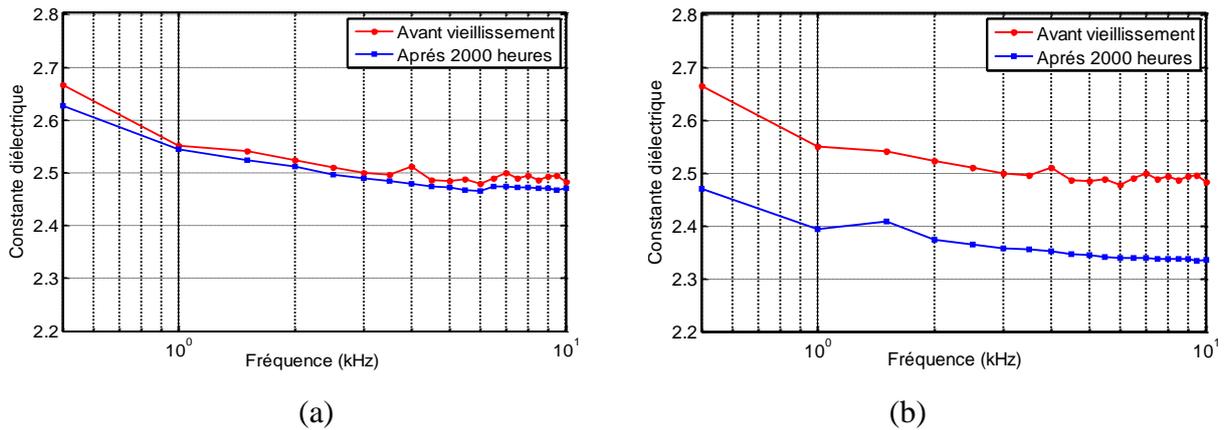


Figure V.4. Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour les deux températures : (a)/ Vieillissement à 80° C, (b)/ Vieillissement à 100° C.

II.3 Indice de pertes diélectriques

Les figures V.5.a et V.5.b montrent que l'indice de pertes diélectriques présente pratiquement les mêmes variations que le facteur de pertes diélectriques. L'évolution de l'indice de pertes diélectriques nous renseigne sur la puissance perdue dans le polymère, donc toute augmentation ou diminution de l'indice de pertes correspond à une augmentation ou diminution de la puissance perdue dans le matériau [10], [11], [12].

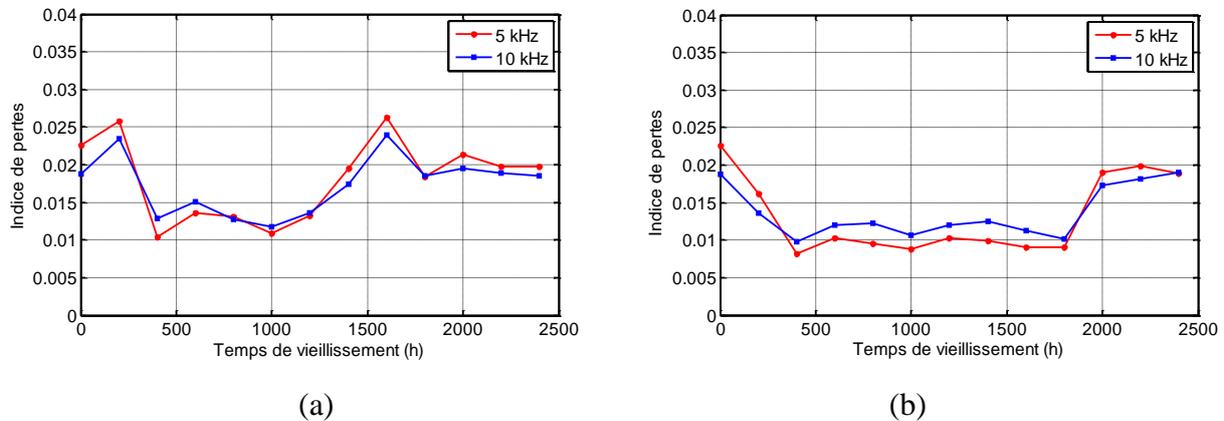


Figure V.5. Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement pour les deux températures : (a)/ Vieillissement à 80° C, (b)/ Vieillissement à 100° C.

Nous constatons sur les figures V.6.a et V.6.b que comme pour le facteur de pertes, l'indice de pertes diminue avec l'augmentation de la fréquence. La diminution est plus prononcée en basses fréquences. Ce comportement est dû à l'intensification des phénomènes de polarisation et la conductivité ionique; ainsi qu'à la dispersion en basses fréquences [13].

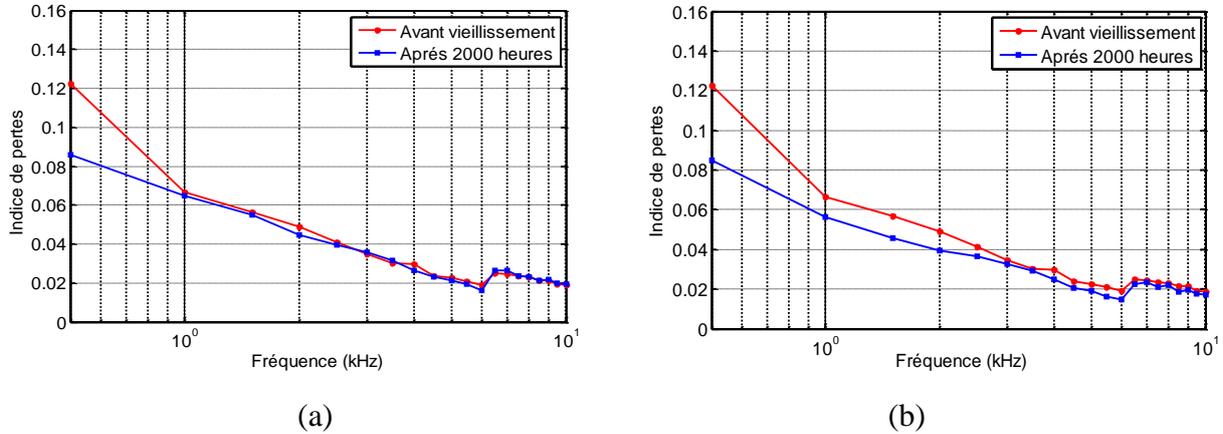


Figure V.6. Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour les deux températures : (a)/ Vieillissement à 80° C, (b)/ Vieillissement à 100° C.

II.4 Résistivité surfacique

Comme le montre les figures V.7.a et V.7.b, la résistivité surfacique diminue en fonction du temps d'exposition à la contrainte thermique. Ces diminutions sont d'autant plus aigües que la température de vieillissement est plus élevée. Nous constatons aussi que les courbes présentent le même point de départ indiquant que les échantillons sont homogènes et les mesures sont reproductibles. De manière générale et après 2400 heures de vieillissement, la résistivité surfacique diminue de 9.32×10^{15} et $3.8 \times 10^{13} \Omega$ pour 80°C ; et de 9.32×10^{15} à $1.19 \times 10^{13} \Omega$ pour 100°C. La diminution de la résistivité surfacique serait due à l'apparition et à l'augmentation des porteurs de charges suite au phénomène de thermo-oxydation. Ces porteurs de charges induisent une augmentation de la conductivité électrique [14].

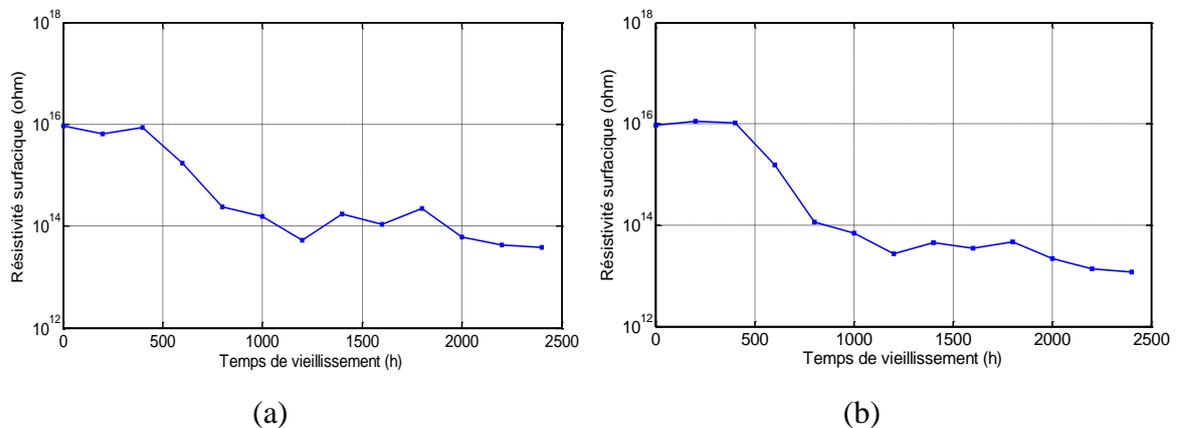


Figure V.7. Evolution de la résistivité surfacique au cours du vieillissement pour les deux températures : (a)/ Vieillissement à 80° C, (b)/ Vieillissement à 100° C.

II.5 Résistivité volumique

La résistivité volumique est l'une des caractéristiques qui décrivent d'une manière significative l'état de l'isolant. Sur la figure V.8, nous notons que cette propriété n'enregistre pas de significatives variations pour les deux températures de vieillissement. De manière générale et après 2400 heures de vieillissement, elle passe de $8.08 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ (état initial) à $1.61 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ pour 80°C et atteint $1.21 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ pour 100°C .

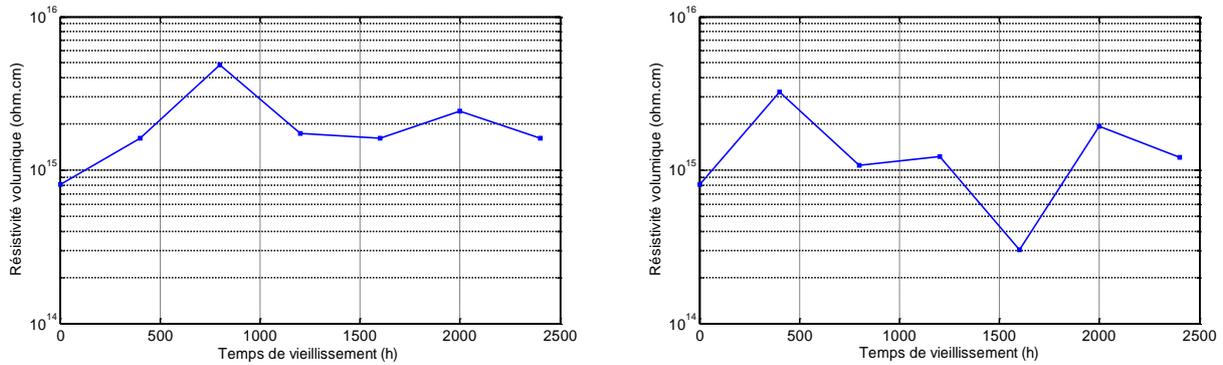


Figure V.8. Evolution de la résistivité volumique au cours du vieillissement pour les deux températures : (a)/ Vieillissement à 80°C , (b)/ Vieillissement à 100°C .

III. Caractérisation mécanique

La caractérisation mécanique peut être un indicateur des variations physico-chimiques ayant lieu dans les réseaux macromoléculaires du matériau. Dans cette partie, nous illustrons les résultats des essais mécaniques effectués pour caractériser l'évolution sous contrainte thermique de trois paramètres importants, à savoir l'allongement à la rupture, la résistance à la traction et la dureté de surface.

III.1 Allongement à la rupture et résistance à la traction

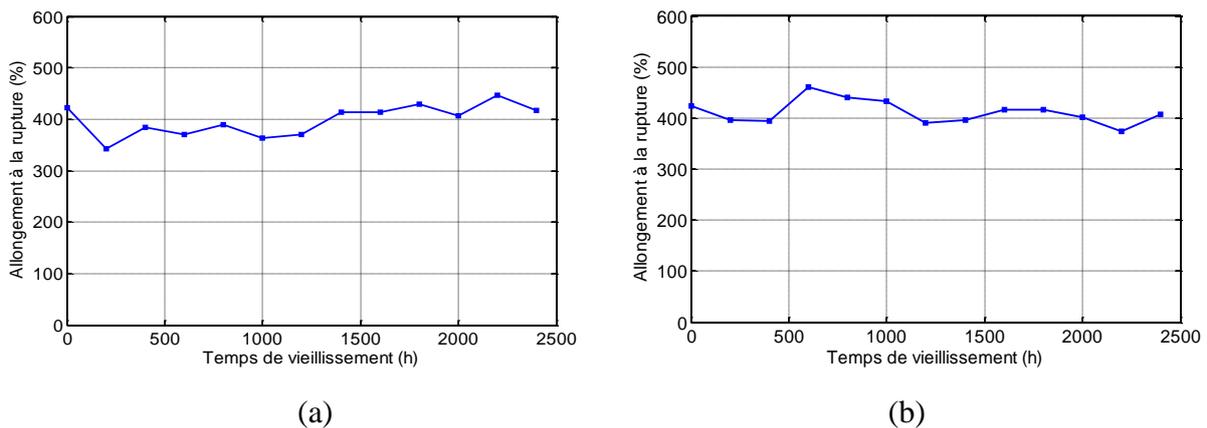


Figure V.9. Variation de l'allongement à la rupture au cours du vieillissement pour les deux températures : (a)/ Vieillissement à 80°C , (b)/ Vieillissement à 100°C .

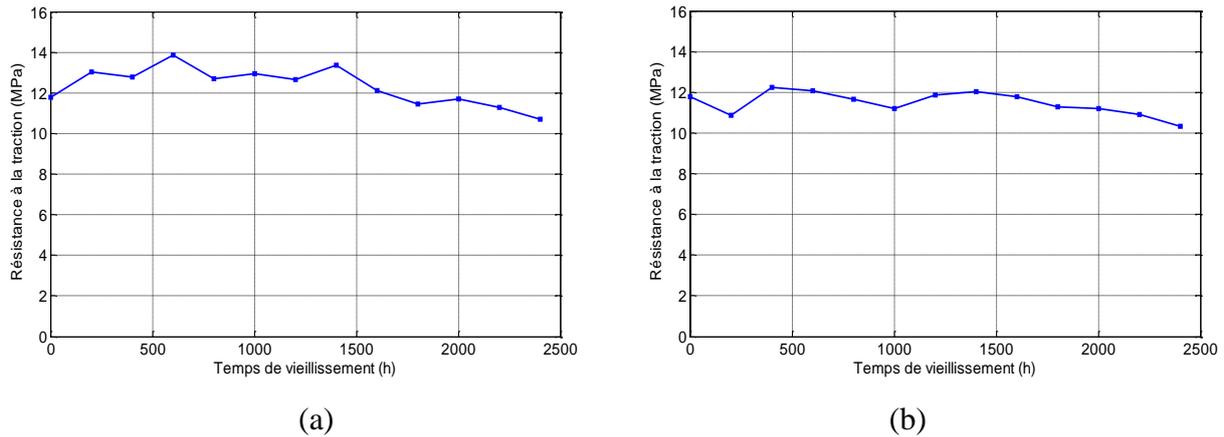


Figure V.10. Variation de la résistance à la traction au cours du vieillissement pour les deux températures : (a)/ Vieillissement à 80° C, (b)/ Vieillissement à 100° C.

L'évolution des propriétés mécaniques (allongement à la rupture et résistance à la traction) est illustrée sur les figures V.9.a, V.9.b, V.10.a, V.10.b, comme nous pouvons le constater sur ces figures, les propriétés mécaniques présentent de légères diminutions. Après 2400 heures de vieillissement, l'allongement à la rupture diminue de 423% à 416.7% pour 80°C et atteint 406.7% pour 100°C. A la fin du vieillissement, la résistance à la traction diminue de 11.7 MPa à 10.71MPa pour 80°C et atteint 10.33MPa pour 100°C.

La légère diminution des propriétés mécaniques au cours du vieillissement peut être attribuée aux altérations chimiques engendrées par le phénomène de thermo-oxydation dans le réseau macromoléculaire du matériau [15], notamment les coupures de chaînes [16]. En effet la coupure de chaînes conduit à la réduction du degré de réticulation, conduisant à la fatigue du matériau [17]. Généralement l'évolution des propriétés mécaniques peut être corrélée avec les caractéristiques du matériau telles que la cristallinité et le taux de réticulation [18], [19].

Ces légères variations pourraient être dues à la réduction de la cristallinité qui ralentit le processus de réticulation entraînant une chute des propriétés mécaniques et une fragilisation du matériau comme expliqué par plusieurs auteurs [20], [21], [22], [23]. Le phénomène de réticulation pourrait aussi jouer un rôle dans ces variations et la migration des additifs, en général, et des antioxydants en particulier. En effet, les antioxydants présents dans le PRC constituent un paramètre ralentisseur de la dégradation thermique dont la vitesse dépend de leur nature [24], [25], [26], [27].

III.2 Dureté de surface

Comme nous pouvons constater sur les figures V.11.a et V.11.b, la dureté de surface qui représente une propriété surfacique, augmente avec le temps de vieillissement, cette augmentation est d'autant plus importante que la température est plus élevée. L'augmentation de la dureté de surface du PRC peut être considérée comme indice du degré de réticulation sur la surface et du taux d'espèces d'oxydation présentes dans le volume du matériau. Cette légère augmentation de la dureté de surface du PRC peut être considérée comme un indice du degré de réticulation sur la surface et du taux d'espèces d'oxydation présentes dans le volume du matériau.

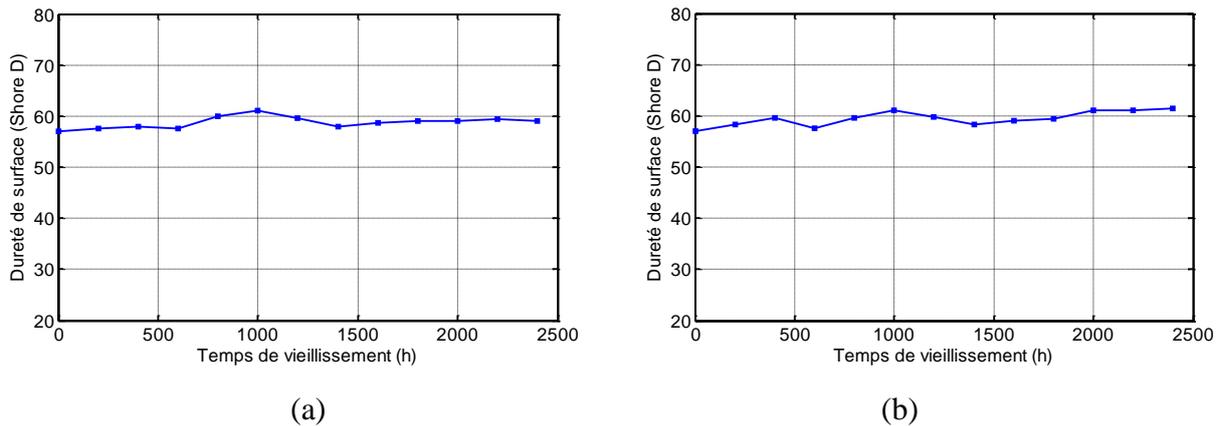


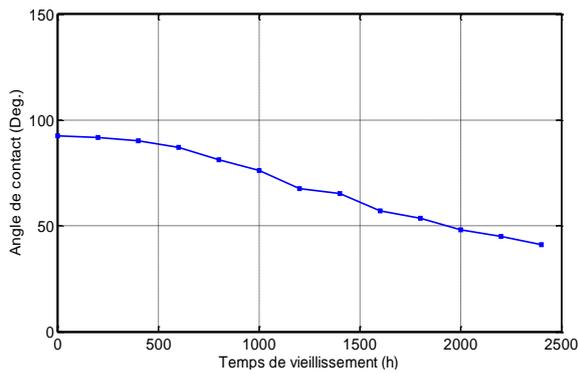
Figure V.11. Variation de la dureté de surface au cours du vieillissement pour les deux températures : (a)/ Vieillissement à 80° C, (b)/ Vieillissement à 100° C.

IV. Caractérisation physique

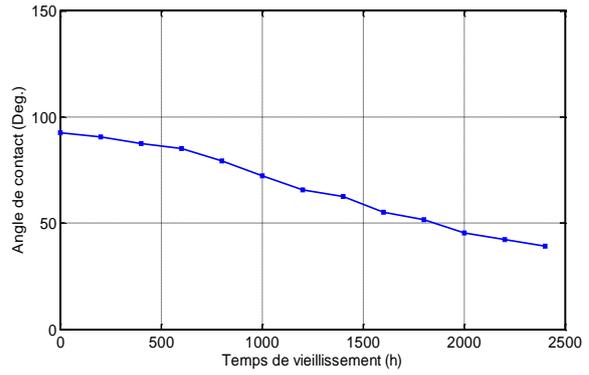
Dans ce qui suit, nous présentons une analyse des propriétés physiques du matériau étudié, et nous discutons de l'influence du traitement thermique sur ces propriétés. Dans la première partie, le degré d'hydrophobicité a été évalué à travers la mesure de l'angle de contact et du travail d'adhésion. Dans la seconde partie, nous avons traité deux conséquences du vieillissement thermique sur le PRC, à savoir la perte de masse et l'absorption d'eau. Dans la dernière section, un suivi du changement de morphologie a été effectué.

IV.1 Angle de contact et travail d'adhésion de l'eau

Les figures V.12.a et V.12.b illustrent les variations de l'angle de contact en fonction du temps de vieillissement pour les deux températures 80°C et 100°C. Nous pouvons constater sur ces figures que l'angle de contact diminue en fonction du temps de vieillissement. La diminution de l'angle de contact indique que les polymères sont devenus hydrophiles et peut être expliquée par les modifications chimiques subies par leurs surfaces. En effet lors du vieillissement thermique, les composants présents dans les additifs forment des radicaux libres. Ces espèces peuvent se combiner avec l'oxygène de l'air pour générer des groupes polaires tels que -OH, C=O, COOH et COO-, sur la chaîne principale de la matrice polymère [28]. Ceci conduit à des sessions de chaînes dans le polyéthylène, ce qui modifie la nature hydrophobe de la surface [29]. Sur les figures V.13.a et V.13.b, nous remarquons que le travail d'adhésion de l'eau augmente en fonction du temps de vieillissement. Cette augmentation serait due à la modification des groupes chimiques présents sur la surface [30].

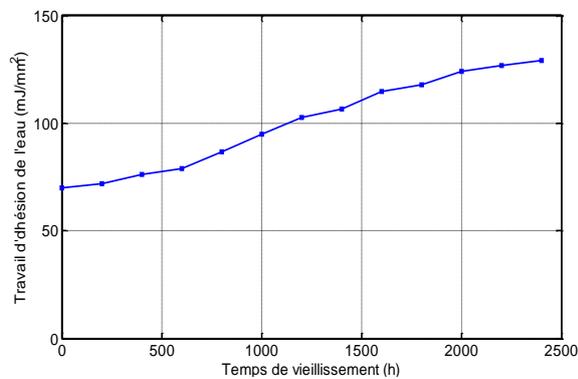


(a)

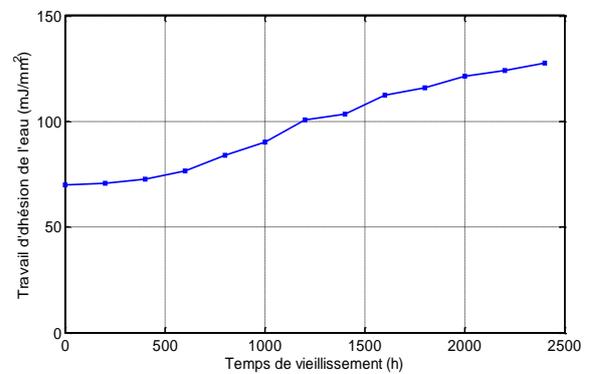


(b)

Figure V.12. Variation de l'angle de contact au cours du vieillissement pour les deux températures : (a)/ Vieillissement à 80° C, (b)/ Vieillissement à 100° C.



(a)



(b)

Figure V.13. Variation de l'angle de contact au cours du vieillissement pour les deux températures : (a)/ Vieillissement à 80° C, (b)/ Vieillissement à 100° C.

IV. 2 Perte de masse et absorption d'eau

Les résultats relatifs à la variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement pour les deux températures de vieillissement 80°C et 100°C sont respectivement illustrés sur les figures V.14.a et V.14.b. Sur ces figures, nous constatons que le PRC subit une légère perte de masse pour les deux températures. Cette perte de masse est la conséquence de l'évaporation des produits de faible poids moléculaire et des additifs (agent de réticulation) lors du processus de vieillissement [25]. Plusieurs auteurs [31], [32], [33], [34] ont attribué ce phénomène à la coupure de chaînes moléculaires et à l'évaporation des petites molécules gazeuses.

L'augmentation du taux d'absorption d'eau observée pour les deux températures de vieillissement sur les figures V.15.a et V.15.b, peut être expliquée par la réorganisation des chaînes polymériques et la migration vers la surface des agents de réticulation durant le processus de vieillissement [35], [36], [37], ainsi qu'à l'augmentation de la rugosité et de l'hydrophilie.

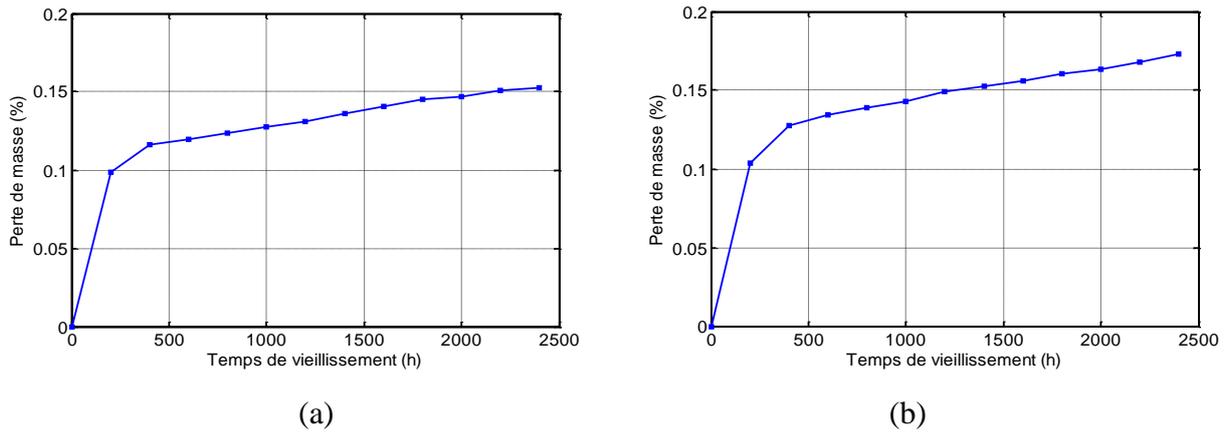


Figure V.14. Evolution de la perte de masse au cours du vieillissement pour les deux températures : (a)/ Vieillissement à 80° C, (b)/ Vieillissement à 100° C.

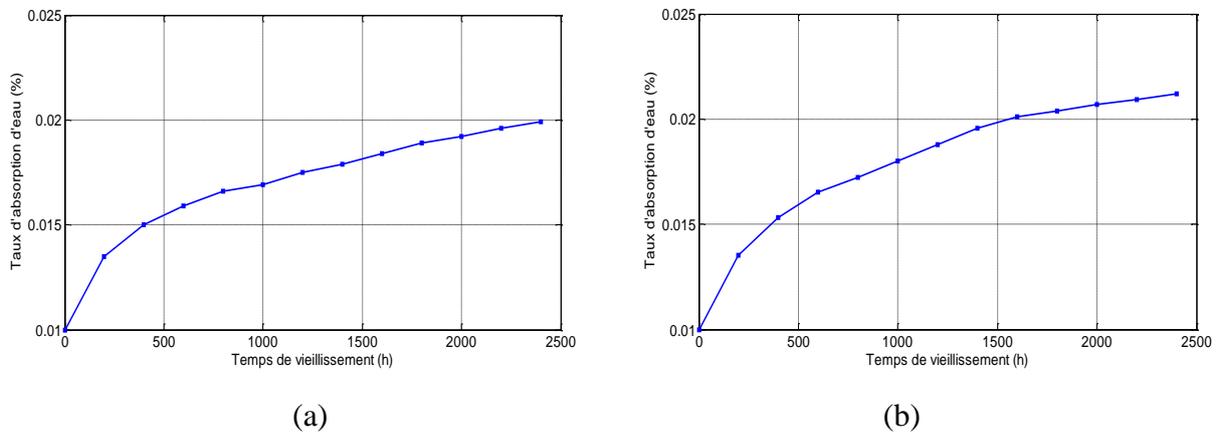


Figure V.15. Evolution du taux d'absorption d'eau au cours du vieillissement pour les deux températures : (a)/ Vieillissement à 80° C, (b)/ Vieillissement à 100° C.

IV. 3 Changement d'apparence

Les photographies montrant le changement d'apparence du PRC au cours du vieillissements pour les deux températures de vieillissement sont représentées respectivement sur les figures V.16 et V.17.

La couleur originale du PRC est grise. Pour la temperature 80°C, le changement d'apparence est léger jusqu'à la fin de l'exposition. Cependant, pour 100°C le changement de couleur est plus significatif, après 1000 heures de vieillissement la couleur de toute l'éprouvette passe du gris au marron claire. Après 2000 heures de vieillissement, l'éprouvette ternit davantage et prend la couleur marron foncé et devient plus dure et cassante. Ce changement de couleur serait dû aux altérations chimiques prenant naissance dans le matériau telles que les coupures de chaînes qui contribuent à la formation de groupes insaturés comme les vinyles et les vinyldènes [16].

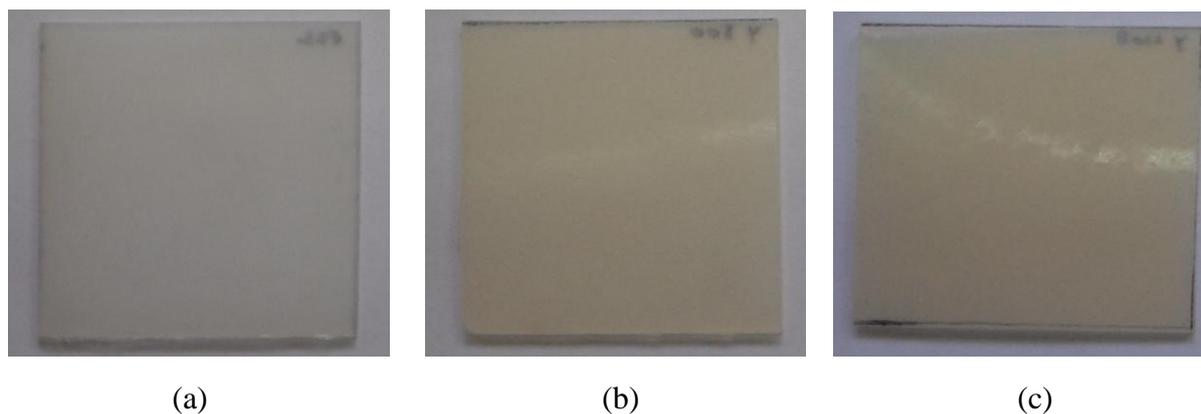


Figure V.16. Changement de couleur du PRC au cours du vieillissement sous 80°C : (a)/ Non vieilli, (b)/ Vieilli pendant 1000 heures d'exposition, (c)/ Vieilli pendant 2000 heures.

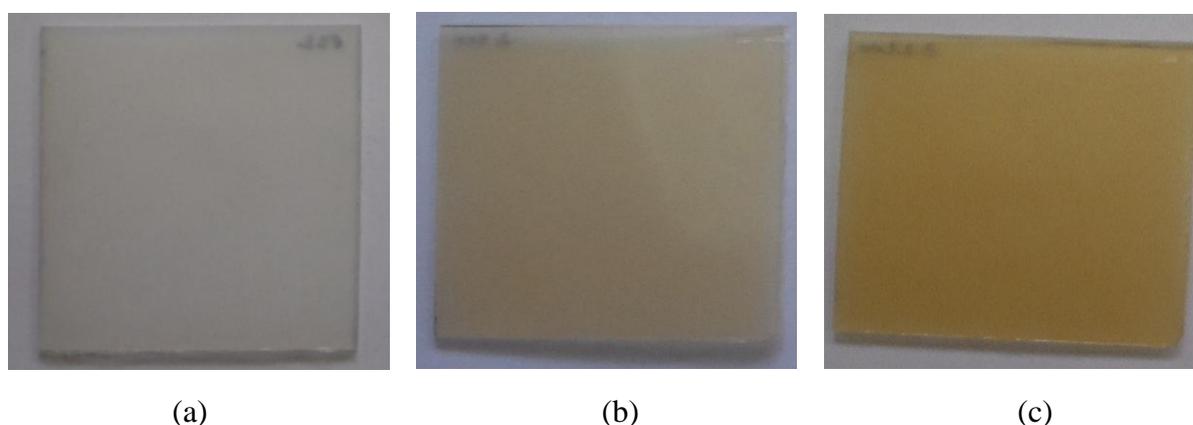


Figure V.17. Changement de couleur du PRC au cours du vieillissement sous 100°C : (a)/ Non vieilli, (b)/ Vieilli pendant 1000 heures d'exposition, (c)/ Vieilli pendant 2000 heures.

IV.4 Microscopie optique

Le suivi du changement de l'état de surface du PRC à l'aide de la microscopie optique est illustré sur les figures V.18 et V.19. Au cours du vieillissement sous contrainte thermique, la surface de l'isolant se dégrade et des cavités apparaissent. Sur la figure V.18, nous constatons que le vieillissement à 80°C n'induit pas de changements dans la morphologie de la surface. Pour 100°C , le PRC présente des évolutions dans la surface, ces évolutions sont d'autant plus accentuées que la durée d'exposition est plus longue. L'apparition de petits défauts au cours du processus de vieillissement peut être attribuée au phénomène de dilatation thermique qui induit des contraintes internes [38]. Les défauts observés peuvent nous renseigner sur le degré de réticulation du matériau et peuvent affecter les caractéristiques mécaniques et électriques du matériau [39]. La technique MEB que nous allons aborder dans la section V.2 nous permettra de mieux quantifier les altérations qu'a subi la surface du PRC sous contrainte thermique.

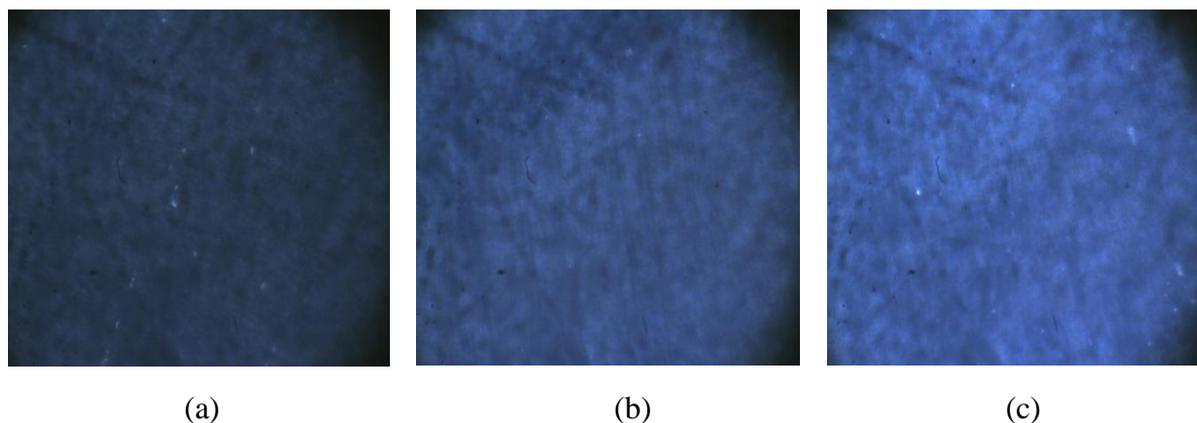


Figure V.18. Microscopie optique du PRC au cours du vieillissement sous 80° C : (a)/ Non vieilli, (b)/ Vieilli pendant 1000 heures, (c)/ Vieilli pendant 2000 heures.

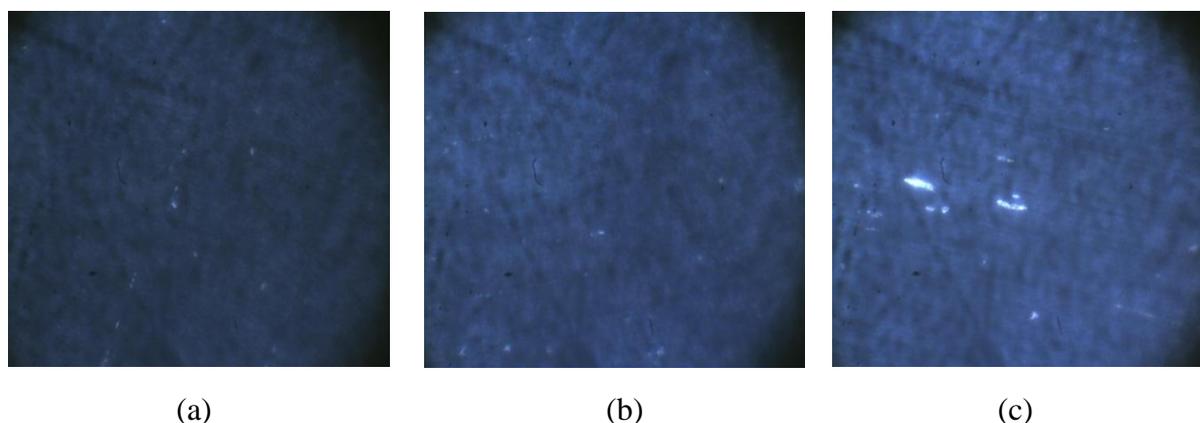


Figure V.19. Microscopie optique du PRC au cours du vieillissement sous 100° C : (a)/ Non vieilli, (b)/ Vieilli pendant 1000 heures, (c)/ Vieilli pendant 2000 heures.

V. Caractérisation physico-chimique

V.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Du spectre de l'échantillon vierge nous pouvons tirer les différents pics caractéristiques du PRC. En effet les pics se situant à 720 cm^{-1} , 1471 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} et 2937 cm^{-1} correspondent aux groupes méthylènes ($-\text{CH}_2$). Les pics à 1377 cm^{-1} et 2150 cm^{-1} correspondent au groupe méthyle. Les petits pics à 1078 cm^{-1} , 1740 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} correspondent respectivement à l'antioxydant de type Irganox 1035, à l'absorption du cétone et aux groupes hydroxyles ($-\text{OH}$).

Les changements observés après 2000 heures de vieillissement thermique à 80°C sont les suivants :

- Une diminution dans l'intensité de tous les pics caractéristiques cités ci-dessus. Ce phénomène est assigné au phénomène d'oxydation qui conduit à l'affaiblissement des forces de cohésion des chaînes.

- Manifestation d'un pic à 1708 cm^{-1} correspondant à la formation de groupes carbonyles de type aldéhyde (-CHO). L'apparition de ces groupes est due au phénomène de thermo-oxydation [40].
- Absorption d'acétophénone appuyée par l'apparition d'un pic à 1316 cm^{-1} .
- Manifestation d'un pic à 2361 cm^{-1} qui peut décrire l'apparition du CO_2 .
- Apparition d'un pic à 1400 cm^{-1} correspond à une vibration C-O-C [41].
- La thermo-oxydation induit une diminution des groupes hydroxyles illustrée par la diminution de l'intensité du spectre de l'échantillon vieilli dans la plage 3300 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} .

Après 2000 heures de vieillissement thermique à 100°C , nous avons enregistré les changements suivants :

- La thermo-oxydation conduit à la formation de groupes carboxyles (acide carboxylique) à 1718 cm^{-1} par suite du phénomène de thermo-oxydation [24].
- Manifestation d'un pic à 1316 cm^{-1} , assignée à l'absorption de l'acétophénone.
- Apparition de pics d'absorption à 1120 cm^{-1} et 1170 cm^{-1} qui peuvent être attribués au monoxyde de silicium Si-O [42].
- Diminution de l'intensité des bandes caractérisant l'antioxydant (1078 cm^{-1}) ce qui signifie que l'antioxydant est consommé avec l'étendue de la thermooxydation.
- Manifestation d'un pic à 2361 cm^{-1} qui peut décrire l'apparition du CO_2 .
- Une vibration C-O-C qui se manifeste à 1400 cm^{-1} [41].

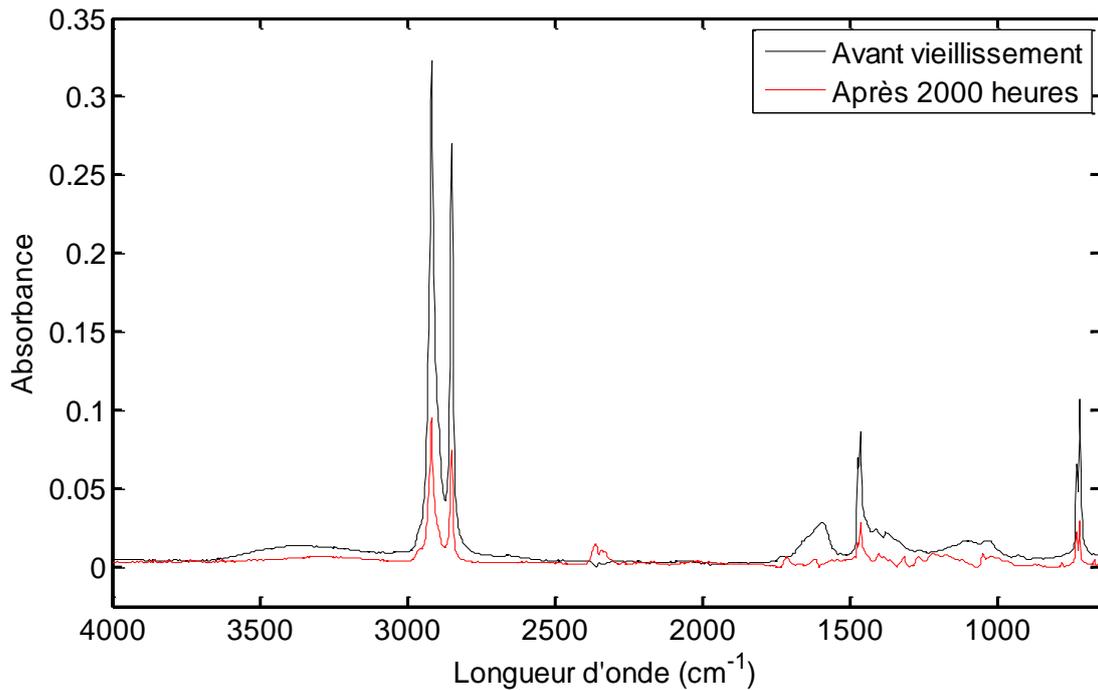


Figure. V.20. Spectres infrarouges du PRC avant et après vieillissement à 80°C.

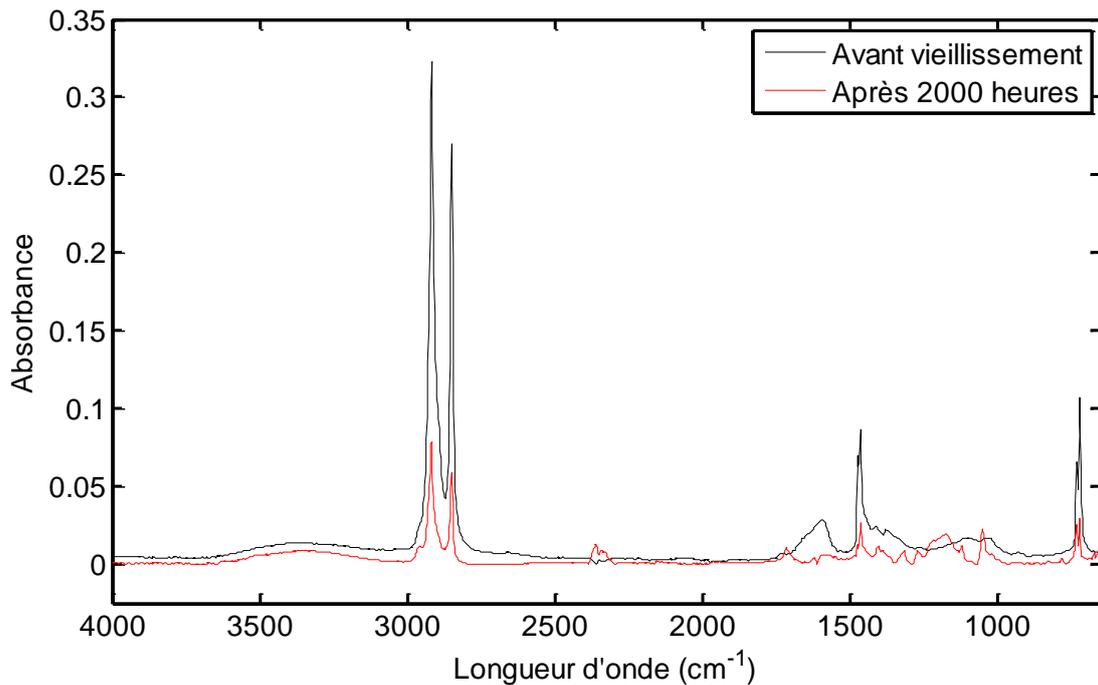


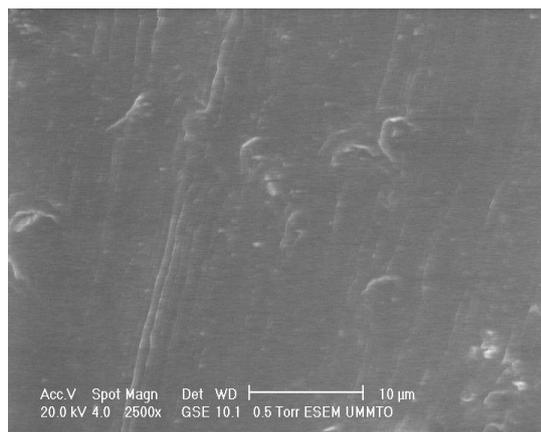
Figure. V.21. Spectres infrarouges du PRC avant et après vieillissement à 100°C.

V.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

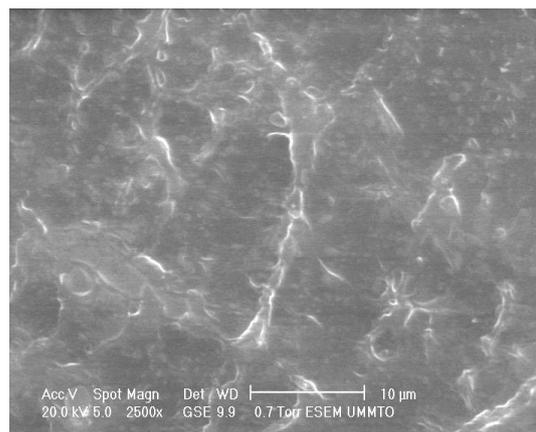
Afin de comprendre et identifier l'origine et les changements des propriétés électriques, mécaniques et physiques, une autre caractérisation physico-chimique, à savoir le MEB est effectuée.

Les figures V.22 et V.23 illustrent les variations de la morphologie en fonction du temps pour les deux températures de vieillissement. Nous constatons sur les figures V.22.a et V.23.a qu'à l'état vierge, le PRC présente une surface lisse et homogène. Après 1000 heures de vieillissement,

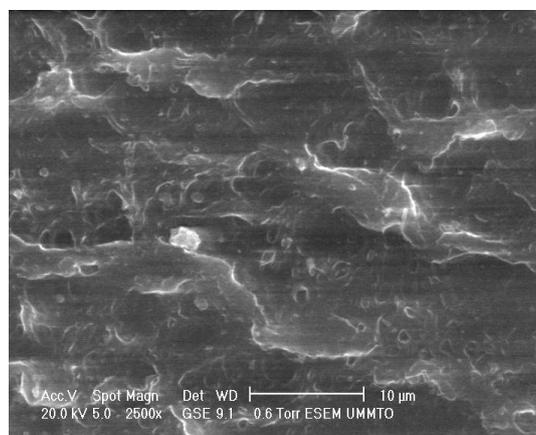
lissement et pour les deux températures 80°C et 100°C, les surfaces du matériau ne connaissent pas de conséquentes modifications et restent relativement homogènes avec une légère augmentation de la rugosité. Pour des durées de vieillissement plus longues (2000 heures) la morphologie du matériau subit des altérations. Ces altérations s'accroissent pour la température la plus élevée (100°C). La figure V.23.c nous renseigne sur l'étendue de la dégradation sous la contrainte thermique. Ainsi, la micrographie montre que le PRC présente des cavités et des fissurations. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par plusieurs auteurs [43], [44], [45]. La formation des cratères et des cavités est attribuée à la thermo-oxydation [45], [46].



(a)



(b)



(c)

Figure V.22. Micrographies SEM du PRC vieilli sous 80° C : (a)/ Non vieilli, (b)/ Vieilli pendant 1000 heures, (c)/ Vieilli pendant 2000 heures.

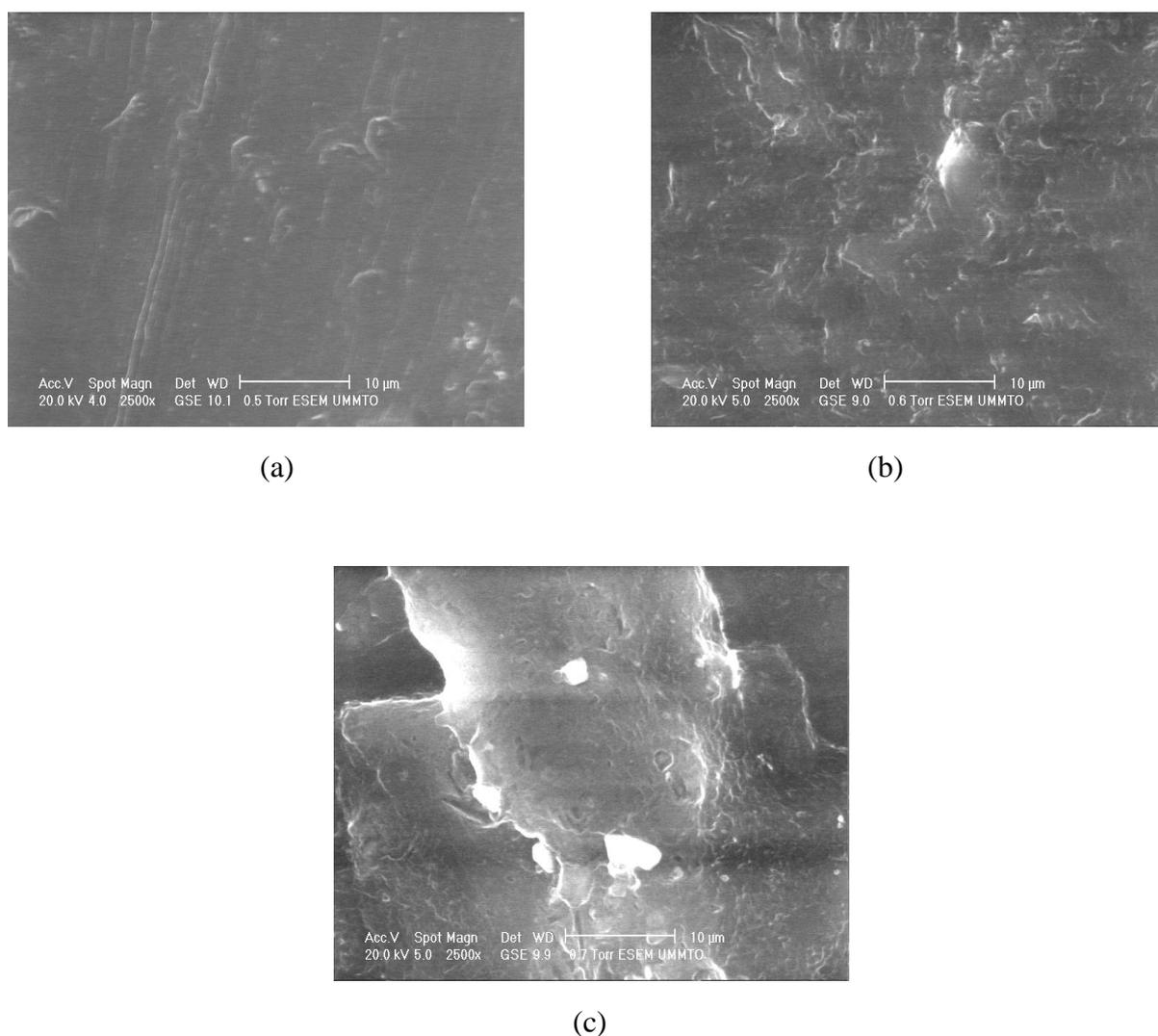


Figure V.23. Micrographies SEM du PRC vieilli sous 100° C : (a)/ Non vieilli, (b)/ Vieilli pendant 1000 heures d'exposition, (c)/ Vieilli pendant 2000 heures.

V. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mené une investigation du phénomène de dégradation thermique du PRC. Une panoplie de mesures et de d'analyses ont été effectués afin de déterminer l'évolution des propriétés électriques, mécaniques et physiques du matériau étudiée sous différentes températures 80°C et 100°C. Une analyse MEB a été aussi effectuée dans le but de corréler les évolutions de morphologie avec les changements enregistrés dans les propriétés citées précédemment.

Le suivi de l'évolution des propriétés électriques qu'a fait l'objet de la première partie a montré que les propriétés diélectriques sont affectées avec des degrés différents par le phénomène de la thermo-oxydation. Le facteur de pertes diélectriques n'enregistre pas de significantes évolutions et garde pratiquement sa valeur initiale à la fin du vieillissement. La constante diélectrique présente des variations non monotones en fonction du temps de vieillissement avec présence de pics occasionnels. Pour 100°C, l'exposition prolongée induit une augmentation dans la valeur de la constante diélectrique, cette augmentation est due au retrecissement du matériau. Dans le domaine fréquentiel, les différents phénomènes de polarisation

induisent une diminution des propriétés diélectriques avec l'augmentation de la fréquence. La résistivité surfacique constitue une des propriétés les plus affectées par le vieillissement électrique, ainsi nous constatons que cette propriété diminue en fonction du temps de vieillissement, le déclin est plus accentué pour la haute température. La diminution de la résistivité surfacique ou augmentation de la conductivité serait due à l'augmentation du nombre de porteurs de charges. La résistivité volumique quant à elle n'enregistre pas de significatives variations pour les deux températures de vieillissement

La deuxième partie du chapitre a montré que le vieillissement thermo-oxydatif n'affecte pas les propriétés mécaniques. Cependant, les légères évolutions (diminution de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction ; et augmentation de la dureté de surface) sont respectivement dues aux phénomènes de coupure de chaînes et de la réticulation.

Le suivi de l'évolution des propriétés physiques illustré dans la troisième partie a montré que le vieillissement thermique peut affecter ces propriétés. En effet, nous avons constaté une diminution de l'hydrophobicité et une augmentation du taux d'absorption d'eau, ces changements seraient dus aux altérations chimiques (coupure de chaînes, migrations d'additifs) et aux changements morphologiques tel que la rugosité. Cependant, nous avons noté une augmentation de la perte de masse au cours du vieillissement qui est due à l'extraction de produits de faible poids moléculaire. Le changement de couleur qui est une des conséquences de la thermo-dégradation ; et qui rend le matériau fragile serait dû aux altérations chimiques prenant naissance dans le matériau telles que les coupures de chaînes qui contribuent à la formation de groupes insaturés comme les vinyles et les vinylidènes.

Dans la quatrième et dernière partie, l'analyse des spectres infrarouges montre que le vieillissement thermique conduit à la thermo-oxydation qui est appuyée par l'apparition d'une zone d'absorption entre 1710 cm^{-1} et 1720 cm^{-1} , cette zone présente la gamme d'absorption des groupes carbonyles. D'autre part, cette même analyse a révélé une diminution du pic caractérisant l'antioxydant. Les analyses MEB nous ont permis d'observer les altérations qu'a subi le matériau au cours du vieillissement thermique. Les changements (formation des cratères et cavités) prononcés pour 100°C sont attribués à la thermo-oxydation.

Bibliographie du chapitre V

- [1] D. Bouguedad, *Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM)*, Thèse de Doctorat, UMMTO, 2010.
- [2] L. Boukezzi, A. Boubakeur, S. Rondot, O. Jbara, C. Laurent, *Characterization tests and analysis of cross-linked polyethylene (XLPE) used in high voltage cables insulation under thermal constraint*, 2014 International Conference on Electrical and Technologies in Maghreb(CISTEM), 3-6 November 2014, Tunis, Tunisia.
- [3] A. Boubakeur, Y. Mecheri, M. Boumerzoug, *Comportement diélectrique et mécanique du polyéthylène réticulé chimiquement soumis à un vieillissement thermique continu*, Annales de Chimie, Science des matériaux, Vol. 25, No. 6, pp. 457-470, September-October 2000.
- [4] C. Kim, Z. Jin, P. Jiang, Z. Zhu, G. Wang, *Investigation of dielectric behavior of thermally aged XLPE cable in the high-frequency range*, Polymer Testing, Vol. 25, No. 4, pp. 553-561, June 2006.
- [5] **A. Hedir, M. Moudoud, N. Benamrouche, F. Bellabas, *Dielectric characterization of thermally aged XLPE high voltage cable insulation*, 7th African Conference on Non Destructive Testing (ACNDT 2016) & 5th International Conference on Welding, Non Destructive Testing and Materials and Alloys Industry (IC-WNDT-MI'16), 26-28 November 2016, Oran, Algeria.**
- [6] D. Bouguedad, O. Jbara, S. Rondot, A. Mekhaldi, A. Hadjadj, *Investigation of accelerated thermal aging of EPDM polymer by electric tests in air and by means of a SEM technique in high vacuum*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 19, No. 3, pp. 981-989, June 2012.
- [7] **A. Hedir, M. Moudoud. E. Belhiteche, N. Kireche, *Caractérisation diélectrique du polyéthylène réticulé chimiquement soumis à la contrainte thermique*, 10^{ème} Conférence de la Société Française d'Electrostatique (SFE), 29-31 Aout 2016, Poitiers-France.**
- [8] A. Livi, V. Levita, P. A. Rolla, *Dielectric Behavior at Microwave frequencies of an epoxy resin during crosslinking*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 50, No. 9, pp. 1583-1590, December 1993.

- [9] B.X. Du, J. Li, *Electrical and Mechanical Ageing behaviors of used heat-shrinkable insulation tubes*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 21, No. 4, pp. 1875-1881, August 2014.
- [10] **A. Hedir, M. Moudoud, *Effect of ultraviolet radiations on medium and high voltage cables insulation properties*, International Journal of Engineering and Technology, Vol. 8, No. 5, pp. 2308-2317, October-November 2016.**
- [11] J.C. Dubois, *Plastiques. Propriétés Diélectriques, Techniques de l'Ingénieur*, A3140, pp. 1-19, August 1984.
- [12] A.J. Thomas, T. K. Saha, *A new dielectric response model for water tree degraded XLPE insulation - Part A and B*, IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation, Vol. 15, No. 4, pp. 1131-1152, August 2008.
- [13] T.P. Hong, O. Lesaint, P. Gonon, *Water absorption in a glass/mica/epoxy composite. Part I: Influence of electrical properties*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 6, No. 1, pp. 1-10, February 2009.
- [14] M. Nedjar, *Effect of thermal aging on the electrical properties of crosslinked polyethylene*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 111, No. 4, pp. 1985-1990, November 2008.
- [15] J. Morshedian, H. A. Khonakdar, M. Mehrabzadeh, H. Eslami, *Preparation and properties of heat-shrinkable cross-linked low density polyethylene*, Advances in Polymer Technology, Vol. 22, No. 2, pp. 112-119, March 2003.
- [16] L. Boukezzi, A. Boubakeur, *Prediction of mechanical properties of XLPE cable insulation under thermal aging: neural network approach*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 20, No. 6, pp. 2125-2134, December 2013.
- [17] M.K. Moghadam, M. Taheri, S. Gharazi, M. Keramati, M. Bahrami, *A study of a composite aging using the tracking wheel test*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 23, No. 3, pp. 1805-1811, June 2016.
- [18] S. Nilsson, T. Hjertberg, A. Smedberg, *Structural effects on thermal properties and morphology in XLPE*, European Polymer Journal, Vol. 46, No. 8, pp. 1759-1769, August 2010.
- [19] G.L. Oliveira, M.F. Costa, *Optimization of process conditions, characterization and mechanical properties of silane crosslinked high-density polyethylene*, Material Science and Engineering: A, Vol. 527, No. 18-19, pp. 4593-4599, July 2010.
- [20] D. Andjelkovic, N. Rajakovic, *Influence of accelerated aging on mechanical and structural properties of cross-linked polyethylene (XLPE) insulation*, Electrical Engineering, Vol. 83, No. 1, pp. 83-87, February 2001.
- [21] G.C. Montanari, A. Motori, *Thermal endurance evaluation of XLPE insulated cables*, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 24, No. 7, pp. 1172-1181, July 1991.
- [22] M. Toselli, A. Saccani, F. Pilati, *Thermo-oxidative resistance of crosslinked polyethylene (XLPE) coated by hybrid coatings containing graphene oxide*, surface and Coatings Technology, Vol. 258, pp. 503-508, November 2014.

- [23] J.V. Gulmine, L. Akcelrud, *Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE*, European Polymer Journal, Vol. 42, No. 3, pp. 553-562, March 2006.
- [24] A. Shimada, M. Sugimoto, H. Kudoh, K. Tamura, T. Segushi, *Degradation distribution in insulation materials of cables by accelerated thermal and radiation ageing*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 20, No. 6, pp. 2107-2116, December 2013.
- [25] A. Shimada, M. Sugimoto, H. Kudoh, K. Tamura, T. Segushi, *Degradation mechanisms of Silicone Rubber (SiR) by accelerated ageing for cables of nuclear power plant*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 21, No. 1, pp. 16-23, February 2014.
- [26] S. Hellström, F. Bergfors, P. Laurenson, J. Robinson, *Aging of silane crosslinked polyethylene*, IEEE Access, Vol. 2, March 2014.
- [27] E. Arkis, D. Balkose, *Thermal stabilisation of poly (vinyl chloride) by organotin compounds*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 88, No. 1, pp.46-51, April 2005.
- [28] B. Suresh, S. Maruthamuthu, A. Khare, N. Palanisamy, V. S. Muralidharan, R. Raguathan, M. Kannan, K.N. Pandiyaraj, *Influence of thermal oxidation on surface and thermo mechanical properties of polyethylene*, Journal of Polymer Research, Vol. 18, No. 18, pp 2175-2184, November 2011.
- [29] D. Bikaris, J. Prinos, C. Panayiotou, *Thermo analytical study on the effect of EAA and starch on the thermooxidative degradation of LDPE*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 56, No. 1, pp. 1-9, April 1997.
- [30] D. Bodas, J-Y. Rauch, C. Khan-Malek, *Surface modification and aging studies of addition-curing silicone rubbers by oxygen plasma*, European Polymer Journal, Vol. 44, No. 7, pp. 2130-2139, July 2008.
- [31] X. Huang, J. Martinez-Vega, D. Malec, *Morphological evolution of polytetrafluoroethylene (PTFE) during thermal-oxidative ageing above and below the melting temperature*, 2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, June 30-July 4, 2013, Bologna, Italy.
- [32] C.M. Simon, W. Kaminsky, *Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 62, No. 1, pp. 1-7, 1998.
- [33] M.H. Shwehdi, M.A. Morsy, A. Abugurain, *Thermal aging tests on XLPE and PVC cable insulation materials of Saudi Arabia*, 2003 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 19-22 October 2003.
- [34] D. Andjelkovic, N. Rajakovic, *A new accelerated aging procedure for cable life tests*, Electric Power Systems Research, Vol. 36, No. 1, pp. 13-19, January 1996.
- [35] L. Guadango, C. Fontanella, V. Vittoria, P. Longo, *Physical Aging of Syndiotactic Polypropylene*, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 37, No. 2, pp. 173-180, January 1999.
- [36] X. Buch, M.E.R. Shanahan, *Migration of cross-linking agents to the surface during ageing of a structural epoxy adhesive*, International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 23, No. 4, pp. 261-267, December 2003.

- [37] N. Guermazi K. Elleuch, H.F. Ayedi, Ph. Karpa, *Aging effect on thermal, mechanical and tribological behaviour of polymeric coatings used for pipeline application*, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 203, No. 1-3, pp. 404-410, July 2008.
- [38] S. Bhargava, M. Kubota, R.D. Lewis, S.G. Advani, A.K. Prasad J.M. Deitzel, *Ultraviolet, water, and thermal aging studies of a waterborne polyurethane elastomer-based high reflectivity coating*, Progress in Organic Coatings, Vol.79, pp. 75-82, February 2015.
- [39] A.C. Tavares, J.V. Gulmine, C.M. Lepienski, L. Akcelrud, *The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene*, Vol. 81, No. 2, pp. 367-373, 2003.
- [40] W. Li, Q. Shi, W. Xiao, *Investigation on thermal aging of HVDC XLPE*, 5th International Conference on Advanced Design and Manufacturing Engineering (ICADME 19 -20 September 2015, Shenzhen, China.
- [41] A.H.I. Mourad, R.O. Akkad, A.A. Soliman, T.M. Madkou, *Characterisation of thermally treated and untreated polyethylene–polypropylene blends using DSC, TGA and IR techniques*, Plastics, Rubber and Composite, Vol. 38, No. 7, pp. 265-278, October 2009.
- [42] Z. Ma, X. Huang, J. Yang, P. Jiang, *Synergetic effects of Silane-grafting and Eva on water tree resistance of LDPE*, Chinese Journal of Polymer Science Vol. 28, No. 1, pp. 1-11, January 2010.
- [43] A. Boubakri, N. Haddar, K. Elleuch, Y. Bienvenu, *Influence of thermal aging on tensile and creep behavior of thermoplastic Polyurethane*, Comptes Rendus Mécanique, Vol. 339, No. 10, pp. 666-673, October 2011,
- [44] A. Motori, F. Sandrolini, *Chemical, physical and microstructural properties of thermally aged XLPE cable models*, Properties and Applications of Dielectric Materials, 1988. Proceedings. Second International Conference on Properties and Applications of, 12-16 September 1988.
- [45] B. Suresh, S. Maruthamuthu, A. Khare, N. Palanisamy, V.S. Muralidharan, R. Rangunathan, M. Kannan, K.N. Pandiyaraj, *Influence of thermal oxidation on surface and thermo-mechanical properties of polyethylene*, Journal of Polymer Research, , Vol. 18, No. 6, pp 2175-2184, November 2011.
- [46] M. Moudoud, *Etude de la conduction électrique dans les polymères isolants*, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, Tizi-Ouzou, Algérie, 2010.

VI

Etude du photo-vieillissement du polyéthylène réticulé chimiquement

Résumé : Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence des rayonnements ultraviolets (UV) sur les propriétés du (PRC). Dans un premier temps, nous présentons les résultats de la caractérisation électrique du matériau. Par la suite, nous présentons l'évolution des propriétés mécaniques et physiques en fonction du temps d'exposition aux rayonnements UV. Enfin, les résultats des caractérisations FTIR et MEB seront corrélés aux évolutions des propriétés électriques, mécaniques et physiques.

Sommaire

I	Introduction	118
II	Caractérisation électrique	118
II.1	Facteur de pertes diélectriques	118
II.2	Constante diélectrique	119
II.3	Indice de pertes diélectriques	120
II.4	Résistivité surfacique	121
II.5	Résistivité volumique	121
III	Caractérisation mécanique	122
III.1	Allongement à la rupture et résistance à la traction	122
III.2	Dureté de surface	123
IV	Caractérisation physique	124
IV.1	Angle de contact et travail d'adhésion	124
IV.2	Perte de masse et absorption d'eau	125
IV.3	Changement d'apparence	126
IV.4	Microscopie optique	127
V	Caractérisation physico-chimique	127
V.1	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	127
V.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	128
VI	Conclusion	129

I. Introduction

DANS LE PRESENT CHAPITRE nous présenterons les résultats expérimentaux relatifs au photo-vieillessement du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) utilisé dans l'isolation des câbles moyenne et haute tension. Nous commencerons par illustrer l'effet de cette dégradation sur les propriétés électriques du PRC en suivant l'évolution de ces caractéristiques en fonction du temps d'exposition et de la fréquence. Les résultats de la caractérisation mécanique seront ensuite présentés. Nous illustrerons par la suite l'effet de la contrainte sur les propriétés physiques du PRC. Enfin, et dans le but de corrélérer les changements dans les propriétés électriques, mécaniques et physiques aux altérations structurelles et morphologiques, des analyses FTIR et MEB seront effectuées.

II. Caractérisation électrique

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats correspondants à l'effet des UV sur les propriétés électriques du PRC. La première partie traite les variations du facteur de pertes diélectriques, de la constante diélectrique et de l'indice de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement et de la fréquence. La seconde partie est consacrée à l'étude de la variation de la résistivité surfacique en fonction du temps d'exposition aux UV.

II.1 Facteur de pertes diélectriques

Les figures VI.1.a et VI.1.b illustrent respectivement les variations du facteur de pertes en fonction du temps d'exposition et de la fréquence.

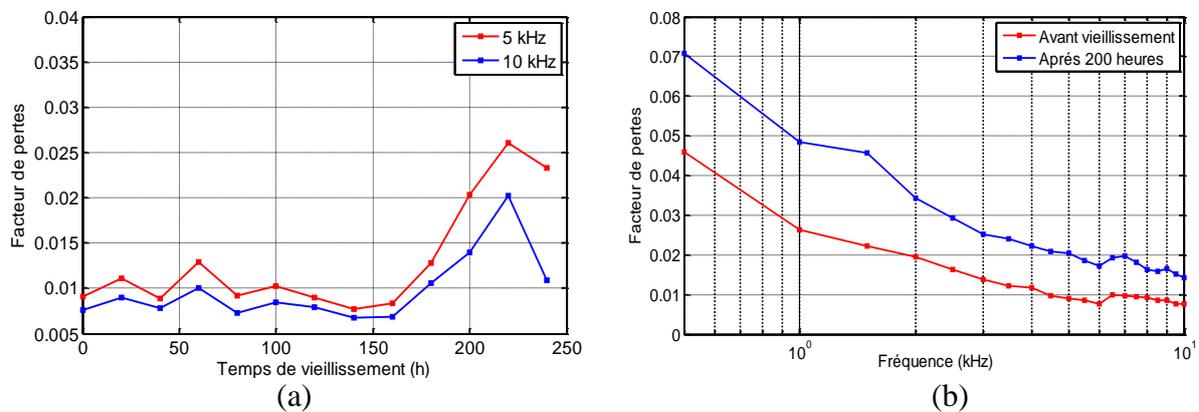


Figure VI.1. Variation du facteur de pertes diélectriques : (a)/ En fonction du temps de vieillissement, (b)/ En fonction de la fréquence.

La figure VI.1.a montre que le facteur de pertes présente des variations non monotones en fonction du temps d'exposition aux rayonnements ultraviolets (UV). On constate une stabilité relative au début du vieillissement et apparition de quelques pics occasionnels dont les plus importants se situent respectivement à 20 heures, 60 heures et 200 heures. Une augmentation rapide du facteur de pertes est constatée à partir de 160 heures d'exposition avec un maximum aux environs de 220 heures de vieillissement. Les résultats obtenus peuvent être interprétés comme suit : La légère diminution du facteur de pertes au début de l'exposition aux UV peut être attribuée au phénomène de réticulation qui empêche efficacement le mouvement des chaînes du polymère et des groupes dipolaires et limite la relaxation des dipôles [1]. Tandis

que la croissance de $\tan\delta$ peut être liée au phénomène d'oxydation induit par l'irradiation et les conditions de la post-irradiation [2]. Ces dernières sont la cause de la formation de groupes polaires, principalement des carbonyles, qui provoquent une augmentation de la polarité et par conséquent une augmentation du facteur de dissipation [3]. Les pics enregistrés peuvent être attribuée au mouvement localisé de segments dans la chaîne polymérique [4].

La figure VI.1.b montre que $\tan\delta$ diminue exponentiellement en fonction de la fréquence. La diminution est plus rapide en basses qu'en hautes fréquences. Ce comportement peut être assigné à la polarisation causée par l'accumulation des charges sur l'interface diélectrique/électrodes, à savoir la polarisation par charge d'espace. En effet, en basses fréquences, la polarisation des dipôles et d'autant plus forte qu'elle conduit à l'augmentation de la conductivité et du facteur de pertes [5]. La diminution du facteur de pertes en hautes fréquences serait due à la disparition de la polarisation par charges d'espace [6].

II.2 Constante diélectrique

L'évolution de la constante diélectrique en fonction du temps d'exposition aux UV et de la fréquence est représentée sur les figures VI.2.a et VI.2.b.

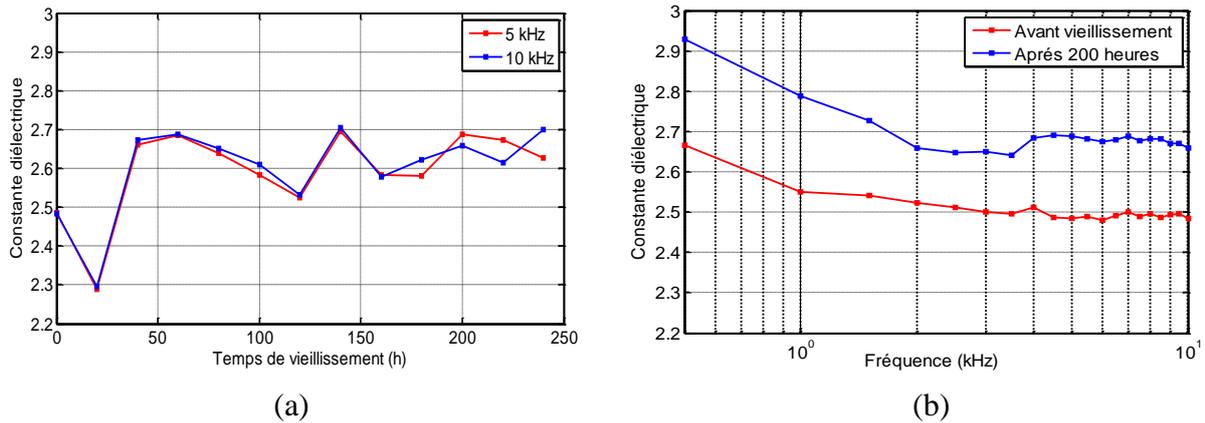


Figure VI.2. Variation de la constante diélectrique : (a)/ En fonction du temps de vieillissement, (b)/ En fonction de la fréquence.

La figure VI.2.a montre que ϵ' diminue au début du vieillissement et présente un minimum après un temps avoisinant les 20 heures suivi d'une augmentation rapide, puis se stabilise. Les variations observées sur la permittivité relative peuvent être attribuées aux changements structuraux induits par les rayonnements UV. En effet, plusieurs réactions, tels que la réticulation et la scission de chaînes peuvent être induites simultanément sous irradiations ionisantes [7], [8], [9]. Les variations de la permittivité sont souvent assignées à ces altérations chimiques causées par ces rayonnements [10], et l'évolution est déterminée par la réaction dominante [9]. Ainsi, nous pouvons attribuer la diminution de la constante diélectrique ϵ' au début du vieillissement au phénomène de réticulation [1]. Cette dernière conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel entre les molécules et restreint l'orientation dipolaire, et par conséquent, la constante diélectrique diminue. En revanche, l'augmentation de ϵ' peut être attribuée à la formation de quelques défauts structuraux dans le matériau à la suite de la scission de chaînes [11], [12]. En général, ces défauts indiquent la présence de pièges pour les porteurs de charges dans la bande interdite du polymère [13].

Nous remarquons sur la figure VI.2.b que la constante diélectrique présente des variations monotone en fonction de la fréquence. Cette variation est caractérisée par une diminution accentuée en basses fréquences et une relative stabilité en hautes fréquences. Ce comportement observé par plusieurs auteurs [11], [14], [15], peut être attribué aux phénomènes de polarisation et de relaxation prenant naissance dans le matériau. La permittivité diélectrique est gouvernée par le nombre de dipôles présents dans le matériau et leur aptitude à s'orienter sous un champ électrique [16]. Ainsi, le déclin que connaît ce facteur peut être dû à l'incapacité des dipôles à s'auto-orienter avec l'augmentation de la fréquence du champ électrique appliquée [11]. Usuellement, les groupes dipolaires, en dépit de leurs tailles peuvent s'orienter lorsqu'un champ électrique de basse fréquence est appliqué ; il en résulte ainsi une valeur élevée de permittivité. Plus la fréquence du champ électrique augmente, l'orientation des groupes dipolaires, particulièrement les plus grands, devient difficile. Cette incapacité d'orientation réduit la contribution de ces groupes, ce qui entraîne une diminution de la permittivité relative [17]. La diminution brusque de ϵ' en basses fréquences (communément appelé dispersion en basses fréquences-LFD), peut être attribué à la polarisation interfaciale (effet Maxwell-Wagner) ainsi qu'à la conduction par saut [18]. La faible valeur de ϵ' en basses fréquences est éventuellement attribuée au même type de polarisation [19].

II.3 Indice de pertes diélectriques

Les résultats donnés sur les figures VI.3.a et VI.3.b présentent respectivement la variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement et de la fréquence.

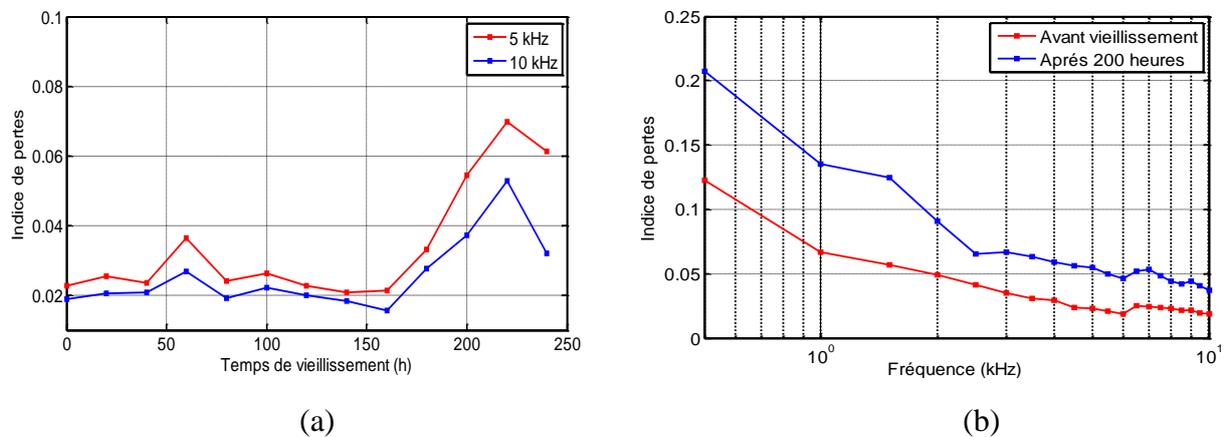


Figure VI.3. Variation de l'indice de pertes diélectriques : (a)/ En fonction du temps de vieillissement, (b)/ En fonction de la fréquence.

Comme l'indice de pertes diélectriques est le produit de la constante diélectrique et du facteur de pertes, alors il présente pratiquement la même variation que celle de ce dernier. Sur la figure VI.3.a, nous remarquons qu'après une phase de stabilité au début du vieillissement, ϵ'' enregistre une augmentation brusque et atteint une valeur élevée après un temps relativement court, cette augmentation est suivie d'une diminution ainsi que d'une période de stabilité où ϵ'' ne connaît pas de conséquentes variations. La phase de stabilité est précédée par une seconde augmentation où ϵ'' enregistre un pic. L'indice de pertes diélectriques nous renseigne sur la puissance perdue dans le matériau. Par conséquent, toute évolution de cet indice correspond à une variation de la puissance perdue [20]. L'augmentation de l'indice de pertes diélec-

triques en fonction du temps de vieillissement peut être due aux pertes ohmiques [14]. Ce comportement peut aussi être attribué à la présence d'un nombre appréciable de défauts sous la forme de scission de chaînes, réticulation, discontinuité...etc., dans la chaîne moléculaire lors de l'irradiation [12], [21]. Ces défauts libèrent des radicaux, ces derniers conduisent à l'augmentation de la conductivité ionique et par conséquent des pertes diélectriques [22]. La figure VI.3.b montre que comme pour le facteur de pertes, l'indice de pertes diminue avec l'augmentation de la fréquence. Ce comportement est dû au mécanisme de relaxation dipolaire [23].

II.4 Résistivité surfacique

La résistivité de surface est l'une des propriétés qui représentent de manière significative l'état d'une isolation [24], [9]. Elle est fréquemment utilisée comme outil de diagnostic pour caractériser le vieillissement des polymères sous plusieurs contraintes, notamment sous rayonnements UV. Le changement de cette propriété est une indication de l'évolution des propriétés physiques et chimiques [25]. La figure VI.4 montre que la variation de la résistivité surfacique n'est pas monotone ; elle a une tendance à diminuer avec présentation de plusieurs pics. La résistivité de surface des échantillons du PRC chute de $9.33 \times 10^{15} \Omega$ correspondant à l'état non vieilli pour atteindre la valeur de $1.03 \times 10^{15} \Omega$ après 240 heures d'exposition aux UV. L'augmentation de la conductivité superficielle peut être liée à l'augmentation de l'hydrophilie induite par la photo-oxydation.

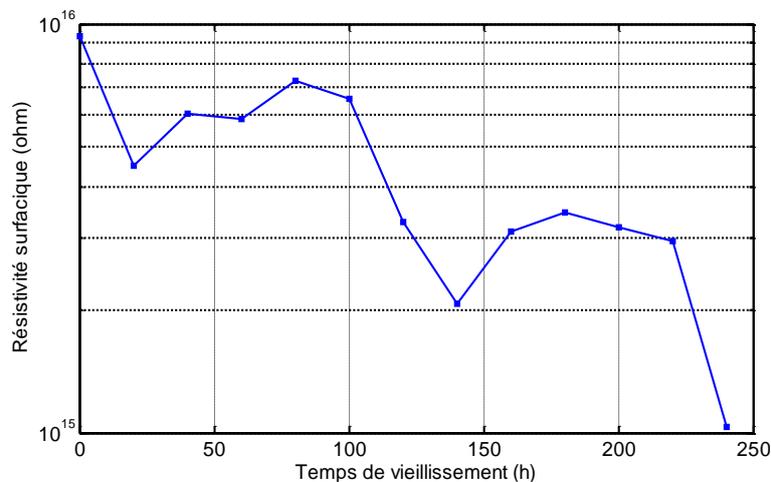


Figure VI.4. Evolution de la résistivité surfacique en fonction du temps de vieillissement.

II.5 Résistivité volumique

Sur la figure VI.5 nous constatons que la résistivité volumique n'est pas considérablement affectée par les rayonnements ultraviolets. Cependant une légère augmentation a été enregistrée où la valeur passe de $8.08 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ (état vierge) à $1.07 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ (fin d'exposition aux UV). Les résultats obtenus montrent que l'isolant garde pratiquement intactes ses performances vis-à-vis la conductivité électrique.

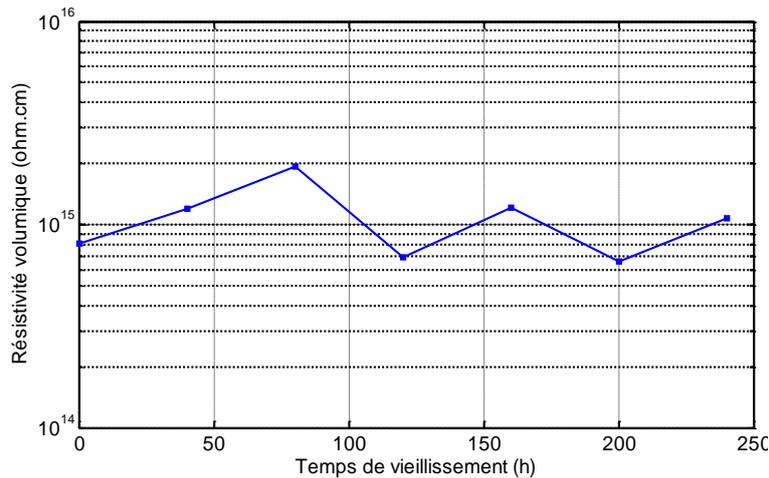


Figure VI.5. Evolution de la résistivité volumique en fonction du temps de vieillissement.

III. Caractérisation mécanique

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à l'effet des rayonnements UV sur les propriétés mécaniques. La première partie traite les variations de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction en fonction du temps de vieillissement. La seconde partie est dédiée à l'étude des variations de la dureté de surface en fonction du temps d'exposition aux UV.

III.1 Allongement à la rupture et résistance à la traction

Les résultats de la variation des propriétés mécaniques (allongement à la rupture et résistance à la traction) sont illustrés sur la figure VI.6. On constate que ces propriétés diminuent en fonction du temps de vieillissement. L'allongement à la rupture est passé de 423% à 350% après 120 heures d'exposition aux UV et atteint 336% à la fin de l'exposition. Pour la résistance à la traction, la diminution est plus légère, elle diminue de 11,77 MPa à 11,5 MPa au bout de 120 heures et atteint la valeur de 10,20 MPa à la fin de l'exposition.

Les variations des propriétés mécaniques du PRC soumis aux UV sont similaires à ceux reportés dans la littérature par plusieurs chercheurs [26], [27], [28], [29], [30]. Ces variations peuvent être attribuées aux changements chimiques qui conduisent simultanément à la diminution de la taille de la zone amorphe et de la masse moléculaire. En effet, ces modifications provoquent l'affaiblissement et la fragilisation du matériau. Kaczmarek et *al.* [26] ont montré que la détérioration des propriétés mécaniques du polypropylène après irradiation UV est une conséquence du phénomène de scission de chaînes, qui se déroule principalement dans la phase amorphe. Jin et *al.* [27] ont démontré que la réduction des propriétés mécaniques peut être attribuée à l'augmentation du taux de cristallinité, ainsi qu'à la coupure de liaisons moléculaires, provoquant la fatigue et la fissuration du matériau. Eve et Mohr [28] ont corrélié la diminution des paramètres mécaniques à la réduction du poids moléculaire du matériau polymère résultant de la rupture de chaînes. Cui et *al.* [29] ont conclu que la fragilisation provoquée par les altérations chimiques est un facteur qui affecte les propriétés mécaniques. Al-Salem et *al.* [30] ont déduit que la perte des régions amorphes en raison des évolutions chimiques entraîne la perte des caractéristiques mécaniques des polymères.

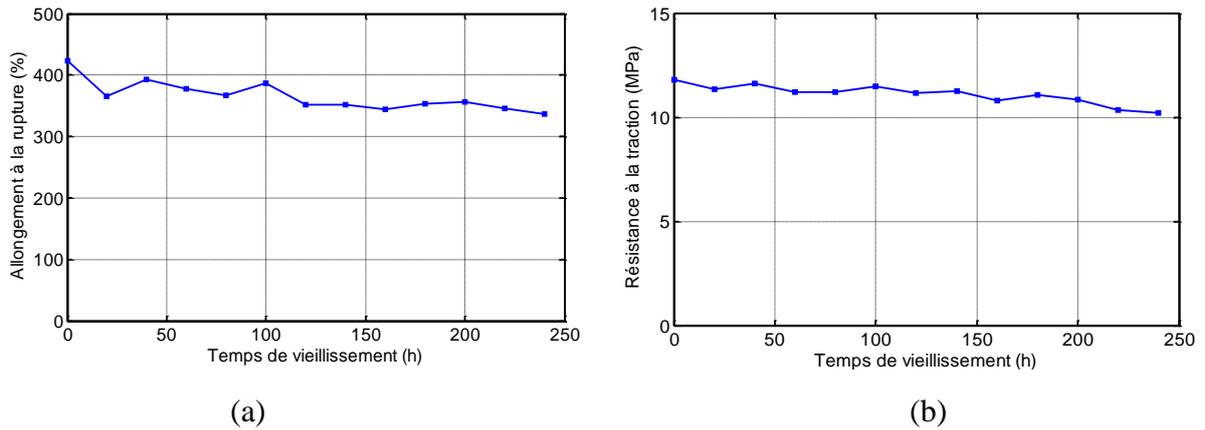


Figure VI.6. Variation de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction en fonction du temps de vieillissement.

III.2 Dureté de surface

Etant donné que la dureté de surface soit un bon indicateur caractérisant la dégradation d'un polymère [31], [32], son étude demeure importante. La figure VI.7 représente l'évolution de cette caractéristique en fonction du temps de vieillissement. On constate que la dureté de surface ne connaît qu'une légère augmentation. Elle passe de 54 shD à 58 shD après 100 heures d'exposition aux UV et demeure relativement constante après cette période.

La légère augmentation de la dureté de surface montre que le processus de rupture chaînes n'est pas la voie prédominante de la dégradation causée par les rayonnements UV. En effet cette variation peut être attribuée au phénomène de réticulation et/ou aux liaisons d'extrémités. Le mécanisme de réticulation représenté à la figure VI.8.b consiste à créer des liens entre les molécules pour former un réseau intermoléculaire. Tandis que le processus de liaison d'extrémité (figure VI.8.c) implique la mise en relation d'au moins l'un des fragments de la chaîne principale avec une molécule de proximité [33]. Ces deux phénomènes peuvent affecter les propriétés mécaniques de l'isolation (essentiellement la dureté de surface).

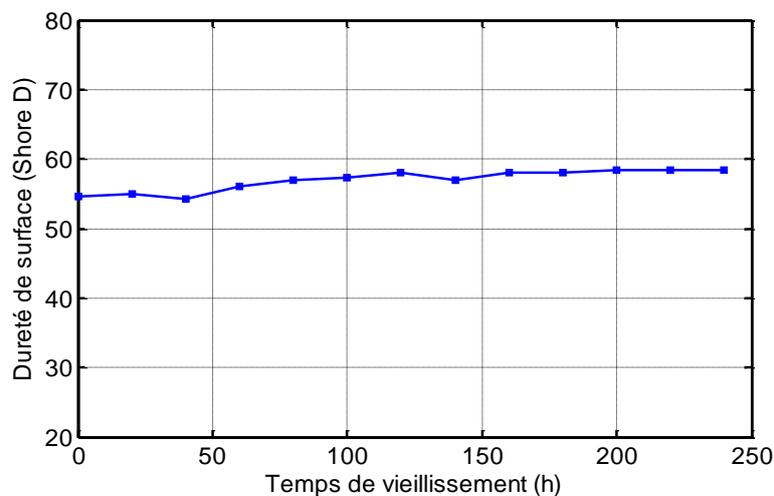


Figure VI.7. Variation de la dureté de surface en fonction du temps de vieillissement.

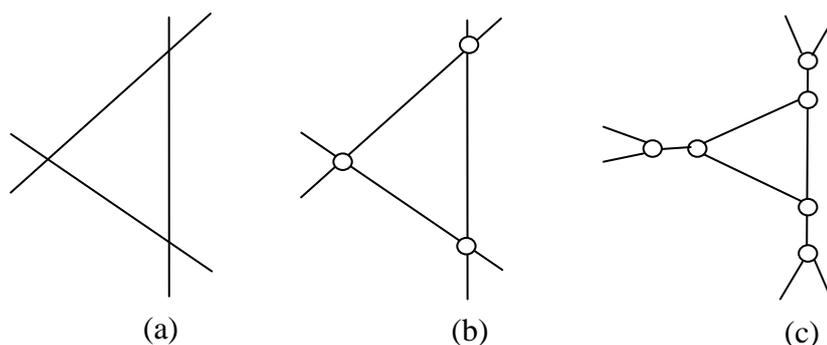


Figure VI.8. (a)/ Chaines libres, (b)/ Réticulations, (b)/ Liaisons d'extrémités

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux rapportés dans plusieurs travaux. Mujahid *et al.* [34] ont démontré que la scission de chaînes, la réticulation et le phénomène de liaisons d'extrémité de réticulation en polycarbonate sont liés à la dose de rayonnements ionisants. Nowicki *et al.* [35] ont attribué l'augmentation de la dureté et du module d'élasticité de certains polymères soumis aux UV au phénomène de réticulation. Larché *et al.* [36] ont démontré que les coupures de chaînes ne sont pas les réactions prédominantes induisant des dégradations. Ces auteurs ont également montré que des modifications de la structure chimique telles que l'oxydation et la réticulation engendrent la modification des propriétés mécaniques (augmentation du module d'élasticité et de la dureté de surface). Chen *et al.* [37] ont associé les natures des polymères (cristallines, amorphes ou semi-cristallines) aux effets que peuvent engendrer les rayonnements ionisants sur la dureté de ces matériaux.

IV. Caractérisation physique

Cette partie est consacrée à l'étude des changements dans les propriétés physiques du PRC en fonction du temps d'exposition aux UV. Dans un premier temps, nous présentons l'évolution de l'angle de contact et du travail d'adhésion. Par la suite, nous présentons les variations de la perte de masse et de l'absorption d'eau. Et enfin, nous donnons les changements d'apparence du matériau après exposition aux UV.

IV.1 Angle de contact et travail d'adhésion de l'eau

La figure VI.9.a montre que la diminution de l'angle de contact (augmentation de l'hydrophilie) est accentuée au début de l'exposition; elle diminue de $92,4^\circ$ à $54,3^\circ$ au bout de 120 heures. Après cette phase, la réduction devient moins marquée avec le prolongement de la durée d'exposition aux UV. L'angle de contact atteint la valeur de $38,88^\circ$ à la fin de l'irradiation sous UV. Ce comportement est identique à celui observé par plusieurs auteurs. Waddell *et al.* [38] ont montré que l'hydrophilie du polydiméthylsiloxane irradié aux UV augmente avec l'augmentation du temps d'exposition jusqu'à ce que l'angle atteigne un plateau; dans lequel aucun changement significatif dans l'hydrophilie n'a été observé. Graubner *et al.* [39] ont également remarqué qu'au début de l'exposition du polydiméthylsiloxane aux UV, l'hydrophilie augmente substantiellement.

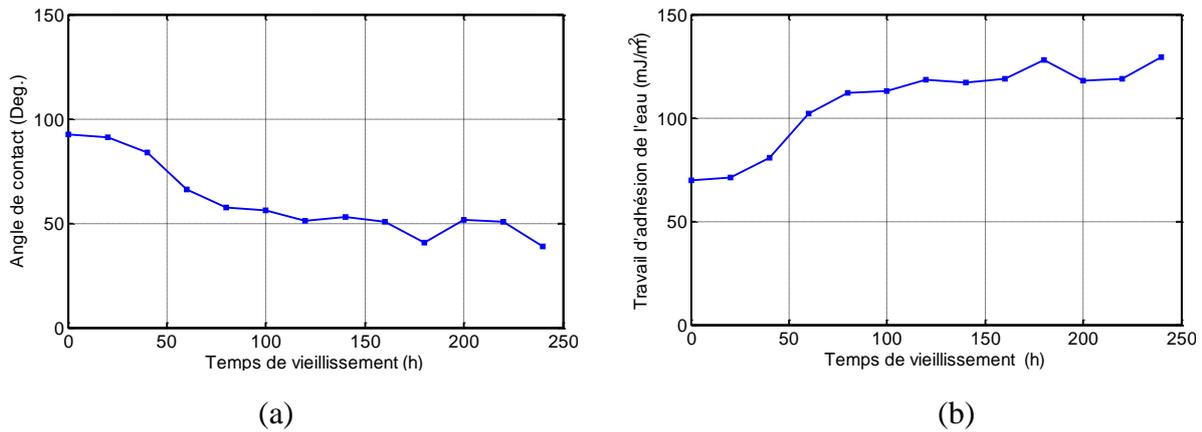


Figure VI.9. Variation de l'angle de contact et du travail d'adhésion de l'eau en fonction du temps de vieillissement.

La diminution de l'angle de contact peut être attribuée à la création de nouveaux groupes polaires et à l'augmentation de la rugosité de la surface [40]. Jofre-Reche *et al.* [41] ont attribué le déclin de l'angle de contact à la création de groupes carbone-oxygène et au changement de la morphologie de la surface (augmentation de la rugosité). O'Connell *et al.* [42] ont montré que la montée des groupes à la fois polaires et apolaires conduit à la diminution de l'angle de contact dans les polymères. La figure.VI.9.b montre que le travail d'adhésion de l'eau est en corrélation avec la diminution de l'hydrophobicité. Ainsi, cette propriété augmente considérablement au début du vieillissement et ralentie par la suite. L'augmentation du travail d'adhésion peut être assignée au phénomène de photo-oxydation qui conduit à l'augmentation de l'énergie libre de surface ainsi que du contenu polaire [43].

IV.2 Perte de masse et absorption d'eau

Nous constatons sur la figure VI.10.a que l'exposition aux rayonnements UV induit une légère perte de masse du PRC. Ce comportement peut être expliqué par la libération de quelques composés volatils par suite du phénomène de photo-oxydation. Les travaux de recherches [44], utilisant l'analyse thermogravimétrique pour le suivi de la masse des polymères sous irradiation UV ont montré que la perte de masse peut être provoquée par l'évaporation d'espèces de faible poids moléculaire.

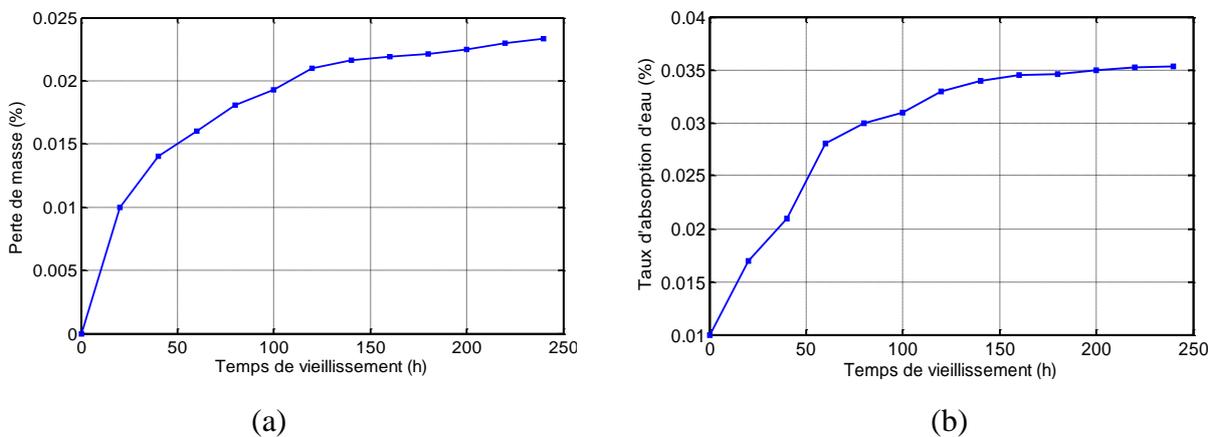


Figure VI.10. Evolution de la perte de masse et du taux d'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement.

La figure VI.10.b montre l'évolution de la teneur en eau du matériau en fonction de la durée d'irradiation. Comme on peut voir sur cette figure, l'absorption d'eau augmente rapidement au début du traitement suivi d'un ralentissement où le taux d'absorption devient moins important. Ce comportement est expliqué par plusieurs auteurs. Asmatulu et *al.* [45] ont attribué l'augmentation de la rétention d'eau d'un revêtement en polymère sous UV à la diminution de l'hydrophobicité (diminution de l'angle de contact), induisant une propagation de l'eau sur la surface du revêtement. Rosu et *al.* [46] ont lié l'augmentation de la quantité d'eau retenue à la formation de structures chimiques ayant une polarité élevée suite aux processus photochimique et photo-oxydatif.

IV.3 Changement d'apparence

La figure VI.11 montre l'évolution de l'apparence du PRC exposé aux UV. On constate que la couleur du matériau passe du gris (PRC non exposé) au jaune (après 160 heures) puis tend vers le marron (après 240 heures). Ce changement peut être attribué au phénomène de photo-oxydation qui provoque la formation d'une couche oxydée sur la surface du matériau [33]. Lors d'une irradiation avec les UV, les polymères subissent des modifications chimiques. Ces dernières sont dues à la présence de groupes chromophores dans ces polymères ou dans les impuretés ou additifs y présents. La photo-oxydation dans sa première étape (photo-initiation) met en évidence le mécanisme d'absorption de photons par les chromophores et/ou les impuretés [47]. Les observations notées sont en nette corrélation avec celle rencontrées dans la littérature. Woo et *al.* [48] ont montré que l'exposition des polymères aux UV obscurcit leurs surfaces. Zhao et *al.* [49] ont constaté que la couleur de l'éthylène-propylène-diène-monomère (EPDM) change graduellement en fonction du temps d'exposition aux UV. Elleder et Borovansky [50] ont indiqué que l'irradiation aux UV induit un changement important dans la couleur des polymères, ce changement est initié par les produits de dégradation par oxydation. Les travaux de Mergos et *al.* [51] ont montré que le changement de couleur de certains polymères, notamment le polyéthylène haute densité (PEHD) et le polychlorure de vinyle (PVC) est d'autant plus important que le temps d'exposition est long. Rajini et *al.* [52] ont considéré que le phénomène de changement de couleur comme étant la première manifestation de la dégradation et l'ont attribué à l'oxydation ou à l'élimination des groupes fonctionnels le long de la chaîne.

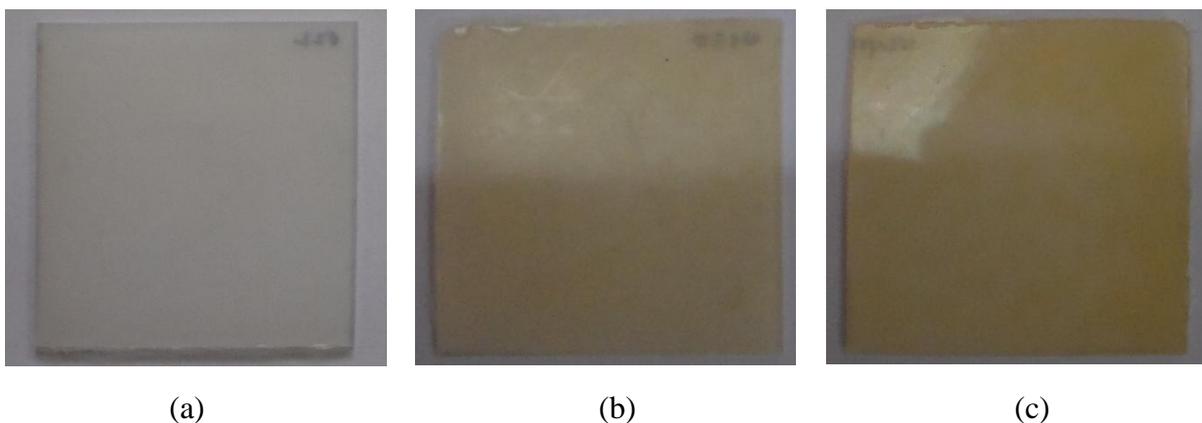


Figure VI.11. Changement d'apparence du PRC : (a)/ Non exposé, (b)/ 100 heures d'exposition, (c)/ 200 heures d'exposition.

IV.4 Microscopie optique

La figure VI.12 montre l'évolution de l'état de surface du PRC sous irradiations UV à l'aide de la microscopie optique avec un agrandissement de $\times 200$. Cette technique a montré que ces rayonnements conduisent à l'endommagement de la surface du matériau et que l'exposition prolongée du polymère aux irradiations UV accroît le nombre et la taille des dommages [53]. Plusieurs auteurs [54], [55], [56] ont observé de similaires dégradations sur les polymères exposés aux UV. Ces changements dans la surface peuvent être attribués aux coupures de chaînes [33]. Pour mieux cerner les changements morphologiques subis par le matériau, nous allons faire recours à la technique MEB avec l'agrandissement $\times 2500$. Les résultats de cette technique seront illustrés dans la section V.2.

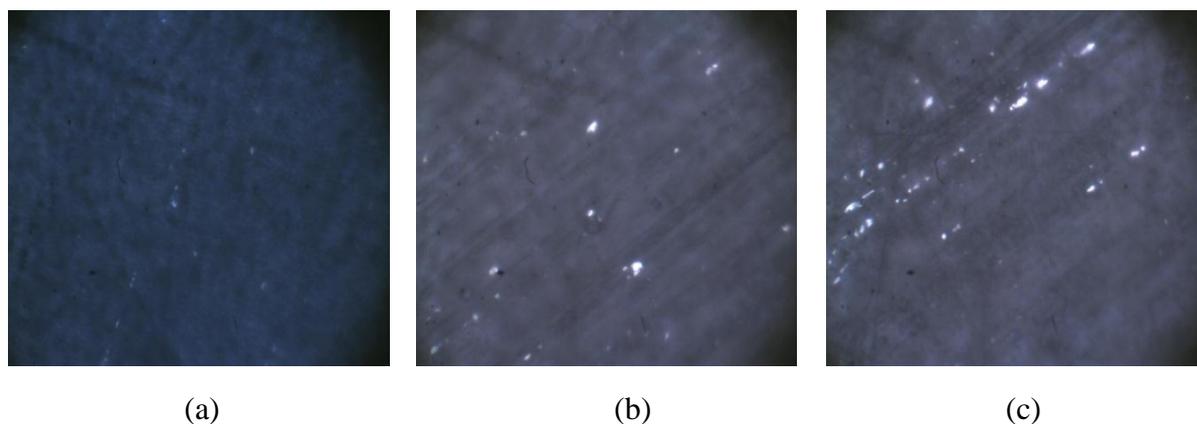


Figure VI.12. Microscopie optique du PRC vieilli sous irradiations UV: (a)/ Non vieilli, (b)/ Vieilli pendant 100 heures d'exposition, (c)/ Vieilli pendant 200 heures.

V Caractérisation physico-chimique

V.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Comme cité dans les chapitres IV et V, le PRC vierge présente des bandes caractéristiques correspondant aux longueurs d'ondes 720 cm^{-1} , 1078 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} , 1471 cm^{-1} , 1740 cm^{-1} , 2150 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} , 2937 cm^{-1} , 3300 cm^{-1} , et 3500 cm^{-1} .

Après 200 heures d'exposition aux UV, les modifications principales dans la structure du matériau sont :

- Une diminution de l'absorbance dans la région entre 3300 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} . Ce déclin est associé à la diminution de la concentration des groupes hydroxyles.
- Une formation de groupes carbonylés confirmée par les bandes 1708 cm^{-1} et 1720 cm^{-1} . Ces groupes sont considérés comme indice de dégradation oxydante [57]. En effet, ces composés carbonylés peuvent être créés par oxydation, qui se produit à cause d'espèces chimiquement actives telles que l'ozone ou des atomes d'oxygène [58].
- Une diminution dans l'intensité d'absorbance des autres pics. Ce résultat indique que l'irradiation UV réduit les forces de cohésion entre les chaînes et conduit l'augmentation de la mobilité de la chaîne [59], [60].
- Un pic associé au CO_2 est apparu à 2300 cm^{-1} .

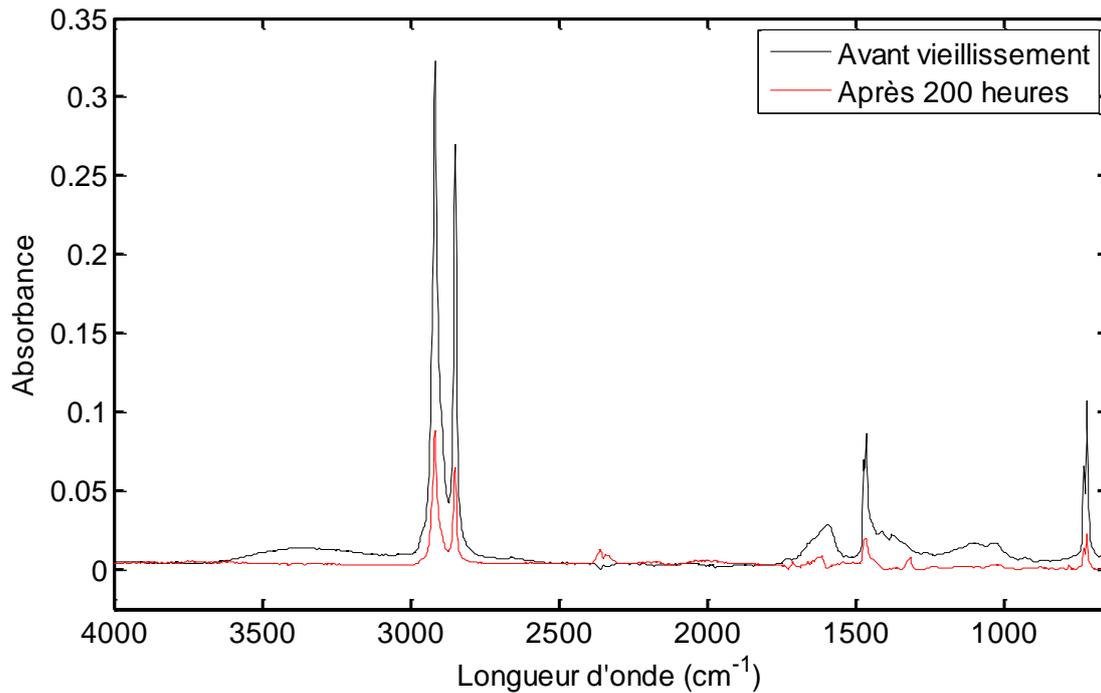


Figure VI.13. Spectres infrarouges du PRC avant et après vieillissement sous rayonnements ultraviolets.

V.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans cette section, nous mettrons en évidence à l'aide de l'analyse MEB, les altérations morphologiques induites par les irradiations UV. Nous allons ainsi essayer de corrélérer ces altérations de morphologie avec l'évolution des propriétés électriques, mécaniques et physiques.

La figure VI.14.a montre la micrographie MEB de la surface d'un échantillon du PRC vierge. Les figures VI.14.b et VI.14.c montrent les micrographies de surface des échantillons exposés aux UV. La surface de l'échantillon vierge est lisse et homogène. Par contre, la surface de l'échantillon vieilli est rugueuse et présente des signes de dégradations sur toute la surface.

Pour des durées plus longues d'exposition aux UV et vue la nature semi cristalline du PRC, l'oxydation induite par les UV aura préférentiellement lieu dans la région amorphe à cause de l'imperméabilité de la région cristalline à l'oxygène. D'autre part, la couche superficielle se cristallise et se rétrécit, ce qui induit des cratères qui conduisent à la faiblesse et à la fatigue du matériau. Les résultats sont en bon accord avec ceux reportés dans d'antérieurs travaux [48], [61], [62], [63], [64]. Venkatesulu et Thomas [60] ont montré que les radiations UV conduisent à l'augmentation de la rugosité des isolants polymères. Woo et *al.* [48], lors de leurs travaux sur le vieillissement sous UV de certains matériaux composites, ont montré que les microfissures commencent à apparaître sur la surface du matériau après environ 300 heures d'exposition.

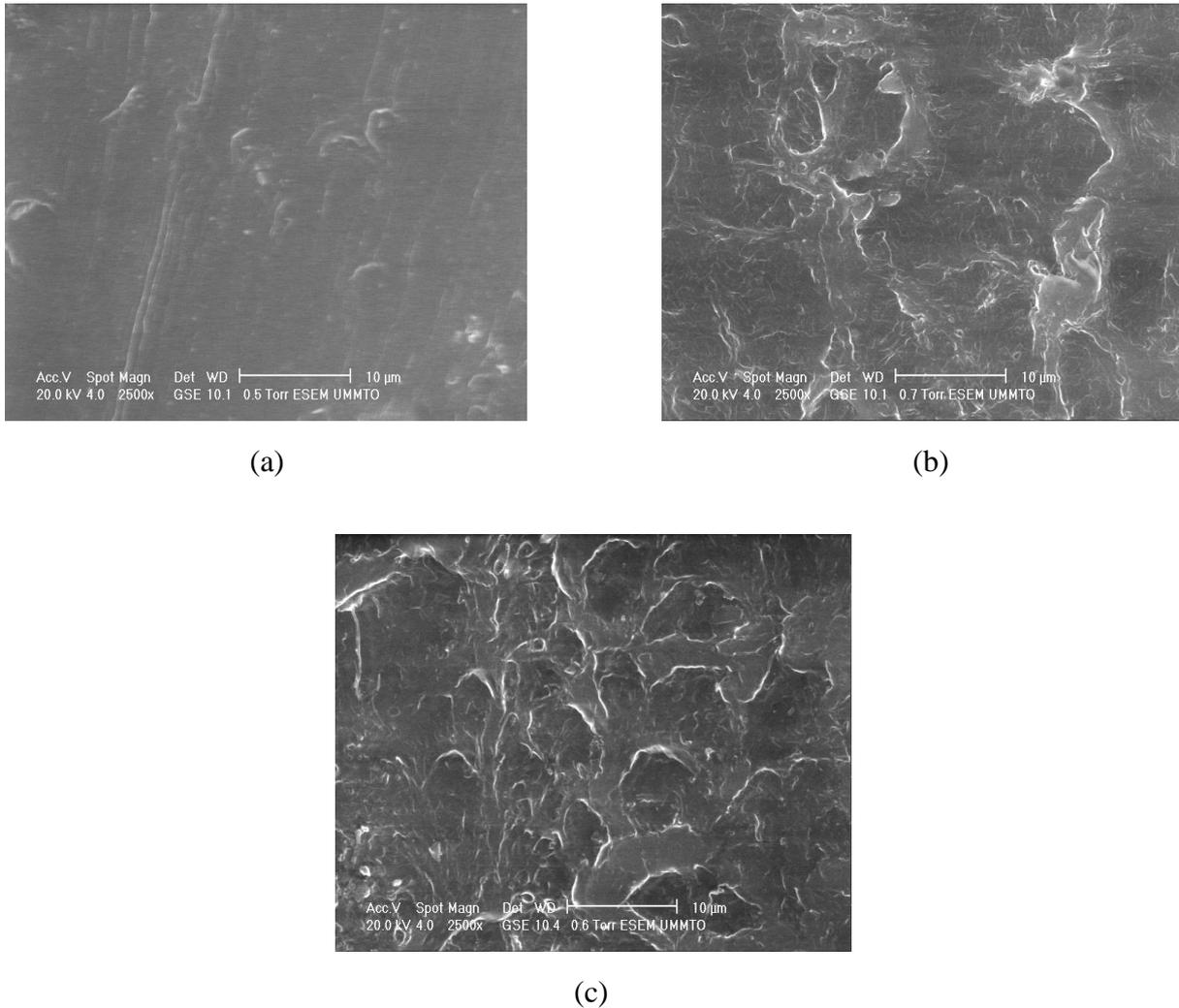


Figure VI.14. Micrographies SEM du PRC : (a)/ Non exposé, (b)/ 100 heures d'exposition, (c)/ 200 heures d'exposition.

V. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de mieux cerner le mécanisme de photo-vieillissement du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) utilisé dans l'isolation des câbles de moyenne et haute tension. En effet, nous avons dans un premier temps étudié l'effet de ce phénomène sur les propriétés électriques du matériau. Nous avons montré que l'exposition du PRC aux rayonnements UV induit une augmentation du facteur de pertes diélectriques, cette augmentation serait due à la formation de groupes polaires, principalement des carbonyles, qui provoquent une augmentation de la polarité et par conséquent une augmentation du facteur de dissipation. Il ressort de nos résultats que l'exposition aux UV engendre une augmentation de la constante diélectrique. L'évolution de ce paramètre peut être attribuée à la formation de quelques défauts structurels dans le matériau à la suite de la scission de chaînes. Dans le domaine fréquentiel, les différents phénomènes de polarisation induisent une diminution des propriétés diélectriques avec l'augmentation de la fréquence. Le déclin de la résistivité surfacique, peut être expliqué par les altérations chimiques (création de porteurs de charges) induites par le phénomène de photo-oxydation. Le suivi de l'évolution de la résistivité volumique en fonction du temps d'exposition aux UV a montré que cette caractéristique n'est pas affectée par cette contrainte.

Nous avons montré dans la deuxième partie que le PRC peut subir des évolutions dans les propriétés mécaniques (allongement à la rupture, résistance à la traction et dureté de surface). Les résultats obtenus ont été assignés aux changements chimiques tels que la réticulation et la coupure de chaînes.

L'objectif de la troisième partie était l'identification des effets du mécanisme de photo-oxydation sur les caractéristiques physiques du PRC. L'ensemble des résultats nous a permis de mettre en évidence l'évolution de plusieurs paramètres, à savoir le degré d'hydrophobicité, la perte de masse, l'absorption d'eau et les changements morphologiques. Ces évolutions présentant un indice de dégradation ont été expliquées par les altérations chimiques subies par le matériau au cours du vieillissement.

Les résultats des analyses FTIR et MEB ont montré que le PRC a subi sous le vieillissement UV des déformations aussi bien structurelles que morphologiques.

La spectroscopie FTIR a montré que les UV conduisent en général à l'apparition de nouvelles bandes d'absorptions. En effet, les réactions chimiques qui ont eu lieu entraînent la formation de groupements polaires tels que les hydroxyles et du dioxyde de carbone ; ainsi que la limitation des forces de cohésion de la chaîne moléculaire.

Les analyses MEB nous ont permis d'observer les changements induits par l'exposition aux irradiations UV. En effet, nous avons observé des changements de rugosité, apparition de traces d'érosion et de faibles cratères dont le diamètre moyen ne dépassant pas les 10 μm .

Bibliographie du chapitre VI

- [1] Z. Chen, J. Zhao, S. Yan, Y. Yuan, S. Liu, *Dielectric properties of photocrosslinkable polyimide/functional graphene oxide composites*, Materials letters, Vol. 157, pp. 201-204, October 2015.
- [2] **A. Hedir, M. Moudoud, *Effect of ultraviolet radiations on medium and high voltage cables insulation properties*, International Journal of Engineering and Technology, Vol. 8, No. 5, pp. 2308-2317, October-November 2016.**
- [3] E. Suljovrujic, *Post-irradiation effects in polyethylenes irradiated under various atmospheres*, Radiation Physics and Chemistry, Vol. 89, pp. 43-50, August 2013.
- [4] H.M. Zidan, A. Tawansi, M. Abu-Elnader, *Miscibility, optical and dielectric properties of UV-irradiated poly (vinylacetate)/poly (methylmethacrylate) blends*, Physica B: Condensed Matter, Vol. 339, No. 2-3, pp. 78–86, December 2003.
- [5] S. Choudhayri, R.J. Sengwa, *Effects of preparation methods on structure, ionic conductivity and dielectric relaxation of solid polymeric electrolytes*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 142, No. 1, pp. 172-181, October 2013.
- [6] S. Shah, N.L Singh, A. Qureshi, D. Singh, K.P. Singh, V. Shrinet, A. Tripathi, *Dielectric and structural modification of proton beam irradiated polymer composite*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section B: materials and Atoms, Vol. 266, No. 8, pp. 1768-1774, April 2008.
- [7] G. Stamboliev, E. Suljovrujic, *A dielectric study of molecular relaxations in irradiated high density polyethylene*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 95, No. 4, pp. 593-599, April 2010.
- [8] M. Mujahid, D.S. Srivastava, D.K. Avasthi, *Dielectric constant and loss factor measurement of polycarbonate, Makrofol KG using swift heavy ion O^{5+}* , Radiation Physics and Chemistry, Vol. 80, No. 4, pp. 582-586, April 2011.
- [9] Y. Gao, B.X. Du, J. W. Zhang, *Measurement of Surface Resistivity on Gamma-Ray Irradiated Polymer Insulating Materials*, Conference Proceedings of ISEIM2011, 6-10 September 2011, Kyoto, Japan.

- [10] Y. Gao, B.X. Du, *Effect of Gamma-ray Irradiation on Permittivity and Dielectric Loss of Polymer Insulating Materials*, 2012 International Conference on High Voltage Engineering and Application, 17-20 September 2012, Shanghai, China.
- [11] S. Raghu, K. Archana, C. Sharanappa, S. Ganesh, H. Devendrappa, *Electron beam and gamma ray irradiated polymer electrolyte films: Dielectric properties*, Radiation Physics and Chemistry, Vol. 9, No. 2, pp. 117-124, April 2016.
- [12] N.L. Singh, A. Qureshi, F. Singh, D.K. Avasthi, *Effect of swift heavy ion irradiation on dielectrics properties of polymer composite films*, Materials Science and Engineering: B, Vol. 137, No. 1-3, pp. 85-92, February 2007.
- [13] S. Raghu, S. Kilarkaje, G. Sanjeev, G.K. Nagaraja, H. Devendrappa, *Effect of electron beam irradiation on polymer electrolytes: Change in morphology, crystallinity, dielectric constant and AC conductivity with dose*, Radiation Physics and Chemistry, Vol. 98, pp. 124-131, May 2014.
- [14] N. Mahdhi, B. Askri, K. Raouadi, G. Damamme, R. Dakhli, *Study of dielectric properties of composite insulators for use in medium voltage overhead lines*, Journal of Electrostatics, Vol. 71, No. 5, pp.892-897, October 2013.
- [15] E. Linde, L. Verardi, D. Fabiani, U.W. Gedde, *Dielectric spectroscopy as a condition monitoring technique for cable insulation based on crosslinked polyethylene*, Polymer Testing Vol. 44, pp. 135-142, July 2015.
- [16] A. Livi, V. Levita, P.A. Rolla, *Dielectric Behavior at microwave frequencies of an epoxy resin during crosslinking*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 50, No. 9, pp. 1583-1590, 1993.
- [17] B.X. Du, J. Li, *Electrical and mechanical ageing behaviors of used heat-shrinkable insulation tubes*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 21, No. 4, pp. 1875- 1881, August 2014.
- [18] A.K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*, Journal of physics D: Applied physics, Vol. 32, No. 14, 1999.
- [19] K.S. Rao, P.M. Krishna, D.M. Prasad, J.H. Lee, J.S. Kim, *Electrical, electromechanical and structural studies of lead potassium samarium niobate ceramics*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 464, No. 1-2, pp 497-507, September 2008.
- [20] 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, Juin 2007.
- [21] D. Singh, N.L. Singh, A. Qureshi, P. Kulriya, A. Tripathi, D.K. Avasthi, A.N. Gulloglu, *Radiation induced modification of dielectric and structural properties of Cu/PMMA polymer composites*, Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 356, No. 18-19, pp. 856-863 April 2010.
- [22] A. Kumar, M. Deka, S. Banarjee, *Enhanced ionic conductivity in oxygen ion irradiated poly (vinylidene fluoride hexafluoropropylene) based nanocomposite gel polymer electrolytes*, Solid State Ionics, Vol. 181, No. 13-14, pp. 609-615, May 2010.

- [23] T. Phukan, D. Kanjilal, T.D. Goswami, H.L. Das, *Dielectric response of irradiated PADC polymer track detector*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 234, No. 4, pp. 520-524, July 2005.
- [24] B.H. Youn, C.S. Huh, *Surface degradation of HTV silicone rubber and EPDM used for outdoor insulators under accelerated ultraviolet weathering condition*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, No. 5, pp. 1015-1024, October 2005.
- [25] M.A. Handala, O. Lamrous, *Surface degradation of styrene acrylonitrile exposed to corona discharge*, European Transaction on Electrical Power, Vol. 18, No. 5, pp. 494-505, July 2008,
- [26] H. Kaczmarek, D. O1dak, P. Malanowski, H. Chaberska, *Effect of short wavelength UV-irradiation on ageing of polypropylene/cellulose compositions*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 88, No. 2, pp. 189-198, May 2005.
- [27] J. Jin, S. Chen, J. Zhang, *UV aging behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) with different vinyl acetate contents*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 95, No. 5, pp. 725-732, May 2010.
- [28] S. Eve, J. Mohr, *Effects of UV-irradiation on the thermo-mechanical properties of optical grade poly (methyl methacrylate)*, Applied Surface Science, Vol. 256, No. 9, pp. 2927-2933, February 2010.
- [29] H. Cui, R. Hanus, M.R. Kessler, *Degradation of ROMP-based bio-renewable polymers by UV radiation*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 98, No. 11, pp. 2357-2365, November 2011.
- [30] S.M. Al-Salem, G. Abraham, O.A. Al-Qabandi, A.M. Dashti, *Investigating the effect of accelerated weathering on the mechanical and physical properties of high content plastic solid waste (PSW) blends with virgin linear low density polyethylene (LLDPE)*, Polymer Testing, Vol. 46, pp. 116-121, September 2015.
- [31] W. Qiu, K. Mai, H. Zeng, *Effect of silane-grafted polypropylene on the mechanical properties and crystallization behavior of talc/polypropylene composites*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 77, No. 13, pp. 2974-2977, September 2000.
- [32] P. Bartolommeo, M. Irgoyen, E. Aragon, M.A. Frizzi, F.X. Perrin, *Dynamic mechanical analysis and Vickers micro hardness correlation of polymer coating UV ageing characterisation*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 72, No. 1, pp. 63-68, 2001.
- [33] A. Boubakri, N. Guermazi K. Elleuch, H.F. Ayedi, *Study of UV-aging of thermo-plastic polyurethane material*, Materials Science and Engineering : A, Vol. 527, No. 5-7, pp. 1649-1654, March 2010.
- [34] M. Mujahid, P. Singh, D.S. Srivastava, S. Gupta, D.K. Avasthi, D. Kanjilal, *Study of chain scission versus crosslinking in MeV ion-irradiated polycarbonate using dielectric constant measurements and UV spectroscopy*, Radiation Measurements, Vol. 38, no. 2, pp. 197-203, April 2004.

- [35] M. Nowicki, A. Richter, B. Wolf, H. Kaczmarek, *Nanoscale mechanical properties of polymers irradiated by UV*, Polymer, Vol. 44, No. 21, pp. 6599-6606, October 2003.
- [36] J.F. Larché, P.O. Bussiere, S. Thérias, J.L. Gardette, *Photooxidation of polymers: Relating material properties to chemical changes*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 97, No. 1, pp. 25-34, January 2012.
- [37] P. Chen, C.C. Chen, J.P. Harmon, S. Lee, *The effect of gamma radiation on hardness evolution in high density polyethylene at elevated temperatures*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 146, No. 3, pp. 369-373, August 2014.
- [38] E.A. Waddell, S. Schreeves, H. Carrell, C. Perry, B.A. Reid, J. McKee, *Surface modification of Sylgard 184 Polydimethylsiloxane by 254 nm excimer radiation and characterization by contact angle goniometry, infrared spectroscopy, atomic force and scanning electron microscopy*, Applied Surface Science, Vol. 254, No. 17, pp. 5314-5318, June 2008.
- [39] V. Graubner, R. Jordan, O. Nuyken, R. Kötz, I. Lippert, B. Schnyder, A. Wokaun, *Wettability and surface composition of poly (dimethylsiloxane) irradiated at 172 nm*, Polymeric Materials: Science & Engineering, Vol. 88, pp. 488-489, 2003.
- [40] **A. Hedir, M. Moudoud, N. Benamrouche, F. Bellabas, *Behavior of crosslinked polyethylene insulation of medium and high voltage power cables under UV radiations*, Journal of Electrical Engineering, Vol. 17, No. 2, June 2017.**
- [41] J.A. Jofre-Reche, J.M. Martin-Martinez, *Selective surface modification of ethylene-vinyl acetate and ethylene polymer blend by UV–ozone treatment*, International Journal of Adhesion & Adhesives, Vol. 43, pp. 42-53, June 2013.
- [42] C. O’Connell, R. Sherlock, M.D. Ball, B. Aszalós-Kiss, U. Prendergast, T.J. Glynn, *Investigation of the hydrophobic recovery of various polymeric biomaterials after 172 nm UV treatment using contact angle, surface free energy and XPS measurements*, Applied Surface Science, Vol. 215, No. 8, pp. 4405-4413, February 2009.
- [43] H. Kaczmarek, H. Chaberska, *The influence of UV-irradiation and support type on surface properties of poly (methyl methacrylate) thin films*, Applied Surface Science, Vol. 252, No. 23, pp. 8185-8192, September 2006.
- [44] H. Liu, G. Cash, D. Birtwhistle and G. George, *characterisation of severely degraded silicone elastomer HV insulator*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, No. 3, pp. 478-486, June 2005.
- [45] R. Asmatulu, G.A. Mahmud, B. Zhang, I. Ahmed, *Effects of UV Light on water contact angles of nanocomposite coatings*, in: SAMPE Fall Technical Conference, Salt Lake City, UT, 11-14 October, 2010.
- [46] D. Rosu, L. Rosu, F. Mustata, C-D. Varganici, *Effect of UV radiation on some semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and epoxy resin*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 97, No. 8, pp. 1261-1269, August 2012.
- [47] T. Xu, G. Li, S. Pang, *Effects of ultraviolet radiation on morphology and thermo-mechanical properties of shape memory polymer based syntactic foam*, Composites:

- Part A, Vol. 42, No. 10, pp. 1525-1533, October 2011.
- [48] R.S.C. Woo, Y. Chen, H. Zhu, J. Li, J. Kim, C.K.Y. Leung, *Environmental degradation of epoxy–organoclay nanocomposites due to UV exposure. Part I: Photodegradation*, Composites Science and Technology, Vol. 67, No. 15-16, pp. 3448-3456, December 2007.
- [49] Q. Zhao, X. Li, J. Gao, *Aging of ethylene–propylene–diene monomer (EPDM) in artificial weathering environment*, Polymer Degradation and Stability, Vol. 92, No. 10, pp. 1841–1846, October 2007.
- [50] M. Elleder, J. Borovansky, *Auto fluorescence of melanins induced by ultraviolet radiation and near ultraviolet light. A histochemical and biochemical study*, The Histochemical Journal, Vol. 33, No. 5, pp 273-281, May 2001.
- [51] J.A. Mergos, Maria D. Athanassopoulou, T.G. Argyropoulos, C.T. Dervos, P. Vassiliou, *The Effect of Accelerated UV-Ageing on the Dielectric Properties of PVC, PTFE and HDPE*, 2010 International Conference on Solid Dielectrics, Potsdam, Germany, July 4-9, 2010.
- [52] V. Rajini, K.U. Kumar, *Discrimination of surface tracking patterns of gamma irradiated polymers using fractals*, Bulletin of Materials Science. Vol. 29, N° 3, pp 265-270, June 2006.
- [53] L. Rosu, C.N. Cascaval, C. Ciobanu, D. Rosu, E.D. Ion, C. Morasanu, M. Ehachescu, *Effect of UV radiation on the semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and epoxy maleate of bisphenol A*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 169, No. 2, , pp. 177-185, January 2005.
- [54] C.N. Cascaval, C. Ciobanu, D. Rosu, L. Rosu, *Polyurethane–epoxy maleate of bisphenol a semi-interpenetrating polymer networks*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 83, No. 2, pp. 138-144, January 2001.
- [55] J.V. Gulmine, L. Akcelrud, *Correlations between Structure and Accelerated Artificial Ageing of XLPE*, European Polymer Journal, Vol. 42, No. 3, pp. 553-562, March 2006.
- [56] A. de Souza Rios, W.A. de Amorium Junior, E.P de Moura, E.P. de Deus, J.P. de Andrade Feitosa, *Effects of accelerated aging on mechanical, thermal and morphological behavior of polyurethane/epoxy/fiberglass composites*, Polymer Testing, Vol. 50, pp. 152-163, April 2016.
- [57] C. Kim, Z. Jiu, P. Jiang, Z. Zhu, G. Wang, *Investigation of dielectric behavior of thermally aged XLPE cable in the high frequency range*, Polymer Testing, Vol. 25, No. 4, pp. 553-561, June 2006.
- [58] A. Martínez-Romo, R. González Mota, J.J. Soto Bernal, C. Frausto Reyes, I. Rosales Candelas, *Effect of ultraviolet radiation in the photo-oxidation of High Density Polyethylene and Biodegradable Polyethylene films*, Journal of Physics: Conference Series, Vol. 582, No .1, 2015.
- [59] M. Moudoud, O. Lamrous, S. Diahm, M. Megherbi, *Electrical ageing effects on dielectric properties of polymethyl methacrylate*, European Physics Journal. Applied.

- Physics, Vol. 64, No. 3, December 2013.
- [60] J.V. Gulmine, P.R. Janissek, H.M. Heise, L. Akcelrud, *Polyethylene Characterization by FTIR*, Polymer Testing, Vol. 21, No. 5, pp. 557-563, April 2002.
- [61] E.A. Maeda, A.F. Santos, L.G.A. Silva, C.G. Schon, *Chemical, physical, and mechanical properties evolution in electron beam irradiated isotactic polypropylene*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 166, , pp. 55-61, February 2016.
- [62] R. Sandararajan, C. Olave, E. Romero, B. Trepanier, *Modified IEC 5000-h multistress aging of 28-kV thermoplastic elastomeric insulators*, IEEE Transactions on Power Delivery, Vol. 22, No. 2, pp. 1079-1085, April 2007.
- [63] Z. Farhadinejad, M. Ehsani, I. Ahmadi-Joneidi, A.A. Shayegani, H. Mohseni, *Effects of UVc Radiation on Thermal, Electrical and morphological behavior of Silicone Rubber insulators*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 19, No. 5, pp. 1740-1749, October 2012.
- [64] B. Venkatesulu, M.J. Thomas, *Lon-term accelerated weathering of outdoor Silicone Rubber insulators*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 18, No. 2, pp. 418-424, April 2011.

Conclusion générale

NOUS AVONS ÉTUDIÉ dans cette thèse l'effet du champ électrique et des paramètres environnementaux (température et rayonnements UV) sur le polyéthylène réticulé chimiquement utilisé comme isolation de câbles de moyenne et haute tension.

Dans le premier chapitre, nous avons abordé le phénomène de vieillissement électrique des polymères. Après avoir donné quelques généralités sur les mécanismes de vieillissement et de rupture diélectrique, nous avons abordé les phénomènes intervenant dans les matériaux isolants soumis au champ électrique, à savoir les phénomènes de conduction et de déformation électromécanique. Ensuite, nous avons discuté des différents mécanismes de dégradation des isolants de câbles électriques. Vers la fin de ce chapitre, nous avons discuté et résumé les modèles de durée de vie qui régissent le fonctionnement des polymères isolants.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté des généralités sur l'impact des contraintes environnementales sur les polymères isolants. Nous avons abordé dans un premier temps, le phénomène de vieillissement thermique. Nous avons essentiellement parlé des processus de dégradation intervenant au cours de ce type de vieillissement, ainsi que du phénomène de thermo-oxydation. Dans la seconde partie de ce chapitre, la dégradation sous rayonnements UV a été abordée, nous avons principalement parlé des facteurs inducteurs de ce phénomène, ainsi que de la dégradation photo-oxydative.

La présentation des techniques expérimentales a fait l'objet du troisième chapitre. Nous avons d'abord présenté le matériau d'étude et le mode opératoire pour sa mise en œuvre sous forme de plaques. Ensuite, nous avons détaillé les différents protocoles de vieillissements (électrique, thermique et UV). Enfin, nous avons évoqué les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation électrique, mécanique, physique et physico-chimique.

La suite de ce mémoire a été consacrée à la présentation et discussion des résultats relatifs aux comportements électrique, mécanique, physique et physico-chimique du polyéthylène réticulé chimiquement soumis aux différentes contraintes. Les résultats obtenus ont montré que ces contraintes affectent de manières plus au moins différentes les propriétés du matériau d'étude en question.

En effet au quatrième chapitre, nous avons illustré et discuté l'évolution des propriétés du PRC soumis au champ électrique. Les résultats obtenus dans la première partie montrent que les propriétés électriques sont peu affectées par le vieillissement électrique. Le facteur de pertes demeure inchangé en fonction du temps de vieillissement, avec apparition de quelques pics occasionnels. Ces pics sont attribués à l'augmentation du phénomène de polarisation des

groupes polaires. La constante diélectrique présente des variations non monotones et enregistre une légère augmentation à la fin du vieillissement. Cette augmentation serait due à la diminution du degré de réticulation. Dans le domaine fréquentiel, nous avons constaté que les caractéristiques diélectriques diminuent avec l'augmentation de la fréquence. Cette diminution est due aux phénomènes de polarisation. La résistivité surfacique quant à elle a enregistré une forte réduction au cours du vieillissement, ce déclin est une indication de la modification des propriétés physiques et chimiques du PRC, engendrée par le phénomène d'oxydation. Les résultats relatifs à la variation de la résistivité volumique en fonction du temps de vieillissement ont montré que cette caractéristique n'est pas modifiée par la contrainte électrique. Le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques effectué dans la deuxième partie a montré que le champ électrique provoque de légères modifications dans ces propriétés. Ces évolutions sont assignées aux altérations chimiques subies par le matériau, telles que les coupures de chaînes et la réticulation. La chute de l'hydrophobicité et l'augmentation de la perte de masse du matériau ; traitées dans la troisième partie du chapitre sont respectivement attribuées à l'augmentation des groupes fonctionnels sur la surface et à la migration des produits de faible poids moléculaire. Les observations visuelles ont montré un changement de couleur du matériau au cours du vieillissement, ce changement est attribué au phénomène d'oxydation. Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et microscopie électronique à balayage (MEB) abordées dans la quatrième partie nous ont renseigné sur le fait que la contrainte électrique peut modifier l'aspect structurel et morphologique du PRC. L'analyse des spectres (FTIR) montre que le vieillissement électrique conduit à l'apparition de groupes fonctionnels autres que ceux d'avant vieillissement. L'analyse MEB a montré que la contrainte électrique induit une répartition en blocs de la surface du matériau et à l'apparition de fissures. Ces changements présentent un signe de vieillissement du matériau; et sont attribués à l'évaporation de la vapeur d'eau ou d'autres gaz lors du processus de vieillissement.

Le cinquième chapitre a été dédié à l'étude du vieillissement thermique du PRC. Au début, nous avons abordé l'évolution des propriétés électriques. Il ressort de nos résultats que le temps de vieillissement affecte les propriétés diélectriques du matériau. Ces variations sont dues aux changements structurels subis par le matériau. Dans le domaine fréquentiel, les différents phénomènes de polarisation induisent une diminution des propriétés diélectriques avec l'augmentation de la fréquence ; par suite aux différents phénomènes de polarisation. Le déclin observé de la résistivité surfacique au cours du vieillissement pour les deux températures 80°C et 100°C est assigné à l'augmentation du nombre de porteurs de charges présents sur la surface du PRC. Quant à la résistivité, il a été montré que cette propriété n'enregistre pas de significantes variations en fonction du temps de vieillissement pour les deux températures. Dans la deuxième partie, nous avons constaté que le vieillissement thermique n'a pas un grand impact sur les propriétés mécaniques. Cependant, les légères évolutions (diminution de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction ; et augmentation de la dureté de surface) sont dues au phénomène de coupure de chaînes. Nous avons constaté dans la troisième partie que la température affecte les propriétés physiques du matériau. En effet, nous avons observé une augmentation de l'hydrophilie et du taux d'absorption d'eau, ces changements sont respectivement dus à la modification de la structure de la chaîne principale de la matrice polymère et de la surface (rugosité et hydrophobicité) altérations chimiques et morphologiques. L'augmentation de la perte de masse au cours du vieillissement est due à l'extraction de produits de faible poids moléculaire. Le changement de couleur est assigné à la formation de groupes insaturés comme les vinyloxy et les vinyloxydés. Dans la quatrième et dernière partie, l'analyse FTIR a montré que le vieillissement thermique conduit à la thermo-oxydation. Les analyses MEB nous ont permis d'observer les altérations qu'a subit le maté-

riau au cours du vieillissement thermique. Les changements (formation des cratères et cavités) prononcées pour 100°C sont attribués à la thermo-oxydation.

Enfin, nous nous sommes intéressés dans le sixième et dernier chapitre au phénomène de photo-oxydation du PRC. Nous avons dans un premier temps étudié l'effet des rayonnements UV sur les propriétés électriques du matériau. Nous avons montré que ces irradiations induisent une augmentation de toutes les propriétés diélectriques. Ces évolutions sont dues à la formation de groupes polaires et aux changements structurels subis par le PRC. Dans le domaine fréquentiel, les différents phénomènes de polarisation induisent une diminution des propriétés diélectriques avec l'augmentation de la fréquence. La diminution de la valeur de la résistivité surfacique a été assignée aux altérations chimiques (création de porteurs de charges) induites par le phénomène de photo-oxydation. Il a été aussi montré que l'exposition aux UV n'induit pas des changements dans la résistivité volumique. Nous avons montré dans la deuxième partie que le PRC peut subir des évolutions dans les propriétés mécaniques (allongement à la rupture, résistance à la traction et dureté de surface). Les résultats obtenus ont été assignés aux phénomènes de coupure de chaînes et de la réticulation. Le but de la troisième partie était l'identification des effets du mécanisme de photo-vieillissement sur les caractéristiques physiques du PRC. Les résultats obtenus ont montré que les UV conduisent à la diminution du degré d'hydrophobicité, à l'augmentation la perte de masse et du taux d'absorption d'eau; à des changements dans la morphologie. Ces évolutions présentant un indice de dégradation ont été expliquées par les altérations chimiques subies par le matériau au cours du vieillissement. Les résultats des analyses FTIR et MEB qu'a fait l'objet de la dernière partie ont montré que le PRC a subi sous le vieillissement UV des déformations aussi bien structurelles que morphologiques. En effet l'analyse des spectres FTIR a indiqué que les UV conduisent en général à l'apparition de nouvelles bandes d'absorptions. En effet, Les réactions chimiques qui ont eu lieu entraînent la formation de groupements polaires tels que les hydroxyles et du dioxyde de carbone ; ainsi que la limitation des forces de cohésion de la chaîne moléculaire. Les analyses MEB nous ont permis d'observer les changements induits par l'exposition aux irradiations UV. Par ailleurs, nous avons observé des changements de rugosité, apparition de traces d'érosion et de faibles cratères.

Perspectives

A LA LUMIÈRE des observations et des résultats présentés dans cette thèse, des perspectives intéressantes pouvant contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes de dégradation du polyéthylène réticulé chimiquement sous différentes contraintes peuvent être prises en compte. Parmi ces perspectives, nous citons :

- Du point de vue expérimental, nous nous proposons d'étudier le comportement du matériau sous champs forts alternatifs et continus.

Etudier l'évolution des propriétés du PRC aux températures plus élevées.

Augmentation des durées des vieillissements électrique, thermique et sous UV.

Réaliser des essais d'analyses physico-chimiques complémentaires telles que la TGA, DSC et la DRX afin de comprendre les mécanismes de dégradation du PRC sous différentes contraintes.

- Du point de vue prédiction, les résultats expérimentaux obtenus peuvent être utilisés comme une base de données dans l'utilisation des systèmes intelligents, notamment les réseaux de neurones artificiels.

Annexes

Annexe 1. Caractéristiques du polyéthylène de base utilisé pour la fabrication de plaques de PRC.

Annexe 2. Photo du transformateur d'essai utilisé.

Annexe 3. Photo de la plaque signalétique du transformateur d'essai utilisé.

Annexe 4. Photo du pupitre de commande

Annexe 5. Caractéristiques des lampes utilisées pour le vieillissement du PRC sous rayonnements UV.

Annexe 6. Spectre des lampes utilisées pour le vieillissement du PRC sous irradiations UV.



Polyethylene LE4201R

Crosslinkable Insulation Compound

Description

LE4201R is a crosslinkable natural polyethylene compound, specially designed for insulation applications.

Applications

LE4201R is intended for insulation of XLPE power cables with rated voltages up to 72 kV.

Specifications

LE4201R meets the applicable requirements as below when processed using sound extrusion practice and testing procedure:

AEIC CS8 IEC 60502
HD 620 S1, Part 1, table 2A, DIX 3 to 14

Physical Properties

Property	Typical Value <small>Data should not be used for specification work</small>	Test Method
Density (Base Resin)	922 kg/m ³	ISO 1872-2/ISO 1183
Bulk density	500 - 600 kg/m ³	
Melt Flow Rate (190 °C/2,16 kg) ¹	2 g/10min	ISO 1133
Tensile Strain at Break (250 mm/min) ²	> 450 %	ISO 527
Tensile Strength (250 mm/min) ²	> 17 MPa	ISO 527
Retention of Tensile Properties After Ageing (168 h, 135 °C)	< 20 %	IEC 60811-1-2
Hot Set Test (200 °C, 0,20 MPa) ²	Elongation under load 75 % Permanent deformation 5 %	IEC 60811-2-1
Monsanto ODR	30 - 38 dNm	
Göttfert Elastograph	0,59 - 0,74 Nm	
Methanol Wash	< 1.200 ppm	
Moisture	< 200 ppm	Karl Fischer-titration

¹ Base Resin

² Measured on crosslinked specimens

Electrical Properties

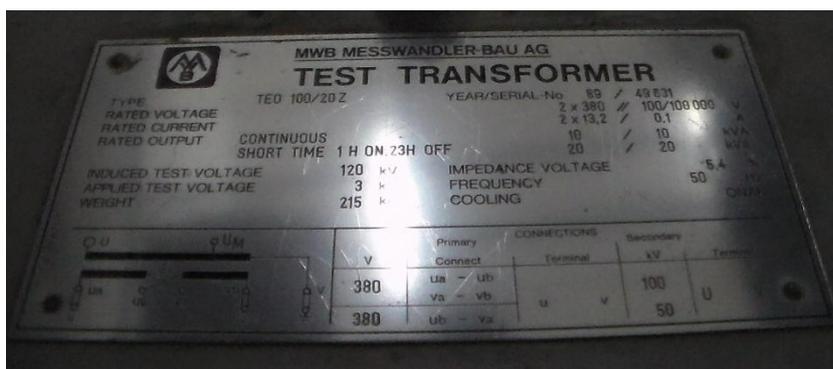
Property	Typical Value <small>Data should not be used for specification work</small>	Test Method
Dielectric constant (50 Hz)	2,3	IEC 60250
DC Volume Resistivity	> 10 POhm.cm	IEC 60093
Dielectric Strength (50 Hz)	> 22 kV/mm	IEC 60243
Dissipation Factor (50 Hz)	0,0003	IEC 60250

Borealis AG | Wagramerstrasse 17-19 | 1220 Vienna | Austria
Telephone +43 1 224 00 0 | Fax +43 1 22 400 333
FN 269858a | CCC Commercial Court of Vienna | Website www.borealisgroup.com





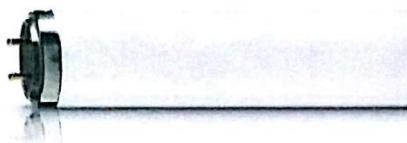
Annexe 2. Photo du transformateur d'essai utilisé.



Annexe 3. Photo de la plaque signalétique du transformateur d'essai utilisé.



Annexe 4. Photo du pupitre de commande.



Actinique BL

Actinic BL TL-DK - 36W/10 1SL

Lampes fluorescentes tubulaires à vapeur de mercure à basse pression

Données du produit

• Caractéristiques Générales

Culot	G13
Forme de la lampe	T26
Principales applications	Reprographie
Durée de vie utile	5000 hr
Durée vie 50% mortalité EM	9000 hr

• Caractéristiques techn. de lumière

Code couleur	10
Désignation teinte	Actinique
Coordonnée chromatique X	225 -
Coordonnée chromatique Y	230 -
Dépréciation à 5000 h	30 %
Dépréciation à 2000 h	20 %

• Caractéristiques électriques

Puissance lampe	36 W
Puissance de la lampe	36 W
Tension de la lampe	50 V
Intensité	0.865 A

• Caractéristiques environnementales

Mercure contenu (Hg)	8.0 mg
----------------------	--------

• UV Caractéristiques

UV-A Radiation 100hr (IEC)	8.8 W
UV-B/UV-A (IEC)	0.2 %

• Dimensions en mm.

Longeur culot - culot A	589.8 (max) mm
Longeur insertion B	594.5 (min), 596.9 (max) mm
Longeur totale C	604 (max) mm
Diamètre ampoule D	28 (max) mm

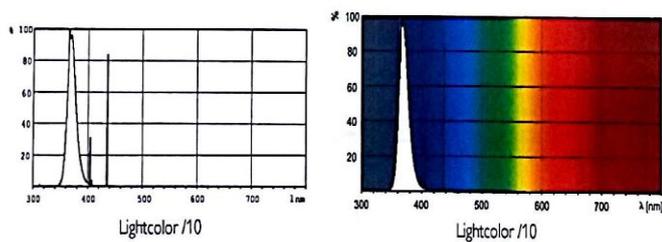
• Données produit

Code commercial	860832 00
Code produit EOC	872790086083200
Nom produit	Actinic BL TL-DK - 36W/10 1SL
Désignation	Actinic BL TL-DK - 36W/10 1SL/25
Pièces par pack	1
Config. Emballage	25
Packs par carton	25
Code barre produit	8727900860832
Code barre carton regroup.	8727900860849
Code usine	928019701003
Poids net unitaire	68.900 gr

PHILIPS

Annexe 5. Caractéristiques des lampes utilisées pour le vieillissement du PRC sous rayonnements UV.

Données photométriques



© 2014 Koninklijke Philips N.V. (Royal Philips)
Tous droits réservés.

Les données sont sujettes à changement sans préavis. Les noms et marques sont la propriété de Koninklijke Philips N.V. (Royal Philips) ou de leurs ayants droits respectifs.

www.philips.com/lighting

2014, février 1
Les données sont sujettes à
changement

Annexe 6. Spectre des lampes utilisées pour le vieillissement du PRC sous irradiations UV.

Publications du doctorant

Articles de revues internationales

1. **A. Hedir**, M. Moudoud, *Effect of ultraviolet radiations on medium and high voltage cables insulation properties*, International Journal of Engineering and Technology, Vol. 8, No. 5, pp. 2308-2317, October-November 2016.
2. **A. Hedir**, M. Moudoud, N. Benamrouche, F. Bellabas, *Behavior of crosslinked polyethylene insulation of medium and high voltage power cables under UV radiations*, Journal of Electrical Engineering, Vol. 17, No. 2, June 2017.

Articles de conférences internationales

1. **A. Hedir**, M. Moudoud, E. Belhiteche, N. Kireche, *Caractérisation diélectrique du polyéthylène réticulé chimiquement soumis à la contrainte thermique*, 10^{ème} Conférence de la Société Française d'Electrostatique (SFE), 29-31 Aout 2016, Poitiers, France.
2. **A. Hedir**, M. Moudoud, M. A. Handala, F. Bellabas, *Effet du champ électrique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension*, 10^{ème} Conférence de la Société Française d'Electrostatique (SFE), 29-31 Aout 2016, Poitiers, France.
3. **A. Hedir**, M. Moudoud, N. Benamrouche, F. Bellabas, *Dielectric characterization of thermally aged XLPE high voltage cable insulation*, 7th African Conference on Non Destructive Testing (ACNDT 2016) & 5th International Conference on Welding, Non Destructive Testing and Materials and Alloys Industry (IC-WNDT-MI'16), 26-28 November 2016, Oran, Algeria.

Articles de conférences nationales

1. **A. Hedir**, M. Moudoud, A. Loucif, *UV Radiations impact on crosslinked polyethylene (XLPE) insulation characteristics*, 1st Algerian Multi-Conference on Computer, Electrical and Electronic Engineering (AMCEEE'17), 24-27 April 2017, Algiers, Algeria.
2. **A. Hedir**, M. Moudoud, A. Loucif, *Mechanical and physical properties evolution of crosslinked polyethylene insulation under various atmospheres*, 1st Algerian Multi-Conference on Computer, Electrical and Electronic Engineering (AMCEEE'17), 24-27 April 2017, Algiers, Algeria.
3. **A. Hedir**, M. Moudoud, A. Loucif, *Degradation study of power cables insulation under AC electric field, based on electrical measurements and physico-chemical analysis*, 1st Algerian Multi-Conference on Computer, Electrical and Electronic Engineering (AMCEEE'17), 24-27 April 2017, Algiers, Algeria.

THÈSE DE DOCTORAT

M. Abdallah HEDIR

Titre:

Effets des contraintes électriques et des paramètres environnementaux sur les propriétés diélectriques des isolants

Résumé : Grâce à ses excellentes propriétés, le Polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) est largement utilisé dans l'isolation de câbles moyenne tension (MT) et haute tension (HT). Cependant, sous conditions de service, l'isolation en PRC peut subir des dégradations cruciales lorsqu'elle est exposée aux différentes contraintes. L'objectif de cette thèse est l'étude des effets des vieillissements thermique et électrique ainsi que des rayonnements ultraviolets (UV) sur les caractéristiques du PRC. En effet, une caractérisation électrique a été effectuée et concerne le suivi de l'évolution du facteur de pertes diélectriques, de la constante diélectrique, de l'indice de pertes, de la résistivité surfacique et de la résistivité volumique. Les propriétés mécaniques (allongement à la rupture, résistance à la traction et dureté de surface) ont été mesurées. Les propriétés physiques ont été également étudiées. Elles concernent le degré d'hydrophobicité, la perte de masse, l'absorption d'eau et le changement d'apparence. Afin de mettre en évidence les modifications structurelles après le vieillissement et pour une meilleure interprétation des résultats, une spectroscopie à transformée de Fourier (FTIR) et une analyse à la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées. Les résultats expérimentaux ont montré que les différentes contraintes affectent, à des degrés différents, les propriétés du PRC.

Mots-clés: Polyéthylène réticulé chimiquement (PRC), Isolation, Vieillissement, Propriétés électriques, Propriétés mécaniques, Propriétés physiques.

Title:

Effects of electrical constraints and environmental parameters on dielectric properties of insulating materials

Abstract: Thanks to its excellent properties, crosslinked polyethylene (XLPE) is widely used in the insulation of medium voltage (MV) and high voltage (HV) cables. However, under service conditions, XLPE insulation can undergo critical degradation when exposed to different stresses. The objective of this thesis is to study the effects of thermal and electrical aging and; ultraviolet (UV) radiations on the characteristics of the XLPE. Indeed, an electrical characterization has been carried out and relates to the monitoring of dielectric loss factor, dielectric constant, loss index, surface resistivity and volume resistivity evolutions. Mechanical properties (elongation at break, tensile strength and surface hardness) were measured. Physical properties were also studied. They concern the degree of hydrophobicity, the weight loss, the water absorption and the appearance change. In order to point the structural modifications after aging; and for a better interpretation of the results, a Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and a scanning electron microscopy (SEM) analysis were carried out. The Experimental results have shown that the different constraints affect with different degrees the properties of the XLPE.

Keywords: Crosslinked polyethylene (XLPE), Insulation, Aging, Electrical properties, Mechanical properties, Physical properties.