

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



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

## Mémoire de Fin d'Etudes de MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie Electrique

Spécialité : Réseaux électriques

*Présenté par*

**Youcef OUSSAID**

**Mohamed AIT MOUSSA**

Thème

# Effet de la contrainte thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement

*Mémoire soutenu publiquement le 20/07/ 2016 devant le jury composé de :*

**M Djaffar BOUGUEDAD**

MCA, UMMTO, Président

**M Mustapha MOUDOUD**

MCA, UMMTO, Encadreur

**M Abdallah HEDIR**

Doctorant, UMMTO, Co-Encadreur

**M Farid NAMANI**

MAA, UMMTO, Examineur

**M Elhadi BELHITECHE**

MAA, Université de M'sila, Examineur

## *Remerciements*

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués en vue de l'obtention du diplôme de Master académique en électrotechnique, Option : Réseaux électriques.

Nous tenons à remercier notre encadreur monsieur **Mustapha MOUDOUD**, Maître de Conférences-A à l'UMMTO, d'avoir accepté de diriger notre travail, nous le remercions également pour ces qualités humaines et ses conseils, qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nous tenons à remercier également notre co-encadreur monsieur **Abdallah HEDIR**, Doctorant à l'UMMTO, pour sa rigueur scientifique et les conseils pertinents et avisés qu'il nous a prodigués pour la réussite de ce travail. Nous sommes profondément reconnaissant envers lui pour sa disponibilité et de nous avoir supporté (dans tout les sens du terme) pendant la durée de ce mémoire.

Nous adressons nos remerciements à monsieur **Djaffar BOUGUEDAD**, Maître de conférence-A à l'UMMTO, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, en acceptant de présider le jury.

Nous exprimons aussi notre reconnaissance à tous les enseignants du département d'électrotechnique qui ont contribué à notre formation, qu'ils trouvent ici l'expression de notre grand respect.

Nous adressons nos remerciements aux messieurs **Farid NAMANI et Elhadi BELHITECHE** Maîtres de Conférences à l'UMMTO, pour leurs éclaircissements, leurs conseils judicieux et éclairés et d'avoir aussi accepté d'examiner ce travail.

Enfin, nous adressons un grand MERCI pour l'ensemble des étudiants de notre promotion, qui ont su créer une ambiance agréable pendant toutes ces années d'études, nous leur exprimons notre profonde sympathie et leur souhaitons beaucoup de bonheur et de réussite dans leurs vies personnelle et professionnelle futurs.

# DÉDICACES

CHALEUREUSEMENT JE DÉDIE CE MODESTE  
TRAVAIL À :

MA TRÈS CHÈRE MÈRE

MON PÈRE

MES FRÈRES ET MES SŒURS

TOUTE MA FAMILLE

MES AMIS (E)

Y. OUSSAID.

# DÉDICACES

CHALEUREUSEMENT JE DÉDIE CE MODESTE  
TRAVAIL À:

MES TRÈS CHÈRS PARENTS

MES FRÈRES, MES SŒURS ET MA FIANCÉE

TOUTE MA FAMILLE

MES AMIS (E)

M. AIT MOUSSA.

# *Sommaire*

# Sommaire

---

Introduction générale.....	01
<b>Chapitre I : Généralités sur les polymères et présentation du polymère étudié</b>	
I. Généralités sur les polymères.....	02
I.1 Introduction.....	02
I.2 Définition du polymère.....	02
I.3 Structure d'un polymère.....	02
I.3.1 Polymères à molécules linéaires.....	02
I.3.2 Polymères à molécules ramifiées.....	03
I.3.3 Polymères à molécules réticulées.....	03
I.4. La polymérisation.....	04
I.4.1 Types de polymérisation.....	04
I.4.1.1 Réaction de polyaddition.....	04
I.4.1.2 Réaction de polycondensation.....	04
I.4.2 Procédés de polymérisation.....	04
I.4.2.1 Polymérisation en masse.....	04
I.4.2.2 Polymérisation en solution.....	05
I.4.2.3 Polymérisation en suspension.....	05
I.4.2.4 Polymérisation en émulsion.....	05
I.5 Classification des polymères.....	05
I.5.1 Selon l'origine.....	05
I.5.2 Selon leur domaine d'application.....	06
I.5.3 Selon les propriétés.....	06
I.5.4 Selon la structure chimique.....	06
I.6 Propriétés des polymères.....	07
I.6.1 Propriétés mécaniques.....	07
I.6.2 Propriétés physiques.....	07
I.6.3 Propriétés optiques.....	07
I.6.4 Propriétés thermiques.....	08
I.6.5 Propriétés électriques.....	08
I.6.6 Propriétés chimiques.....	08
I.7 Présentation de polymère d'étude.....	08
I.7.1 Introduction.....	08
I.7.2. Présentation du polyéthylène.....	09
I.7.2.1 Câble isolé par le PRC.....	09
I.7.2.2 Méthodes de réticulation du polyéthylène.....	10
I.7.2.3 Mesure du degré de réticulation.....	12
I.7.2.4 Procédés de fabrication des câbles isolés au PRC.....	12
I.8 Conclusion.....	14
<b>Chapitre II: Effet de Vieillissement thermique sur les propriétés du polymère (PRC)</b>	
II.1 Introduction.....	15
II.2 Vieillissement thermique des isolants a base de polymères.....	15
II.2.1.1 Sans transfert de masse.....	15
II.2.1 Vieillissement physique.....	15
II.2.1.1.1 Vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie.....	15
II.2.1.1.2 Vieillissement par chocs thermiques.....	15
II.2.1.1.3 Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif.....	16
II.2.1.2 Avec transfert de masse.....	16
II.2.1.2.1 Vieillissement par absorption de solvants.....	16
II.2.1.2.2 Vieillissement par migration d'adjuvants.....	17

# Sommaire

---

II.2.1.3 Influence de vieillissement physique sur les propriétés du polymère.....	18
II.2.2 Vieillissement chimique.....	18
II.2.2.1 Coupure de chaînes statistiques.....	18
II.2.2.2 Dépolymérisation.....	19
II.2.2.3 Réticulation.....	19
II.2.2.4 Oxydation.....	19
II.3 Conclusion.....	20
<b>Chapitre III : Techniques expérimentales</b>	
III.1 Introduction.....	21
III.2 Préparation des échantillons.....	21
III.3 Dispositifs expérimentaux.....	22
III.3.1 Vieillissement thermique.....	22
III.3.2 Conditionnement des éprouvettes.....	22
III.3.3 Dispositif pour les essais diélectriques.....	23
III.3.4 Dispositif pour les essais mécaniques.....	24
III.3.5 Dispositif pour les essais physiques.....	24
III.3.6 Dispositifs pour les propriétés physico-chimiques.....	25
III.3.6.1 Analyse MEB.....	25
III.3.6.2 Microscopie optique.....	25
III.4 Mesure des propriétés du PRC.....	26
III.4.1 Mesures des propriétés diélectriques.....	26
III.4.1.1 Permittivité relative.....	26
III.4.1.2 Indice de pertes diélectriques.....	26
III.4.1.3 Résistivité transversale.....	26
III.4.2 Mesures des propriétés mécaniques.....	27
III.4.2.1 Mesure de la résistance à la traction.....	27
III.4.2.2 Mesure de l'allongement à la rupture.....	27
III.4.2.3 Mesure de la dureté de surface.....	27
III.4.3 Mesure des propriétés physiques.....	28
III.4.3.1 Perte de masse.....	28
III.4.3.2 Absorption d'eau.....	28
III.6 Conclusion.....	28
<b>Chapitre IV : Résultats et discussions</b>	
IV.1 Introduction.....	29
IV.2 Influence du vieillissement thermique sur les propriétés diélectriques.....	29
IV.2.1 Permittivité relative.....	29
IV.2.1.1 Variation de permittivité relative en fonction du temps de vieillissement.....	29
IV.2.1.2 Variation de permittivité relative en fonction de la fréquence.....	30
IV.2.2 Facteur de pertes diélectriques.....	31
IV.2.2.1 Evolution du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement.....	31
IV.2.2.2 Evolution du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence.....	32
IV.2.3 Indice de pertes diélectriques.....	33
IV.2.3.1 Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement.....	33
IV.2.3.2 Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la fréquence.....	34
IV.2.4 Résistivité transversale.....	35

IV.2.4.1 Variation de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement

## Sommaire

---

.....	35
IV.2.4.2 Variation de la résistivité transversale en fonction de la fréquence .....	36
IV.3 Influence du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques.....	37
IV.3.1 La résistance à la traction.....	37
IV.3.2 Allongement à la rupture.....	38
IV.3.3 La dureté de surface.....	39
IV.4 Influence du vieillissement thermique sur les propriétés physiques.....	39
IV.4.1 Pertes de masse .....	39
IV.4.2 Absorption d'eau .....	40
IV.4.3 Changement d'apparence .....	40
IV.5 Influence du vieillissement thermique sur les propriétés physico-chimiques.....	42
IV.5.1 Analyse au MEB.....	43
IV.5.2 Analyse microscopie optique .....	44
IV.6 Conclusion.....	46
Conclusion générale.....	47

# *Introduction générale*

# Introduction générale

---

Depuis leur découverte au début du siècle dernier, les isolants organiques solides ou polymères n'ont cessé d'évoluer. Ces matériaux peu onéreux et facilement recyclables [1] sont utilisés dans plusieurs domaines qui s'étendent de la microélectronique à l'industrie aéronautique et spatiale en passant par la médecine. Vu leurs excellentes propriétés isolantes, leur grande résistance aux attaques chimiques et leurs bonnes caractéristiques mécaniques [2], le domaine du génie électrique leur accorde actuellement de plus en plus d'investigation. En effet, la plupart des technologies dépendantes de l'énergie électrique sont soumises à des contraintes de vieillissement qui conditionnent la fiabilité des systèmes électriques.

L'isolation électrique est un élément critique dans les appareils fonctionnant sous haute tension, la durée de vie d'un matériel étant souvent liée à durée de vie de son isolation, beaucoup de travaux ont pour objet la compréhension des mécanismes de vieillissement des matériaux utilisés comme isolants électriques.

Un grand nombre de facteurs agissent plus au moins directement sur la durée de vie des polymères. On distingue habituellement le vieillissement qui est lié essentiellement à l'instabilité des états thermodynamique du matériau polymères. Les phénomènes de vieillissement ont des origines très diverses. Nous pouvons recenser des contraintes « classique » de type électrique, thermique, ou mécanique, mais également des contraintes plus difficile à cerner comme l'humidité, la présence anormale d'un type de molécules (impuretés) ou encore l'existence de radiations. Le vieillissement thermique peut avoir comme conséquences une dégradation des propriétés mécaniques, des propriétés électriques ainsi qu'une influence sur les propriétés physiques comme par exemple rétrécissement du matériau ou un changement de couleurs et pertes de masse [3].

Généralement, les matériaux isolants soumis à une contrainte thermique ou électrique vieillissent lentement. Etudier le vieillissement sous conditions normales de service nécessite plusieurs années [4]. Ainsi, pour pouvoir analyser ce comportement au laboratoire, on accélère son vieillissement. Les paramètres expérimentaux sont choisis en fonction des conditions de service sous lesquelles l'isolant sera exposé. En effet, l'expérimentation doit être la plus représentative possible du cas réel [5 - 6] et pour éviter la dispersion des résultats, il est impératif de procéder à plusieurs séries de mesures.

Le premier chapitre est consacré à donner des généralités sur les polymères, ainsi présentation le matériau polymères faisant l'objet du travail à savoir le Polyéthylène réticulé chimiquement (PRC).

Le deuxième chapitre a pour objectif la description des effets de vieillissement thermique sur les polymères.

Dans le troisième chapitre, nous expliquons les techniques expérimentales ainsi les dispositifs utilisés dans le cadre de ce travail.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus lors des essais et des interprétations.

# *Chapitre I*

*Généralités sur les polymères  
et présentation du polymère  
étudié*

## I Généralités sur les polymères

### I.1 Introduction

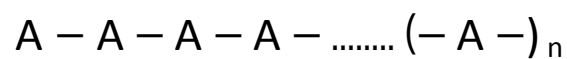
Le premier polymère entièrement synthétique, la Bakélite, a été synthétisé la première fois en 1909 par L. Baekeland. Il faut attendre 1922 pour que H. Staudinger découvre que les polymères étaient des macromolécules composées d'unités monomériques liées entre elles par des liaisons covalentes. Il existe également des polymères naturels comme l'ambre, l'ADN et les protéines [7].

Le développement industriel de la science macromoléculaire a été accéléré par la seconde guerre mondiale et a connu une très forte évolution depuis les années 60. Il existe actuellement plusieurs centaines de polymères différents et leur domaine d'application s'étend de la microélectronique à la médecine en passant par l'industrie aéronautique et spatiale [8, 9].

L'objectif de ce chapitre est de donner des généralités sur les polymères et également de présenter le matériau polymère faisant l'objet de ce mémoire à savoir le Polyéthylène réticulé chimiquement (PRC).

### I.2 Définition du polymère

Un polymère est un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromoléculaires. Ces dernières sont des molécules résultant de l'enchaînement covalent de motifs - A - appelés monomères comme le montre la figure I.1. Le nombre « n » représente le degré de polymérisation du matériau [10].



**Figure I.1:** Structure d'un polymère à base de monomères — A — [4]

### I.3 Structure d'un polymère

Les polymères peuvent être soit à molécules linéaires, à molécules ramifiées ou à molécules réticulées [11].

#### I.3.1 Polymères à molécules linéaires

Ils sont formés de molécules dites linéaires dont le squelette principal est constitué par des atomes de carbone ou par d'autres groupes d'atomes (groupement phényle).

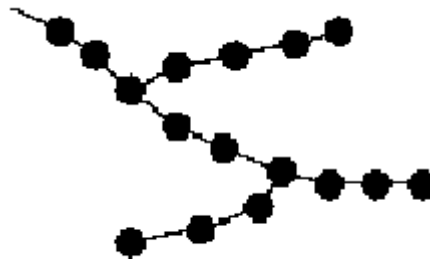
Les molécules linéaires peuvent être flexibles et souples, et ne forment pas réseaux tridimensionnels stables ; elles sont souvent enchevêtrées et forment des nœuds physique de réticulation qui peuvent disparaître soit par élévation de la température, soit sous contrainte mécanique (Figure I.2).



**Figure I.2 :** Polymère à molécules linéaires

### I.3.2 Polymères à molécules ramifiées

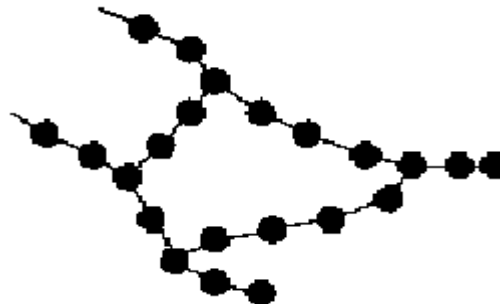
Le squelette d'une molécule ramifiée peut comporter des branches latérales, ces-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale ; ce sont les ramifications. Dans ce cas la macromolécule comporte plusieurs extrémité ( $>2$ ). Ces molécules ne forment pas de réseau tridimensionnel (Figure I.3)



**Figure I.3 :** Polymère à molécules ramifiées

### I.3.3 Polymères à molécules réticulées

On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécule en les reliant chimiquement entre elles. Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation (nœud chimique) ; ces polymères dit réticulés, ce sont en générale les élastomères et les thermodurcissables. (Figure I.4).



**Figure I.4 :** Polymère à molécules réticulées

## **I.4 La polymérisation**

Certaines molécules, appelées monomères, peuvent s'associer bout à bout sous l'action de la chaleur, de la pression et du rayonnement ultraviolet ou de catalyseurs « amorceurs » qui sont le plus souvent des peroxydes. Cette association peut aussi se produire naturellement sans intervention extérieure, mais il faut un temps beaucoup plus long, ceci explique la difficulté de la conservation prolongée de certains monomères [12].

### **I.4.1 Types de polymérisation**

On distingue habituellement deux grandes méthodes de synthèses des polymères :

#### **I.4.1.1 Réaction de polyaddition**

C'est une réaction en chaîne dans laquelle un centre actif initial permet la formation de macromolécules par réunion de molécules simples ou monomères.

La mise en route et le développement des réactions de polyaddition ou polymérisation nécessitent la création de centre actif dans le monomère. Ces centres actifs fixent de nombreuses molécules de monomères et la croissance de la macromolécule résulte d'addition successive. La composition centésimale de la macromolécule est identique à celle du monomère, la masse moléculaire par contre a augmenté [13].

#### **I.4.1.2 Réaction de polycondensation**

La polycondensation fait intervenir des réactions classiques de la chimie organique avec élimination d'un résidu simple. La croissance macromoléculaire est le résultat de réaction entre les groupes fonctionnels réactifs des précurseurs [14].

Les réactions de polycondensation se produisent dans les conditions où réagissent habituellement les groupes fonctionnels concernés, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur. Les réactions de ces groupes par étapes successives sont toutes identiques et les espèces intermédiaires plus ou moins condensées ont la même réactivité que les précurseurs [13].

### **I.4.2 Procédés de polymérisation**

D'une façon générale la polymérisation peut se faire en masse, en solution, en suspension ou en émulsion.

#### **I.4.2.1 Polymérisation en masse**

Dans ce procédé, le monomère liquide (ou un oligomère solide) est polymérisé en présence uniquement de l'initiateur de polymérisation (catalyseur) indispensable au démarrage de la réaction [15]. Généralement, la réaction ne peut avoir lieu que sous des pressions et températures élevées. L'appareillage utilisé est donc complexe. Le polymère présente une pureté élevée [16].

### I.4.2.2 Polymérisation en solution

Le monomère et les catalyseurs s'il y a lieu, sont dissous dans un solvant. Ce procédé permet d'opérer à des températures plus basses et d'extraire plus efficacement la chaleur de réaction. Comparé à la polymérisation en masse, il nécessite une opération supplémentaire ; la séparation du polymère et du solvant. Par ailleurs, les impuretés du solvant sont susceptibles de polluer le polymère [16].

### I.4.2.3 Polymérisation en suspension

On disperse un monomère insoluble dans l'eau en gouttelettes des 10 $\mu$ m à 5mm par agitation rapide dans une phase aqueuse qui est ensuite additionnée avec un agent stabilisateur.

On introduit dans le monomère, avant sa dispersion, un amorceur comme le peroxyde de Benzoyle, qui est soluble en milieu organique. Le monomère en suspension est ensuite polymérisé à une température comprise entre 80°C et 110°C. A la fin de la réaction, le polymère se trouve sous forme de perles si les polymères sont soluble l'un dans l'autre, ou sous forme de granulés s'ils ne le sont pas [17].

### I.4.2.4 Polymérisation en émulsion

L'utilisation des agents émulsionnant (savons, acides gras sulfonés,...) conduit à une émulsion de particules plus petites. On polymérise à l'aide d'un catalyseur soluble dans l'eau.

Par ce procédé on obtient des produits de masse moléculaire plus grande. Mais les agents émulsionnant sont très difficilement éliminés [12].

## I.5 Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon divers critères qui ne s'excluent pas les uns des autres.

### I.5.1 Selon l'origine

On peut classer les polymères en trois groupes :

- **Les polymères naturels** : on est entouré de polymères naturels, tels que la cellulose, le caoutchouc et les résines ;
- **Les polymères artificiels** : sont des dérivés des polymères naturels : nitrate et acétate de cellulose (caoutchouc fortement réticulé par le soufre) [18]
- **Les polymères synthétiques** : produit dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation [18].

### I.5.2 Selon leur domaine d'application

- **Les polymères de grande diffusion** : dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes (polyéthylène, le polystyrène).
- **Les polymères techniques** : ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer aux matériaux traditionnels ex : polyamides.
- **Les polymères spéciaux** : c'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, thermostables ...

### I.5.3 Selon les propriétés

Une des propriétés mises en cause est l'influence d'une élévation de température. Une autre est le comportement élastique. Il en résulte qu'on distingue trois grandes familles [18] : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

- **Les thermoplastiques** : sont malléables et fusibles à températures élevée. Les plus courants sont le polyéthylène, le plexiglas, les textiles de type nylon. Chauffés, ces plastiques fondent, se vaporisent et brûlent [19].
- **Les thermodurcissables** : se solidifient à température élevée et gardent leur forme lorsque celle-ci décroît. Les plus utilisés le polyuréthane, les résines phénoliques. Exposé à la chaleur, ces plastiques, ne fondent pas ; ils se décomposent en dégageant des produits volatiles accompagnés de résidus carbonisés [19].
- **Les élastomères** : ils comprennent, le caoutchouc naturel, le caoutchouc synthétique et le caoutchouc silicones. Tous doivent subir dans leur préparation une vulcanisation qui a pour but de diminuer leur plasticité et d'augmenter leur élasticité. Les caoutchoucs synthétiques sont, en générale, plus résistants au vieillissement et plus imperméables aux gaz et à la vapeur d'eau. Ils résistent mieux aux solvants et leur composition est plus constante [20].

### I.5.4 Selon la structure chimique

On peut classer les polymères, d'après leur structure chimique et d'après l'évolution de leur permittivité en fonction de la température et de la fréquence, en polymères apolaire et en polymères polaire.

- **Polymères apolaire** : Ils sont généralement de très bons isolants avec un indice de pertes faible, de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  et une permittivité quasi constante (2,5 à 3) dans un large domaine de températures et de fréquences. Ils contiennent, en générale, que de carbone et de l'hydrogène ou bien ils contiennent des atomes électronégatifs tels que le fluor ou le chlore placés symétriquement le long de la chaîne carbonée. Parmi ces polymères on trouve le polypropylène, polyisobutylène, polyéthylène et,

polystyrène [21].

- **Polymères polaire :** Ils possèdent dans leurs molécules des atomes (généralement électronégatifs tels que **F, CL, O, N**) qui fournissent des dipôles. Ils ont une permittivité élevée (3,5 à 10) et un indice de pertes élevé ( $10^{-2}$  à 10). On trouve, le polychlorure de vinyle, poly fluorure de vinylidène, le poly méthacrylate de méthyle, les polycondensats tels que les polyamides ou les polyesters thermoplastiques polyéthylène téréphtalate [21].

## I.6 Propriétés des polymères

Les polymères présentent plusieurs propriétés intéressantes pour cela leur domaine d'utilisation est très varié.

### I.6.1 Propriétés mécaniques

La rigidité des polymères n'est pas due à la cohésion qui existe entre tous les atomes constitutifs du matériau ; elle résulte plutôt des interactions secondaires entre les macromolécules que sont les chaînes. Par conséquent, on ne peut plus relier directement le module d'élasticité des polymères à l'énergie de cohésion du matériau, à moins de considérer cette dernière comme l'énergie qui existe dans un ensemble de macromolécules et non plus dans un ensemble d'ions ou d'atomes [22].

Les propriétés mécaniques des polymères dépendent éventuellement de la masse molaire et de la cristallinité, parmi lesquelles nous pouvons citer [22].

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

### I.6.2 Propriétés physiques

Les propriétés physiques des matériaux polymères sont une moyenne de celles des composants quand il s'agit de la masse volumique. Pour le reste, ces matériaux sont souvent inhomogènes et il n'y a pas de règle d'addition pour prévoir les propriétés à partir de celles des composants.

### I.6.3 Propriétés optiques

La propriété optique d'intérêt pour la lumière visible est la transparence, c'est-à-dire l'absence de diffusion et d'absorption dans le visible. Certains groupes chimiques absorbent la lumière et une coloration apparaît. Elle passe du jaune au rouge à mesure que la longueur d'onde absorbée croît. L'indice de réfraction dépend de la nature des atomes et des liaisons qui les relient. Comme pour tous les produits organiques, on peut calculer par addition d'incrémentes la réfraction moléculaire R [22]

$$R=(n^2-1)M/(n^2+2)D$$

n : indice de réfraction.

M:la masse molaire (de l'ensemble).

D : la masse volumique.

#### **I.6.4 Propriétés thermiques**

Les propriétés thermiques des polymères sont, comme les métaux, reliées au coefficient de dilatation linéique et la conductivité thermique. Le coefficient de dilatation linéique est fonction du type de liaisons qui assurent la cohésion de l'ensemble des atomes ou des molécules du matériau, et il est autant plus élevé que l'intensité des liaisons est plus faible. Cette caractéristique rend les matières plastiques intéressantes quand on les utilise comme isolants thermiques (notamment sous forme de mousse) [23].

#### **I.6.5 Propriétés électriques**

Les matières plastiques ont une résistivité très élevée (entre  $10^{15}$  à  $10^{18}\Omega.cm$ ) et constituent par conséquent d'excellents isolants électriques. Cette résistivité peut varier, en surface surtout, avec la prise d'humidité [23]. Les variations du champ électrique alternatif provoquent des mouvements moléculaires et une consommation d'énergie transformée en chaleur et qui se traduit par une perte diélectrique qui dépend de la fréquence élevée sans perforation (claquage) [18].

#### **I.6.6 Propriétés chimiques**

Le comportement chimique des polymères dépend de leur accessibilité aux agents extérieurs. Sous la chaleur, les thermoplastiques fondent et les thermodurcissables peuvent se décomposer sans fondre mais en émettant des vapeurs ou des liquides inflammables [22]. C'est la nature chimique du polymère et sa réticulation qui prédominent pour la résistance aux agressions chimiques à la température et au gonflement par les solvants.

### **I.7 Présentation de polymère d'étude**

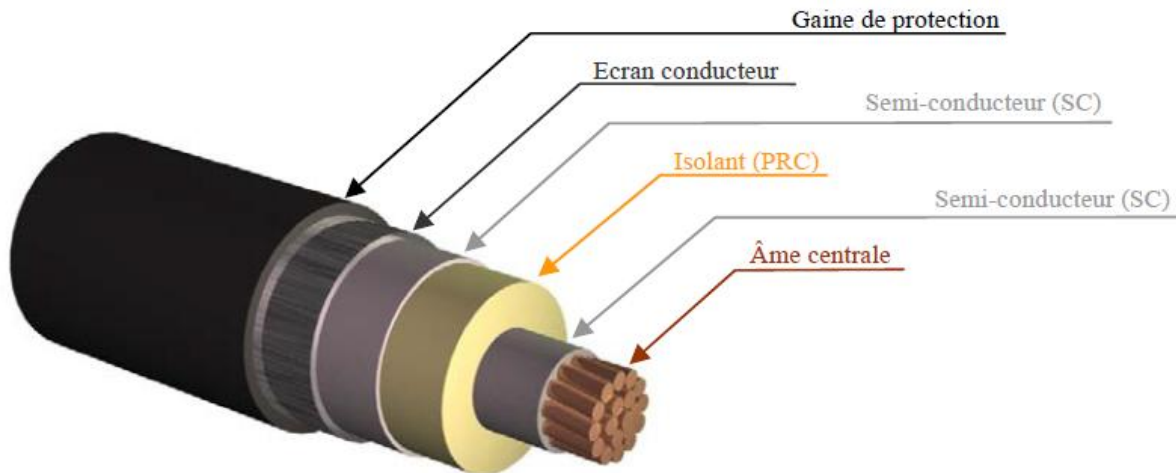
#### **I.7.1 Introduction**

Dans notre travail, nous allons étudier l'effet de la contrainte thermique sur les propriétés électriques, physiques, mécaniques et physico-chimiques du polyéthylène réticulé chimiquement. Nous allons nous conformer dans cette étude aux normes internationales exigeant un vieillissement sous deux températures distinctes et constantes 80°C et 100°C. La durée maximale du vieillissement est 2400 heures.

## I.7.2 Présentation du polyéthylène

### I.7.2.1 Câble isolé par le PRC

Le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) à cause de sa structure, de ses excellentes qualités diélectriques et mécaniques et par suite de son bon comportement aux contraintes thermiques, est devenu un produit de remplacement du polyéthylène (PE) dans la fabrication des câbles de transport d'énergie électrique.



**Figure II.1:** Représentation d'un câble de transport d'énergie électrique

La figure I.1 présente un schéma de configuration classique d'un câble. L'âme centrale conductrice est composée de plusieurs conducteurs habituellement en cuivre ou en aluminium. Autour de cet ensemble de conducteurs se trouve un matériau semi-conducteur (SC) destiné à homogénéiser le champ électrique à l'interface entre le semi-conducteur et l'isolant. Cet écran est obtenu en ajoutant du noir de carbone dans un polymère. Sa conductivité est en général comprise entre  $0.1 \text{ S.cm}^{-1}$  et  $1 \text{ S.cm}^{-1}$ . Puis, se trouve la partie essentielle qui est le matériau isolant. Dans notre étude, ce dernier est un polyéthylène réticulé chimiquement (PRC). Le tout ainsi formé est recouvert d'une seconde couche de matériau semi-conducteur.

Habituellement, la fabrication des câbles haute tension se fait en Co-extrudant l'ensemble des trois couches SC/PRC/SC sous forte pression, de façon à obtenir un recouvert d'un écran conducteur relié à la terre, dont le rôle est multiple : il sert de blindage afin d'empêcher la propagation du flux électromagnétique, il assure également le retour du courant en cas de court-circuit, et il permet aussi d'éviter l'intrusion d'humidité. Ce conducteur peut être soit un métal pur (cuivre), soit un alliage. La dernière couche est une gaine de protection qui est généralement faite à partir de polyéthylène haute densité. Sa fonction est double : elle isole l'environnement de la partie conductrice extérieure et elle protège le câble des agressions extérieures telles que la corrosion ou bien l'usure mécanique [25].

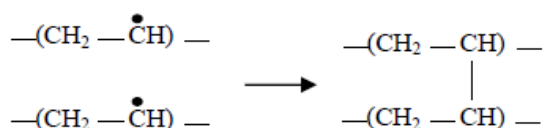
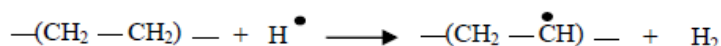
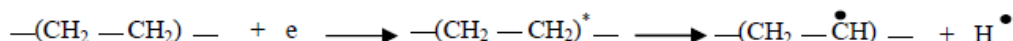
### I.7.2.2 Méthodes de réticulation du polyéthylène

La réticulation du polyéthylène dans l'industrie s'effectue de trois manières [26, 27, 28] par : irradiation, la réticulation avec le peroxyde et enfin la réticulation au silane. Les réticulations avec le peroxyde et par irradiation ont été développées en même temps pendant les années 1945- 1955 [29, 30]. En 1970, la réticulation au silane a été introduite par le processus de Sioplas et Monosil : le vinyle au silane est greffé pendant l'extrusion jusqu'à l'obtention d'un polymère [31, 32] avec l'addition d'un catalyseur de condensation.

#### a. Réticulation par irradiation

La réticulation du PEBD par irradiation a été développée les années 1950. Cette méthode utilise les rayons ( $\gamma$ ) générés par des sources de Cobalt 60 [33]. En 1952, A. Charlesby a publié une étude dans laquelle il a comparé entre les rayons d'une pile atomique, les rayons  $\gamma$  et les rayons X. Il a conclu que toutes ces énergies peuvent réticuler le PEBD [30]. Une année après, Lawton et son équipe de recherche ont montré que le PEBD peut être réticulé avec l'énergie des faisceaux d'électrons (rayons  $\beta$ ). Le degré de réticulation par irradiation est proportionnel à la dose des irradiations absorbées par unité de masse. Typiquement, la dose nécessaire pour réticuler le polyéthylène est d'environ 20 à 30 Mrad (1Mrad = 10 kJ/kg) [30].

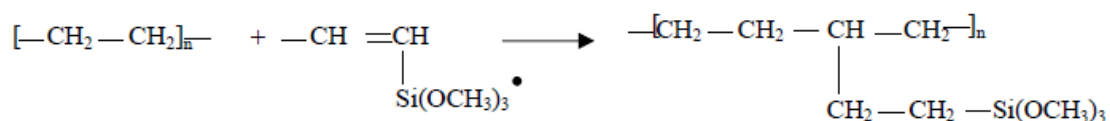
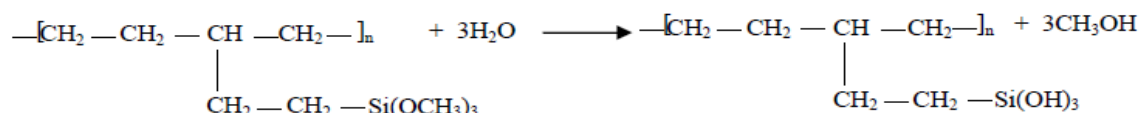
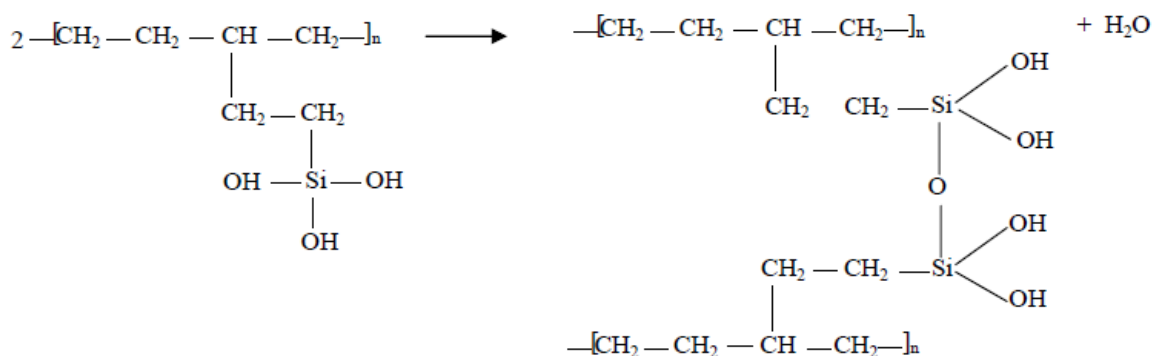
Le schéma de réticulation du polyéthylène sous l'irradiation avec un faisceau d'électrons se présente ainsi [34] :



#### b. Réticulation au Silane

La technique de réticulation au silane est la plus récente des méthodes utilisées. Elle a été introduite par Dow Corning à la fin des années soixante [35], en utilisant des organofonctionnels silanes non saturés (généralement vinyltriméthoxysilane). C'est uniquement en 1970 que cette technologie a été utilisée dans la fabrication des câbles. La réticulation au silane s'effectue en trois étapes [35] : le silane est greffé sur la chaîne du polyéthylène à l'aide d'une petite quantité de peroxyde comme agent initiateur, ensuite les groupes silanes sont hydrolysés, et enfin la condensation de ces groupes sous forme -Si-O-Si- qui relie entre les molécules de polyéthylène.

Les trois étapes sont données dans les schémas réactionnels suivants :

**Etape 1 : Greffage : PE+Silane+Peroxyde****Etape 2 : Hydrolyse : H<sub>2</sub>O comme catalyseur****Etape 3 : Condensation**

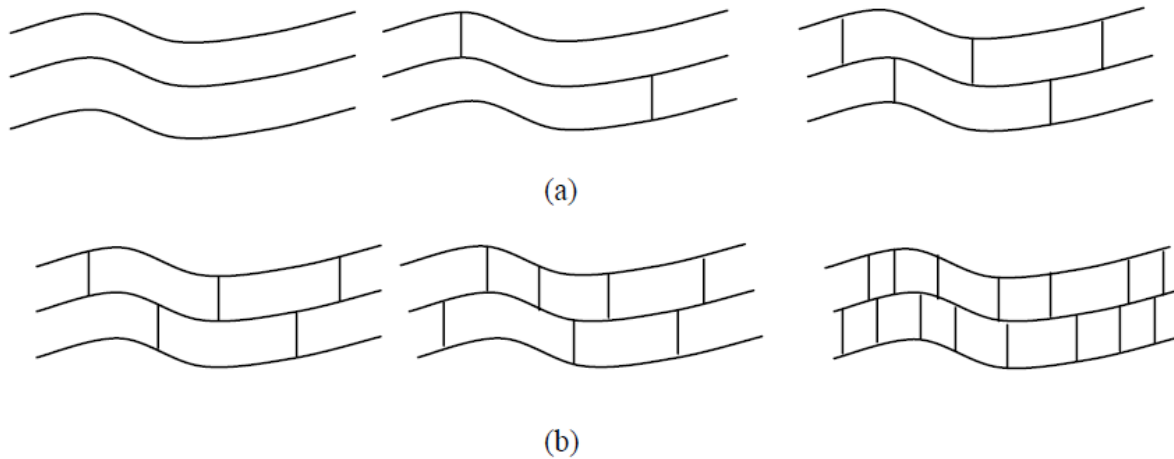
La plus importante limitation de la technique de réticulation au silane est la nécessité de l'eau pour hydrolyser les groupes Alkoxy-silanes, ce qui implique la forte diffusion de l'eau dans le polymère et favorise la formation de vacuoles et d'inclusions et donne lieu alors à la formation d'arborescences [36].

**c. Réticulation avec le peroxyde**

Le paragraphe suivant traite avec plus de détails la technique de réticulation avec le peroxyde car c'est cette technique qui est utilisée pour la fabrication du matériau étudié dans cette thèse. Historiquement, la réticulation du polyéthylène avec un peroxyde est née en 1945 par W.L. Alderson [30]. Ce chercheur a utilisé des peroxydes inorganiques. Après quelques mois, P.S. Pinkney et R.H. Wiley ont découvert d'autres peroxydes de types organiques (benzoyl) pour réticuler le PEBD [30]. En 1955, F.M. Precopio et A.R. Gilbert ont mis en œuvre de nouveaux peroxydes parmi lesquels, le peroxyde de dicumyle (DCP) [37].

### ◆ Principe de la réticulation avec le peroxyde

Il faut mentionner premièrement que la réticulation est une opération qui modifie la structure moléculaire du polymère. Elle consiste à lier les chaînes de molécules par des liaisons radiales (pontage des chaînes moléculaires) et à les transformer en un réseau tridimensionnel qui permet d'éviter le glissement de toutes les chaînes moléculaires les unes par rapport aux autres [38]. La réticulation peut être schématisée comme suit [39, 40] :



**Figure. II.2 :** Processus de réticulation : (a) polymère linéaire (b) polymère tridimensionnel.

#### I.7.2.3 Mesure du degré de réticulation

Le taux de réticulation est caractérisé par le nombre de pontages qui prennent la place des groupes réactifs (doubles liaisons, atome d'hydrogène allyliques,...). Le processus s'arrêtera lorsque la totalité des groupes réactifs aura été consommé [40]. Le taux de réticulation peut être déterminé par différentes méthodes :

- Mesure de la solubilité dans un solvant approprié (xylène ou toluène) [41].
- Mesure de la déformation à chaud sous contrainte « Hot-Set-test » [42, 43].
- L'analyse enthalpique différentielle qui permet de mettre en évidence la relation existant entre la température de fusion cristalline du polyéthylène et son taux de réticulation [44].

#### I.7.2.4 Procédés de fabrication des câbles isolés au PRC

Jusqu'à la fin des années 1970, le seul procédé utilisé industriellement était la réticulation par voie chimique en présence de peroxyde et sous pression de vapeur d'eau. Depuis le début des années 1980 sont apparus de nouveaux procédés dont certains s'affranchissent du peroxyde [38].

### **a. Réticulation à la vapeur d'eau**

La ligne à vulcanisation continue, utilisée pour la mise en œuvre des câbles isolés au PRC, est constituée de l'association d'une extrudeuse suivie d'une ligne tubulaire divisée en deux sections, l'une correspondant à la zone de chauffage où la mise en température du matériau est obtenue en utilisant de la vapeur d'eau sous pression (10 à 15 kg/cm<sup>2</sup>), la deuxième étant la zone de refroidissement, par l'eau également sous pression [45]. Ce procédé le plus fréquemment mis en œuvre industriellement, est appelé " Steam Curing Process" (S.C.P). Pendant la réaction de réticulation, des produits de décomposition gazeux sont libérés, donnant lieu à des microcavités dont le nombre est de l'ordre de 10<sup>6</sup>/mm<sup>3</sup> et la taille varie de 1 à 20 μm, ce qui laisse introduire de l'eau en quantité notable dans l'isolant (jusqu'à 200ppm en masse) [46]. Afin d'empêcher qu'il ne se forme des occlusions dans l'isolation, il est nécessaire de maintenir une haute pression de vapeur sur tout le cycle de réticulation.

### **b. Réticulation en gaz inerte chauffé**

Le principe est le même que précédemment, seulement la vapeur d'eau est remplacée par un gaz inerte, l'azote porté à 300°C sous une pression de 10kg/cm<sup>3</sup>. Ce procédé permet d'atteindre des températures de réticulation plus élevées que dans le procédé S.C.P. L'inconvénient de cette méthode, est qu'elle entraîne plus de contamination que celle de la vapeur [47]. Certains auteurs ont montré que le transfert de chaleur, de la surface à la couche interne du câble, dépend de l'épaisseur de l'isolant et de la vitesse du fluide [47]. Ce procédé permet de réticuler une épaisseur importante d'isolant presque aussi rapidement que dans le cas où l'on utiliserait la vapeur d'eau, si l'on dispose d'une vitesse de gaz convenable [45]. L'utilisation du chauffage par gaz sous pression élimine le risque d'inclusion d'humidité dans l'isolant et du fait que le gaz est porté à haute pression, le nombre et la grosseur des vacuoles diminuent sensiblement, ce qui est très important pour les câbles MT et HT.

### **c. Réticulation par radiation**

Le procédé désigné sous les termes de " Radiant Curing Process" (R.C.P) utilise un chauffage par infrarouge d'un gaz inerte (N<sub>2</sub> ou SF<sub>6</sub>) sous pression, de sorte que la réticulation se produise à une température voisine de 300°C, alors que dans le procédé S.C.P, la température que l'on atteint pour scinder le peroxyde dépend de la pression de la vapeur et se trouve limitée à 200°C environ par la tenue mécanique du tube de réticulation. Le refroidissement s'opère ici par l'eau à une pression égale à celle du gaz inerte. Les vitesses de réticulation du procédé sont supérieures à celles du procédé S.C.P [45]. L'avantage de ce procédé réside d'une part dans l'absence de vapeur qui a pour conséquence une diminution importante du taux d'humidité et des microcavités (vacuoles) dans l'isolation, d'autre part, le chauffage et la pressurisation étant indépendants, la température et la pression peuvent être réglées séparément.

#### d. Réticulation aux ultrasons

L'idée de base de la méthode est de réduire le temps de réticulation en utilisant un chauffage par mise en vibration du milieu. Elle met à profit les propriétés viscoélastiques du polyéthylène conduisant à la production de chaleur lorsque ce matériau est soumis à des vibrations dynamiques telles que les ondes sonores ou ultrasonores. On utilise l'eau comme milieu d'irradiation de sorte que l'onde sonore soit transmise en quasi-totalité. Les fréquences utilisées sont comprises entre 400 et 500kHz. Cependant, si l'on ne met en œuvre que les ultrasons comme moyen de chauffage, la température est plus importante près du conducteur et la réticulation se trouve plus complète au centre, c'est pourquoi, pour la partie extérieure du câble, on est conduit à adjoindre un chauffage classique par vapeur d'eau. Les avantages de ce procédé sont doubles : d'une part la longueur du tube de réticulation peut être réduite de moitié, d'autre part, la vitesse de production peut être augmentée d'un facteur de 1.5 par rapport au procédé S.C.P. Dans ce procédé, la taille des cavités est comprise entre 1 et 15 $\mu$ m [45].

#### e. Procédé de réticulation SIOPLAS

Ce procédé se distingue totalement des précédents car il ne fait pas intervenir la décomposition d'un peroxyde. Ici, une première réaction chimique a pour effet de greffer des groupes polyfonctionnels du type organosilanes (dérivé organique du Silicium) sur la chaîne du polyéthylène. Dans une deuxième réaction les pontages sont établis après condensation de groupes Alkoxy [45]. La caractéristique de ce procédé est telle qu'après la première étape, l'isolation est toujours thermoplastique et peut être extrudée sur un conducteur. L'extrusion sur le conducteur est réalisée à partir d'une ligne classique alimentée par le mélange composé d'une part des granulés de polyéthylène greffé, de silicone et de l'initiateur de greffage, d'autre part des granulés formés par le mélange de polyéthylène, d'antioxydant et d'un catalyseur. Les pontages entre chaînes de polyéthylène se font lors d'une opération ultérieure. Le câble est mis sur le touret après extrusion et stocké dans un lieu humide à la pression atmosphérique ou immergé dans l'eau chaude à environ 90°C. La durée de réticulation dépend de l'épaisseur de l'isolant, et est de 1 à 4 heures pour les câbles BT [38]. La réticulation en une seule étape (procédure MONOSIL) est comparable à la précédente, mais les réactions de greffage et de pontage sont faites en une seule phase à chaud. La teneur en humidité dans l'isolant (20 à 200 ppm en masse) est inférieure à celle obtenue par la réticulation par les peroxydes en phase vapeur car la réticulation par les silanes s'effectue à une température inférieure à 100°C où est moins soluble dans le polyéthylène. Le polyéthylène réticulé au silane est appelé PRS.

### I.8 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous avons donné quelques rappels sur les polymères. En effet, nous avons donné les définitions de leurs différentes structures et caractéristiques. Nous avons aussi classé les polymères selon leurs propriétés.

Dans la deuxième partie du chapitre, nous avons présenté le matériau choisis pour ce projet. En effet, nous avons présenté un câble de transport d'énergie électrique, et quelques méthodes de réticulation du polyéthylène et aussi les procédés de fabrication des câbles.

## *Chapitre II*

*Effet du vieillissement  
thermique sur les polymères*

## II.1 Introduction

Le vieillissement est défini comme étant une dégradation provoquant un processus irréversible qui entraîne un changement significatif dans la structure du matériau. Le changement est classiquement caractérisé par une perte des propriétés initiales (poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction). Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés en deux catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique.

## II.2 Vieillissement thermique des isolants à base de polymères

Le vieillissement thermique peut faire intervenir des phénomènes purement physiques (dégazage, migration de plastifiants, évolution de la morphologie), ou chimiques parmi lesquels l'oxydation par l'oxygène atmosphérique, qui joue un rôle prépondérant. Ces phénomènes peuvent affecter la structure chimique du polymère, ou dans certains cas, concerner seulement les additifs (problèmes d'incompatibilité d'adjuvants) [48,49].

### II.2.1 Vieillissement physique

Le vieillissement physique au sens large englobe tous les phénomènes dans lesquels la structure chimique des macromolécules et autres constituants du polymère n'est pas modifiée [50,51]. Pour les matériaux à constitution unique (comme PE, PRC,...), un certain nombre de processus physiques peuvent affecter leurs propriétés. Cela peut comprendre le ramollissement du matériau au-delà de sa température de transition vitreuse ou au-delà du point de fusion de sa partie cristalline [52]. Le processus physique peut résulter:

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

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

#### II.2.1.1 Sans transfert de masse

##### II.2.1.1.1 Vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie

Les variations de volume et d'enthalpie sont en fait deux aspects différents (mais parallèles) d'un même phénomène d'évolution de la configuration du réseau macromoléculaire à l'état vitreux [53]. Il s'agit en fait d'un phénomène lié à l'instabilité propre du matériau amorphe au-dessous de sa température de transition vitreuse. Dans les polymères semi-cristallins (PE, PP,...), certains segments stéréo réguliers (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 diminution du taux de cristallinité [50].

##### II.2.1.1.2 Vieillissement par chocs thermiques

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

### a. Gradient de température dans l'épaisseur

Les matériaux organiques sont, sauf cas particuliers, des isolants thermiques. Lorsque la température du milieu varie rapidement, un gradient de température s'instaure dans l'épaisseur du matériau d'où la dilatation différentielle zone superficielle - zone interne. Dans le cas d'un choc thermique de grande amplitude, une seule excursion en température peut entraîner la rupture. Dans le cas de cycles de plus faibles amplitudes, l'endommagement peut intervenir à long terme, le matériau étant sollicité en fatigue [51,53]

### b. Matériaux hétérogènes

Dans les matériaux composites, soumis à des variations de température, les dilatations différentielles entraînent des contraintes internes susceptibles d'endommager le matériau. Il s'agit d'un phénomène de fatigue mécanique. La dilatation superficielle est alors due à la différence de coefficient de dilatation des phases en présence [50,51].

#### II.2.1.1.3 Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif

En milieu tensioactif, les polymères sont le siège de fissurations dans les zones les plus contraintes et ceci après un temps pouvant varier entre quelques minutes et quelques jours, selon les conditions et la qualité des polymères. Le phénomène de fissuration est lié au développement de forces de tension superficielles à l'interface polymère-liquide. Il dépend de plusieurs paramètres à savoir la contrainte mécanique, la température et la tensioactivité du liquide dont la viscosité détermine la vitesse de pénétration dans les fissures. Aux paramètres extérieurs, s'ajoutent les paramètres internes ; nous pouvons citer : la structure du polymère, la distribution des masses moléculaires et la morphologie du polymère (distribution de tailles de cristallites et sphérolités) [50].

#### II.2.1.2 Avec transfert de masse

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

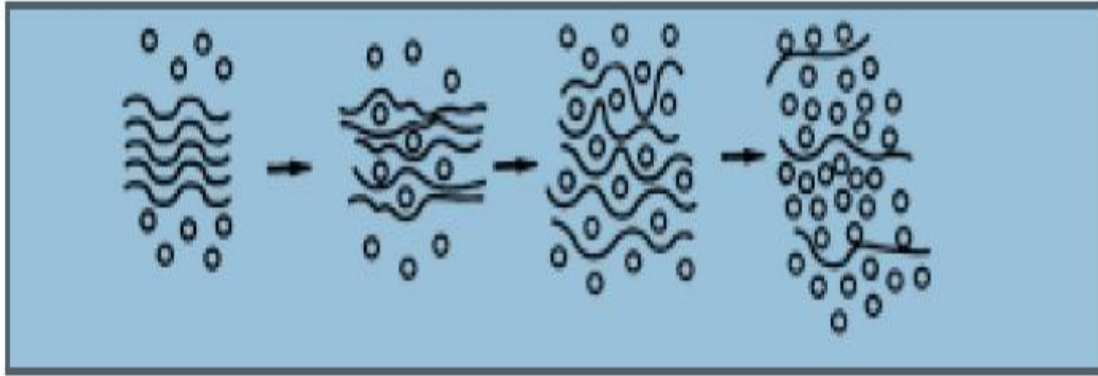
##### II.2.1.2.1 Vieillessement par absorption de solvants

La pénétration du solvant dans un polymère est influencée par les facteurs suivants [50]:

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

Les conséquences physiques de ce type de vieillissement sont :

- **Plastification** : Elle se traduit par une modification du comportement mécanique (diminution du module d'élasticité, de la contrainte au seuil d'écoulement et de la contrainte à la rupture, augmentation de l'allongement à la rupture) [50].
- **Gonflements différentiels** : Ils peuvent se produire au niveau microscopique si le matériau est hétérogène, posant un problème d'instabilité dimensionnelle ou de contraintes internes qui se développent à l'interface et peuvent conduire à des ruptures mécano-chimiques des chaînes [50,54].



**Figure II.1** : Schématisation de la pénétration d'un solvant à l'intérieur d'un polymère

#### II.2.1.2.2 Vieillessement par migration d'adjuvants

La plus part des adjuvants incorporés dans la résine lors de la mise en œuvre du polymère, se déplacent du matériau vers l'environnement au cours de fonctionnement sous les conditions de service. Le transfert de ces petites particules s'effectue en trois mécanismes principaux :

##### a. L'évaporation

C'est le cas le plus fréquemment rencontré dans les applications électriques (isolations de câble). Les molécules de plastifiant à la surface peuvent donc passer dans l'atmosphère, d'où la naissance d'un gradient de concentration dans l'épaisseur du matériau. L'apparition de ce gradient entraîne la diffusion du plastifiant du cœur vers la surface conduisant à sa disparition progressive [50].

La capacité d'évaporation du plastifiant est directement liée au poids moléculaire de ce dernier [55]. Le phénomène d'évaporation se manifeste dans la dégradation des polymères utilisés dans l'isolation des câbles sous la forme d'une perte de masse [56,57] et affecte considérablement les propriétés mécaniques du polymère [58,59].

##### b. L'extraction

Les phénomènes d'extraction sont à prendre en compte dans les cas de contact entre un polymère et un milieu liquide. Ici, c'est la stabilité de l'adjuvant dans le liquide qui est susceptible de jouer le rôle le plus important et qui sera en tout cas le premier paramètre à prendre en compte lors du choix du matériau [60,54].

##### c. L'exsudation

L'exsudation n'est que le résultat d'une évolution du matériau vers l'équilibre. Dans certains cas, le mélange (polymère + adjuvants) peut être destabilisé par un corps tiers provenant de l'environnement [60,54].

### II.2.1.3 Influence de vieillissement physique sur les propriétés du polymère

Le vieillissement physique sans transfert de masse affecte toutes les propriétés dépendant du volume libre et de la mobilité moléculaire. La masse volumique augmente, le coefficient de dilatation et le facteur de pertes diélectriques diminuent [50]. H. St. Onge et S. Péliou [61] ont montré aussi que la rigidité diélectrique dépend de la théorie de volume libre et de la cristallinité qui sont des phénomènes liés au vieillissement physique sans transfert de masse.

### II.2.2 Vieillessement chimique

Par définition, le vieillissement chimique d'un polymère est un phénomène donnant lieu à la modification de la structure chimique des macromolécules [51]. Le vieillissement chimique d'un polymère résulte de son interaction avec le milieu environnant. Il peut être pertinent de classer les différents types de vieillissements chimiques en fonction de la nature du paramètre environnemental responsable du processus de dégradation [53]. En pratique, le vieillissement chimique se superpose souvent à un vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent [50]. Nous avons répertorié ici ces différents paramètres (et le type de vieillissement chimique engendré):

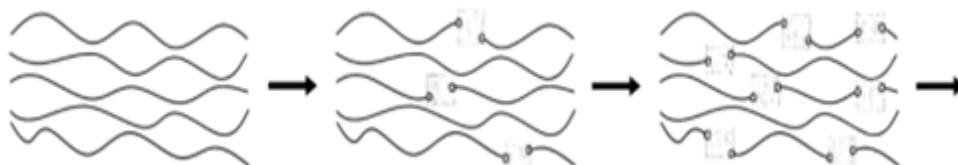
- La température (vieillessement thermique)
- Les rayonnements (vieillessements photochimique et radiochimique)
- Les agents réactifs (vieillessement chimique en milieu réactif)
- Les organismes vivants (vieillessement biochimique)

Dans le cadre de notre travail, seul le vieillissement chimique causé par la température sera abordé. Les principaux types de réactions intervenant lors de ce vieillissement sont les suivants :

#### II.2.2.1 Coupure de chaînes statistiques

Les coupures des chaînes statistiques se produisent sur des sites distribués de manière aléatoire dans le réseau macromoléculaire. Une grande variété de mécanismes chimiques peut être la cause de coupure statistique de chaînes. On peut citer la thermolyse, coupure  $\beta$ , l'hydrolyse et la radiolyse [54].

Sur le plan de la structure, ces coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moléculaire moyenne dans le cas des polymères linéaires, et une diminution du taux de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels. Les propriétés physiques, élastiques et thermiques sont très peu affectées par les coupures de chaînes statistiques. Cependant, les coupures de chaînes affectent considérablement les propriétés mécaniques car elles sont responsables de la fragilisation du matériau [50].



**Figure II.2 :** Coupure de chaînes statistiques

### II.2.2.2 Dépolymérisation

La dépolymérisation est un cas particulier de la réaction de coupure de chaînes. Elle conduit à l'élimination d'un fragment moléculaire (monomère), et à une diminution très faible et rapide de la masse moléculaire. Une coupure de chaîne crée un site actif qui déstabilise la liaison monomère voisine et entraîne l'élimination séquentielle de molécules de monomère. La dépolymérisation est donc l'inverse de la polymérisation, elle est d'autant plus facile que l'énergie de liaison monomère est faible [50].

### II.2.2.3 Réticulation

La réticulation, comme nous l'avons signalé dans le chapitre précédent, est la réaction conduisant à la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines. Elle se traduit par une diminution de la mobilité moléculaire. Dans le cas des polymères linéaires de taux de réticulation modérés, la réticulation se traduit par l'apparition de chaînes plus ramifiées et de masse moléculaire plus élevée que ce qui existe dans les chaînes initiales. Dans le cas des polymères tridimensionnels, la réticulation se traduit par une augmentation de la concentration en nœuds de réseau. Elle peut être suivie par une diminution du taux de gonflement, et par une augmentation de la température de transition vitreuse  $T_v$  et du module d'élasticité [62].

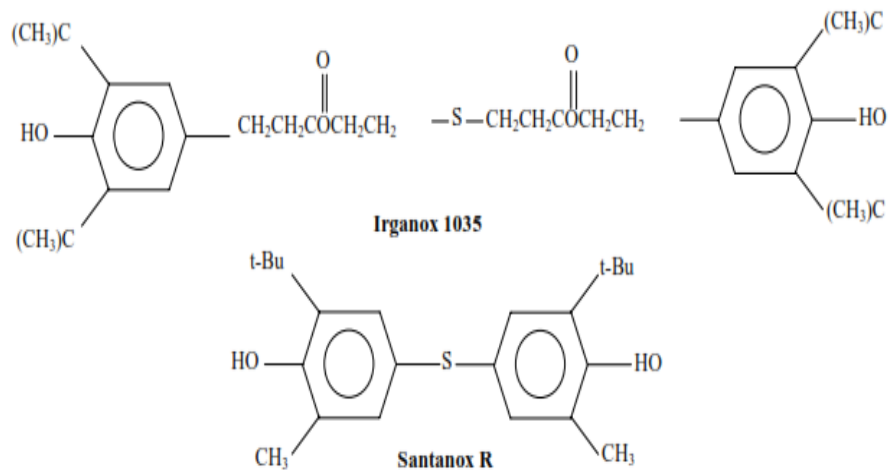
Les propriétés physiques des matériaux sont peu affectées à l'exception la solubilité qui diminue.

Au plan des propriétés mécaniques, la réticulation conduit à une augmentation du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture et de la température de ramollissement. Dans le cas des polymères initialement linéaires, une réticulation modérée peut également conduire à une augmentation de l'allongement à la rupture [63,64]. Dans le cas réel de vieillissement, le PE peut subir simultanément des coupures de chaînes et une réticulation. Ses propriétés évoluent alors en fonction de la part prise par chacun des processus [50].

### II.2.2.4 Oxydation

Le vieillissement thermique des polymères conduit à une oxydation de chaînes carbonées entraînant ainsi une dégradation des propriétés électriques [65,66] et mécaniques [67]. L'oxydation se manifeste au cours du vieillissement sous la forme d'une accumulation des groupes carbonylés (acides, cétone, aldéhydes,...) [68]. La concentration de ces groupes est d'autant plus importante dans la partie amorphe que dans la partie cristalline d'un polymère semi-cristallin, à cause de la diffusion facile de l'oxygène dans cette partie [69]. Plusieurs facteurs affectent le phénomène d'oxydation des polymères, on peut citer : la non saturation du polymère, la présence des ions métalliques (processus de fabrication), la présence des groupes chimiques tels que les groupes carbonylés, les hydroperoxydes, les catalyseurs et les antioxydants, avec ainsi la structure et la morphologie du matériau (densité, ramifications, cristallinité,...) [70].

Pour faire face au problème de la dégradation oxydante des isolants à base des polymères, des antioxydants sont incorporés à la résine du matériau. La qualité et la quantité de l'antioxydant ajouté joue un rôle très important dans la stabilité à l'oxydation du matériau [71]. Les principaux antioxydants utilisés dans la fabrication des câbles à base des polymères sont Irganox 1035 et Santanox R, dont les formules chimiques sont les suivantes [72,73] :



**Figure 2.2.4** : Principaux antioxydants utilisés dans la fabrication des câbles

### II.3 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que le vieillissement thermique des isolants solides fait intervenir un vieillissement physique et un vieillissement chimique. Le vieillissement physique est caractérisé par une modification de la morphologie liée à la mobilité moléculaire, qui sont des phénomènes sans transfert de masse incluant le vieillissement par relaxation de volume d'enthalpie, et par chocs thermiques et la fissuration sous contrainte en milieu tensioactif, et par les phénomènes de transfert de masse incluant le vieillissement par absorption des solvants, et par immigration d'adjuvants. Quant au vieillissement chimique, il faut intervenir les phénomènes de coupures de chaînes statistiques, de dépolymérisation, de réticulation, et d'oxydation.

## *Chapitre III*

### *Techniques expérimentales*

### III.1 Introduction

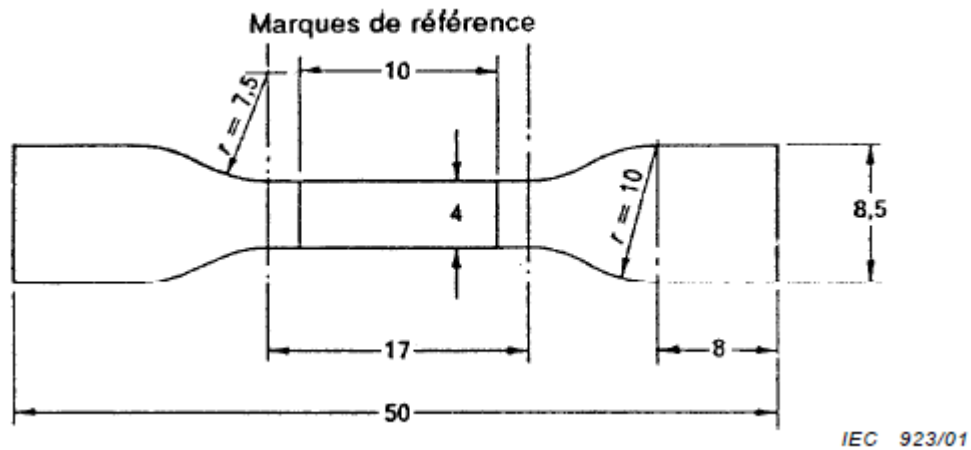
Dans ce chapitre, nous présentons les différentes techniques expérimentales utilisées lors des essais réalisés concernant l'effet de la contrainte thermique sur l'isolation en polyéthylène réticulé chimiquement. Des essais mécaniques sont réalisés au laboratoire de physique de l'Electro-Industries d'AZAZGA (Tizi-Ouzou) spécialisée dans la fabrication des transformateurs et des moteurs électriques afin de suivre l'évolution de la résistance à la traction, l'allongement à la rupture et dureté de surface. Nous avons aussi fait des mesures diélectriques à l'aide de LCR mètre (permittivité relative, facteur de pertes, indice de pertes et résistivité transversale), des mesures physiques (perte de masse, absorption d'eau et changement d'apparence) au laboratoire de haute tension de l'université UMMTO, et des analyses MEB et microscopie optique.

### III.2 Préparation des échantillons

Pour nos essais, nous avons découpé des éprouvettes sous forme carrées de 2cm\*2cm pour les caractérisations diélectriques et propriétés physiques et d'autres sous forme d'haltères pour les essais mécaniques (figure III.1).



**Figure III.1** : Eprouvette carrée et sous forme d'haltère.



**Figure III.2 :** Dimensions d'une éprouvette sous forme d'haltère

### III.3 Dispositifs expérimentaux

#### III.3.1 Vieillessement thermique

Le vieillissement thermique des échantillons se fait dans deux étuves thermo ventilée à des températures constantes réglées à 80°C et 100°C (figure III.3), pour une période de 2400 heures. Toutes les 200 heures on retire des échantillons pour faire des essais diélectriques et des essais mécaniques.



**Figure III.3 :** Etuves thermo ventilées.

#### III.3.2 Conditionnement des éprouvettes

Le conditionnement des éprouvettes se fait dans un dessiccateur (figure III.4) pendant 20 heures pour chaque prélèvement.



**Figure III.4 :** Dessiccateur

### III.3.3 Dispositif pour les essais diélectriques

Les caractéristiques diélectriques des éprouvettes sont mesurées à l'aide d'un LCR mètre de type Instek –LCR 817. Cet appareil permet la mesure précise de la permittivité relative, du facteur de dissipation et de la résistivité transversale, sous faible tension (excède pas 2V), sur une gamme de fréquence allant de 12Hz à 10000Hz. Le LCR mètre est reliée à une cellule de mesure qui comporte deux électrodes cylindriques et identiques en bronze. Les éprouvettes soumises au contrainte électrique sont placées dans cette même cellule connectée à l'analyseur d'impédance avec des câbles les plus courts possibles. Les propriétés diélectriques sont mesurées sous une tension de 1V avec des fréquences allant de 0.5KHz à 10KHz.



**Figure III.5 :** LCR mètre

### III.3.4 Dispositif pour les essais mécaniques

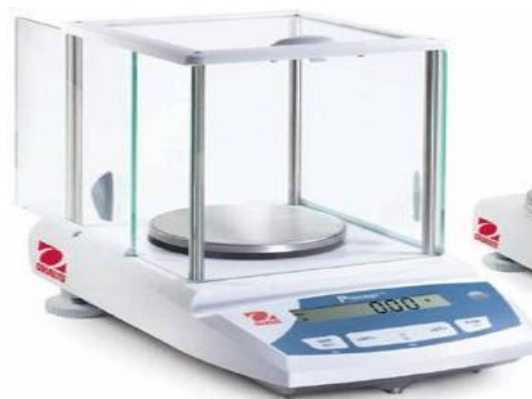
L'appareil utilisé pour les essais mécaniques est une machine pour essai de traction. Elle est conçue pour étendre une éprouvette de dimensions normalisées à une vitesse constante et appropriée d'application de la charge et pour mesurer la force de rupture par traction ainsi que l'allongement à la rupture. L'appareil comprend un dynamomètre muni de mâchoires exerçant un effort de traction croissant. L'une des mâchoires est fixe, l'autre se déplace à une vitesse constante (Figure III.7).



**Figure III.6 :** Machine de la traction.

### III.3.5 Dispositif pour les propriétés physiques

Afin de déterminer l'évolution de la perte de masse et d'absorption d'eau on fait la pesée des éprouvettes avec une balance de précision à cage avec une erreur de  $10^{-5}$ g (figure III.5), cette balance est enfermée à l'intérieur d'une enceinte afin d'éviter tout courant d'air. L'éprouvette à peser est introduite par la porte de l'enceinte qui doit être fermée lors de l'essai.



**Figure III.7 :** Balance de précision à cage.

### III.3.6 Dispositifs pour les propriétés physico-chimiques

#### III.3.6.1 Analyse MEB

La microscopie électrique à balayage (figure III.8) au laboratoire de chimie de l'UMMTO, est basée sur le principe de l'interaction électrons avec la 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 chimie d'un objet solide.



**Figure III.8 :** Microscope électronique à balayage.

#### III.3.6.2 Microscopie optique

Nous avons visualisé la surface des échantillons vieillis à l'aide d'un microscope optique de marque Hund WETZLAR relié à un ordinateur qui se trouve au laboratoire des sciences des matériaux au département de Génie Mécanique de l'UMMTO (figure III.9).



**Figure III.9 :** Microscope optique

### III.4 Mesure des propriétés du PRC

#### III.4.1 Mesures des propriétés diélectriques

Le facteur des pertes diélectriques, la résistance d'isolement et la capacité de l'éprouvette sont obtenues par une lecture directe sur le LCR mètre. La permittivité relative, l'indice de pertes diélectriques et la résistivité transversale nous allons les calculés par des équations.

##### III.4.1.1 Permittivité relative

Nous avons déterminé la permittivité relative à l'aide de la relation (III.1)

$$\epsilon' = \frac{C.e}{\epsilon_0.S} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

C : la capacité

e : Epaisseur de l'isolant en cm.

S : surface de l'électrode en cm<sup>2</sup>.

##### III.4.1.2 Indice de pertes diélectriques

Nous avons déterminé l'indice de pertes diélectrique à l'aide de la relation (III.2)

$$\epsilon'' = \epsilon' \cdot \text{tg } \delta \quad (\text{III.2})$$

Avec :

$\epsilon'$  : Permittivité relative

tg  $\delta$  : Facteur de pertes diélectrique

##### III.4.1.3 Résistivité transversale

Nous avons déterminé la résistivité transversale à l'aide de la relation (III.3)

$$\rho = \frac{R.S}{L} \quad (\text{III.3})$$

Avec :

$\rho$ : Résistance transversale en ohm.cm

R : Résistance d'isolement

S : Surface de l'électrode en cm<sup>2</sup>

L : Epaisseur de l'éprouvette en mm

### III.4.2 Mesures des propriétés mécaniques

Avant l'essai, nous avons tracé deux repères distants de 10 mm sur la partie étroite de l'éprouvette. En effet, c'est sur cette partie que se produit la rupture. Ensuite nous avons mesuré la section droite de l'éprouvette.

L'essai consiste à soumettre l'éprouvette à la traction à une vitesse constante (50 mm/min) jusqu'à sa rupture. On mesure simultanément l'allongement à la rupture et la résistance à la traction sur une même éprouvette CEI 502.

La dureté de surface se mesure sur d'autres éprouvettes.

#### III.4.2.1 Mesure de la résistance à la traction

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

$$R_T = \frac{F_t}{S} \quad \text{(III.4)}$$

Avec :

$R_T$  : Résistance à la traction en  $N/mm^2$ .

$F_t$  : force de la traction en N.

$S$  : Section droite de l'éprouvette en  $mm^2$  (la largeur de l'éprouvette par son épaisseur).

#### III.4.2.2 Mesure de l'allongement à la rupture

L'allongement à la rupture est donné en pourcentage et régit par la relation suivante.

$$A(\%) = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad \text{(III.5)}$$

Avec :

$L_0$  : Longueur mesurée entre les deux repères avant la rupture de l'éprouvette ( $L_0 = 10$  mm)

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

#### III.4.2.3 Mesure de la dureté de surface

La dureté de surface est un paramètre qui nous permet d'évaluer les propriétés mécaniques des polymères. Elle est directement liée au mécanisme de polymérisation et aux transitions mécaniques, telle que la transition vitreuse. Dans notre étude, la mesure de cette propriété a été effectuée à l'aide d'un testeur de dureté.

### III.4.3 Mesure des propriétés physiques

#### III.4.3.1 Perte de masse

$$\frac{\Delta m}{m} (\%) = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100 \quad (\text{III.6})$$

Avec :

$m_0$  : la masse initiale.

$m$  : la masse finale.

#### III.4.3.2 Absorption d'eau

L'absorption d'eau est donnée en pourcentage par la formule suivante :

$$w = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (\text{III.7})$$

Avec :

$W_1$  : La masse de l'éprouvette à l'état sec.

$W_2$  : La masse de l'éprouvette à l'état mouillé.

### III.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les échantillons utilisés, les dispositifs expérimentaux ainsi que les méthodes de mesure des propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement, propriétés physiques (perte de masse, absorption d'eau, changement d'apparence), propriétés électriques (permittivité relative, facteur de pertes diélectrique, indices de pertes diélectriques et résistivité transversale), propriétés mécaniques (résistance à la traction, l'allongement à la rupture et la dureté de surface). Par la suite, quelques méthodes d'analyse physico-chimique MEB (laboratoire de chimie de l'UMMTO) et analyse microscopie optique (laboratoire de mécanique de l'UMMTO).

# *Chapitre IV*

## *Résultats et discussions*

### IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus lors des essais de vieillissement thermique sur le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC). Ces résultats portent sur l'évolution des propriétés diélectriques du PRC (permittivité relative, indice de pertes diélectriques, résistivité transversale, facteur de pertes diélectriques) en fonction de temps de vieillissement et de la fréquence, et sur les propriétés mécaniques (résistance à la traction, allongement à la rupture et la dureté de surface), et les propriétés physiques (perte de masse, absorption d'eau et changement d'apparence) et enfin les propriétés physico-chimiques (analyse MEB et microscopie optique).

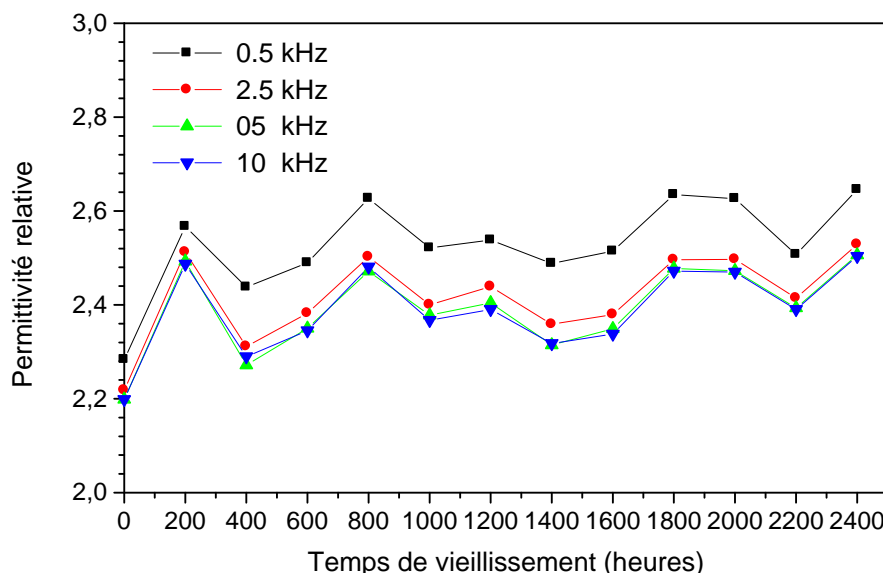
### IV.2 Influence du vieillissement thermique sur les propriétés diélectriques

#### IV.2.1 Permittivité relative

##### IV.2.1.1 Variation de permittivité relative en fonction de temps de vieillissement

La variation de permittivité relative en fonction de temps de vieillissement pour les deux températures de vieillissement (80°C, 100°C) à des fréquences constantes (0.5Khz, 2.5kHz, 5kHz, 10kHz) est illustrée sur les figures IV.2.1.1.a, IV.2.1.1.b.

Dans ces figures nous remarquons que toutes les courbes ont la même forme, une légère augmentation de la permittivité relative est observée au cours du vieillissement, mais avec une valeur importante pour la température 100°C, ainsi on remarque des pics à t=200h et t=800h pour la température 80°C, des pics a t=200h et t=1600h pour la température 100°C, lorsqu'il y a augmentation c'est le phénomène de réticulation qui sera produit et lorsqu'il y a diminution c'est le phénomène de coupure des chaînes qui sera produit [74].



**Figure IV.2.1.1.a :** Permittivité relative en fonction du temps à 80°C

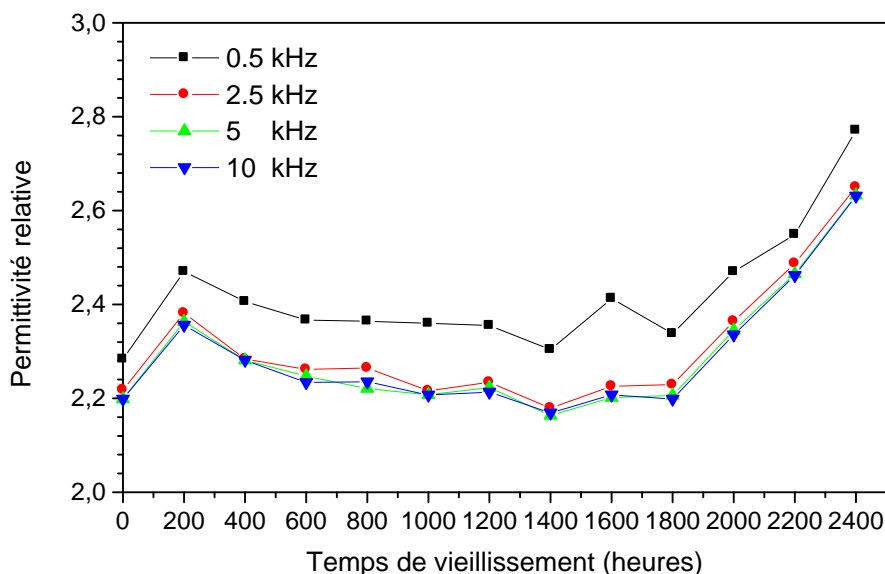


Figure IV.2.1.1.b : Permittivité relative en fonction du temps à 100°C

#### IV.2.1.2 Variation de permittivité relative en fonction de la fréquence

La variation de permittivité relative en fonction de la fréquence et à des différents temps de vieillissement (0h, 800h, 1600h, 2400h) pour les deux températures (80°C, 100°C) est illustrée sur les figures IV.2.1.2.a, IV.2.1.2.b.

Dans ces figures nous remarquons que toutes les courbes ont la même forme que l'état vierge, la permittivité relative présente des allures décroissantes pour les basses fréquences, puis devient monotone et stable pour les hautes fréquences, la diminution de la permittivité relative au début du vieillissement peut être expliquée par le phénomène de polarisation des électrodes [75,76].

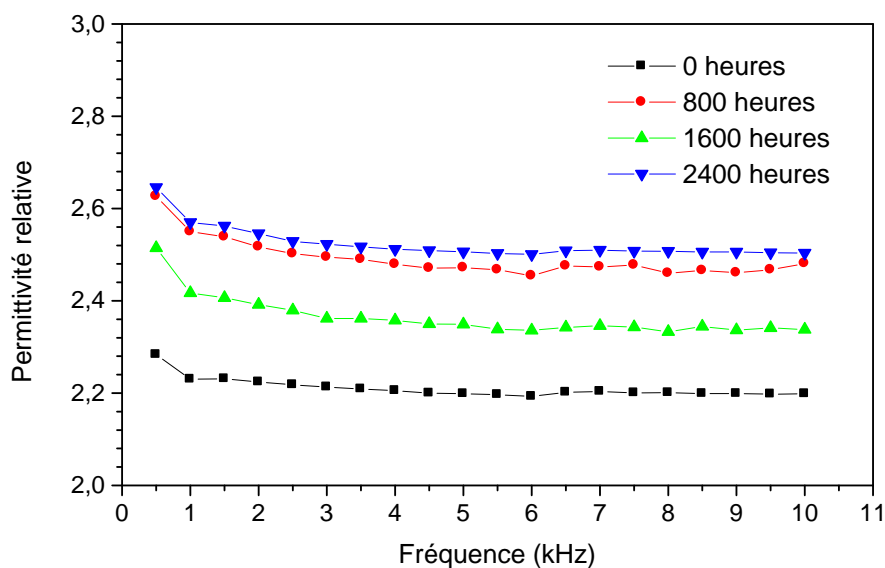
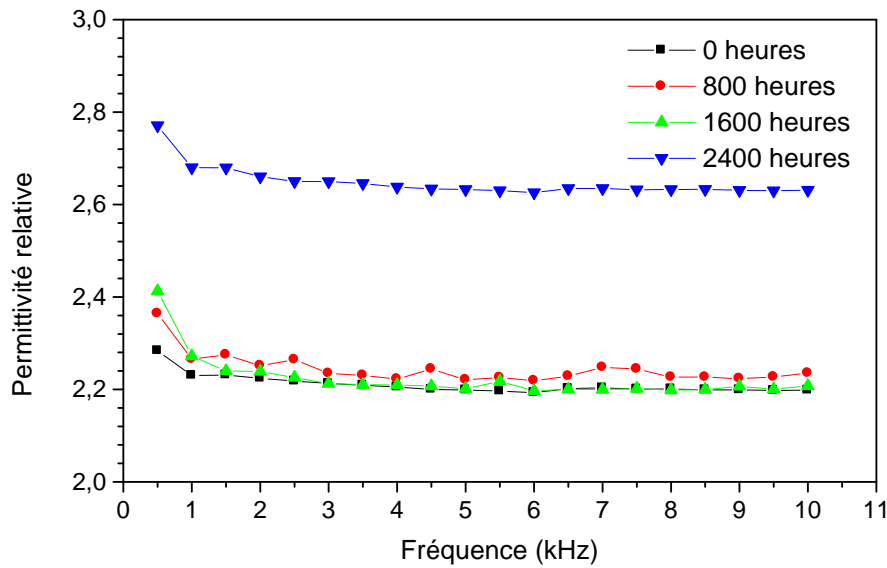


Figure IV.2.1.2.a : Permittivité relative en fonction de la fréquence à 80°C



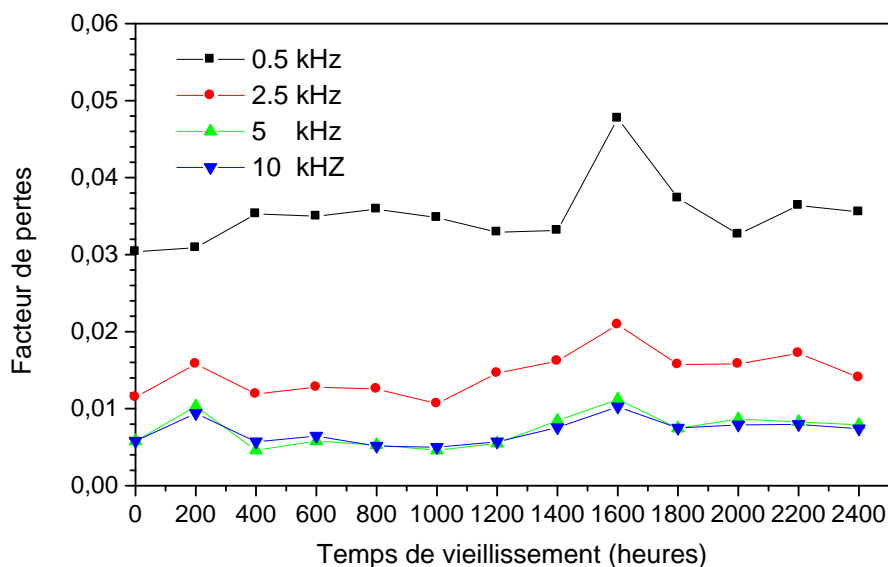
**Figure IV.2.1.2.b** : Permittivité relative en fonction de la fréquence à 100°C

## IV.2.2 Facteur de pertes diélectriques

### IV.2.2.1 Le facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement

La variation du Facteur de pertes diélectriques en fonction de temps de vieillissement pour les deux températures de vieillissement (80°C, 100°C) à des fréquences différentes (0.5kHz, 2.5kHz, 5kHz, 10kHz), est illustrée sur les figures IV.2.2.1.a, IV.2.2.1.b.

Dans ces figures nous remarquons que le facteur de pertes diélectriques présente des allures décroissantes pour les basses fréquences avant et après vieillissement, puis il devient monotone et stable pour les hautes fréquences, avec parfois des pics de relaxation (augmentation et diminution), qui seront dus aux mouvements (rotations, translations et vibrations) des segments plus ou moins longs de chaînes principales ou latérales [74,77].



**Figure IV.2.2.1.a** : Facteur de pertes diélectriques en fonction du temps à 80°C

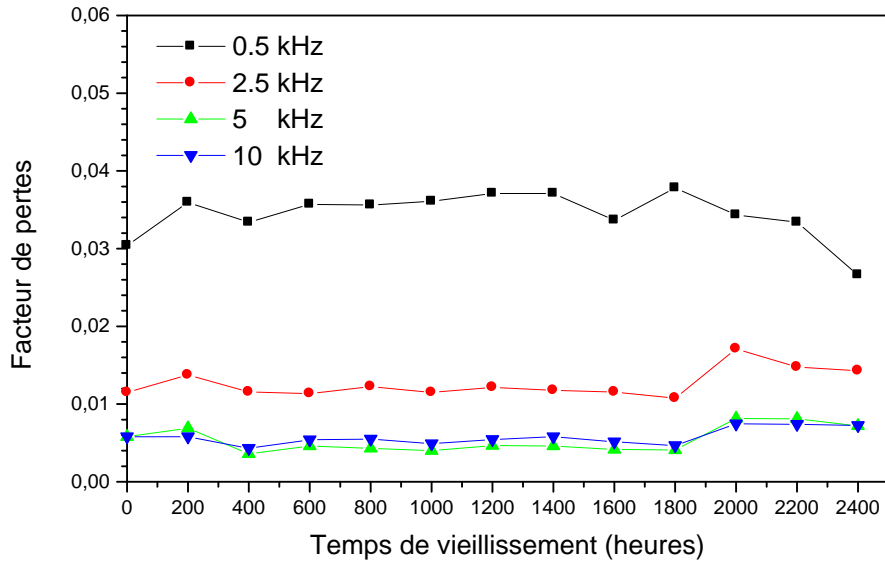


Figure IV.2.2.1.b : Facteur de pertes diélectrique en fonction du temps à 100°C

#### IV.2.2.2 Le facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence

La variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence et à température constante pour différents temps de vieillissement (0h, 800h, 1600h, 2400h) est illustrée sur les figures IV.2.2.2.a, IV.2.2.2.b.

Dans ces figures nous remarquons que le facteur de pertes présente des allures décroissantes selon deux zones à des vitesses différentes, avec la présence de quelques pics de relaxations entre les variations, zone aux basses fréquences présente des variations non monotones décroissantes avec une valeur importante, zone aux hautes fréquences présente des variations monotones, avec parfois des pics qui seront dus aux relaxations des dipôles[74].

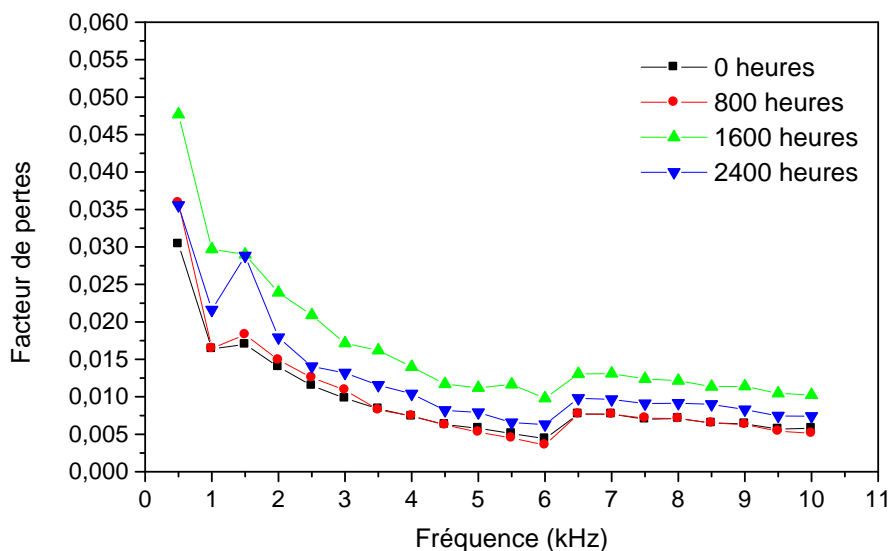


Figure IV.2.2.2.a : Facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence à 80°C

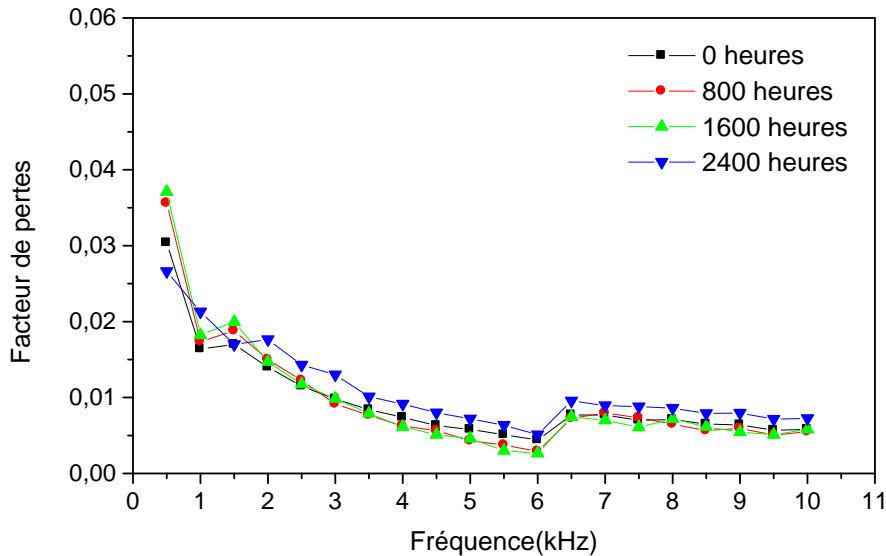


Figure IV.2.2.2.b : Facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence à 100°C

### IV.2.3 Indice de pertes diélectriques

#### IV.2.3.1 Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de temps de vieillissement

La variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de temps de vieillissement pour les deux températures de vieillissement (80°C, 100°C) à des fréquences constantes (0.5kHz, 2.5kHz, 5kHz, 10kHz). Elle est illustrée sur les figures IV.2.3.1.a, IV.2.3.1.b.

Dans ces figures nous observons une légère augmentation de l'indice de pertes au cours du vieillissement pour les deux températures 80°C et 100°C, avec la présence des pics qui seront dus à l'évolution de l'indice de pertes diélectriques qui 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 [77].

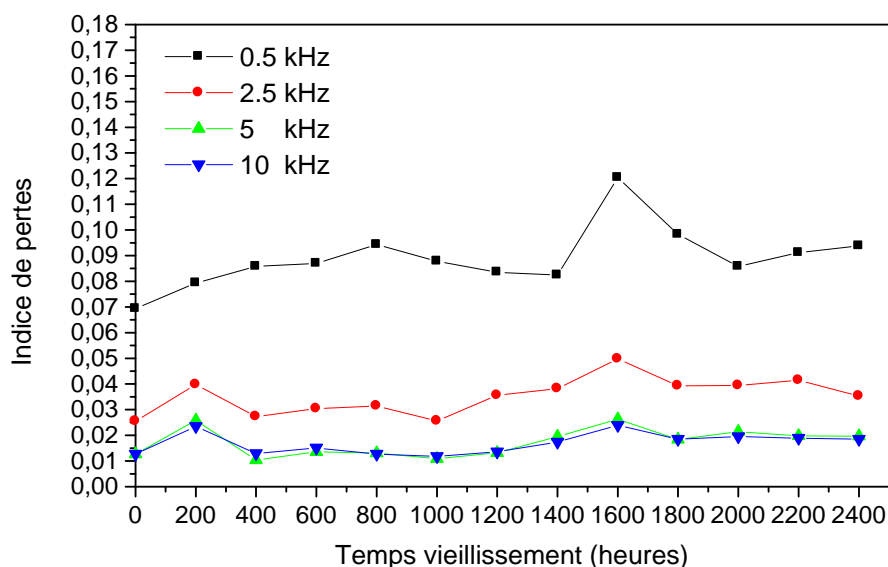


Figure IV.2.3.1.a : Indice de pertes diélectriques en fonction du temps à 80°C

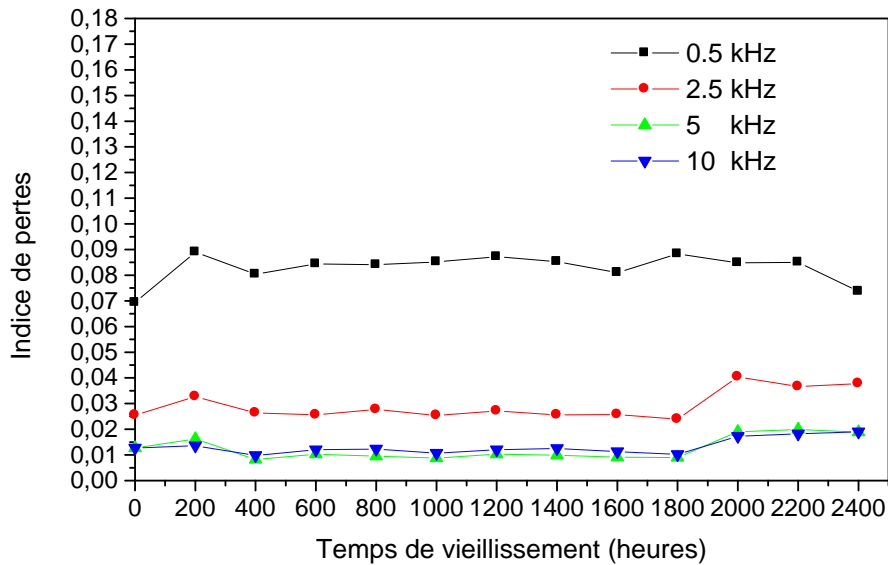


Figure IV.2.3.1.b : Indice de pertes diélectriques en fonction du temps à 100°C

#### IV.2.3.2 Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la fréquence

La variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la fréquence et à des différents temps de vieillissement (0h, 800h, 1600h, 2400h) pour les deux températures (80°C, 100°C) est illustrée sur les figures IV.2.3.2.a, IV.2.3.2.b.

Dans ces figures nous remarquons que toutes les courbes ont la même forme que l'état vierge. L'indice de pertes diélectriques présente des allures décroissantes pour les basses fréquences avant et après vieillissement, puis devient monotone et stable pour les hautes fréquences, la diminution de l'indice de pertes diélectriques peut être expliquée par la puissance perdue dans le matériau, on observe aussi des pics aux fréquences 1.5kHz et 6.5kHz pour les deux températures qui seront dus aux phénomènes de relaxation et de polarisation [75,76].

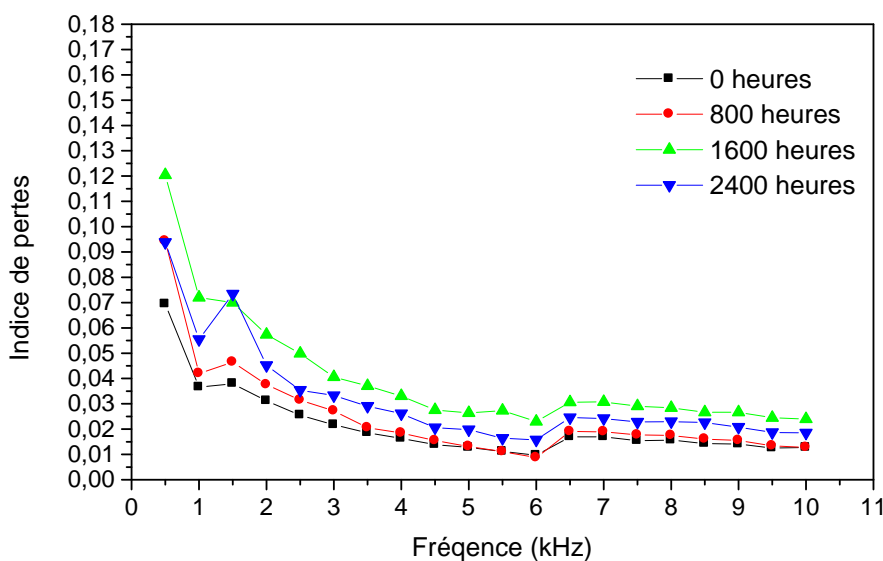


Figure IV.2.3.2.a : Indice de pertes diélectriques en fonction de la fréquence à 80°C

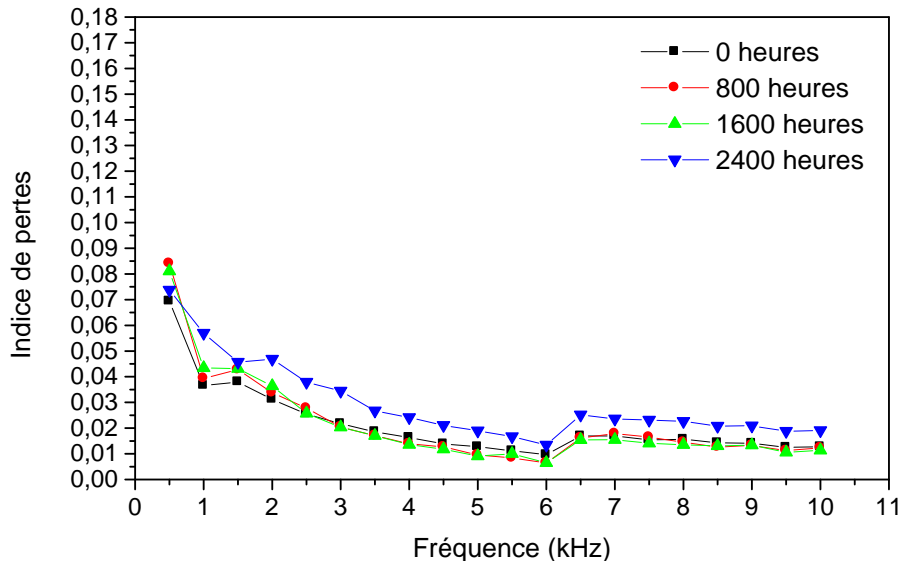


Figure IV.2.3.2.b : Indice de pertes diélectriques en fonction de la fréquence à 100°C

## IV.2.4 Résistivité transversale

### IV.2.4.1 Variation de la résistivité transversale en fonction de temps de vieillissement

La variation de la résistance transversale en fonction de temps de vieillissement pour les deux températures de vieillissement (80°C, 100°C) à des fréquences différentes (0.5kHz, 2.5kHz, 5kHz, 10kHz). Est illustrée sur les figures IV.2.4.1.a, IV.2.4.1.b.

Dans ces figures nous remarquons que toutes les courbes ont la même forme avec une légère augmentation de la permittivité relative au cours du vieillissement, pour la température à 100°C une valeur importante est observée, on remarque aussi des pics à  $t=200h$  et  $t=800h$  pour la température 80°C, des pics à  $t=200h$  et  $t=1600h$  pour la température 100°C qui présentent des augmentations et des diminutions, qui seront dus à l'humidité, apparition et disparition des porteurs de charges[74].

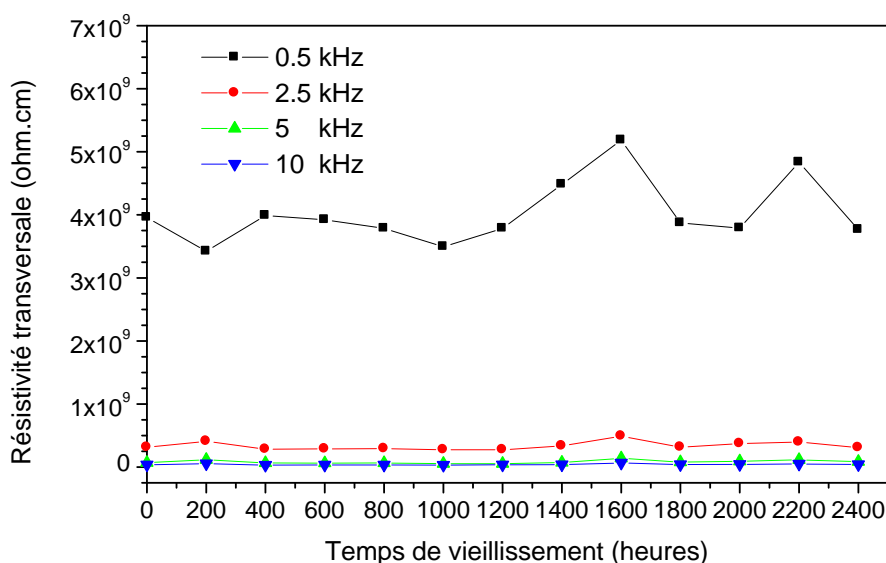


Figure IV.2.4.1.a : Résistivité transversale à 80°C

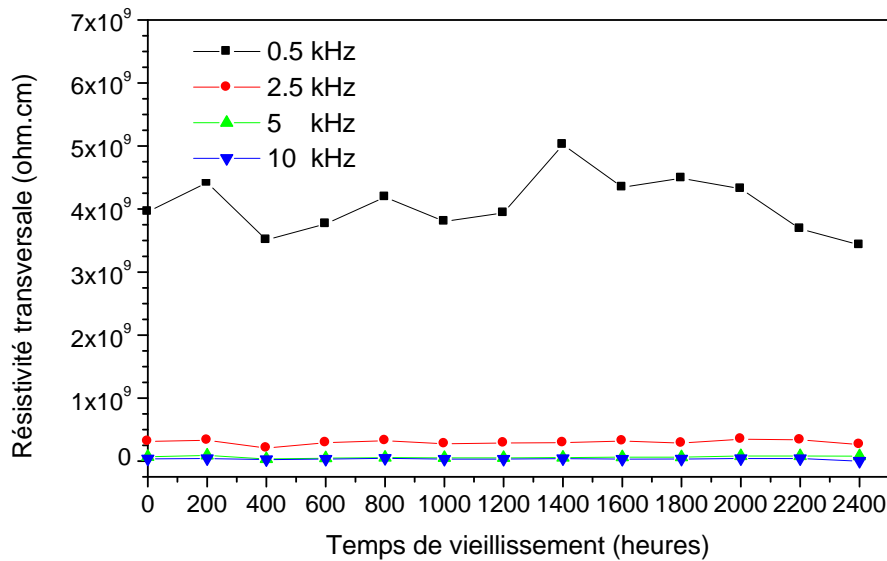


Figure IV.2.4.1.b : Résistivité transversale à 100°C

#### IV.2.4.2 Variation de la résistivité transversale en fonction de la fréquence

La variation de la résistance transversale en fonction de la fréquence et à température constante pour différents temps de vieillissement est illustrée sur les figures IV.2.4.2.a, IV.2.4.2.b.

Dans ces figures nous remarquons que la résistivité transversale diminue au cours du vieillissement avec une légère diminution, cette décroissance sera due à la génération des porteurs de charges causés par les réactions de dégradation et peut être due à l'augmentation de la mobilité de ses porteurs au cours du vieillissement [74].

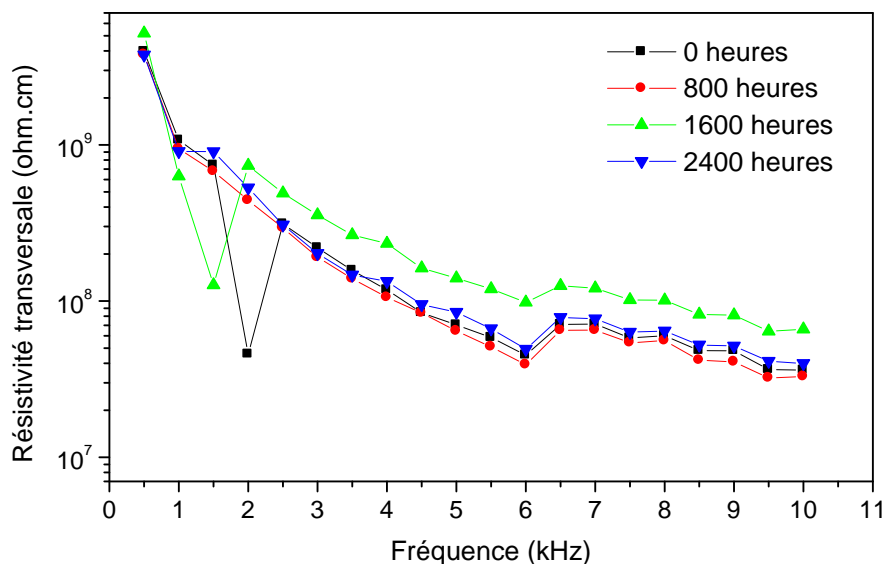
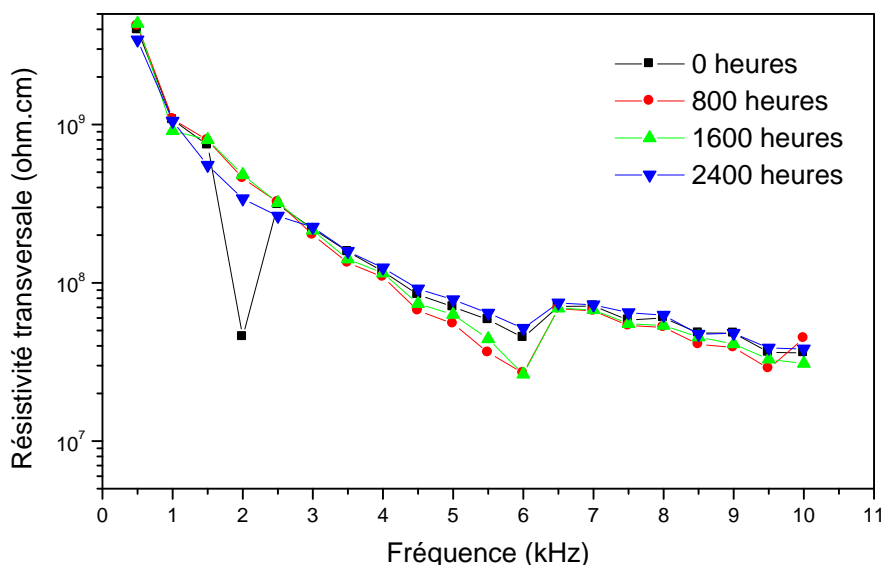


Figure IV.2.4.2.a : Résistivité transversale en fonction de la fréquence à 80°C



**Figure IV.2.4.2.b :** Résistivité transversale en fonction de la fréquence à 100°C

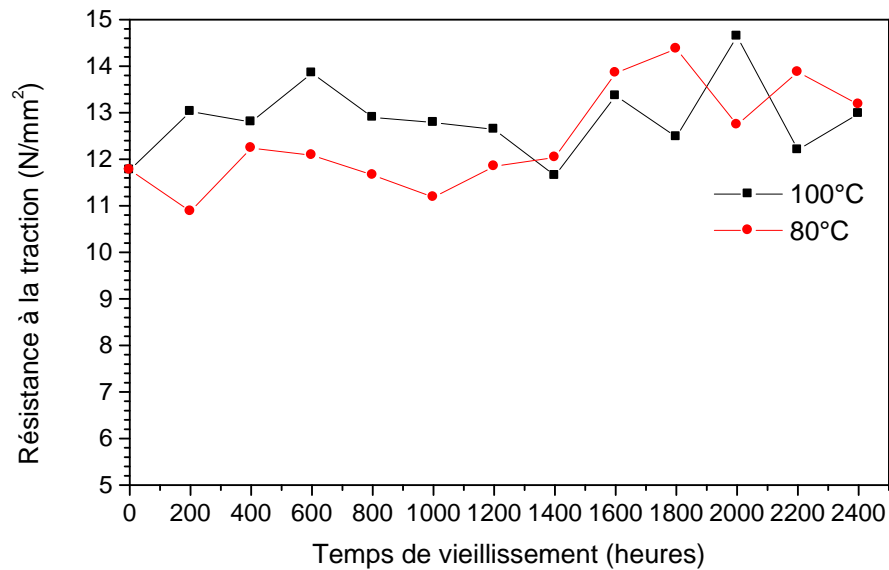
### IV.3 Influence du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques

Pour étudier le comportement mécanique du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) subi à un vieillissement thermique. On prend des éprouvettes sous forme d'haltère chaque 200h de 0h jusqu'à 2400h pour mesurer les propriétés mécaniques du PRC à savoir la résistance à la traction et l'allongement à la rupture.

#### IV.3.1 La résistance à la traction

La variation de la résistance à la traction en fonction de temps de vieillissement pour les deux températures 80°C et 100°C, est illustrée sur la figure IV.3.1.

Au cours du vieillissement nous observons une augmentation et une diminution pour certaines valeurs pour les deux températures. Ce comportement est lié à la dégradation thermo-oxydante du matériau, qui s'accompagne de coupure de chaînes et dont la vitesse augmente avec l'élévation de la température [60]. Pour les deux températures la diminution peut être expliquée par une coupure de chaîne et l'augmentation peut être expliquée par une réticulation. La valeur de l'allongement à la rupture pour 2400h est supérieure à celle de 0h. Donc le PRC subit à des réticulations.

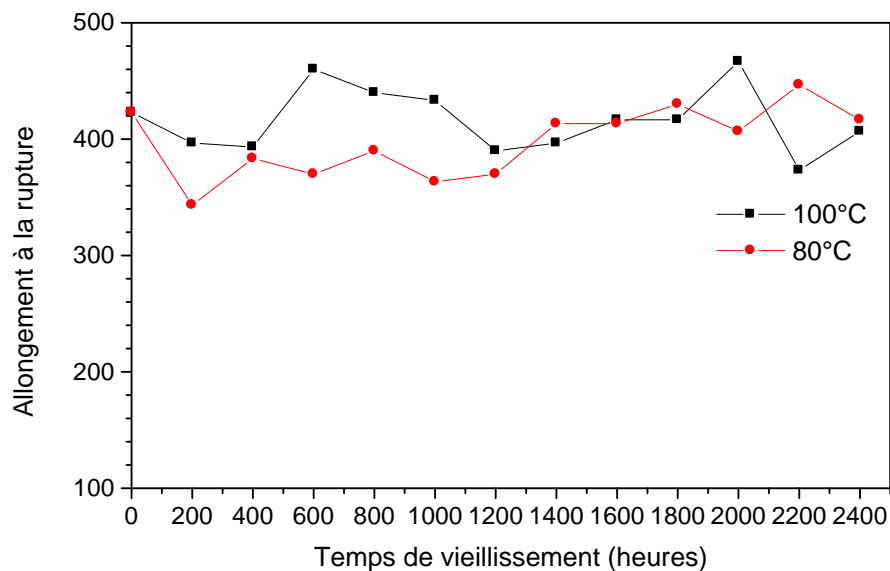


**Figure IV.3.1** : Résistance à la traction en fonction du temps à 80°C et 100°C

### IV.3.2 Allongement à la rupture

La variation de l'allongement à la rupture en fonction de temps de vieillissement pour les deux températures 80°C et 100°C, est illustrée sur la figure IV.3.2.

La diminution de l'allongement à la rupture au début du vieillissement peut signifier une coupure de chaînes. Une augmentation pour certaines valeurs au cours du vieillissement peut signifier une réticulation. La valeur de l'allongement à la rupture pour 2400h est inférieure à celle de 0h. Donc le PRC peut être subit à des coupures de chaînes [74].

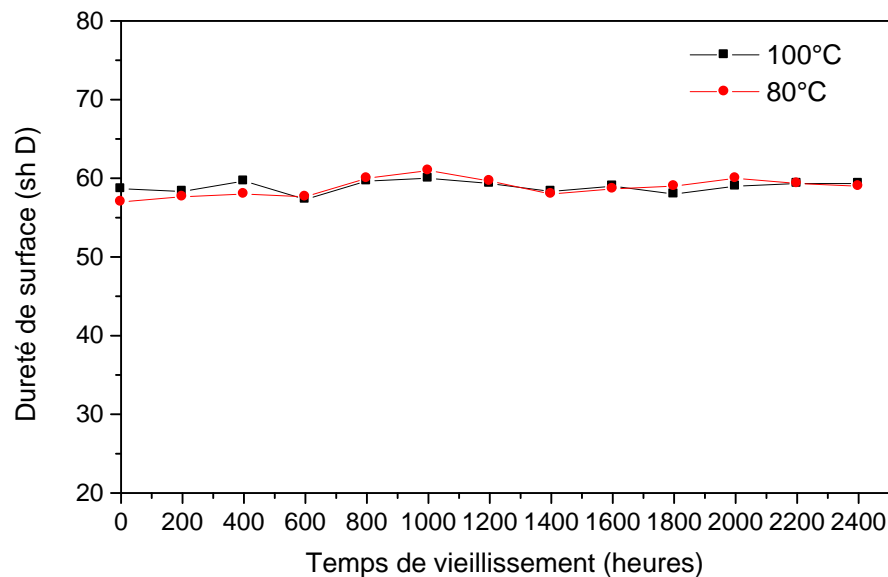


**Figure IV.3.2** : Allongement à la rupture en fonction du temps pour 80°C et 100°C

### IV.3.3 La dureté de surface

La variation de la dureté de surface en fonction de temps de vieillissement pour les deux températures 80°C et 100°C, est illustrée sur la figure IV.3.3.

Nous observons que les courbes sont non monotones au cours du vieillissement soit à 80°C ou 100°C. La diminution peut signifier une réticulation et l'augmentation peut signifier une coupure de chaînes. La valeur pour 2400h est supérieure à 0h pour les deux températures. Donc le PRC peut être subir des coupures de chaînes [74].



**Figure IV.3.3 :** Dureté de surface en fonction du temps à 80°C et 100°C

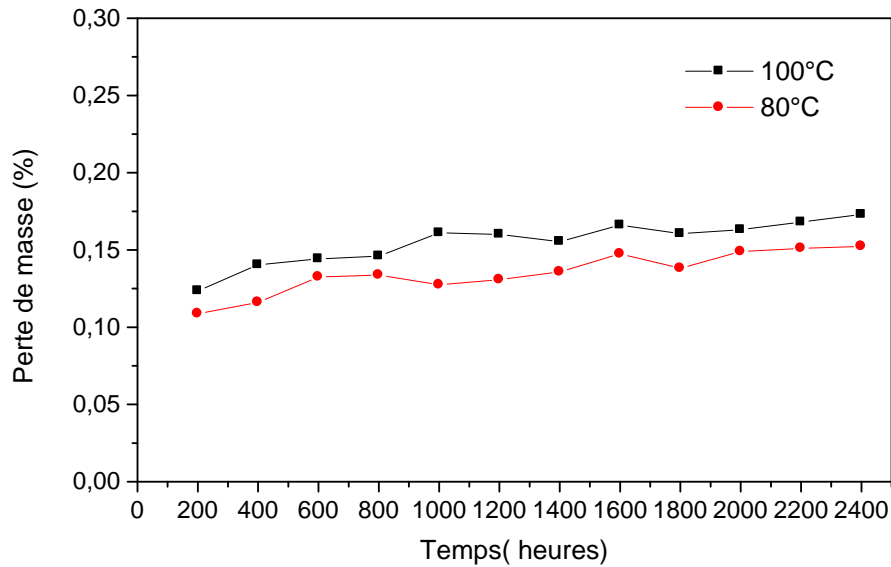
### IV.4 Influence du vieillissement thermique sur les propriétés physiques

Pour étudier le comportement physique du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) subi à un vieillissement thermique. On prend des éprouvettes sous forme carré chaque 200h de 0h jusqu'à 2400h pour mesurer les propriétés physiques du PRC à savoir le changement d'apparence, pertes de masse et absorption d'eau.

#### IV.4.1 Pertes de masse

La variation de pertes de masse en fonction de temps de vieillissement pour les deux températures 80°C et 100°C, est illustrée sur la figure IV.4.2.

Une légère perte de masse est observée pour les deux températures de vieillissement. Cette perte de masse peut être due à la perte des constituants volatiles et des produits de décompositions formés durant le processus de vieillissement [74].



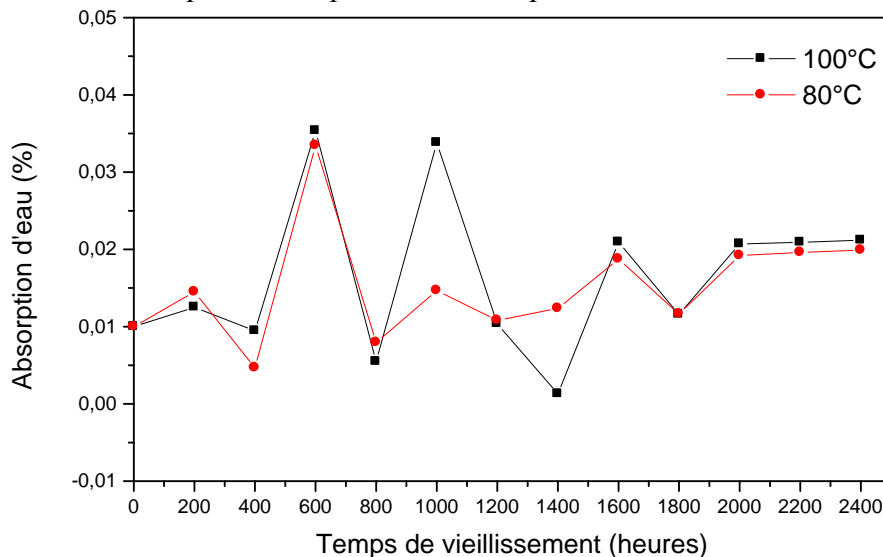
**Figure IV.4.2 :** Perte de masse en fonction du temps à 80°C et 100°C

#### IV.4.2 Absorption d'eau

La variation d'absorption d'eau en fonction de temps de vieillissement pour les deux températures 80°C et 100°C, est illustrée sur la figure IV.4.3

Une légère absorption d'eau est observée au cours de vieillissement pour la température 80°C.

D'après la figure nous distinguons deux périodes, une de 200h à 2000h et l'autre de 2000h à 2400h. Durant la première période nous observons une phase caractérisée par des augmentations et diminutions d'absorption d'eau qui peut signifier la fermeture et l'ouverture des pores. Pour la seconde période la quantité l'absorption d'eau devient stable.



**Figure IV.4.3 :** Absorption d'eau en fonction du temps à 80°C et 100°C

#### IV.4.3 Changement d'apparence

Nous observons le changement d'apparence sur quatre éprouvettes pour chaque température à l'état vierge, 800h, 1600h et 2400h.

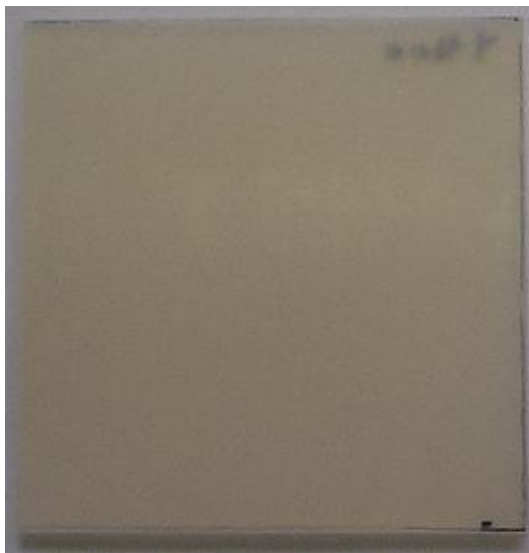
Dans la figure IV.4.1.a sont présentées des photographies des éprouvettes pour la température 80°C, nous observons pratiquement un léger changement de couleur après 2400h de vieillissement. Par contre pour la figure IV.1.4.1.b présente les photographies à la température 100°C. Une couleur jaune est observée après 2400h de vieillissement. Le changement de couleur peut signifier un signe de dégradation du matériau.



Vierge



800h

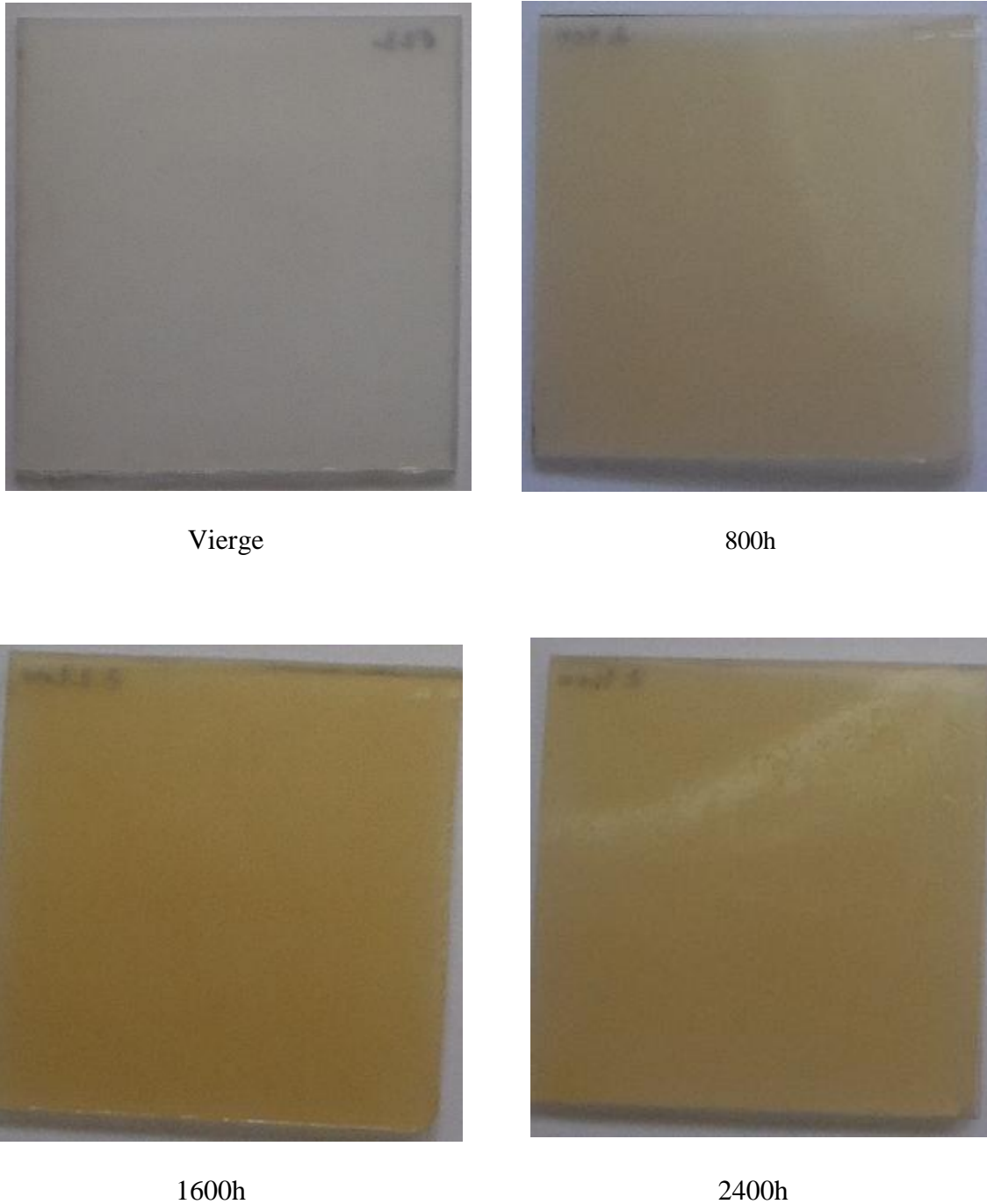


1600h



2400h

**Figure IV.4.1.a** : Changement d'apparence à 80°C



**Figure IV.4.1.b** : Changement d'apparence a 100°C

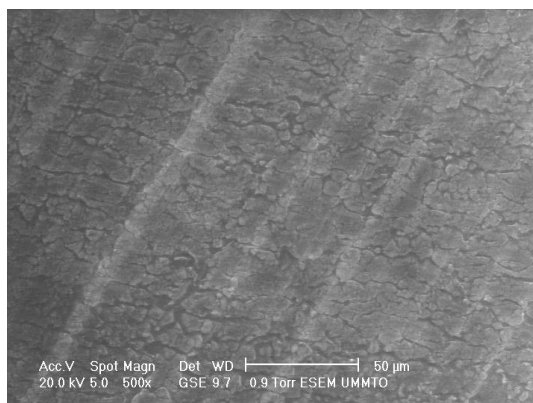
#### **IV.5 Influence du vieillissement thermique sur les propriétés physico-chimiques**

Pour étudier le comportement physico-chimique du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) subi à un vieillissement thermique. On prend des éprouvettes sous forme carré pour (0h, 800h, 1600h, 2400h, 200h) pour voir les changements engendrés sur les propriétés physico-chimiques.

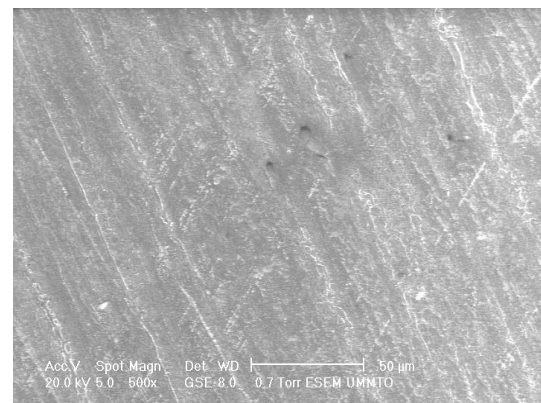
### IV.5.1 Analyse au MEB

La figure IV.5.1.a montre la microscopie optique de la surface d'un échantillon du PRC pour les états vierge, 800h, 1600h et 2400h vieilli à 80°C. La figure IV.5.1.b montre la microscopie optique de la surface d'un échantillon du PRC pour les états vierge, 800h, 1600h et 2400h vieilli à 100°C.

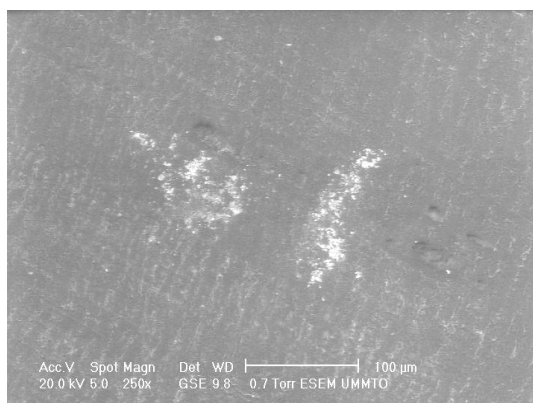
Une grande différence est constatée entre la surface de l'échantillon vierge et celle de l'échantillon vieilli à 80°C et 100°C. La surface de l'échantillon vierge est lisse et homogène. Par contre, la surface de l'échantillon vieilli est rugueuse et présente des signes de dégradations sur toute la surface. La dégradation est plus aigue à 100°C.



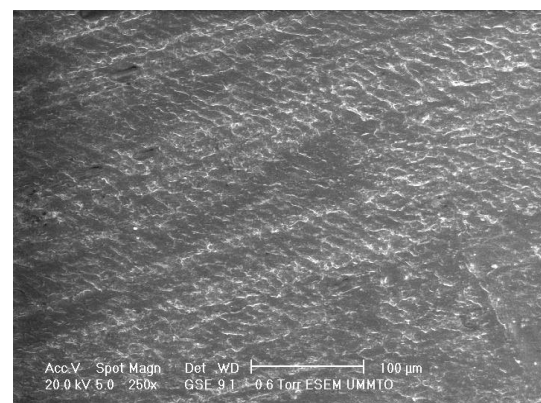
Vierge



800h



1600h



2400h

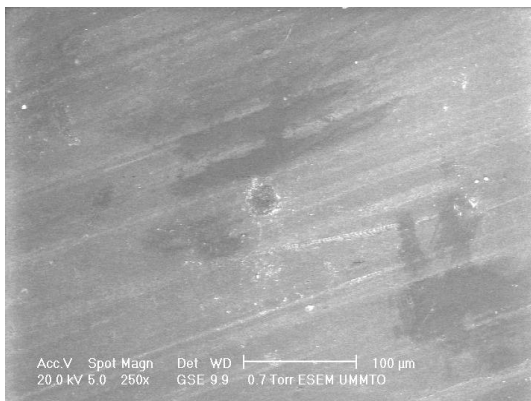
**Figure IV.5.1.a** : Microscopies du PRC vieilli à 80°C



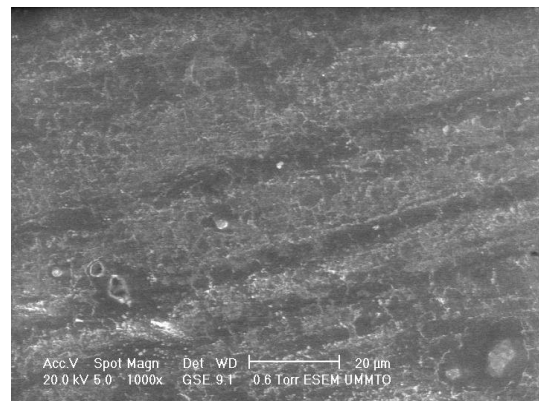
Vierge



800h



1600h

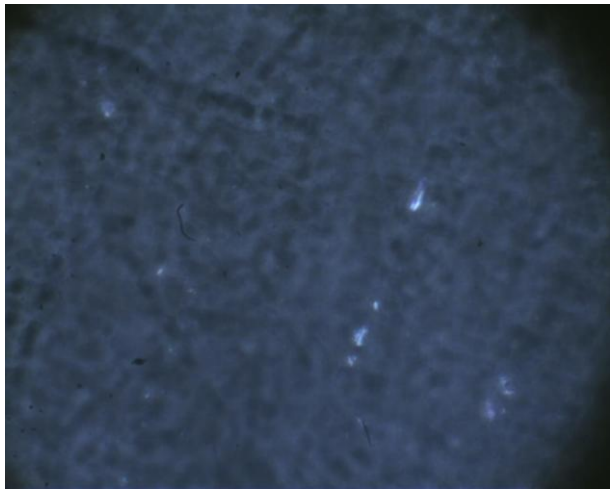


2400h

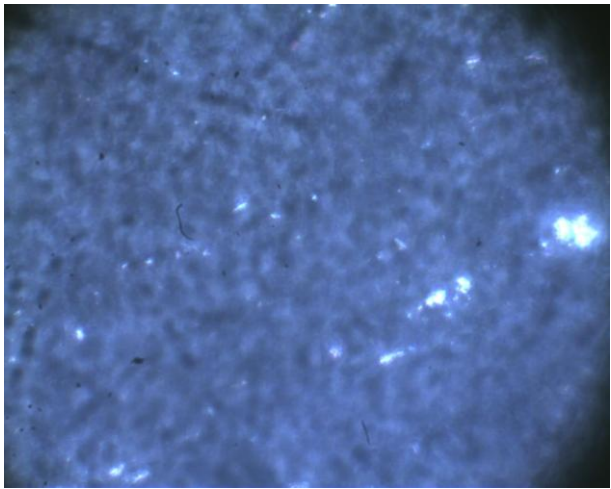
**Figure IV.5.1.b** : Microscopies du PRC vieilli à 100°C

### IV.5.2 Analyse microscopie optique

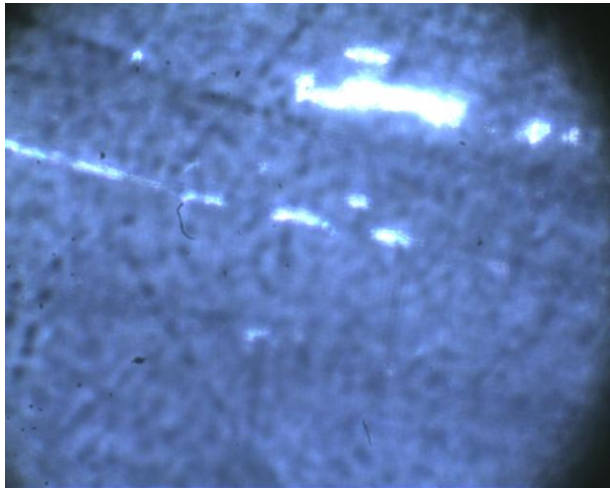
La figure IV.5.2.a montre les micrographes d'un échantillon vierge et des échantillons soumis pendant 800h, 1600h et 2400h à la température 80°C. La figure IV.5.2.b montre les micrographes d'un échantillon vierge et des échantillons soumis pendant 800h, 1600h et 2400h à la température 100°C. L'échantillon vierge, présente une surface lisse et homogène. Alors que les autres échantillons ayant subi un vieillissement sous l'effet de la température montrent des dégradations avec apparition de fissures et des points noirs et la formation de cartières superficiels.



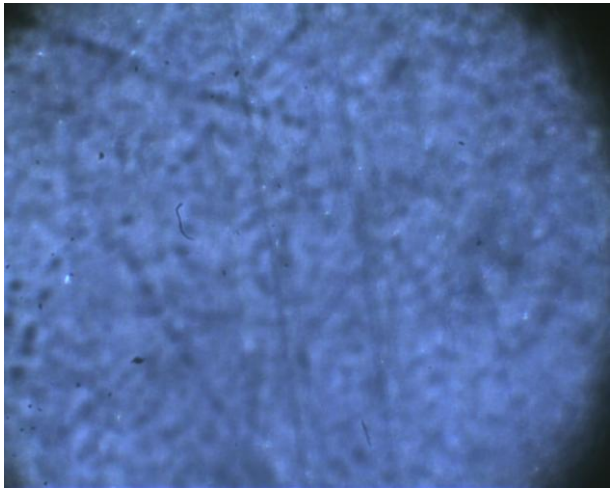
Vierge



800h

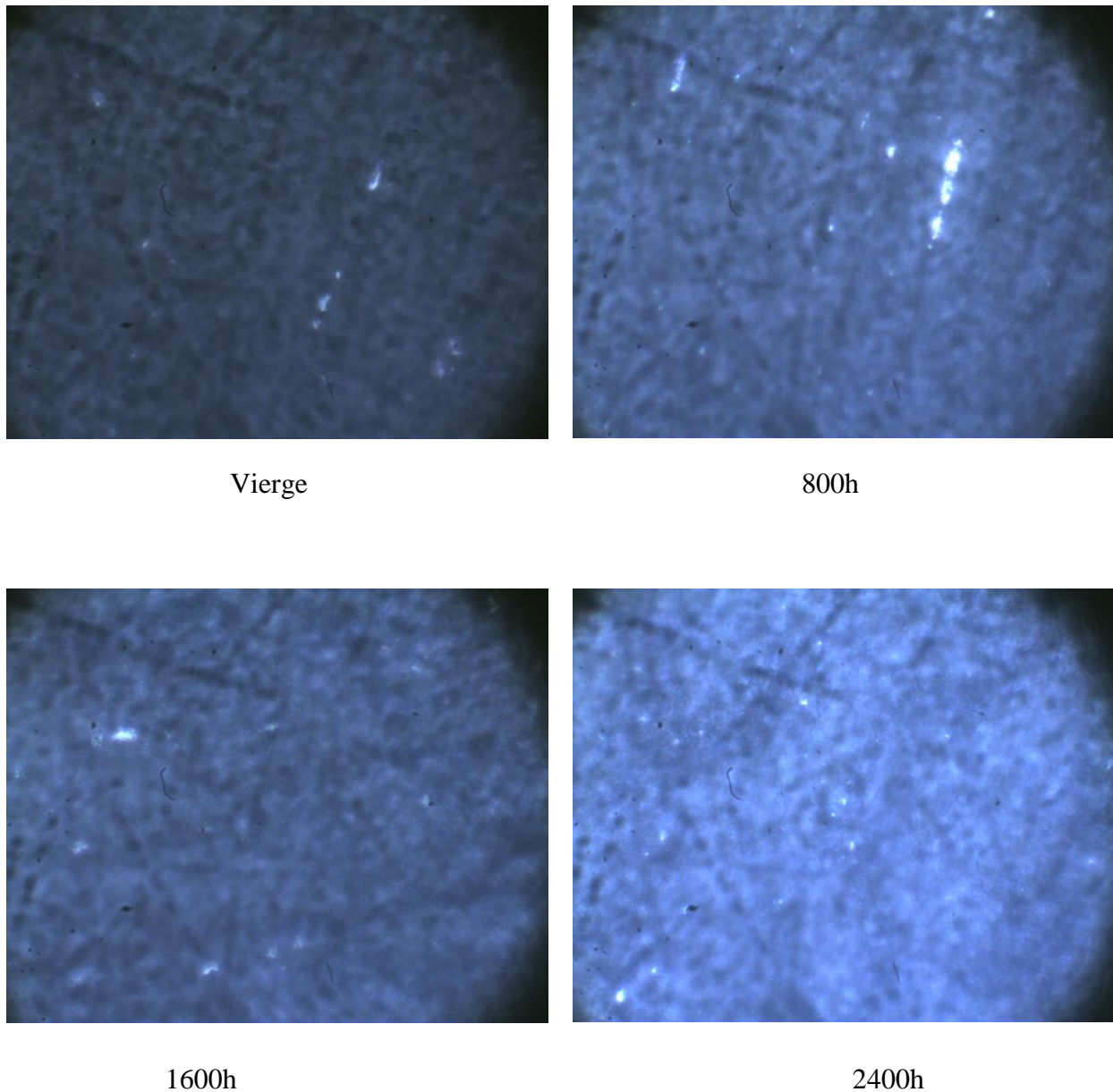


1600h



2400h

**Figure IV.5.2.a** : La microscopie à 80°C



**Figure IV.5.2.b** : La microscopie à 100°C

#### IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'étude de l'évolution des propriétés mécaniques (résistance à la traction, allongement à la rupture et dureté de surface), des propriétés diélectriques (permittivité relative, résistivité transversale, facteur de pertes et indice de pertes), des propriétés physiques (changement d'apparence, perte de masse et absorption d'eau), des propriétés physico-chimiques (analyse MEB et analyse microscopie optique) en fonction du temps de vieillissement et en fonction de la fréquence. Les résultats obtenus montrent que le vieillissement thermique influe sur les propriétés diélectriques, mécaniques, physiques et physico-chimiques du PRC.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

---

Ce mémoire consiste en étude de l'effet du vieillissement thermique du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) sur ses caractéristiques diélectriques, mécaniques, physiques et physico-chimiques, qui est un polymère utilisé dans l'isolation des câbles hautes tensions. Nous nous sommes intéressés à l'évolution en fonction du temps du vieillissement pour des températures différentes (80°C et 100°C) des caractéristiques diélectriques (permittivité relative, indice de pertes, facteur de pertes et la résistivité transversale), des caractéristiques mécaniques (résistance à la traction, allongement à la rupture et la dureté de surface), des caractéristiques physiques (changement d'apparence, pertes de masse, absorption d'eau) et des caractéristiques physico-chimiques .....

La variation des caractéristiques diélectriques du PRC (la permittivité, indices de pertes, facteur de pertes, indice de pertes) diminue en fonction de la fréquence mais en fonction du temps de vieillissement, la permittivité relative et l'indice de pertes augmentent, la résistivité transversale et le facteur de pertes diminuent.

L'étude du comportement mécanique du PRC nous montre que la résistance à la traction augmente, l'allongement à la rupture et la dureté de surface diminuent en fonction du temps de vieillissement.

L'étude du comportement physique du PRC nous montre que la perte de masse et l'absorption d'eau ont le même comportement, augmentation en fonction du temps de vieillissement, mais pour le changement d'apparence on voit un changement de couleur en fonction de temps de vieillissement.

Enfin L'étude du comportement physico-chimique du PRC nous montre un changement dans la morphologie du matériau (signe de dégradation).

Comme perspective et afin de compléter cette étude, il est souhaitable d'augmenter le temps de vieillissement et travailler à des températures proches de la température de transition vitreuse.

## *Références bibliographiques*

## Bibliographie

---

- [1] M.M. Ueki, J.H. Vilckas, L.G. Albiero, M. Zanin, « DC Electrical Conductivity of Recycled PP and PS Form Post Consumer Packagine », 7 th Int. Conf. on properties and Appl. Of Diel. Materials, june 1-5, 2003, pp 771-713.
- [2] M.A. Sussi, G.R. Govinda Raju «Electrical conduction current in polytetrafluoethylene», Elect. Insul. and Dial. Phenomena , 1990, Conf. on 28-31 Oct. 1990, pp 196-201.
- [3] F. LOUNIS et S. RABHI, « Etude des propriétés de l'EPDM (Ethylène Propylène Diène Monomère) sous la contrainte thermique » mémoire de fin d'étude de Master Professionnel, 2014.
- [4] H.Sarma «Accelerated Aging of TRXLPE Insulated Cables Using Water Filled Tanks»  
Transmission and Distribution Conf. IEEE 1999 Vol.1, pp 40-45
- [5] M.C. Lança al «Comparative study if dielectric relaxation spectra of electrically and thermaly aged low density polythylene».
- [6] G.Yinakopoulos, J.Vanderschueren and J. Niezette «Influence of Physical Aging Processes on Electrical Properties of Polymers» IEEE Trans. on Diel. and Elect. Insul. Vol. 25, Issue 4 August 1990, pp 197-201.
- [7] N.Vandercastele, « Etude du rôle des espèces constitutives d'un plasma pour la fonctionnalisation de surfaces polymériques ». Thèse de doctorat université libre de Bruxelles (UBL) 2008.
- [8] P.Robert, «Matériaux de l'électrotechnique Volume II » Ed. Presses Polytechniques Romandes 1987.
- [9] B.Du and Y.Gao, «Dynamic behavior of surface charge on gamma-ray irradiated polybutylene» Polymer Degradation and Stability 94 (2009) pp 139-143.
- [10] G. Teysse, L. Boudou, « polymères et composites pour l'électrotechnique », Techniques de l'Ingénieur, rubrique Matériaux isolants en électrotechnique, D 2335, mai 2010.
- [11] « Physique des polymères, I. Structure, fabrication », Emploi Patrick Combette, Isabelle Ernoult, 2005, Hermann Editeurs.
- [12] « Encyclopédie des sciences industrielles quillet mécanique, généralités, application » librairie Aristide quillet, Paris, 1979.
- [13] E. Marèchal « polycondensation et polyaddition » Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composite ; A M 3 042.
- [14] H. Ben Romdhane « Introduction à la chimie, Synthèse des polymères »
- [15] J. Botrel, « les polymères chimie et réglementation des emballages ». MASSON 1982.

## Bibliographie

---

- [16] P. Robert, « matériaux de l'électrotechnique » Edition Géorgie, Traité d'électricité, 1979.
- [17] J. P. Mercier et E. Maréchal, « Traité des matériaux », 13 chimies des polymères, synthèse, réaction, dégradation, presses polytechnique et universitaires Romandes.
- [18] Matériaux pour l'ingénieur. A-F. Groupes-Lorenzo et J-M. Haudin. 2006.
- [19] Jean-Claude Martin « Incendies et explosions d'atmosphère ; traité de sécurité intérieure » presses polytechniques universitaires Romandes, 2008.
- [20] A. le Hir, J-C. Chaumeil, D. Brossard « Pharmacie galénique, bonne pratique de fabrication des médicaments » 9<sup>ème</sup> édition. 2009-Elsevier Masson SAS.
- [21] Y. Agouar, A. Hideur, K. Mokri, « Contribution à la caractérisation des polymères soumis à des décharges couronnes », mémoire d'ingénieur en électrotechnique, 2013.
- [22] M. Carrega et Coll, « Matériaux industriels » DUNOD, Paris, 2000.
- [23] Jean-Paul Bilon, Jean-Marie Dorlet « des matériaux », 3<sup>ème</sup> édition. Ecole Polytechnique de Montréal, 2000. Sciences Exactes, Département de Chimie, 2009.
- [24] J. P. Trotignon, J. Verdu, M.P. impraud, A. Dobraczyrski, « Précis de matières plastiques, structures, propriétés, mise en œuvre et normalisations » AFNOR Edition.
- [25] G. Tardieu « Apport des mesures de luminescence à la compréhension du piégeage et du transport dans les isolants synthétiques » Thèse doctorat, Université Paul Sabatier, 2003.
- [26] A. Barlow, «The chemistry of polyethylene insulation», IEEE, Electrical Insulation Magazine, Vol. 7, N° 1, pp. 8-19, 1991.
- [27] B.Gustafsson, J.O. Boström, R.C. Dammert, «Stabilization of peroxyde crosslinked polyethylene», Die Angewandte Makromolekulare Chemie 261/262, pp. 93-99, 1998.
- [28] B.Meola, L. Nele, L. giorleo, «Technological characterisation of thermoshinking cross-linked polyethylene by destructive and non destructive techniques», Journal of Materials Processing Technology, Vol. 133, pp. 353-358, 2003.
- [29] P.S. Pinkney, R.H. Wiley, DU. Pont, «Curing of polyethylene», U.S.Patent, 1945.
- [30] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N.S. Allen, E. Fontan, "Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data", Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry, Vol. 147, pp. 213-224, 2002.
- [31] H.G. Scatt, «Crosslinking of a polyolefin with a silane», U.S. Patent, 1968.
- [32] P. Green, W.J. Maillefer, «Manufacture of extruded products», U.S. Patent, 1974.

## Bibliographie

---

- [33] A. Barlow, J. Biggs, M. Maringer, «Radiation processing of polyolefins and compounds», *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 9, p. 685-692, 1977.
- [34] S.Dadbin, M. Frounchi, M. Haji Saeid, F. Gangi, «Molecular structure and physical properties of E-Beam Crosslinked low-density Polyethylene for wire and cable insulation applications» *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, pp. 1959-1969, 2002
- [35] Y. Zhu, H.G. Yoon, K.S. Suh, «Electrical properties of silane Crosslinked Polyethylene in comparison with DCP Crosslinked Polyethylene», *IEEE, Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 6, N° 2, pp. 164-168, April 1999.
- [36] M. Celina, G.A. George, «Characterisation and degradation studies of peroxide and silane Crosslinked Polyethylene», *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 48, pp. 297-312, 1995.
- [37] F.M. Precopio, A.R. Gilbert, US Patent, 3, 079, 370, 1955.
- [38] M. Pays, «Câble de transport d'énergie. Technologie et caractéristiques», *Techniques de l'Ingénieur*, Publication D4520, 1996.
- [39] J. Verdu, «Vieillissement des plastiques», *AFNOR Technique*, Edition Eyroles, Paris 1984.
- [40] J. Verdu, «Vieillissement chimique», *Techniques de l'Ingénieur*, Publication A3151, 1980.
- [41] «Test methods for determination of gel content and swell ratio of Crosslinked ethylene plastics», *Annual book of ASTM standards*, D2765, 1992.
- [42] C.E.I 811.2.1, « Hot Set Test», First Edition 1986.
- [43] «Test method for measurement of hot creep of polymeric insulation», *Insulated Cable Engineers Association, Inc.* Publication IEC AT-28-5-5672, 1983.
- [44] C. Caillot, C. Audoux, H. Auclair, «Application de l'analyse enthalpique différentielle à l'étude du polyéthylène haute pression pour câbles», *R.G.E.*, Tome 81, N°11, Novembre 1972.
- [45] G. Garcia, «Sur le comportement du polyéthylène réticulé chimiquement soumis à l'action des décharges partielles», *Thèse de Doctorat de Spécialité de 3<sup>eme</sup> Cycle*, U.P.S. Toulouse, 1980.
- [46] S. Kageyama, M. Ono, S. Chabata, «Microvoids in XLPE insulated cables», *IEEE, Transactions on Power Apparatus and System*, Vol. 4, pp. 1258-1263, July/August 1975.
- [47] S. Pelissou *et al.*, «Caractérisation de câbles extrudés vieillis en service», *Rapport final*,

## Bibliographie

---

- [48] C.E.I. 540, « Méthodes d'essais pour les enveloppes isolantes et les gaines des câbles électriques rigides et souples (Mélanges élastomères et thermoplastiques) », Edition 1983.
- [49] Y. Mecheri, «Influence du vieillissement thermique continu sur les propriétés diélectriques et mécaniques du PRC utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension», Thèse de Magister, ENP, Octobre 1998.
- [50] J. Verdu, « Vieillissement des plastiques», AFNOR Technique, Edition Eyroles, Paris 1984.
- [51] J.P. Trotignon, « Précis de matières plastiques. Structures, propriétés, mise en oeuvre et normalisation », Edition Nathan, Paris, 1982.
- [52] B. Fallou, C. Stevens, A.G. Day, « Méthodes complémentaires aux essais d'endurance thermique des matériaux isolants », CIGRE, Groupe 15-05, Septembre 1982.
- [53] J. Verdu, « Vieillissement physique », Techniques de l'Ingénieur, Publication A3150, 1980.
- [54] J. Verdu, « Vieillissement chimique », Techniques de l'Ingénieur, Publication A3151, 1980.
- [55] A.Marcilla, S. Garcia, J.C. Garcia-Quesada, «Study of the migration of PVC plasticizers», Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 71, pp. 457-463, 2004.
- [56] I.Jakubowicz, N. Yarahmadi, T. Gevert, «Effects of accelerated and natural ageing on plastized polyvinyl chloride (PVC) », polymer Degradation and Stability, Vol. 66, pp. 415-421, 1999.
- [57] A.Jiménez, L. Torre, J.M. Kenny, «Thermal degradation of poly(vinyl chloride) plastisols base on low-migration polymeric plasticizers», Polymer Degradation and Stability, Vol. 73, pp. 447-453, 2001.
- [58] A.Boubakeur, M. Nedjar, R. Khaili, «Etude des propriétés électriques du polychlorure de vinyle avant et après un vieillissement thermique», Numéro Spécial AJOT Journal, Proceeding of CEA'94, Vol.1, Alger, Mars 1995.
- [59] A.Boubakeur, M. Nedjar, R. Khaili, «Influence of thermal ageing on the properties of PVC», 2nd Middle east power system conference, MEPCON'92, pp. 124-127, Assiut University, Egypt, 1992.
- [60] J. Verdu, « Comportement à long terme », Techniques de l'Ingénieur, Publication A3150, 1975.

## Bibliographie

---

- [61] S. Pelissou, H.St. Onge, M.R. Wertheimer, «Temperature dependence of electrical strength of polyethylene», IEEE, Conference on the Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, (CEIDP), pp. 546-551, 1986.
- [62] X. Buch, «Dégradation thermique et fluage d'un adhésive structural époxyde », Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2000.
- [63] M. Nedjar, « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l'isolation des câbles de H.T », Thèse de Magister, U.T.O, Tizi-Ouzou, Décembre 1991.
- [64] M. Nedjar, A. Boubakeur, A. Bérroual, M. Bournane, « Thermal aging of Polyvinyl Chloride used in electrical insulation », Annales de Chimie, Science des Matériaux, Vol. 28, pp. 97-104, 2003.
- [65] A.T. Bulinski, S.S. Bamji, R.J. Densley, «Influence of the oxidation on water tree initiation and growth in XLPE cables», IEEE, Proceeding of the 3rd International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 422-426, 1989.
- [66] H.M. Banford, R.A. Fouracre, A. Faucitano, A. Buttafava, «Correlation of dielectric behaviour with chemical structure in aged polypropylene», IEEE, Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), pp. 385-390, 1994.
- [67] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, M. Meyer, «Vieillissement thermique du polyéthylène réticulé», Journées d'études des polymères, JEPO18, Groupement Français d'études et d'applications des polymères (G.F.P), Septembre 1990.
- [68] J.P. Crine, H.St. Onge, «Evaluation of ageing in transmission and distribution extruded dielectric cables», R.G.E., N°3, Mars 1988.
- [69] S. Luzuriaga, J. Kovarova, I. Fortelny, «Degradation of pre-aged polymers exposes to simulated recycling: Properties and thermal stability», Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, Issue 6, pp. 1226-1232 , June 2006.
- [70] J.V. Gulmine, L. Akcelrud, «Correlation between structure and accelerated artificial ageing of XLPE», European Polymer Journal, Vol.42, Issue 3, pp. 553-562, March 2006.
- [71] L. Deschamps, C. Caillot, M. Pars, J. Perret, « L'utilisation des matériaux synthétiques pour l'isolation des câbles haute tension et très haute tension », R.G.E., Tome 83, N°5, pp. 343-360, Mai 1983.
- [72] A.Rivatton, S. Cambon, J.-L. Gardette, «Radiochemical ageing of ethylene-propylenediene elastomers. 4. Evaluation of some anti-oxidants», Polymer Degradation and stability, Vol. 91, pp. 136-143, 2006.
- [73] F. Oldervoll, E. Ildstad, «Space charge, oxidation and morphology changes in Low Density Polyethylene during high voltage DC ageing», IEEE, Conference Record of the

## Bibliographie

---

International Symposium on Electrical Insulation, pp. 477-480, Anaheim, CA USA, April 2-5, 2000.

[74] L. BOUKEZZI, « In fluence du vieillissement thermique sur les propriétés du PRC utilisé dans l'isolation des câbles de HT », Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique de djelfa , Juin 2007.

[75] 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 71 (2013) 892-89.

[76] 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 44 (2015) 135-142.

[77] Dj. BOUGUEDAD, « In fluence du vieillissement thermique sur les propriétés de EPDM », Thèse de Doctorat, UMMTO, 2010

## **Résumé**

Ce travail porte sur l'étude de l'influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC). Les travaux de recherche réalisés consistent à caractériser les propriétés diélectriques, mécaniques, physiques et physico-chimiques du PRC soumis à un vieillissement thermique accéléré de 2400 heures à des températures différentes 80°C et 100°C.

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

## **Mots-clés :**

Vieillissement thermique, Polyéthylène Réticulé Chimiquement (PRC), Propriétés Diélectriques, Propriétés Mécaniques, Caractérisation Physico-chimique, Réticulation, Coupures de chaînes