

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

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
Faculté de Génie Electrique et d'Informatique
Laboratoire du Génie Electrique "LGE"



THESE DE DOCTORAT LMD

Spécialité : Electrotechnique

Présentée par

TAGZIRT Sarah

Thème :

Contribution à l'étude du comportement d'isolants solides organiques sous vieillissement naturel sur site

Devant la commission d'examen composée de

Mr Omar LAMROUS	Professeur	UMMTO	Président
Mr Djaffar BOUGUEDAD	MCA	UMMTO	Directeur de thèse
Mr Abdelouahab MEKHALDI	Professeur	ENP Alger	Co-directeur de thèse
Mr Hocine MOULAI	Professeur	USTHB	Examineur
Mr Mustapha MOUDOUD	Professeur	UMMTO	Examineur
Mr Madjid TEGUAR	Professeur	ENP Alger	Examineur

Soutenue le: 27 / 04 / 2023

Résumé :

Notre thèse entre dans la thématique de recherche sur le vieillissement des câbles haute tension isolés au polyéthylène réticulé sous l'action de contraintes environnementales. L'isolation XLPE est largement utilisée dans les câbles électriques en raison de ses propriétés excellentes. Cependant, le XLPE similaire à d'autres matériaux polymères peut perdre ses propriétés d'usage à cause des environnements vieillissants. Pour atteindre une bonne précision dans la prédiction de la durée de vie utile des polymères, tous les aspects de son environnement de service doivent être pris en compte, ceci est mieux accompli en effectuant un vieillissement naturel. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés au vieillissement naturel de la couche isolante en XLPE des câbles haute tension dans deux sites différents. Le premier site est caractérisé par un climat marin avec un taux d'humidité élevé, une forte teneur en sel, des variations saisonnières de température et des rayonnements concomitants. Le second est un environnement désertique caractérisé par des températures très élevées qui peuvent atteindre 50°C, couplées à de fortes doses de rayonnement solaire. Différentes techniques expérimentales ont été utilisées afin de déterminer les modifications éventuelles des propriétés diélectriques, mécaniques et physico-chimiques, présentant un intérêt. Les résultats trouvés confirment la dégradation des échantillons XLPE à l'échelle moléculaire, microstructurale et macroscopique. De plus, il s'est avéré que la cinétique de dégradation dans le site désertique est plus grande par rapport à celle du site marin. Ce qui est attribuable au rayonnement UV et aux températures très élevées caractérisant les régions désertiques. Cette combinaison apporte une synergie qui conduit à l'accélération des réactions de photo et de thermo-oxydation.

Mots clés : Vieillissement naturel, cross-linked polyethylene (XLPE), câbles électriques, environnement marin, environnement désertique, caractérisation multi-échelles.

Abstract:

Our thesis enters in the thematic of research on the reliability of High Voltage Cross-Linked Polyethylene (XLPE) insulated cables under environmental constraints. XLPE insulation is widely used in power cables because of its excellent properties. However, XLPE similar to other polymeric materials can lose its properties from ageing environments. To reach maximum accuracy in predicting the useful life of polymers, all aspects of its anticipated environment should be considered, this is best accomplished by conducting natural weathering trials. Our thesis deals with a multi-scale analysis of a 30 months naturally weathered XLPE insulation in two harsh environments. The first site is a marine environment with high humidity level, sea salt content in the air, seasonal variation of temperature and concomitant radiation doses. The second one is a desert environment characterized by extremely high temperatures which reached 50°C, coupled with large solar radiation doses. Modifications in the XLPE insulation characteristics due to weathering were studied using different experimental techniques. Modifications in the XLPE samples was found at molecular, microstructural and macroscopic scales. In addition, it was found that the degradation rate was faster in the arid desert climate compared with the marine one. This is due to the intense UV radiation, as well as the extremely high temperatures that characterize desert regions, which can interact in a disastrous synergy that accelerates photo and thermo-oxidation reactions.

Key words: Natural weathering, cross-linked polyethylene (XLPE), electric cables, marin environnement, desert environnement, multi-scale characterization.

Remerciements

Ma grande reconnaissance et mes sincères remerciements s'dressent en premier lieu à mes deux encadreurs, Monsieur Djaffar BOUGUEDAD, maître de conférences classe A à l'UMMTO, et Monsieur Abdelouahab MEKHALDI, professeur à l'ENP Alger. Je vous remercie tous les deux de m'avoir fait confiance sur ce projet. Merci pour votre disponibilité, votre générosité, vos précieux conseils ainsi que votre soutien constant tout au long de ces années. Je m'estime chanceuse d'avoir l'opportunité de travailler avec vous, chaque moment qu'on a partagé ensemble était très enrichissant pour moi que ce soit sur le plan scientifique ou humain.

J'adresse mes plus vifs remerciements à l'ensemble des membres du jury. Je remercie Monsieur Omar LAMROUS, Professeur à l'UMMTO de m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je tiens également à remercier Monsieur Hocine MOULAI, professeur à l'USTHB, Monsieur Mustapha MOUDOUD, professeur à l'UMMTO et également Monsieur Madjid TEGUAR professeur à l'ENP d'Alger, pour l'intérêt qu'ils m'ont accordé en acceptant d'évaluer et d'examiner ce travail de thèse.

Mes sentiments de gratitude vont aussi à Monsieur Talal GUIA, MCA à l'université d'El-Oued qui m'a chaleureusement accueilli chez lui pour l'exposition des échantillons, je le remercie ainsi que toute sa famille pour leur gentillesse et leur générosité.

J'adresserai bien évidemment aussi, mes meilleurs sentiments de reconnaissance à Monsieur Ali Chaibi, et à toute l'équipe de CABEL. Merci d'avoir accepté de nous fournir le matériau d'étude, et pour m'avoir offert un climat favorable lors des différents essais expérimentaux.

Je ne saurais oublier de remercier Monsieur Ferhat BELLABAS, Ingénieur au laboratoire de physique à l'entreprise Electro-Industries d'Azazga pour son accueil formidable, mais également pour toutes les discussions scientifiques partagées ensemble et qui m'ont beaucoup servi pour avoir un esprit scientifique critique.

Je souhaiterais remercier tout le corps enseignant, les camarades, les amis et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce projet de thèse.

Pour finir, toute ma reconnaissance est envers mes parents, mes sœurs et mon frère, sans qui je ne serais pas parvenue là où j'en suis aujourd'hui. Merci d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir toujours soutenue dans mes choix. Je remercie également mon mari et toute ma belle-famille pour leur soutien et leur bienveillance.

Table des matières

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Généralités sur les polymères	6
I.1 Définition	7
I.2 Structure et classification des polymères	7
I.3 Liaisons chimiques et physiques dans les polymères.....	8
I.3.1 Liaisons primaires	8
I.3.2 Liaisons secondaires.....	8
I.4 Les polymères dans l'isolation des câbles électriques	9
I.5 Les polyéthylènes	9
I.5.1 Le polyéthylène haute densité	10
I.5.2 Le polyethylene basse densité	10
I.5.3 Le polyéthylène linéaire basse densité	11
I.5.4 Polyéthylène réticulé	11
I.5.4.1 Méthodes de réticulation	11
I.5.4.1.1 Réticulation par irradiation	12
I.5.4.1.2 Réticulation au peroxyde	12
I.5.4.1.3 Réticulation au silane	13
I.5.4.2 Avantages et inconvénients du XLPE	14
I.6 Morphologie et microstructure.....	15
I.6.1 Les différentes phases du polyéthylène.....	15
I.6.1.1 Phase amorphe	15
I.6.1.2 Phase cristalline	15
I.6.1.3 Interphase.....	16
I.6.2 Molécules liantes	17
I.6.3 Taux de cristallinité.....	18
I.7 Propriétés mécaniques.....	19
I.7.1 Déformation à la contrainte.....	19
I.7.2 Résistance à la séparation interlamellaire dans les polymères.....	20
I.8 Propriétés électriques	20
I.8.1 Théorie des bandes d'énergie	20
I.8.2 Les porteurs de charges dans les diélectriques.....	21

I.8.3	Le transport des charges	22
I.8.3.1	Résistivité volumique et résistivité surfacique	22
I.8.3.2	Rigidité diélectrique	22
I.8.4	Polarisation des diélectriques	23
I.9	Architecture d'un câble électrique haute tension	24
	Conclusion.....	25
	CHAPITRE II : Étude théorique	28
	Introduction	29
II .1.	Processus de vieillissement des polymères	29
II.1.1	Le vieillissement physique	29
II.1.2	Le vieillissement chimique.....	31
II.1.2.1	Réactions d'oxydation dans les polymères.....	32
II.1.2.2	Utilisation d'antioxydants dans les polymères	33
II.2	Vieillissement climatique naturel	34
II.3	Effet du vieillissement naturel sur les polymères.....	35
II.3.1	Action de la température.....	35
II.3.1.1	Thermo-oxydation	36
II.3.1.1.1	Mécanismes de thermo-oxydation	36
II.3.1.1.2	Conséquences de la thermo-oxydation	37
II.3.2	Action de l'eau.....	39
II.3.2.1	Vieillissement physique.....	39
II.3.2.2	Vieillissement chimique	40
II.3.2.3	Synergie entre vieillissement physique et chimique.....	40
II.3.2.4	Impact du vieillissement humide sur les câbles électriques à isolation synthétique	40
II.3.3	Action du rayonnement solaire.....	42
II.3.3.1	Mécanisme du vieillissement photochimique.....	42
II.3.3.2	La photo-oxydation des polymères dans les conditions naturelles.....	44
II.3.4	Action des microorganismes	47
II.4	Conséquences du vieillissement climatique.....	47
II.4.1	Modifications à l'échelle moléculaire	47
II.4.2	Modifications à l'échelle macromoléculaire	48
II.4.3	Modifications à l'échelle microstructurale	49
II.4.4	Modifications à l'échelle macroscopique	51

II.4.4.1	Phénomène de fissurations	51
II.4.4.2	Modifications des propriétés mécaniques globales	52
II.4.4.3	Modifications des propriétés diélectriques	54
II.5	Vieillissement climatique naturel et vieillissement climatique accéléré.....	56
	Conclusion.....	58
	CHAPITRE III : Matériaux et méthodes de caractérisation	64
	Introduction	65
III.1	Présentation du vieillissement naturel et des sites de vieillissement	65
III.2	Présentation du matériau d'étude	68
III.3	Méthodes de caractérisation	69
III.3.1	Caractérisation diélectrique	69
III.3.1.1	Constante diélectrique, facteur de perte et résistivité volumique	69
III.3.1.2	Résistivité superficielle	70
III.3.1.3	Rigidité diélectrique	70
III.3.2	Caractérisation mécanique.....	71
III.3.3	Caractérisation physico-chimique	71
III.3.3.1	La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	71
III.3.3.2	La calorimétrie différentielle à balayage	72
III.3.4	Caractérisation de surface.....	73
III.3.4.1	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	73
III.3.4.2	Changement de couleur.....	74
	Conclusion.....	74
	CHAPITRE IV : Résultats expérimentaux	76
	Introduction	77
IV.	Vieillissement naturel du XLPE utilisé comme isolant des câbles haute tension	78
IV.1	Impact du vieillissement naturel sur la composition chimique du XLPE	78
IV.1.1	Caractérisation initiale	78
IV.1.2	Caractérisation des échantillons vieillis dans les deux sites.....	79
IV.2	Impact du vieillissement naturel sur la microstructure du XLPE	83
IV.2.1	Caractérisation initiale	83
IV.2.2	Caractérisation des échantillons vieillis dans les deux sites.....	84
IV.3	Impact du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques du XLPE	87
IV.3.1	Caractérisation initiale	87

IV.3.2	Caractérisation des échantillons vieillis dans les deux sites.....	87
IV.4	Impact du vieillissement naturel sur l'état de surface du XLPE	89
IV.4.1	Caractérisation initiale.....	89
IV.4.2	Caractérisation des échantillons vieillis	90
IV.5	Impact du vieillissement naturel sur la couleur du XLPE.....	92
IV.6	Impact du vieillissement naturel sur les propriétés diélectriques du XLPE.....	93
IV.6.1	Impact sur la constante diélectrique	93
IV.6.2	Impact sur le facteur de perte diélectrique.....	94
IV.6.3	Impact sur la résistivité transversale.....	95
IV.6.4	Impact sur la résistivité superficielle	96
IV.6.5	Impact sur la rigidité diélectrique	97
IV.7	Approche multi-échelle et corrélations	98
	Conclusion.....	99
	Conclusion générale	102
	Perspectives	106
	Travaux réalisés	107

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Avec le besoin énergétique croissant, l'agrandissement du réseau électrique est devenu primordiale. Aujourd'hui, la technologie des câbles à isolation synthétique est la plus utilisée. Cette tendance est la conséquence directe de la pression croissante pour le respect de l'environnement et de la santé publique.

Malgré les nombreuses recherches sur les câbles à isolation synthétique, leur coût reste élevé par rapport aux installations aériennes [1]. L'utilisation de polymères isolants de meilleurs qualités permet d'augmenter la durabilité des câbles et constitue un enjeu économique très important.

Le Polyéthylène Réticulé Chimiquement (PRC) ou Cross-Linked PolyEthylene (XLPE) a été utilisé avec beaucoup de succès dans l'isolation des câbles électriques [2-4]. Ses performances diélectriques, mécaniques et thermiques ont fait de lui un matériau de choix qui a très vite remplacé le polyéthylène basse densité (LDPE) dans les câbles HT. Cependant, le XLPE, similaire à d'autres matériaux polymères, peut perdre ses propriétés d'usage et des changements irréversibles peuvent se produire dans la matrice polymère suite à son exposition aux contraintes environnementales [5].

Les câbles électriques à isolation XLPE jouent un rôle important dans les réseaux énergétiques qui transfèrent l'énergie produite dans les zones reculées vers les centres urbains où elle est nécessaire [6]. Ces câbles traversent diverses régions étant exposés à des contraintes environnementales qui affectent leurs performances et conduit à leur dégradation. Actuellement, l'Algérie comme beaucoup de pays s'est lancé dans le développement des énergies renouvelables. Ces dernières partagent un défi commun, à savoir l'éloignement des centres de production. L'énergie éolienne, par exemple, est mieux utilisée en mer, où le vent est plus fiable. Le solaire par contre est plus efficace dans les régions désertiques qui se caractérisent par des doses et des intensités très importantes de rayonnements. La solution pour réaliser une utilisation généralisée de l'énergie est donc un vaste réseau électrique. Cependant, cela signifie que les câbles électriques sont confrontés à fonctionner dans des environnements très diversifiées.

Les extrémités des câbles qui sortent des systèmes souterrains ou sous-marins pour assurer la connexion avec les transformateurs de puissance restent en exposition directe à l'atmosphère et aux facteurs environnementaux et représentent les parties les plus faibles du réseau. Dans les régions désertiques et côtières, ces extrémités des câbles sont confrontées à des contraintes environnementales très sévères. Les gaines extérieures qui assurent la protection des câbles se fissurent souvent [7,8]. Ceci a de graves répercussions sur le bon fonctionnement du câble, principalement sur la couche isolante qui sera soumise aux facteurs environnementaux. Par conséquent, il est nécessaire d'acquérir une meilleure connaissance des phénomènes impliqués lors du vieillissement climatique de la couche isolante, afin de connaître son comportement et pouvoir prédire la durée de vie du câble.

Pour atteindre une bonne précision dans la prédiction de la durée de vie utile des polymères, tous les aspects de leur environnement de service doivent être pris en compte. Ceci est mieux

accompli en effectuant des vieillissements naturels sur site [9]. Le vieillissement climatique naturel des polymères consiste à faire exposer des échantillons à tous les facteurs environnementaux et conditions de service extérieures (in situ). C'est une méthode utilisée pour altérer des échantillons dans des climats très sévères qui peuvent raccourcir le temps de vieillissement et également préserver les conditions de service [10].

Contrairement aux tests de vieillissement accélérés effectués dans des conditions contrôlées, la dégradation impliquée dans le vieillissement naturel est un processus compliqué où plusieurs mécanismes de dégradation ont lieu simultanément à un moment donné (absorption d'eau, perte d'antioxydants et d'adjuvant, photo-oxydation, thermo-oxydation, hydrolyse, coupures de chaînes, réticulation, fissuration...) [11]. De plus, ces mécanismes de dégradation sont sensibles à la variation de tous les paramètres météorologiques (température, dose et intensité des rayons solaires, taux d'humidité et d'oxygène, pluviométrie, vitesse du vent, sel marin, micro-sable, pollution...). Les variations journalières et saisonnières de ces paramètres font que le vieillissement des polymères dans les conditions réelles de service est très peu simulable en laboratoires.

Il existe peu d'études sur les caractéristiques de vieillissement naturel des polymères isolants [12-18], et à notre connaissance, aucune étude n'a été faite sur le polyéthylène réticulé. Il existe un besoin réel d'effectuer des études de vieillissement naturel de l'isolation XLPE des câbles fonctionnant dans l'environnement extérieur.

Dans ce travail de thèse, nous avons profité du climat méditerranéen tempéré de la région côtière au nord d'Algérie et du climat désertique très chaud au sud, très attrayant, pour évaluer le comportement du XLPE utilisé dans l'isolation des câbles électriques haute tension sous vieillissement naturel. L'objectif de cette thèse sera de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de vieillissement naturel, de diagnostiquer l'état de dégradation du XLPE vieilli sur les deux sites et également d'essayer de corréler les effets du vieillissement aux différentes échelles pertinentes de mesure.

Ce manuscrit de thèse est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'introduction de généralités sur les polymères, tout en se basant sur le polyéthylène.

Le deuxième chapitre correspond à l'état de l'art et à l'analyse des connaissances existantes sur le vieillissement climatique du polyéthylène. Dans cette partie sont cités les mécanismes du vieillissement climatique en prenant en considération l'action des différents agents de l'environnement, à savoir, le rayonnement solaire, l'eau, la température et les microorganismes.

Le troisième chapitre est consacré à la description du matériau étudié, des sites de vieillissement et du dispositif utilisé. Une seconde partie est dédiée à la présentation des techniques expérimentales employées.

Dans le dernier chapitre nous donnons les résultats de caractérisation du matériau étudié au cours des 30 mois de vieillissement naturel dans les deux sites. A l'échelle moléculaire, nous présentons les changements de la composition chimique du XLPE avec le temps de vieillissement. A l'échelle microstructurale, nous présentons les variations de la cristallinité et de l'épaisseur lamellaire. A l'échelle macroscopique, nous exposons l'évolution des propriétés mécaniques et diélectriques. Dans une dernière partie de ce chapitre, des corrélations sont étudiées en utilisant une approche multi-échelle qui vise à mieux comprendre le comportement du XLPE sous vieillissement naturel.

Enfin, dans la conclusion générale, nous reviendrons sur les principaux résultats obtenus et nous donnerons quelques perspectives qui nous permettront d'améliorer ce travail dans le futur.

Bibliographie de l'introduction

- [1] I. Mkacher, Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques. Thèse de doctorat, Arts et Metiers, ParisTech, 2012.
- [2] L. Boukezzi, Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2007.
- [3] Y. Mechri, Influence du mode de vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles moyens tension, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, 2008.
- [4] J.V. Gulmine and L. Akcelrud, Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE, *Eur. Polym. J.*, vol. 42, pp. 553-562, 2006.
- [5] S. Tagzirt, D. Bouguedad, A. Mekhaldi and I. Fofana, Multi-scale Analysis of Naturally Weathered High Voltage XLPE Cable Insulation, in Two Extreme Environments, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 2, Issue 4, pp. 1599-1607, 2022.
- [6] M. Anderson, Polyethylene Blends, a Material Concept for Future HVDC-cable. These de doctorat, Chalmers university of technology, Gothenburg, Sweden, 2017.
- [7] M. Naskar, P. N. Ashitha, and K. G. Rakesh, Study of the effect of fluorescence UV radiations and low temperature on PVC cable outer sheath, *Power Res.*, vol. 14, pp. 143–147, 2018.
- [8] R. Arora and V. Tripathi, Effect of ultra violet irradiation on low voltage cable insulations, in *Proc. Int. Symp. Electr. Sci. Insl. (ISEI)*, Indianapolis, USA, pp. 1-4, 2004.
- [9] S. H. Hamid and M. B. Amin, Lifetime prediction of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol 55, pp.1385-1394, 1995.
- [10] J.H Huang, Aging of polyethylene/polypropylene (PE/PP) dual layer pressure pipe by outdoor exposure, PhD dissertation, Dept of Materials, Loughborough University, Loughborough, UK, 2010.
- [11] T. H. Nguyen, Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre, Thèse de doctorat, Université de Toulon, 2013.
- [12] J. Samper, Importance of weathering factors other than UV radiation and temperature in outdoor exposure, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 76, pp. 455–465, 2002.
- [13] S. H. Hamid, F. S. Qureshi, M. B. Amin and A.G. Maadhah, Weather-Induced Degradation of LLDPE: Calorimetric Analysis, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 1989.
- [14] G. Akay, T. Tincer and H. E. Eargoz, A study of degradation of low density polyethylene under weathering conditions, *European polymer Journal* Vol. 16, pp. 601-605, 1980.
- [15] P. Gijsman, J. Hennekens, and K. Janssen, Comparison of UV Degradation of Polyethylene in Accelerated Test and Sunlight, In *Polymer Durability*, 1996.
- [16] S.A. Jabarin et E.A. Lofgren, Photooxidative effects on properties and structure of high-density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 53, pp.411–423, 2003.
- [17] S. F. Chabira, M. Sebaa, C. Gsell, Influence of Climatic Ageing on the Mechanical Properties and the Microstructure of Low-Density Polyethylene Films, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 110, 2008.
- [18] L.C. Mendes, E.S. Rufino, F.O.C. De Paula, and A.C. Torres, Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro city. *Polym; Degrad and Stability*, Vol.79, pp. 371-383, 2003.

CHAPITRE I :

GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES

Introduction

Ce présent chapitre est consacré à l'introduction de notions de bases sur les polymères. On s'intéressera essentiellement aux polyéthylènes, notamment les polyéthylènes réticulés qui sont devenus des matériaux de choix dans l'isolation des câbles haute tension (HT) à cause de leurs performances diélectriques, thermiques, physico-chimiques et mécaniques. Dans ce chapitre, nous présentons les différentes structures du polyéthylène, sa morphologie ainsi que ses propriétés physico-chimiques, mécaniques et diélectriques.

I.1 Définition

Le terme polymère (du grec polus, « plusieurs, nombreux » et meros, « unités, parties »), regroupe tous les matériaux formés par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères [1, 2]. Les molécules de polymères sont de longues chaînes carbonées; leur nombre d'atomes constitutifs est le plus souvent supérieur à 1000, leurs masses molaires varient généralement de 10^4 à 10^7 g/mol et la longueur de la chaîne peut atteindre $10\ \mu\text{m}$ [3]; c'est pourquoi on les appelle macromolécules. L'élaboration d'un polymère se fait en reliant entre elles les unités de répétition par des liaisons covalentes.

La chaîne carbonée est appelée squelette du polymère. Le nombre n de motifs est appelé degré de polymérisation (D_p), il s'agit d'une valeur moyenne sur un échantillon donné. La masse molaire est alors $M_n = n M_0$ où M_0 est la masse molaire du monomère.

I.2 Structure et classification des polymères

Selon le nombre d'unités répétitives, les polymères sont classés en deux catégories distinctes : les homopolymères (obtenus par la répétition d'une seule unité monomère) et les copolymères (caractérisés par des chaînes comportant deux type de monomères A et B). Les copolymères peuvent être arrangés de différentes manières, on distingue : les copolymères statistiques (aléatoires), les copolymères alternés, les copolymères à bloc et les copolymères greffés.

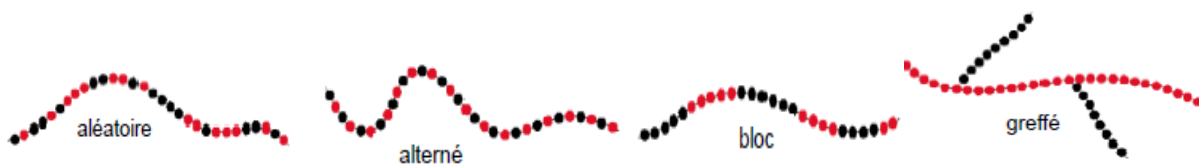


Figure I.1: Les différents arrangements de copolymères.

Selon la structure et le comportement thermique, il existe 3 classes générales de polymères [4] :

- **Les thermoplastiques** : polymères à structures linéaires ou ramifiées, constitués de molécules de tailles limitées. Leurs propriétés mécaniques sont fortement dépendantes de la température, déformables dès qu'ils sont chauffés et fondent à haute température (les chaînes sont liées entre elles par des liaisons faibles de types Van der Waals et hydrogène, ce qui donne le caractère ramollissant à ces matériaux après le chauffage). Cette propriété facilite leur mise en œuvre et leur recyclage.

- **Les thermodurcissables** : ce sont des polymères à structure tridimensionnelle dont les propriétés mécaniques sont peu dépendantes de la température, durcissent de plus en plus sous l'action de la chaleur, ne fondent pas mais se décomposent à haute température. Ils ne peuvent pas être recyclés, car leur forme, conférée dans un moule selon un processus chimique, est définitive [5]. Ils sont plus durs et plus rigides que les polymères thermoplastiques, et également peu solubles dans des solvants [5]. Ils sont caractérisés par leur masse entre nœuds de réticulation et non par leur masse molaire [4].
- **Les élastomères ou caoutchouc** : ce sont des polymères linéaires à haute élasticité, faiblement réticulés, ayant des propriétés élastiques réversibles (allongement réversible très important), ce qui leur permettent de supporter de grandes déformations avant rupture.

Parmi ces différents types de polymères on peut trouver des polymères polaires et apolaires.

- **Les polymères polaires** : ce sont des polymères ayant dans leurs molécules des atomes électronégatifs tels que le fluor, le chlore, l'oxygène, l'azote, qui fournissent des dipôles. Ces matériaux possèdent une permittivité relative (3,5 à 10) et un indice de pertes diélectriques (10^{-2} à 10) élevés [6].
- **Les polymères apolaires** : ce sont de très bons isolants, leurs formules chimiques se basent essentiellement sur le carbone et l'hydrogène, ils ont un indice de pertes diélectriques (10^{-4} à 10^{-3}) et une permittivité relative (2,5 à 3) faibles [6].

I.3 Liaisons chimiques et physiques dans les polymères

I.3.1 Liaisons primaires

Généralement dans les polymères, il existe des liaisons fortes de nature chimique appelées aussi liaisons de valence primaires. Parmi elles on peut citer les liaisons covalentes, liaisons ioniques et les liaisons métalliques. Essentiellement, c'est les liaisons covalentes qu'on retrouve dans les polymères.

Les liaisons de valence primaires, réalisent la connexion entre les atomes d'une molécule. Elles sont également responsables sur la connexion des unités monomères que constitue une macromolécule. Ces liaisons interviennent également dans le processus de réticulation ; elles sont à l'origine de la formation d'un réseau tridimensionnel [1].

I.3.2 Liaisons secondaires

En plus des liaisons primaires, les polymères sont le siège d'interactions intermoléculaires de nature physique appelées liaisons secondaires, elles déterminent la force de cohésion entre les chaînes de polymères et influencent donc un grand nombre de propriétés (température de transition T_g et T_m , miscibilité, solubilité, viscosité, etc...).

Les liaisons secondaires agissent entre les macromolécules qui ne sont pas liées chimiquement entre elles et assurent leur cohésion par des forces physiques. Ces liaisons sont d'origine électrostatique et se distinguent principalement en deux types [1]:

- Les interactions dues à la présence de liaisons entre atomes d'électronégativité différentes (forces coulombiennes entre charges et/ou dipôles, ponts hydrogènes).
- Les interactions de Van der Waals : une molécule qui porte une charge positive et une charge négative a le pouvoir d'attirer une autre molécule par cette charge transitoire. Ainsi, une force de liaison dipôle-dipôle peut s'établir entre les deux molécules. Cette liaison est très faible, mais dans le cas des macromolécules, leur nombre élevé va produire au total une force importante [1].

I.4 Les polymères dans l'isolation électrique

La fonction d'isolation électrique est très importante dans le domaine du génie électrique, pour la protection des biens et des personnes ainsi que pour les éléments portés à des potentiels différents. Les polymères synthétiques présentent beaucoup d'avantages tel que : d'excellentes propriétés électriques, une bonne tenue mécanique, faible cout et facilité de mise en œuvre. Ce qui a rendu leur utilisation très convenable dans l'application des câbles électriques.

Les câbles à isolation synthétique présentent des avantages indéniables en termes de rendement, de sécurité et de non pollution visuelle et environnementale. La fabrication et l'installation de ces câbles sont cependant plus complexes et coûteuses que celles des lignes aériennes [7]. Il est donc nécessaire que les câbles utilisés soient d'excellente qualité afin de minimiser le besoin d'entretien et de remplacement [1]. Dans les paragraphes qui suivent on s'intéressera au polyéthylène, spécialement au polyéthylène réticulé ainsi qu'à l'étude des propriétés de ces derniers.

I.5 Les polyéthylènes

Après la fabrication accidentelle du polyéthylène par la société ICI en 1933 lors d'une contamination avec des traces d'oxygène d'un réacteur, ce polymère a connu un développement industriel très important [8-10]. Dès 1980, la capacité mondiale de production atteint environ 15 millions de tonnes [8]. Aujourd'hui, il s'agit du matériau de choix dans des applications très variées pour son faible cout de production [11] et pour ses propriétés remarquables. En effet, le polyéthylène est particulièrement résistant aux attaques chimiques, il possède notamment une faible perméabilité à la vapeur d'eau et une bonne résistance aux fissurations [9]. Le polyéthylène est souvent utilisé comme matériau d'isolation dans les câbles électriques en raison de ses propriétés diélectriques (structure non polaire) et mécaniques supérieures.

Les polyéthylènes sont des polymères thermoplastiques qui appartiennent à la famille des polyoléfines [12]. On entend sous cette appellation les polymères dérivés de certains carbures aliphatiques à double liaison [13]. Le polyéthylène est formé de macromolécules obtenues par polymérisation de l'éthylène C_2H_4 gazeux aussi appelé éthène.

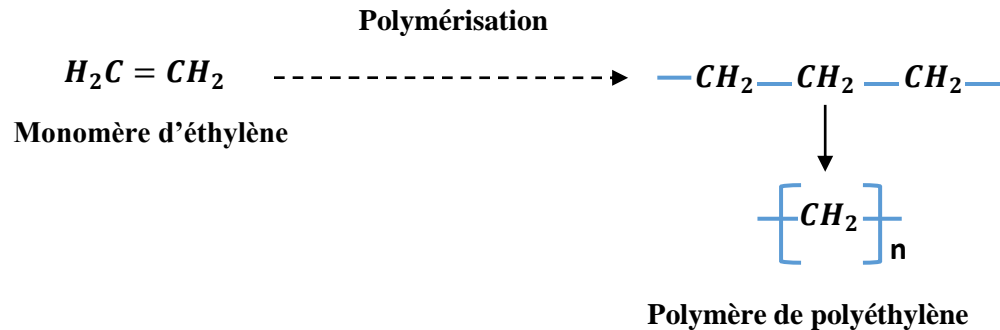


Figure I.2: Structure chimique du polyéthylène.

Selon la voie de synthèse choisie, différents types de polyéthylènes peuvent être obtenus. Ils sont classés en différentes catégories basées sur leur densité, leur taux et leur type de branchements.

I.5.1 Le polyéthylène haute densité HDPE (High Density PolyEthylene)

Les HDPE sont constitués de macromolécules pas ou peu ramifiées [14]. Ce sont généralement des homopolymères contenant moins de 1 branchement court méthyle pour 1000 atomes de carbone de la chaîne principale [15]. Ces branchements correspondent à des accidents survenus au cours de la polymérisation.

En raison de la présence d'irrégularités (branchements courts de méthyle) et d'autres défauts (présence d'enchevêtrements), la cristallisation du PE n'est pas totale. Cependant les HDPE se caractérisent par des degrés de cristallinité élevés 93% et des densités d'environ 0,96 g/cm³ [16, 17]. Le polyéthylène haute densité est aussi appelé "basse pression" puisqu'il est obtenu par une polymérisation par voie ionique sous une pression inférieure à 50 bars et une température d'environ 100 °C [18].

I.5.2 Le polyéthylène basse densité LDPE (Low Density PolyEthylene)

Le polyéthylène basse densité (LDPE) est un polymère qui contient des concentrations abondantes de ramifications latérales, de longueurs variables. Les ramifications sont de deux catégories, les ramifications à chaînes courtes principalement constituées de groupes éthyle et butyle (10-50 pour 1000 carbones) ainsi que des ramifications à chaînes longues (1-2 pour 1000 carbones) [14]. Les ramifications à chaînes longues peuvent elles-mêmes être ramifiées.

Les nombreuses ramifications et branchements des molécules caractéristiques du polyéthylène basse densité entravent le processus de cristallisation, ce qui entraîne des densités relativement faibles. Son taux de cristallinité est de 43% à 50% et sa densité est comprise entre 0,91 à 0,92 [14, 19]. La polymérisation du LDPE se fait à une pression comprise entre 1000 et 3000 atmosphères et à une température d'environ 200 °C par voie radicalaire. Différents catalyseurs sont employés, comme l'oxygène, les peroxydes organiques et les alkyles métalliques.

I.5.3 Le polyéthylène linéaire basse densité LLDPE (Linear Low Density PolyEthylene)

Les polyéthylènes linéaires basse densité (LLDPE) sont généralement des copolymères d'éthylène et d' α -oléfines courtes telles que le propylène, le butène, l'hexène ou l'octène [14]. La présence du comonomère α -oléfine génère des chaînes linéaires à branchements courts (2 à 8 atomes de carbone). La teneur en comonomères permet d'obtenir une large gamme de densités allant de 0,90 à 0,94 [15].

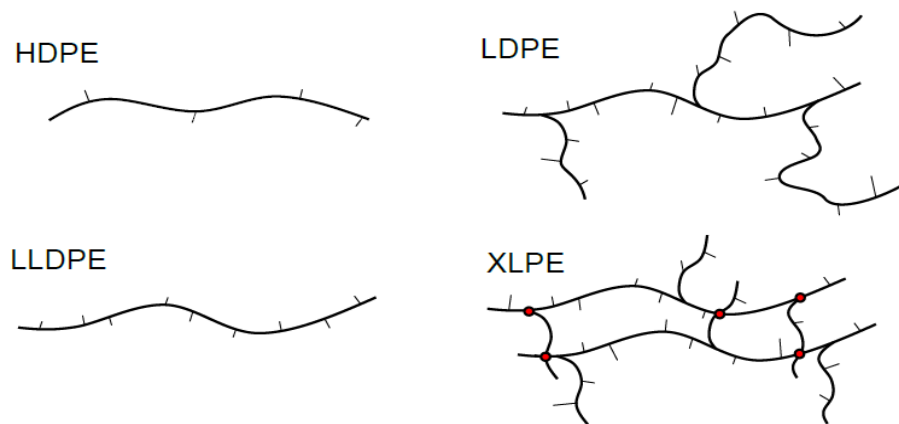


Figure I.3: Structure des différents polyéthylènes : HDPE, LDPE, LLDPE et XLPE [20].

Ce qui différencie ces polyéthylènes, c'est leurs propriétés mécaniques, thermiques et diélectriques. Ces propriétés sont liées à la structure chimique du polymère, qui est à son tour liée aux conditions de production et de mise en œuvre.

Le LDPE est le matériau préféré pour l'isolation des câbles haute tension en raison de sa souplesse et sa propreté due à l'architecture du procédé de polymérisation à haute pression, qui minimise la présence de contaminants. Cependant, la température de fonctionnement d'un câble haute tension peut facilement atteindre 90 °C, ce qui est nettement supérieur à la température de fusion du LDPE. Ainsi, afin de maintenir la stabilité dimensionnelle du câble la réticulation de l'isolant est nécessaire [20]. En effet, le polyéthylène réticulé possède des propriétés diélectriques très similaires mais bénéficie en plus d'une meilleure résistance thermique et mécanique [21, 22].

I.5.4 Polyéthylène réticulé

La réticulation consiste en la modification de la structure du polymère en créant des liaisons pontales covalentes entre les chaînes polymères et à les transformer en un réseau tridimensionnel et infusible qui permet d'éviter le glissement des chaînes moléculaires les unes par rapport aux autres [23] ce qui améliore les propriétés mécaniques, telles que la résistance au fluage et la résistance à la traction à des températures élevées [20].

I.5.4.1 Méthodes de réticulation

Le polyéthylène peut être réticulé par trois méthodes : par irradiation, par utilisation de peroxyde et de silane.

I.5.4.1.1 Réticulation par irradiation

La réticulation par irradiation est une méthode physique qui utilise des sources de haute énergie telles que le rayonnement d'électrons accélérés (rayonnement β) ou des ondes électromagnétiques (rayonnement γ) pour extraire l'hydrogène de la chaîne polymère et produire des radicaux libres [24]. Par combinaison de ces radicaux alkyles, des liaisons covalentes C-C sont formées. Dans cette méthode aucun produit chimique supplémentaire n'est utilisé pour la réticulation. De plus, le processus est rapide et ne nécessite pas une élévation de la température, ce qui confère de meilleures propriétés mécaniques et une productivité élevée. Les inconvénients de cette méthode sont une répartition non uniforme de la réticulation et le coût élevé. Le PE réticulé par rayonnements a été couramment utilisé pour les câbles basse tension. Dans le cas des câbles haute tension, cette méthode n'est pas utilisée en raison de l'épaisseur importante de l'isolant. Il est à noter également que l'interaction entre les rayonnements ionisants et les chaînes macromoléculaires peut également provoquer la scission des liaisons C-C, ce qui irait dans le sens opposé de la réticulation [25, 26].

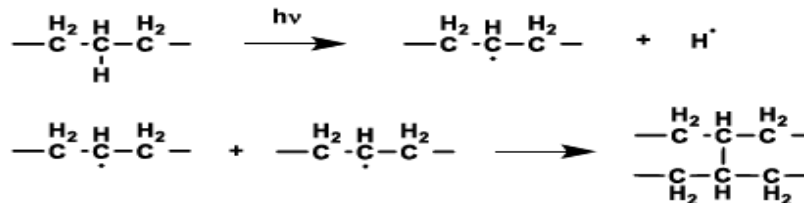


Figure I.4 : Mécanisme de réticulation du PE par irradiation [27].

I.5.4.1.2 Réticulation au peroxyde

Dans les câbles haute tension, c'est la réticulation au peroxyde qui est principalement utilisée. Dans cette méthode, des radicaux issus de la décomposition de peroxydes, extraient l'hydrogène de la chaîne polymère et des liaisons C-C sont formées entre les chaînes. Le peroxyde le plus couramment utilisé est le peroxyde de dicumyle. Afin de pouvoir amorcer le procédé, la réticulation aux peroxydes nécessite de se placer à haute température pour permettre la décomposition thermique des peroxydes (aux alentours de 180°C). Durant ce procédé, le polymère est donc à l'état fondu ce qui permet l'obtention d'un réseau relativement homogène [27]. La limite de cette méthode est la nécessité de maintenir une pression élevée (12-20 bars) dans l'étape de réticulation pour éviter la formation de vides issus des sous-produits tels que l'acétophénone et l'alcool cumylique [24].

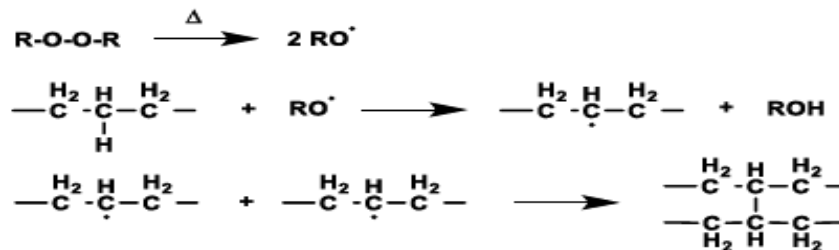


Figure I.5 : Mécanisme de réticulation du PE aux peroxydes [27].

I.5.4.1.3 Réticulation au silane

Contrairement aux deux techniques précédentes, la réticulation a lieu par la formation de ponts siloxane (Si-O-Si) entre les chaînes macromoléculaires, et non pas par la formation de liaisons C-C. La réticulation du PE au silane consiste typiquement en deux grandes étapes. La première étape est le greffage des groupements alkoxy silane (Si-OR' où R' est un groupement alkyle) sur les chaînes pendant l'extrusion généralement à l'aide d'une petite quantité de peroxyde de dicumyle comme initiateur.

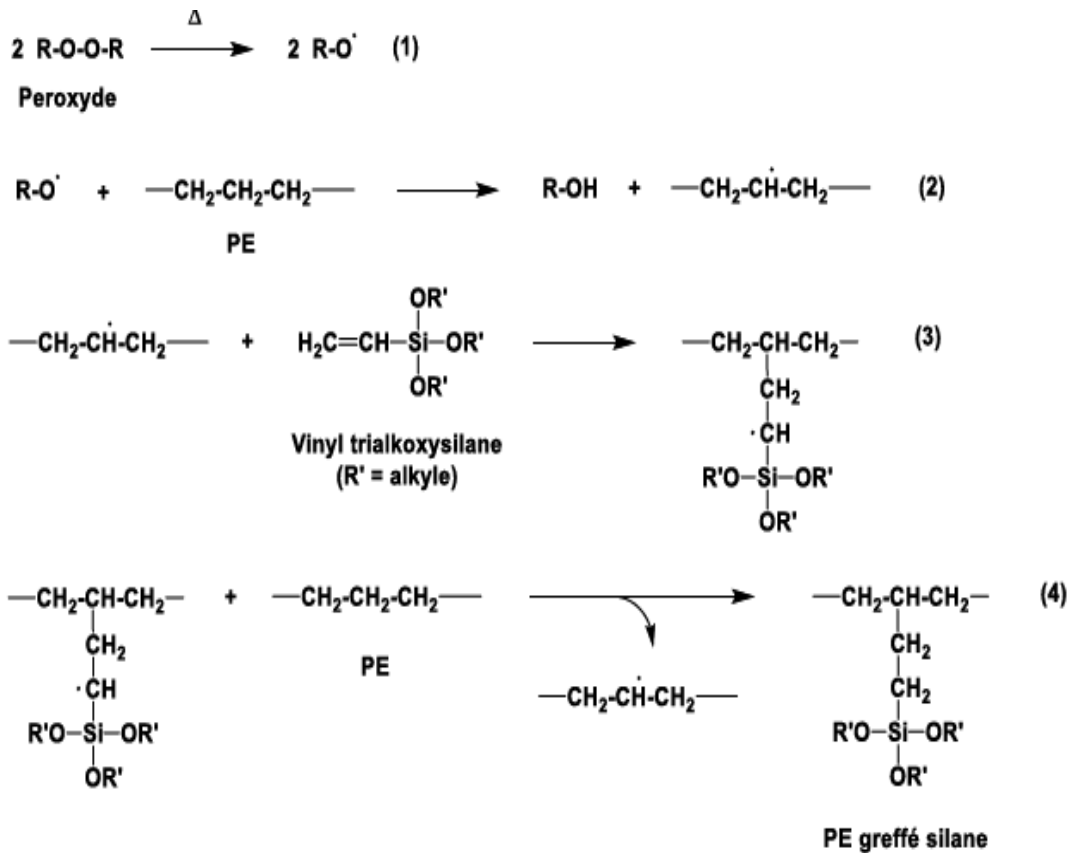


Figure I.6 : Schéma réactionnel du greffage d'un groupement trialkoxysilane sur PE [27].

La deuxième étape est la réticulation du polymère greffé. La réticulation est réalisée après la mise en forme du polymère (après refroidissement). En effet, après le greffage, le polymère est immergé dans de l'eau chaude ou exposé à de la vapeur d'eau dans le but d'hydrolyser les groupements alkoxy silane (Si-OR) et former des groupements silanols (Si-OH). En ajoutant un catalyseur de condensation, les groupements silanol formés vont ensuite pouvoir réagir les uns avec les autres pour former des ponts siloxane (Si-O-Si) [25]. Il est à noter que lors de la réticulation (formation de ponts siloxane par condensation des silanol), des molécules d'eau sont également produites, ce qui pourrait augmenter la teneur en eau et la concentration des microcavités d'eau dans le polymère.

I.6 Morphologie et microstructure

Le polyéthylène est un polymère semi-cristallin constitué essentiellement de deux phases, une région cristalline et une autre amorphe. L'état cristallin des polymères est l'état thermodynamique le plus stable, cependant en raison de leur complexité et de la vitesse de refroidissement, les polymères ne sont jamais 100% cristallins et l'orientation complète de toutes les chaînes ne peut avoir lieu.

I.6.1 Les différentes phases du polyéthylène

I.6.1.1 Phase amorphe

La phase amorphe du polyéthylène est une phase désordonnée, c'est-à-dire qu'il y a absence d'ordre structural des chaînes dans cette partie. Les molécules et les atomes constitutifs de la chaîne macromoléculaire sont disposés de façon totalement aléatoire. Les enchevêtrements de chaînes confèrent au polymère des propriétés viscoélastiques [28]. De ce fait, la phase amorphe est à l'état caoutchoutique.

I.6.1.2 Phase cristalline :

La phase cristalline décrit une région où les molécules sont rangées de manière ordonnée, contrairement aux régions amorphes totalement désordonnées. Différents modèles ont été proposés pour décrire l'arrangement des chaînes moléculaires dans la phase cristalline aux différentes échelles. Parmi ces modèles on trouve essentiellement :

- **Alignement en micelles** : selon ce modèle les parties cristallines consistent en de petites micelles dotées chacune d'un alignement précis dans une région amorphe à molécules désordonnées.
- **Repliement des chaînes** : c'est celui des lamelles cristallines engendrées par un repliement des chaînes polymères sur elles-mêmes, donnant un alignement vertical sur un plan cristallin.
- **Organisation en sphérolites** : à plus grande échelle, les lamelles cristallines peuvent s'organiser en superstructures appelées sphérolites. Il s'agit d'un arrangement polycristallin qui est constitué de lamelles cristallines radiales séparées par la phase amorphe et qui croissent à partir d'un centre (point de nucléation). Le diamètre de ces sphérolites, peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres ce qui fait qu'elles contribuent largement à l'augmentation de la rigidité du matériau.

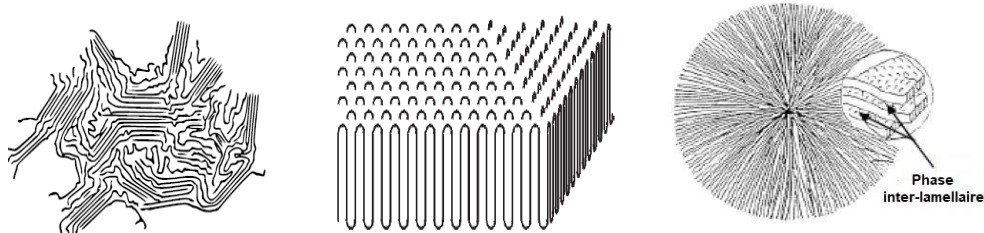


Figure I.8: Les différents modèles d'arrangements de chaînes polymères dans la phase cristalline.

Selon la cristallinité et la densité du polymère en polyéthylène, l'arrangement des chaînes dans la phase cristalline se présente sous les formes suivantes (figure I.9) [29, 30] :

1. Pour les matériaux de très faible densité (entre 10 % et 25 % de cristallinité), le polymère est organisé sous forme de petites micelles frangées (type I dans la figure I.9).
2. Entre 25 % et 35 %, le polymère est formé de groupement d'empilements lamellaires, voire de quelques sphérolites (type II dans la figure I.9).
3. Pour les polyéthylènes de cristallinité supérieure à 35 %, les lamelles sont regroupées pour former des sphérolites (type III et IV dans la figure I.9).

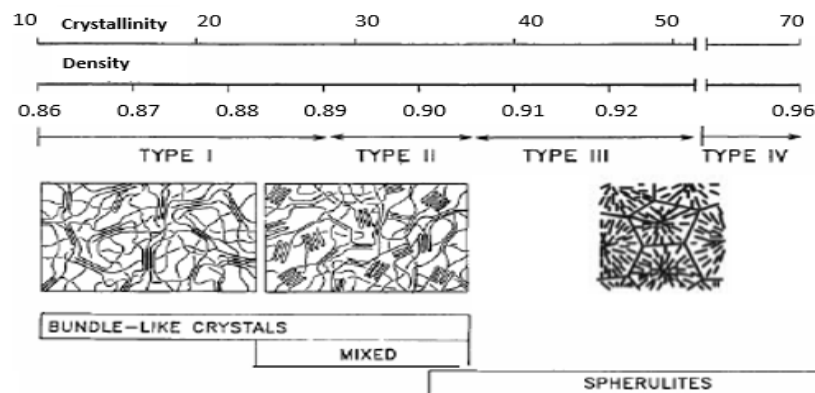


Figure I.9 : Les arrangements cristallins selon la densité et la cristallinité du PE [29].

Les cristaux du polymère sont imperméables aux molécules de gaz et autres additifs [7]. En effet, la taille de la maille cristalline est plus petite que le volume molaire de la plupart des additifs. Ainsi leur diffusivité dans un polymère est une fonction décroissante de son taux de cristallinité. Le coefficient de diffusion varie avec le taux de cristallinité selon l'équation suivante [7]:

$$D = D_a (1 - \chi_c) \quad (1)$$

Où D_a est le coefficient de diffusion dans la phase amorphe et χ_c représente le taux de cristallinité du polymère.

I.6.1.3 Interphase

Généralement le polyéthylène est considéré comme biphasé. Néanmoins, la présence d'une troisième phase nommée 'interphase' a été mise en évidence [31, 32]. Cette interphase est comprise entre la phase cristalline et la phase amorphe, elle est partiellement ordonnée et est constituée de replis de bouts de chaînes et de boucles. Ces chaînes sortent du cristal pour retourner dans le même cristal ou pour recristalliser dans un cristal adjacent. La densité de l'interphase est alors plus faible que celle de la partie cristalline et plus importante que celle de la phase amorphe, et permet ainsi d'accommoder les deux phases [33]. Les chaînes de l'interphase sont caractérisées par des liaisons tendues et des angles de valence déformés, ce qui fait que cette partie est particulièrement sensible au vieillissement [34].

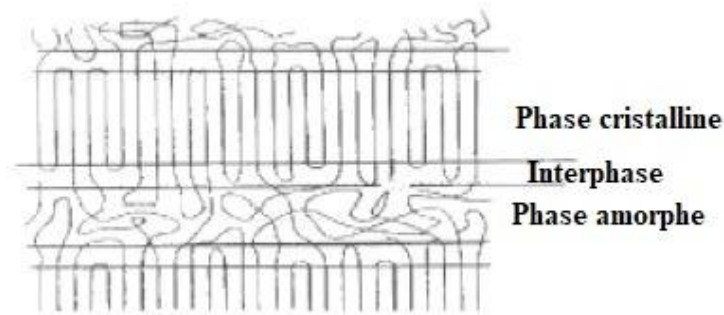


Figure I.10 : Les différentes phases du polyéthylène [14].

I.6.2 Molécules liantes (tie molecules)

Pendant le processus de cristallisation et du repliement des chaînes, des molécules peuvent sortir du cristal pour traverser la phase amorphe, pour ensuite re-entrer dans le même cristal, ou se replier dans la partie amorphe, ou bien rentrer dans un cristal adjacent. Ainsi, des chaînes en boucles, des chaînes pendantes et des molécules liens peuvent être formées (Figure I.11).

Les molécules liens sont soit, des molécules traversant deux lamelles cristallines successives, ou bien, deux boucles enchevêtrées sortant de deux cristallites voisines. Les molécules liantes influencent beaucoup les propriétés mécaniques du PE puisque c'est elles qui font transmettre les contraintes entre la phase amorphe et la phase cristalline. Les enchevêtrements sont également des éléments qui assurent le couplage mécanique entre la phase amorphe et la phase cristalline. La différence entre les deux est que, sous sollicitation, les molécules liantes ne peuvent être détruites que par leur rupture, contrairement aux enchevêtrements où les chaînes ont la possibilité de glisser les unes par rapport aux autres pour se démêler.

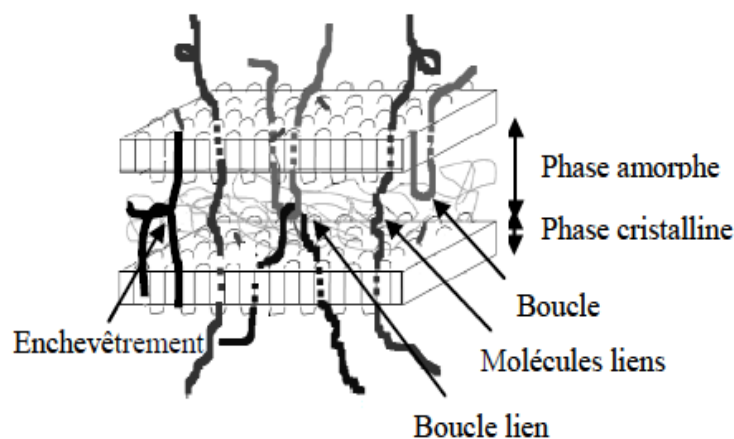


Figure I.11 : Phase cristalline et amorphe avec les différents transmetteurs de contraintes [29].

Keith et al [35] ont montré que le nombre de molécules liens augmentait avec la masse moléculaire et qu'au-dessous d'une masse moléculaire critique, aucune molécule lien n'était formée. Cela s'explique par le fait que plus la chaîne est longue, plus elle a la probabilité de pouvoir traverser deux lamelles cristallines successives.

I.6.4 Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité d'un polymère semi-cristallin représente le pourcentage de phase cristalline. Au cours de la mise en œuvre du PE, les différentes conditions et la cinétique de refroidissement peuvent conduire à différentes tailles et morphologies de sphérolites [15]. Un refroidissement rapide, tel qu'une trempe depuis le fondu, va conduire à une microstructure à sphérolites de très petite taille et à un faible taux de cristallinité [36, 37]. Les chaînes n'ont pas la possibilité de se désenchevêtrer complètement, ce qui bloque le processus de repliement des chaînes [29]. En revanche, dans le cas d'un refroidissement lent, la microstructure comprend des sphérolites plus grosses et un taux de cristallinité plus élevé et plus uniforme [29, 36, 37]. En effet, plus la cristallisation est lente, plus le désenchevêtrement et le repliement des chaînes a le temps de s'opérer, et plus le taux de cristallinité du polymère augmente.

Pour étudier la structure semi-cristalline et déterminer le taux de cristallinité (X_c) du polyéthylène, l'analyse thermique est couramment utilisée. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de mesurer l'enthalpie de fusion des cristaux (ΔH_m) qui peut ensuite être comparée à l'enthalpie de fusion du matériau 100% cristallin (ΔH_0).

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (2)$$

Où X_c représente la cristallinité du polymère, ΔH_m et ΔH_0 représentent l'enthalpie de fusion du polymère (J/g) et l'enthalpie de fusion à 100 % de cristallinité (prise entre 280-290 J/g) respectivement [18].

Conjointement, en se basant sur la loi de Gibbs-Thomson, il est possible de suivre l'évolution de l'épaisseur des lamelles cristallines au cours du vieillissement.

$$T_m = T_{m0} \times \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m L} \right) \quad (3)$$

où T_{m0} est la température de fusion à l'équilibre d'un cristal d'épaisseur infinie, T_m est la température de fusion, ΔH_m est l'enthalpie de fusion d'un cristal de polyéthylène idéal par unité de volume, et σ_e est l'énergie libre de surface par unité de surface de la face basale.

I.7 Propriétés mécaniques

De par la diversité de leurs architectures, de leurs morphologies et de leurs cristallinités, les polyéthylènes présentent une large gamme de propriétés mécaniques. Les propriétés mécaniques du PE dépendent fortement de son taux de cristallinité et de sa masse molaire.

I.7.1 Déformation à la contrainte

Une des propriétés mécaniques les plus remarquables des thermoplastiques semi-cristallins comme le PE est leur faculté à subir une grande déformation plastique avant la rupture, à température ambiante. Ce phénomène provient en partie du fait que leur température de transition vitreuse est située bien en-dessous de la température ambiante (environ -100°C pour le PE) [38]. Lors d'un essai de traction uniaxiale, la déformation plastique intervient de façon non homogène, ce qui est appelé striction ou instabilité plastique [39, 40].

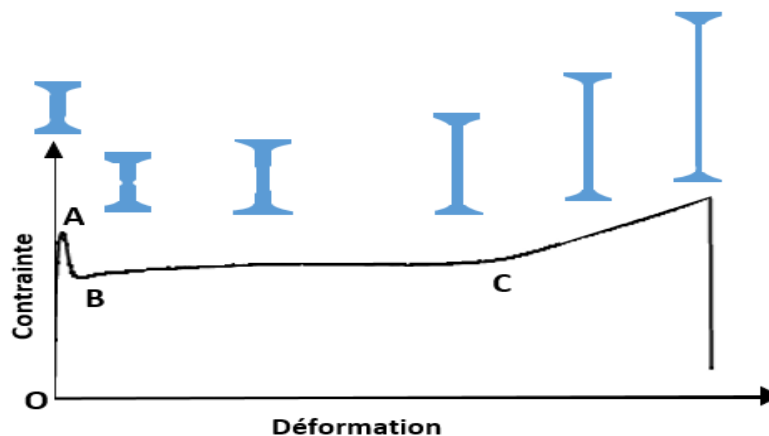


Figure I.12 : Courbe contrainte-déformation en traction uniaxiale d'un PE.

En traction, la déformation du PE passe par plusieurs stades [29]:

- A très faibles déformations, le matériau se déforme de manière viscoélastique (réversible) (de O à A). Dans cette partie c'est la phase amorphe qui se déforme, puisque son module est beaucoup plus faible que celui de la phase cristalline. Ensuite, les lamelles cristallines commencent à être cisailées, ce qui entraîne un comportement plastique.
- Il s'en suit une phase ou le cisaillement des cristallites se multiplie en avalanche, et une striction du matériau qui s'amorce sur un défaut, se forme dans l'éprouvette (Point A). Durant cette phase, le phénomène de cavitation est observé. La microstructure initialement lamellaire se transforme en microstructure fibrillaire : les lamelles se fragmentent en petits blocs cristallins, pontés par des molécules (de A à B).
- Durant le plateau, (de B à C) la striction se propage le long de l'éprouvette. Une fois la striction entièrement propagée, la structure est entièrement fibrillée. Une phase de durcissement du matériau lié à l'orientation des chaînes macromoléculaires dans le sens de l'étirage s'en suit jusqu'à sa rupture (à partir de C).

I.7.2 Résistance à la séparation interlamellaire dans les polymères semi-cristallins

La résistance à la séparation interlamellaire d'un polymère semi-cristallin dépend de son taux de molécules liens actives, de leurs longueurs et de la densité d'enchevêtrements [42]. En effet, à l'état non déformé, les molécules liens sont dans un état d'équilibre. Lorsqu'elles sont sollicitées, elles se déplient et s'étirent, mais ont toujours tendance à vouloir revenir dans leur état d'équilibre. De ce fait, elles appliquent une force de rappel, opposée à celle de la traction et ainsi créent une résistance à la séparation interlamellaire.

Grâce à des essais in-situ de traction, Butler [91] montre que la séparation interlamellaire est plus facile pour les PE très cristallins. Il l'explique par le fait qu'ils ont une faible densité d'enchevêtrements et de molécules liens. De ce fait, la résistance à la déformation est plus faible.

Dans les paragraphes qui suivent, on s'intéressera aux propriétés diélectriques des polymères isolants comme la résistivité, la permittivité, le facteur de perte et la rigidité diélectrique. On abordera également les phénomènes de polarisation propres aux diélectriques.

I.8 Propriétés diélectriques

La fiabilité des câbles électriques est largement déterminée par les propriétés diélectriques des polymères isolants utilisés. Les défaillances sont souvent dues à des ruptures diélectriques. Parmi les polymères isolants solides, le PE est devenu un matériau de choix dans l'application des câbles électriques grâce à ses propriétés diélectriques remarquables.

I.8.1 Théorie des bandes d'énergie

La notion de bande d'énergie est, en général, associée à des réseaux cristallins ordonnés. Dans ce type de réseaux, les interactions entre les orbitales moléculaires des atomes forment des états dégénérés conduisant à deux bandes distinctes : la bande de valence et la bande de conduction appelées bandes permises. Dans la bande de valence, les trous peuvent être en mouvement et dans la bande de conduction, les électrons peuvent se déplacer librement, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite ou gap [34].

En réalité, les polymères usuels ne se comportent jamais comme des isolants parfaits, car il existe toujours des charges autres que celles des atomes constitutifs de l'isolant, de plus les isolants polymères sont à structure semi-cristalline ou amorphe. L'effet de ce désordre structural et la présence d'impuretés est d'introduire des états électroniques localisés dans la bande interdite de l'isolant contrairement à un réseau cristallin pur où la bande interdite n'a aucun état d'énergie disponible. Ceci explique la tenue diélectrique du polyéthylène qui est accrue par un taux de cristallinité élevé.

Les niveaux d'énergie intermédiaires peuvent favoriser le déplacement des charges pour franchir la bande interdite, comme ils peuvent représenter des sites de piégeage. On considère une matière comme diélectrique, quand la largeur de la bande interdite est supérieure à 5 eV. Par conséquent, il y aura un très petit nombre d'électrons qui vont recevoir, à température ambiante, l'énergie thermique nécessaire pour effectuer une transition dans la bande de conduction.

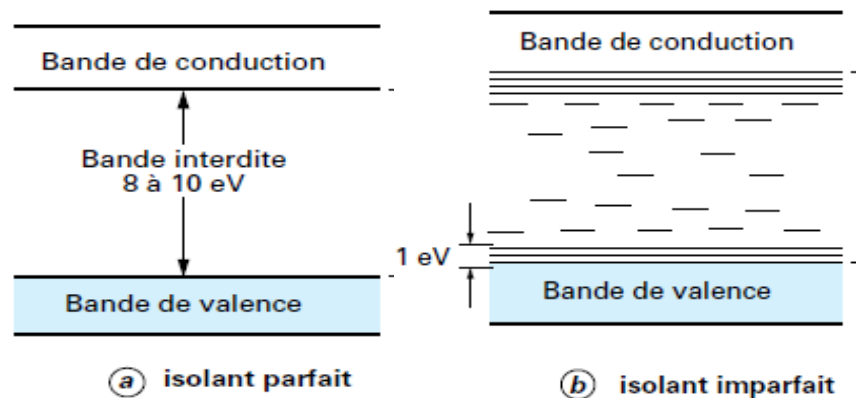


Figure I.13: Niveaux d'énergie d'un isolant parfait (a) et d'un isolant réel (b) [43].

I.8.2 Les porteurs de charges dans les diélectriques

Dans un isolant, les porteurs de charges peuvent être de deux natures différentes :

- **Les charges intrinsèques :** il s'agit la plupart du temps d'impuretés présentes dans le diélectrique après sa mise en œuvre. Dans le PE réticulé au DCP, on retrouve [11]:
 - Des particules métalliques qui peuvent provenir de l'âme métallique ou des extrudeuses.
 - Les sous-produits de réticulation comme l'acétophénone, alcool cumylique et α -méthylstyrène.
 - Les stabilisants présents dans la formulation de l'isolant et qui sont généralement polaires.
 - Les défauts structuraux dans la matrice (liaisons C=C, C-O et C=O), formés dans le processus de mise en œuvre ou suite au vieillissement du polymère dans son environnement de service. De plus, des ions peuvent se former par absorption de rayonnements. La présence de molécules d'eau influence également la conduction électrique en formant des ions OH⁻ par hydrolyse [44].
- **Les charges extrinsèques :** à partir d'une certaine valeur seuil du champ à l'électrode, des transferts de charges peuvent se produire entre les électrodes et le matériau diélectrique. Lorsque le niveau de Fermi du métal est atteint, des homocharges (charges de même signe que l'électrode) sont directement injectées dans l'isolant. Plus le champ électrique est élevé, plus l'injection de ces charges est importante. Si les charges sont piégées au voisinage de l'électrode, le champ électrique diminue à cet endroit [11].

I.8.3 Le transport des charges

Etudier la conduction électrique dans les isolants solides revient à étudier le mouvement des porteurs de charges sous l'action du champ électrique [34]. Selon la nature des charges, on retrouve deux types de conceptions : la conduction ionique, à savoir transport d'ions et la conduction électronique avec le déplacement d'électrons dans le polymère. Ainsi, pour déterminer l'efficacité de l'isolant plusieurs paramètres électriques sont utilisés :

I.8.3.1 La résistivité volumique et la résistivité surfacique

Les isolants doivent avoir une résistivité très élevée pour être efficaces. La résistivité dépend de plusieurs paramètres comme la température, l'humidité ou bien même la présence d'additifs et d'impuretés. La résistivité volumique et surfacique se définissent comme suit [4] :

$$\rho_v = \frac{RS}{e} \quad , \quad \rho_s = \frac{LR_s}{d} \quad (4,5)$$

Avec : ρ_v ($\Omega \cdot m$) correspond à la résistivité transversale, R (Ω) est la résistance d'un polymère de section S (m^2) et d'épaisseur e (m). ρ_s (Ω) correspond à la résistivité surfacique, L (m) longueur des électrodes en regard, d (m) distance entre électrode gardée et anneau de garde, R_s (Ω) résistance mesurée (U/I).

- La présence de molécules d'eau diminue la résistivité du polymère. La variation de la résistivité ρ en fonction de la teneur en eau H s'exprime sous la forme suivante :

$$\rho = \rho_0 \exp(-\alpha H), \text{ avec } \alpha \text{ constante caractéristique du matériau [4].}$$

- La résistivité est liée à la température par la loi d'Arrhenius : $\rho = \rho_\infty \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)$, avec: ρ_∞ est la résistivité limite du polymère à la température infinie, E (J/mol) est l'énergie d'activation, T est la température absolue et K la constante des gaz parfaits ($K = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$) [4].

I.8.3.2 La Rigidité diélectrique

La rigidité diélectrique d'un isolant est le champ électrique maximum qu'il est possible d'appliquer sans qu'il perde ses propriétés isolantes. La valeur de la tension correspondant à la rigidité diélectrique s'appelle tension de claquage. Une fois cette tension est dépassée l'isolant subit une dégradation irréversible qui peut induire une perforation diélectrique. La rigidité diélectrique E est définie comme suit [45] :

$$E = \frac{U}{e} \quad (6)$$

Avec : E ($V \cdot m^{-1}$) la rigidité électrique, U (V) la tension à partir de laquelle le claquage se produit et e (m) la distance entre les deux électrodes.

I.8.4 Polarisation des diélectriques

La polarisation d'un diélectrique consiste en l'apparition ou l'orientation privilégiée de moments dipolaires au niveau des atomes et des molécules d'un matériau soumis à une excitation électrique et dépend de la structure et des propriétés moléculaires du matériau.

$$\vec{P} = N_0 \alpha_s \vec{E} = \chi \epsilon_0 \vec{E} = (\epsilon_r - 1) \epsilon_0 \vec{E} \quad (7)$$

Avec \vec{P} présente la polarisation diélectrique, N_0 est la densité des dipôles, α_s est la polarisabilité globale, χ est la susceptibilité diélectrique du matériau, ϵ_r la permittivité relative et ϵ_0 la permittivité du vide égale à $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$.

La polarisation est due à des mécanismes de déformation de la répartition des charges électriques sous l'influence du champ électrique. Les diélectriques n'étant pas parfaits, la polarisation ne suit pas le champ d'une façon instantanée. Cette relaxation diélectrique induit une perte d'énergie et provoque des dégagements de chaleur dans le matériau [45].

La perte d'énergie dans un diélectrique est induite par la polarisation et la conduction du matériau et peut être modélisée en définissant une permittivité relative complexe : $\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$

- La partie réelle ϵ_r' représente la permittivité relative en courant alternatif et dépend de la température et de la fréquence du champ. Elle traduit la faculté du matériau à se polariser lorsqu'il est soumis à un champ électrique, elle peut également traduire l'aptitude de l'isolant à stocker l'énergie électrique. Pour le PE, cette valeur est faible (comprise entre 2 et 3) [45].
- La partie imaginaire ϵ_r'' traduit l'énergie absorbée (indice de perte) par le diélectrique lors de la polarisation. Ainsi, la puissance volumique (W.m^{-3}) absorbée par le matériau lors de l'application d'un champ électrique sinusoïdal s'écrit : $P = K \times E^2 \times f \times \epsilon_r''$. Avec E la valeur du champ électrique (V.m^{-1}), f la fréquence (Hz) et K une constante égale à $2\pi\epsilon_0$. L'indice de perte doit être le plus faible possible afin d'éviter les pertes d'énergie et donc l'échauffement du matériau. Un échauffement important de l'isolant peut entraîner son claquage. On peut également traduire les pertes dans le diélectrique à travers un facteur ($\text{tg } \delta$), qui équivaut au rapport des permittivités imaginaire et réelle.

Il existe quatre types de polarisations qui induisent des dissipations d'énergie. Ces dernières peuvent coexister ou apparaître séparément. La polarisation totale est la somme des différents types de polarisation.

- **La polarisation électronique** : elle est due à la déformation du nuage électronique des atomes.
- **La polarisation atomique ou ionique** : elle est due à la distorsion de l'arrangement atomique d'une molécule.
- **La polarisation d'orientation** : elle est due aux moments dipolaires des molécules du matériau qui s'orientent dans la direction du champ.

- **La polarisation par charge d'espace** : elle est due à l'accumulation de charges aux interfaces, qui induit un moment dipolaire macroscopique. Ce type de polarisation intervient dans le cas de matériaux hétérogènes constitués de composés de différentes natures (charges, impuretés), ou un conglomerat de différents éléments ayant des conductivités et des constantes diélectriques différentes. Dans ce cas, des charges d'espace peuvent alors s'accumuler aux interfaces créant des distorsions macroscopiques du champ appliqué. Ces charges d'espace proviennent du fait que les porteurs de charges qui, habituellement, peuvent migrer jusqu'aux électrodes dans un diélectrique homogène, sont piégés aux interfaces [46, 47].

Il est important de noter que les propriétés diélectriques comme la permittivité relative et le facteur de pertes diélectriques sont des paramètres qui dépendent beaucoup de la température, de la fréquence et de l'humidité [4].

I.9 Architecture d'un câble électrique haute tension

La figure I.14 ci-dessous présente la structure d'un câble électrique HT fabriqué par la câblerie Algérienne CABEL. Ce dernier est constitué d'un conducteur en cuivre autour duquel un écran semi-conducteur en polyéthylène réticulé avec du noir de carbone est appliqué. Cet écran interne permet une répartition homogène du champ électrique, et facilite le bon contact entre le conducteur et la couche isolante.

L'enveloppe isolante en polyéthylène réticulé est la couche la plus importante du câble, elle assure l'isolation électrique de l'âme. L'épaisseur et le type de l'isolant sont définis selon la température maximale d'utilisation, la rigidité diélectrique du matériau, sa permittivité, son facteur de pertes, sa résistivité et la flexibilité requise [11].

L'isolant est entouré par un écran semi-conducteur externe de même composition que l'écran interne. Lui-même entouré par un écran métallique en alliage de plomb qui représente une couche de mise à la terre qui doit supporter le courant de court-circuit et qui contribue également au renforcement mécanique du câble. La dernière couche est la gaine de protection en polyéthylène haute densité qui protège le câble contre les contraintes environnementales.

La performance du câble est mesurée par la quantité de puissance (P) qu'il peut transférer. Pour maximiser la puissance, soit la tension ou le courant peut être augmenté. Un courant élevé entraînerait des pertes de chaleur importantes par effet Joule puisque les pertes sont proportionnelles à I^2 . Par conséquent, pour minimiser les pertes, la tension est augmentée. Cependant, une haute tension augmente la contrainte électrique subie par l'isolation [11]. Ainsi, la couche isolante est l'une des parties les plus importantes du câble, ses propriétés influencent largement le fonctionnement du câble et sa durée de vie.

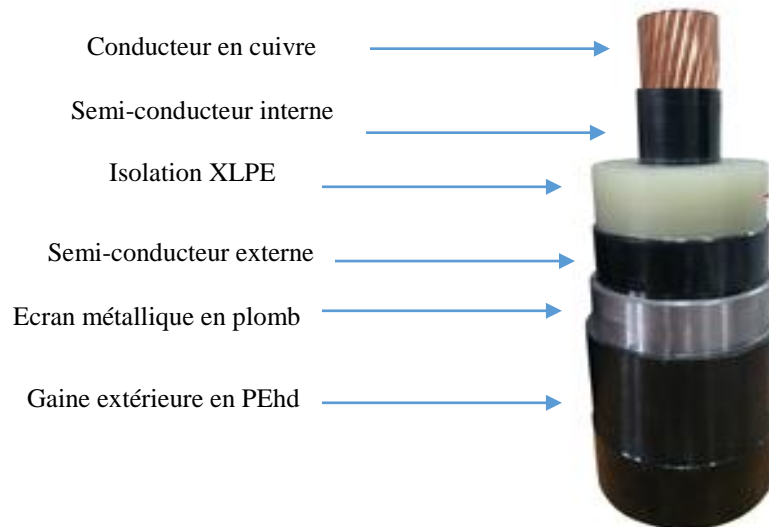


Figure I.14: Structure d'un câble HT fabriqué par la câblerie algérienne CABEL.

I.9.1 Procédé de mise en œuvre

La première étape de fabrication d'un câble consiste à tréfiler l'âme conductrice en cuivre pour réduire son diamètre. Ensuite, une étape de recuit permet d'augmenter la conductivité et la ductilité de chaque fil. Enfin, le câblage permet de regrouper les fils pour avoir un conducteur central segmenté.

Ensuite, l'isolant et les semi-conducteurs sont appliqués directement sur le conducteur par un procédé de « triple extrusion ». Ainsi, le matériau utilisé pour la fabrication du semi-conducteur interne est fondu puis réparti sur le conducteur par extrusion. Cette étape est réalisée trois fois simultanément afin d'appliquer les trois couches : semi-conducteur interne, isolant et semi-conducteur externe. Le polyéthylène réticulé est fabriqué en extrudant des granulés de polyéthylène basse densité (LDPE) munis de DCP (environ 2 % en teneur) [12]. La réaction de réticulation se déroule dans des tubes fermés, sous azote porté à 300 °C. À sa sortie, le conducteur isolé est refroidi progressivement, par balayage d'azote, puis en traversant des bacs à eau froide. L'écran métallique est ajouté sur le semi-conducteur externe et une dernière étape d'extrusion permet d'ajouter la gaine de protection sur l'écran métallique.

Conclusion

Après avoir abordé des notions générales sur les polymères, nous avons focalisé sur le polyéthylène et spécialement le polyéthylène réticulé qui fera l'objet de notre étude. Le chapitre suivant sera dédié à l'étude des phénomènes de vieillissement que ces polymères peuvent subir dans les conditions de service extérieures face aux contraintes environnementales. Une attention particulière sera portée aux conséquences du vieillissement sur leur propriétés physico-chimiques, mécaniques et diélectriques.

Bibliographie du chapitre I

- [1] N. Lahoud, Modélisation du vieillissement des isolants organiques sous contrainte électrique application sur la fiabilité des matériaux, Thèse de doctorat. Université de Toulouse- Paul Sabatier, 2009.
- [2] J.C. Dubois, Propriétés diélectriques des polymères, Paris, Technique de l'ingénieur, 1998.
- [3] G.W. Ehrenstein, F. Montagne, Matériaux polymères, Hermès Science Publications, Paris, 2000.
- [4] G. Teyssedre et L. Boudou, polymères et composites pour l'électrotechnique, technique de l'ingénieur, 2010.
- [5] N. Mansouri, Structure des polymères et leurs classifications.
- [6] A. Ravindra, and M. Wolfgang, High voltage and electrical insulation engineering, IEEE Press, John Wiley & Sons publication, 2011.
- [7] I. Mkacher, Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques. Thèse de doctorat, Arts et Métiers, Paris Tech, 2012.
- [8] B. Levresse, Polyéthylène basse densité, Techniques de l'ingénieur, 1993.
- [9] S. Fuzessery, Polyéthylène basse densité, Techniques de l'ingénieur, 1996.
- [10] P. Marechal, Polyéthylène basse densité PE-BD et PE-BDL, Techniques de l'ingénieur, 2011.
- [11] Q. PELZER, Etude du vieillissement des isolants synthétiques des câbles moyenne tension. Thèse de doctorat, université Grenoble Alpes, 2019.
- [12] Y. Mechri, Influence du mode de vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles moyens tension, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, 2008.
- [13] S. B. Dalal, R. S. Gorur, M. L. Dyer, Aging of Distribution Cables in Service and its Simulation in the Laboratory, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 12, pp. 39-146, 2005.
- [14] A.J. Peacock, Handbook of Polyethylene: Structure, Properties and Applications ,2001.
- [15] G. RAPP, Analyse multi-échelle du vieillissement thermo-oxydant d'un mélange de polyéthylènes réticulés, Thèse de doctorat, Université Clermont Auvergne, 2018.
- [16] H.K. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer, P. Decroly, Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques, principe de mise en œuvre, Traité des matériaux, Tome N° 14, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001.
- [17] S.O. Han, D.W. Lee, O.H. Han, Thermal degradation of Cross-linked high density polyethylene, Polymer Degradation and Stability, Vol. 63, pp. 237-243, 1999.
- [18] L. Boukezzi, Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2007.
- [19] R. Fournie, Les isolants en électrotechnique, Essais, mécanismes de dégradation, applications industrielles, Edition Eyroles, Paris, 1990.
- [20] M. Anderson, Polyethylene Blends, a Material Concept for Future HVDC-cable. These de doctorat, Chalmers university of technology, Gothenburg, Sweden, 2017.
- [21] H. Aoyama, K. Matsui, Y. Tanaka, T. Takada, T. Maeno, Observation and numerical analysis of space charge behavior in low-density polyethylene formed by ultra-high DC stress, IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 649-652, 2005.
- [22] Z. Yewen, J. Lewiner, C. Alquie, N. Hampton, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 3, pp.778-783, 1996.
- [23] U. H. Nilsson, R. C. Dammert, A. Campus, A. Sneck and H. J. Jansson, Morphology of Polyethylene for Power Cable Insulation: Effects of Antioxidant and Cross-linking, IEEE International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, pp. 365-367, Vasteras Sweden, 1998.

- [24] V. Vahedy, Polymer Insulated High Voltage Cables, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Vol. 22, 2006.
- [25] H. Dodiuk, S.H. Goodman, Handbook of Thermoset Plastics, Elsevier, 1999.
- [26] G. Pritchard, Plastics Additives: An A-Z reference, Springer Science & Business Media, 2012.
- [27] A. Xu, Impact de la distribution des antioxydants sur la stabilisation des isolants PE de câbles électriques de centrale nucléaire, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers 2021.
- [28] M. Fontanille and Y. Gnanou, Structure morphologique des polymères, Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et composites, 2009.
- [29] S. Humbert, Influence de la topologie moléculaire et de la microstructure sur les propriétés mécaniques des Polyéthylènes. Thèse de doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2009.
- [30] S. Bensason, A. Moet, S. Chum, A. Hiltner and E. Baer, Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 34 (7), pp.1301-1315, 1996.
- [31] P. Flory, D. Yoon, and K.A. Dill, The interphase in lamellar semicrystalline polymers, Macromolecules, Vol. 17(4), pp. 862-868, 1984.
- [32] S. Rastogi and A.E. Terry, Morphological implications of the interphase bridging crystalline and amorphous regions in semi-crystalline polymers, Advances in Polymer Science, Vol.180, pp.161-194, 2005.
- [33] J. Michael, On the effect of crystallinity on the elastic properties of semicrystalline polyethylene, Polymer Engineering & Science, Vol. 40(2), pp.330-335, 2000.
- [34] M. Moudoud, Etude de la conduction électrique dans les polymères isolants. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri, 2010.
- [35] H.D. Keith, F.J. Padden, and R.G. Vadimsk, Intercrystalline links in polyethylene crystallized from the melt. Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, Vol. 4 (2), pp.267-281, 1966.
- [36] F. Khabbaz, A.C. Albertsson, S. Karlsson, Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation, Polym. Degrad. Stabil, Vol.63, pp.127-138,1999.
- [37] A.F. Reano, A. Guinault, E. Richaud, B. Fayolle, Polyethylene loss of ductility during oxidation: Effect of initial molar mass distribution, Polym. Degrad. Stabil, Vol. 149, pp.78-84, 2018.
- [38] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, Polym. Degrad. Stabil, Vol. 92, pp.231-238, 2007.
- [39] M. Celina, G.A. George, Characterization and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene, Polym. Degrad. Stabil. Vol. 48, pp.297-312, 1995.
- [40] K.E. Figueroa, Thermoanalytical study of an aged XLPE-pipe, Thermochim. Acta, Vol.114, pp. 115-124, 1987.
- [41] A. Perthué, P.O. Bussière, M. Baba, J.F. Larche, J.L. Gardette, S. Therias, Correlation between water uptake and loss of the insulating properties of PE/ATH composites used in cables applications, Polym. Degrad. Stabil. Vol.127, pp. 79-87, 2016.
- [42] E.F. Oleinik, Plasticity of semicrystalline flexible-chain polymers at the microscopic and mesoscopic levels, Polymer Science Series C, Vol. 45(1), pp.17-117, 2003.
- [43] C. Lorent, Diélectriques solides et charges d'espace, Technique de l'ingénieur D 2305, 2006.
- [44] S. Le Roy, Modélisation numérique des phénomènes de transport électrique dans un isolant polyéthylène sous contrainte électrique. Thèse de doctorat, UPS Toulouse, 2004.
- [45] J.M. BUREAU, Propriétés diélectriques des polymères, Technique de l'ingénieur, 2016.
- [46] M.E. Baird, Electrical properties of polymeric materials, Plastic institute Edition,1958.
- [47] J.C. Dubois, Diélectriques plastiques, Techniques de l'Ingénieur, Publication E,1950.

CHAPITRE II :

ÉTAT DE L'ART

Introduction

L'objectif de cette partie est de donner une vision claire concernant l'impact des facteurs environnementaux sur les matériaux polymères, notamment le XLPE, et de rappeler les notions fondamentales sur le vieillissement climatique et ses conséquences concernant la modification des propriétés d'usage des polymères.

II.1. Processus de vieillissement des polymères

D'après la définition donnée par J. VERDU [1], le phénomène de vieillissement représente toute altération lente et irréversible des propriétés d'un matériau. Le vieillissement des polymères est souvent assimilé à une combinaison de plusieurs processus physiques et chimiques.

II.1.1 Le vieillissement physique :

Le vieillissement physique est un processus qui conduit à l'altération des propriétés du matériau, sans qu'il y ait de modification dans sa structure chimique. Le vieillissement physique peut causer des changements dans la conformation du réseau macromoléculaire, dans le volume, des propriétés mécaniques etc.... Ce vieillissement se caractérise principalement par des pertes ou des gains de masse, dues à l'absorption ou désorption de petites molécules, et se traduit par un assouplissement ou une rigidification de la matrice polymère [2].

Les principaux mécanismes de vieillissement physique dans les polymères sont :

- **Les phénomènes de relaxation du volume et d'enthalpie**

Lors du refroidissement d'un polymère, sa viscosité augmente jusqu'à la zone de transition vitreuse, le système tend à se figer et entre ainsi dans un état vitreux hors équilibre (avec un excès de volume et d'enthalpie). Cependant, le matériau est le siège d'une mobilité résiduelle qui va permettre une relaxation du volume et donc d'évoluer vers un état d'équilibre thermodynamique. Il est important de prendre ce vieillissement en compte puisqu'il va avoir des conséquences sur certaines propriétés physiques du matériau, notamment : diminution de la complaisance, diminution de la ductilité, augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement [3]. De plus, certains segments de chaînes qui se trouvent dans la phase amorphe peuvent migrer vers la phase cristalline, ce qui se traduit par une augmentation de la cristallinité [4].

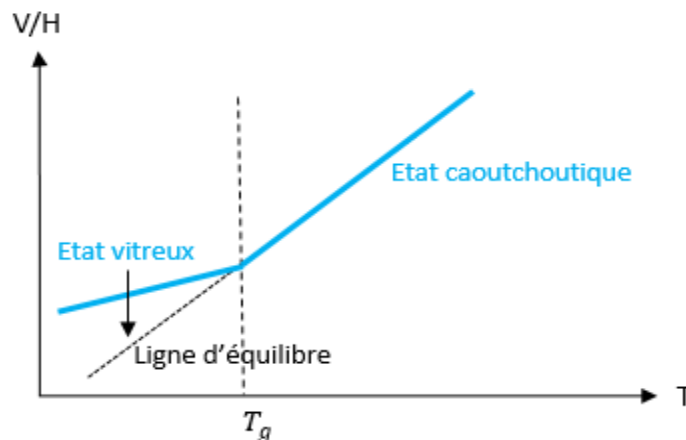


Figure II.1: Evolution du volume ou de l'enthalpie en fonction de la température.

- **Fissuration en milieu tensio-actif**

Il s'agit d'un phénomène superficiel lié à des forces de tension à l'interface du polymère avec un liquide. La cinétique de ce phénomène dépend de plusieurs paramètres comme la viscosité du liquide qui détermine la vitesse de pénétration dans les fissures, la température, la distribution des masses moléculaires et la morphologie du polymère [5].

- **Absorption de solvant**

La pénétration de solvants dans les polymères dépend essentiellement de leurs paramètres de solubilité. De plus, la nature chimique, la morphologie et le taux de réticulation du polymère vont fortement influencer le taux d'absorption. Il est important de noter que la température a une grande influence sur les paramètres de solubilité. L'absorption de solvants est un facteur de vieillissement important qui peut avoir des conséquences importantes sur les propriétés et le comportement mécanique des polymères : gonflement, plastification, fissuration, etc [6]. Dans le cas de l'eau, ce phénomène peut entraîner des conséquences dévastatrices sur les propriétés diélectriques des polymères isolants.

- **Migration et perte d'adjuvants**

Certaines molécules présentes dans le matériau comme les antioxydants sont des espèces intrinsèquement polaires (à des degrés variés), tandis que le polyéthylène est au contraire apolaire. La solubilité des stabilisants dans le PE est donc faible. De ce fait, ils sont généralement incorporés dans le polymère fondu à haute température où la solubilité est plus élevée, de telle sorte que l'on peut les considérer comme dissous. Après refroidissement et solidification du polymère, des incompatibilités peuvent se manifester, notamment si la concentration en stabilisants excède sa limite de solubilité. A partir d'une solution saturée, une séparation de phase apparaît graduellement entre le polymère et l'antioxydant. Ce dernier migre alors plus ou moins rapidement à la surface du polymère en fonction principalement de sa solubilité et de sa vitesse de diffusion au sein du PE [7]. Ensuite ils peuvent migrer vers l'environnement extérieur ou vers un autre matériau [3]. Il existe plusieurs mécanismes de perte physique d'adjuvants comme l'évaporation, l'exsudation, l'extraction, la biodégradation et la migration.

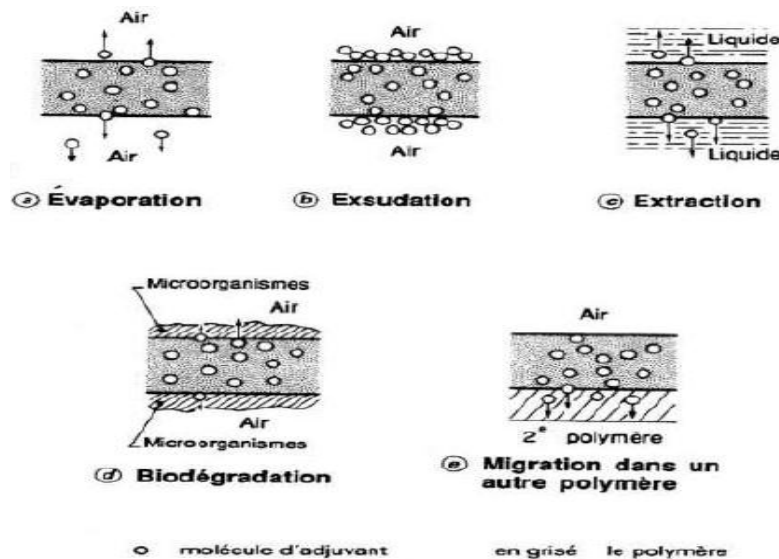


Figure II.2 : Les différents mécanismes de perte physique d'adjuvants dans les polymères [3].

- **L'exsudation** est observée lorsque l'additif est incorporé en grande quantité lors du procédé de fabrication, du coup, la concentration de l'additif est supérieure au seuil de solubilité dans le polymère. L'additif s'échappe (diffusion du cœur vers la surface) alors du polymère vers la surface.
- **L'extraction** a lieu lorsque le matériau est mis en contact avec un milieu liquide qui joue le rôle de solvant. Dans ce cas, la solubilité de l'adjuvant et la nature du solvant sont des critères très importants.
- **La biodégradation** concerne la dégradation des polymères par certains microorganismes (champignons, moisissures, bactéries...). La consommation des adjuvants se fait généralement à l'aide d'enzymes qui réagissent avec eux. Dans certains cas, une colonie de microorganismes peut s'installer à la surface d'un matériau polymère pour consommer ses additifs. La diffusion du cœur vers la surface alimente en continu cette dernière et au bout d'un certain temps, la quasi-totalité de l'adjuvant est consommée. Dans le cas des câbles électriques, ce phénomène est très favorisé sur les gaines extérieures en contact direct avec un environnement humide et chaud comme c'est le cas dans les milieux marins, les milieux tropicaux et équatoriaux.
- **L'évaporation** est essentiellement reliée à l'apparition d'un gradient de concentration d'adjuvants dans l'épaisseur du polymère. Les molécules de l'adjuvant migrent de la zone de concentration la plus élevée vers la zone de concentration la plus faible [4]. Les additifs se trouvant à la surface du polymère peuvent ensuite s'évaporer et la cinétique d'évaporation sera dépendante de l'environnement extérieur et de la nature des molécules diffusantes. La taille de ces dernières et leur concentration au sein du polymère sont également des paramètres qui contrôlent le phénomène d'évaporation [4, 7].
- **La migration dans un autre matériau:** lorsque plusieurs matériaux sont mis en contact, comme dans les différentes couches des câbles électriques, les additifs peuvent migrer d'une couche à une autre. Par exemple, les additifs présents dans l'isolant pourraient migrer vers le semi-conducteur adjacent et vice-versa [4].

II.1.2 Le vieillissement chimique

Contrairement au vieillissement physique, le vieillissement chimique est un phénomène plus compliqué qui provoque le changement de la structure chimique et des constituants du polymère. La dégradation chimique commence par la rupture de liaisons suite à un apport d'énergie externe (thermique, photo-radiochimique, mécanique...) à la chaîne macromoléculaire. On peut observer dans le matériau des réactions d'oxydation accompagnées par des réactions de coupures de chaînes et de réticulation. L'oxydation se manifeste sous la forme d'une accumulation de différents groupes fonctionnels, particulièrement les carbonyles tels que les aldéhydes, les cétones, les acides, et autres [31]. Le processus de réticulation est la formation de liaisons covalentes entre les chaînes du polymère et se traduit par une diminution de la mobilité moléculaire, l'apparition de chaînes plus ramifiées et l'augmentation de la masse molaire. Contrairement aux réactions de réticulation, les réactions de coupures de chaînes se traduisent par la diminution de la masse molaire moyenne du matériau, ce qui affecte les propriétés mécaniques globales du matériau [9].

II.1.2.1 Réactions d'oxydation dans les polymères :

Les réactions d'oxydation sont la principale cause du vieillissement chimique des polymères [26]. Mendès et al. [10], se sont intéressés au vieillissement naturel d'un PEhd pure (sans antioxydants) à Rio de Janeiro, pour suivre son oxydation. Après seulement 74 jours d'exposition, ils ont remarqué la formation des groupes carbonyles et insaturés, la diminution de 50% de la masse molaire moyenne en poids, l'augmentation de 6% du taux de cristallinité et la diminution de 90% de l'allongement à la rupture.

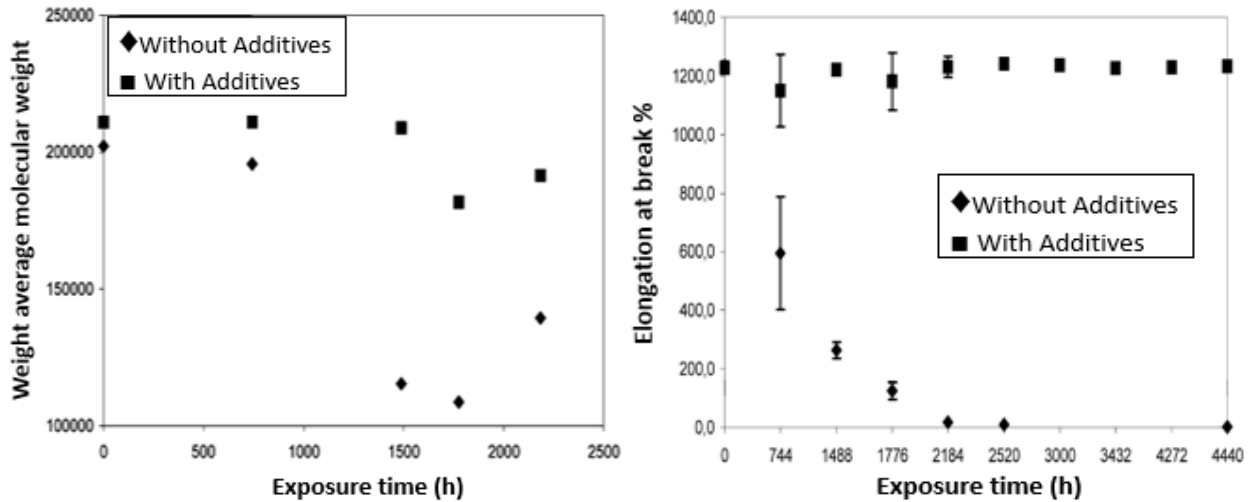


Figure II.3 : Variation de la masse moléculaire moyenne et de l'allongement à la rupture d'un PEhd stabilisé et non stabilisé au cours du vieillissement naturel à Rio de Janeiro [10].

Mendès et al. [10] concluent qu'un PE non stabilisé perd rapidement ses propriétés d'usage suite à son exposition à l'environnement l'extérieur. D'après ces auteurs cette perte des propriétés serait principalement le résultat de coupures de chaînes produites par les phénomènes de thermo - et photo-oxydation. Cette étude met en évidence les réactions d'oxydation au sein des polymères en polyéthylène au cours du vieillissement naturel et souligne l'importance de l'ajout d'antioxydants à la matrice polymère afin d'apporter une certaine stabilité.

Le premier schéma mécanistique conçu pour expliquer la dégradation oxydative a été proposé en 1946 par Bolland et Gee [11, 12]. Le mécanisme proposé fut généralisé, faisant l'objet d'un schéma « standard » d'oxydation. D'après ces auteurs, le processus d'oxydation se compose de trois étapes principales : initiation, propagation et terminaison.

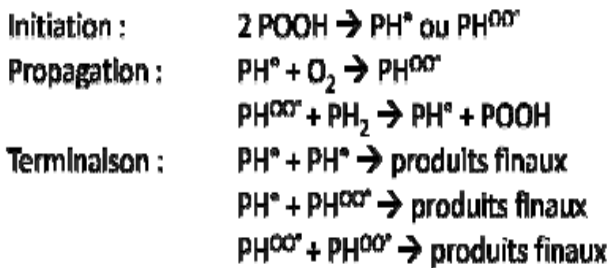


Figure II.4: Schéma standard d'oxydation d'après Bolland and Gee [57].

Avec: POOH = hydroperoxyde; PH^\bullet = radical alkyl; PHOO^\bullet = radical peroxy.

II.1.2.2 Utilisation d'antioxydants dans les polymères

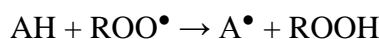
Comme nous venons de le voir, le phénomène d'oxydation résulte d'un mécanisme radicalaire en chaîne, générant principalement des espèces réactives tel que les radicaux alkyles (P^\bullet), les radicaux peroxydes (POO^\bullet) et hydroperoxydes ($POOH$). Afin d'éviter la dégradation oxydative qui modifie la structure chimique des polymères, les industriels rajoutent à la résine du polymère des antioxydants. Ces antioxydants peuvent être classifiés en deux catégories :

A. Les antioxydants primaires :

Leur rôle est de ralentir l'étape de propagation. Leur mode d'action consiste à piéger ou désactiver les radicaux libres formés lors de l'oxydation du polymère. Cette réaction implique la transformation de ces radicaux libres en molécules plus stables. Parmi les antioxydants primaires on peut citer [13, 14] :

➤ Les antioxydants donneurs d'hydrogène (AH) :

On retrouve les phénols encombrés et les amines aromatiques secondaires. Ils contiennent un atome d'hydrogène labile qu'ils cèdent très facilement aux radicaux peroxydes (ROO^\bullet) pour les convertir en hydroperoxydes ($ROOH$) [15, 16, 17] :



En effet, la liaison (O-H) d'un groupement phénolique possède une faible énergie de dissociation $ED \simeq 335-355 \text{ kJ.mol}^{-1}$ en la comparant à celle d'une liaison C-H dont $ED \geq 380 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [18].

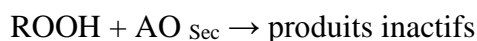
➤ Les antioxydants capteurs de radicaux [7]:

On peut citer les amines encombrées. Ces derniers se transforment en radicaux nitroxydes (NO^\bullet) qui captent les radicaux alkyles (R^\bullet) :



B. Les antioxydants secondaires :

Le rôle de ces antioxydants est de ralentir l'étape d'amorçage de la réaction d'oxydation. Leur mode d'action consiste à réduire les hydroperoxydes ($ROOH$) en produits non radicalaires [13]. Parmi les antioxydants secondaires on peut citer les phosphites organiques [13, 14]. Ils décomposent les hydroperoxydes ($ROOH$) par voie non radicalaire pour empêcher leur transformation en radicaux libres :

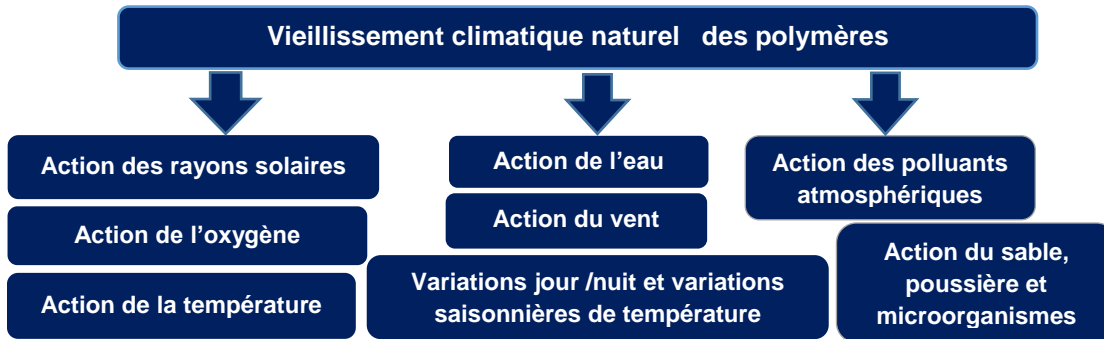


Les antioxydants sont ajoutés dans la phase d'extrusion du polymère. Ils fixent la majeure partie de l'oxygène dans le processus de fabrication et entravent les réactions d'oxydation du polymère (Il s'oxyde à la place de la matrice polymère et engendre lui aussi des produits dérivés) [19]. De plus, l'utilisation d'un mélange d'antioxydants primaires et d'antioxydants secondaires, apporte une synergie qui améliore l'effet de l'antioxydant, cette synergie a été attribuée à leurs modes d'action complémentaires [15]. Le choix du type et la teneur en antioxydant est un critère très important pour assurer la stabilité du polymère à l'oxydation. Dans l'industrie des câbles électriques, les antioxydants couramment rencontrés sont : Irganox 1035 et Santanox R qui sont des antioxydants phénoliques et l'Irgafos qui est un phosphite organique [5, 20].

II.2. Vieillessement climatique naturel

- Définition

D'après Hamid et Hussein [21] la détérioration du polymère dépend de son environnement et son comportement face à ce dernier. Le vieillissement naturel sur site se traduit par l'action d'interaction des polymères avec les facteurs environnementaux tel que les radiations solaires, la température, la pluie, l'humidité, la rosée, les variations de température (variations entre le jour et la nuit et variations saisonnières), le taux d'oxygène dans l'air et les contaminants atmosphériques, ce qui limite leur performance et altère leur propriétés d'usage.



Le vieillissement naturel sur site des polymères est une méthode utilisée pour altérer des échantillons dans des climats extrêmes qui peuvent raccourcir le temps de vieillissement et également préserver les conditions réelles de service. Ce vieillissement s'intéresse à l'action conjuguée de tous les facteurs environnementaux caractérisant un milieu donné, et à l'effet synergétique que peuvent apporter ces facteurs sur les propriétés initiales des polymères. Les sites de vieillissement naturel dans la littérature sont généralement situés dans des zones à climat très chaud avec une forte dose de rayons UV comme l'Arizona et l'Arabie Saoudite [22].

Concernant les polyéthylènes, d'après Hsuan et Koerner [23], la dégradation se résumerait en trois étapes successives :

- Une période d'incubation caractérisée par une perte physique ou chimique d'antioxydants (A),
- Une dégradation chimique du polymère par oxydation (B),
- Une auto-accélération de la dégradation conduisant à la fragilisation du polymère (C).

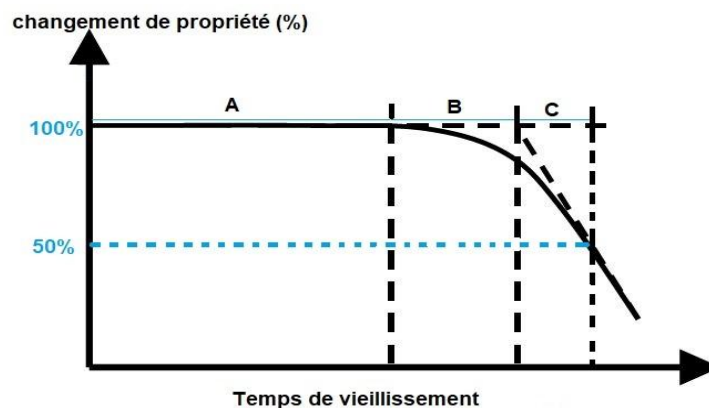


Figure II.5 : Etapes de dégradation des polyéthylènes en environnement extérieur.

II.3 Effet du vieillissement naturel sur les polymères

La dégradation impliquée dans le vieillissement naturel est un processus compliqué où plusieurs mécanismes de dégradation se produisent simultanément. Les radiations solaires, l'humidité et la température sont les principaux facteurs environnementaux auxquels les matériaux polymères sont soumis en environnements extérieurs. Ainsi, le vieillissement naturel se traduit généralement par un vieillissement hydro-photo-thermique.

Dans les paragraphes suivants, nous allons d'abord nous intéresser à l'action des différents agents de l'environnement sur les caractéristiques du PE. Ensuite, nous nous intéresserons aux conséquences du vieillissement naturel aux différentes échelles (moléculaire, macromoléculaire, morphologique et macroscopique).

II.3.1 Action de la température

La température joue un rôle important dans le mécanisme du vieillissement des polymères. Quand la température est assez élevée, elle peut fournir l'énergie nécessaire à la dissociation des liaisons qui constituent la structure chimique du polymère. Dans le cas des matériaux thermoplastiques, lorsque la température est inférieure à la température de transition vitreuse (T_g), le matériau a une mobilité réduite. La partie amorphe est vitreuse, ce qui fait que la dégradation soit moins importante. Quand la température est au-dessus de la T_g , la phase amorphe devient souple et les réactions de dégradation, essentiellement les réactions d'oxydation sont dominantes dans cette région. Quand la température est supérieure à la température de fusion, tout le matériau peut subir la réaction de décomposition / de pyrolyse.

Pendant la durée de fonctionnement d'un câble électrique, le polyéthylène réticulé peut se trouver à des températures comprises entre 50 et 90°C. La température lors d'un court-circuit peut même parfois atteindre plus de 250°C, ce qui rend le vieillissement thermique et spécialement la thermo-oxydation la principale cause de dégradation des câbles électriques.

Dans le cas de notre étude qui porte sur le vieillissement naturel des bouts des câbles, la compréhension des mécanismes du vieillissement thermique est très importante puisque ces bouts de câbles exposés à l'atmosphère peuvent également subir un vieillissement thermo-oxydant avec l'élévation de température ambiante au cours de la journée surtout dans les régions désertiques où la température ambiante dans les saisons d'été peut facilement dépasser les 50 °C.

De plus, la température à la surface d'un polymère exposé à l'extérieur dépasse largement la température ambiante, en absorbant les rayons infrarouges émis par le soleil, le polymère sera le siège d'accumulation de chaleur [24]. Andrady et al [25], expliquent que lorsque la température ambiante variait entre 26 et 36 °C pendant la période d'exposition, la température à la surface des polymères exposés au soleil est beaucoup plus élevée et peut atteindre 60 °C. Grause et al [24], affirment aussi que la température à la surface des plastiques peut atteindre 70 °C et qu'elle dépasse largement la température ambiante.

II.3.1.1 Thermo-oxydation

La thermo-oxydation est un processus de dégradation chimique, considéré comme étant le plus significatif dans le cas des polymères [26]. Les réactions de thermo-oxydation ont lieu dans la phase amorphe des polymères semi-cristallins, (la partie cristalline est suffisamment dense pour limiter la diffusion de l'oxygène) et suivent généralement un mode d'évolution en deux étapes:

- Une première phase dite « période d'induction », où les propriétés du polymère évoluent peu (évolution inférieure au seuil de détection des appareils de mesure) ;
- Une seconde phase de début d'oxydation, caractérisée alors par « une vitesse d'oxydation en régime stationnaire ». Au cours de cette période, les propriétés du matériau commencent à diminuer.

II.3.1.1.1 Mécanismes de thermo-oxydation

La thermo-oxydation est une réaction radicalaire en chaîne avec trois étapes, amorçage, propagation et terminaison. Beaucoup d'auteurs s'accordent que les hydroperoxydes sont les principaux amorceurs des réactions de thermo-oxydation. Achimsky [27] explique que l'amorçage par thermolyse des hydroperoxydes est plus probable à cause de la faible énergie de la liaison O-O. En effet, on peut distinguer trois principales types de liaisons dans les polyoléfines :

Type de liaison	Energie de dissociation
-C-C-	350 kJ.mol^{-1}
-C-H-	390 kJ.mol^{-1}
-O-O-	150 kJ.mol^{-1}

Tableau II.1: Valeurs des énergies de dissociation des liaisons covalentes du PE [28].

En comparant les énergies de dissociation des liaisons du tableau II.1, on constate que la dissociation de la liaison O-O nécessite le moins d'énergie, l'amorçage des réactions de thermo-oxydation s'effectuera donc préférentiellement par thermolyse d'hydroperoxydes.

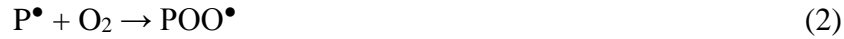
1. Amorçage (l'oxygène n'est pas nécessaire):

Sous l'action de la température les hydroperoxydes se décomposent. Cette décomposition peut être bimoléculaire, ou unimoléculaire :



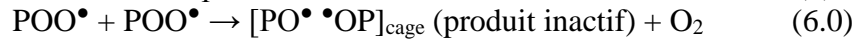
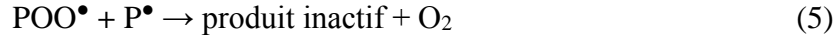
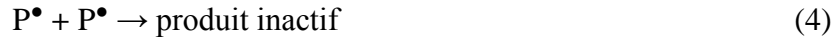
Selon Achimsky, la compétition entre les modes unimoléculaire et bimoléculaire est thermo-activée. L'énergie d'activation de la décomposition bimoléculaire est plus faible que celle de la décomposition unimoléculaire ($E_u - E_b \approx 60 \text{ kJ/mol}$) [29]. Ainsi, la décomposition unimoléculaire prédominerait à haute température, et la décomposition bimoléculaire deviendrait à son tour prépondérante aux basses températures. Colin et al [30], montrent également qu'à température ambiante, la décomposition des hydroperoxydes se déroule préférentiellement selon le mécanisme biomoléculaire.

2. **Propagation** (en présence d'oxygène) :



L'étape de propagation fait intervenir deux actes : Addition d'oxygène sur le radical alkyl formé lors de l'étape d'initiation pour former un radical peroxyde (POO^{\bullet}) instable et arrachement d'un hydrogène au polymère (PH) conduisant à un hydroperoxyde (POOH).

3. **Terminaison** (désactivation des radicaux en produits inactifs) :



P^{\bullet} , PO^{\bullet} et POO^{\bullet} sont les radicaux alkyl, alkoxy et peroxy respectivement. Ce sont à partir de ces espèces réactives que sont générés des produits d'oxydation plus stables (carbonyles, produits insaturés, alcools, etc.). Les hydroperoxydes (POOH) sont les principaux amorceurs des réactions de thermo-oxydation et sont également les principaux produits de l'étape de propagation. Il est ainsi considéré que la thermo-oxydation est une réaction radicalaire en chaîne ramifiée, c'est-à-dire une réaction en chaîne qui produit son propre amorceur (aussi appelé mécanisme en boucle fermée) [31]. C'est d'ailleurs ce caractère en boucle fermée qui expliquerait l'auto-accelération de la réaction d'oxydation observée dans le cas du vieillissement thermique [32].

II.3.1.1.2 Conséquences de la thermo-oxydation

Boukezzi et al. [33], ont étudié le vieillissement thermique accéléré du XLPE à différentes températures (en-dessous et au-dessus de sa température de fusion). Ils ont observé par spectroscopie IR la formation de produits d'oxydation tel que les carbonyles, et la diminution de la bande d'absorption à 1305 cm^{-1} qu'ils ont attribué à la perte de l'acétophénone par évaporation lors du vieillissement. Ces auteurs ont également mis en évidence l'occurrence de réactions de scission de chaînes lors du vieillissement thermique du XLPE. Et ils ont trouvé que la concentration des produits d'oxydation est plus grande lorsque le vieillissement est effectué à des températures supérieures à la température de fusion du polymère.

Boukezzi et al. [34], ont également suivi la cristallinité du XLPE au cours du vieillissement thermique. D'après leurs résultats, le vieillissement à $T < T_f$ provoque l'augmentation de la cristallinité au début du vieillissement et sa diminution à la fin. Ces auteurs ont attribué l'augmentation de la cristallinité à la scission des molécules de liaison qui traversent la zone interlamellaire, suivi par un réarrangement des segments qui favorise l'alignement des chaînes imparfaitement cristallisées à l'étape de fabrication. Ils affirment que l'effet du recuit aux températures d'oxydation peut également contribuer dans l'augmentation de la cristallinité.

De l'autre côté, dans le cas du vieillissement à $T > T_f$, la chute brutale de la cristallinité, indique qu'une forte dégradation se produit dans le matériau par des réactions de thermo-oxydation et de scission de chaînes. Les parties cristallines du XLPE deviennent amorphes, ce qui facilite la diffusion de l'oxygène et donc de scission de chaînes thermo-oxydative.

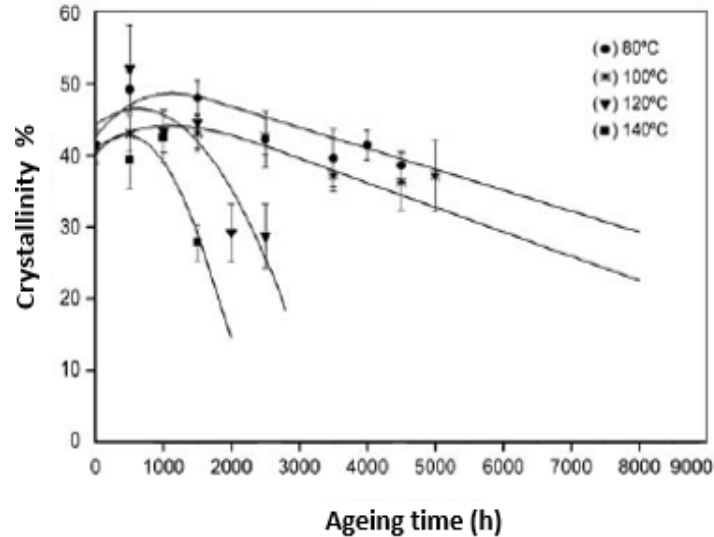


Figure II.6 : Evolution du taux de cristallinité du XLPE en fonction du temps de vieillissement à $T < T_f$ (80°C, 100°C) et à $T > T_f$ (120°C, 140°C) [34].

Gedde et Ifwarson [35], se sont intéressés à l'évolution de l'épaisseur des lamelles cristallines (L_c) au cours de la thermo-oxydation du PE réticulé. Pour cela, ils se sont basés sur des mesures de la température de fusion (T_f) obtenue par DSC et sur la relation de Gibbs-Thomson. Ils ont ainsi mis en évidence une augmentation de T_f qu'ils ont attribué à un épaississement des lamelles cristallines au cours de la thermo-oxydation.

Perthué et al. [36], rapportent que la thermo-oxydation du XLPE à 90°C provoque une augmentation de la dureté (de 80 à 110 MPa après 400h à 90°C) ainsi qu'une forte diminution de l'élongation à la rupture. Après 400h de vieillissement à 90°C, des fissures apparaissent, induisant la fragilisation du matériau. Selon ces auteurs, la formation des fissures est liée à l'augmentation du taux de cristallinité observée au cours du vieillissement. Plusieurs chercheurs ont également constaté une forte fragilisation et une diminution importante des propriétés mécaniques du XLPE au cours du vieillissement thermo-oxidatif [37, 38].

Kemari et al. [39], se sont intéressés à l'étude des corrélations entre les changements structuraux et les variations des propriétés diélectriques du polyéthylène réticulé au cours de vieillissement thermique à 80, 100, 120 et 140 °C pour une durée totale maximale de 5040 heures. Les résultats montrent que le vieillissement à 80 et 100 °C pourrait aider à améliorer l'état cristallin du XLPE ce qui conduit à la diminution de la constante diélectrique. Cependant, pour des contraintes thermiques plus élevées, la thermo-oxydation conduit à détériorer la morphologie et à augmenter à la fois la polarisation et les pertes, principalement aux basses fréquences.

II.3.2 Action de l'eau

Dans cette partie on s'intéressera aux mécanismes du vieillissement hydrique ou humide sur les polymères ainsi qu'aux travaux réalisés qui rapportent l'impact des milieux humides sur les polymères isolants, principalement les polyéthylènes. Les molécules d'eau dans ses différentes formes peuvent avoir différentes actions sur les polymères. La pluie, la neige, l'humidité et la rosée sont des facteurs environnementaux qui affectent la durée de vie des polymères isolants organiques. L'action des molécules d'eau sur les polymères peut se résumer en un vieillissement physique suivi par un vieillissement chimique.

II.3.2.1 Vieillissement physique :

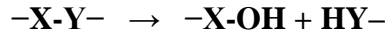
La principale cause de ce vieillissement est l'absorption d'eau. L'absorption de l'eau par les polymères organiques se fait de deux façons soit par le réseau moléculaire de la matrice, soit par les hétérogénéités et les micro-vides. Le transport de l'eau au sein du polymère se déroule en deux étapes principales : la solubilisation puis la diffusion. La solubilisation de l'eau dans le polymère dépend de l'affinité de ce dernier avec la molécule d'eau (polarité) alors que la diffusion dépend essentiellement de l'organisation spatiale des macromolécules et notamment de leur morphologie (cristallinité).

Parmi les conséquences de la diffusion de l'eau est la plastification, en s'insérant entre deux chaînes macromoléculaires, les molécules d'eau brisent les liaisons secondaires entre elles pour établir des liaisons préférentielles avec eux. Ce qui entraîne une destruction partielle de la cohésion mécanique du réseau, la distance entre les chaînes et donc la mobilité moléculaire dans le réseau macromoléculaire augmente [40]. Un autre effet du vieillissement physique engendré par l'absorption d'eau est la diminution de la température de transition vitreuse T_g et le gonflement, à noter que ces phénomènes sont réversibles (les propriétés initiales du matériau sont restaurées après dessiccation) [40, 41].

De plus, les conditions d'un milieu humide favorisent la fragmentation des polymères. En effet, l'eau agit comme un plastifiant en réduisant la rigidité de la surface, réduisant ainsi la capacité du polymère à résister à l'initiation et à la propagation de fissures. L'eau peut également introduire des contraintes mécaniques en gonflant et en rétrécissant pendant le mouillage et le séchage ce qui peut être également à l'origine du phénomène de fissuration [42]. La pluie peut éliminer les produits de dégradation de faible poids moléculaire [43] et la poussière agissant comme protection UV [44]. La pluie peut également avoir un impact sur l'extraction de stabilisants, d'antioxydants et d'autres adjuvants, ce qui peut raccourcir considérablement les durées de vie en vieillissement naturel [40]. Il convient de noter que les polymères hydrocarbonés comme les polyéthylènes absorbent très peu d'eau, typiquement environ 0,2 % en masse [40].

II.3.2.2 Vieillessement chimique

Après l'étape d'absorption d'eau par le polymère, les molécules d'eau peuvent engendrer la coupure de liaisons chimiques existantes au sein du polymère et les remplacer par des liaisons hydrogène entre l'eau et le polymère (Hydrolyse). Le mécanisme général peut se décrire par la réaction suivante :



Les réactions d'hydrolyse entraînent un vieillissement chimique irréversible, dont le résultat à long terme est la dégradation des propriétés mécaniques du polymère suite aux coupures de chaînes. Les phénomènes d'hydrolyse sont généralement très lents à température ambiante et deviennent très rapide à grandes températures (réaction activée par l'élévation de température) de plus, c'est une réaction susceptible d'être catalysée par des agents chimiques divers : ions H^+ , OH^- et métaux de transition [40].

II.3.2.3 Synergie entre vieillissement physique et chimique

Lorsque les polymères sont soumis aux conditions extérieures des climats humides, il apparaît une synergie catastrophique entre les processus physiques et chimiques [45]. Une fois les molécules d'eau sont absorbées par le polymère, elles écartent les chaînes macromoléculaires et induisent un gonflement localisé alors que dans une partie adjacente le matériau est sec et contracté. Ceci engendre la formation de tensions mécaniques qui peuvent provoquer des fissures, et qui favoriseront à leur tour l'infiltration d'eau au sein de la matrice polymère. Dans la partie gonflée de l'échantillon, l'eau provoque des scissions de chaînes par hydrolyse. Ces scissions plastifient encore plus le matériau par abaissement de ses masses molaires, ce qui favorise encore plus la pénétration de l'eau.

II.3.2.4 Impact du vieillissement humide sur les câbles électriques à isolation synthétique

Au cours de leur service, les câbles XLPE sont confrontés à fonctionner sous des conditions environnementales humides. Il convient de souligner que le PE est un polymère non polaire et hydrophobe, l'eau est absorbée de l'environnement et se condense facilement dans les vides et les défauts sous l'effet d'une contrainte électrique [46].

L'un des plus importants problèmes du câble à isolation XLPE est l'effet de l'eau sur ses propriétés électriques. De nombreuses études ont rapporté sur l'impact de l'humidité et d'absorption d'eau, sur l'initiation et la croissance des arborescences d'eau dans les polymères isolants [46]. Le phénomène d'arborescence d'eau est l'une des principales causes de défaillance des câbles XLPE [48]. Les arborescences d'eau sont des structures qui diffusent dans le solide diélectrique avec une apparence d'arbre, constituées de microcavités remplies d'eau dont les diamètres sont de l'ordre d'un micron [49]. L'amorçage des arborescences est fait par la présence simultanée du champ électrique alternatif et de l'eau. Les molécules d'eau pénètrent dans l'isolation par diffusion à travers les écrans protecteurs, elles peuvent également se trouver initialement dans la couche isolante, issus du processus de fabrication.

L'initiation et la croissance des arborescences d'eau dépendent principalement de la teneur en humidité à l'intérieur de l'isolation. Si dans le polymère avant vieillissement le taux en eau est de l'ordre de 0.01%, dans les câbles vieillis en service affectés par des arborescences d'eau, on trouve une teneur en eau moyenne de 1% ou plus [49]. Ceci suggère que l'oxydation des câbles en conditions de service rend les polymères isolants plus hydrophiles après qu'ils étaient hydrophobes à la base [49].

Par leur contenance en eau, les arborescences affectent les propriétés diélectriques de l'isolant mais surtout augmente le risque de claquage. Radu, Acedo et al [50, 51] montrent que la permittivité relative de l'isolant XLPE d'un câble HT augmente de 2.4 pour atteindre 3.8 avec l'arborescence ce qui est dû aux microcavités d'eau. De plus, le facteur de pertes diélectriques peut atteindre 10^{-2} à 50 Hz. Il a été également suggéré que l'abaissement de la rigidité est dû à l'amplification du champ à l'extérieur de l'arborescence d'eau au voisinage de son front, rendant aussi plus dangereux les défauts qui s'y trouve [49].

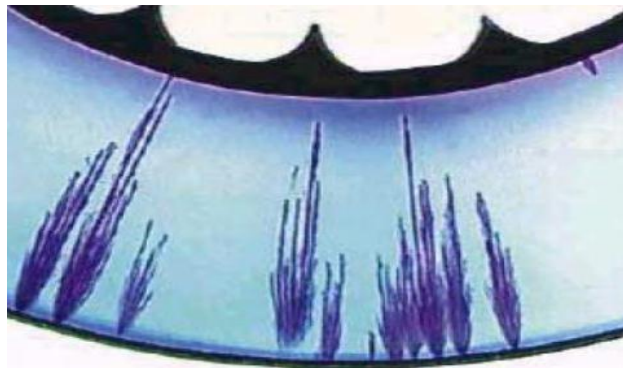


Figure II.8 : Phénomène d'arborescence d'eau dans un PE [11].

Beaucoup de chercheurs se sont intéressés aux études de vieillissement des polymères en environnements marins. Parmi eux, Andrady et al. [52], se sont intéressés à la comparaison de la cinétique de dégradation des polymères dans l'eau de mer et dans l'air. Ils ont remarqué un taux de dégradation réduit des polymères dans l'eau de mer par rapport à ceux vieillis au même site dans l'air. Ils expliquent que l'eau empêche l'accumulation de chaleur dans les échantillons polymères et offre une protection contre l'oxygène et les rayons UV [53].

Dans son étude sur le vieillissement climatique naturel du LDPE au sud de la France, Sampers et al. [54], ont protégé quelques échantillons de la pluie, tout en permettant à tous les autres facteurs environnementaux d'influencer les échantillons. Les résultats ont montré que les échantillons protégés ont des durées de vie beaucoup plus longues que celles qui ont été exposé au vieillissement naturel direct [26,55]. Ceci est attribué à l'effet de la pluie sur le système de stabilisation du polymère (par extraction ou par réaction des contaminants dissous dans les eaux de pluie avec les stabilisants du polymère).

II.3.3 Action du rayonnement solaire

En raison d'un effet écran de l'atmosphère supérieur, aucun rayonnement de longueur d'onde inférieur à 280-290 nm ne pourrait atteindre la surface terrestre [56], donc normalement les polymères et spécialement les polyoléfinés, qui se caractérisent par un squelette à liaison simple ne devraient pas être altérés par les radiations solaires. Les liaisons simples n'absorbent pas le rayonnement de longueur d'onde supérieure à 190 nm [22]. Néanmoins, beaucoup de chercheurs ont constaté la dégradation des polyoléfinés sous vieillissement UV ($\lambda > 300$ nm) [57,58, 69].

II.3.3.1 Mécanisme du vieillissement photochimique

- Photolyse et photo-oxydation

Selon la théorie quantique, la lumière arrive en particules discrètes appelées quanta ou photons. L'énergie du rayonnement d'un photon, est déterminée par l'équation :

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Où : h est la constante de Plank ($6,62 \times 10^{-34}$ Js) ; ν est la fréquence du rayonnement (s^{-1} ou Hz) ; λ est la longueur d'onde de la lumière (nm) et c est la vitesse de la lumière (3×10^8 m/s).

L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon par le milieu [60]. Cette absorption va rapidement porter l'espèce absorbante à l'état excité, c'est-à-dire ayant un niveau électronique d'énergie élevée, conférant à la molécule une certaine réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamentale. La seule condition pour l'initiation d'une réaction photochimique est que la radiation puisse porter la molécule à l'état excité (Figure II.9).

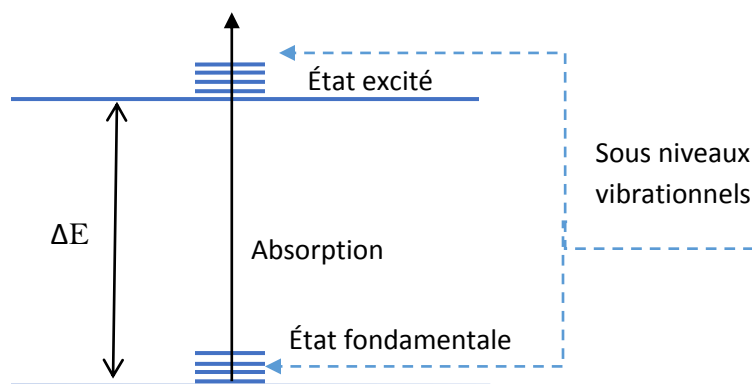


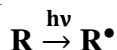
Figure II.9 : Excitation d'une molécule par l'absorption d'un photon.

Pour les polymères en PE, le squelette est constitué de liaisons C-C saturées et le fait que ces polymères absorbent le rayonnement provient de la présence de chromophores. Les chromophores sont constitués d'impuretés introduites pendant le processus de polymérisation et de fabrication telles que des traces de métaux, résidus de catalyseurs, hydroperoxydes, groupes carbonyles et additifs. L'absorption des radiations par les chromophores peut provoquer une photolyse et donc la rupture des liaisons chimiques et la création de radicaux libres. Les mécanismes photolytiques purs, n'altèrent pas de façon importante les propriétés des polymères. Le vieillissement des polymères se développe essentiellement sous l'action conjointe des ultraviolets et de l'oxygène (vieillissement photo-oxydatif). Ce dernier représente l'un des principaux mécanismes de vieillissement des polymères.

Les réactions de photo-oxydation sont des réactions radicalaires en chaîne dont le schéma réactionnel est similaire à la thermo-oxydation [61, 62]. La différence entre les deux réside dans l'étape d'amorçage. L'amorçage de la photo-oxydation est activé en absorbant l'énergie des photons plutôt qu'en augmentant la température.

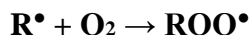
1- Amorçage :

Dans cette étape, des radicaux primaires se produisent par photolyse des espèces photo-labiles.

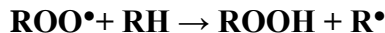


2- Propagation :

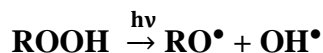
Lors de la propagation, les radicaux alkyles produits \mathbf{R}^\bullet réagissent avec l'oxygène pour former des radicaux peroxydes.



Ensuite, les radicaux peroxydes vont s'attaquer aux groupes chimiques contenant des atomes d'hydrogène pour former des hydroxyperoxydes.



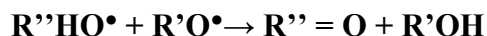
Les hydroperoxydes sont des produits primaires de photo-oxydation très photosensibles et instables face aux UV.



Le processus de photo-oxydation se poursuit grâce à la formation des radicaux alkyls primaires \mathbf{R}^\bullet lors de l'amorçage et au cours de la propagation, et aussi grâce à la décomposition des hydroxyperoxydes par photolyse en radicaux alkoxy \mathbf{RO}^\bullet et hydroxyle \mathbf{OH}^\bullet . D'où le caractère auto-entretenu de la cinétique de photo-oxydation [41].

3- Terminaison :

Plusieurs réactions bimoléculaires de terminaison peuvent avoir lieu pour donner des produits inactifs :



La formation de produits tels que les hydroperoxydes (ROOH), les peroxydes (ROOR), les cétones, les aldéhydes ($\mathbf{R}'=\mathbf{O}$) ou les alcools ($\mathbf{R}'-\mathbf{OH}$) est donc envisageable avec ce processus standard. On note en particulier sur les cétones, qu'elles sont également photo-réactives [41].

En pratique, l'oxydation thermique au cours du processus de fabrication affecte fortement la durée de vie du polymère. En effet, la consommation d'antioxydants pendant le traitement réduit en partie leur efficacité, et les chromophores produits seront les initiateurs de photo-oxydation [63, 64, 65]. Pour le PE, les hydroperoxydes sont les principaux amorceurs de la photo-oxydation, ils sont extrêmement photolabiles, ils peuvent donc absorber très rapidement les rayonnements UV et se décomposer [66].

- Amorçage par photolyse des cétones

De plus, au début de l'irradiation d'un polymère, la scission de chaîne peut se produire. L'amorçage de la photo-oxydation peut être aussi causé par la décomposition des cétones, par des réactions de photolyse de type Norrish type I et II, et qui génèrent des radicaux libres qui sont à leur tour photosensibles. Ces deux réactions entraînent des coupures de chaînes.

De la réaction de Norrish I, deux radicaux libres sont produits à partir d'une chaîne polymère. Les radicaux peuvent à leur tour initier des réactions d'oxydation pour être oxydés en aldéhyde et en acide carboxylique. Norrish II est une réaction non radicalaire qui entraîne une scission de chaîne au moyen d'un cycle à six atomes et entraîne la formation d'un groupement insaturé (vinyle) et d'un émol qui se recombinerait en cétone.

▪ Norrish I :

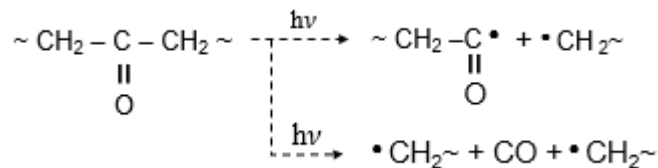


Figure II.10: Mécanismes des réactions de Norrish I.

▪ Norrish II :

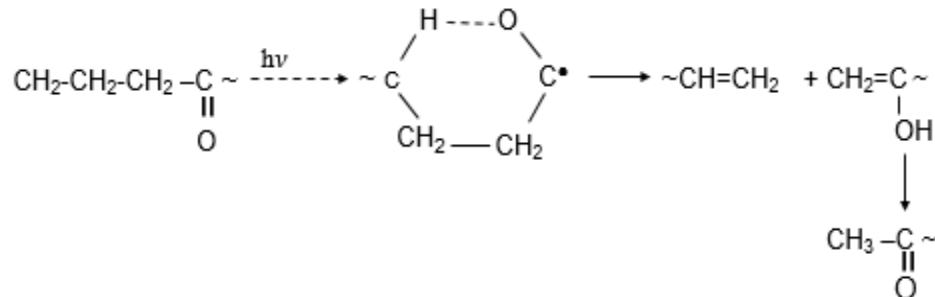


Figure II.11: Mécanismes des réactions de Norrish II.

II.3.3.2 La photo-oxydation des polymères dans les conditions naturelles

La dégradation des polymères en conditions extérieures est essentiellement provoquée par l'absorption de l'énergie radiative du soleil conduisant à des réactions photochimiques qui conduisent à leur tour à des changements indésirables dans les propriétés, ce qui réduit la durée de vie de ces matériaux. Le rayonnement inférieur à 400 nm est dans le domaine de l'ultraviolet, entre 400 et 760 nm est le domaine visible et au-dessus de 760 nm jusqu'à 2500 nm c'est le rayonnement infrarouge.

Le rayonnement ultra-violet (UV), est le principal facteur à l'origine de la dégradation des polymères en milieux naturels [41]. Les rayonnements UV ne représentent que 1-5% de l'irradiation totale du soleil, contre 39-53% pour le visible et 42-60% pour l'infrarouge [68]. Mais ils sont plus dégradants en raison de leur forte pénétration dans les matrices organiques.

II.3.3.2.1 Facteurs affectant la photo-oxydation

Comme illustré à la figure ci-dessous, la photodégradation des polymères en vieillissement naturel est affectée par de nombreux facteurs internes et externes. La nature du rayonnement solaire (intensité, dose et longueur d'onde) ainsi que la composition du polymère et la présence d'espèces photosensibles dans la matrice, sont d'important facteurs qui peuvent contrôler la cinétique des réactions de photo-oxydation.

Plus la dose et l'intensité des rayonnements augmentent plus la cinétique de photo-oxydation sera élevée. De même, plus le rayonnement est énergétique (sa longueur d'onde est petite) plus la photo-dégradation est importante. En revanche, c'est la nature et la concentration des chromophores au sein de la matrice polymère qui influence principalement le processus de photo-oxydation. Ces espèces photo-labiles peuvent déterminer la nature et la quantité des rayonnements absorbés.

La cinétique de photo-oxydation dépend d'une manière très élevée sur la température [68]. Dans leur étude sur la photo-oxydation des polymères Audouin et al. [69] ont montré que la température aurait une influence sur le temps d'induction à l'oxydation et sur la vitesse de formation des carbonyles. Ces auteurs affirment que le temps d'induction à l'oxydation diminuerait et la vitesse maximale d'oxydation augmenterait avec la température. En effet, le rayonnement solaire induit le processus de photo-dégradation, mais une fois les espèces hydroperoxydes formés, c'est la température qui contrôle les réactions de dégradation. La température contrôle la diffusion de l'oxygène et du stabilisant sur la surface du polymère, ce qui affecte l'incorporation d'oxygène dans le polymère et l'efficacité du stabilisant et donc la propagation de la photo-oxydation. De plus, le taux de production radicale et la mobilité des chaînes polymères à la surface dépendent de la température, ce qui affecte le comportement et la vitesse de la photo-oxydation [22].

L'oxygène est consommé à la surface de la phase amorphe du polymère, des régions plus profondes seront affectées avec l'augmentation de la période d'exposition [22]. La profondeur de la photo-oxydation dépend du rayonnement solaire (intensité, dose et longueur d'onde) ainsi que sur la diffusion de l'oxygène (phénomène DLO, diffusion limited oxydation). Généralement pour le PE et le PP, la profondeur peut être de plusieurs micromètres à l'échelle millimétrique selon le temps d'irradiation [70]. Après la photo-dégradation, une couche fragile d'épaisseur similaire se formera à la surface, indiquant une dégradation hétérogène du matériau [22].

La dégradation photochimique des polymères dans les conditions du vieillissement naturel est encore plus compliqué à cause du cycle jour-nuit [71]. La photo-oxydation ne se produit pas pendant la nuit car elle n'est pas initiée en l'absence de rayonnements UV. L'oxygène pénètre dans la matrice sans être consommé près de la surface. Avec l'émergence de la lumière du soleil, la photo-oxydation commence lentement à basse température et s'accélère pendant la journée jusqu'à ce que la consommation d'oxygène dépasse la diffusion. L'oxygène est épuisé au centre et principalement consommé près de la surface, la réaction est maintenant contrôlée par diffusion. La concentration en oxygène augmente à nouveau avec une diminution des niveaux de rayonnement et de température [24]. Ainsi, l'alternance jour-nuit va permettre une saturation périodique du polymère en oxygène. Pour une énergie constante, un échantillon irradié en continu devrait donc être moins dégradé qu'un échantillon ayant subi une irradiation discontinue [41].

En dehors des facteurs cités ci-dessus, d'autres facteurs environnementaux tels que la pluie, le sable, la poussière et les polluants atmosphériques vont également influencer la photo-oxydation des polymères soumis au vieillissement naturel.

L'eau joue un rôle important dans l'amplification du vieillissement par photo-oxydation [41]. La plastification par l'eau peut favoriser la diffusion d'oxygène, ce qui augmente la vitesse de photo-oxydation. Le sable et la poussière accumulés à la surface des polymères constituent un écran protecteur contre les rayonnements solaires, le lavage de la surface exposée des polymères par les eaux de pluie les rend plus exposés à la photo-oxydation. Le lavage de la surface exposée par la pluie peut également accélérer l'extraction des adjuvants et essentiellement des antioxydants incorporés dans la matrice polymère, ce qui accélère la photo-oxydation.

De plus, les polluants atmosphériques (SO_2 , NO_2 , O_3 et les particules poly-aromatiques...) sont des photo sensibilisateurs capables de se transformer, sous l'effet des UV, ce qui augmente la dégradation de surface des polymères lors du vieillissement naturel [41]. Le mécanisme de photo-oxydation de ces polluants atmosphériques a été identifié par Pospisil et al. [72].

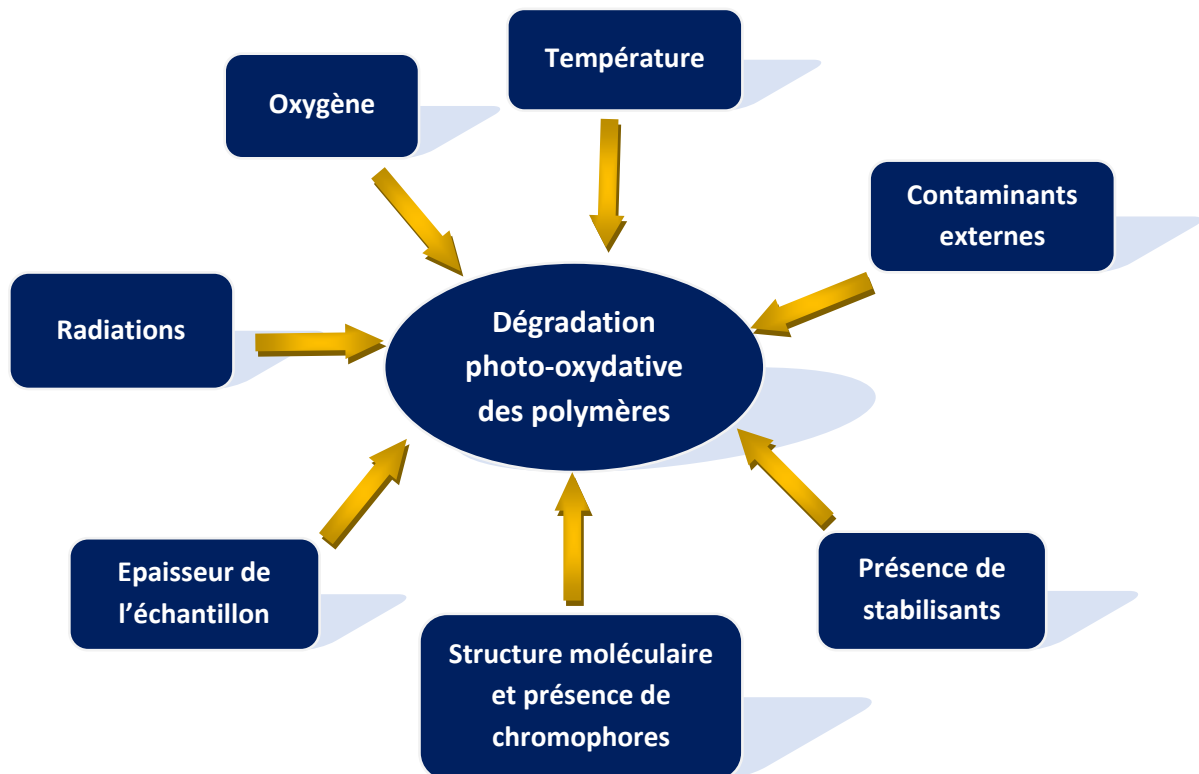


Figure II.12. Facteurs affectant la photo-oxydation des polymères.

II.3.4 Action des microorganismes

- Biodégradation des polyéthylènes

La notion de biodégradation est définie comme étant « un type de dégradation engendrée par une activité biologique, particulièrement des attaques enzymatiques, entraînant un changement significatif dans la structure chimique du matériau » [7]. Les polymères en polyéthylène sont souvent considérés comme inertes biologiquement dans les conditions d'utilisation. Le PE est constitué de macromolécules trop grosses pour leur permettre de traverser les parois cellulaires des microorganismes. Par conséquent, le PE est résistant aux enzymes intracellulaires. En revanche, lors d'un processus de thermo-oxydation et/ou de photo-oxydation, la formation de groupements carbonylés accompagnée de coupures de chaînes mène à la production de petits segments de chaînes et à l'abaissement de la masse moléculaire moyenne dans la phase amorphe, ce qui rend le polymère vulnérable aux attaques des microorganismes.

Koutny et al. [73], ont suivi la libération de produits d'oxydation de faibles masses moléculaires d'échantillons HDPE photo et thermo-oxydés dans un milieu aqueux, par la technique de spectroscopie RMN. Après 4 jours d'incubation dans un milieu contenant une souche bactérienne, les produits carbonylés extraits ont été entièrement consommés. En effet, la biodégradation est favorisée par une combinaison de facteurs qui inclue la chaleur, les rayons UV, et un milieu humide. Dans ces conditions, les microorganismes sont susceptibles de croître à la surface du PE oxydé, et de consommer les produits de faible masse moléculaire issus de l'oxydation [7, 73].

II.4 Conséquences du vieillissement climatique :

II.4.1 Modifications à l'échelle moléculaire :

Dans leur étude de vieillissement climatique accéléré des polymères LDPE et XLPE, Gulmine et al. [74], se sont intéressés au suivi des produits de dégradation. Les sous-produits de la réaction de réticulation tels que l'acétophénone et l'alcool cumylique ont été détectés, et de nouveaux groupes issus du processus du vieillissement tels que les groupes hydroxyles, vinyles et carbonyles ont été repérés. Les principaux produits de dégradation étaient les carbonyles : les cétones, les esters, les aldéhydes et les γ -lactones. De plus, ils ont observé que les polyéthylènes réticulés avaient plus de groupes carbonyles quand par rapport aux polymères linéaires, montrant que la présence des sous-produits de la réticulation peut affecter la durée de vie de ces polymères.

La spectroscopie infrarouge est la technique la plus adaptée au suivi du vieillissement climatique à l'échelle moléculaire. Dans le cas des PE, l'apparition de pics dans la région des carbonyles a été constatée par plusieurs auteurs. Ceux à 1780 cm^{-1} , 1733 cm^{-1} , 1714 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} sont attribués à la présence de γ -lactones, d'esters, de cétones et d'acides carboxyliques respectivement. Outre les carbonyles, des pics attribués aux insaturations ont été identifiés, constituées principalement de vinyles (995 et 909 cm^{-1}), vinylènes (965 cm^{-1}) et vinylidènes (888 cm^{-1}) [26].

II.4.2 Modifications à l'échelle macromoléculaire

Parmi les conséquences du vieillissement naturel à l'échelle macromoléculaire, on peut citer les phénomènes de coupure de chaînes et de réticulation.

- Coupures de chaînes et réticulation :

Les phénomènes de dégradation mis en jeu lors du vieillissement naturel sont principalement les réactions de coupure de chaînes et de réticulation. Les coupures de chaînes sont des ruptures de liaisons aléatoires dans la chaîne du polymère. Elles se traduisent par une diminution de la masse moléculaire moyenne et de la température de transition vitreuse. La réticulation, par contre, est la formation de ponts entre les segments voisins de macromolécules et elle se traduit par une augmentation de la masse moléculaire moyenne et de la température de transition vitreuse. En effet, ces deux mécanismes se produisent simultanément et sont en concurrence dans la plupart des cas, mais en général l'un ou l'autre prédominera et déterminera les modifications des propriétés du matériau [41,75]. En vieillissement naturel, la scission de chaînes se produit principalement par les réactions de Norrish I et Norrish II. Cependant, elle peut également se produire suite à la décomposition d'un radical alcoyle, ce qui conduit à la formation d'un radical alkyle, et d'un aldéhyde [24].

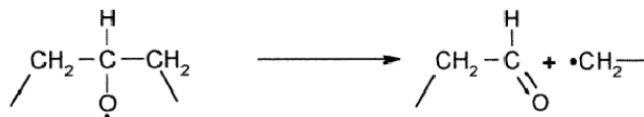


Figure II.13 : Beta scission du radical alcoyle [26].

Il est intéressant d'observer que les phénomènes de scission de chaînes et de réticulation n'ont pas lieu dans les régions cristallines, ce qui peut être dû à l'imperméabilité à l'oxygène et à la faible mobilité des chaînes dans ces régions [24]. Ces phénomènes sont plutôt liés à la phase amorphe des polymères. Il est à noter également que, les réactions de scission de chaînes se produisent en présence d'oxygène alors que les réactions de réticulation sont favorisées en son absence.

Dans le cas du polyéthylène réticulé vieilli en présence d'oxygène, le phénomène de post-réticulation est rarement visible car les coupures de chaînes induites par l'oxydation du polymère prédominent très rapidement [11]. Les réactions de réticulation peuvent être mises en évidence par une diminution du taux de gonflement et de solubilité mais également par une augmentation du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture et de la température de ramollissement. Le moyen le plus simple de vérifier si on est en présence d'une post-réticulation à un moment du vieillissement reste de mesurer avant et après vieillissement la fraction de gel.

Pages et al. [76], se sont intéressés aux changements à l'échelle macromoléculaire du PEhd sous vieillissement naturel, aux conditions de l'hiver Canadian, caractérisé par des températures très basses. Par analyse FTIR, ces auteurs affirment l'occurrence de coupures de chaînes, de ramifications et d'une post-réticulation au sein de la matrice polymère. Ce qui est dû à un vieillissement hydrolytique (humidité, pluie et neige) et photochimique (rayons solaires).

II.4.3 Modifications à l'échelle microstructurale :

S. H. Hamid et al. [79], ont étudié le vieillissement naturel du LLDPE à Dharan, Arabie saoudite. Ils ont remarqué que la zone sous l'endotherme de fusion des échantillons augmentait avec l'exposition au vieillissement naturel, indiquant une augmentation de leur taux de cristallinité. Ce dernier est passé de 39% à l'état non vieilli pour atteindre 55 % à la fin du vieillissement. D'après ces auteurs, l'augmentation progressive de la cristallinité est due à la scission de la chaîne qui permet aux segments libérés de cristalliser.

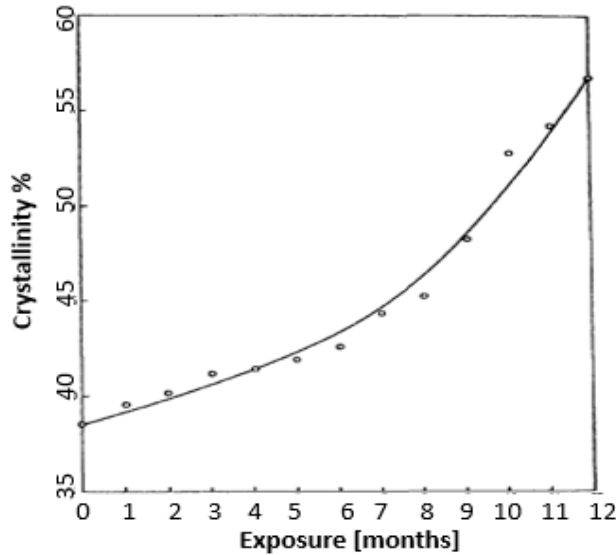


Figure II.14 : Variation du taux de cristallinité avec le vieillissement naturel du LLDPE à Dahrán [79].

Gulmine [74], a étudié le vieillissement climatique accéléré d'échantillons XLPE avec différents degrés de réticulation en utilisant deux dispositifs de vieillissement artificiel, (ATLAS Weather-Ometer et une chambre à UV), avec différents cycles de température, d'humidité et utilisation de spray d'eau déminéralisée. Il a rapporté l'augmentation de la cristallinité des échantillons XLPE, qui a été attribué à une cristallisation secondaire induite par le processus du vieillissement.

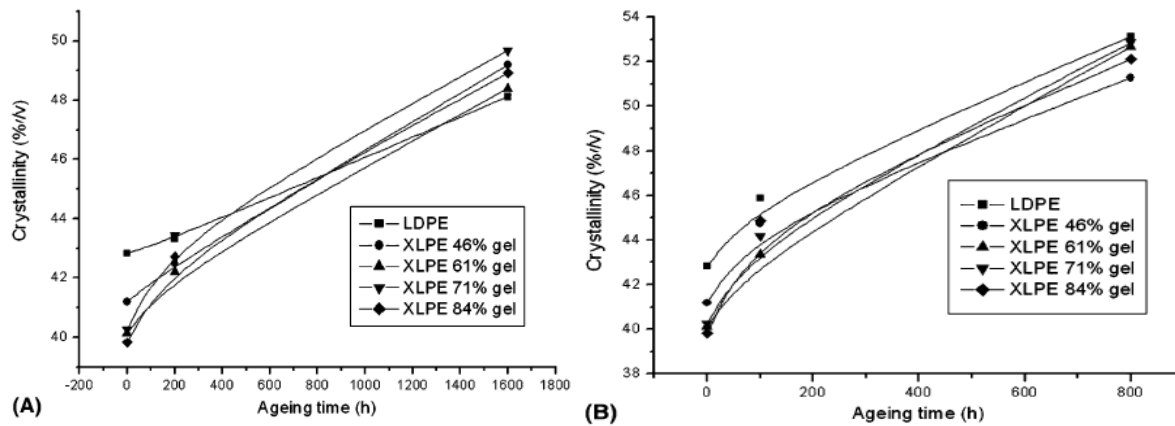


Figure II.15 : Variation de la cristallinité d'échantillons XLPE à différentes fractions de gel avec le temps de vieillissement : (A) WOM and (B) QUV. Gel contents: 46% ; 61% ; 71% ; 84% [74].

De même, dans le cas du vieillissement naturel, Jabarin et al. [80] observent par DSC une augmentation du taux de cristallinité de 69 à 87% après 6 mois d'exposition en Arizona.

Chabira et al. [82] et Mendes et al. [10], ont observé une augmentation de la température de fusion lors du vieillissement naturel des films LDPE et HDPE, qu'ils ont expliqué par la réorganisation des zones moins orientées et par l'élimination de ramifications ce qui engendre un polymère plus linéaire avec une plage de fusion plus élevée.

II.4.3.1 Origine des modifications microstructurales : chimicristallisation et recuit

Deux phénomènes pourraient être à l'origine de l'augmentation du taux de cristallinité des polymères : la chimicristallisation et le recuit. D'après Gedde et Ifwarson [83], les coupures de chaînes, qui se produisent essentiellement au sein de la phase amorphe, favoriseraient la libération de courts segments de chaînes. Ces segments, possèdent une plus grande mobilité, et peuvent migrer vers la surface de la phase cristalline et participer à une cristallisation secondaire également appelée « chimicristallisation ».

Le processus de recuit, a été expliqué par deux hypothèses : l'augmentation de la température favoriserait la mobilité des macromolécules dans la phase amorphe. Ce degré de liberté supplémentaire pourrait permettre à certaines chaînes au voisinage de la phase cristalline d'adopter une conformation plus stable en cristallisant à la surface des lamelles préexistantes. Dans le deuxième cas, l'augmentation de la température et de la mobilité des macromolécules dans la phase amorphe permettrait le développement de nouvelles lamelles (secondaires) entre les lamelles préexistantes (primaires). Ceci peut se produire par germination au contact de défauts ou par coalescence des lamelles les plus fines.

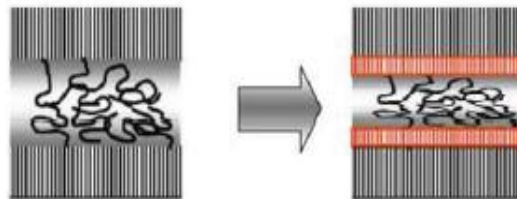


Figure II.16: Recuit par cristallisation de chaînes à la surface des lamelles cristallines existantes [26].

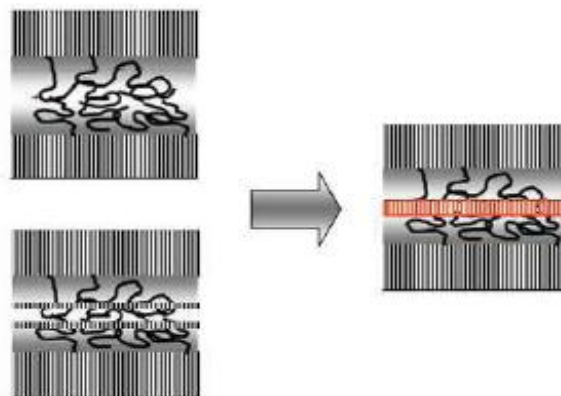


Figure II.17 : Recuit par germination ou coalescence des lamelles cristallines les plus fines [26].

Les travaux effectués par Tireau [26] mettent en évidence une augmentation du taux de cristallinité du polyéthylène exposé au vieillissement naturel. Cet auteur explique qu'au cours du vieillissement naturel sur site, le recuit (à des températures pouvant ponctuellement atteindre 60-70°C) pourrait causer une augmentation du taux de cristallinité. Il ajoute également que les coupures de chaînes peuvent également contribuer à l'augmentation du taux de cristallinité par chimicristallisation. L'augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines et donc du taux de cristallinité va entraîner la modification des propriétés du polymère, en effet les chaînes moléculaires dans les parties cristallines sont plus liées et plus compactes donc la température de fusion sera plus grande, et le matériau sera plus rigide et plus résistant aux réactions d'oxydation.

II.4.4 Modifications à l'échelle macroscopique :

II.4.4.1 Phénomènes de fissurations

Il est bien connu qu'une grande partie de la dégradation des polymères en environnement extérieur est limitée à plusieurs micromètres de la surface [22]. Parmi les effets du vieillissement naturel l'apparition d'une couche superficielle oxydée avec une cristallinité bien plus grande que le cœur du polymère. Cependant, cette couche oxydée adhère fortement au cœur sous-jacent de l'échantillon, ce qui génère un état de contrainte de traction qui va conduire, à terme, à une fissuration de la couche oxydée [15]. Beaucoup d'études s'intéressant à la fragilisation des polyéthylènes montrent par MEB le développement de différents types de craquelures et de fissures à la surface du matériau vieilli. D'après ces auteurs, les phénomènes de fissuration se résument en quatre étapes :

- Amorçage de plusieurs microfissures surfaciques,
- Croissance de ces microfissures,
- Coalescence des microfissures menant à la formation de macrofissures,
- Propagation en profondeur des micro et macrofissures et fragilisation du polymère.

Pour Fayolle et al. [84] le 'stress cracking' est le résultat d'un phénomène de cavitation interlamellaire induit par une concentration locale de contraintes. D'autres chercheurs pensent que la chimicristallisation qui induit un confinement de la phase amorphe et la prédominance des réactions de scission de chaînes aux stades ultérieures du vieillissement, pourrait, à terme, provoquer le phénomène de fissuration du PE [85].

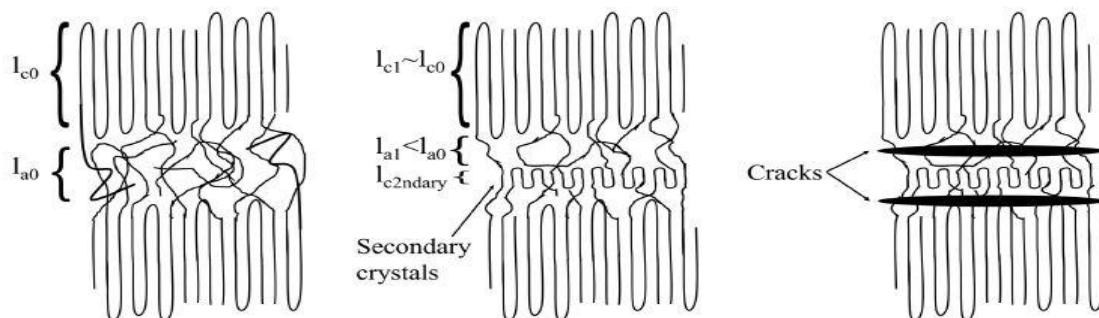


Figure II.18. Scénario menant à la formation de microfissures par chimicristallisation [85].

II.4.4.2 Modifications des propriétés mécaniques globales :

Akay et al. [86] se sont intéressés à l'effet du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques et la structure chimique du LDPE. Il semble qu'il y ait une amélioration des propriétés mécaniques pendant les mois d'hiver, qu'ils ont attribué à la prédominance des réactions de réticulation. Aux stades avancés de vieillissement une grande diminution des propriétés mécaniques a été observé jusqu'à fragilisation complète des échantillons. Ils concluent que la photo-oxydation influe beaucoup sur les propriétés mécaniques du LDPE et qu'il n'existe pas de corrélation entre le développement des groupes carbonyles et les propriétés mécaniques telles que l'allongement à la rupture ou le module d'élasticité.

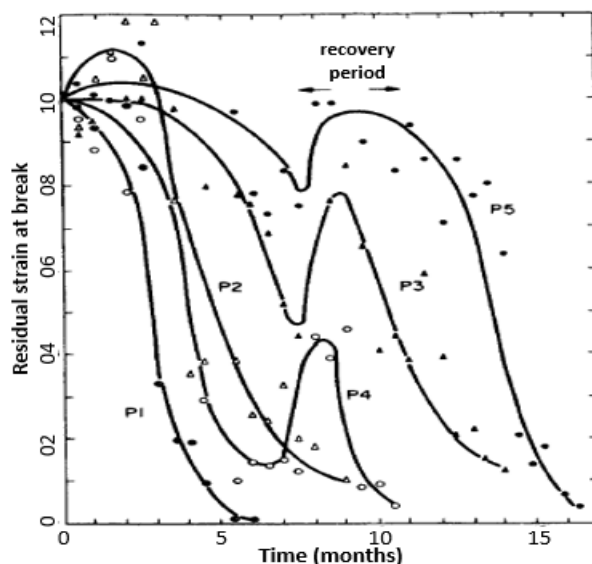


Figure II.19 : Variation de l'allongement à la rupture avec le temps d'exposition [86].

Dans son étude de vieillissement climatique du HDPE dans l'hiver canadien où les températures peuvent varier entre 0°C à -30°C, Pages et al. [76], ont trouvé que les propriétés mécaniques évaluées (résistance à la traction et module d'élasticité) restent presque constantes et ne sont pas altérés. Le vieillissement naturel des polymères dans les conditions d'hiver canadien est un phénomène très lent à cause des basses températures et du rayonnement solaire très faible.

Dans son étude sur la photo-oxydation du polyéthylène par vieillissement accéléré (xénon) et par vieillissement naturel sur site à Geleen, Pays-Bas, Gisman [87] a trouvé que pour le vieillissement climatique accéléré la chute de l'allongement à la rupture commence après 1500-2000 h d'exposition ; dans 3000 h les polymères sont devenus totalement cassants. Pour les échantillons exposés à l'extérieur (vieillissement naturel) la réduction de l'allongement à la rupture a commencé après 12000 h, et après 20000 heures d'exposition, tous les polymères étaient cassants. Le temps pris par les échantillons en vieillissement naturel pour que leur allongement à la rupture chute à 50 % de sa valeur d'origine était 6 à 8 fois plus lent que celui du vieillissement accéléré. De plus, environ deux fois la consommation d'oxygène était nécessaire en vieillissement naturel pour donner la même baisse de l'allongement à la rupture et former la même quantité de groupes carbonyle et d'insaturations que dans le vieillissement accéléré.

Shabira et al. [88,89], se sont intéressés au vieillissement naturel sur site du LDPE dans la région sub-saharienne à Laghouat en Algérie pendant 10 mois de vieillissement. Leurs résultats révèlent que le matériau perdait progressivement sa ductilité pour devenir très cassant en fin du protocole de vieillissement. Selon ces auteurs, le phénomène de scission de chaîne prédomine dans les étapes avancées du vieillissement. Ces scissions de chaînes sont accompagnées d'une réduction significative du nombre des molécules de liaisons, et d'une augmentation du taux de cristallinité par chimicristallisation, ce qui fait que les propriétés mécaniques baissent de façon spectaculaire.

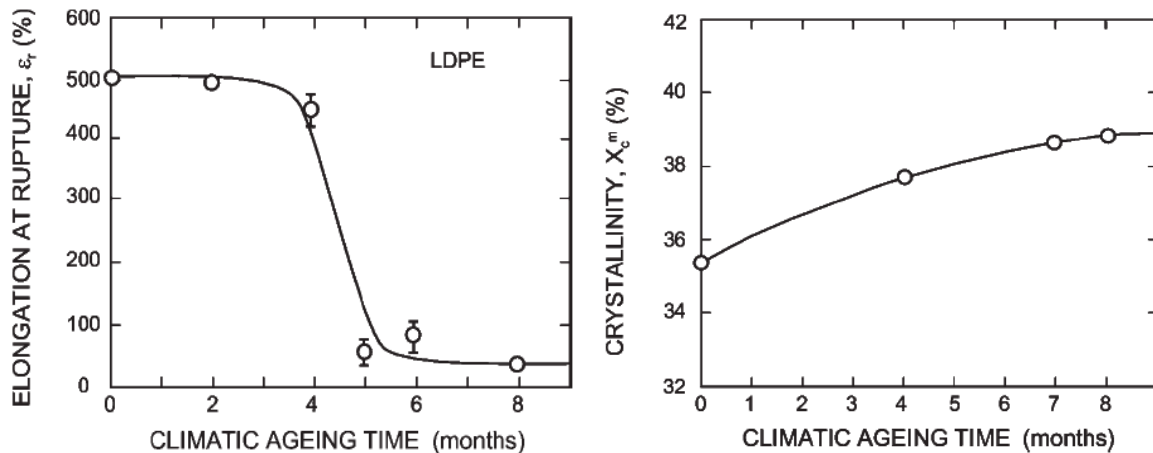


Figure II.20: Variation de l'allongement à la rupture et du taux de cristallinité des échantillons LDPE exposés aux conditions du vieillissement climatique naturel à Laghouat [88].

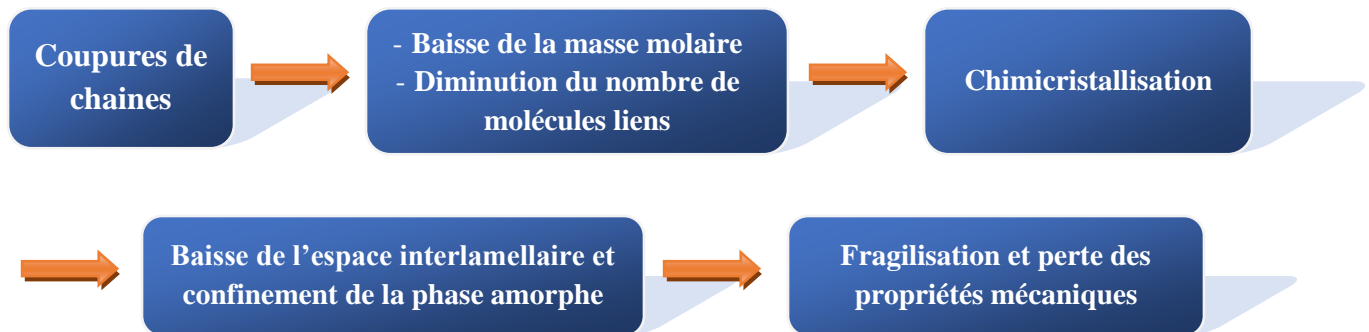
Mendes et al. [10], se sont quant à eux intéressés aux conséquences de l'évolution de la morphologie cristalline sur les propriétés mécaniques du PEhd stabilisé et non stabilisé soumis au vieillissement naturel d'un climat tropical humide à rio de Janeiro. Ces auteurs ont attribué la diminution de la résistance à la traction à la diminution de la masse molaire moyenne au cours du vieillissement naturel et également à l'augmentation de la cristallinité par chimicristallisation.

Il est à noter que, la diminution de la masse molaire est la raison principale de la fragilisation des polymères. En effet, l'énergie nécessaire pour rompre un matériau (énergie de rupture) croît avec la masse molaire et la densité d'enchevêtrements des molécules [15, 92]. Fayoll et al. [92] ont étudié les variations de l'allongement à la rupture avec la masse moléculaire moyenne en poids du PEhd pour des vieillissements dans l'air à 80 et 90°C. Ils ont ainsi mis en évidence l'existence d'une transition ductile / fragile caractérisée par une masse critique M_c proche de 90 kg.mol⁻¹, cette valeur critique serait indépendante de la température de vieillissement.

Tireau et al. [26], ont étudié le vieillissement naturel des gaines en PE pendant 20 ans dans un milieu tempéré sur site. Ils ont constaté une diminution des propriétés mécaniques notamment de l'allongement à la rupture des gaines extérieures soumises au rayons du soleil alors que les gaines dans l'ombre ont conservé leurs propriétés mécaniques. Ils ont attribué la fragilisation des gaines exposés au soleil au phénomène de recuit qui conduit au confinement de la phase amorphe par réduction de l'espace inter lamellaire jusqu'à une valeur critique proche de 5 à 6 nm.

Fayolle et al. [93], ont également étudié les conséquences de l'épaississement des lamelles cristallines sur les propriétés mécaniques du PEhd. Ils ont observé une diminution brusque de l'allongement à la rupture lorsque la distance interlamellaire atteignait une valeur critique de l'ordre de 6-7 nm. Ainsi, ces auteurs ont constaté que la morphologie lamellaire est également un critère de fragilisation des PE.

On constate qu'en générale il existe un large consensus concernant le cheminement qui mène à la perte des propriétés mécaniques des polyéthylènes. Ceci est résumé dans le diagramme ci-dessous :



II.4.4.3 Modifications des propriétés diélectriques

Plusieurs études ont rapporté la dégradation des propriétés diélectriques du XLPE suite au vieillissement thermique, humide ou photochimique. Toutefois, aucune étude de vieillissement naturel n'a traité l'évolution des propriétés diélectriques des polyéthylènes ou du polyéthylène réticulé.

Afin d'examiner l'influence des conditions de service humides sur les propriétés diélectriques de l'isolation XLPE des câbles MT, Mechri et al. [92] ont exposé des échantillons XLPE pendant 5600 heures à l'intérieur d'une cellule simulant un environnement humide. Ils se sont intéressés au suivi des variations du facteur de pertes diélectriques, de la constante diélectrique, de la résistivité volumique et de la rigidité diélectrique avec le temps de vieillissement. Ces propriétés ont été mesurées à différentes températures allant de 30 °C à 140 °C (Figure II.21).

Ces auteurs ont trouvé que les valeurs de $\tan \delta$ mesurées sur les échantillons après leur exposition à l'humidité sont supérieures à celles obtenues sur les échantillons vierges. Ils ont remarqué aussi que les valeurs de $\tan \delta$ augmentent rapidement avec l'augmentation de température. De plus, la permittivité relative présente également des valeurs supérieures après vieillissement, par contre, elle diminue légèrement au fur et à mesure que la température d'essai progresse. D'après ces auteurs la réduction de la constante diélectrique en fonction de la température est due à la diminution de densité de la matière.

Par ailleurs, la résistivité volumique du XLPE a présenté une allure décroissante d'une façon non monotone avec le temps d'exposition à l'humidité. Et la rigidité diélectrique a baissé de 42,5 kV/mm avant vieillissement pour atteindre une valeur de 24 kV/mm après 5600 heures de vieillissement humide ce qui correspond à une diminution de 43,3% de la valeur initiale. Ces auteurs concluent donc, que les conditions humides induisent une dégradation significative des propriétés électriques du XLPE.

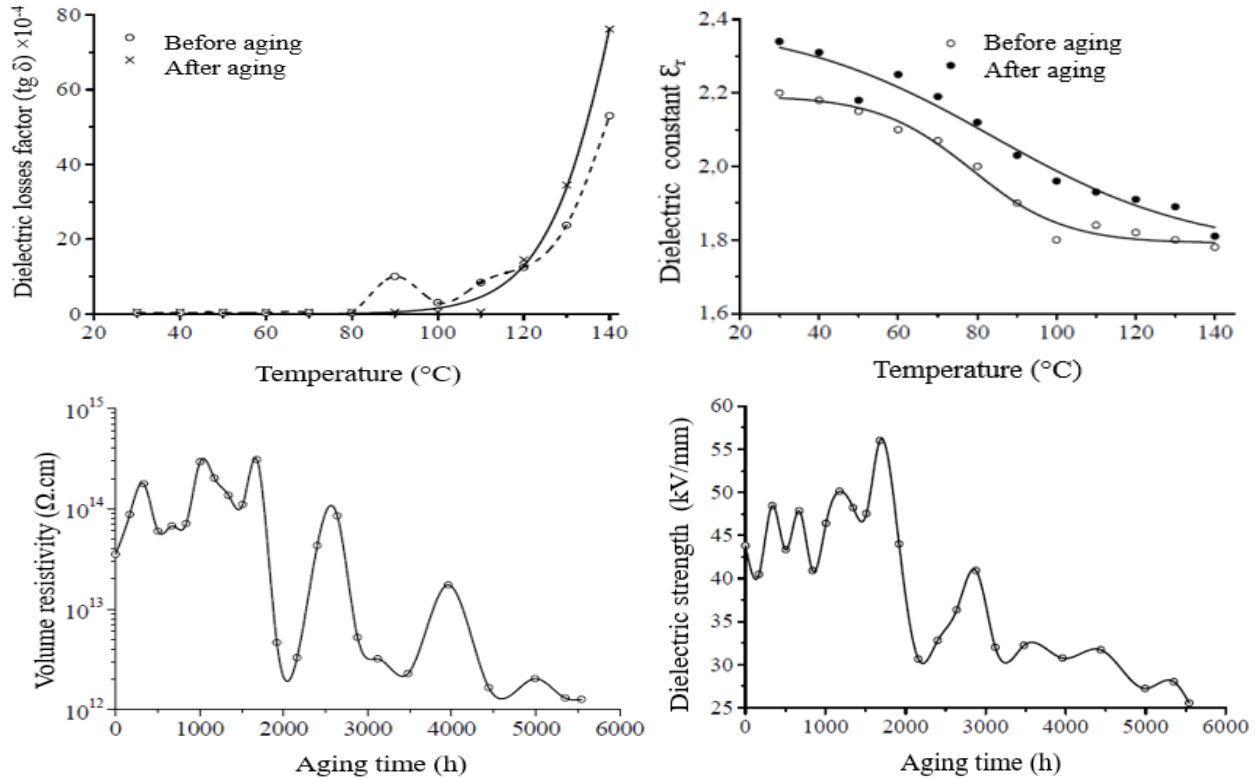


Figure II.21 : Variation des propriétés diélectriques du XLPE avec le temps de vieillissement humide [92].

Boukkezi et al. [93] ont étudié l'effet du vieillissement thermique à 80°C, 100°C, 120°C et 140°C sur les propriétés électriques du polyéthylène réticulé utilisé dans l'isolation des câbles HT. D'après ces auteurs, la dégradation des propriétés du polymère est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. L'augmentation du facteur de pertes et de la résistivité volumique avec le temps du vieillissement a été reliée à la dégradation thermo-oxydante en masse qui conduit à l'augmentation de la concentration des dipôles et des groupes carbonyles.

Quant à Hedir et al. [94] ils se sont intéressés à l'évolution de la résistivité surfacique et volumique du polyéthylène réticulé utilisé comme isolation des câbles HT sous rayonnements ultraviolets (UV). Pour cela, des échantillons XLPE ont été irradiés pendant 240 h par des lampes fluorescentes. D'après leurs résultats, la résistivité surfacique décroît d'une façon non monotone avec le temps d'exposition aux UV, ce qui est attribué à la détérioration du matériau en surface et à l'augmentation de son hydrophilie par les réactions de photo-oxydation. En revanche, la résistivité volumique n'a pas été considérablement affectée par le vieillissement photo-oxydatif.

Après s'être intéressé à l'action des différents facteurs environnementaux et leurs conséquences sur les polyéthylènes dans le cadre d'un vieillissement climatique, nous poursuivrons avec l'étude de corrélations entre le vieillissement climatique naturel et le vieillissement climatique accéléré.

II.5 Vieillissement climatique naturel et vieillissement climatique accéléré :

Il existe une approche de prévision de la durée de vie des polymères qui consiste à la détermination d'un facteur d'accélération. Elle suppose que X heures de vieillissement accéléré correspondent à FA.X heures de vieillissement en conditions de service. FA est le facteur d'accélération. Ce dernier est déterminé en calculant le rapport des durées requises pour atteindre un niveau de dégradation donné. Ainsi, la durée de vie est calculée comme le produit de FA et de la durée requise en vieillissement accéléré pour atteindre le niveau de dégradation correspondant au critère de fin de vie. Cette approche suppose que le vieillissement accéléré soit représentatif du vieillissement naturel, c'est-à-dire que les mécanismes de vieillissement ne soient pas modifiés par l'accélération du vieillissement ce qui représente un grand défi pour les chercheurs [95].

Une façon d'accélérer la dégradation dans les appareils de vieillissement climatique accéléré consiste à utiliser une forte intensité d'irradiation UV [22]. Le problème de cette méthode est qu'un niveau élevé d'intensité augmentera considérablement la température de l'échantillon et certaines réactions qui ont lieu à des températures plus élevées ne se produiront pas pendant le vieillissement naturel, produisant une grande déviation des résultats expérimentaux. Une autre manière de réaliser des vieillissements climatiques accélérés consiste à maintenir l'éclairage au niveau maximal pendant 24 heures chaque jour au lieu de simuler le jour et la nuit [22]. Cette méthode est probablement la méthode la plus acceptable d'accélération. Mais le problème de cette méthode est qu'elle peut changer la distribution d'oxygène, de stabilisants et d'autres réactifs dans le polymère comparé avec le vieillissement naturel. En effet, la diffusion des stabilisants se poursuivra dans les périodes d'obscurité dans le cas du vieillissement naturel, pour regagner la surface ou les réactions d'oxydation ont lieu principalement (les antioxydants et les stabilisants du cœur vont diffuser vers la surface pendant la nuit pour être consommé pendant le jour), par contre cette méthode accélérée va engendrer l'épuisement des antioxydants et des stabilisants sur la surface du polymère.

Il est important également de souligner que dans le processus de vieillissement naturel, la vitesse du processus d'oxydation est sensible à la pression partielle d'oxygène à la surface gaz-solide, L'influence de la pression d'oxygène et de la température sur l'absorption d'oxygène dans les conditions climatiques artificielles et naturelles a été étudiée par Gijssman et Sampers [97]. Leurs recherches ont indiqué que l'augmentation n'était accentuée qu'à des températures plus élevées, de 40 à 50 °C. Ils ont conclu que la dégradation chimique dans le cas d'un vieillissement accéléré par augmentation de la pression d'oxygène différait de la chimie de dégradation naturelle et donc cette méthode ne simulait pas très bien le vieillissement naturel sur site.

En outre, l'introduction de polluants est difficile dans une chambre de vieillissement accéléré parce que le niveau de connaissance n'est pas suffisant [22]. Les polluants peuvent avoir des effets importants sur la dégradation du polymère. Indirectement, les polluants peuvent abaisser la concentration d'ozone dans l'atmosphère, ce qui affecte l'intensité du rayonnement. Directement, le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote et de carbone peuvent être actifs dans l'accélération du processus de photo-oxydation des polymères.

D'après Gjisman et al. [98], les résultats des dispositifs de vieillissement climatique accéléré (Weather-OMeter, Xenontester, Suntester, UVCON, QUV, et SEPAP) sur les polymères montrent une faible corrélation avec ceux trouvés en vieillissement naturel. Ce manque de corrélation peut être dû à des différences dans les mécanismes de dégradation du vieillissement accéléré et celui sur site en plein air [22].

Tidjani et al. [66] ont comparé les produits d'oxydation du polyéthylène faible densité (LLDPE) après un vieillissement naturel à Dakar et après un vieillissement accéléré en enceinte UV (SEPAP). Ils ont constaté que quel que soit le mode d'irradiation, la vitesse de formation des acides carboxyliques, des alcools et des esters est la même dans les deux cas mais la vitesse de formation des vinyloxydes, des hydroperoxydes et des cétones est plus rapide dans le cas du vieillissement accéléré. Ils concluent alors que la vitesse de formation des acides, des esters et des alcools est indépendante des conditions d'exposition, alors que la vitesse de formation des vinyloxydes, des cétones et des hydroperoxydes est très sensible au mode d'irradiation.

Selon ces chercheurs, dans les conditions accélérées un grand nombre de radicaux est produit, cependant, l'augmentation des produits finaux, tels que l'ester, l'alcool et la cétone, n'a pas été observée. Une explication simple est que sous vieillissement accéléré, en raison du grand nombre de radicaux présent dans le polymère, des réactions de réticulation se produisent et réduisent la concentration des radicaux participant au processus d'oxydation. Dans des conditions naturelles, "l'excès" de radicaux n'est pas présent et les radicaux créés se combinent avec l'oxygène, donnant des radicaux peroxy qui propagent l'oxydation, ce qui est confirmé par les changements observés dans l'allongement à la rupture. Sous conditions accélérées, l'allongement à la rupture est conservé jusqu'à un niveau relativement élevé d'oxydation, conséquence directe des réactions de réticulation, ceci ne se produit pas sous vieillissement naturel où les réactions de scission de chaînes prédominent au tout début.

On peut conclure donc que le vieillissement climatique artificiel en laboratoires est utile pour simuler le vieillissement naturel, cependant, il est généralement admis qu'il y a peu de corrélations entre le vieillissement naturel sur site et le vieillissement climatique artificiel [22]. Gugumus a discuté des exemples montrant de bonnes et de mauvaises corrélations et a suggéré qu'une bonne corrélation peut résulter d'une quantité restreinte de données, car les facteurs du vieillissement naturel sont beaucoup plus importants que ceux du vieillissement accéléré.

Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis de mettre en évidence la complexité des phénomènes impliqués. Beaucoup de paramètres entrent en jeu : intensité des rayonnements, taux d'oxygène, température ambiante, variations saisonnières, les écarts entre le jour et la nuit, taux d'humidité, pluviométrie et également la synergie que tous ces facteurs peuvent apporter au processus du vieillissement. D'un autre côté, la nature du polymère, sa cristallinité, sa morphologie ou encore la présence de chromophores et la nature des antioxydants et des additifs présents dans la matrice sont tous des paramètres qui font que chaque système doit être traité comme un cas particulier.

Le vieillissement oxydatif est la première cause de dégradation des polymères en environnement extérieur. Des réactions de réticulation et de coupures de chaînes peuvent avoir lieu simultanément dans la matrice polymère. Ces deux processus sont concomitants et l'évolution des propriétés du matériau dépend des réactions prépondérantes mises en jeu.

Des travaux concernant le vieillissement climatique naturel des LDPE, LLDPE et HDPE existent dans la littérature. En revanche, aucune étude n'a été trouvée sur le vieillissement naturel du polyéthylène réticulé (XLPE). La majorité des travaux menés sur ce matériau ont été réalisés dans le cadre de vieillissements accélérés en laboratoires (thermique, hydraulique, sous chambres UV ou enceintes climatiques), il y a une absence d'informations scientifiques sur le vieillissement climatique naturel du XLPE en environnements extérieurs (sur sites).

Ainsi, notre étude se basera sur l'analyse du comportement du polyéthylène réticulé utilisé dans l'isolation des câbles électriques HT sous vieillissement naturel sur site. Dans le troisième chapitre, le matériau étudié, les sites de vieillissement ainsi que les différentes méthodes de caractérisation seront détaillés.

Bibliographie chapitre II

- [1] J. Verdu, Vieillissement physique des plastiques, Techniques de l'ingénieur, traite Plastiques et Composites, 1990.
- [2] P. Bartolomeo, Vers une prévision de la durée de vie des polymères– État de l'art, Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées, 2003.
- [3] J. Verdu, Vieillissement physique des plastiques, Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et Composites, 2002.
- [4] Q. PELZER, Etude du vieillissement des isolants synthétiques des câbles moyenne tension HTA, Thèse de doctorat, université Grenoble Alpes, 2019.
- [5] L. Boukezzi, Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2007.
- [6] J. Verdu and F. Fayolle, Vieillissement physique des matériaux polymères, Techniques de l'ingénieur - Traité plastiques et composites, 2005.
- [7] C. Pons, Durabilité des géomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2012.
- [8] (Verdu, 1984).
- [9] T. Takahashi, H. Ohtsuka, H. Takahana, Study on improvements to the dielectric breakdown strength extruded dielectric cables, IEEE, Transactions on Power Apparatus and System, 1985.
- [10] L.C. Mendes, E.S. Rufino, F.O.C. De Paula, and A.C. Torres, Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro city. Polymer Degradation and Stability, Vol.79, pp. 371-383, 2003.
- [11] J.L. Bolland and G. Gee, Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefin oxidation, Transactions of the Faraday Society, pp. 244–252, 1946.
- [12] J.L. Bolland et G. Gee, Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. Transactions of the Faraday Society, pp. 236–243, 1946.
- [13] Y.G Hsuan, and R.M. Koerner, Antioxidant Depletion Lifetime in High Density Polyethylene Geomembranes. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, pp. 532-541, 1998.
- [14] J. Pospíšil, Transformations of phenolic antioxidants during the inhibited oxidation of polymers, Pure and Applied Chemistry, Vol.36, pp. 207-232, 1973.
- [15] I. Mkacher, Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques. Thèse de doctorat, Arts et Metiers, ParisTech, 2012.
- [16] J.A. Howard. and K.U. Ingold, The inhibited autoxidation of styrene: Part I. The deuterium isotope effect for inhibition by 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, Canadian Journal of Chemistry. Vol. 40(9), pp. 1851-1864, 1962.
- [17] Y.G Hsuan, and R.M. Koerner, Long term durability of HDPE geomembrane: part i - depletion of antioxidant, 1995.
- [18] P. Mulder, O.W. Saastad, and D. Griller, Oxygen-hydrogen bond dissociation energies in para-substituted phenols, Journal of the American Chemical Society, Vol. 110(12), pp. 4090-4092, 1988.
- [19] Y. Mechri, Influence du mode de vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles moyens tension, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, 2008.
- [20] F. Slimani, Caractérisation des polymères isolants avant et après vieillissement, Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2021.
- [21] S.H. Hamid, Handbook of polymer degradation, CRC, 2000.

- [22] J.H Huang, Aging of polyethylene/polypropylene (PE/PP) dual layer pressure pipe by outdoor exposure, PhD dissertation, Dept of Materials, Loughborough University, Loughborough, UK, 2010.
- [23] Y.G. Hsuan et R.M. Koerner, Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes. ASCE Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering (USA), 1998.
- [24] G. Grause, M. Chien and C. Inoue, Changes during the weathering of polyolefin, Polym. Degrad. Stab., Vol. 181, 2020.
- [25] A.L. Andradý, Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, pp.96–103,1998.
- [26] J. Tireau, Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans. Thèse de doctorat, Arts et Metiers ParisTech, 2011.
- [27] L. Achimsky, Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène. Thèse de doctorat, Pierre et Marie Curie, 1996.
- [28] J. G. Calvert, J. N. Pitts. Photochemistry. John Wiley and Sons Inc., pp. 8150-827,1966.
- [29] M. Da Cruz, Approche multi-échelle du vieillissement thermo-oxydatif du polyéthylène utilisé dans les applications de génie civil. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2015.
- [30] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu. About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics. Polymer Degradation and Stability, Vol. 80, pp.67-74, 2003.
- [31] L. Achimsky, L. Audouin, J. Verdu, J. Rychly, L. Matisova-Rychla, On a transition at 80 °C in polypropylene oxidation kinetics, Polymer Degradation and Stability. pp. 283–289, 1997.
- [32] A. Xu, Impact de la distribution des antioxydants sur la stabilisation des isolants PE de câbles électriques de centrale nucléaire, Thèse de doctorat, HESAM Université, 2021.
- [33] L. Boukezzi, A. Boubakeur and M. Lallouani, Oxidation Evaluation of Cross-linked Polyethylene (XLPE) under Thermal Degradation: FTIR Study, in: 5th International Symposium on Hydrocarbons & Chemistry, Sidi Fredj, Algiers, 2010.
- [34] L. Boukezzi, A. Boubakeur, C. Laurent and M. Lallouani, DSC Study of Artificial Thermal Aging of XLPE Insulation Cables, in: IEEE, pp.146-149, 2007.
- [35] Gedde et Ifwarson,
- [36] A. Perthue, P.O. Bussiere, M. Baba, J.F. Larche, J.L. Gardette, S. Therias, Correlation between water uptake and loss of the insulating properties of PE/ATH composites used in cables applications, Polymer Degradation and Stability, Vol. 127, pp.79–87, 2016.
- [37] L. Boukezzi, A. Boubakeur, Prediction of mechanical properties of XLPE cable insulation under thermal aging: neural network approach, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 20, pp. 2125–2134, 2013.
- [38] M. Celina, K.T. Gillen, R.L. Clough, Inverse temperature and annealing phenomena during degradation of crosslinked polyolefins, Polymer Degradation and Stability, Vol.61, pp.231-244. 1998.
- [39] Y. Kemari, A. Mekhaldi, G. Teyssède and M. Tegar, Correlations between structural changes and dielectric behavior of thermally aged XLPE, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 26, pp.1895-1866, 2019.
- [40] J. Verdu, Action de l'eau sur les plastiques, Techniques de l'ingénieur, 2010.
- [41] H. Nguyen, Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre : approche nanoscopique de l'étude des interphases, Thèse de doctorat, Université de Toulon, 2013.
- [42] F. Julienne, N. Delorme and F. Lagarde, From macroplastics to microplastics: Role of water in the fragmentation of polyethylene, Chemosphere, 2019
- [43] M. Suguira, T. Mitsuoka, and A. Murase, Depth Profiling Analysis of Functional Groups in Outdoor-Exposed Polyethylene Using Derivatization-Electron Probe X-Ray Microanalysis, Polymer Journal, Vol. 33, pp. 617-620, 2001.

- [44] M. M. El-Awady, Natural Weathering, Artificial Photo-Oxidation, and Thermal Aging of Low Density Polyethylene: Grafting of Acrylic Acid onto Aged Polyethylene Films, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, pp. 2365–2371, 2003.
- [45] M.H. Isselmou, Application des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du Vieillissement des polymères. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2013.
- [46] V. Vahedy, Polymer Insulated High Voltage Cables, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Vol. 22, 2006.
- [47] S.V. Nikolajevic, R. Drca, Effect of water on aging of XLPE cable insulation, *Electric Power Systems Research*, Vol. 60, pp. 9–15, 2001.
- [48] P. Marechal, Polyéthylène basse densité PE-BD et PE-BDL, *Techniques de l'ingénieur, Traité Génie des procédés*, AM3310.
- [49] O.I. Visata, Influence des arborescences d'eau sur les propriétés diélectriques des polymères. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2001.
- [50] I. Radu, P.V. Notingher and J. C. Filippini, Influence of water trees on the electric field distribution and breakdown in the point-point geometry, *Electrostatics*, Vol. 48, pp. 165-178, 2000.
- [51] I. Radu, M. Acedo, P. Notingher, F. Frutos and J.C. Filippini, A Study on the Dependence of Water Tree Permittivity with Time, *CEIDP*, San Francisco, pp. 20-23, 1996.
- [52] A.L. Andradý, Weathering of Polyethylene (LDPE) and Enhanced Photodegradable Polyethylene in the Marine Environment, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 39, pp.363-370.
- [53] J.E. Pegram and A.L. Andradý, Outdoor Weathering of Selected Polymeric Materials under Marine Exposure Conditions, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 26, pp. 333-345, 1989.
- [54] J. Sampers, Importance of weathering factors other than UV radiation and temperature in outdoor exposure, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 76, pp. 455–465, 2002.
- [55] P. Gijssman and J. Sampers, Oxygen uptake measurements to identify the cause of unexpected differences between accelerated and outdoor weathering, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, pp. 77-82, 1998.
- [56] N.S. Allen et J.F. McKellar, Photodegradation and stabilization of commercial polyolefins. *Chemical Society Reviews*, Vol. 4(4), pp. 533–547, 1975.
- [57] J. F. Rabek, Photodegradation of polymers: physical characteristics and applications, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1996.
- [58] A.A. Basfar et K.M. Idriss Ali, Natural weathering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE), *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 91(3), pp. 437–443, 2006.
- [59] J.R. Mac Callum, Kinetics and Mechanisms of Photo-Oxidation Processes, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, *Developments in Polymer Degradation*, pp. 191–205, 1985.
- [60] F. Gugumus, Thermooxidative degradation of polyolefins in the solide state: Part 5. Kinetic of functional group formation in PE-HD and PE-LLD, *Polymer degradation and stability*, Vol. 55(1), pp. 21-43, 1997.
- [61] J. Verdu, Différents types de vieillissement chimique des plastiques. *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*. AM 3 152.
- [62] J. Verdu, Vieillissement chimique des plastiques: aspects généraux. *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*. AM 3151.
- [63] D. C. Mellor, A. B. Moir and G. Scott, The effect of processing conditions on the UV stability of polyolefins, *European Polymer Journal*, 1973.
- [64] M. U. Amin, G. Scott and L. M. K. Tillekeratne, Mechanism of the photo-initiation process in polyethylene, *European Polymer Journal*, Vol. 11, pp. 85-89, 1975.
- [65] C. H. Chew, L. M. Gan and G. Scott, Mechanism of the photo-oxidation of polyethylene, *European Polymer Journal*, pp.361-364, 1977.
- [66] A. Tidjani, Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions, *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 68, pp.465-469, 2000.

- [67] J. Pospisil, S. Nespurek, Photostabilization of coatings, Mechanisms and performance, Progress in Polymer Science, pp. 1261-1335, 2000.
- [68] L. Yadong, Y. Huang, M. Kong, Q. Yang, G. Li, Multivariate correlation analysis of outdoor weathering behavior of polypropylene under diverse climate scenarios, Polymer Testing, 2017.
- [69] L. Audouin, S. Girois, L. Achimsky, and J. Verdu, Effect of temperature on the photooxidation of polypropylene films. Polym. Degradation Stab., pp.137–143, 1998.
- [70] A. V. Shyichuka, J.R. White, I. H. Craigh and I. D. Syrotynskac, Comparison of UV-degradation depth-profiles in polyethylene, polypropylene and an ethylene–propylene copolymer, Polymer Degradation and Stability, Vol. 88, pp. 415-419, 2005.
- [71] A. V. Cunliffe and A. Davis, Photo-oxydation of thick polymer samples- part II: the influence of oxygen diffusion on the natural and artificial weathering, Degradation and Stability ,1982.
- [72] J. Pospisil, S. Nespurek, Photostabilization of coatings, Mechanisms and performance, Progress in Polymer Science, pp. 1261-1335, 2000.
- [73] M. Koutny, M. Sancelme, C. Dabin, N. Pichon, A. Delort and J. Lemaire, acquired biodegradability of polyethylene containing pro-oxidant additives, Polymer Degradation and Stability 91, 2006.
- [74] J. V. Gulmine, L. Akcelrud, FTIR characterization of aged XLPE, Polymer Testing, pp. 932–942, 2006.
- [75] J. F. Larche, P.O. Bussiere, S. Therias, J.L. Gardette, Photooxidation of polymers: Relating material properties to chemical changes, Polymer Degradation and Stability, Vol. 97, pp. 25-34, 2012.
- [76] P. Pages, F. Carrascoy, J. Saurina and X. Colom, 'FTIR and DSC Study of HDPE Structural Changes and Mechanical Properties Variation When Exposed to Weathering Aging During Canadian Winter, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 60, pp. 153-159 ,1996.
- [77] R. Satoto, W.S. Subowo, R. Yusiasih, Y. Takane, Y. Watanabe, et T. Hatakeyama, Weathering of high-density polyethylene in different latitudes, Polym. Degradation Stab., Vol. 56, pp. 275–279, 1997.
- [78] A. Tidjani et R. Arnaud, Photo-oxidation of linear low density polyethylene: a comparison of photoproducts formation under natural and accelerated exposure. Polymer degradation and stability, Vol.39 (3), pp.285–292, 1993.
- [79] S. H. Hamid, F. S. Qureshi, M. B. Amin and A.G. Maadhah, Weather-Induced Degradation of LLDPE: Calorimetric Analysis, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 1989.
- [80] S.A. Jabarin et E.A. Lofgren, Photooxidative effects on properties and structure of high-density polyethylene. Journal of Applied Polymer Science, Vol 53, pp.411–423, 2003.
- [81] F. Khabbaz, A.C. Albertsson, et S. Karlsson, Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxydation, Polym. Degradation Stab., Vol. 63, pp.127–138, 1999.
- [82] S. F. Chabira, M; Sebaa, C. G'sell, Oxidation and Crosslinking Processes During Thermal Aging of Low-Density Polyethylene Films, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 124, pp.5200-5208,2012.
- [83] Gedde et M. Ifwarson, Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe. Polym. Eng. Sci., Vol. 30 (4), pp.202–210, 1990.
- [84] B. Fayolle, L. Audouin, G. A. George et J. Verdu, Macroscopic heterogeneity in stabilized polypropylene thermal oxidation. Polymer Degradation and Stability, Vol. 77, pp.515-522, 2002.

- [85] A.K. Rodriguez, B. Mansoor, G. Ayoub, X. Colin and A.A. Bouzerga, Effect of UV aging on the mechanical and fracture behavior of low density polyethylene, *Polym. Degradation and Stability*, 2020.
- [86] G. Akay, T. Tincer and H. E. Eargoz, A study of degradation of low density polyethylene under weathering conditions, *European polymer Journal* Vol. 16, pp. 601-605, 1980.
- [87] P. Gijsman, J. Hennekens, and K. Janssen, Comparison of UV Degradation of Polyethylene in Accelerated Test and Sunlight, In *Polymer Durability*, 1996.
- [88] S. F. Chabira et al, Impact of the structural changes on the fracture behavior of naturally weathered low-density polyethylene (LDPE) films, *J. Macromol. Sci. Phys.*, 2019.
- [89] S. F. Chabira, M. Sebaa, C. Gsell, Influence of Climatic Ageing on the Mechanical Properties and the Microstructure of Low-Density Polyethylene Films, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 110, pp. 2516–2524, 2008.
- [90] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 92, pp. 231-238, 2007.
- [91] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, J. Verdu, Review: degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state, *Journal of Materials Science*. Vol. 43, pp. 6999–7012, 2008.
- [92] Y. Mecheri, M. Nedjar, A. Lamure, M. Aufray, C. Drouet, Influence of Moisture on the Electrical Properties of XLPE Insulation, *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2010.
- [93] L. Boukezzi and A. Boubakeur, Effect of thermal aging on the electrical characteristics of XLPE for HV cables, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 2018.
- [94] A. Hedir, A. Bechouche, M. Moudoud, M. Tegar, O. Lamrous and S. Rondot, Experimental and predicted XLPE cable insulation properties under UV radiations, *Turk J Elec Eng Comp Sci*, 2020.
- [95] G. RAPP, Analyse multi-échelle du vieillissement thermo-oxydant d'un mélange de polyéthylènes réticulés, Thèse de doctorat, Université Clermont Auvergne, 2018.
- [96] J. R. White and A. Turnbull, Review Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling, *Journal of Materials Science*, Vol. 29, pp.584-613, 1994.
- [97] P. Gijsman and J. Sampers, Oxygen uptake measurements to identify the cause of unexpected differences between accelerated and outdoor weathering, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, pp.261-262, 1998.
- [98] P. Gijsman, J. Hennekens, and K. Janssen, Comparison of UV Degradation of Polyethylene in Accelerated Test and Sunlight, In *Polymer Durability; Advances in Chemistry; American Chemical Society: Washington, DC*, 1996.

CHAPITRE III :
MATÉRIAU D'ÉTUDE ET MÉTHODES
DE CARACTÉRISATION

Introduction

L'objectif de ce troisième chapitre est de présenter le matériau étudié, la procédure de vieillissement ainsi que les principales techniques d'analyse et de caractérisation utilisées au cours de ce travail de thèse.

La première partie sera consacrée à la présentation des sites de vieillissement et des dispositifs utilisés. La deuxième partie sera dédiée à la présentation du matériau d'étude et ses caractéristiques. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux différentes techniques et méthodes de caractérisation utilisées pour suivre les variations des propriétés du polymère au cours du vieillissement naturel.

III.1.1 Présentation des sites de vieillissement :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au vieillissement naturel sur site de la couche isolante en polyéthylène réticulé des câbles haute tension. Le vieillissement a été effectué en Algérie dans deux sites caractérisés par des climats différents, le premier site se situe à Tigzirt (à 600 m de la mer Méditerranée, longitude 5,12 et latitude 36,88). Le site a un climat méditerranéen tempéré avec un été chaud, (CSa dans la classification climatique de Koppen). Ce climat implique la présence de nombreux facteurs environnementaux, comme le rayonnement solaire, des vents marins à forte teneur en humidité et en sel marin, pluie, variations saisonnières de température (hivers froids et étés chauds) et des gaz atmosphériques (oxygène et polluants). Le deuxième site est un autre environnement avec des conditions plus rudes, situé à El-Oued dans le désert Algérien, 6,86 en longitude et 33,36 en latitude. Ce site a un climat désertique sec, (BWh dans la classification de Koppen), caractérisé essentiellement par des températures très élevées qui peuvent atteindre 50 °C en été, couplées à de fortes doses de rayonnement solaire avec des rayons UV de grande énergie, des cycles thermiques qui se caractérisent par un écart de température très accentué entre le jour et la nuit, induisant la fatigue thermique.

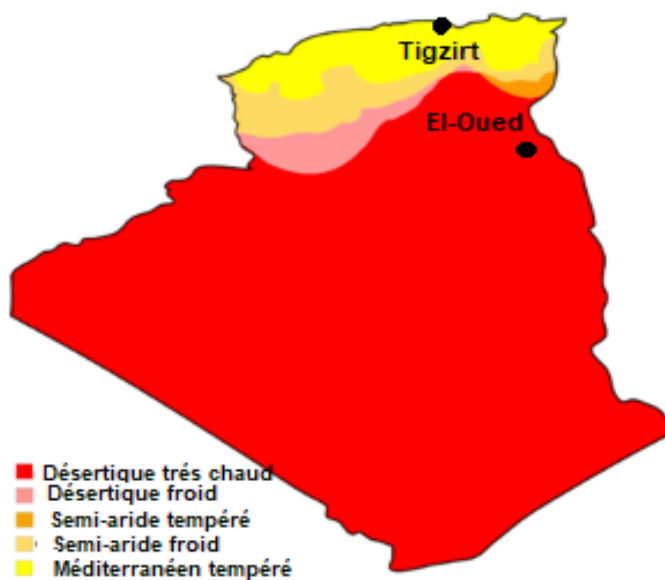


Figure III.1. Carte des climats de l'Algérie selon la classification de Köppen [1].

La Figure.III.2 présente la variation des paramètres climatiques pendant la période d'exposition des échantillons (le climat marin de Tizirt en bleu et le climat désertique d'El-Oued en orange).

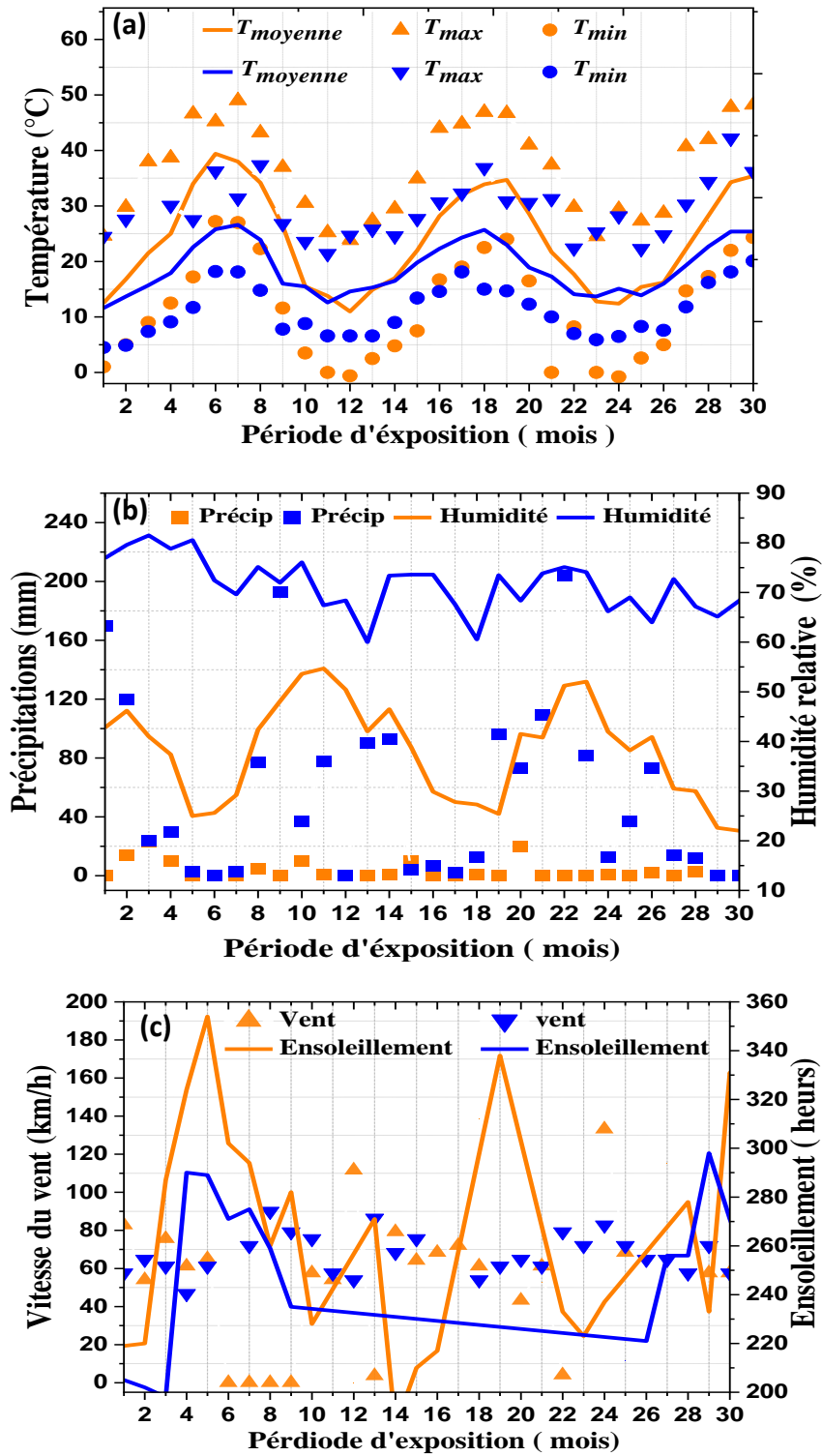


Figure III.2. Variation mensuelle des paramètres météorologiques pendant la période d'exposition dans les deux sites. (a) température moyenne, maximale et minimale de l'air, (b) quantité de précipitations et humidité relative moyenne, (c) vitesse maximale du vent et durée totale d'ensoleillement [2].

III.1.2 Présentation des dispositifs de vieillissement

Les dispositifs d'exposition utilisés en vieillissement naturel doivent permettre d'obtenir l'angle d'inclinaison voulu et doivent être conçus de sorte qu'aucune partie de l'éprouvette ne se trouve à moins de 0,5 m du sol ou de tout autre obstacle. Les matériaux utilisés pour la fabrication du cadre doivent être conformes aux exigences données dans l'ISO 877-1:2009 [3].

L'angle d'exposition doit être déterminé, en direction de l'équateur, avec une inclinaison par rapport à l'horizontale entre 0° et 90° . Les expositions à des angles d'inclinaison de 5° ou de 45° par rapport à l'horizontale sont très couramment utilisées pour les plastiques [3]. Pour assurer une exposition annuelle maximale au rayonnement solaire total à des latitudes allant jusqu'à 20° par rapport à l'équateur, l'angle d'inclinaison doit être réglé de sorte qu'il soit identique à la latitude du site d'exposition. Et pour des latitudes supérieures à 20° par rapport à l'équateur, l'angle d'inclinaison doit être réglé à la latitude du site moins 5° à 10° [3].

Dans notre cas, les dispositifs d'exposition sont conçus par une plaque de bois non traité montée sur un support en aluminium. Avec des inclinaisons de 31° et de 28° pour Tizirt et El-Oued respectivement, et orientés vers le sud. L'exposition des échantillons au vieillissement naturel a commencé en février 2019 jusqu'à septembre 2021. Des plaques XLPE de 1mm d'épaisseur sont exposées aux facteurs environnementaux selon les recommandations de la norme (ISO 877-2:2009, méthode A) [4]. La période d'exposition est de 30 mois dans les deux sites, les plaques sont retirées des dispositifs chaque 3 mois et, des éprouvettes sont découpées selon la caractérisation requise, puis, elles sont soumises à des essais afin de déterminer les modifications éventuelles des propriétés diélectriques, mécaniques et physico-chimiques, présentant un intérêt.

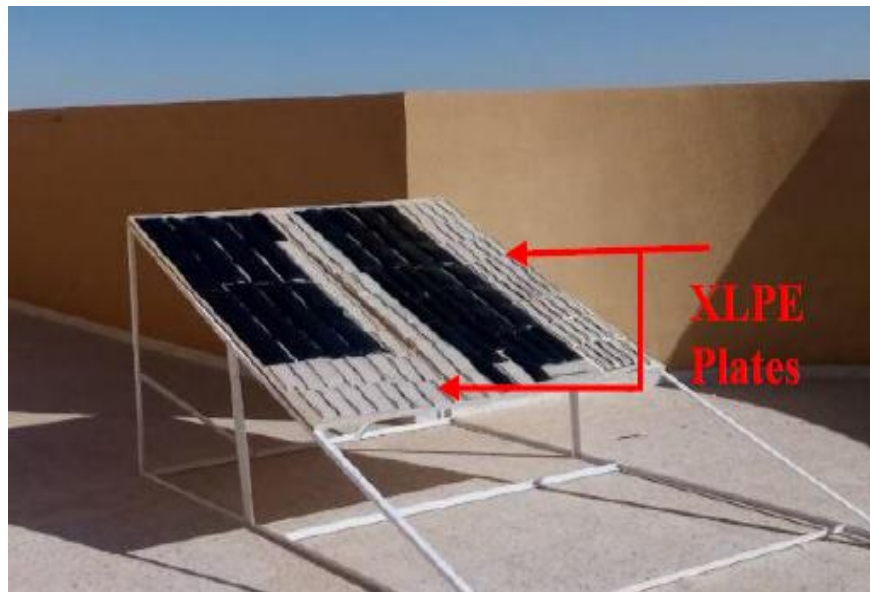


Figure III.3. Dispositif d'exposition des échantillons au vieillissement naturel [2].

III.2 Présentation du matériau d'étude

Le matériau étudié dans le cadre de ce travail est le polyéthylène réticulé chimiquement destiné à l'isolation des câbles électriques haute tension. Il nous a été fourni par la câblerie électrique d'Alger, CABEL. Obtenue à partir de granulés de polyéthylène naturel Borlink LS4201 issus de la compagnie Borealis, contenant du peroxyde de dicumyle comme agent de réticulation et un antioxydant.

La réticulation du polyéthylène LDPE consiste à lier les chaînes de molécules par des liaisons radiales (pontage) et à les transformer en un réseau tridimensionnel, au moyen de peroxydes organiques, le peroxyde de dicumyle dans notre cas. Il convient de noter que la fabrication des câbles XLPE se fait en co-extrudant l'ensemble des trois couches (semi-conducteur interne - isolant XLPE- semi-conducteur externe) sous forte pression de façon à obtenir un matériau très homogène avec de moindres cavités et défauts.

D'après la fiche technique, les caractéristiques du XLPE utilisé sont :

- Permittivité relative à 50 Hz: 2,3.
- Facteur de pertes diélectriques à 50 Hz : 3×10^{-4} .
- Résistivité volumique DC à 23°C : $> 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$.
- Densité à 23°C : 922 kg/m^3
- Résistance à la traction : $> 17 \text{ MPa}$.
- Allongement à la rupture : $> 450\%$.
- Température de fusion cristalline : entre 105°C et 110°C.

- Découpage des éprouvettes

Des plaques XLPE ont été fixées au dispositif du vieillissement naturel à Tizirt et El-Oued. Pendant chaque prélèvement, des plaques sont retirées, emballées dans des couverts inertes puis découpées sous forme d'éprouvettes circulaires pour la caractérisation diélectrique, en haltères pour les essais mécaniques et en carrés pour les essais physico-chimiques.

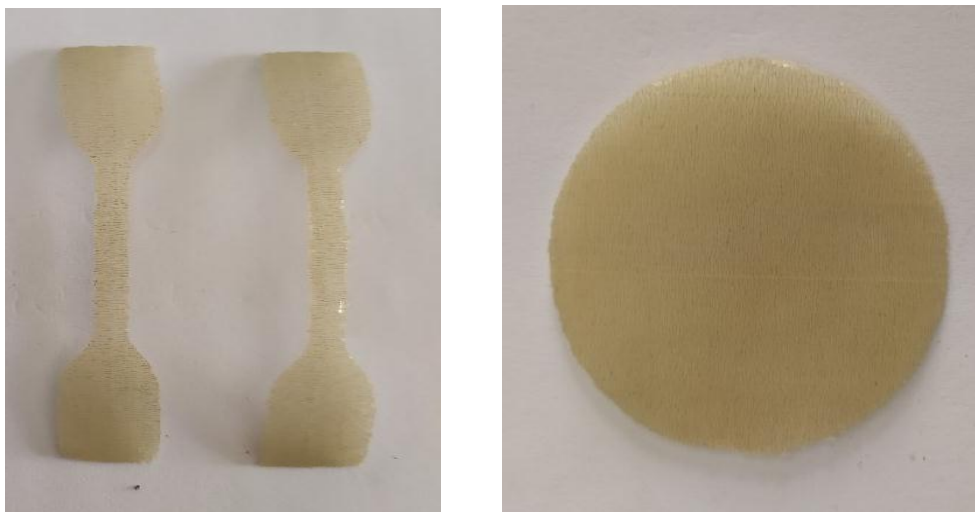


Figure III.4 : Exemple d'éprouvettes XLPE après découpage.

III.3 Méthodes de caractérisation

Les différentes techniques expérimentales pour la caractérisation du polyéthylène réticulé sous vieillissement naturel dans les deux sites, seront décrites dans ce qui suit.

III.3.1 Caractérisation diélectrique

III.3.1.1 Constante diélectrique, facteur de pertes diélectriques et résistivité volumique

Les essais de la constante diélectrique et du facteur de pertes diélectriques ont été réalisés par un pont de Schering de type TETTEX 2830 installé au laboratoire contrôle qualité de la câblerie algérienne CABEL. Une fois les électrodes sont nettoyées avec du coton et de l'alcool, l'analyse se fait sous une tension alternative de 2 kV RMS et 50 Hz.

Les échantillons XLPE doivent être serrés étroitement entre l'électrode supérieure et inférieure afin d'éviter la présence de bulles d'air entre les électrodes et l'isolant, ce qui peut fausser le résultat. Le principe général des méthodes en pont est l'obtention, par variation de certains paramètres du circuit, d'un équilibre entre deux branches d'un circuit, l'une contenant l'échantillon à étudier, l'autre des condensateurs de référence ou étalons [5]. Il est équipé d'un condensateur muni d'un anneau de garde, pour empêcher le courant de fuite de passer dans l'appareil de mesure et le faire véhiculer vers la terre. La cellule de mesure comprend deux plaques chauffantes permettant d'augmenter la température d'essai jusqu'à 120°C.

De plus, un mégohmmètre intégré permet de mesurer la résistivité volumique des échantillons XLPE sous une tension appliquée de 500 V DC.



Figure III.5 : Pont de Schering utilisé pour les essais diélectriques.

III.3.1.2 Résistivité superficielle

Les essais de résistivité superficielle et de rigidité diélectrique ont été effectués au laboratoire de physique à l'entreprise Electro-Industries d'Azazga. La mesure de la résistance surfacique des échantillons XLPE a été effectuée par un téra-ohmmètre de marque Knik avec une tension continue de 500 V pendant une durée d'application d'une minute. La résistivité surfacique est ensuite calculée à partir de la résistance surfacique mesurée et des dimensions des électrodes comme recommandé par la norme IEC 62631-3-2 [6].

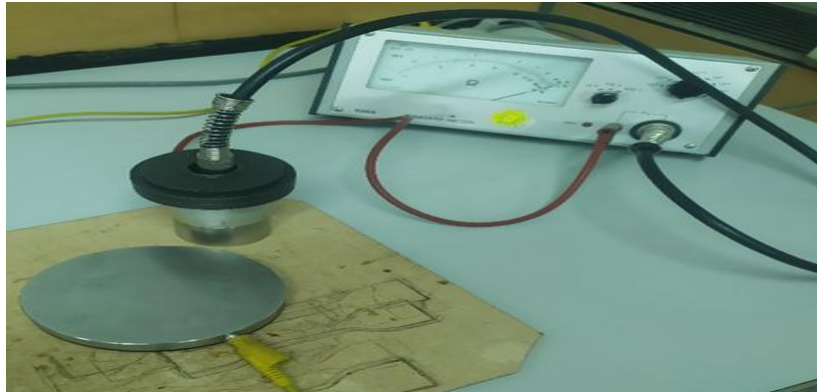


Figure III.6: Téra-ohmmètre utilisé pour les essais de résistivité superficielle.

III.3.1.3 Rigidité diélectrique

Des essais de claquage en courant alternatif ont été réalisés à l'aide d'un spintermètre automatique de marque BAUR. Pendant le test, des échantillons XLPE sont immergés dans une huile minérale isolante (BORAK 22), les électrodes utilisées sont en système sphère-plan avec des diamètres de 20 mm et 25 mm respectivement. Une tension alternative est appliquée à une vitesse de 2 kV/s jusqu'à atteindre le claquage. La rigidité diélectrique est déterminée comme la tension de claquage divisée par l'épaisseur de l'isolant au point de claquage. La valeur moyenne de cinq échantillons est prise par prélèvement.



Figure III.7: Générateur haute tension utilisé pour les essais de rigidité dielectrique.

III.3.2 Caractérisation mécanique

Allongement à la rupture et résistance à la traction

La caractérisation mécanique est faite au laboratoire contrôle qualité de la câblerie algérienne CABEL. Les essais de résistance à la traction et d'allongement à la rupture ont été effectués avec la machine d'essai MTS CRITERION modèle 42. Elle comprend un dynamomètre muni de deux mâchoires, une est fixe et l'autre est mobile exerçant un effort de traction croissant (figure III.8). Les tests ont été réalisés sur des échantillons en forme d'haltère à une vitesse de 50 mm/min et à température ambiante. Cinq échantillons de chaque prélèvement sont testés et la valeur moyenne est prise comme résultat final.



Figure III.8 : Appareil MTS CRITERION utilisé dans les essais mécaniques.

III.3.3 Caractérisation physico-chimique

III.3.3.1 La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transform infrared spectroscopy) est une méthode d'analyse pour suivre la composition chimique d'un matériau. Cette technique s'appuie sur le principe suivant : lorsqu'un polymère est illuminé par un faisceau infrarouge, les différentes liaisons et fonctions chimiques présentes dans sa structure vibrent en absorbant de l'énergie à une fréquence donnée. Ainsi, en repérant l'emplacement et l'intensité des bandes d'absorption des spectres obtenus lors de l'analyse, on peut connaître la nature et la concentration des différents groupements qui composent le polymère. Le domaine d'énergie de vibration des molécules est entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

Dans notre cas, pour observer les modifications des groupes chimiques fonctionnels avec l'évolution du vieillissement naturel, une spectroscopie FTIR des échantillons XLPE avant et après vieillissement a été réalisée à l'aide du spectromètre IR Affinity-1S Bioforama au Laboratoire de Recherche de Chimie Appliquée & Génie Chimique (LCAGC) à l'université de Mouloud Mammeri. Le mode réflexion totale atténuée (ATR) a été utilisé, l'intérêt de ce mode par rapport à la transmission est la possibilité d'analyser des échantillons épais sans aucune préparation, son inconvénient est qu'elle n'est pas quantitative. Les échantillons ont été scannés dans la gamme spectrale allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

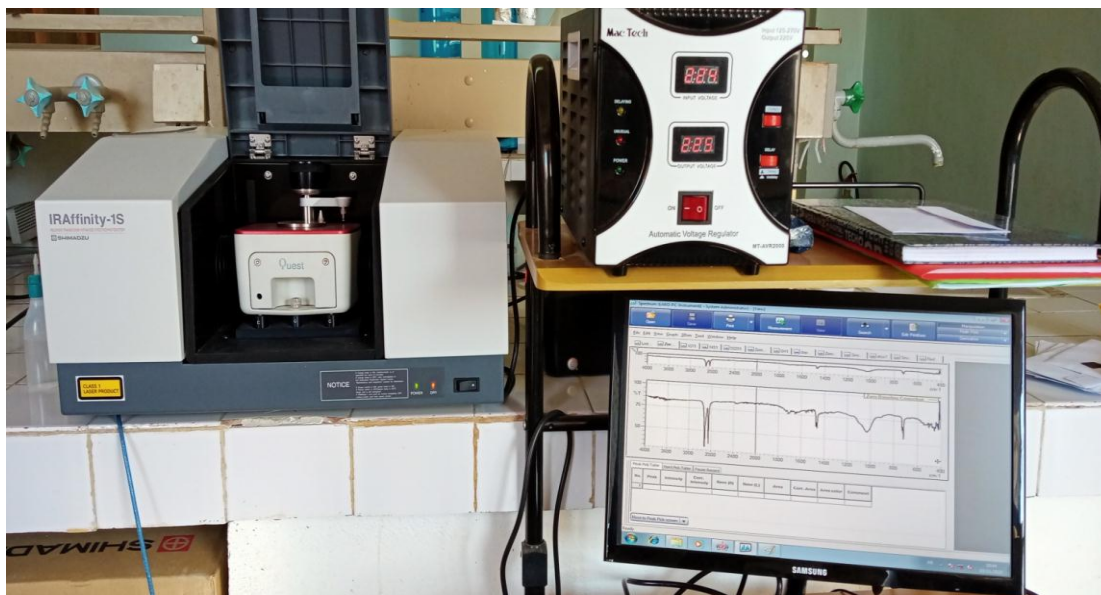


Figure III.9: Appareil FTIR utilisé pour la caractérisation des échantillons XLPE.

III.3.3.2 La calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endothermiques et exothermiques (fusion et cristallisation) qui accompagnent un changement d'état physique ou une réaction chimique.

Le principe de fonctionnement du calorimètre consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire au maintien du matériau à la même température que celle de l'échantillon de référence. L'enregistrement d'un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur entre ces deux éléments permet alors de déterminer, l'enthalpie de fusion représentative et la quantité de phase cristalline présente dans l'échantillon polymère.

L'appareil est constitué essentiellement d'une cellule de mesure sous forme d'une enceinte dans laquelle la température peut varier de façon programmée. Un creuset contient l'échantillon à étudier et un autre contient un échantillon de référence. Enfin, un dispositif (thermocouple, résistance de platine...) permet d'enregistrer les températures de l'échantillon polymère à étudier et de l'échantillon de référence. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence et les convertit en flux de chaleur.

Cette technique permet de déterminer l'enthalpie de fusion ΔH_f (aire sous le pic endothermique) et la température de fusion T_f et nous donne donc des informations sur la morphologie du polymère étudié, puisque l'enthalpie de fusion nous renseigne sur le degré de cristallinité et la température de fusion nous renseigne sur la taille des cristaux (une température de fusion élevée veut dire qu'il existe de gros cristaux dans le polymère issus d'une masse molaire élevée et d'un degré d'enchevêtrement faible).

En ce qui concerne notre étude, les propriétés thermiques ont été contrôlées par des analyses DSC. L'appareil Setaram Labsys Evo a été utilisé pour effectuer les mesures. Des échantillons XLPE d'environ 6 à 13 mg ont été retirés de l'échantillon vierge et des échantillons vieillis et sont analysés sous azote gazeux à pression constante et à une vitesse de chauffage de 10°C/min. L'intervalle de température de [25-180 °C] a été utilisé.



Figure III.10: Appareil DSC utilisé dans la caractérisation physicochimique.

III.3.4 Caractérisation de surface

Comme il a été déjà mentionné, la dégradation des polymères suite au vieillissement naturel est dans la majorité des cas limitée à plusieurs micromètres de la surface. Par conséquent, les techniques de caractérisation de surface sont cruciales dans les études menées sur ce type de vieillissement. On s'intéressera dans notre cas à la microscopie électronique à balayage.

III.3.4.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy) est une méthode qui donne l'image de la surface d'un échantillon. Le principe est qu'un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon, l'interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires ou des électrons rétrodiffusés. Ceux-ci sont captés par un détecteur qui donne un signal. Ces signaux peuvent former des images de l'échantillon détecté (contenant des informations sur la topographie de la surface du matériau).

Étant donné que le polymère est peu conducteur, il faut le métalliser pour passer au MEB. On utilise cette méthode pour observer le changement de surface des échantillons avant et après le vieillissement. Afin de surveiller l'état de surface des échantillons XLPE au cours du vieillissement naturel sur site, des échantillons vierge et vieillis ont été observés par un microscope électronique environnemental à balayage (ESEM, XL30 Philips).

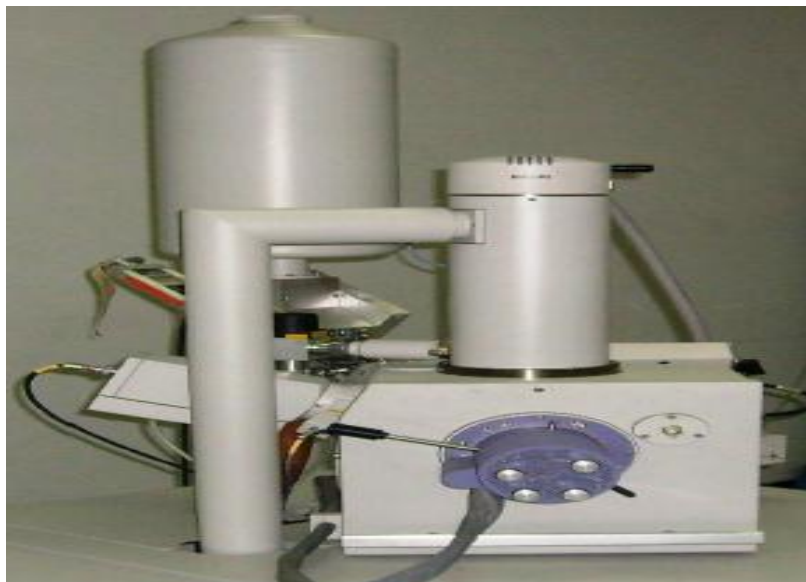


Figure III.11: Microscope électronique à balayage (ESEM, XL30 Philips).

III.3.4.2 Changement de couleur

De nombreuses études ont constaté un changement de couleur des polymères suite à leur vieillissement. Ce changement de couleur a été attribué à des réactions chimiques qui permettent de créer de nouveaux groupements fonctionnels. Dans notre cas également, il serait intéressant de suivre le changement de couleur des échantillons XPLE avec l'avancement du vieillissement naturel dans les deux sites. Pour cela, une caméra de résolution de 64 MP a été utilisée.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons introduit le vieillissement naturel avec présentation des deux sites choisis et des dispositifs de vieillissement utilisés. Nous avons également donné une description du matériau d'étude et de ses propriétés d'usage. Enfin, nous avons présenté les différentes méthodes de caractérisation et les appareils utilisés pour suivre les variations des propriétés du polymère étudié lorsque ce dernier est soumis aux contraintes du vieillissement naturel. Le chapitre suivant sera dédié à la présentation des résultats des analyses expérimentales et leurs interprétations.

Bibliographie du chapitre III

- [1] <https://fr.maps-algeria.com>
- [2] S. Tagzirt, D. Bouguedad, A. Mekhaldi and I. Fofana, Multi-scale Analysis of Naturally Weathered High Voltage XLPE Cable Insulation, in Two Extreme Environments, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 2, Issue 4, pp. 1599-1607, 2022.
- [3] Plastiques, Méthodes d'exposition au rayonnement solaire Partie 1 : Lignes directrices générales, NF EN ISO 877-1, mars 2011.
- [4] Plastiques Méthodes d'exposition au rayonnement solaire Partie 2 : Exposition directe et exposition derrière une vitre en verre, NF EN ISO 877-2, mars 2011.
- [5] L. Boukezzi, Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2007.
- [6] Dielectric and resistive properties of solid insulating materials – Part 3-2: Determination of resistive properties (DC methods) – Surface resistance and surface resistivity, IEC62631-3-2 standard, 2015.

CHAPITRE IV :

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Introduction

L'inconvénient majeur des matériaux polymères consiste en leur forte sensibilité aux conditions climatiques. Le vieillissement des polymères dans les conditions naturelles est un phénomène complexe. En effet, plusieurs facteurs peuvent être introduits simultanément (rayonnement solaire, température, taux d'oxygène, pluie...). De plus, ces facteurs varient d'une région à une autre et dans la même région d'une période à une autre. Alors que tous les paramètres du vieillissement artificiel accéléré peuvent être contrôlés, le chercheur n'a pas de pouvoir sur les conditions de vieillissement naturel sur site. Ces dernières sont déterminées par le lieu, le cycle jour/nuit, le changement des saisons et les conditions météorologiques [1].

Les bouts des câbles dans l'air qui sortent des milieux souterrains et sous-marins sont les parties les plus exposés aux conditions climatiques et aux facteurs environnementaux (Figure IV.1). Dans les milieux marins ils vont subir un ensemble de contraintes particulièrement agressives (milieu humide avec une forte salinité, oxygéné, ensoleillé...). Dans les milieux désertiques, ils seront confrontés à des conditions plus rudes (températures élevées, des rayons UV de grandes doses et intensités...). Cela entraîne un affaiblissement des propriétés d'usage des polymères isolants voire leur détérioration. Il est alors primordial d'évaluer leur état de dégradation pour pouvoir prédire leur durée de vie ; l'objectif de notre travail s'inscrit dans ce contexte.

Dans les chapitres précédents, nous avons décrit les travaux de vieillissement climatique effectués tout en abordant les mécanismes qui entrent en jeu dans le processus de dégradation des polymères notamment du polyéthylène réticulé. Le présent chapitre sera consacré au suivi de l'impact du vieillissement naturel dans le climat méditerranéen tempéré de Tizirt, au nord d'Algérie, et dans le climat désertique d'El-Oued au sud d'Algérie, sur les propriétés du XLPE utilisé comme isolant des câbles haute tension.

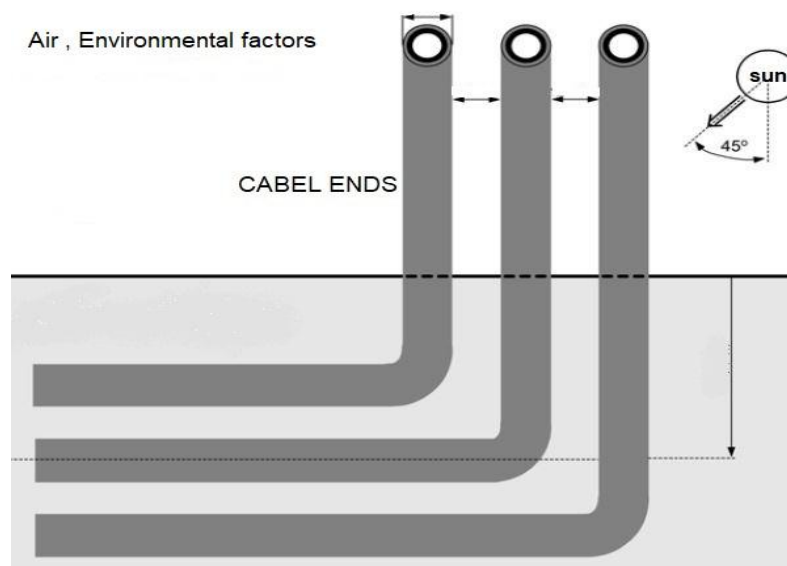


Figure IV.1: Exemple d'extrémités de câbles en exposition directe aux facteurs environnementaux.

IV. Vieillessement naturel du XLPE utilisé dans les câbles haute tension

Dans cette section, il s'agit principalement de :

- Réaliser la caractérisation initiale (à l'état vierge) du matériau fourni par la câblerie (CABEL, Algérie) et vérifier sa nature et ses propriétés de base.
- Suivre l'évolution des propriétés d'usage du polymère pendant 30 mois de vieillissement naturel, dans les deux sites.

IV.1 Impact du vieillissement naturel sur la composition chimique du XLPE

Dans cette partie, le but est de suivre les changements à l'échelle moléculaire du XLPE soumis au vieillissement naturel sur site. Pour cela, la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), en mode Réflectance Totale Atténuée (ATR) est utilisée.

IV.1.1 Caractérisation initiale

Avant le vieillissement, la composition chimique du XLPE a été vérifiée par spectroscopie infrarouge (IR).

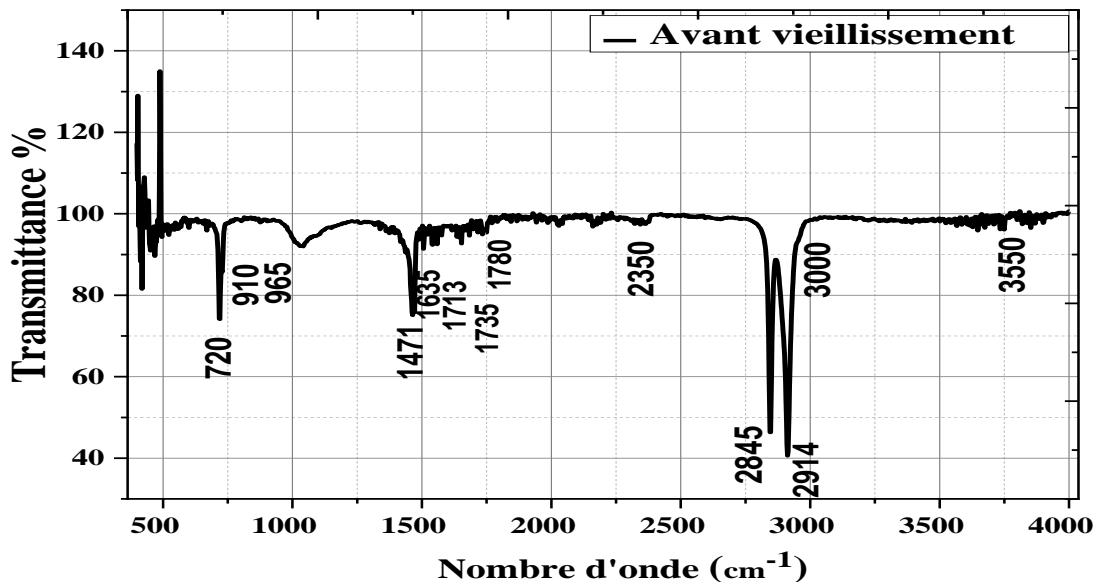


Figure IV.2: Spectre IR du XLPE avant vieillissement.

Sur le spectre IR de la figure IV.2, les bandes caractéristiques du XLPE à l'état vierge ont été identifiées. La bande qui se manifeste à 720 cm^{-1} correspond aux groupes méthylènes basculants caractérisant du XLPE ($-\text{CH}_2$) [2]. Le bande à 1471 cm^{-1} est attribué à la vibration de valence du groupe ($-\text{CH}_2$). Les autres à 2845 et 2914 cm^{-1} correspondent à des vibrations d'étirements symétriques et asymétriques du ($-\text{CH}_2$) [3].

- Les bandes observées à 888 cm^{-1} , 965 cm^{-1} et 1635 cm^{-1} sont attribuées aux absorptions des groupes non saturés [3].

- Une bande qui s'étale de 1650 cm^{-1} à 1800 cm^{-1} est également observée. Cette bande est caractéristique des carbonyles. L'existence de cette bande dans l'échantillon vierge (non vieillis) met en évidence le déclenchement du processus d'oxydation durant la phase de fabrication des échantillons.

IV.1.2 Caractérisation des échantillons vieillis

➤ Vieillessement climatique naturel dans le milieu marin (Tigzirt, Algérie) :

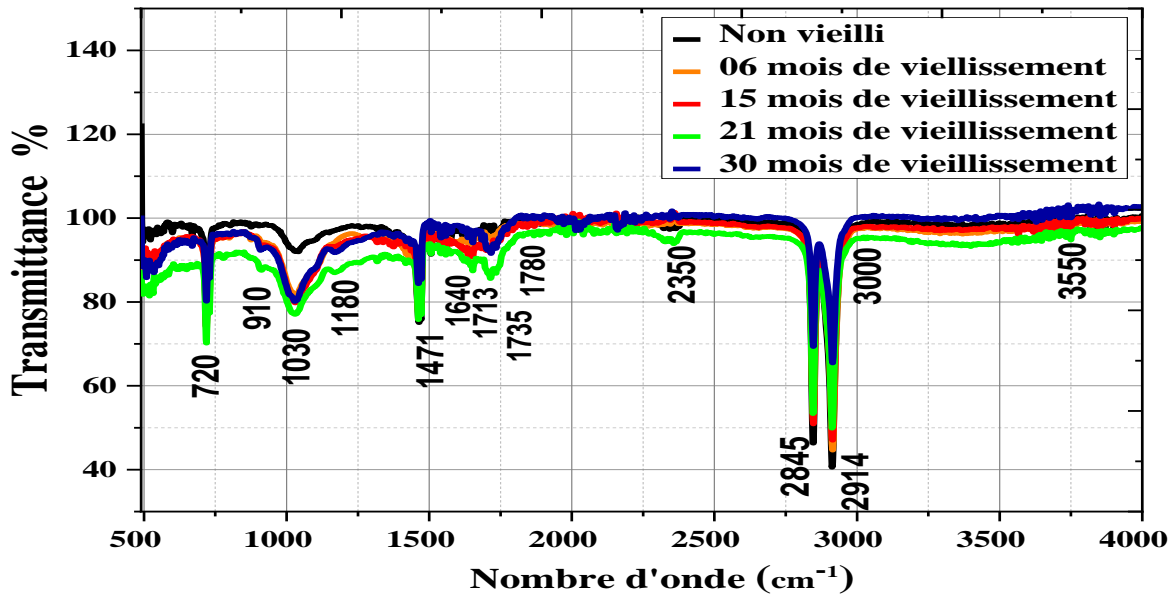


Figure.IV.3 : Spectre FTIR des échantillons XLPE vierge et vieillis à Tigzirt, Algérie.

➤ Vieillessement climatique naturel dans le milieu désertique (El-Oued, Algérie) :

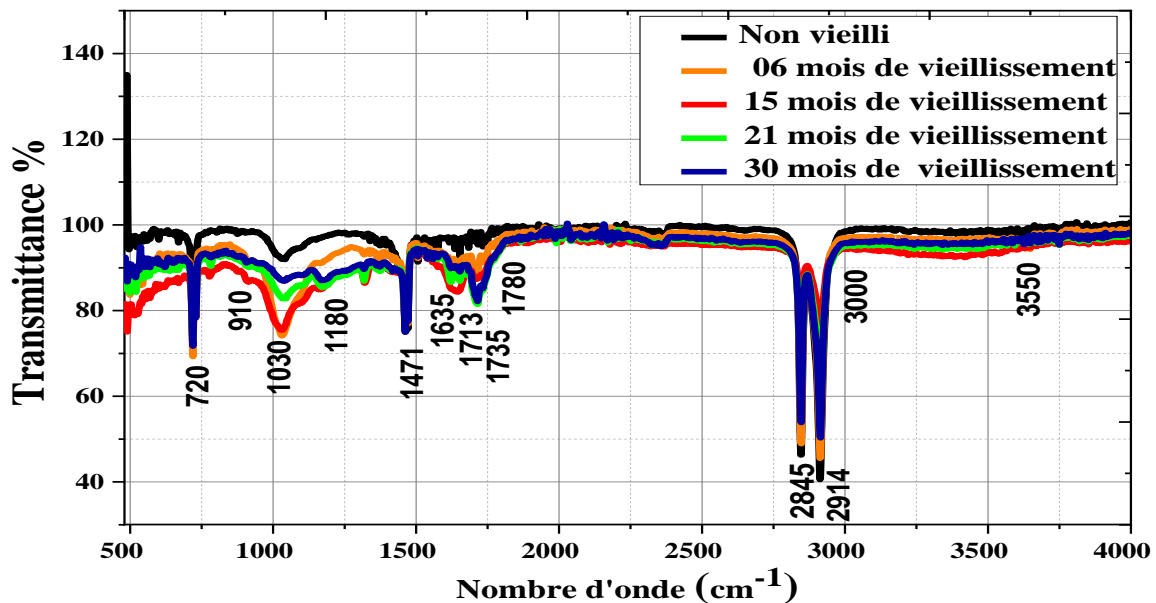


Figure.IV.4 : Spectre FTIR des échantillons XLPE vierge et vieillis à El-Oued, Algérie.

Discussion des résultats

Comme le montre les figures IV.3 et IV.4, le vieillissement naturel entraîne des modifications aux spectres infrarouges des deux sites. Les principaux changements dans les spectres FTIR dus au vieillissement naturel consistent en :

- L'apparition d'une plus forte absorption entre 1600 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} indiquant une concentration plus élevée des carbonyles avec le vieillissement naturel. Ce qui met en évidence les réactions d'oxydation qui s'accroissent au cours du vieillissement. Dans la région carbonyle (-C=O) [$1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$] une bande nette à 1713 cm^{-1} montre l'absorption des acides carboxyliques (RC(=O) OH) et des cétones [R(C=O) R']. Une seconde bande à 1735 cm^{-1} caractérise les aldéhydes [R(C=O) H] et les esters [R(C=O) OR']. L'apparition d'un épaulement à 1780 cm^{-1} est attribuée au γ -lactone [4].
- Une augmentation de l'absorption dans la région entre 800 et 1000 cm^{-1} est également observée, elle est assignée aux insaturés. Le groupe vinyle (R-CH=CH_2) absorbe à 910 cm^{-1} avec le trans-vinylène (-CH=CH-) à 965 cm^{-1} et le vinylidène ($\text{CH}_2\text{=CRR}$) à 888 cm^{-1} [4]. La double liaison C=C du groupe vinylène pourrait également être trouvée entre 1560 et 1650 cm^{-1} [5].
- Une bande d'absorption dans la région entre 1000 et 1300 cm^{-1} augmente avec le vieillissement, elle est attribuée aux vibrations d'étirement (C-O) des peroxydes, hydroperoxydes, alcools et esters secondaires ou tertiaires [6]. La bande à 1180 cm^{-1} appartient probablement à la vibration d'étirement des liaisons (C-O) de groupes ester [6,7].
- Les spectres IR révèlent également une légère augmentation dans la région comprise entre 3000 et 3550 cm^{-1} . Cette dernière est attribuée aux groupes hydroxyles [-OH], qui consistent en un mélange d'hydroperoxydes et d'alcools [4].

Les changements dans les groupes chimiques fonctionnels dans les échantillons du polymère XLPE sont principalement dus à la réaction de photo-oxydation, qui est une réaction radicalaire en chaîne avec initiation, propagation et terminaison. Les réactions de photo-oxydation sont principalement causées par le rayonnement UV entre 290 et 400 nm .

La présence de chromophores dans le polymère est la principale cause de la photo-dégradation. En effet, des sites insaturés subsistent après le processus de polymérisation, et la thermo-oxydation de ces sites au cours de la fabrication introduit des groupes vinyliques et carbonyles, ainsi que des hydroperoxydes. Ces derniers sont sensibles aux attaques photolytiques [1], par conséquent, des réactions de photo-oxydation sont initiées et des radicaux libres sont formés.

Les réactions de photo-oxydation sont accélérées par l'augmentation de la température pendant la journée. L'augmentation de la température accélère la diffusion de l'oxygène et la mobilité des segments de chaînes du polymère.

Avec l'exposition des échantillons au soleil dans les deux sites, une grande quantité d'énergie est absorbée et convertie en chaleur, principalement le rayonnement infrarouge (longueurs d'ondes aux environs de 2250 nm) [1], ce qui fait que la température à la surface du polymère peut atteindre des valeurs très élevées. Par conséquent des réactions de thermo-oxydation se produisent également dans la matrice polymère.

Les hydroperoxydes sont les composés clés des réactions d'oxydation. Leur décomposition peut conduire à plusieurs produits carbonylés, tels que les acides carboxyliques, les alcools, les esters et les cétones [4]. De plus, la formation des groupes insaturés peut être attribuée aux réactions de scission de chaînes type Norrish II, qui est une réaction non radicalaire donnant un méthyle cétone et un vinyle. La formation de groupes trans-vinylènes a été attribuée à une réaction biomoléculaire entre un hydroperoxyde et une chaîne de polymère [7]. La formation des aldéhydes est attribuée à la β scission des radicaux alkoxydes et aussi aux réactions Norrish type I.

Afin de suivre la dégradation chimique des échantillons XLPE au cours du vieillissement naturel, l'indice carbonylé (Carbonyl Index, CI) et l'indice des doubles liaisons (Double Bond Index, DBI) donnés par les équations (1) et (2) sont utilisés.

$$CI = (Abs1735/Abs1471) \quad (1)$$

$$DBI = (Abs1635/Abs1471) \quad (2)$$

Où Abs1735, Abs1471 et Abs1635 sont les intensités d'absorbances des carbonylés à 1735 cm^{-1} (absorption d'aldéhyde), de méthylènes à 1471 cm^{-1} , et des groupements insaturés à 1635 cm^{-1} .

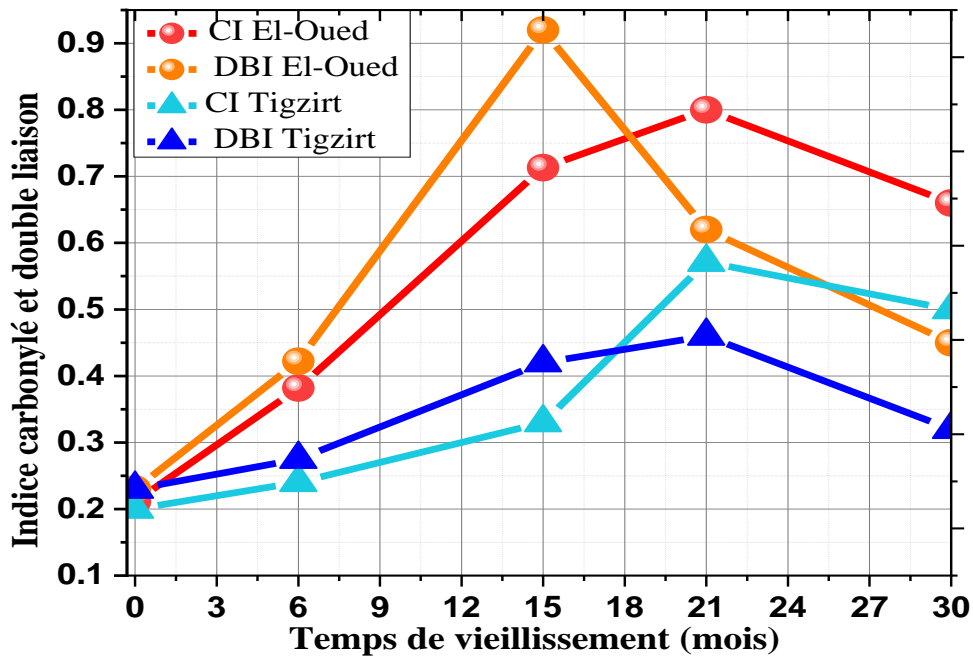


Figure IV.5. Variation de l'indice carbonylé et de l'indice des doubles liaisons au cours du vieillissement naturel dans les deux sites.

La figure IV.5 montre les variations de l'indice carbonylé et de l'indice des doubles liaisons avec le temps de vieillissement naturel dans les deux sites. Comme on peut le voir, CI et DBI présentent des valeurs très faibles avant vieillissement. Ces valeurs non nulles mettent en évidence la présence de chromophores introduits par thermo-oxydation pendant le processus de fabrication [5].

Au cours du vieillissement dans les deux sites, nous pouvons observer deux étapes de développement de CI et DBI (voir Figure IV.5). Premièrement, il y a une montée rapide jusqu'à atteindre une valeur maximale, CI et DBI atteints 0,8 et 0,92 à El-Oued. Cette augmentation indique l'accélération des réactions d'oxydation et de scission des chaînes.

Dans le vieillissement naturel à Tizirt, le taux de croissance de CI et DBI est relativement lent par rapport à El-Oued, CI et DBI atteints 0,57 et 0,46, respectivement. Ceci indique que les réactions d'oxydation et de scission de chaînes sont plus accentuées dans le milieu désertique. Ce qui est justifié par la température et le rayonnement solaire plus élevés caractérisant ces régions, et qui ont un effet positif sur l'accélération des réactions d'oxydation et de scissions de chaînes.

Aux derniers stades du vieillissement, une diminution de CI et DBI est observée dans les deux sites. Cette diminution est probablement due à la saturation de la phase amorphe et son volume qui est déjà fortement réduit [1].

Nous pouvons également remarquer que les indices CI et BDI présentent la même allure d'évolution dans les deux sites. Ce qui suggère l'existence d'une relation entre l'oxydation et la formation des doubles liaisons (groupes insaturés). En effet, les groupes non saturés sont formés par les coupures de chaînes, ces coupures de chaînes sont favorisées par la présence d'oxygène et donc par l'oxydation [8].

IV.2 Impact du vieillissement naturel sur la microstructure du XLPE

Sur des échantillons de masses de 10 mg à 20 mg découpés des plaques XLPE avant et après vieillissement dans les deux sites, sont effectués des essais thermiques à l'aide d'un appareil DSC labsys Evo. L'objectif de ces essais est de déterminer le comportement thermique du XLPE et d'évaluer l'évolution de la microstructure du polymère avec le vieillissement naturel.

IV.2.1 Caractérisation initiale :

Le thermogramme de l'échantillon XLPE avant vieillissement est donné à la figure.IV.6.

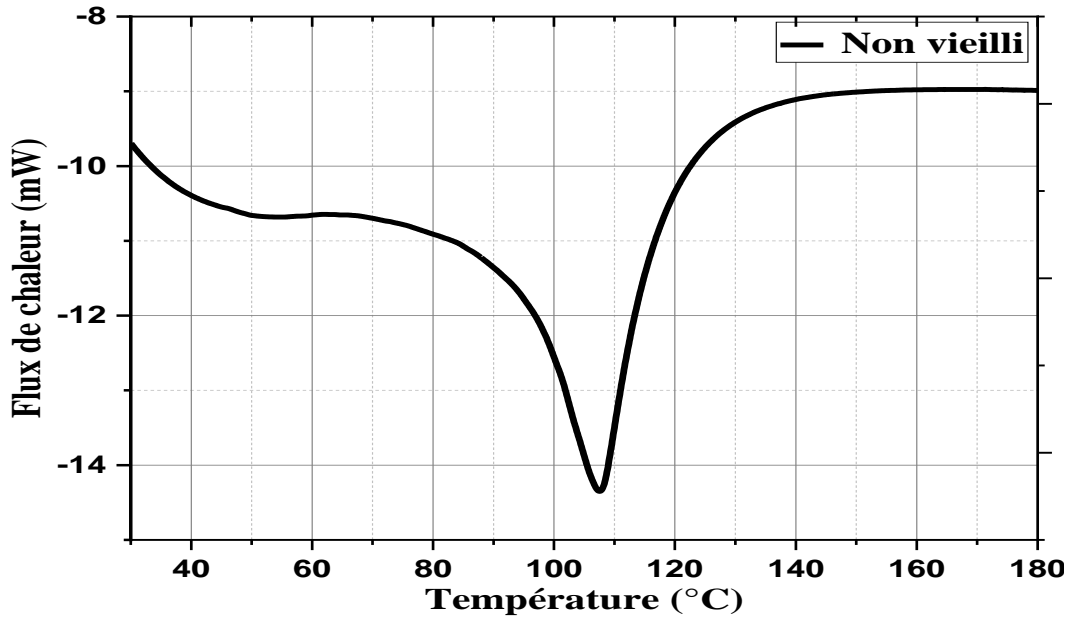


Figure IV.6: Thermogramme DSC du XLPE avant vieillissement.

La figure IV.6 représente les variations du flux de chaleur en fonction de la température de l'échantillon XLPE avant vieillissement. La courbe montre un pic endothermique pointu qui correspond à la fusion de la partie cristalline du XLPE. Cette forme reflète l'existence de chaînes cristallines de tailles uniformes et bien alignées [3].

La cristallinité mesurée avec la DSC est reliée directement à l'enthalpie de fusion. Cette dernière est proportionnelle à l'aire sous le pic endothermique principal de fusion cristalline, et est donnée par l'équation suivante [3] :

$$\Delta H_m = \frac{A}{V \times m} \left(\frac{\text{J}}{\text{g}} \right) \quad (3)$$

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

La température de fusion cristalline de l'échantillon vierge est de 107 °C avec une enthalpie de fusion $\Delta H_m = 94,34 \text{ J/g}$.

La cristallinité a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (5)$$

Où X_c représente le taux de cristallinité, ΔH_m et ΔH_0 représentent l'enthalpie de fusion (J/g) et l'enthalpie de fusion à 100% de cristallinité (prise égale à 287,3 J/g) [9], respectivement.

Nous avons trouvé que le taux de cristallinité de l'échantillon non vieilli est : $X_c = 32,5\%$.

De plus, l'équation de Gibbs-Thomson nous a permis d'avoir l'information sur l'épaisseur des lamelles cristallines (L) du polymère. En utilisant l'équation (5), on a trouvé $L = 5,06 \text{ nm}$.

$$T_m = T_{m0} \times \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m L} \right) \quad (6)$$

Avec : T_{m0} la température de fusion équilibré d'un polyéthylène purement cristallin $T_{m0} = 414,6K$
 T_m est la température de fusion des lamelles cristallines, ΔH_m est l'enthalpie de fusion d'un cristal de polyéthylène idéal par unité de volume $\Delta H_m = 2,88 \times 10^8 \text{ J.m}^{-3}$, $\sigma_e = 60,9 \times 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$ est l'énergie libre surfacique par unité de surface [5].

IV.2.2 Caractérisation des échantillons vieillis

Les thermogrammes typiques des échantillons avant et après vieillissement naturel à Tizirt et à El-Oued sont présentés dans la figure IV.7.

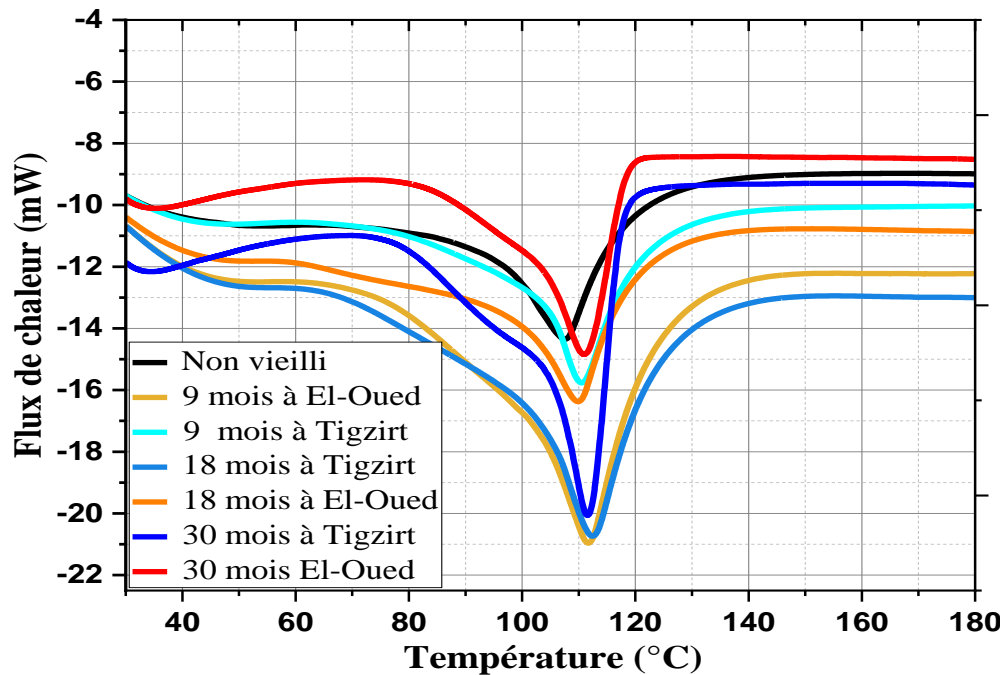


Figure IV.7: Thermogrammes des échantillons XLPE avant et après vieillissement dans les deux sites.

La figure IV.7 représente les variations du flux de chaleur en fonction de la température des échantillons XLPE avant et après vieillissement à différents temps d'exposition. Nous pouvons remarquer que la température de fusion cristalline augmente légèrement avec le temps du vieillissement naturel et atteint 112 °C et 112,7 °C pour El-Oued et Tizirt respectivement. Puis, elle décroît pour atteindre 110,8 °C et 111,5 °C vers la fin de la période d'exposition. Le déplacement léger de la température de fusion cristalline vers les hautes températures indique une solidification et amélioration du réseau cristallin. En revanche, la diminution de la température de fusion aux derniers stades du vieillissement met en évidence la détérioration de la partie cristalline du polymère. En plus des pics principaux, des épaules apparaissent à basses températures.

Le tableau IV.1 présente les paramètres thermiques des échantillons XLPE avant et après vieillissement dans les deux sites, calculés à partir des thermogrammes DSC. T_m est la température de fusion cristalline (°C), ΔH_m est l'enthalpie de fusion (J/g), X_c est la cristallinité (%) et L est l'épaisseur des lamelles cristallines (nm).

Tableau IV.1: Les différents paramètres obtenus des thermogrammes DSC.

Periode de vieillissement	T_m	ΔH_m	X_c	L
Non vieilli	107	94,34	32,5	5,06
9 mois à Tizirt	110,5	110,9	64	5,63
18 mois à Tizirt	112,7	198	51,1	6,06
30 mois à Tizirt	111,5	139,9	48	5,8
9 mois à El-Oued	112	146,56	50,53	5,92
18 mois à El-Oued	110,3	110,04	43	5,54
30 mois à El-Oued	110,8	139,6	41	5,6

Comme le montre le tableau IV.1, la cristallinité du XLPE à l'état vierge est d'environ 32,5 %. Au cours du vieillissement naturel, le taux de cristallinité augmente un maximum pour atteindre 64% et 50,5% pour les échantillons vieillis à Tizirt et à El-Oued respectivement. Ensuite, il diminue jusqu'à 48% et 41% à la fin de la période de vieillissement à Tizirt et El-Oued respectivement.

Il est à noter qu'au début du vieillissement, la cristallinité est contrôlée par la scission de chaînes [1]. Il est suggéré que l'augmentation de la cristallinité est due à une cristallisation secondaire (chimicristallisation) des segments de chaînes plus petits qui ont acquis une mobilité suffisante pour s'incorporer dans les lamelles existantes et contribuer à leur épaissement. Le phénomène de recuit peut également contribuer à une post cristallisation, les segments de chaînes peuvent s'aligner et participer à la nucléation de nouvelles cristallites dans la région amorphe [7]. Ceci a été confirmé par l'apparition d'épaulements dans les thermogrammes DSC.

Ces épaulements à basses températures indiquent que des cristaux de différentes tailles, perfectionnements et épaisseurs lamellaires coexistent dans la matrice polymère et fondent à des températures plus basses [10, 11]. Les différentes formes d'épaulements, la position et l'enthalpie de fusion de chaque épaulement ont une relation avec la distribution des épaisseurs et le perfectionnement des lamelles cristallines [3,12,13]. Ceci peut être expliqué, par l'augmentation de la mobilité des chaînes à la température de recuit et également par la chimicristallisation qui contribue à l'épaississement des lamelles [3].

Au fur et à mesure que la dégradation progresse, les produits d'oxydation et de scission de chaînes tels que les carbonylés et les groupes insaturés deviennent dominants et l'enchevêtrement des chaînes à l'intérieur de la région amorphe est réduit. Cela favorise la mobilité des segments de chaînes plus petits qui migrent et s'alignent pour former une cristallisation secondaire.

Le processus de chimicristallisation s'arrête lorsque le nombre croissant des produits d'oxydation et de scission de chaînes empêche la poursuite de la migration et de l'alignement des segments de chaînes [1]. La diminution de la cristallinité aux derniers stades du vieillissement, peut donc s'expliquer par la saturation de la phase amorphe, ce qui arrête la chimicristallisation et par le réseau cristallin qui est fortement affecté par l'érosion de surface [1]. En fait, aux derniers stades du vieillissement, le polymère devient très fragile et le phénomène d'érosion de surface par le vent, la pluie, le sable et le sel marin dans l'air devient un facteur très agressif. Une fois la surface du polymère dégradée, le vieillissement ne se restreint pas à la partie amorphe, les lamelles et les mailles cristallines deviennent aussi exposées aux facteurs environnementaux ; les cristallites seront lentement détruites et la cristallinité diminuée.

D'après les résultats présentés dans le tableau IV.1, nous pouvons constater que l'épaisseur la plus probable des lamelles, qui est égale à 5,05 nm dans l'échantillon non vieilli, passe à 6,06 nm après 18 mois de vieillissement naturel à Tizirt, et à 5,92 nm après seulement 9 mois de vieillissement naturel à El-Oued. Ceci signifie qu'un épaississement des lamelles de 17,2% et de 20% s'est produit à El-Oued et à Tizirt respectivement. En raison de l'augmentation de l'épaisseur lamellaire, la phase cristalline augmente et le réseau cristallin devient plus rigide et nécessite une température plus élevée pour fondre [15]. Ce résultat explique le léger déplacement de la température de fusion vers les hautes températures au premier stade du vieillissement, et confirme l'occurrence d'une chimicristallisation.

De plus, dans les derniers stades du vieillissement, une diminution de l'épaisseur lamellaire moyenne dans les deux sites est observée. Cette diminution est le résultat de l'altération des cristallites par le processus de dégradation. La dégradation ne se limite pas à la phase amorphe à ce stade, les limites des lamelles sont exposées aux facteurs du vieillissement naturel dus à l'érosion de surface, et le rayonnement contribue à casser les plus gros cristaux en plus petits [16]. Par conséquent, le réseau cristallin est affaibli, l'énergie libre de surface des cristaux augmente [17], la température de fusion se déplace vers des températures plus basses et la cristallinité du XLPE diminue.

Il convient de noter qu'en plus de la zone amorphe, la dégradation a lieu aussi dans l'interphase (zones de plissement des lamelles cristallines) et fait augmenter la surface d'énergie libre du cristal. Ce phénomène contribue à la réduction de la température de fusion cristalline [3, 14].

IV.3 Impact du vieillissement naturel sur les propriétés mécaniques du XLPE

La caractérisation mécanique est réalisée sur des éprouvettes en forme d'altères découpées à partir de plaques XLPE prélevées des sites d'exposition chaque 3 mois. Les essais d'allongement à la rupture et de résistance à la traction sont effectués après au moins 20 h de conditionnement dans un dessiccateur. Le résultat considéré est la moyenne des valeurs données par cinq éprouvettes.

IV.3.1 Caractérisation initiale

L'allongement à la rupture de l'échantillon à l'état non vieilli est de 500 % et la résistance à la traction est de $18,5 \text{ N/mm}^2$. On peut dire que l'échantillon XLPE à l'état vierge a un comportement ductile qui est principalement dû aux molécules de liaisons, qui relient les lamelles cristallines, aux enchevêtrements des chaînes dans la phase amorphe [6] et également au réseau tridimensionnel du polymère réticulé (pontage entre chaînes) qui lui confère de meilleures propriétés mécaniques.

IV.3.2 Caractérisation des échantillons vieillis dans les deux sites

- Allongement à la rupture

La figure IV.8 illustre les variations de l'allongement à la rupture au cours du vieillissement naturel dans les deux sites.

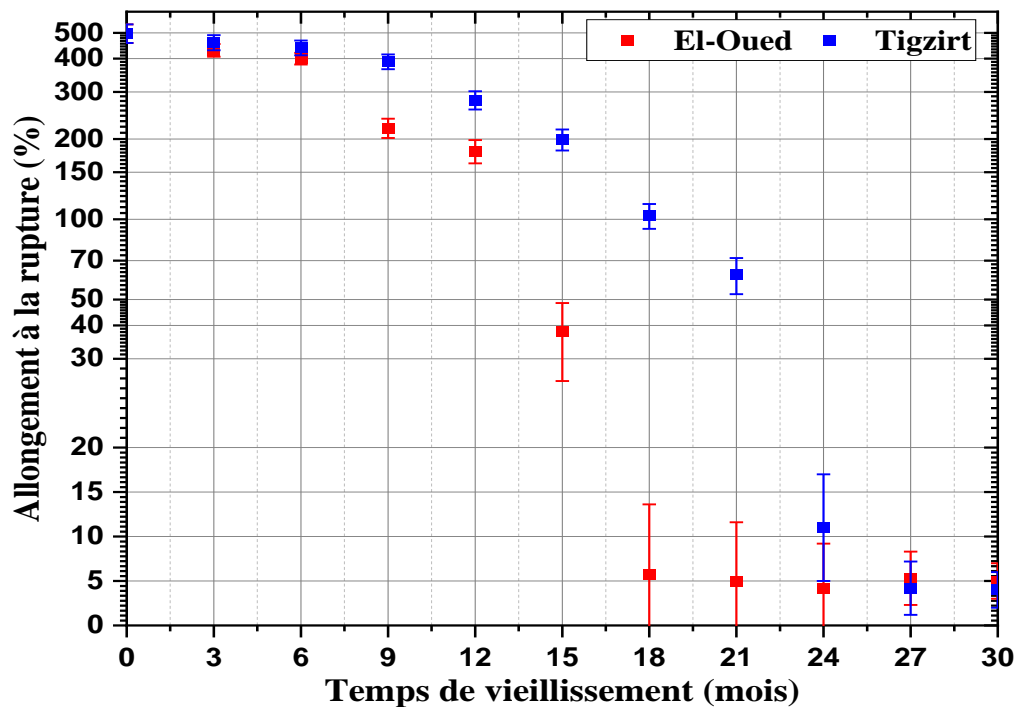


Figure IV.8: Variation de l'allongement à la rupture du XLPE au cours du vieillissement naturel.

▪ Résistance à la traction

La figure IV.9 présente les variations de la résistance à la traction en fonction du temps de vieillissement dans les deux sites.

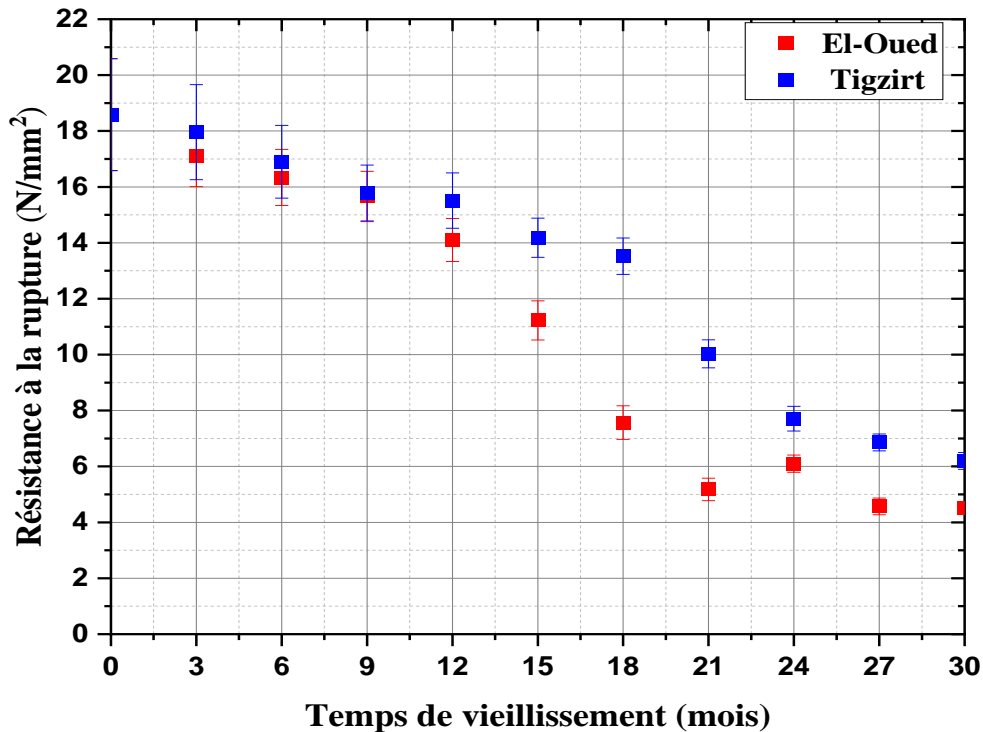


Figure IV.9: Variation de la résistance à la traction du XLPE au cours du vieillissement naturel.

- Discussion des résultats

Comme nous pouvons le voir à partir des figures IV.8 et IV.9, les valeurs de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction présentent des variations décroissantes avec le temps de vieillissement. Ces deux caractéristiques diminuent dès les premiers mois de l'exposition des échantillons au vieillissement naturel (entre 0 et 3 mois) sur les deux sites, indiquant la prédominance des réactions d'oxydation et de scission de chaînes sur les réactions de réticulation.

Au début du vieillissement, la diminution de ces propriétés est faible ; ce qui peut être expliqué par la présence d'antioxydants qui inhibent les réactions d'oxydation. En revanche, une diminution accentuée est observée à partir de 6 mois d'exposition.

A la fin de la période de vieillissement, la valeur de l'allongement à la rupture devient inférieure à 6 % et la résistance à la traction atteint environ 5 N/mm² dans les deux sites. Cela peut être attribué à la large gamme de composés de faible poids moléculaire et à la diminution du taux de réticulation résultant de la dégradation oxydante et des réactions de scission de chaînes [7, 18]. Lorsque le poids moléculaire moyen diminue, le nombre des molécules de liaison et la longueur des chaînes moléculaires diminuent tous les deux de manière significative, par conséquent, les enchevêtrements de chaînes sont réduits et le polymère acquiert un caractère cassant qui entraîne la perte des caractéristiques mécaniques.

De plus, la diminution de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture peut également être liée à l'augmentation de la cristallinité [7] qui engendre la fragilisation du matériau et la formation de microfissures surfaciques. Les réactions de scission de chaînes qui engendrent la diminution du poids moléculaire et la chimicristallisation, affectent les molécules de liaisons et l'espacement interlamellaire, conduisant finalement à une sensibilité fragile. En raison de l'implication des molécules de liaison et des domaines interlamellaires critiques, les dommages causés par la scission de la chaîne sont essentiellement amplifiés pour entraîner une fragilité caractéristique [19]. En général, les polyoléfines sont les matériaux les plus sensibles aux dommages oxydatifs localisés, en raison de leur morphologie semi-cristalline et de leur dépendance sur les molécules de liaison qui sont compromises par la scission oxydative de la chaîne. Une faible oxydation est nécessaire pour entraîner une fissuration des polyoléfines semi-cristallines [19].

Nous constatons également que contrairement au vieillissement accéléré où les propriétés mécaniques du polymère s'améliorent au début du vieillissement indiquant une réticulation du matériau [1,6], l'absence de toute amélioration des propriétés mécaniques au cours du vieillissement naturel dans les deux sites indique la prédominance des réactions de scission de chaînes sur les réactions de réticulation.

IV.4 Impact du vieillissement naturel sur l'état de surface du XLPE

Les techniques de caractérisation de surface sont cruciales dans les études du vieillissement climatique naturel. Afin de suivre l'évolution de l'état de surface du XLPE, des analyses par microscopie électronique à balayage ont été effectuées. Dans cette section, les micrographies SEM des échantillons XLPE avant et après le vieillissement naturel seront présentées.

IV.4.1 Caractérisation initiale

Le résultat SEM de l'échantillon XLPE avant vieillissement est présenté à la figure IV.10. Comme on peut le voir, l'échantillon présente une surface relativement lisse, exempte de rugosité et d'imperfections.

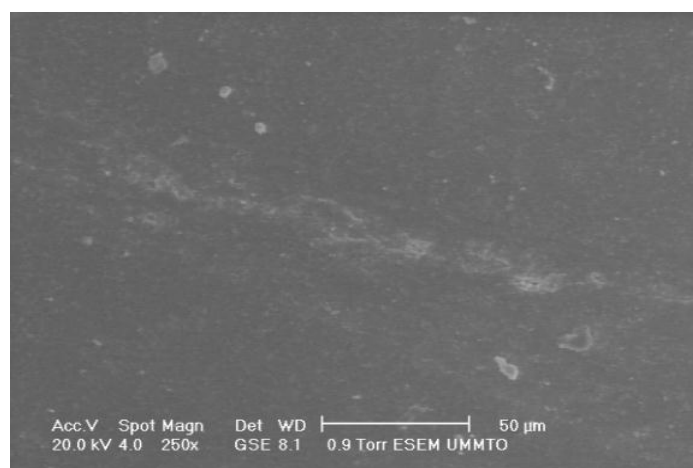


Figure IV.10: Etat de surface d'un échantillon XLPE avant vieillissement

IV.4.2 Caractérisation des échantillons vieillis

Les résultats SEM des échantillons XLPE, après vieillissement naturel à El-Oued et à Tizirt sont présentés dans les figures ci-dessous.

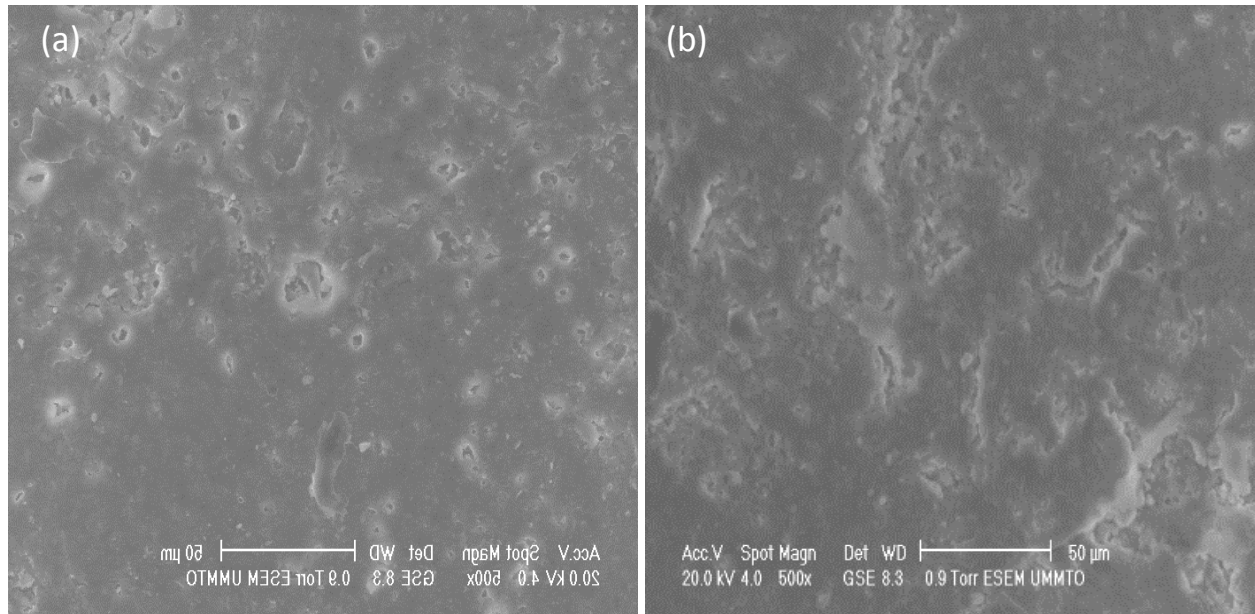


Figure IV.11: Etat de surface des échantillons XLPE après 6 mois de vieillissement naturel à Tizirt (a) et à El-Oued (b).

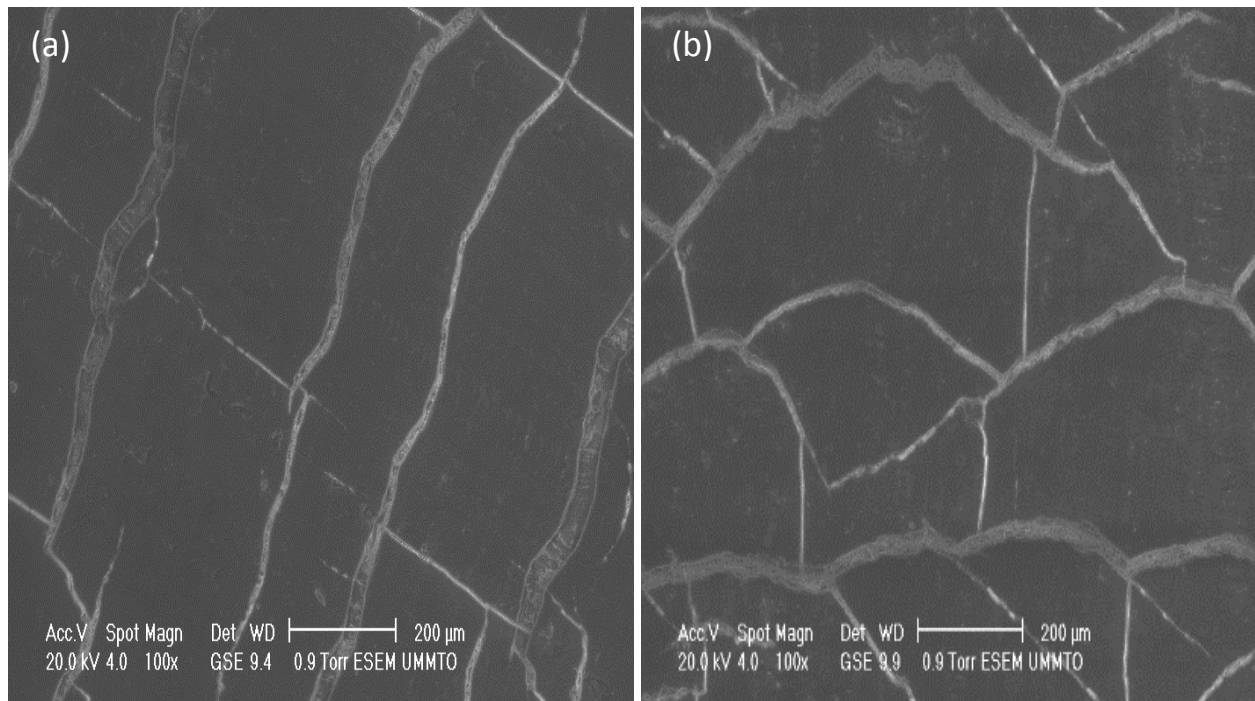


Figure IV.12: Etat de surface des échantillons XLPE à la fin du vieillissement naturel à Tizirt (a) et à El-Oued (b).

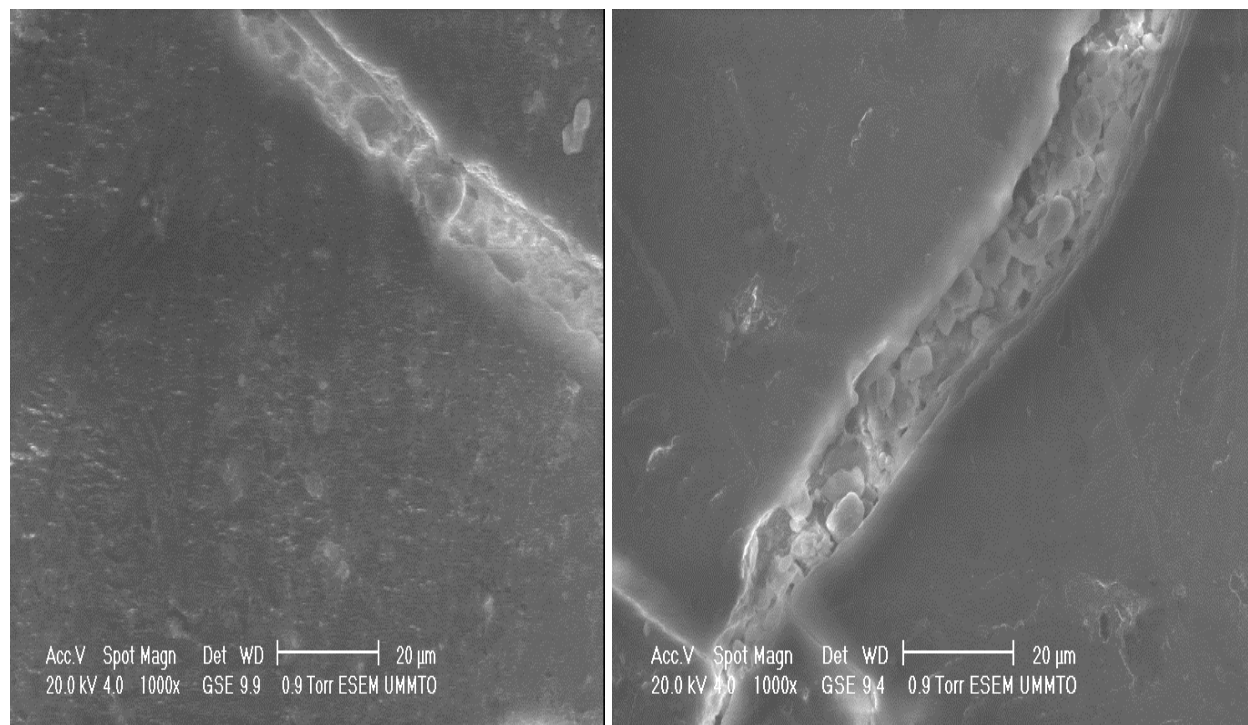


Figure IV.13 : Vues agrandies d'une microfissure formée dans la matrice XLPE.

- Discussion des résultats

Les résultats SEM des échantillons XLPE avant et après vieillissement naturel sont présentés dans les figures précédentes. Alors que l'échantillon non vieilli présente une surface lisse avec de moindres imperfections, la surface des échantillons après six mois de vieillissement (Figure IV.11) est irrégulière et rugueuse. L'existence d'un grand nombre de trous et d'imperfections a été observée. Ce qui peut être associé aux gaz, à la vapeur d'eau et aux produits volatils qui diffusent hors de l'isolant XLPE pendant son vieillissement. Elle peut s'expliquer aussi par les incrustations de sel marin et l'abrasion engendré par du sable emporté par le vent.

Après une période de vieillissement prolongée, les résultats SEM (Figure IV.12) montrent l'existence de plusieurs microfissures surfaciques. Le nombre de fissures ainsi que leur profondeur augmente avec la durée du vieillissement.

Ces microfissures sont principalement dues à l'oxydation, qui est avant tout une réaction de surface. En fait, les réactions d'oxydation ne se produisent que dans la région amorphe de la surface supérieure du polymère, car la diffusion de l'oxygène est limitée à une certaine profondeur à partir de la surface du polymère. L'effet de l'oxydation peut ne pas s'étendre au cœur du polymère ; la surface du polymère cristallise, en augmentant, la cristallinité renforce la surface du polymère jusqu'à une valeur maximale où les contraintes sont dissipées par fissuration [2, 20].

D'autre part, étant donné que la majeure partie de l'oxygène est consommée près de la surface provoquant des produits d'oxydation et de scissions de chaînes, le manque d'oxygène à l'intérieur de la matrice polymère peut favoriser la réticulation. Les contraintes internes résultantes induisent la fissuration de la surface. Les microfissures se produisent lorsque la résistance mécanique de la couche de surface devient inférieure au niveau de contraintes internes anisotropes [28]. D'autres chercheurs ont suggéré que la réduction de volume induite par la chimicristallisation est la raison de la formation de fissures [1]. L'épaississement des lamelles cristallines entraîne la réduction de l'espace interlamellaire, et conduit à la rupture par confinement de la phase amorphe [20].

De plus, la pluie peut également favoriser la fissuration en introduisant une contrainte mécanique par gonflement et rétrécissement lors du mouillage et du séchage. En conséquence, la rugosité de surface augmente et le processus de dégradation augmente puisque les fissures facilitent la diffusion de l'oxygène dans les régions polymères plus profondes.

Il est à noter que le phénomène de fissuration est apparu sur les échantillons XLPE vieillissés à El-Oued beaucoup plus tôt que ceux vieillissés à Tizirt, ce qui peut être expliqué par la cinétique de dégradation qui est plus grande en milieux désertiques où le climat rude a de graves répercussions sur les polymères. En plus de la température et du niveau de rayonnement plus élevés dans le désert d'Algérie, ces régions sont caractérisées par une grande différence de température entre le jour et la nuit ce qui engendre des cycles thermiques et des gradients de température qui conduisent à la fatigue thermique et à la fissuration de surface des polymères.

IV.5 Impact du vieillissement naturel sur la couleur du XLPE

Dans le but de suivre le changement de couleur du XLPE pendant le vieillissement naturel, des photos ont été prises au cours des différents stades du vieillissement. Le résultat des échantillons vieillissés à El-Oued est présenté dans la figure IV.14.

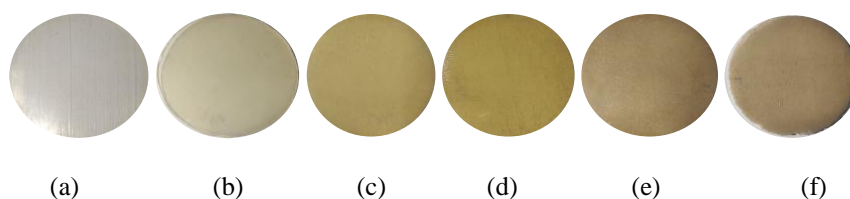


Figure IV.14: Changement de couleur des échantillons XLPE au cours du vieillissement climatique. (a) non vieilli ; (b) après 6 mois de vieillissement ; (c) après 9 mois de vieillissement ; (d) après 18 mois de vieillissement ; (e) après 21 mois de vieillissement ; (f) après 30 mois de vieillissement.

D'après la figure IV.14, nous constatons que le changement de couleur du XLPE au cours du vieillissement est plus prononcé à mesure que la période d'exposition aux facteurs environnementaux augmente. La couleur de l'échantillon est passée du gris clair pour l'échantillon non vieilli au jaune clair après 06 mois d'exposition en vieillissement naturel. Cette couleur continue à s'approfondir progressivement avec le temps et devient jaune foncée. A la fin de la période d'exposition, la couleur de l'échantillon est devenue marron.

Les mêmes changements de couleurs ont été observés sur les échantillons vieillis au site de Tizirt. Ces changements ont été associés à la formation de groupes vinyle et vinyldène [3, 21] lors des réactions d'oxydation et de scission de chaînes. Le vieillissement oxydant des polymères peut entraîner la formation de produits chromophores, absorbant fortement dans le visible (augmentation des produits à doubles liaisons). L'accumulation de ces produits dans la matrice polymère engendre une absorption notable à 400 nm, et donc un jaunissement [20]. Enfin, certains additifs de stabilisation (antioxydants) peuvent également conduire à des produits conjugués, en raison de leur mécanisme d'action, et donc à la coloration.

IV.6 Impact du vieillissement naturel sur les propriétés diélectriques du XLPE

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à l'impact du vieillissement naturel dans un milieu humide et dans un milieu désertique sur les propriétés diélectriques du XLPE utilisé dans l'isolation des câbles haute tension. Nous nous sommes intéressés essentiellement au suivi des variations du facteur de pertes diélectriques, de la permittivité relative et de la résistivité transversale et superficielle avec la période d'exposition aux facteurs environnementaux. Chaque 3 mois, des plaques XLPE sont prélevées du dispositif d'exposition et découpées en éprouvettes circulaires, ces dernières sont conditionnées dans un dessiccateur pendant au moins 20h avant chaque essai.

IV.6.1 Impact sur la constante diélectrique (permittivité relative)

La figure IV.15 illustre les variations de la permittivité relative en fonction du temps de vieillissement dans les deux sites.

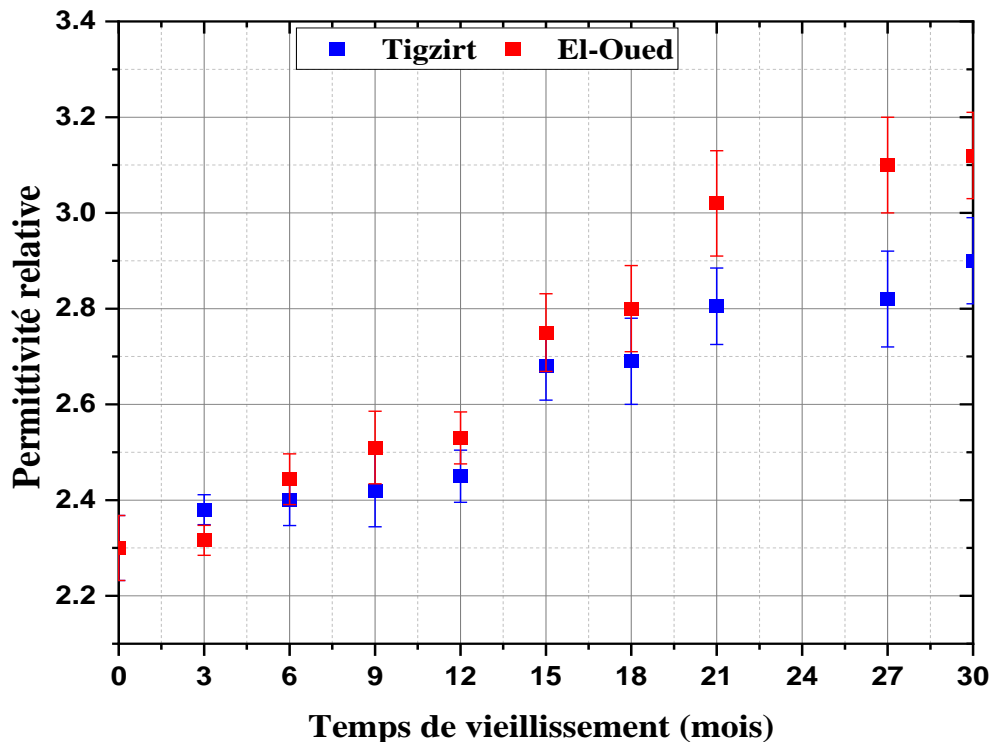


Figure IV.15: Variation de la permittivité relative du XLPE avec le temps de vieillissement.

IV.6.2 Impact sur le facteur de pertes diélectriques

La figure IV.16 illustre les variations du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement dans les deux sites. Les mesures ont été réalisées à une température de 20 °C afin d'éviter l'effet des pics de transition et les phénomènes de relaxation dus à la température, qui s'interfèrent avec les réactions d'oxydation.

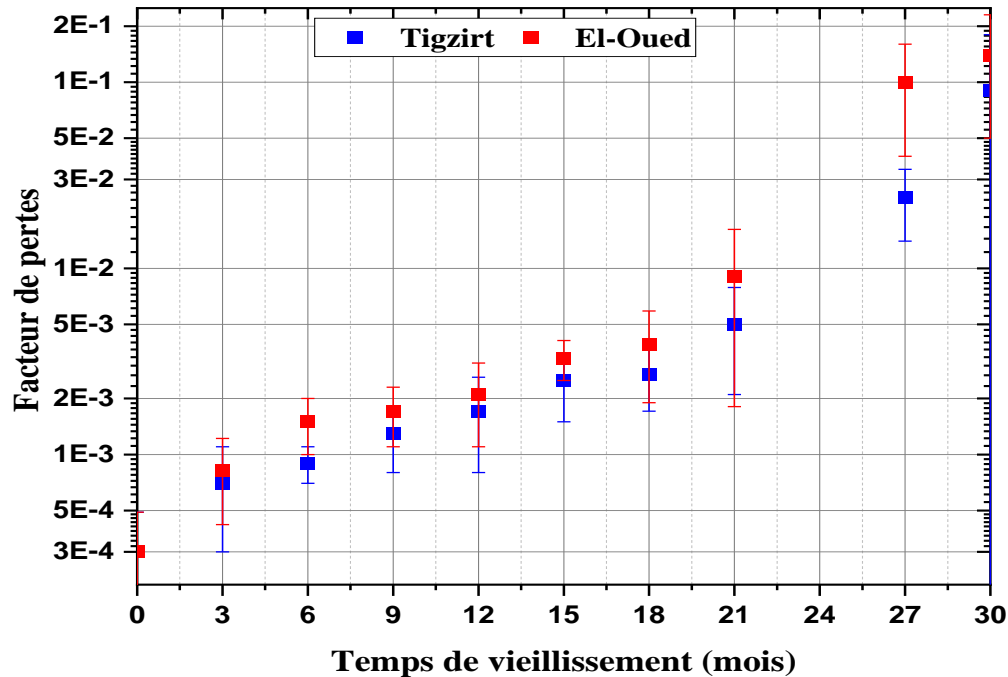


Figure IV .16 : Variation du facteur de pertes diélectriques du XLPE avec le temps de vieillissement.

- Discussion des résultats

D'après la figure IV.15, nous constatons que l'échantillon XLPE à l'état non vieilli présente une constante diélectrique relativement petite, qui est d'environ 2,3. Néanmoins, des valeurs plus élevées sont observées avec l'augmentation du temps de vieillissement sur les deux sites. Aux premiers stades de vieillissement, le taux d'augmentation est faible, la constante diélectrique atteint 2,51 et 2,42 après 9 mois de vieillissement à Tizirt et El-Oued respectivement. En revanche, une augmentation rapide est observée après 12 mois de vieillissement. L'augmentation de la constante diélectrique est probablement due au grand moment dipolaire des produits formés lors des réactions d'oxydation et de scission de chaînes [23]. En raison de la formation de groupes polaires, l'orientation dipolaire est encouragée et la permittivité augmente [24]. La contribution la plus élevée est apportée par les carbonyles en raison de leurs nombres plus grands et de leurs moments dipolaires plus élevés.

Un comportement similaire a été observé pour le facteur de pertes diélectriques. Ce dernier présente une valeur très faible avant vieillissement $\tan\delta = 3.10^{-4}$ puis augmente progressivement avec la période de vieillissement pour atteindre des valeurs élevées. Ceci est dû à l'augmentation du nombre de produits polaires formés par les réactions d'oxydation et de scission de chaînes, ce qui affectent les pertes diélectriques. Les produits carbonyles issus des réactions de thermo et

photo-oxydation sont électriquement dissymétriques et jouent souvent un rôle très important dans l'augmentation des pertes [8, 25].

En outre, l'augmentation plus élevée de la permittivité et du facteur de pertes diélectriques aux derniers stades du vieillissement (après 21 mois d'exposition) peut être liée au grand nombre de microfissures formées à la surface de l'échantillon. Les microfissures formées permettent la pénétration de molécules d'eau, de sel marin, de poussière et de micro-sables à l'intérieur du réseau moléculaire. Ces matériaux à haute conductivité ont un effet important sur les propriétés diélectriques du XLPE, en particulier le facteur de pertes.

Nous pouvons remarquer également, que les valeurs de la constante diélectrique et du facteur de pertes atteintes dans les échantillons vieillis dans le milieu désertique à El-Oued sont plus élevées par rapport à celles atteintes à Tizirt (milieu marin). Ceci est expliqué par les conditions plus rudes, température et rayonnement UV très élevés, qui accélèrent le processus d'oxydation et de scission de chaînes, ce qui augmente la concentration de groupes insaturés et de carbonylés dont la polarité affecte les propriétés diélectriques.

IV.6.3 Impact sur la résistivité transversale

Les essais sont effectués sous une tension continue de 500V appliquée sur les éprouvettes. La durée d'application de la tension est d'une minute pour avoir une certaine stabilité. La figure IV.17 présente les variations de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement naturel dans les deux sites.

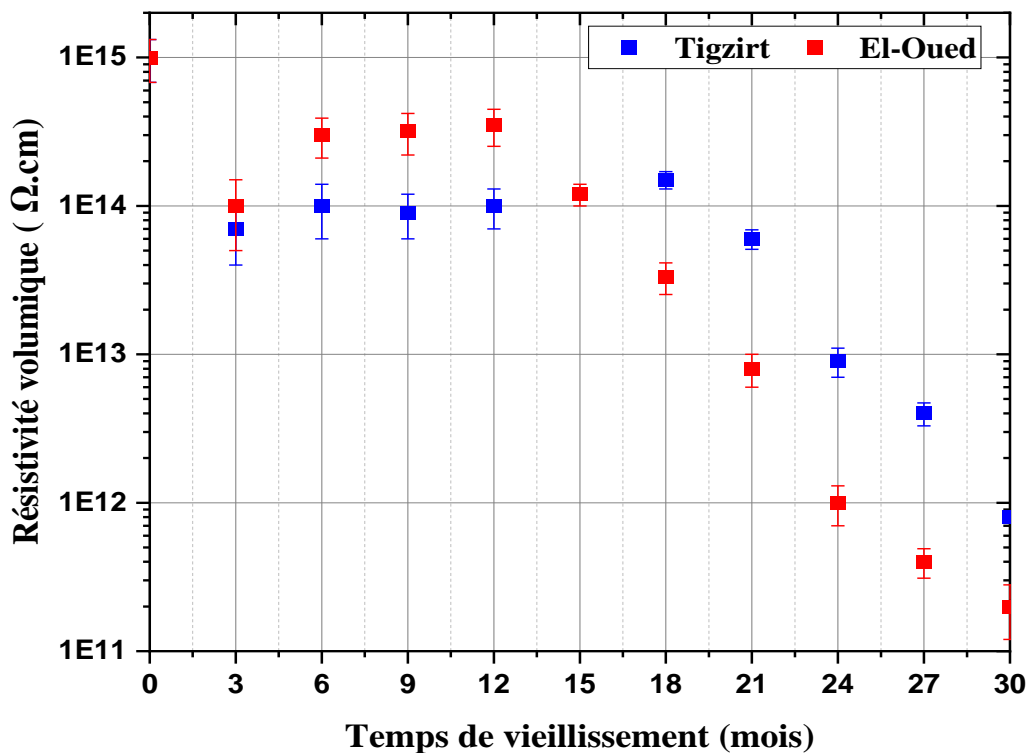


Figure IV.17: Variation de la résistivité volumique du XLPE avec le temps de vieillissement.

IV.6.4 Impact sur la résistivité superficielle

La mesure de la résistance surfacique du XLPE a été effectuée avec une tension continue de 500 V pendant une durée d'application d'une minute. La résistivité surfacique est calculée à partir de la résistance mesurée et des dimensions des électrodes comme recommandé par la norme CEI 62631-3-2 [26].

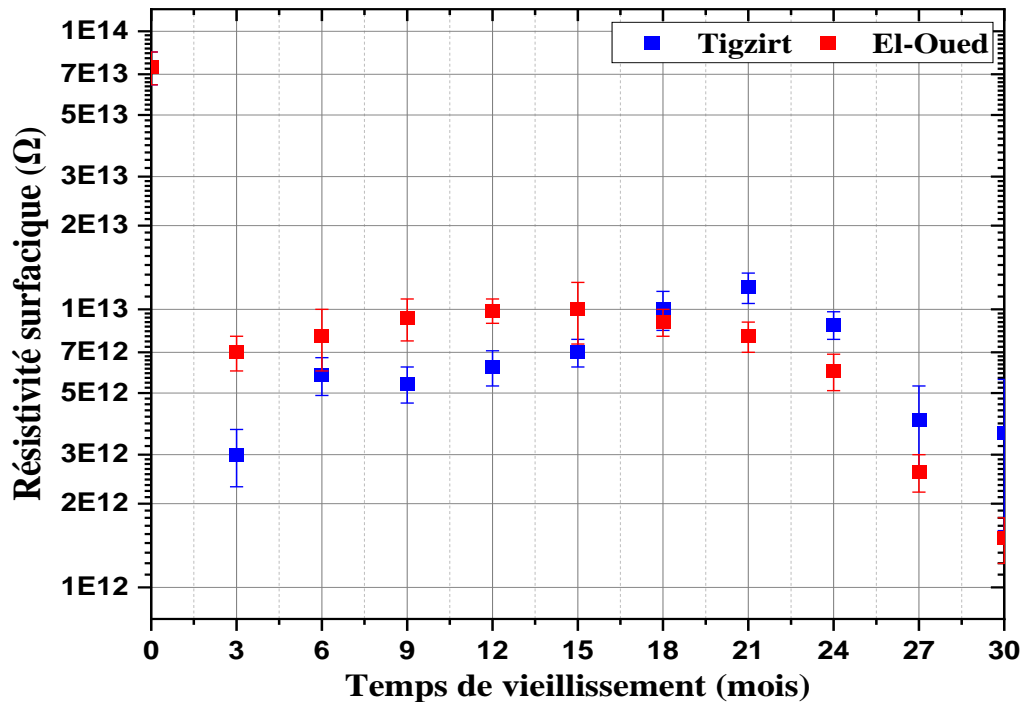


Figure IV.18: Variation de la résistivité surfacique du XLPE avec le temps de vieillissement.

- Discussion des résultats

D'après la figure IV.17, nous remarquons que la résistivité transversale diminue avec le temps du vieillissement. La résistivité transversale de l'échantillon à l'état vierge est d'environ 10^{15} Ω.cm. Cette valeur diminue pour atteindre 10^{14} Ω.cm et 7×10^{13} Ω.cm après 3 mois de vieillissement naturel à El-Oued et à Tizirt respectivement. Cette diminution met en évidence la prédominance des réactions d'oxydation et de scission de chaînes. Ces dernières contribuent à la génération des porteurs de charges et ont un effet positif sur leur mobilité et leur transport, ce qui augmente la conductivité. Au début du vieillissement, la diminution la plus importante de la résistivité transversale a été mesurée dans le cas des échantillons vieillis dans le climat marin de Tizirt, ce qui peut être relié aux conditions climatiques hivernales plus rudes (pluies, taux d'humidité très élevé), et qui ont un impact significatif sur les propriétés diélectriques.

Ensuite, la résistivité volumique commence à augmenter avec le temps de vieillissement sur les deux sites, cette augmentation est probablement due à l'augmentation de la cristallinité. En effet, une cristallinité plus élevée semble augmenter la résistivité volumique puisque le mouvement des segments de chaînes est limité en raison de la morphologie cristalline [21]. La relation entre les variations de la résistivité et de la cristallinité a été étudiée par plusieurs chercheurs [27-29].

Aux derniers stades du vieillissement, la résistivité volumique diminue rapidement pour atteindre $8 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ et $2 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ à Tizirt et El-Oued respectivement. Cette diminution peut s'expliquer par l'avancement de la dégradation oxydante et des réactions de scission de chaînes, ce qui augmente la concentration des porteurs de charges et leur mobilité au sein de la matrice polymère. Mais aussi par le phénomène de fissuration de surface qui peut également contribuer à la diminution de la résistivité d'une façon très importante.

La résistivité surfacique a le même comportement que la résistivité volumique, mais sa variation reste légère par rapport à cette dernière. La résistivité de surface diminue de $7,5 \times 10^{13} \Omega$ à l'état vierge pour atteindre $8 \times 10^{12} \Omega$ et $1,2 \times 10^{13} \Omega$ après 21 mois de vieillissement naturel à El-Oued et Tizirt respectivement. Cette faible diminution est probablement due à la couche cristalline superficielle qui entrave le déplacement des porteurs de charges [6]. A la fin de la période du vieillissement (après 30 mois d'exposition), nous observons une diminution plus importante de la résistivité surfacique, ce qui peut être liée au grand nombre de microfissures formées à la surface du matériau et à leur élargissement. Ces microfissures peuvent représenter des canaux où des matières de bonne conductivité (micro-sable, molécules d'eau, sel marin) peuvent s'incruster et augmenter la conductivité surfacique du matériau.

IV.6.5 Impact sur la rigidité diélectrique

La variation de la rigidité diélectrique du XLPE au cours du vieillissement climatique naturel dans les deux sites est illustrée dans la Figure.IV.19.

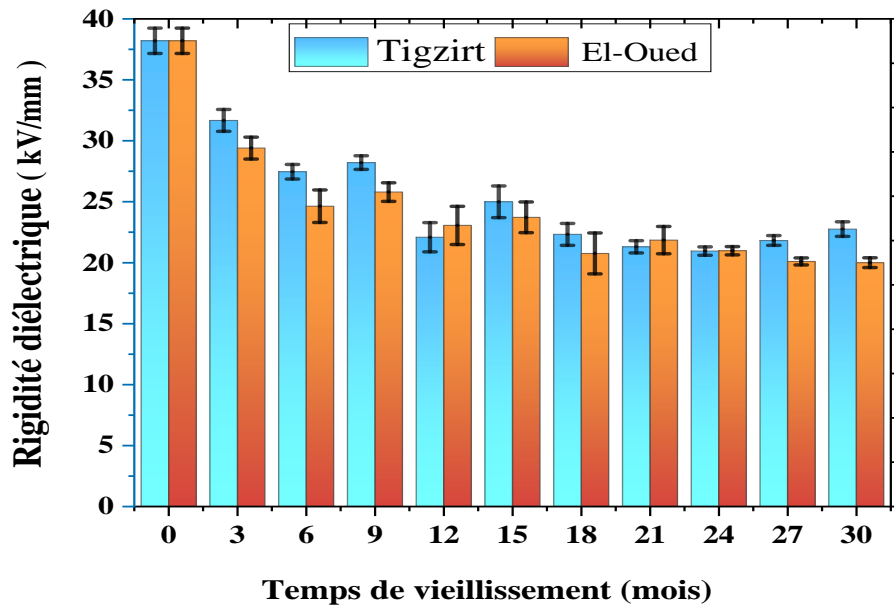


Figure IV.19: Variation de la rigidité diélectrique du XLPE avec le temps de vieillissement.

Nous constatons que la rigidité diélectrique du XLPE diminue progressivement avec le temps du vieillissement. Après 9 mois d'exposition, la rigidité a diminué d'environ 26% et 33% de celle de l'échantillon avant vieillissement, à Tizirt et El-Oued respectivement. Aux derniers stades du vieillissement, la rigidité a diminué considérablement pour atteindre 45% et 47% de celle de

l'échantillon à l'état vierge, à Tizirt et El-Oued respectivement. La diminution de la résistance au claquage peut être attribuée aux produits polaires de vieillissement qui peuvent agir comme porteurs de charges [21, 30] ainsi qu'aux microfissures formées qui présentent des zones localisées plus fragiles et à faible résistivité.

Par ailleurs, une légère augmentation est observée entre les périodes du vieillissement sur les deux sites, essentiellement entre 6 et 9 mois et entre 12 et 15 mois de vieillissement. Ces augmentations de la rigidité diélectrique sont probablement liées à l'augmentation de la cristallinité. Une cristallinité plus élevée aurait un effet négatif sur le transport des porteurs de charges en raison du manque de volume libre et de la disposition ordonnée et étroite des chaînes moléculaires dans les zones cristallines [22].

IV.7 Approche multi-échelle et corrélations

Une analyse multi-échelle a été développée pour accéder à toutes les modifications susceptibles de se produire dans l'isolant XLPE lors de son vieillissement climatique naturel dans un milieu marin humide et un autre désertique très chaud. Il semble qu'il existe des relations entre les différents résultats obtenus. Des corrélations peuvent être discutées, comme suit :

- A l'échelle moléculaire :

Le vieillissement naturel des polymères est principalement une dégradation photo-oxydante. La présence de rayonnements solaires, d'oxygène atmosphérique et l'élévation de la température dans la journée sont des facteurs majeurs qui accélèrent le processus de dégradation. Cependant, l'effet du rayonnement solaire principalement les UV et la diffusion de l'oxygène peut ne pas s'étendre au polymère en masse. Ainsi, les réactions d'oxydation sont limitées à la surface supérieure de la phase amorphe du polymère.

Les résultats d'investigation à l'échelle moléculaire, selon la FTIR utilisé en mode réflexion, mettent en évidence l'oxydation du XLPE sur les deux sites. Une grande variété de produits carbonylés tels que les acides carboxyliques, les esters, les cétones et les lactones a été formée.

- A l'échelle macromoléculaire et structurale :

Le phénomène d'oxydation est accompagné par des réactions de coupures de chaînes et donc formation de petits segments de chaînes. Ces réactions peuvent induire une baisse de la masse molaire, réduction du taux de réticulation et de densité d'enchevêtrements dans la phase amorphe.

La baisse de la masse molaire moyenne et la densité d'enchevêtrements confère aux segments de chaînes une plus grande mobilité, leur permettant de s'aligner et participer à l'épaississement des lamelles cristallines primaires ou la formation de nouvelles cristallites de différentes tailles et perfectiones. Ces modifications microstructurales sont confirmées par les résultats DSC qui indiquent une augmentation de la cristallinité et de l'épaisseur lamellaire ainsi que l'apparition d'épaulements à basses températures.

- **A l'échelle macroscopique :**

Au fur et à mesure de l'exposition au vieillissement climatique, une couche cristalline se forme à la surface (formation d'un système cœur- peau), ceci s'est traduit par une amélioration des propriétés électriques comme la résistivité transversale et superficielle.

Les micrographies SEM ont montré la formation de plusieurs microfissures sur la surface du polymère. Ces microfissures sont principalement dues à l'augmentation de la cristallinité dans la couche superficielle, ce qui induit des contraintes entre la couche superficielle cristalline et oxydée et le cœur du polymère. Ces contraintes sont dissipées par des microfissures brisant la surface du polymère.

Les microfissures formées facilitent la diffusion de l'oxygène dans des régions plus profondes, la dégradation à ce stade ne sera plus un phénomène de surface. Les réactions d'oxydation et de scission de chaînes s'accélèrent, affectant ainsi les propriétés mécaniques et diélectriques à l'échelle macroscopique. En effet, la scission de chaînes entraîne une chute du poids moléculaire affectant l'allongement à la rupture et la résistance à la traction.

Les produits carbonylés à grand moment dipolaire augmentent les pertes diélectriques et contribuent également au transport des porteurs de charges, ce qui augmente la conductivité électrique conduisant à la dégradation de l'isolation XLPE. De plus, l'augmentation des produits à doubles liaisons est responsable du jaunissement et du changement de couleur du XLPE. Aux stades ultérieurs du vieillissement, le polymère perd la plupart de ses propriétés. La phase amorphe est saturée par les produits d'oxydation, entraînant une forte diminution de la résistivité volumique, et une augmentation significative des pertes diélectriques. De plus, le polymère perd sa ductilité pour devenir très cassant.

Conclusion

Cette étude multi-échelle du vieillissement naturel du polyéthylène réticulé utilisé comme isolant des câbles haute tension, a montré que la dégradation pouvait être suivie sur toutes les échelles de mesure. Il semble que la perte des propriétés mécaniques et diélectriques du XLPE à l'échelle macroscopique est gouvernée par l'effet combiné des modifications à l'échelle moléculaire et microstructurale.

Bibliographie du chapitre IV

- [1] G. Grause, M. Chien and C. Inoue, Changes during the weathering of polyolefin, *Polym. Degrad. Stab.*, Vol.181, 2020.
- [2] A. M. Nobrega, M. L. B. Martinez et A. A. A. de Queiroz, Investigation and analysis of electrical aging of XLPE insulation for medium voltage covered conductors manufactured in Brazil, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 20, pp. 628–640, 2013.
- [3] L. Boukezzi, A. Boubakeur, C. Laurent and M. Lallouani, Observations on structural changes under thermal ageing of cross-linked polyethylene used as power cables insulation, *Iran. Polym. J.*, Vol.17, pp.611-624, 2008.
- [4] A. Tidjani, Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions, *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 68, pp.465-469, 2000.
- [5] Y. Kemari, A. Mekhaldi, G. Teyssèdre and M. Teguvar, Correlations between structural changes and dielectric behavior of thermally aged XLPE, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 26, pp.1895-1866, 2019.
- [6] S. F. Chabira et al, Impact of the structural changes on the fracture behavior of naturally weathered low-density polyethylene (LDPE) films, *J. Macromol. Sci. Phys.*, 2019.
- [7] L.C. Mendes, E. S. Rufino, F. O.C.de Paula and A.C. Torres, Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City, *Polym. Degrad. Stab.*, Vol 79, pp.371-383, 2003.
- [8] J. Verdu, *Vieillissement des plastiques*, AFNOR Technique, Edition Eyroles, Paris, 1984.
- [9] Y. Sebbane, A. Boubakeur and A. Mekhaldi, Influence of thermal aging and water adsorption on XLPE cables insulation mechanical and physico-chemical properties, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 28, pp.1694-1702, 2021.
- [10] J.V. Gulmine and L. Akcelrud, Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE, *Eur. Polym. J.*, vol. 42, pp. 553-562, 2006.
- [11] H. Lv et al, Assessment of thermally aged XLPE insulation material under extreme operating temperatures, *Polym. Test.*, Vol.88, 2020.
- [12] F. Khabbaz, A.-C. Albertsson, S. Karlsson, Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 63, pp. 127-138, 1999.
- [13] R. Ross, W.S.M. Geurts, J.J. Smit, FTIR microspectroscopy and dielectric analysis of water trees in XLPE, *IEEE, 5th International Conference on Dielectric Materials, Measurements and Applications*, pp. 313-317, 1988.
- [14] M.S. Rabello, J.R. White, The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 56, pp. 55-73, 1997.
- [15] A. Hedir, M. Moudoud, O. Lamrous, S. Rondot, O. Jbara and P. Dony, Ultraviolet radiation aging impact on physicochemical properties of crosslinked polyethylene cable insulation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019.
- [16] S. Liu, L. S. Fifield and N. Bowler, Aging mechanisms of filled cross-linked polyethylene (XLPE) cable insulation material exposed to simultaneous thermal and gamma radiation, *Radiat. Phys. Chem.*, Vol.185, 2021.
- [17] Y. Lv, Outdoor and accelerated laboratory weathering of polypropylene: A comparison and correlation study, *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 112, pp. 145- 159, 2015.

- [18] J.V. Gulmine and L. Akcelrud, FTIR characterization of aged XLPE, *Polym. Test.*, vol. 25, pp. 932–942, 2006.
- [19] M. C. Celina, Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction, *Polymer Degradation and Stability* ,2013.
- [20] C. Rouillon, Etude de l'impact des vieillissements photochimique, thermique et climatiques sur les propriétés d'aspect de polypropylènes teintés masse colorés. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2015.
- [21] X. Dai, J. Hao, R. Liao, X. Zheng, Z. Gao and W. Peng, Multi-dimensional analysis and correlation mechanism of thermal degradation characteristics of XLPE insulation for extra high voltage submarine cable, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 28, pp. 1488–1496, 2020.
- [22] Y. Zhang, S. Li, J. Gao, S. Wang, K. Wu and J. Li, Ageing assessment of XLPE cable insulation by residual antioxidant content, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 27, pp.1795-1802, 2020.
- [23] L. Boukezzi and A. Boubakeur, Effect of thermal aging on the electrical characteristics of XLPE for HV Cables, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 2018.
- [24] E. Mustafa, R. A. Afia and Z.A. Tamus, Condition monitoring uncertainties and thermal - radiation multistress accelerated aging tests for nuclear power plant cables, *Period. Polytech. Electr. Eng. Comput. Sci.*, Vol.64, pp.20-32, 2020.
- [25] A. Motori, G.C. Montanari, S. Gubanski, Low-Frequency dielectric properties for diagnosis of aging in polymeric cables, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 59, pp. 1715-1724, 1996.
- [26] Dielectric and resistive properties of solid insulating materials – Part 3-2: Determination of resistive properties (DC methods) – Surface resistance and surface resistivity, IEC62631-3-2 standard,2015.
- [27] P.J. Philips, Morphology-electrical property relations in polymers, *IEEE, Transactions on Electrical Insulation*, Vol. 13, pp. 69-81, 1978.
- [28] B.I. Sazhin, N.G. Podosenova, Electrical conductivity of polymers- VII. Effect of crystalization, *Polymer Science (USSR)*, Vol. 6, pp. 162-169, 1964.
- [29] V.A. Kargin, N.G. Podosenova, G.P. Adrianova, B.I. Sazhin, The effect of spherulite dimensions on electroconductivity, *Polymer Science (USSR)*, Vol. 9, pp. 323-328, 1967.
- [30] Y. Gao and B. X. Du, Effect of gamma-ray irradiation on permittivity and dielectric loss of polymer insulating materials, *Int. Conf. High. Vol. Eng. App.(ICHVE)*, Shanghai, China,2012.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le vieillissement des câbles électriques dans les conditions de service extérieurs, entraîne la dégradation et la modification des propriétés d'usage de la couche isolante, ce qui peut balancer ces câbles à des fonctionnements risqués qui peuvent raccourcir leur durée de vie. Des études abondantes ont été faites sur le vieillissement thermique et photochimique accéléré des câbles isolés en XLPE. En revanche, il existe une absence totale des études concernant le vieillissement climatique naturel, malgré que beaucoup de chercheurs ont souligné l'absence de bonnes corrélations entre ces deux méthodes de vieillissement.

Ce travail de thèse, s'inscrit dans la thématique de recherche concernant le vieillissement naturel sur site de la couche isolante en polyéthylène réticulé des câbles électriques haute tension. Ce polymère synthétique, largement connus pour sa capacité d'isolation et ses propriétés diélectriques, mécaniques et physico-chimiques excellentes, a envahi l'industrie des câbles électriques. Son inconvénient majeur reste sa forte sensibilité aux contraintes environnementales. L'absence d'informations scientifiques sur la dégradation naturelle du XLPE dans les conditions de service a été la source de motivation pour entamer ce travail de thèse dont l'objectif était donc, de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de vieillissement naturel sur site du XLPE, diagnostiquer son état de dégradation et estimer sa durée de vie dans les environnements extérieurs extrêmes.

Pour ce faire, des échantillons XLPE de 1mm d'épaisseur, ont été exposés pendant une durée de 30 mois au facteurs environnementaux, conformément à la norme ISO 877-2:2009, méthode A. Et ce, dans deux milieux à conditions extrêmes mais très différentes. Le premier site, est situé à Tigzirt, il représente un milieu marin à climat méditerranéen tempéré. Le second, est situé à El-Oued il présente un milieu désertique à climat très chaud et très sec.

Au vu de l'ensemble des résultats obtenus par des analyses multi échelles et multi techniques, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- L'oxydation du XLPE a été mise en évidence sur les deux sites. Une grande variété de produits carbonyles tels que les acides carboxyliques, les esters, les lactones a été formée. L'augmentation des produits carbonylés est accompagnée par une augmentation des groupes insaturés et des groupes hydroxyles. Ces changements des groupes chimiques fonctionnels dans les échantillons XLPE au cours du vieillissement naturel sur site sont principalement dus aux réactions de thermo-oxydation et de photo-oxydation. Cette dernière est la principale cause de dégradation des polymères en environnements extérieurs. Les réactions d'oxydation sont accompagnées de coupures de chaînes.
- Le vieillissement naturel du XLPE a également engendré des modifications structurales. Une augmentation de la cristallinité et de l'épaisseur lamellaire a été mise en évidence. L'augmentation de la cristallinité est principalement reliée à une cristallisation

secondaire des segments de chaînes plus petits, produits par les réactions d'oxydation et de scission de chaînes.

- La surface du polymère devient de plus en plus rugueuse à mesure que le temps de vieillissement augmente. L'apparition d'un grand nombre de microfissures a été observée dans les deux sites. Un jaunissement qui s'accroît avec le temps du vieillissement a été également observé indiquant l'augmentation du nombre de doubles liaisons dans la matrice polymère.
- Une diminution très importante de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction a été observée au cours du vieillissement naturel, indiquant la dominance des réactions d'oxydation et de scission de chaînes sur les réactions de réticulation. Les réactions d'oxydation et de scission de chaînes diminuent le poids moléculaire, le nombre des molécules de liaison et la longueur des chaînes moléculaires ce qui affecte les propriétés mécaniques.
- Les propriétés diélectriques du XLPE ont été également altérées dans les deux sites de vieillissement. Les valeurs de la constante diélectrique et du facteur de pertes diélectriques augmentent avec le temps de vieillissement. En revanche, la rigidité diélectrique, la résistivité transversale et superficielle diminuent progressivement.

Il convient de noter que l'analyse des résultats aux différentes échelles sont en accord et conduisent aux mêmes conclusions d'une échelle à une autre. La compréhension de l'impact du vieillissement naturel du XLPE sur ses propriétés diélectriques et mécaniques nécessite la compréhension des modifications et des changements qui ont lieu aux échelles moléculaires et structurales.

Il est à noter également que la dégradation du XLPE a été plus rapide dans le site désertique qui se caractérise par des températures et des doses de rayonnements solaires (principalement dans le domaine des UV) beaucoup plus élevées. En comparant les deux sites, on pourra déduire que la première cause de vieillissement du XLPE dans un milieu désertique est la photo-oxydation suivie par une thermo-oxydation. La température élevée de ce milieu conduit à l'accélération de ces réactions ce qui a de graves répercussions sur la composition chimique, la morphologie et les propriétés macroscopiques globales du polymère. Par contre, le milieu marin se caractérise par des taux d'humidité très élevés, ce qui laisse prédire que les réactions d'hydrolyse contribuent également avec les réactions d'oxydation dans la dégradation du polymère. Cependant, la cinétique des réactions d'oxydation reste plus faible par rapport au milieu désertique à cause des températures ambiantes nettement plus faibles dans le milieu marin.

L'analyse des résultats obtenus dans ce travail, laisse à conclure que le polyéthylène réticulé qui fait l'objet de notre étude a perdu la majorité de ses propriétés d'usage après 30 mois d'exposition aux facteurs environnementaux dans les deux sites.

Malgré que la couche isolante en XLPE des câbles électriques est protégée et n'est jamais directement exposée au vieillissement climatique naturel, il existe beaucoup de situations où cette couche isolante peut facilement être soumise au vieillissement naturel. Les résultats obtenus dans ce travail sont importants dans une mesure où il existe un défaut dans la gaine supérieure qui protège le câble contre les agressions de l'environnement. Le scénario considéré correspond exactement au cas de fissuration de la gaine observé par les chercheurs sur les bouts des câbles qui sont directement exposés aux contraintes environnementales.

En effet, beaucoup de chercheurs se sont intéressés au vieillissement des bouts des câbles dans l'air. Dans ces parties, les gaines supérieures qui sont censées protéger le câble contre les facteurs environnementaux se fissurent et se craquent souvent puisqu'elles sont directement confrontées aux contraintes environnementales. Ces gaines vieillissent rapidement et deviennent très cassantes ce qui facilite le développement de fissures et de craquelures qui s'élargissent avec le temps pour créer des vides qui facilitent la pénétration d'humidité, d'eau, de rayons solaires, sable ...etc. Ceci a de graves répercussions sur la couche isolante qui sera soumise aux facteurs de l'environnement, d'où l'intérêt des résultats obtenus.

Les méthodes expérimentales utilisées dans ce travail de thèse, nous ont permis d'avoir une bonne caractérisation de l'isolation XLPE des câbles électriques et d'obtenir un grand nombre de résultats concernant l'évolution de ses propriétés (aux échelles moléculaire, macromoléculaire et macroscopique) au cours du vieillissement naturel. On s'attend donc à ce que ces investigations puissent fournir des informations pratiques pour la surveillance des câbles dans les zones désertiques et côtières, en cas de signalement de, fissures, craquelures, ou même de ruptures ou d'arrachement localisés des gaines de protection.

Le désert d'Algérie dispose de très bonnes conditions d'ensoleillement et d'irradiation, ce qui a attiré plusieurs projets de centrales photovoltaïques. Le projet « Solar 1000 MW » par exemple consiste en la réalisation de centrales solaires photovoltaïques dans les régions sahariennes à climat désertique à savoir, El Oued, Bechar, Laghouat, Touggourt et Ouargla. En plus du photovoltaïque, les régions désertiques du sud d'Algérie, notamment le Pôle In Salah-Adrar-Timimoun (PIAT) disposent du plus fort potentiel éolien nationale, suivis par les régions côtières au nord qui disposent également d'un bon potentiel éolien et qui offrent même la possibilité de profiter des vents marins plus forts par l'utilisation de parcs offshore.

Avec la politique actuelle que l'Algérie a adoptée pour réussir la transition énergétique et développer les énergies renouvelables, le réseau électrique de demain sera de plus en plus confronté à opérer dans les climats désertique et marin. Ceci confronte les câbles à subir un vieillissement naturel dans des conditions très sévères. Les résultats trouvés dans ce travail de thèse, peuvent fournir une base de données pour les câbles de connexion qui sortent des systèmes souterrains ou sous-marins pour être reliés aux transformateurs au niveau des postes électriques.

Perspectives

En perspectives, il serait intéressant d'effectuer des analyses supplémentaires pour avoir une caractérisation plus complète du comportement du matériau étudié. Nous envisageons également de faire une étude de vieillissement naturel des gaines extérieures, pour avoir des informations plus fiables sur le vieillissement naturel des bouts des câbles et leur durabilité dans ces environnements. De plus, les résultats trouvés peuvent constituer une base de données à utiliser dans les systèmes d'intelligence artificielle pour prédire à long terme l'état de la couche isolante dans son épaisseur réelle.

Travaux réalisés au cours de cette thèse :

✓ **Publication internationale :**

S. Tagzirt, D. Bouguedad, A. Mekhaldi and I. Fofana, Multi-scale Analysis of Naturally Weathered High Voltage XLPE Cable Insulation, in Two Extreme Environments, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 2, Issue 4, pp. 1599-1607, August 2022.

✓ **Conférences internationales:**

S. Tagzirt, D. Bouguedad, A. Mekhaldi and I. Fofana, Temperature Distribution in a 245 kV AC XLPE Cable, 95th IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), East Rutherford, USA, 18-30 October, 2020.

S. Tagzirt, D. Bouguedad and A. Mekhaldi, Temperature Distribution in a Buried High Voltage XLPE Cable, Second International Conference on Advanced Electrical Engineering (ICAEE), Constantine, Algeria, 29- 31 October 2022.

S. Tagzirt, D. Bouguedad and A. Mekhaldi, Electric Field Distribution in High Voltage XLPE Cable Affected by Various Cavities, Second International Conference on Advanced Electrical Engineering (ICAEE), Constantine, Algeria, 29-31 October 2022.

✓ **Conférence nationale :**

D. Bouguedad, **S. Tagzirt** and A. Mekhaldi, Hydrolytic Degradation of EPDM Insulation, 12th National Conference on High Voltage Engineering, Sidi bel Abbès, Algeria, 04-06 October 2022.