

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE MOULOUZ MAMMERI DE TIZI-OUZOU**

**Faculté de Génie Electrique et d'Informatique
Département d'Electrotechnique**



MEMOIRE

de fin d'études

**En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en électrotechnique
OPTION : RESEAUX ELECTRIQUES**

THEME

**EFFET DU PLASTIFIANT SUR LES PROPRIETES DU
POLYCHLORURE DE VINYLE UTILISE DANS L'ISOLATION DES
CABLES DE HAUTE TENSION**

Proposé et Dirigé par :
Mr : M. Nedjar

Etudié par :
Mr : Zerrouki Madjid

**Année universitaire
2007/2008**

Sommaire

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : Rupture diélectrique des polymères.....	2
1. DIFFERENTS MECANISMES DE CLAQUAGE.....	2
1.1. Claquage thermique.....	2
1.2. Claquage d'origine électronique.....	3
1.2.1. Claquage intrinsèque.....	3
1.2.2. Claquage associé au volume libre.....	4
1.2.3. Claquage par avalanche.....	4
1.3. Claquage électromécanique.....	4
2. RUPTURE A COURT TERME.....	5
2.1. Effet de la tension et du système d'électrodes.....	5
2.2. Effet de la température.....	6
2.3. Effet de l'épaisseur de l'isolant.....	6
3. RUPTURE A LONG TERME.....	7
4. DEFAUTS DES ISOLATIONS HAUTE TENSION.....	8
4.1. Cavités gazeuses.....	9
4.1.1. Microcavités préexistant au sein du matériau.....	9
4.1.1.1. Cavités d'eau.....	9
4.1.1.2. Cavités de gaz.....	9
4.1.2. Cavités créées au cours de la mise en œuvre ou Du fonctionnement du système.....	10
4.2. Hétérogénéités.....	10
5. DECHARGES PARTIELLES.....	10
5.1. Naissance des décharges partielles.....	10
5.1.1. Tension aux bornes de la vacuole.....	10
5.2. Caractérisation de la nocivité des décharges.....	11
6. ARBORESCENCES ELECTRIQUES.....	11
6.1. Phase d'incubation.....	12
6.1.1. Formation de l'arborescence par décharges partielles.....	12
6.1.2. Action des porteurs chauds sur la structure du polymère.....	12
6.1.3. Formation de l'arborescence par rupture électromécanique.....	14
6.2. Phase de propagation.....	14
6.3. Phase d'avalanche.....	15

6.4. Méthodes permettant d'éviter la formation d'arborescence.....	16
CHAPITRE II : Modèle statistique de Weibull.....	16
1. MODELE STATISTIQUE DE WEIBULL.....	16
1.1. Modèles statistiques appropriés à la rupture diélectrique	
Des isolants solides.....	16
1.2. Bases du modèle.....	16
1.3. Modèle à deux paramètres.....	17
1.4. Modèle à trois paramètres.....	17
1.5. Signification des paramètres.....	18
1.5.1. Paramètre d'échelle.....	18
1.5.2. Paramètre de forme.....	18
1.5.3. Paramètre de localisation.....	19
1.6. Avantages de la loi de Weibull.....	19
2. APPLICATION DU MODELE DE WEIBULL A L'ETUDE DE LA	
TENUE DIELECTRIQUE DES ISOLANTS SOLIDES.....	19
2.1. Tenue diélectrique à long terme.....	20
2.2. Tenue diélectrique électrique à court terme.....	20
CHAPITRE III : Présentation du polychlorure de vinyle.....	21
1. FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE DU POLYCHLORURE DE	
VINYLE.....	21
1.1. Préparation du chlorure de vinyle.....	21
1.1.2. Préparation du polychlorure de vinyle.....	21
a) Réactions de polymerization.....	21
b) Molécule de PVC.....	22
1.1.3. Mélange de PVC prêt à l'emploi.....	24
1.1.4. Les adjuvants.....	24
a) Les stabilisants.....	24
b) Les plastifiants.....	25
c) Les charges.....	25
d) Les lubrifiants.....	25
e) Les pigments et colorants.....	26
2. PROCESSUS CHIMIQUES INTERVENANT DANS LA DEGRADATION	
THERMIQUE DU PVC.....	26
2.1. Dégagement d'acide chlorhydrique.....	26
2.2. Déroulement de la réaction.....	26
3. PROPRIETES DU PVC.....	27
3.1. Propriétés physico-chimiques.....	27
3.2. Propriétés électriques.....	27
3.3. Propriétés mécaniques.....	28

3.4. Utilisation du PVC dans l'isolation des câbles électriques.....	28
CHAPITRE IV : Effet du plastifiant sur les propriétés Du polychlorure de vinyle.....	29
1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	29
1.1. Préparation des éprouvettes.....	29
1.2. Conditionnement des éprouvettes.....	30
1.3. Mode opératoire.....	31
1.3.1. Vieillessement thermique.....	31
1.3.2. Essais diélectriques.....	31
1.3.3. Essais mécaniques.....	32
2. METHODE D'ANALYSE STATISTIQUE.....	33
3. RESULTATS OBTENUS.....	34
3.1. Rigidité diélectrique.....	34
3.1.1. Analyse statistique.....	34
3.1.2. Variation de la rigidité diélectrique en fonction du taux de plastifiant.....	37
3.2. Allongement à la rupture.....	37
3.2.1. Analyse statique.....	37
3.2.2. Variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de plastifiant.....	40
3.3 Résistance à la traction.....	41
3.3.1 Analyse statistique.....	41
3.3.2. Variation de la résistance à la traction en fonction du taux de plastifiant.....	43
CONCLUSION.....	45

Remerciements

Je ne remercierai jamais assez mon promoteur M^r M.Nedjar pour sa disponibilité et sa précieuse aide, sans la qu'elle ce travail ne verra pas le jour.

Mes remerciements vont également à M^r le président et M^{TS} les membres de jury pour m'avoir fait l'honneur d'examinés mon travail.

Que toutes les personnes qui de près ou de loin ont contribués à l'aboutissement de ce travail, trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Résumé

Les câbles à isolation en polymère sont très utilisés dans les lignes électriques souterraines. Malgré les avantages que présentent ces câbles, il n'en demeure pas moins que ces matériaux présentent des inconvénients parmi lesquels nous pouvons citer les pertes diélectriques importantes à partir d'un certain niveau de tension. La température, le champ électrique, les radiations, ...etc peuvent avoir, à long terme, un effet néfaste sur ces matériaux. Ce phénomène est connu sous le nom de vieillissement.

Soumis à l'action combinée ou séparée de ces contraintes, les propriétés des polymères peuvent se dégrader: on peut avoir une chute des propriétés mécaniques et de la rigidité diélectrique ainsi qu'une augmentation des pertes diélectriques. L'effet de la température sur les matériaux diélectriques peut conduire à une perte de masse se traduisant par un dégagement gazeux et un changement de couleur.

Le polychlorure de vinyle est l'un des polymères les plus utilisés dans l'isolation électrique après le polyéthylène et le polypropylène. Il est très employé dans des endroits où il y a risque de propagation de la flamme. Vu ces pertes diélectriques importantes, son utilisation est limitée au niveau de tension de 10 kV. Le polychlorure de vinyle à l'état pur est cassant et, par conséquent, ne peut pas être utilisé dans les câbles électriques sans l'adjonction d'additifs : plastifiants, charges, stabilisants, lubrifiants ainsi que pigments et colorants. Ces adjuvants ont pour rôle de modifier les propriétés de ces matériaux. La qualité et la quantité de ces additifs est le grand problème des producteurs de câbles électriques. La rupture qu'elle soit diélectrique ou mécanique est un phénomène aléatoire et une étude statistique est nécessaire. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet du plastifiant sur les propriétés du polychlorure de vinyle vieilli thermiquement.

MOTS-CLES :

Le polychlorure de vinyle, perte diélectriques, polymères, isolation, câbles, rupture
Modèle de weibull, dégradation, vieillissement thermique, défaut.

Introduction

Les câbles à isolation en polymère sont très utilisés dans les lignes électriques souterraines. Malgré les avantages que présentent ces câbles, il n'en demeure pas moins que ces matériaux présentent des inconvénients parmi lesquels nous pouvons citer les pertes diélectriques importantes à partir d'un certain niveau de tension. La température, le champ électrique, les radiations, ...etc peuvent avoir, à long terme, un effet néfaste sur ces matériaux. Ce phénomène est connu sous le nom de vieillissement.

Soumis à l'action combinée ou séparée de ces contraintes, les propriétés des polymères peuvent se dégrader: on peut avoir une chute des propriétés mécaniques et de la rigidité diélectrique ainsi qu'une augmentation des pertes diélectriques. L'effet de la température sur les matériaux diélectriques peut conduire à une perte de masse se traduisant par un dégagement gazeux et un changement de couleur.

Le polychlorure de vinyle est l'un des polymères les plus utilisés dans l'isolation électrique après le polyéthylène et le polypropylène. Il est très employé dans des endroits où il y a risque de propagation de la flamme. Vu ces pertes diélectriques importantes, son utilisation est limitée au niveau de tension de 10 kV. Le polychlorure de vinyle à l'état pur est cassant et, par conséquent, ne peut pas être utilisé dans les câbles électriques sans l'adjonction d'additifs : plastifiants, charges, stabilisants, lubrifiants ainsi que pigments et colorants. Ces adjuvants ont pour rôle de modifier les propriétés de ces matériaux. La qualité et la quantité de ces additifs est le grand problème des producteurs de câbles électriques. La rupture qu'elle soit diélectrique ou mécanique est un phénomène aléatoire et une étude statistique est nécessaire. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet du plastifiant sur les propriétés du polychlorure de vinyle vieilli thermiquement.

Dans le premier chapitre est exposé un résumé sur la rupture diélectrique des polymères : claquage thermique, électronique et électromécanique. Dans ce chapitre sont présentés aussi les ruptures à court et à long terme, les décharges partielles, les arborescences électriques ainsi que les défauts dans l'isolation.

Le deuxième chapitre décrit le modèle statistique de Weibull et son application à l'étude de la rupture diélectrique des isolants solides.

Le troisième chapitre présente le polychlorure de vinyle: formulation, processus de dégradation thermique, propriétés et utilisation.

Le quatrième chapitre est réservé aux travaux expérimentaux. Dans cette partie, les variations de la rigidité diélectrique, de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction en fonction du taux de plastifiant ont été étudiées avant et après un vieillissement thermique. Une analyse statistique des valeurs obtenues a été faite en utilisant le modèle de Weibull.

Enfin nous terminons notre travail par une conclusion.

Chapitre I

Rupture diélectrique des polymères

Les polymères sont très utilisés comme isolants dans les dispositifs haute tension. Ils sont constitués de longues chaînes macromoléculaires dans lesquelles les atomes sont liés par des liaisons fortes covalentes ou ioniques. Mais les chaînes elles-mêmes n'interagissent que par des liaisons faibles de type Van Der Waals. Par conséquent, ces matériaux ne présentent pas d'ordre à longue distance. Leur structure oscille entre un état amorphe totalement désordonné et un état plus cristallin. En général, on a affaire à un mélange de deux phases: amorphe et cristalline. Une des caractéristiques à tous les polymères est donc le désordre initial de leur structure. Dans ce chapitre, nous présentons les différents mécanismes de la rupture diélectrique des polymères.

1. DIFFERENTS MECANISMES DE CLAQUAGE

1.1. Claquage thermique

Coelho et al donnent une explication du phénomène [1] : lorsqu'un courant traverse un matériau isolant, la conductivité augmente avec la température. Par suite la température s'élève, le courant augmente à son tour et ainsi de suite. Si la chaleur accumulée ne s'évacue pas suffisamment vite, le processus peut conduire à un emballement thermique, c'est ce qu'on appelle le claquage thermique. Ce type de claquage ne se produit jamais d'une manière homogène. En effet, la moindre augmentation locale de la température est auto-amplifiée par l'augmentation de la conductivité correspondante. Par la suite, une telle augmentation locale de la température inévitable en pratique provoque la création et la propagation d'un canal chaud conduisant à un claquage thermique ponctuel.

Le champ électrique de claquage qui permet d'amener la température T d'un matériau jusqu'à sa valeur critique T_{mc} se calcule en résolvant l'équation fondamentale traduisant le bilan énergétique:

$$C_v \frac{\partial T}{\partial t} - \text{div}(K \text{ grad } T) = \sigma G^2 \quad (\text{I.1})$$

avec:

C_v : chaleur spécifique

K : conductivité thermique

σ : conductivité électrique

G : champ électrique appliqué

t : temps d'application du champ électrique.

Les termes σG^2 et $C_v \frac{\partial T}{\partial t}$ représentent respectivement la variation de l'apport d'énergie d'origine électrique et l'élévation de la température de l'échantillon en fonction du temps. La dissipation thermique de l'échantillon se traduit par le terme $\text{div}(K \text{ grad} T)$. On suppose qu'il n'y a pas d'accumulation de charges c'est à dire $\text{div}(\epsilon G) = 0$.

La résolution de cette équation donne la température en fonction du temps de chaque point de l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon de grande surface, la tension critique de claquage est donnée par la relation suivante [2]:

$$V_{oc} \approx \left(\frac{8K_0 k T_0^2}{\sigma_0 W} \right)^{0,5} \exp\left(\frac{W}{2kT_0} \right) \quad (I.2)$$

avec: $W \gg kT$ et $T_{mc} > T_0$

où:

W: énergie d'activation

k: constante de Boltzmann

σ_0 : constante

T_0 : température ambiante

K_0 : conductivité thermique.

1.2. Claquage d'origine électronique

Pour qu'un claquage purement électronique puisse survenir, une condition nécessaire mais non suffisante, est qu'il existe des électrons pouvant être accélérés et acquérir ainsi dans le champ une énergie comparable à l'énergie d'ionisation des atomes constitutifs (5 à 10 eV) [1]. Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer ce gain d'énergie fourni aux électrons. On distingue le claquage intrinsèque, le claquage par avalanche et celui associé au volume libre.

1.2.1. Claquage intrinsèque

Lorsque le champ électrique appliqué à un matériau de telle manière que sa température reste pratiquement inchangée en maintenant ce champ pendant une courte durée et en utilisant des électrodes permettant l'évacuation de la chaleur, on peut assister à un claquage brutal qui n'est pas précédé par une augmentation progressive de la température c'est ce qu'on appelle le claquage intrinsèque [3].

1.2.2. Claquage associé au volume libre

Artbauer [4] utilise la notion de volume libre dans le claquage et ceci en considérant que les électrons peuvent acquérir suffisamment d'énergie avec le champ électrique en traversant le volume libre pour causer la rupture diélectrique.

1.2.3. Claquage par avalanche

La théorie de la rupture par avalanche envisage le claquage comme la conséquence d'une augmentation régulière du nombre de porteurs créés par ionisation. L'origine de ces porteurs (injection des électrodes, génération dans le volume) est envisagée mais le champ électrique est considéré uniforme.

Coelho et Aladenize donnent une explication du processus [1]: lors de la collision ionisante avec un atome du matériau, l'électron incident peut céder, à l'atome assez d'énergie pour l'ioniser sans être piégé. L'atome se charge positivement en libérant un nouvel électron, de sorte qu'on a alors 2 électrons libres qui peuvent acquérir dans le champ assez d'énergie pour provoquer chacun une nouvelle collision ionisante donc 2 électrons et ainsi de suite.

1.3. Claquage électromécanique

La pression qui s'exerce sur le diélectrique lorsque les électrodes sont fixes, ou force de compression de Maxwell est de la forme [5]:

$$P = \frac{1}{2} \varepsilon E_{\max}^2 \quad (I.3)$$

où:

ε : permittivité du diélectrique

E_{\max} : valeur maximale du champ appliqué.

L'application d'une tension V à un échantillon d'épaisseur d_0 provoque l'apparition de forces de compression sur le matériau dues à l'attraction mutuelle des deux électrodes. Cette contrainte mécanique provoque une diminution de l'épaisseur ($d < d_0$) [6].

A l'équilibre, la compression d'origine électrique est compensée par la force plastique.

La valeur critique de l'épaisseur est donnée par l'expression [6]:

$$d_c = d_0 e^{-0,5} \quad (I.4)$$

Le champ réel de claquage est [6]:

$$G_c = \frac{V}{d_c} = \left(\frac{Y}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.5)$$

où:

Y: module de Young du matériau

ϵ_r : permittivité relative du diélectrique

ϵ_0 : permittivité du vide.

Le champ apparent expérimental vaut V/d_0 , soit:

$$G_{app} = \frac{V}{d_0} = \frac{G_c d_c}{d_0} = 0,606 \left(\frac{Y}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.6)$$

$$G_{app} = 0,606 G_c \quad (I.7)$$

2. RUPTURE A COURT TERME

La rupture est un phénomène localisé: l'introduction d'électrons chauds dans la structure des polymères s'accompagne d'une dégradation du matériau résultant de l'impact de ces porteurs sur les molécules du milieu. Sous des champs de 1 à 10 MV/cm, les temps de rupture restent inférieurs à la seconde: c'est la rupture diélectrique à court terme. L'effet de la charge d'espace est important dans les phénomènes de rupture diélectrique [7,8]. La tenue diélectrique des polymères dépend de plusieurs facteurs.

2.1. Effet de la tension et du système d'électrodes

La tension de rupture dépend:

- de la distance interélectrode
- de la géométrie des électrodes qui détermine la configuration du champ électrique
- de la forme de l'onde de tension, de la fréquence et de son mode d'application par palier ou par rampe. Des essais effectués sur des échantillons de câbles ont montré que la tension de claquage est plus importante en continu qu'en alternatif [9].

- souvent du métal des électrodes
- de l'état de surface des électrodes [10].

2.2. Effet de la température

L'allure générale de la dépendance en température de la rigidité diélectrique en courant continu pour des polymères non polaires, tel que le polyéthylène d'après Ieda [8] montre 3 régions (figure I.1). On observe une décroissance de la rigidité diélectrique des basses températures vers les hautes températures.

2.3. Effet de l'épaisseur de l'isolant

Généralement le champ de claquage diminue quand l'épaisseur augmente [11]. La rigidité diélectrique est liée à l'épaisseur e de l'isolant par la relation suivante [12]:

$$E = k e^{-n} \quad (\text{I.8})$$

où:

k : constante dépendant des conditions de mesure, de la géométrie et des propriétés des électrodes.

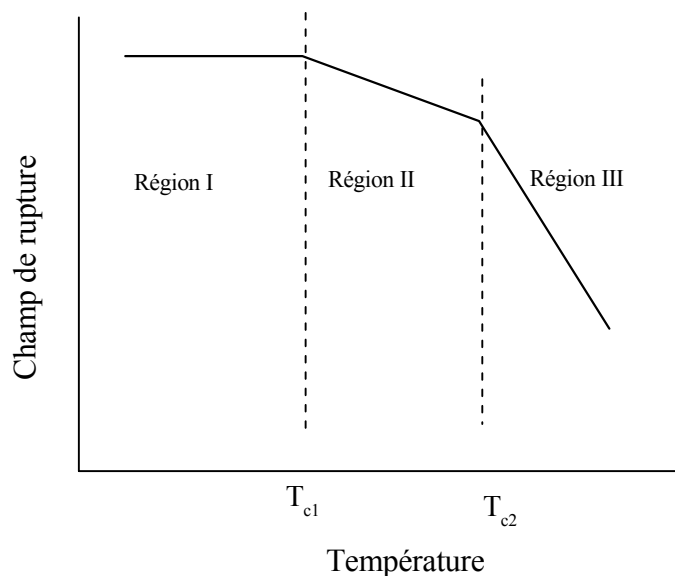


Figure I.1. Allure générale de la variation de la rigidité diélectrique en fonction de la température.

3. RUPTURE A LONG TERME

Il est difficile de faire une distinction entre le claquage à court terme et le claquage à long terme. Il n'est pas aisé de définir cette frontière temporelle. Dans le cas de la rupture à long terme, on parle plutôt de vieillissement électrique du matériau. Le vieillissement d'un matériau est, en général, tout phénomène qui se traduit par une évolution lente et irréversible de ses propriétés avec le temps. Les mécanismes qui interviennent sont: l'oxydation, l'hydrolyse, la photoxydation, Ces mécanismes sont détaillés dans des ouvrages [13-15]. La rupture à long terme peut être différée dans le temps, de quelques secondes à quelques heures voire quelques années.

Le problème de la rupture se résumant à un transfert d'énergie entre le champ électrique et les porteurs de charge, une théorie de rupture à long terme doit pouvoir expliquer comment sous un champ relativement faible, les porteurs peuvent gagner l'énergie de quelques électron-volts nécessaires à la rupture des liaisons dans un isolant. Dans la littérature, il n'existe pas à proprement parler de théorie de rupture à long terme. Un modèle a été développé par Jonscher et Lacoste [16] qui s'applique aussi bien à la rupture aux temps courts qu'aux temps longs. Le modèle présenté sous forme schématique à la figure I.2 repose sur l'hypothèse qu'il faut apporter moins d'énergie pour étendre les défauts initiaux de la structure que pour en créer de nouveaux. Il propose donc la création de défauts au sein du matériau à partir de défauts initiaux liés à sa structure désordonnée. Ce sont les porteurs de charge qui sont à l'origine de l'extension des défauts initiaux. En l'absence de porteurs, il ne peut y avoir aucune évolution. Laurent [17] a montré que toute première dégradation du matériau était liée à la présence des porteurs et donc à l'énergie nécessaire à leur apparition par injection ou par dissociation. Les différentes étapes du processus sont résumées [16]:

Stade 1

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

Stade 2

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

Stade 3

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

Stade 4

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

Stade 5

La rupture se fait selon un mécanisme de percolation entre les amas des défauts.

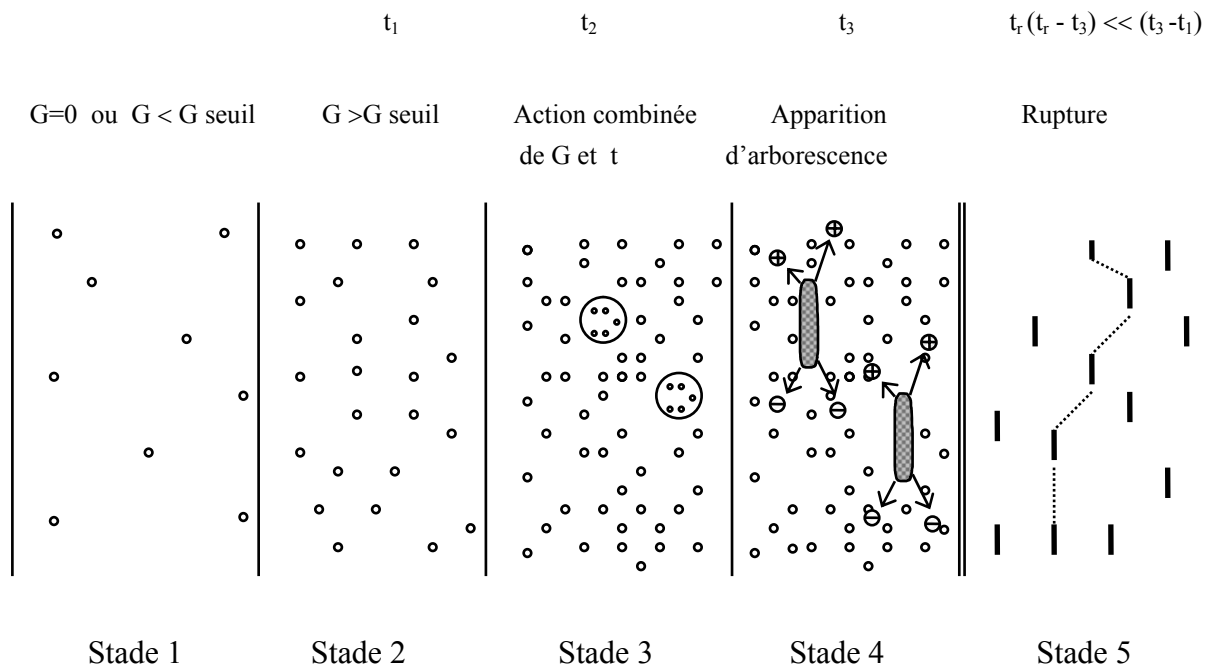


Figure I.2. Modèle proposé par Jonscher et Lacoste intégrant une action cumulative du champ et du temps.

4. DEFAUTS DES ISOLATIONS HAUTE TENSION

Les isolations haute tension contiennent souvent des défauts qui peuvent être classés en 2 catégories:

- les cavités gazeuses qui peuvent donner lieu à des phénomènes de décharges partielles,
- les hétérogénéités aux interfaces ou dans la masse de l'isolant autour desquelles le champ électrique peut être intensifié. .

4.1. Cavités gazeuses

Elles peuvent avoir 2 origines:

- microcavités préexistant au sein du matériau,
- cavités créées au cours de la mise en oeuvre ou du fonctionnement du système.

4.1.1. Microcavités préexistant au sein du matériau

Dans le cas du polyéthylène, deux cas sont à envisager en fonction de la nature réticulée ou non réticulée de la structure du matériau. La réticulation s'accompagne d'un dégagement de gaz qui a tendance à former des bulles si la technologie de fabrication n'est pas bien adaptée: pression ou longueur de refroidissement insuffisante. Dans le cas d'un matériau réticulé, c'est le procédé de réticulation qui est responsable de la formation de cavités. Dans le cas d'un matériau semi-cristallin non réticulé c'est la cristallisation qui pourrait donner naissance à des cavités de dimensions beaucoup plus petites.

4.1.1.1. Cavités d'eau

Les cavités d'eau se forment dans le matériau lorsque la réticulation est réalisée par voie humide. Dans le polyéthylène, à la température de fusion, l'eau est plus soluble dans le matériau qu'à température normale et se mélange au polymère. Au refroidissement, les phases se séparent et donnent naissance à la formation de gouttelettes d'eau qui diffusent au bout d'un certain temps, laissant des cavités.

4.1.1.2. Cavités de gaz

L'agent de réticulation le plus couramment utilisé est le dicumylperoxyde (DCP). Certains produits de décomposition de cet agent sont gazeux (méthane). Ils restent piégés dans le matériau au cours de la cristallisation, puis diffusent laissant ainsi des microcavités localisées [18]. La densité et les dimensions des microcavités dépendent du mode de réticulation.

4.1.2. Cavités créées au cours de la mise en oeuvre ou du fonctionnement du système

Des décollements peuvent être créés entre parties isolante et conductrice, suite à des défauts de fabrication ou à l'existence de contraintes mécaniques consécutives au fonctionnement du système.

4.2. Hétérogénéités

Elles peuvent conduire à des concentrations locales du champ électrique. Dans le cas des inhomogénéités de forme sphérique de constante diélectrique ϵ , noyées dans l'isolant sous champ uniforme, le facteur multiplicatif du champ n'exède pas 3. Si l'inhomogénéité est de forme ellipsoïdale, le facteur multiplicatif peut être beaucoup plus important [19].

5. DECHARGES PARTIELLES

En 1936, Robinson [20] dont l'intérêt s'était porté sur les câbles haute tension imprégnés à l'huile, mettait déjà en cause la présence de cavités et le bombardement de leurs parois par les ions. Par leurs dimensions, leur pression et les contraintes de tension auxquelles sont soumises les cavités, des décharges y prennent naissance contribuant à la détérioration plus ou moins lente de l'isolant. La mise en court-circuit, par une décharge, d'une vacuole dans une isolation, donne naissance à un certain nombre de phénomènes physiques dus à la transformation de l'énergie électrique fournie en énergie thermique, lumineuse et acoustique.

5.1. Naissance des décharges partielles

5.1.1. Tension aux bornes de la vacuole

Gemant et Philipoff [21] ont proposé le schéma équivalent d'une isolation avec une cavité. Cette représentation idéalisée à la figure I.3 comprend la capacité totale du mur isolant a, et la capacité b de la partie saine en série avec la capacité c de la cavité.

Si on applique aux bornes d'une éprouvette une tension U_a au moins égale à une valeur U_s appelée tension de seuil, telle que la différence de potentiel V_c aux extrémités de la vacuole atteint la tension disruptive U_i du gaz qu'elle contient, des décharges prennent naissance, constituant une cause d'érosion permanente et contribuant ainsi à la détérioration plus ou moins lente de l'isolation. La condition nécessaire et suffisante pour créer des décharges est donc $V_c = U_i$.

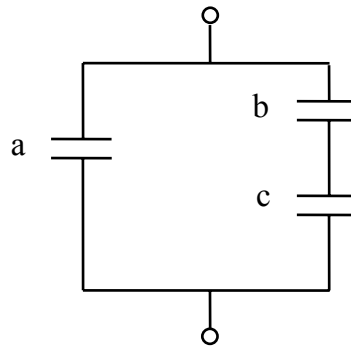


Figure I.3. Schéma équivalent d'un isolant avec une cavité.

La différence de potentiel aux bornes de la cavité dépend de la valeur de la tension appliquée à l'ensemble, de la nature même du matériau, de la géométrie du défaut, des conductivités superficielle et volumique de l'isolant [22]. La tension d'amorçage dépend, conformément à la loi de Paschen, de la nature, de la pression et de l'épaisseur de la lame de gaz contenu dans la cavité. Dans le cas d'un champ divergent, elle augmente avec le rayon de courbure de la pointe [23].

5.2. Caractérisation de la nocivité des décharges

La dégradation liée aux décharges partielles est un processus lent. Pour être mis en évidence, il nécessite de grandes périodes allant jusqu'à quelques années. Plusieurs travaux font appel aux mécanismes de dégradation et de claquage par les décharges partielles [22,24].

Lorsque les décharges conduisent à une détérioration et une perforation par arborescences, on doit tenir compte de cette évolution de la pression dans la cavité. La

nature des parois joue un rôle important sur les caractéristiques des décharges [25]. La durée de vie des isolants solides est étroitement liée à l'énergie des décharges partielles [26].

6. ARBORESCENCES ELECTRIQUES

Les arborescences ont comme origine des défauts au sein du matériau tels qu'il se produit une concentration importante du champ électrique. Les expérimentateurs simulent des défauts en introduisant une aiguille pointue dans un isolant. La tension est appliquée entre l'aiguille et une électrode généralement plane et en contact avec le matériau. Lorsque les essais sont effectués sur des éléments de câbles, l'aiguille est enfoncée radialement, la seconde est constituée par le conducteur. En pratique, il s'agit de reproduire les conditions nécessaires à l'apparition des arborescences. La pointe sert alors de site d'initiation. Le développement du phénomène est toujours caractérisé par 3 phases:

- phase d'initiation ou d'incubation définie comme le temps séparant l'application de la tension au système d'électrodes de l'apparition de la première branche en pointe d'électrode.
- phase de propagation durant laquelle on observe le développement des microcanaux dans l'espace interélectrode.
- la phase d'avalanche qui conduit au claquage.

6.1. Phase d'incubation

La période d'incubation est considérée comme le phénomène prédisruptif dans le domaine de la rupture à long terme des isolants solides. On distingue 3 groupes de théories:

- celles qui font appel à l'action des décharges partielles,
- celles qui prennent en compte l'action des porteurs chauds,
- celles qui envisagent une rupture électromécanique.

6.1.1. Formation de l'arborescence par décharges partielles

Il est généralement admis que des décharges partielles non mesurables se développent dans les microcavités et produisent des trous acérés à la pointe desquels le champ électrique est transféré [27]. Ces cavités seraient dues aux dilatations différentielles du polymère et du métal et à l'air absorbé ou occlus [27]. Si ces microcavités n'existent pas à l'origine, elles sont créées par une fatigue électromécanique aux points de concentration du champ

électrique [28]. Un échauffement dû aux pertes diélectriques peut s'ajouter à cette fatigue [29].

6.1.2. Action des porteurs chauds sur la structure du polymère

Eichhorn [30] a émis l'hypothèse selon laquelle l'apparition de l'arborescence serait due à l'action des électrons chauds sur le diélectrique. Le processus est le suivant:

- 1- Injection d'électrons par effet de champ à l'interface métal-polymère et accélération de certains d'entre eux jusqu'à des énergies de l'ordre de 10 eV. Sous un champ de 10 MV/cm, cette énergie correspond à un libre parcours moyen électronique de 100 Å qui est supposé exister aux interfaces des parties cristallines et des parties amorphes du polymère.

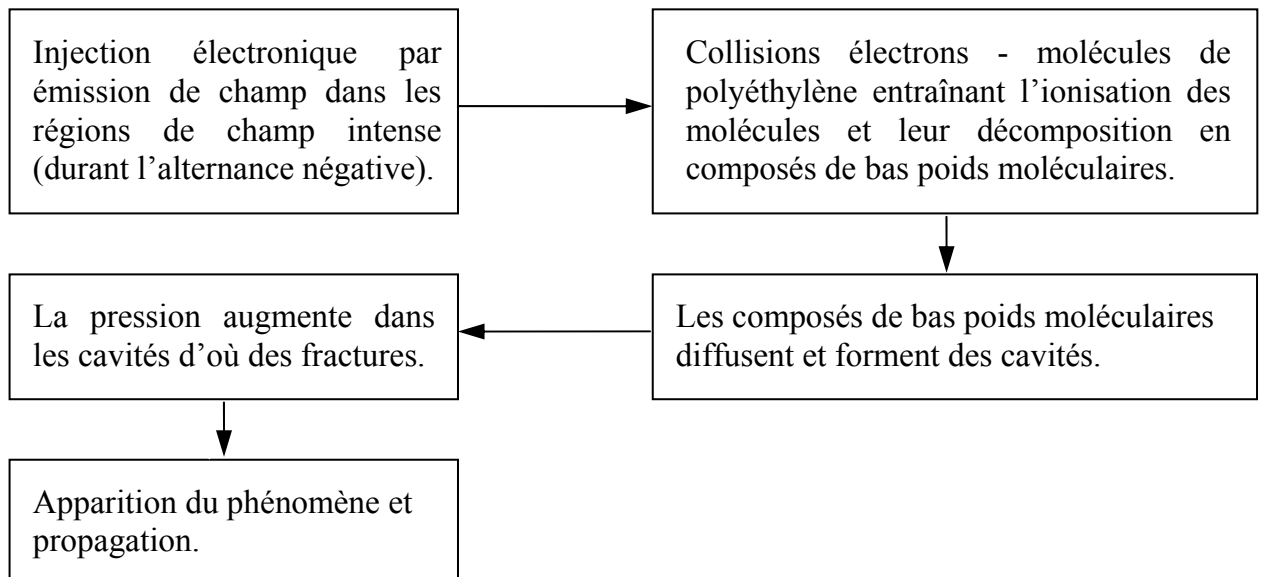


Figure I.4. Processus de dégradation sous l'action des porteurs chauds d'après Eichhorn.

2- les électrons les plus énergétiques effectuent des collisions ioniques avec les molécules du polymère et il peut y avoir rupture de liaisons. Ils se piègent et constituent une charge d'espace. Une partie de ces électrons piégés peut être dépiégée pendant les alternances positives de la tension appliquée.

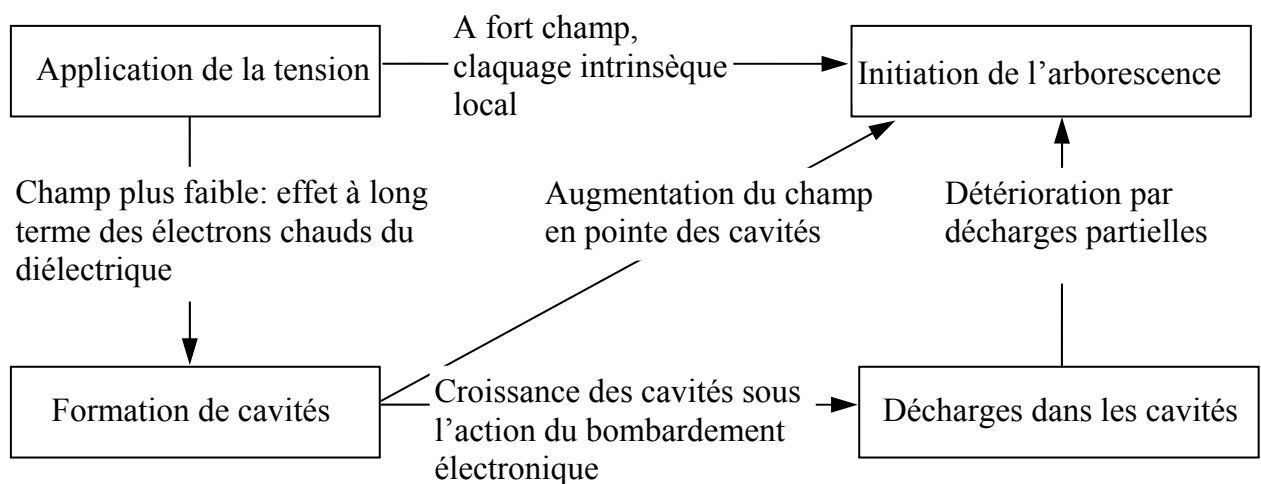


Figure I.5. Processus d'initiation sous l'action des porteurs chauds d'après Shibuya *et al.*

Une action répétée de ce processus conduit à la formation au sein du polymère, d'une zone de composés de bas poids moléculaires qui diffusent et laissent finalement une cavité dans laquelle les décharges sont susceptibles de s'amorcer (Figure I.4.) Shibuya et al ont proposé un autre schéma présenté à la figure I.5 [31].

6.1.3. Formation de l'arborescence par rupture électromécanique

Noto et Yoshimura [32] ont développé l'idée selon laquelle l'apparition de l'arborescence à des champs inférieurs au champ de rupture du polymère est due à l'action de la force de compression de Maxwell. L'existence d'un champ électrique dans un isolant peut effectivement engendrer des contraintes mécaniques. Les auteurs rapportent que, pour un champ électrique de 4,8 MV/cm, le temps d'incubation est de 5 secondes et on obtient une force de 23,8 kg/cm². Cette valeur est inférieure à la limite de rupture en traction, pour le polyéthylène, donnée par Noto et Yoshimura [32] qui est de l'ordre de 90 kg/cm² à 20°C. La force de Maxwell ne peut pas expliquer l'origine de la première fracture de l'isolant. Les

auteurs évoquent alors l'action répétée de cette force qui produirait un phénomène de fatigue, proportionnel à la fréquence de la contrainte électrique conduisant à la fissure du matériau.

6.2. Phase de propagation

Le processus de propagation des arborescences électriques est aujourd'hui mieux compris. On admet que des décharges se produisent dans les canaux rendant conducteur le gaz qui les remplit: le champ est reporté à leur pointe et provoque des claquages locaux qui les font progresser [33]. Le développement des arborescences électriques est toujours accompagné de décharges partielles mesurables qui apparaissent au moment où les premières branches sont visibles au microscope [31].

La propagation se fait dans la direction du champ électrique. Le cheminement complexe des filaments résulterait de la rencontre aléatoire des facteurs tels que les contraintes internes, l'orientation cristalline et les effets des traitements thermiques [34]. Il est admis que la limite entre les régions cristallines et les régions amorphes représente une zone pouvant faciliter le cheminement [2730].

6.3. Phase d'avalanche

Après l'établissement du courant de décharge entre les deux électrodes, l'arborescence mène invariablement à la rupture. L'origine de ce courant est l'énergie électrostatique cumulée dans l'échantillon et dans les capacités parasites dues au montage. Le claquage est provoqué par la remontée d'un filament de l'électrode reliée à la terre vers l'électrode haute tension.

6.4. Méthodes permettant d'éviter la formation d'arborescence

Il semble que rien ne peut empêcher les arborescences électriques, une fois formées, de se développer jusqu'au claquage [27]. C'est pourquoi, il est nécessaire avant tout d'empêcher leur formation. Les premières précautions à prendre concernent les méthodes d'extrusion et de préparation des isolations. Il s'agit de limiter le nombre de sites susceptibles de devenir des lieux privilégiés d'initiation en:

- limitant des défauts au niveau des interfaces isolant-protections
- limitant la taille des impuretés présentes (poussières), des sphérolites ainsi que celle des microcavités

- ajoutant des additifs permettant d'influencer fortement le champ d'apparition des arborescences: imprégnation de l'isolation par des liquides ou des gaz.

Chapitre II

Modèle statistique de Weibull

La rupture est un phénomène aléatoire: pour des échantillons placés dans des conditions expérimentales identiques, on n'obtient pas une valeur unique du champ de rupture mais une distribution de valeurs. Il est donc nécessaire de tester un grand nombre d'échantillons identiques. Ce caractère statistique pourrait s'expliquer par l'existence d'hétérogénéités (ou de défauts) microscopiques locaux dans le matériau diélectrique. Il est donc nécessaire de mener une analyse statistique sur la dispersion des tensions de rupture afin d'en déduire éventuellement des lois de vieillissement. Pour cela, il existe différentes approches mathématiques (Gauss, normale,...) dont la plus adaptée à notre cas est celle de Weibull.

Dans ce chapitre, nous présentons le modèle statistique de Weibull et son application à l'étude de la rupture diélectrique des isolants solides.

1. MODELE STATISTIQUE DE WEIBULL

1.1. Modèles statistiques appropriés à la rupture diélectrique des isolants solides

Les principales lois statistiques utilisées en fiabilité sont les lois: exponentielle, de Weibull, de Gumbell, de valeurs extrêmes, Gamma, Normale et Log-normale [35]. Dans le cas des isolants solides, les distributions de Weibull et log-normale sont les plus utilisées [36].

1.2. Bases du modèle

A l'origine, le modèle statistique de Weibull a été établi en mécanique. Il exprimait la probabilité de rupture d'une chaîne en fonction de la probabilité de rupture d'un maillon [37]. La rupture d'une chaîne se produit au niveau de son maillon le plus faible quelles que soient les qualités des autres maillons. Ainsi la probabilité de rupture P_n d'une chaîne de n maillons s'exprime en fonction de la probabilité P d'un seul de ces maillons de la façon suivante:

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

Le modèle statistique de Weibull ou loi de chaîne s'écrit [37]:

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

avec:

$P(X)$: probabilité de rupture

X : variable aléatoire

X_0 : paramètre d'échelle

X_s : paramètre de localisation

α : paramètre de forme.

Une description détaillée de cette méthode peut être trouvée dans des ouvrages de référence [38,39]. Il s'agit d'une bonne image de ce qui se passe dans un isolant solide où un claquage local entraîne la rupture de l'ensemble de l'isolant.

La prise de conscience de ce que les problèmes de la rupture diélectrique des câbles obéissent à une loi de dispersion de valeurs extrêmes du type de celle qui gouvernent les dispersions de rupture de chaînes, a conduit certains auteurs à proposer de représenter la dispersion des champs ou tensions de rupture par une loi exponentielle du même type que celle de Weibull [40].

1.3. Modèle à deux paramètres

Dans ce cas $X_s = 0$ et le modèle de Weibull est dit à 2 paramètres. Le formalisme de Weibull s'écrit [40]:

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

ou sous sa forme linéaire:

$$\log \text{Ln} \frac{1}{1 - P(X)} = \alpha \log X - \alpha \log X_0 \quad (\text{II.4}).$$

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

1.4. Modèle à trois paramètres

C'est le cas où $X_s \neq 0$. Introduire un paramètre de localisation consiste tout simplement à translater les courbes de probabilité cumulée selon l'axe des abscisses.

Le modèle de Weibull devient [40]:

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

ou encore sous sa forme linéaire:

$$\log \text{Ln} \frac{1}{1 - P(X)} = \alpha \log(X - X_s) - \alpha \log(X_o - X_s). \quad (\text{II.6})$$

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

1.5. Signification des paramètres

1.5.1. Paramètre d'échelle

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

Pour $X = X_o$, $\log \text{Ln} \frac{1}{1 - P} = 0$ et on déduit $P = 1 - \frac{1}{e} = 63,2\%$.

1.5.2. Paramètre de forme

C'est un nombre sans dimension. C'est la pente de la caractéristique du modèle de Weibull dans sa représentation linéaire. Il est, par conséquent, l'image de la dispersion de la variable aléatoire. Plus α est grand, moins les valeurs sont dispersées [41]. D'après Oudin *et al* [42]:

- si α est inférieur à 1, on a une "mortalité infantile" des échantillons qu'on appelle "défauts de jeunesse",
- si $\alpha = 1$, la loi de Weibull correspond à la loi de Poisson,
- si $\alpha > 1$, on a un vieillissement normal, c'est à dire à une fatigue initialement nulle et qui s'accroît avec le temps.

1.5.3. Paramètre de localisation

La variable X_s apparaît comme un seuil en dessous duquel le vieillissement se trouve considérablement ralenti, la durée de vie du matériau tend alors vers l'infini c'est à dire $P(X < X_s) = 0$. La valeur du seuil est forcément inférieure à la plus faible valeur trouvée expérimentalement.

La recherche du seuil peut se faire en utilisant la méthode des moindres carrés ou la méthode du maximum de vraisemblance. Des chercheurs se sont intéressés à la détermination du seuil de rupture diélectrique des isolants solides [43,44].

1.6. Avantages de la loi de Weibull

Après une étude comparative entre la loi de Weibull et la loi log-normale, Oudin *et al* ont montré [42] que:

- Pour des probabilités faibles, l'hypothèse de la loi de Weibull correspond à des probabilités plus fortes et par conséquent plus pessimiste que l'hypothèse Laplacienne. On peut considérer que cette prévision plus pessimiste apporte plus de sécurité.
- Le modèle de Weibull permet de retrouver la durée de vie donnée par le modèle de puissance inverse.
-

2. APPLICATION DU MODELE DE WEIBULL A L'ETUDE DE LA TENUE DIELECTRIQUE DES ISOLANTS SOLIDES

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

- on considère que le phénomène de claquage est caractérisé par une variable aléatoire à 2 dimensions dont l'une est le temps t au bout duquel se produit la rupture de l'isolant et l'autre le gradient de potentiel G qui a provoqué cette rupture.
- le claquage est localisé dans un petit volume du diélectrique. La rupture d'un élément microscopique entraîne la rupture du système isolant sur toute son épaisseur.

Une base de la théorie statistique de la rupture diélectrique est présentée par Dissado [45]. Le modèle statistique de Weibull est très utilisé pour l'évaluation de la fiabilité de l'isolation de câbles de transport d'énergie et de machines électriques [46-52].

2.1. Tenue diélectrique à long terme

La probabilité de claquage sous champ constant s'écrit [42]:

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

avec:

G : champ électrique appliqué

C : constante dépendant de la géométrie de l'échantillon

t : temps au bout duquel se produit le claquage

a : paramètre de dispersion en temps

b : paramètre de dispersion en champ

avec $n = b/a$, n : coefficient d'endurance électrique.

La relation se met souvent sous la forme explicite [42]:

$$P(G,t,v)=1-\exp\left[-\left(\frac{G}{G_0}\right)^b\left(\frac{t}{t_0}\right)^a\left(\frac{v}{v_0}\right)\right] \quad (\text{II.8})$$

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

2.2. Tenue diélectrique électrique à court terme

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

$$G = Vt \quad (\text{II.9})$$

avec:

G: champ électrique de rupture appliqué

V: vitesse de montée de la rampe du champ électrique

t: temps au bout duquel se produit le claquage.

En remplaçant t par sa valeur dans l'expression (II.7), nous obtenons l'expression de la probabilité de claquage:

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

Chapitre III

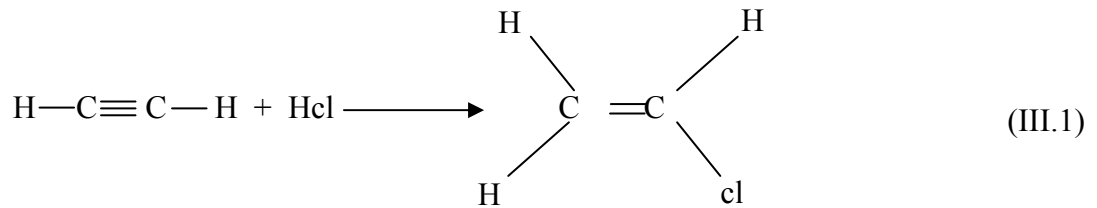
Présentation du polychlorure de vinyle

1. FORMULATION ET MISE EN ŒUVRE DU POLYCHLORURE DE VINYLE

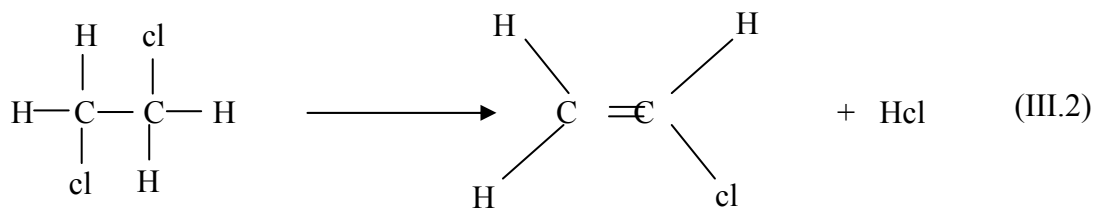
1.1. Préparation du chlorure de vinyle

Le chlorure de vinyle monomère (CVM) est préparé suivant deux procédés principaux :

a) Addition du gaz chlorhydrique à l'acétylène [53] :



b) Séparation de l'acide chlorhydrique du dichloréthane :



1.1.2. Préparation du polychlorure de vinyle

a) Réactions de polymérisation

Le processus de polymérisation consiste à souder bout à bout en une longue chaîne un grand nombre de molécules identiques du produit de base (plusieurs milliers). Cet assemblage forme des molécules géantes ou macromolécules constituant un nouveau produit (polymère) avec des propriétés particulières. Cette polymérisation se produit sous l'effet d'une température et d'une pression élevée ainsi que sous l'influence d'un catalyseur éventuel [54]. Le processus peut être exprimé par :



Sa disposition aléatoire des atomes de chlore (molécule tactique) dont le diamètre est plus grand que celui des atomes d'hydrogène empêche la formation de zones cristallines : le PVC est essentiellement amorphe.

1.1.3. Mélange de PVC prêt à l'emploi

La formulation et le mélange du PVC ont longtemps été un art qu'une science. Cependant l'établissement d'une formulation satisfaisante nécessite une bonne connaissance de la résine du PVC, des additifs utilisés et des techniques de mélange appropriés.

Les procédés de mise en œuvre sont nombreux et variés, la sensibilité à la chaleur et à la lumière, la tendance à coller à la surface des outils de plastification et de moulage ainsi que les exigences auxquelles doivent répondre certains articles rendent nécessaires l'utilisation d'auxiliaires de mise en œuvre.

1.1.4. Les adjuvants

Le PVC seul est une résine dure. A cause de cela, on y ajoute un certain nombre d'adjuvants. Ces derniers sont des substances mélangées physiquement au polymère et destinées à modifier l'aspect du matériau, ses propriétés physiques et sa stabilité à l'environnement [57]. En général, les adjuvants sont des composés organiques ou organo-métalliques dont la masse moléculaire est faible par rapport à celle du polymère [57].

a) Les stabilisants

Les stabilisants doivent conférer aux mélanges une stabilité à la lumière et une stabilité thermique suffisantes pour qu'on puisse les travailler à une température convenable. Sous l'action de la chaleur, le PVC peut libérer de l'acide chlorhydrique [58]. L'effet de ces stabilisants est d'éviter ce dégagement d'acide chlorhydrique et à le capter s'il se produit. Pour cela, il empêche l'oxydation et la rupture de liaisons doubles.

Les principaux stabilisants utilisés sont les savons, les époxydes et les organostanniques [59]. Ils sont employés à raison de 1 à 5 parties en poids pour les 100 parties de PVC suivant la nature des produits fabriqués et les types de machines de mise en œuvre employés.

b) Les plastifiants

Dans le but de rendre le matériau, il est généralement fait appel à des additifs appelés plastifiants. Le moment dipolaire élevé des liaisons polaires C-Cl de la molécule de PVC engendre de puissances liaisons dipolaires entre les différentes chaînes moléculaires. Ces liaisons élèvent la température de transition vitreuse du matériau à environ 78°C. En dessous de cette température, le PVC est rigide et ne résiste que peu aux chocs, étant donné que la mobilité des segments de chaînes est diminué. Cet état de rigidité peut être supprimé par des substances qui affaiblissent les forces de liaisons intermoléculaires: les plastifiants. L'adjoind de plastifiants a pour effet de diminuer la résistance à la traction et d'augmenter l'allongement à la rupture, ce qui permet d'obtenir des câbles allant du rigide au souple suivant le pourcentage utilisé.

Les principaux plastifiants utilisés sont les phtalates, les phosphates et les esters d'acides gras. Ils sont utilisés à raison de 30 à 90 parties en poids pour 100 parties de PVC.

c) Les charges

L'emploi des charges n'a généralement pour but qu'un abaissement du prix de revient ou une amélioration du prix de revient ou une amélioration des propriétés diélectriques mais non des propriétés mécaniques.

Les principales charges utilisées sont : le carbonate de calcium, le kaolin calciné, la silice et l'amiante. Elles sont utilisées à raison de 5 à 7 parties en poids pour 100 parties de PVC. Au-delà de cette proportion, elles influent négativement sur les propriétés mécaniques.

d) Les lubrifiants

Lors de la mise en œuvre du PVC, l'écoulement de ce dernier est facilité par l'emploi de lubrifiants. Ils ont pour effet d'atténuer la tendance qu'à la résine de base à adhérer aux surfaces environnantes. Ce phénomène est réalisé en remontant la température de collage au dessus de la température de travail. La détermination exacte de la quantité et du type de lubrifiant revêt une importance capitale dans la mise en œuvre du PVC. S'il y a trop ou trop peu de lubrifiant, le produit fini pourra présenter un mauvais aspect et des propriétés insuffisantes.

Les lubrifiants les plus couramment utilisés sont les acides gras, les stéarates métalliques, les esters gras et les cires. Ils sont utilisés à raison de 2 parties en poids pour 100 parties de PVC.

e) Les pigments et colorants

Ils permettent de réaliser la coloration des mélanges. Parmi les pigments et les colorants, il faut choisir ceux qui sont stables aux températures de travail et éventuellement en présence de traces d'acide chlorhydrique. Il faut de plus éviter, sauf dans des cas particuliers, l'emploi de colorants solubles dans les plastifiants qui donneraient lieu à des migrations ou déteintes en surface.

Les colorants et pigments les plus employés sont les oxydes de fer, les sulfo-séléniures, les azoïques de poids moléculaire élevé, le stannate de nickel, le noir de carbone et l'oxyde de titane.

Ils sont utilisés à raison de 0,5 à 1 partie en poids pour 100 parties de PVC.

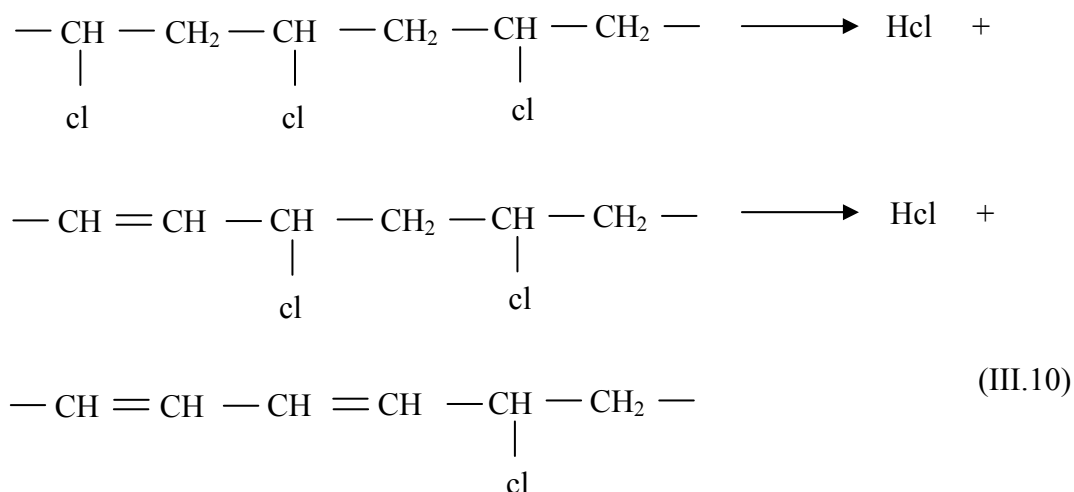
2. PROCESSUS CHIMIQUES INTERVENANT DANS LA DEGRADATION THERMIQUE DU PVC

2.1. Dégagement d'acide chlorhydrique

La dégradation thermique du PVC est caractérisée par un dégagement d'acide chlorhydrique [60-62] accompagné d'un changement de couleur et d'une chute des propriétés mécaniques [63]. De même une augmentation des pertes diélectriques et une diminution de la résistivité ont été mises en évidence [64,65].

2.2. Déroulement de la réaction

Le schéma de la réaction est le suivant [62] :



3. PROPRIETES DU PVC

3.1. Propriétés physico-chimiques

- La masse volumique des compositions du PVC varie entre 1,0 et 2,0 g/cm³ à la température ambiante (1,4 g/cm³ pour les mélanges non plastifiées et 1,2 à 1,3 g/cm³ pour les formules plastifiées)
- Le PVC transmet mal la flamme mais sa combustion entraîne un dégagement de gaz corrosifs et de fumées. Ce dégagement peut être réduit par l'emploi d'un mélange de formulation spéciale.
- Le PVC résiste bien au vieillissement thermique. Sous l'action prolongée à la chaleur, il devient jaune puis brun, puis rouge et enfin noire et forme en général une intumescence.
- Le PVC a une résistance exceptionnelle à l'ozone. Il possède une résistance moyenne aux hydrocarbures aliphatiques, aux acides et aux bases.
- Le PVC résiste au fluage à température élevée (absence de point de fusion franc) mais il est fragile aux basses températures (demande des précautions pour la pose à temps très froid)
- Le PVC rigide résiste bien aux agents chimiques inorganiques, il est soluble dans les cétones, le cyclohexanone et le dichloroéthylène.
- La température de transition vitreuse du PVC est élevée, elle se situe entre 75 et 80°C, ce qui le rend impropre à de nombreuses applications (câbles par exemple) sans l'adjonction de plastifiants. Avec l'emploi de plastifiants, la température de transition vitreuse se situe entre -10 et -5 °C.
- Le PVC est colorable en couleurs vives.

3.2. Propriétés électriques

- La rigidité diélectrique est de 37 kV/mm pour une éprouvette de 3 mm d'épaisseur à 20°C.
- Le facteur de pertes diélectriques est élevé : $\text{tg } \delta$ (à 50 Hz) = $15 \cdot 10^{-2}$
- La constante diélectrique est élevée : ϵ_r (à 50 Hz) = 3,4 à 20°C.
- La résistance transversale est élevée : $\rho_t = 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ à 20°C pour les produits non plastifiés

- $\rho_t = 10^{10}$ à 10^{15} $\Omega.cm$ à $20^\circ C$ pour les produits plastifiés.

3.3. Propriétés mécaniques

- Le PVC a une bonne résistance à la traction : 5,5 à 6 kgf/mm^2 à $20^\circ C$.
- L'allongement à la rupture est généralement de l'ordre de 100% pour les produits non plastifiés et de 200 à 400% pour les compositions plastifiées (valeurs dépendant de la vitesse de sollicitation).
- Les propriétés mécaniques sont fortement dépendantes de la température. Au dessus de 140 à $150^\circ C$, le PVC perd toutes ses propriétés mécaniques.

3.4. Utilisation du PVC dans l'isolation des câbles électriques

Le PVC est utilisé comme isolant et gaine de protection dans les câbles électriques :

- Dans les locaux où on peut avoir un risque d'explosion.
- Dans les installations électriques nécessitant une protection élevée contre les risques d'incendie (centrales thermiques et nucléaires par exemple), contre les hydrocarbures aliphatiques et les agents chimiques.
- Dans les équipements électriques de navires et de voitures
- Pour l'alimentation d'appareils électroménagers et de moteurs moyenne tension.

Chapitre IV

Effet du plastifiant sur les propriétés du
polychlorure de vinyle

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus concernant l'effet du vieillissement thermique sur les propriétés du polychlorure de vinyle utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension. Ces propriétés sont la rigidité diélectrique, l'allongement à la rupture et la résistance à la traction. Les essais ont été réalisés à CABEL (Câblerie Electrique d'Alger, Gué de Constantine).

1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

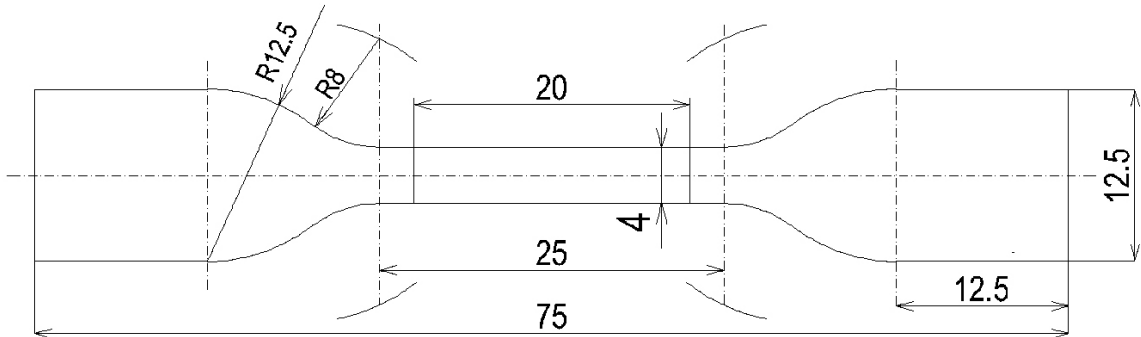
1.1. Préparation des éprouvettes

Les échantillons du polymère ont été élaborés de la manière suivante: la résine du polychlorure de vinyle (PVC) et ses différents adjuvants sous forme de granulés ont été introduits dans un malaxeur dont les cylindres ont été chauffés à la température de 140°C jusqu'à l'obtention d'une pâte. Le matériau sous forme de lambeaux a été découpé en plaques. Ces dernières ont été introduites entre les plateaux d'une presse chauffée à 160°C pendant 5 min. L'épaisseur des plaques obtenues est de 2 mm. Le plastifiant utilisé est le dioctylephtalate. Nous avons considéré 5 taux du plastifiant: 30, 40, 50, 60 et 70 %.

A partir des plaques, nous avons découpé des éprouvettes de forme circulaire de 7,5 cm de diamètre pour les essais de rupture diélectrique. Quant aux essais mécaniques, les échantillons sont en forme d'haltère de 7,5 cm de longueur réalisées selon les recommandations de la norme CEI 540 [66]. La figure IV.1 montre deux échantillons de PVC : l'un circulaire et l'autre sous forme d'haltère. La figure IV.2 donne les dimensions des éprouvettes en forme d'haltère.



Figure IV.1. Eprouvettes de PVC circulaire et en forme d'haltère.



dimension en millimetre

Figure IV.2. Dimensions d'une éprouvette en forme d'haltère (mm).

1.2. Conditionnement des éprouvettes

Avant les essais de claquage et de traction, les éprouvettes ont été conditionnées dans un dessiccateur contenant du gel de silicone pendant au moins 24 h conformément aux recommandations de la norme CEI 540 [66]. Le but est d'éliminer l'humidité contenu dans les échantillons. La figure IV.3 montre des éprouvettes dans le dessiccateur en cours du conditionnement.



Figure IV.3. Echantillons en cours de conditionnement dans le dessiccateur.

1.3. Mode opératoire

1.3.1. Vieillessement thermique

Une population des éprouvettes ont subi un vieillissement thermique dans une étuve à air ventilée et réglée à la température de 150°C jusqu'à un temps d'exposition de 20 h.

1.3.2. Essais diélectriques

Pour les essais de rupture diélectrique, nous avons utilisé un générateur de haute tension pouvant délivrer une tension alternative jusqu'à 90 kV, de fréquence 50 Hz. La figure IV.4 présente le générateur de haute tension utilisé. Les essais consistent à soumettre l'échantillon à une rampe de tension de 2 kV/s, fournie par le générateur, jusqu'au claquage. Les électrodes sont en laiton et planes (Figure IV.5). Afin d'éviter les contournements, les échantillons ont été immergés dans une huile isolante (Borak 22).

Après rupture, la tension de claquage et l'épaisseur de l'isolant au point de perforation ont été relevées. La rigidité diélectrique a été calculée comme le rapport de la tension de claquage et de l'épaisseur. Après chaque expérience, les électrodes ont été nettoyées avec un papier fin et l'huile a été filtrée afin d'éliminer les particules carbonisées.



Figure IV. 4 : Générateur de haute tension utilisé pour les essais de claquage.

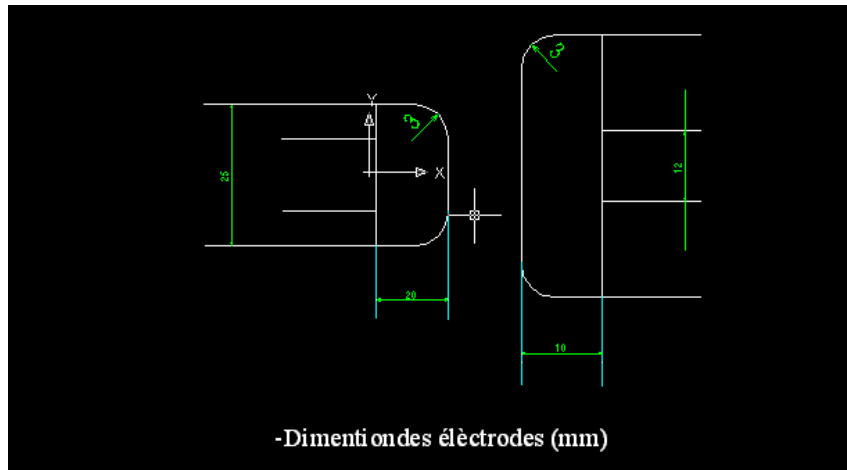


Figure IV.5. Dimensions des électrodes (mm)..

1.3.3. Essais mécaniques

Les essais consistent à rompre les échantillons, à l'aide d'un dynamomètre, à une vitesse de déformation de 250 mm/min. La figure IV. 6 illustre la machine de traction utilisée pour les essais mécaniques. L'appareil est muni de mâchoires exerçant un effort de traction croissant. L'une des mâchoires est fixe, l'autre se déplace à une vitesse constante. L'allongement à la rupture et la charge à la traction ont été relevés simultanément.



Figure IV.6 : Machine de traction utilisée pour les essais mécaniques.

Avant l'essai de traction, les dimensions de la section droite de l'éprouvette considérée ont été mesurées. Ensuite deux repères distants de 20 mm ont été tracés sur la partie étroite de l'échantillon où se produira la déformation. La résistance à la traction est a été calculée comme le rapport de la charge à la rupture à la section droite de l'éprouvette :

$$R_T = \frac{F}{S} \quad (\text{IV.1})$$

avec :

R_T : Résistance à la traction (N/mm²).

F : Force de traction (N).

S : Section droite de l'éprouvette (mm²).

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

$$A(\%) = \frac{(L - L_0)}{L_0} \cdot 100 \quad (\text{IV.2})$$

Avec :

L_0 : Longueur mesurée entre les deux repères avant rupture de l'éprouvette soit 20 mm.

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

Pour un taux de plastifiant et un paramètre donnés, le nombre d'échantillons a été fixé à 50 échantillons. Par conséquent, une étude statistique a été faite.

2. METHODE D'ANALYSE STATISTIQUE

La rupture mécanique est un phénomène aléatoire qui est bien décrit par le modèle de Weibull [37]. Ce modèle a été appliqué à l'étude de la rupture diélectrique des isolants solides [38, 45, 50,67-69]. La probabilité cumulée $P(x)$ est donnée par l'expression [50] :

$$P(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\alpha}\right)^\beta\right] \quad (\text{IV.3})$$

avec:

$P(x)$: probabilité de rupture

x : variable aléatoire, dans notre cas, qui peut être l'allongement à la rupture, la résistance à la traction ou la rigidité diélectrique.

α : paramètre d'échelle représentant le temps de rupture pour une probabilité de 63,2%.

β : paramètre de forme représentant la pente de la droite de Weibull.

Les valeurs des différents paramètres obtenues expérimentalement ont été analysées avec la distribution de Weibull. La probabilité de claquage P_i a été calculée pour chaque temps x_i en utilisant la relation [36]:

$$P_i = \frac{i}{N+1} 100\% \quad (\text{IV.4})$$

avec:

N : nombre total d'échantillons testés .

i : rang de la valeur du temps de claquage t après un classement par ordre croissant.

Sur les graphes, la meilleure droite de Weibull a été déterminée par une estimation basée sur la méthode du maximum de vraisemblance. La valeur nominale (63,2 %) des différents paramètres a été déterminée à partir des diagrammes.

3. RESULTATS OBTENUS

3.1. Rigidité diélectrique

3.1.1. Analyse statistique

Les figures IV.7a – IV.7e représentent les diagrammes de Weibull de la rigidité diélectrique correspondant aux différents taux de plastifiants.

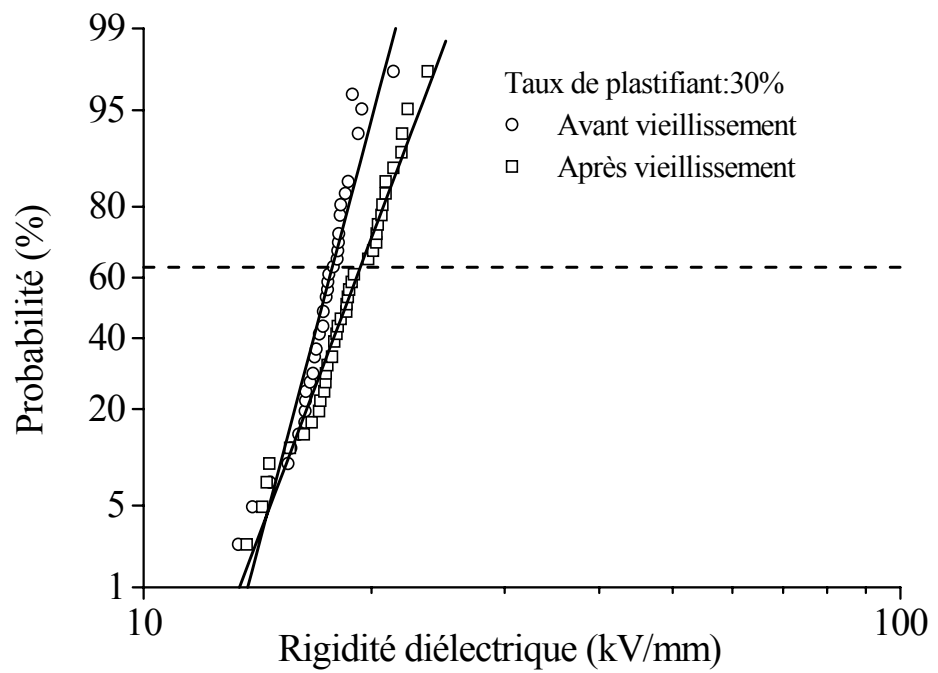


Figure IV.7a. : Diagramme de Weibull de la rigidité diélectrique pour un taux de plastifiant de 30%

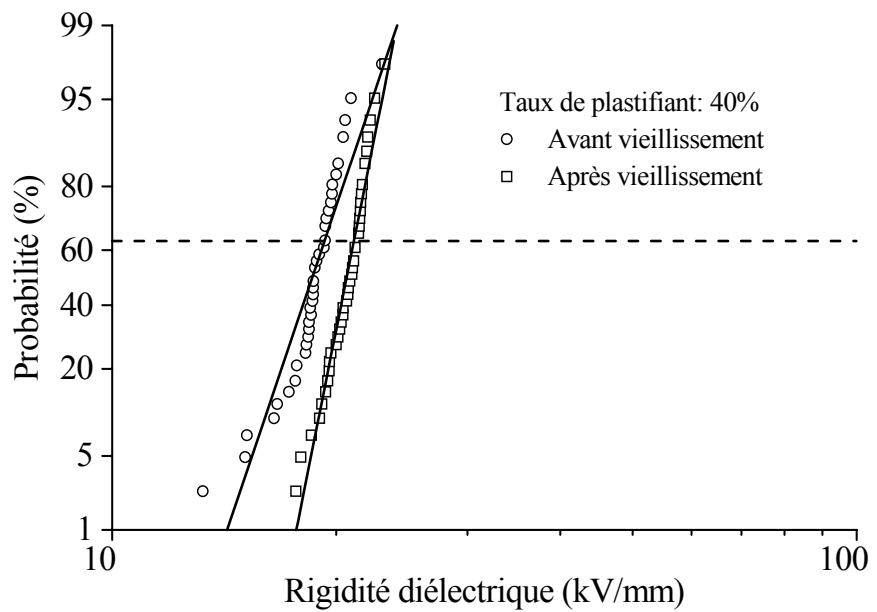


Figure IV.7b : Diagramme de Weibull de la rigidité diélectrique pour un taux de plastifiant de 40%

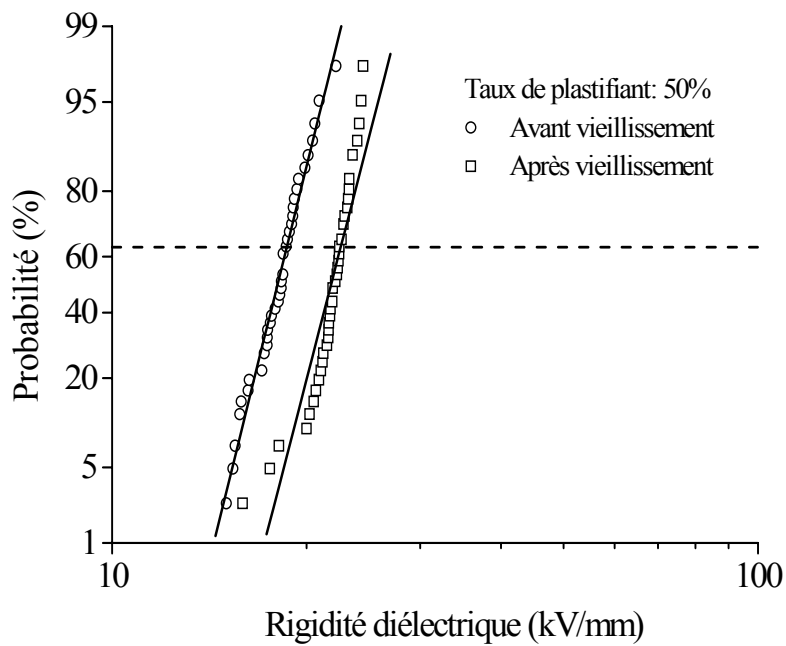


Figure IV.7c. : Diagramme de Weibull de la rigidité diélectrique pour un taux de plastifiant de 50%

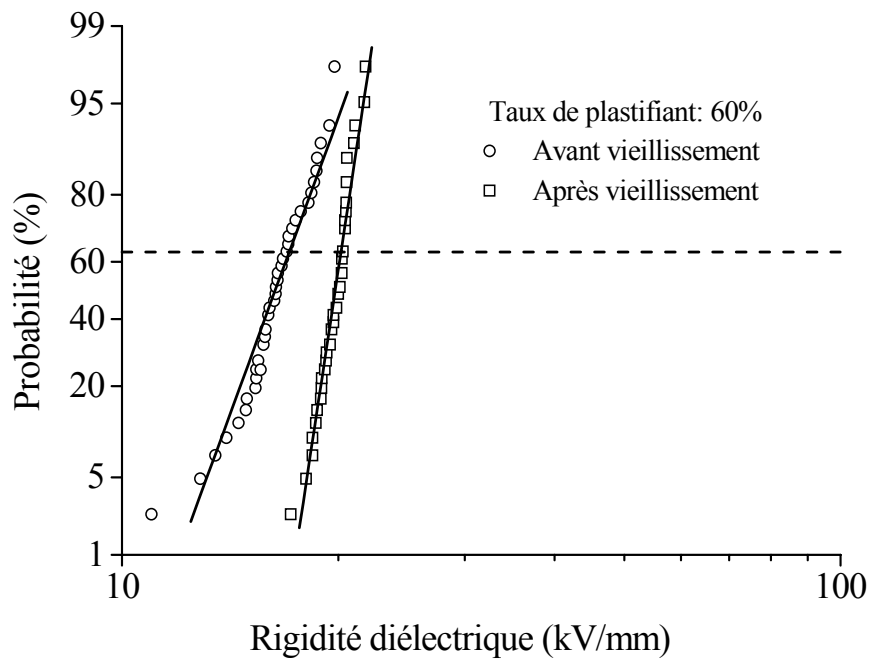


Figure IV.7d. : Diagramme de Weibull de la rigidité diélectrique pour un taux de plastifiant de 60%

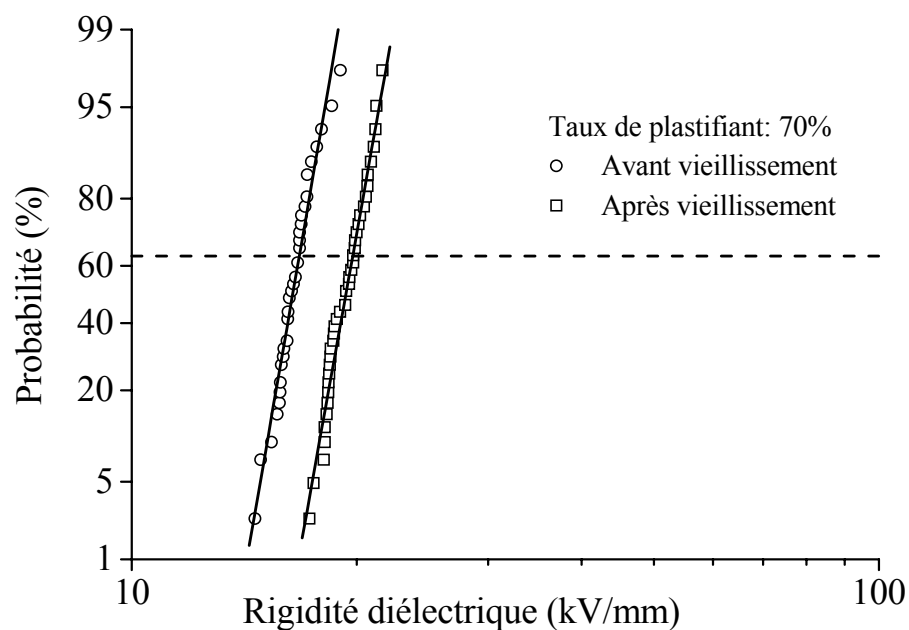


Figure IV.7.e : Diagramme de Weibull de la rigidité diélectrique pour un taux de plastifiant de 70%

Figure IV.7: Diagrammes de Weibull des valeurs de la rigidité diélectrique correspondant aux différents taux de plastifiant.

3.1.2. Variation de la rigidité diélectrique en fonction du taux de plastifiant

La figure IV.8 montre la variation de la rigidité diélectrique du polymère en fonction du taux de plastifiant avant et après le vieillissement. Nous constatons que la caractéristique est d'abord croissante, présente un maximum pour un taux de plastifiant de 40% puis décroît en passant par un minimum pour un taux de 60%.

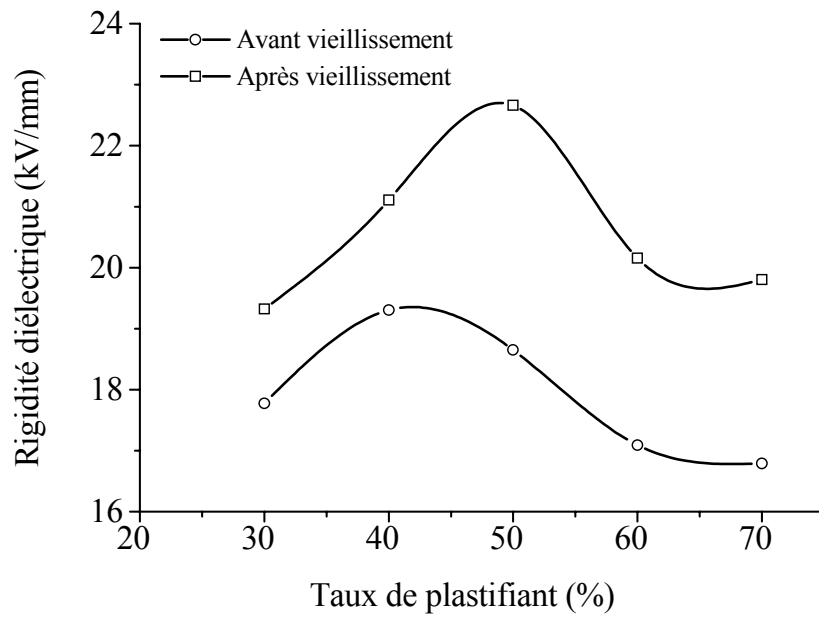


Figure IV.8. Variation de la rigidité diélectrique en fonction du taux de plastifiant avant et après vieillissement.

3.2. Allongement à la rupture

3.2.1. Analyse statique

Une analyse statistique des valeurs de l'allongement à la rupture a été faite. Dans les figures IV.9a – IV.9e sont exposés les diagrammes de Weibull des valeurs de l'allongement à la rupture correspondant aux différents taux de plastifiants.

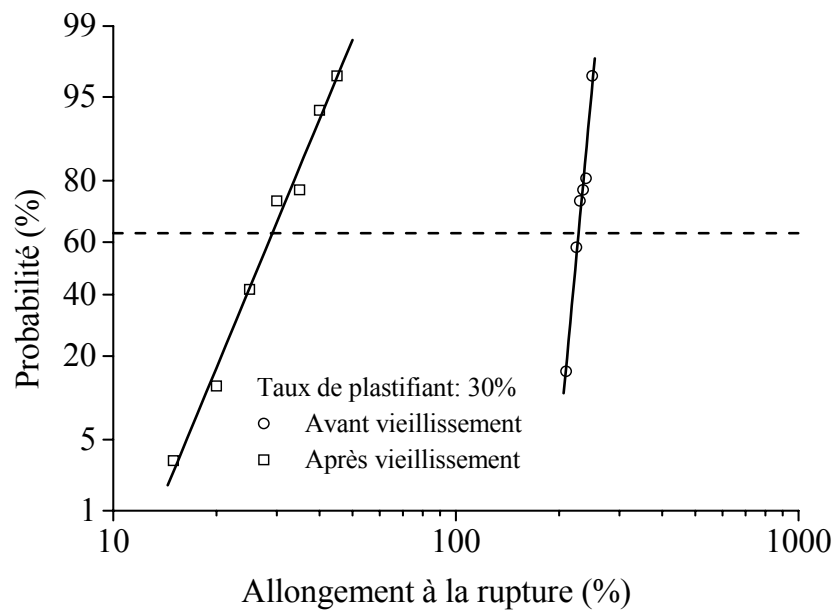


Figure IV.9a. Diagramme de Weibull de l'allongement à la rupture pour un taux de plastifiant de 30%

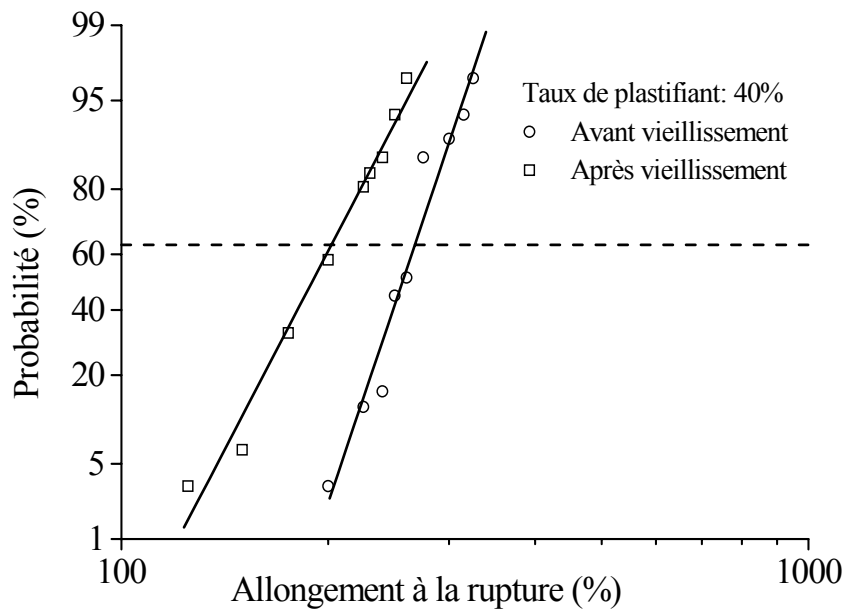


Figure IV.9b. Diagramme de Weibull de l'allongement à la rupture pour un taux de plastifiant de 40%

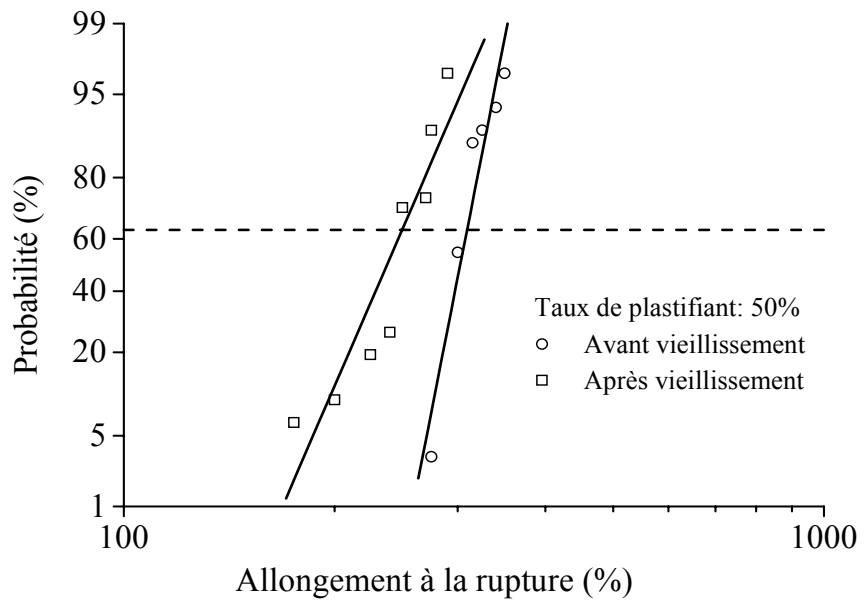


Figure IV.9c. Diagramme de Weibull de l'allongement à la rupture pour un taux de plastifiant de 50%

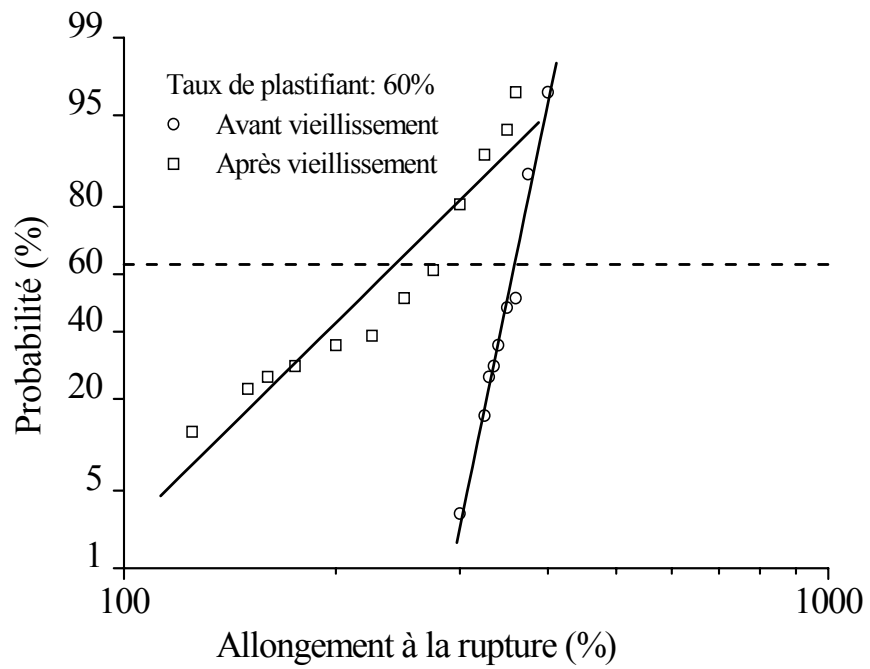


Figure IV.9d. Diagramme de Weibull de l'allongement à la rupture pour un taux de plastifiant de 60%

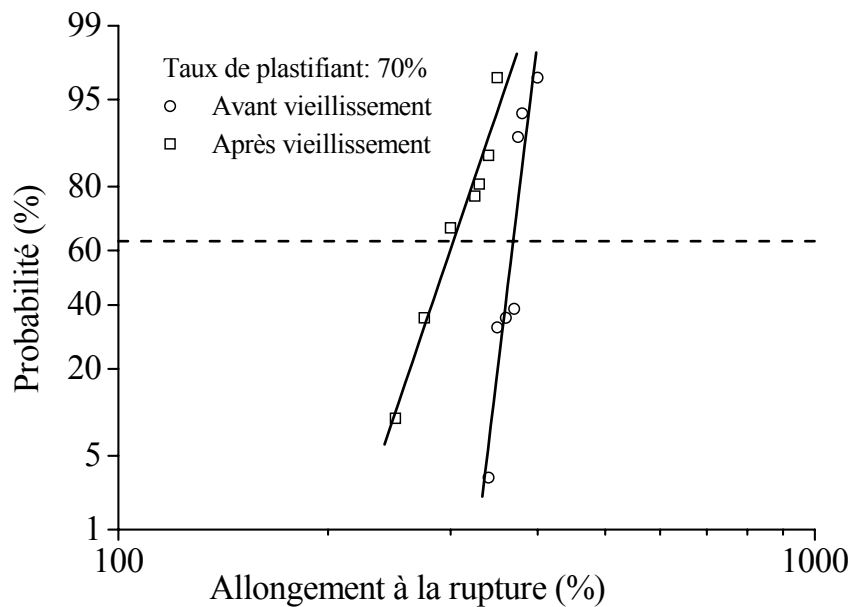


Figure IV.9e. Diagramme de Weibull de l'allongement à la rupture pour un taux de plastifiant de 70%

Figure IV.9. Diagrammes de Weibull de l'allongement à la rupture correspondant aux différents taux de plastifiant.

3.2.2. Variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de plastifiant

La figure IV.10 présente la variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de plastifiant. La caractéristique est une droite croissante de pente 3,52 : l'allongement à la rupture augmente avec le taux de plastifiant. Ce résultat est confirmé dans la littérature [70].

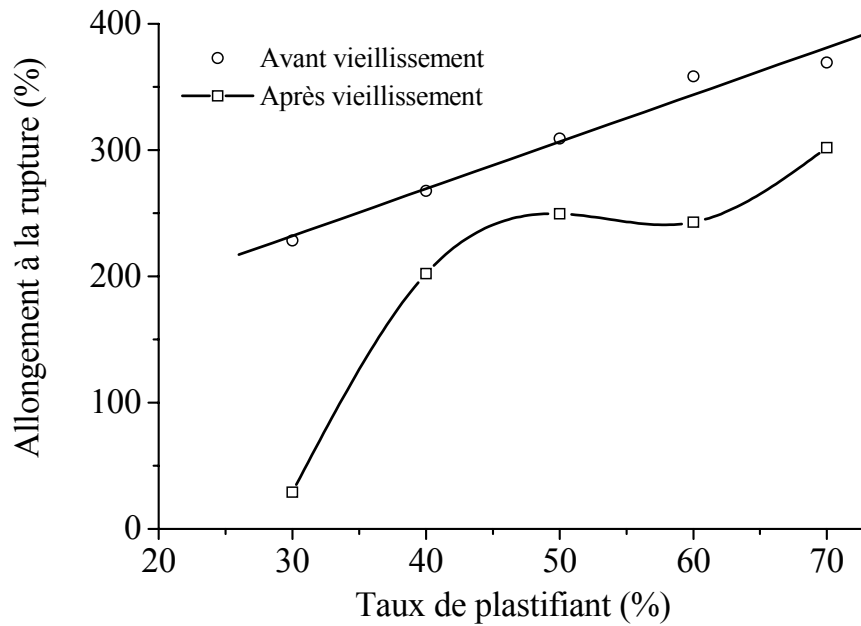


Figure IV.10. Variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de plastifiant

3.3. Résistance à la traction

3.3.1. Analyse statistique

Les figures IV. 11a - IV.11e représentent les diagrammes de Weibull de la résistance à la traction pour les différents taux de plastifiants.

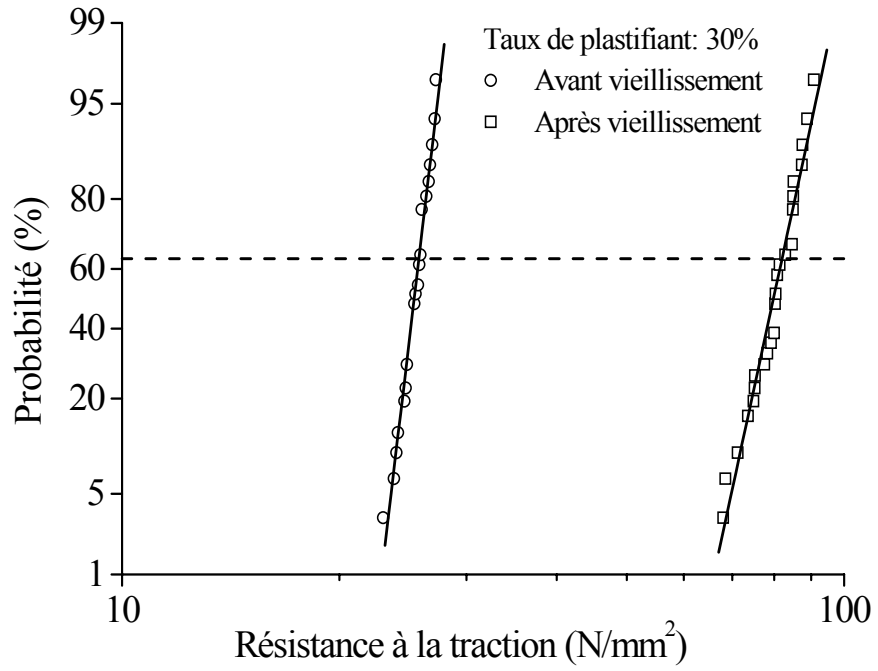


Figure IV.11a. Diagramme de Weibull de la résistance à la traction pour un taux de plastifiant de 30%

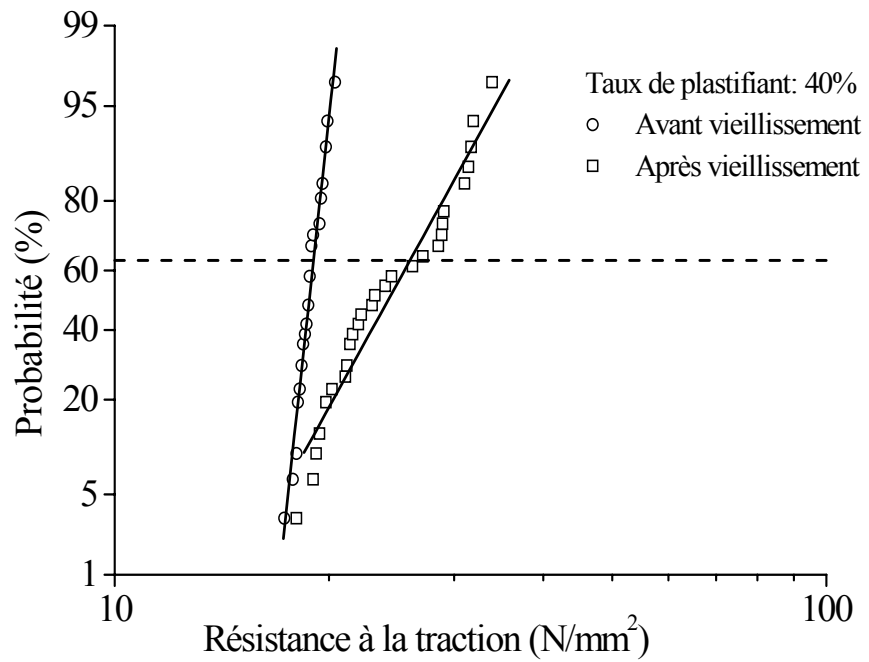


Figure IV.11b. Diagramme de Weibull de la résistance à la traction pour un taux de plastifiant de 40%

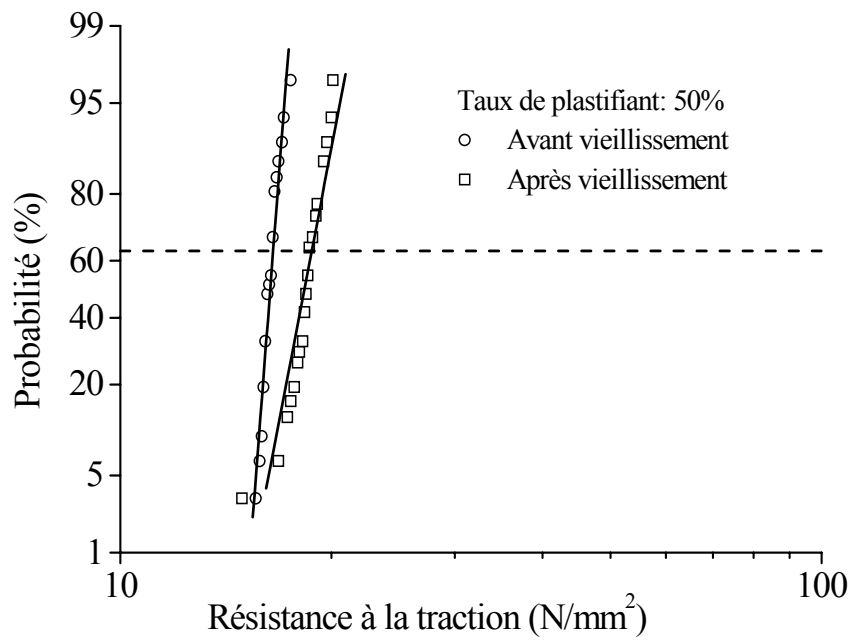


Figure IV.11.c. Diagramme de Weibull de la résistance à la traction pour un taux de plastifiant de 50%

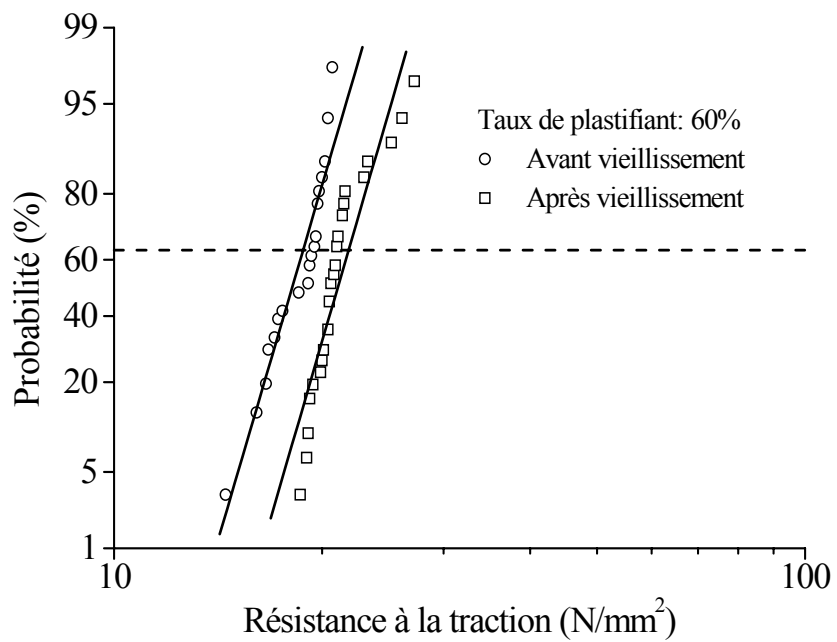


Figure IV.11.d. Diagramme de Weibull de la résistance à la traction pour un taux de plastifiant de 60%

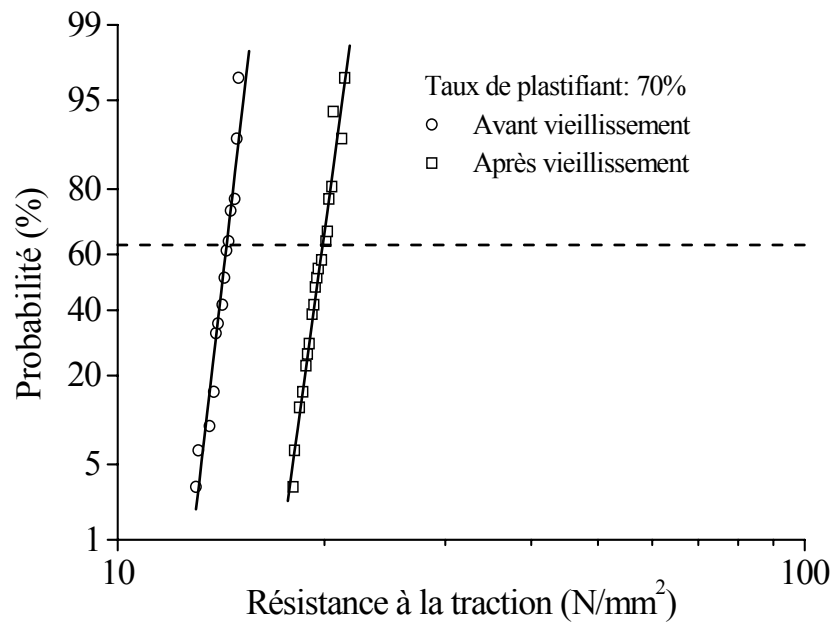


Figure IV.11. Diagramme de Weibull de la résistance à la traction pour un taux de plastifiant de 70%

Figure IV.11. Diagramme de Weibull de la résistance à la traction pour les différents taux de plastifiant.

3.3.2. Variation de la résistance à la traction en fonction du taux de plastifiant

La figure IV.12 représente l'évolution de la résistance à la traction en fonction du taux de plastifiant. La résistance à la traction diminue en fonction du taux de plastifiant.

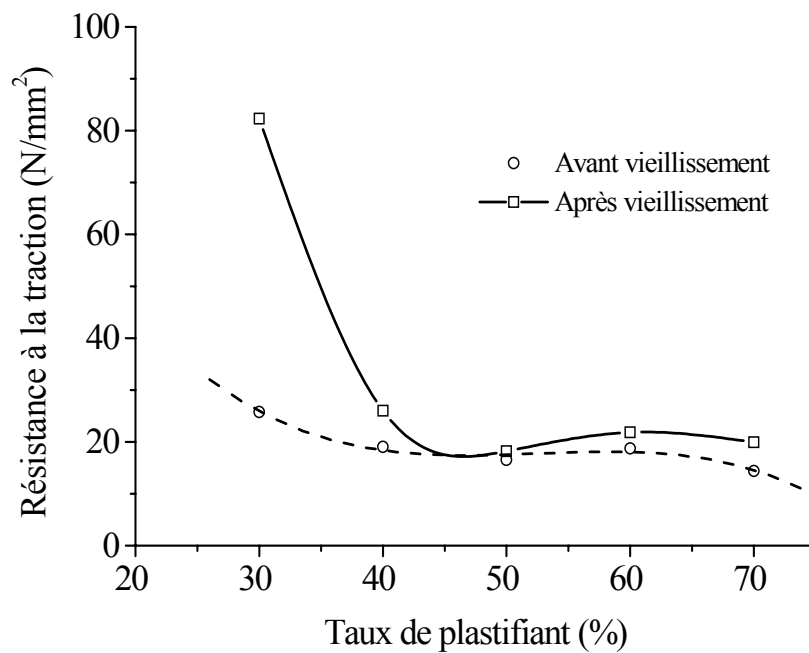


Figure IV.12 :. Variation de la résistance à la traction en fonction du taux de plastifiant.

La présence de plastifiant permet d'augmenter le libre parcours des porteurs de charge [71]. Pour les faibles taux du dioctyle phtalate, la rigidité diélectrique augmente. Pour les taux de plastifiants importants, la mobilité des porteurs augmente avec le taux de plastifiant et on assiste à une diminution de la rigidité diélectrique. Les molécules de plastifiant viennent se loger entre les macromolécules du PVC et augmentent leur mobilité en accentuant leur écartement. En pratique, ce phénomène intervient à haute température du fait que les liaisons intermoléculaires sont alors moins fortes, ce qui facilite la pénétration du plastifiant. Ce phénomène est appelé gélification. Le plastifiant est retenu entre les molécules de PVC principalement par des forces dipolaires. Le plastifiant permet aux macromolécules des mouvements de chaînes les uns par rapport aux autres (mouvement microbrownien) qui se traduisent par une déformation irréversible du polymère (écoulement).

Les variations maximales des propriétés mécaniques sont de 65 et 45% respectivement pour l'allongement à la rupture et la résistance à la traction. La rigidité diélectrique est moins affectée par l'augmentation du taux de plastifiant, ses variations n'excèdent pas 13%.

Après le vieillissement, nous assistons à une augmentation de résistance à la traction et de la rigidité diélectrique ainsi qu'à une diminution de l'allongement à la rupture.

Conclusion

L'étude montre que les propriétés du polychlorure de vinyle dépendent du taux de plastifiant. L'allongement à la rupture augmente avec le taux du plastifiant tandis la résistance à la traction diminue. La caractéristique donnant l'évolution de la rigidité diélectrique en fonction du taux du plastifiant présente un maximum. La rigidité diélectrique est moins affectée. Le plastifiant permet des mouvements de chaînes les uns par rapport aux autres en diminuant les forces intermoléculaires et augmentant le volume libre. Pour les faibles taux, la rigidité diélectrique augmente. Pour les pourcentages importants cette rigidité diélectrique diminue.

Les variations maximales des propriétés mécaniques sont de 65 et 45% respectivement pour l'allongement à la rupture et la résistance à la traction. La rigidité diélectrique est moins affectée par l'augmentation du taux de plastifiant, ses variations ne dépassent pas 13%.

Le vieillissement thermique a un effet sur les propriétés du matériau : il conduit à une augmentation de la rigidité diélectrique et de la résistance à la traction ainsi qu'à une diminution de l'allongement à la rupture.

Bibliographie

- [1] R. Coelho, B. Aladenize, Les diélectriques, propriétés diélectriques des matériaux isolants, édition Hermes, 1993.
- [2] J.J. O'Dwyer, The theory of electrical conduction and breakdown of solids, Clarendon Press, Oxford, 1973.
- [3] R. Coelho, Matériaux isolants et champs électriques, Découverte, pp. 19-24, 1972.
- [4] J. Artbauer, Elektrische Festigkeit Von Polymeren, Kolloid Z. und Z. Polymere, Vol. 202, pp. 15-25, 1965.
- [5] E. Hallen, Electromagnetic theory, Chapman et Hall, pp. 35-73, 1962.
- [6] K.H. Stark, G.C. Garton, Electric strength of irradiated polyethylene, Nature 176, 60, pp. 1225-1226, 1955.
- [7] M. Mammeri, C. Laurent, M. Nedjar, Dynamics of Voltage Polarity Reversal as the controlling factor in Space-Charge Induced Breakdown of Insulating Polymers, IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 4 No. 1, pp. 44-51, February 1997.
- [8] M. Ieda, Dielectric breakdown process of polymers, IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. EI-15 N°3, pp. 206-224, 1980.
- [9] E. Gockenbach, G. Schiller, The breakdown behaviour of XLPE -samples at voltages of different shapes, Ninth International Symposium of High Voltage Engineering, August 28- September 1, pp 1493-1-1493-4, 1995.
- [10] T. Ónodi, S. Tóth, The effect of the surface quality of electrodes upon the electrical strength of thin layer insulations, Fourth International Symposium on High Voltage Engineering, 21.05, 5-9 September 1983.
- [11] J.J. OD'wyer, The theory of dielectric breakdown of solids, Oxford University Press, London, 1964.
- [12] J.C. Dubois, Propriétés diélectriques, Techniques de l'ingénieur, A3140, 1990.
- [13] R. Fournié, Les isolants en électrotechnique; essais, mécanismes de dégradation, applications industrielles, édition Eyrolles, 1990.
- [14] J. Verdu, Vieillissement des plastiques, édition Eyrolles, 1984.
- [15] K. D. Wolter, J.F. Johnson, J. Tanaka, Polymer Degradation and its Measurement, chapitre 5, Engineering dielectrics, Vol.II-A, Electrical properties of solid insulating materials: measurement techniques, Editor R. Bartnikas, pp. 313-439, 1987.
- [16] A.K. Jonscher, R. Lacoste, On a cumulative model of dielectric breakdown in solids, IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. EI-19, N°6, pp. 567-577, December 1984.

- [17] C. Laurent, Contribution à l'étude des mécanismes de la rupture à long terme des polymères, Thèse d'Etat Sciences Physique, Université Paul Sabatier de Toulouse, 1984.
- [18] J. Muccigrosso, P.J. Phillips, The morphology of crosslinked polyethylene insulation, IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. EI-13, N° 3, pp. 172-178, 1978.
- [19] O. Bottger, R. Patsch, Zeitstandsfestigkeit kunststoffisolierter Hochspannungskabel, ETZ, B25, pp. 706-708, 1973.
- [20] D.M. Robinson, Dielectric phenomena in high-voltage cables, Chapman and Hall, 1936.
- [21] A. Gemant, W.V. Philippoff, Die Funkenstrecke mit Vorkondensator, Zeitschrift für Techn.-Physik, vol. 13, pp. 425-430, 1932.
- [22] C. Laurent, C. Mayoux, A. Sergent, Electrical breakdown due to discharges in different types of insulation, IEEE Trans. on Elect. Insul. Vol. E1-16, N°1, pp. 52-58, February 1981.
- [23] J. Andrianjohanarivo, M. R. Wertheimer, A. Yelon, R.J. Densley, Systematic study of partial discharge inception voltage in polyethylene, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 278-283, 1981.
- [24] Bui Ai, Contribution à l'étude de la dégradation des isolants en feuilles sous l'action des décharges partielles, Thèse de Doctorat Sciences Physique, Toulouse, 1966.
- [25] J.H. Mason, Breakdown of insulation by discharges, Proceedings IEE Vol. 100 part II N°3, pp. 149-158, 1965.
- [26] C. Menguy, Mesure de l'énergie des décharges partielles et dégradation des isolants, SEE, pp. 233-240, 1989.
- [27] G. Bahder, T.W. Dakin, J.H. Lawson, Analyse du claquage par arborescence, Conférence Internationale des Grands Réseaux Electriques, 15.05, 1974.
- [28] M. Nawata, H. Kawamura, M. Ieda, Voltage and temperature dependence of treeing breakdown in plastic insulators, International Symposium High Voltage Technology, pp. 428-434, 1972.
- [29] T.W. Billing, J. H. Masson, The effect of additives on discharge channel propagation in polyethylene, IEE Conference on Dielectric Materials Measurements and applications, pp. 93-96, 1970.
- [30] R.M. Eichhorn, Treeing in solid extruded electrical insulation", IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. EI-12, N°1, pp. 2-18, February 1976.
- [31] Y. Shibuya, S. Zoledziowski, J.H. Calderwood, Void formation and electrical breakdown in epoxy resin, IEEE Trans. on Power Apparatus and Systems, Vol. PAS-96, N°1, pp. 198-207, January/February 1977.

- [32] F. Noto, N.Yoshimura, Voltage and frequency dependence of tree growth in polyethylene, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, pp. 207-217, 1974.
- [33] G. Bahder, C. Katz, J. Lawson, W. Wahlstrom, Electrical and electrochemical treeing effect in polyethylene and cross-linked polyethylene cables, IEEE Trans. PAS-93, pp. 977-987, 1974.
- [34] J.H. Lawson, W. Vahlström, Investigation of insulation deterioration in 15 and 22 kV polyethylene cables removed from service, Part II, IEEE Trans. on Power Apparatus and Systems, Vol. PAS-92, pp. 824-835, 1973.
- [35] A. Polard, C. Rivoire, Fiabilité et statistiques prévisionnelles: la méthode de Weibull", édition Eyrolles, 1971.
- [36] IEEE Guide for the statistical analysis of electrical insulation voltage endurance data, ANSI/ IEEE Std. 930, 1987.
- [37] W. Weibull, A statistical distribution function of wide applicability, Journal of Applied Mechanics, Vol. 18, pp. 293-297, 1951.
- [38] L.A. Dissado, J.C. Fothergill, Electrical degradation and breakdown in polymers, G.C. Stevens, 1992.
- [39] W.D. Wilkens, Statistical methods for the evaluation of electrical insulating systems, Chapitre 7, Engineering Dielectrics, Vol.II-B, Electrical properties of solid insulating materials: measurement techniques, Editor R. Bartnikas, pp. 491-529, 1987.
- [40] Commission Electrotechnique Internationale, Comité d'étude N°63, Systèmes d'isolation: évaluation de l'endurance électrique des systèmes d'isolation électrique, procédure d'évaluation basée sur des distributions de valeurs extrêmes, Septembre 1989.
- [41] C. Chauvet, Mise au point d'une méthodologie pour les essais de rupture à court terme en vue de la caractérisation des isolants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1992.
- [42] J.M. Oudin, Y. Reyrolle, H. Thevenon, Théorie statistique du claquage électrique, RGE, N°4, pp. 430-436, 1968.
- [43] C. Laurent, C. Mayoux, Comportement à long terme des isolants solides: vers la prévision des seuils de dégradation, RGE, N° 8, pp. 30-36, Septembre 1990.
- [44] C. Chauvet, C. Laurent, Weibull statistics in short-term dielectric breakdown of thin polyethylene films, IEEE Trans. on Elect. Insul., Vol. 28, N°1, pp. 18 -29, February 1993.
- [45] L A. Dissado, Theoretical basis of the of dielectric breakdown, J. Phys. D: Phys., Vol. 23, pp. 1582-1591,1990.

- [46] C. Simon, Recherche de la fiabilité des câbles exposés à des contraintes du gradient électrique, RGE, tome 80, N° 11, pp. 831-836, 1971.
- [47] M. Nedjar, A. Béréal, Aging under AC voltage of polyurethane by using Weibull statistic, Proceedings of the 2007 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, UK, pp. 654-657, 8-13 July 2007.
- [48] G.C. Stone, The statistics of aging models and practical reality, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 28, No. 5, pp. 716-728, 1993.
- [49] L.A. Dissado, J.C. Fothergill, S.V. Wolfe, R.M. Hill, Weibull statistics in dielectric breakdown, Theoretical basis, applications and implications, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-19, No. 3, pp.227-233, February 1984.
- [50] G.C. Stone, R.G. Van Heeswijk, Parameter estimation for the Weibull distribution, IEEE Trans. on Electrical Insulation, Vol. EI-12, No.4, pp. 253-261, 1977.
- [51] M. Nedjar, A. Béréal, Aging of polyurethane under AC voltage, accepted for publication in " Journal of Applied Polymer Science".
- [52] G.C Stone, R.G. van Heeswijk, M. Kurtz, The statistical analysis of a HV endurance test on an epoxy insulation, IEEE Trans. on Electrical Insulation, Vol. 14, pp. 315-326, 1979.
- [53] Plastifiants et autres produits auxiliaires pour le chlorure de vinyle, Rapport Bayer, 1963.
- [54] A. Chabloz, Technologie des matériaux à l'usage des professions de l'électricité, édition Delta et Spes, 1963.
- [55] J. Gossot, Les matières plastiques, fabrication et technologie, édition Dunod technique, 1977.
- [56] Matières plastiques, Rapport Hoechst Hostalit, 1972.
- [57] J. Verdu ; Adjuvants, généralités, Techniques de l'ingénieur, A 3230, A 9 I, 1976.
- [58] J. Verdu, Vieillissement des plastiques, Edition Eyrolles, 1984.
- [59] J. Verdu, Adjuvants, stabilisants, Techniques de l'ingénieur, A 3232, A 9 I, 1976.
- [60] G. Metzger, M. Paris, Remaining properties of PVC cables for power stations. Correlation between chemical and electrical properties performances, JICABLE, pp. 312-317, 1991.
- [61] L.I. Nass; Encyclopedia of PVC, Vol. 1, Ch. 8, Marcel Decker, inc. , New York and Basel, 1976
- [62] F. Rocaboy, Comportement thermique des polymères synthétiques, édition Masson et Cie, 1972.
- [63] M. Nedjar, A. Boubakeur, A. Béréal, M. Bournane, Thermal aging of polyvinyl chloride used in electrical insulation, Annales de Chimie, Sciences des Matériaux, Vol. 5, No. 5, pp. 97-104, 2003.

- [64] M. Nedjar, A. Bérroual, A. Boubakeur, Influence of thermal aging on the electrical properties of poly (vinyl chloride), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, pp. 4728-4733, Dec. 2006.
- [65] M. Nedjar, A. Bérroual, M. Bournane, Thermal aging of polyvinyl chloride, in *Proceedings of 2005 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, USA*, pp. 261-264, October 16-19, 2005.
- [66] IEC 540, Tests for Insulations and Sheaths of Electric Cables and Cords (Elastomeric and Thermoplastic Compounds, 1976.
- [67] L.A Dissado, Predicting electrical breakdown in polymeric insulators. From deterministic mechanisms to failure statistics, *IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol.9 No. 5, pp.860-875, 2002.
- [68] G.C. Stone, J.F. Lawless, The application of Weibull statistics to insulation aging tests, *IEEE Trans. on Electrical Insulation* Vol. EI-14, No.5, pp. 233-239, 1979.
- [69] M. Nedjar, A. Bérroual, Aging under AC voltage of polyurethane using the Weibull statistic, *Proceedings of the 2007 IEEE International Conference on Solid dielectrics, Winchester, UK*, 8-13 July 2007.
- [70] S. Yoshida, T. Sato, Y. Kobayashi, T. Sato, T. Shiono, S. Hirai, M. Minami, F. Aida, M. Nakagawa, Y. Aral, Development of a method to evaluate deterioration degree of low-voltage PVC sheathed cable, *Conference Record of the 1998 International Symposium on Electrical Insulation, Virginia, June 7-10*, pp. 715-718, 1998.
- [71] M. Nedjar, Effect of plasticizer ratio on the properties of polyvinyl chloride used in insulation of high voltage cables, *Proceedings of the 10th INSUCON International Electrical Insulation Conference, Birmingham, UK*, pp. 136-138, 24-26 May 2006.