

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU



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

Mémoire de Fin d'Etude de MASTER PROFESSIONNEL

Domaine : Sciences et Technologies

Filière :Génie Electrique

Spécialité : ELECTROTECHNIQUE INDUSTRIELLE

Présenté par
Farid LOUNIS
Sadek RABEHI

Mémoire dirigée par Djaffar BOUGUEDAD

Thème

Etude des propriétés de l'EPDM (Ethylène Propylène Diène Monomère) sous la contrainte thermique

Mémoire soutenu publiquement le mois 2014 devant le jury composé de :

Mr Mustapha MOUDOUD

Maitre de conférences A, UMMTO, Président

Mr Djaffar BOUGUEDAD

Maître de Conférences B, UMMTO, Rapporteur

Mr Hakim DENOUN

Maître de Conférences B, UMMTO, Examineur

Mr Hakim DJOUDI

Maître Assistant A, UMMTO, Examineur

Laboratoire et/ou entreprise où le travail a été réalisé

Remerciements

Nos vifs remerciements vont à l'encontre de notre promoteur Monsieur D. BOUGUEDAD, enseignant au département d'Electrotechnique à l'université Mouloud Mammeri de Tizi - Ouzou, pour sa grande disponibilité lors de nos différentes sollicitations et ses précieux conseils pour l'élaboration de ce projet .

Une partie de ce travail a été réalisée au Laboratoire de physique d'Electro-Industries d'Azazga. Nos remerciements vont à Mr F. BELABBAS, pour nous avoir facilité l'accès au laboratoire de l'entreprise pour réaliser une partie de nos travaux.

Nos remerciements vont aussi à Madame Z. LATÉB , responsable du labo Commun d'Analyses physico-chimiques à la Faculté des Sciences Biologiques de l'UMMTO, pour l'aide qu'elle nous a apporté et pour nous avoir facilité l'accès et l'utilisation du matériel du laboratoire.

Nous tenons également à remercier Mr H. Anaris, Technicien au laboratoire RDM, au Département Génie Mécanique de l'UMMTO.

Nous remercions également le président et les membres du jury pour l'honneur qu'il nous font en examinant notre travail.

Enfin, nous tenons à exprimer notre reconnaissance à tout ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration et la finalisation de ce mémoire.

Merci à tous.

Mr R. Sadek

Mr L. farid

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

- *A mes parents qui se sont donnés beaucoup de sacrifices durant toute ma formation.*
- *A mes frères et sœurs.*
- *A toute la famille.*
- *A mes amis*

Farid

je dédie ce modeste travail :

- *A mes parents qui se sont donnés beaucoup de sacrifices durant toute ma formation.*
- *A mes frères et sœurs.*
- *A toute la famille.*
- *A mes amis*

Sadek

SOMMAIRE

Introduction générale	1
------------------------------------	---

CHAPITRE I : Partie théorique

I.1. Généralités sur les isolants solides	4
I.1.1. Polarisation des diélectriques solides.....	4
I.1.2. Différents types de polarisation.....	6
I.1.2.1. Polarisation électronique.....	6
I.1.2.2. Polarisation ionique.....	7
I.1.2.3. Polarisation interfaciale ou charge d'espace.....	8
I.1.2.4. Polarisation dipolaire (d'orientation).....	8
I.1.3. Phénomènes de conduction dans les diélectriques solides.....	9
I.1.3.1. Claquage électronique.....	9
I.1.3.2. Claquage thermique.....	10
I.1.3.3. Claquage électromécanique.....	10
I.2. Méthode de choix d'un matériau isolant solide	11
I.3. Polymères	12
I.3.1. Définition :	12
I.3.2. Les principaux polymères.....	13
I.3.2.1. Thermoplastiques.....	13
I.3.2.2. Elastomères.....	13
I.3.2.3. Thermodurcissables.....	15
I.3.3. Principales fonctions.....	15
I.3.3.1. Isolation.....	15
I.3.3.2. Stockage d'énergie et fonction électroniques.....	16
I.3.3.3. Elément de structure.....	16
I.3.4. Classifications des polymères.....	16
I.3.4 : Structure et morphologie des polymères.....	17
I.3.4.1. Structure chimique d'un polymère.....	17
I.3.4.2. Structure physique d'un polymère.....	17
I.4. Comportement des polymères sous la contrainte thermique	18
I.4.1. Vieillissement physique.....	19
I.4.1.1. Le fluage.....	19
I.4.1.2. La relaxation.....	19
I.4.1.3. L'endurance à la fatigue dynamique.....	19
I.4.1.4. Modification de la morphologie.....	19
I.4.1.5. Vieillissement avec transfert de masse.....	20
I.4.1.6. Vieillissement sans transfert de masse.....	21
I.4.1.7. Vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie.....	22
I.4.1.8. Vieillissement par les chocs thermique.....	22
I.4.1.9. Influence du vieillissement physique sur les propriétés du polymères	23
I.4.2. Vieillissement chimique.....	23

I.4.2.1. Oxydation.....	23
I.4.2.2. Réticulation.....	24
I.4.2.3. Dépolymérisation.....	24
I.4.2.4. Coupures de chaînes statiques.....	24
I.4.2.5. Vieillissement climatique.....	25
I.4.2.6. vieillissement électrique.....	25
I.4.2.7. vieillissement radiochimiques.....	25
I.4.2.8. vieillissement biochimique.....	26
I.4.2.9. vieillissement mécano chimique.....	26
I.5. Polymérisation.....	26
I.5.1. Définition	26
I.5.2. Techniques de polymérisation	27
I.5.2.1. Polymérisation en masse.....	27
I.5.2.2. Polymérisation en solution.....	28
I.5.2.3. Polymérisation en suspension.....	28
I.5.2.4. Polymérisation en émulsion.....	28
I.6. Effet d'une contrainte sur la structure macromoléculaire du polymère.....	29
I.7. Conclusion.....	29
 CHAPITRE II : Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM)	
II.1. Présentation de l'Ethylène Propylène Diène monomère (EPDM).....	31
II.2. Mise en œuvre.....	32
II.3. Composition.....	33
II.4. Formulation.....	33
II.4.1. Les plastifiants.....	33
II.4.2. Les agents de vulcanisation.....	34
II.4.3. Les charges.....	35
II.4.4. Les stabilisants.....	36
II.4.5. Les composants spécifiques.....	36
II.5. Propriétés.....	36
II.5.1. Propriétés électriques.....	36
II.5.2. Propriétés mécaniques.....	37
·	·
II.6. Application.....	37
II.7. Influence du vieillissement thermique sur les propriétés d'EPDM.....	37
II.7.1. Résistivité transversale.....	37
II.7.2. Perte de masse.....	39
II.7.3. Propriétés mécaniques.....	39
II.8. Conclusion.....	41

CHAPITRE III : Techniques expérimentales

III.1. Préparation des échantillons	42
III.1.1. Mode opératoire.....	42
III.1.2. Découpage des éprouvettes.....	43
III.2. Dispositifs expérimentaux	43
III.2.1. Conditionnement des éprouvettes.....	43
III.2.2. Mesure de la résistivité transversale.....	44
III.2.3. Mesure des propriétés mécaniques.....	46
III.2.4. Mesure de la perte de masse.....	47
III.2.5. Changement de couleur.....	48

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV.1. Influence du vieillissement thermique sur la résistivité transversale de l'EPDM	49
IV.2. Influence du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques de l'EPDM	50
IV.2.1. La résistance à la traction (RT).....	50
IV.2.2. Allongement à la rupture (A%).....	52
IV.3. Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'EPDM	53
IV.3.1. Pertes de masse.....	53
IV.3.2. Changement de couleur.....	55
Conclusion générale	56

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE

INTRODUCTION

Les réseaux souterrains de distribution d'électricité moyenne tension ont connu plusieurs mutations importantes ces quarante dernières années. Vers les années 1975, les câbles électriques à isolation synthétique ont été introduits dans le réseau en remplacement progressif des câbles à isolation en papier imprégné [1]. Aux vues de leurs multiples utilisations, les matériaux polymères occupent une place essentielle dans l'isolation des systèmes électriques [2]. Les composants et systèmes du génie électrique intègrent nécessairement des éléments d'isolation électrique entre des éléments portés à des potentiels différents ou dans un souci de protection des biens et des personnes [3].

Parmi ces matériaux, les polymères et les composites à matrice polymère occupent une place très importante, se substituant à des matériaux purement inorganiques (isolateurs en verre ou porcelaine) ou à des associations type papier huilé, dont la maintenance et l'éco-compatibilité sont des points faibles [3].

Pour diverses raisons liées :

- aux performances intrinsèques des matériaux et à la variabilité des propriétés selon leur nature,
- aux évolutions des systèmes eux-mêmes,
- aux conditions de mise en œuvre,
- à la recyclabilité,
- à des considérations économiques,

on s'oriente en priorité vers ces matériaux, dans l'électrotechnique comme dans bon nombre d'autres domaines (constructions aéronautique et automobile, bâtiment...).

Au cours des dernières années, les scientifiques et les industriels ont porté un grand intérêt aux polymères thermoplastiques présentant des propriétés élastomériques [1].

Les élastomères, souvent appelés « caoutchoucs », représentent une grande famille de matériaux polymères naturels ou synthétiques et sont utilisés dans un grand nombre d'applications. L'ajustement de leurs propriétés d'usage nécessite une bonne connaissance de leur composition chimique, de leur morphologie aux échelles macromoléculaires et microstructurales, de leur procédé d'élaboration et de leurs propriétés physico-chimiques.

Les matériaux généralement utilisés pour assurer la fonction isolation dans les systèmes électriques sont des matériaux isolants organiques. Toutes sortes de polymères sont utilisés : des thermodurcissables tels que le polyester ou la résine époxy dans les appareillages, des

thermoplastiques comme l'EPDM pour le transport de l'énergie dans les câbles, des élastomères silicones pour des applications extérieures [4].

Un grand nombre de facteurs agissent plus ou moins directement et influent sur la durée de vie des polymères. On distingue habituellement le vieillissement qui est lié essentiellement à l'instabilité des états thermodynamiques du matériau polymère. Les phénomènes de vieillissement ont des origines très diverses. Nous pouvons recenser des contraintes "classiques" de type électrique, thermique ou mécanique, mais également des contraintes plus difficiles à cerner comme l'humidité, la présence anormale d'un type de molécule (impuretés) ou encore l'existence de radiations. Le vieillissement thermique peut avoir comme conséquences une dégradation des propriétés mécaniques, des propriétés électriques ainsi qu'une influence sur les propriétés physiques comme par exemple un rétrécissement du matériau ou un changement de couleur et une perte de masse.

Les élastomères d'EPDM, ayant une croissance rapide sur le marché sont largement répandus dans les applications extérieures, parce qu'ils sont plus stables que les autres élastomères conventionnels tels que les caoutchoucs de butadiène et d'isoprène. Les propriétés mécaniques des câbles d'EPDM sont beaucoup plus stables avec la température que celles du PRC, car le polymère d'EPDM est essentiellement amorphe de sorte que les câbles d'EPDM ne souffrent pas de dilatation thermique trop grande.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à étudier le comportement de l'EPDM (Ethylène Propylène Diène Monomère) soumis à un vieillissement thermique à une température de 110°C, les conséquences sur quelques propriétés mécaniques, électriques et physiques de ce polymère et de comparer ces résultats avec ceux déjà trouvés auparavant avec le même matériau vieilli sous d'autres températures.

Pour mieux comprendre et cerner les mécanismes de vieillissement, des éprouvettes d'EPDM ont été vieilles à une température de vieillissement de 110°C dans une étuve et ensuite des échantillons ont été prélevés périodiquement et soumis aux différents essais pour surveiller l'évolution des propriétés du matériau en fonction du temps de vieillissement.

Ce travail est divisé en quatre parties :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique, qui comporte des généralités sur les isolants solides.

Le deuxième chapitre portera sur la présentation du matériau et les mécanismes et processus intervenant lors du vieillissement thermique de l'EPDM.

Le troisième chapitre est réservé aux techniques expérimentales dans lequel nous avons présenté les différents dispositifs d'essais et de mesures utilisés.

Dans le quatrième chapitre, nous exposons les résultats d'essais et les interprétations éventuelles.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

I.1. Généralités sur les isolants solides :**Introduction :**

Dans les systèmes haute tension, les isolants solides sont plus employés à cause de leurs excellentes propriétés diélectriques, thermiques et mécaniques [5]. Ces matériaux sont utilisés dans plus de 90% des cas pour l'isolation électrique. Le rôle essentiel des isolants est de servir de barrière au courant électrique. Ils ont également le rôle de maintenir mécaniquement les conducteurs dans des conditions prédéterminées [6].

I.1.1. Polarisation des diélectriques solides :**Définition :**

Dans un diélectrique imparfait, la polarisation est due à des mécanismes de déformation de la répartition des charges électriques sous l'influence du champ électrique. Dans un champ électrique alternatif, cette polarisation ne suit pas le champ d'une façon instantanée. Cette relaxation diélectrique induit une perte d'énergie. Un tel condensateur est équivalent à un circuit comportant une résistance en parallèle avec une capacité (figure I.1) [7].

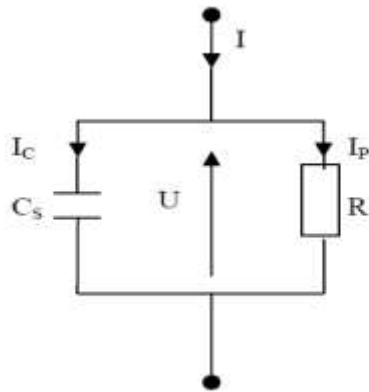


Figure I-1 : Circuit équivalent parallèle représentant un diélectrique.

Dans le diagramme de Fresnel (figure I.2), le courant alternatif complexe \bar{I} résultant de l'application de la tension alternative complexe \bar{U} aux bornes d'un condensateur plan rempli d'un diélectrique contient deux composantes :

$$I = \bar{I}_C + \bar{I}_P \quad (I.1)$$

avec :

\bar{I}_C : courant de charge .

\bar{I}_P : courant de pertes d'énergie dans le diélectrique (due à la polarisation)

Les courants \bar{I}_C et \bar{I}_P sont donnés par les relations :

$$\bar{I}_C = j C_S \omega \bar{U} \quad \text{et} \quad \bar{I}_P = \frac{\bar{U}}{R} \tag{I.2}$$

avec :

ω : pulsation du courant alternatif .

C_S : capacité d'un condensateur parfait.

\bar{U} : tension aux bornes du condensateur.

R : résistance du diélectrique réel.

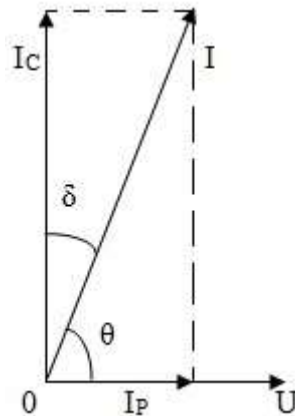


Figure I-2 : Diagramme de Fresnel pour un condensateur contenant un diélectrique imparfait.

L'angle $\delta = \frac{\pi}{2} - \theta$ est appelé angle de pertes diélectriques [7].

θ : angle de phase.

En pratique I est proportionnel à $(C_0 \bar{U})$ et s'écrit :

$$\bar{I} = j \omega (\varepsilon' - j\varepsilon'') C_0 \bar{U} \tag{I.3}$$

avec :

C_0 : capacité du condensateur sous vide.

On définit la permittivité relative complexe, souvent appelée constante diélectrique complexe par :

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (\text{I.4})$$

La partie réelle ε' est la permittivité relative en courant alternatif à une fréquence et une température donnée.

La partie imaginaire ε'' est appelée indice de pertes diélectriques .

La tangente de l'angle de pertes diélectriques est donnée par la relation

$$\text{tg} \delta = \frac{I_p}{I_C} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{I.5})$$

$\text{tg} \delta$: facteur de perte ou facteur de dissipation diélectrique.

I.1.2. Différents types de polarisation :

Avec les polymères couramment utilisés, la conductivité en courant continu est souvent faible et les dissipations d'énergie en courant alternatif proviennent principalement de la relaxation des différentes polarisations, on distingue quatre types de polarisation :

- Polarisation électronique.
- Polarisation ionique.
- Polarisation interfaciale ou de charge d'espace.
- Polarisation dipolaire (d'orientation).

Chacune de ces polarisations contribue à la valeur de la permittivité relative et donne une relaxation qui se traduit par un pic pour l'indice de pertes diélectrique $\varepsilon_r \text{tg} \delta$ [7].

I.1.2.1. Polarisation électronique :

Elle est due au déplacement du nuage d'électrons par rapport au noyau positif, sous l'action d'un champ E. Dans ce cas, la polarisation se produit rapidement durant un bref moment (de l'ordre de 10^{-15} s). Elle se produit dans les atomes et les ions. Le processus de la polarisation électronique peut être compris en considérant l'atome le plus simple, à savoir

l'atome d'hydrogène (1 électron en orbite d'un noyau contenant un proton).

L'orbite à gauche est celle qui existe avant l'application d'un champ électrique (pas de polarisation), tandis que celle de droite est obtenue après polarisation, et donc un déplacement d'orbite d'une distance d . Durant la polarisation, l'atome acquiert un dipôle $p = e d$.

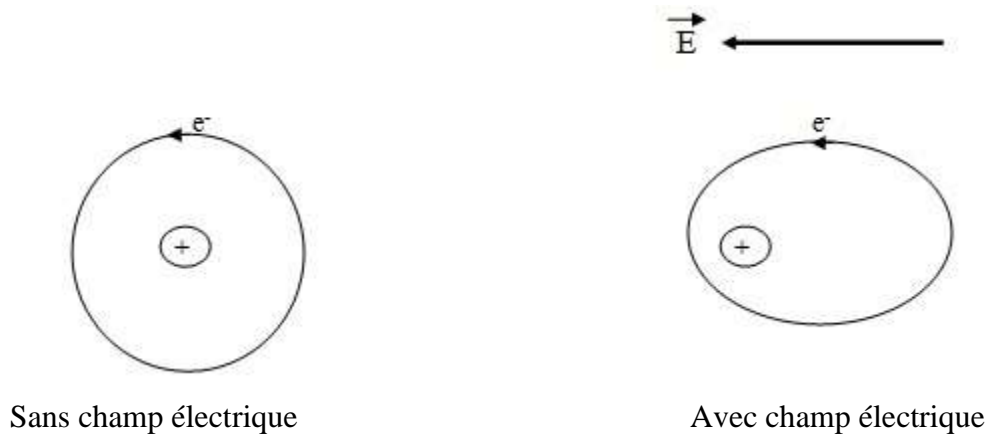


Figure I-3 : Déplacement du nuage électronique de l'atome [7].

I.1.2.2. Polarisation ionique :

Elle est due au déplacement mutuel des ions formant ainsi une molécule asymétrique. Le temps requis pour ce déplacement, afin d'assurer la polarisation est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-13} s.

Les polarisations électronique et ionique ont beaucoup en commun. Dans les deux cas, il s'agit de déplacement de charges (et non pas rotation) dans la direction du champ électrique.



Figure I-4 : Déplacement des atomes au sein de la molécule [7].

I.1.2.3. Polarisation interfaciale ou de charge d'espace :

Ce type de polarisation intervient dans le cas de matériaux hétérogènes, soit constituées de composés différents (charge, impuretés) soit constituées de conglomerats de différents éléments de volume macroscopique 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.

Le temps d'établissement de la polarisation interraciale est de quelques 10^{-2} à 10^{-1} s [8].

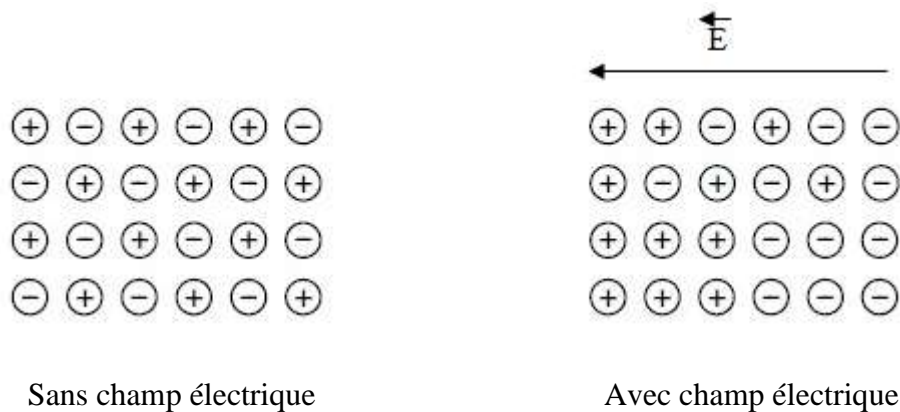


Figure I-5 : Accumulation de charges électriques aux interfaces des différentes phases [7].

I.1.2.4. Polarisation dipolaire (d'orientation) :

Elle est observée dans les molécules qui présentent un moment dipolaire permanent, qui n'existe que si la chaîne moléculaire présente une dissymétrie structurale. Sous l'effet du champ électrique appliqué, les dipôles permanents vont s'orienter à condition que la mobilité moléculaire le permet, c'est-à-dire que la viscosité du milieu soit suffisante. Ce type de polarisation peut être observé jusqu'à des fréquences de 10^5 Hz [3].

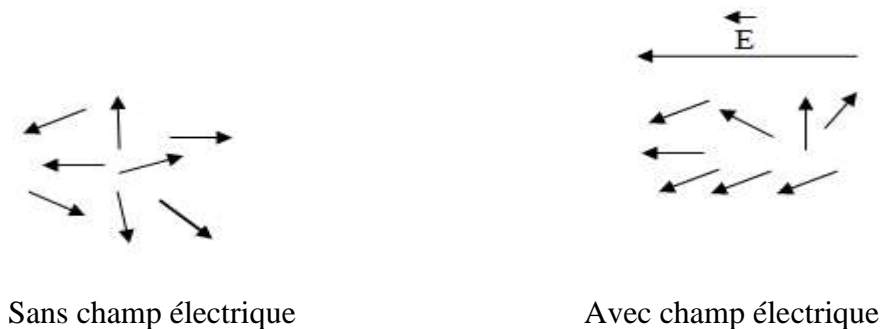


Figure I-6 : Orientation des dipôles permanents [7].

I.1.3. Phénomènes de conduction dans les diélectriques solides :

Dans les solides, tels que les verres, les céramiques et les polymères, le passage du courant électrique est de même, souvent attribué au déplacement d'ions [9]. Ces matériaux dont font partie la plupart des polymères ont une structure semi cristalline ou amorphe. L'application d'un champ électrique à un isolant peut injecter les électrons et faire déplacer les ions dans le matériau. Dès qu'un chemin conducteur est établi entre les électrodes, il y a passage d'un fort courant amenant le court-circuit et la destruction du matériau [10]. On parle ainsi de claquage. Le claquage est l'aboutissement d'une série de processus complexes et interactifs. On distingue plusieurs types de claquage :

I.1.3.1. Claquage électronique :

Pour qu'un claquage purement électronique puisse survenir, une condition nécessaire mais non suffisante, est qu'il existe des électrons pouvant être accélérés ainsi dans le champ une énergie comparable à l'énergie d'ionisation des atomes constitutifs (5 à 10 eV). On distingue le claquage intrinsèque, le claquage par avalanche et celui associé au volume libre [11].

- **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 [11].

- **Claquage associé au volume libre :**

Artbauer est le premier à utiliser 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 [11].

La structure chimique (poids moléculaire, réticulaire, additifs) et physique (cristallinité, taille des sphérolites, microvides, contraintes mécaniques) influent directement sur le claquage. L'effet du taux de plastifiant sur la rigidité diélectrique du polychlorure de vinyle utilisé dans les câbles moyenne tension a été mis en évidence [11]. L'addition de copolymères contenant des pièges à électrons permet d'augmenter la rigidité diélectrique du polyéthylène. Dans une certaine mesure, les impuretés chimiques peu ionisables et les défauts physiques de type dislocation jouent un rôle analogue de limitation du libre parcours électronique [11].

- **Claquage par avalanche :**

La théorie de la rupture par avalanche est envisagée 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 [11].

Coelho et al [12] donnent une explication du processus : 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. Chaque électron libre accéléré produirait une avalanche exponentielle d'ions positifs fixes et un nuage d'électrons libres balayé par le champ. Le claquage par avalanche est caractérisé par un seuil de 10^8 V/m nécessaire pour que des collisions ionisantes puissent se produire et le processus qui en découle est rapide [11].

I.1.3.2. Claquage thermique :

Lorsqu'un courant de conduction traverse un échantillon légèrement conducteur, l'effet joule chauffe le matériau. La conductivité du matériau augmente avec la température. Par la suite, la température s'élevant, le courant augmente à son tour. Si la chaleur accumulée dans l'échantillon ne s'évacue pas suffisamment vite par conduction thermique ou par rayonnement aux interfaces, le processus peut conduire à un emballement thermique, conduisant à la destruction du matériau [12]. Si les polymères sont utilisés à haute température, par exemple des polyamides, leurs pertes peuvent augmenter fortement au-dessus de 200°C et induit des claquages thermiques [13].

I.1.3.3. Claquage électromécanique :

La théorie de ce type de claquage est expliquée par Stark et Garton [6]. Elle prend en compte l'effort électrostatique qui tend à rapprocher deux électrodes entre lesquelles est appliquée une différence de potentiel. Cet effort comprime l'isolant solide placé entre les deux électrodes. L'application d'une tension à un échantillon 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 de l'échantillon. A l'équilibre,

la compression d'origine électrique est compensée par la force plastique. Le claquage se produit dans la zone plastique [14].

I.2. Méthode de choix d'un matériau isolant solide :

Le choix d'un matériau isolant ne peut pas se faire en considérant uniquement ses caractéristiques électriques telles que, par exemple, la rigidité diélectrique. De nombreuses autres caractéristiques doivent être prises en compte pour résister aux contraintes d'environnement, mécaniques, ou pour permettre la mise en œuvre. Elles diffèrent suivant les applications. La méthodologie suivante est proposée pour sélectionner les matériaux utilisables pour une application donnée [6] :

- recenser toutes les contraintes d'environnement aux quelles le matériau sera soumis, notamment la température et sa vitesse de variation, l'humidité (vapeur ou eau liquide), les contaminants chimiques (gaz, ions,...), les rayonnements (UV, ionisants,...),.....etc.
- réaliser une première sélection des matériaux réputés aptes à supporter ces contraintes.
- sélectionner les matériaux acceptant un mode de mise en œuvre compatible avec la géométrie de la pièce à réaliser (exemple : polymère thermoplastique extrudable pour réaliser un câble ou un film mince pour condensateur).
- éliminer les matériaux inaptes à supporter les contraintes mécaniques rencontrés dans le matériel considéré.
- ne retenir que les matériaux présentant les caractéristiques électriques requises (exemple : rigidité diélectrique élevée ou permittivité faible, ou résistance au cheminement suffisante,...).
- examiner le problème de la comptabilité entre matériaux (exemple : comptabilité avec les liquides diélectriques ou risque d'attaque par les produits de dégradation de certains gaz tels que le SF₆).
- parmi les matériaux restants, ce sont en général les critères économiques qui permettront de sélectionner le meilleur candidat.

Le calcul du prix de revient de la pièce à réaliser devra prendre en compte non seulement le coût de la matière, mais également le coût de la transformation [6].

I.3. Polymères :**I.3.1. Définition :**

Le terme polymère est utilisé pour désigner des macromolécules constituées par l'assemblage d'un grand nombre de motifs unitaires. Ces motifs peuvent être arrangés suivant un enchaînement unidimensionnel constituant des chaînes linéaires (polymère linéaire) ou bien être reliés entre eux pour former un réseau tridimensionnel (polymère réticulé) [15].

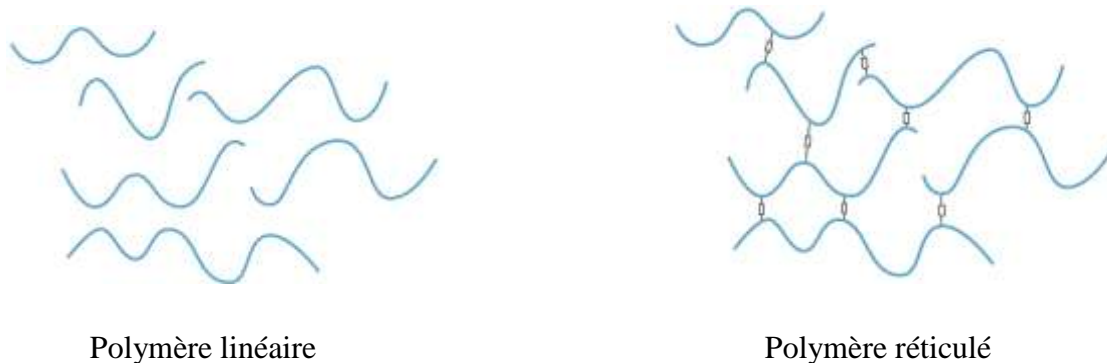


Figure I-7 : Structure des polymères [16].

Les polymères linéaires sont solubles dans les solvants organiques et fusibles. Ces polymères ont un comportement thermoplastique, c'est-à-dire qu'ils sont liquides à haute température et solides à basse température. Les polymères réticulés constituent des réseaux tridimensionnels insolubles et infusibles. En présence de solvant, ils gonflent plus ou moins fortement en fonction des caractéristiques du solvant [17].

Bien que dans des conditions soigneusement contrôlées certains polymères produits puissent être constitués de macromolécules de même taille, pratiquement dans tous les procédés industriels de polymérisation les chaînes obtenues sont de tailles très variées. Une macromolécule est une molécule résultant de l'enchaînement covalent de motifs —A— appelés monomères [3] :



n : représentant le degré de polymérisation.

I.3.2. Principaux polymères :

Le nombre de polymères que l'on peut fabriquer est très important. Il est habituel de les classer en thermoplastiques et thermodurcissables. Cette distinction des matières plastiques se base sur la structure moléculaire des composés et sur leur comportement vis-à-vis de la chaleur lors de leur utilisation. Cette classification correspond bien aux réalités industrielles puisque les méthodes de mise en œuvre diffèrent [15].

I.3.2.1. Thermoplastiques :

Ils sont des polymères qui combinent les propriétés élastiques recherchées des élastomères et la facilité de mise en œuvre des matières plastiques. Ils comprennent aussi les mélanges physiques de polypropylène et d'éthylène, de propylène et diène notés EPDM, les copolysters, les copolymères et les polyuréthanes thermoplastiques [18]. Ils sont des polymères linéaires ou ramifiés. Ils peuvent être fondus et mis en forme par élévation de la température. La cristallisation est possible, mais pas systématique [3].

I.3.2.2. Elastomères :

Le terme élastomère ou caoutchouc englobe tous les produits qui, par réticulation de leurs chaînes macromoléculaires, acquièrent un état élastique caractérisé par un pouvoir de déformation réversible dans un large domaine de températures [19].

Ils sont des polymères faiblement réticulés. Ce sont en général des polymères possédant des liaisons secondaires faibles, donc non polaires, et dans lesquels, on a introduit une faible densité de pontage qui assure la cohésion. C'est typiquement le caoutchouc naturel ou des gels silicones [3].

Les élastomères présentent plusieurs propriétés spécifiques dont principalement :

• Une faible température de transition vitreuse T_g :

La transition dite « vitreuse » T_g (« g » pour « glass » en anglais) est l'une des propriétés caractéristiques des polymères, et en particulier des élastomères. Elle traduit le passage, à température croissante, d'un état d'équilibre métastable à un état hors d'équilibre. La transition vitreuse n'est pas une transition au sens thermodynamique, mais plutôt une transition de type cinétique au cours de laquelle une modification significative des propriétés physiques du matériau apparaît.

A l'échelle macromoléculaire, la température de transition vitreuse T_g est associée à une modification du degré de liberté du mouvement des segments de chaînes en fonction du volume libre. En effet, lorsque la température d'un élastomère augmente, on observe à partir de T_g , une agitation thermique suffisante pour surmonter les forces d'interaction entre les segments de chaînes. La T_g dépend ainsi de la mobilité des chaînes et, par conséquent, de la densité de réticulation. Elle est également fonction de l'encombrement stérique des segments de chaînes et de leur polarité.

Dans le cas des EPDM, la température de transition vitreuse T_g dépend de la teneur en unités éthylène et propylène. Elle est inférieure à la température ambiante et peut varier, par exemple, de -55°C pour les élastomères avec une faible fraction d'unités de propylène jusqu'à des valeurs pouvant être légèrement positives pour les élastomères à très haute teneur en propylène. Cette variation, quasi-linéaire en général, peut être décrite de manière satisfaisante par une loi des mélanges de type Gordon-Taylor [1] :

$$T_g = \sum w_i T_{gi} \quad (I.6)$$

où w_i est la fraction massique de l'élément i dans le mélange et T_{gi} est la température de transition vitreuse de l'élément i .

- **Une élasticité caoutchoutique à température ambiante :**

D'après la théorie de l'élasticité caoutchoutique, la chaîne de polymère dans un réseau réticulé se comporte comme un ressort entropique. Lorsque la chaîne est tendue, l'entropie est faible, vu le nombre réduit des conformations disponibles. Une fois que la contrainte de sollicitation appliquée est supprimée (force extérieure), la force de rappel fait revenir la chaîne de polymère à son état d'équilibre (état d'origine non étiré).

- **Une structure souvent amorphe (exempte de cristallinité) :**

Les EPDM qui contiennent une fraction massique en unités éthylène inférieure à 55% sont complètement amorphes et ne sont pas auto-renforcés. Par contre, lorsque la fraction massique en éthylène est de l'ordre de 60 à 70%, les longues séquences d'éthylène forment des domaines cristallins [1].

• Un réseau tridimensionnel :

La structure en réseau du polymère réticulé est indispensable pour éviter l'écoulement des chaînes et permettre à l'élastomère, à l'état solide, de conserver ses propriétés dimensionnelles à long terme. Cette structure de réseau est en général obtenue grâce à la formation d'un certain nombre de liaisons chimiques inter-macromoléculaires (ou ponts) suite à l'incorporation d'agents de réticulation dans la gomme élastomère pendant sa mise en œuvre.

I.3.2.3. Thermodurcissables :

Dans le cas des thermodurcissables, sous l'action combinée ou non de la température, de la pression, de catalyseurs et de réactifs la réaction conduit à un réseau tridimensionnel résultant du pontage de chaînes (opération appelée réticulation) [14]. Le taux de réticulation est d'un facteur 100 à 1000 fois celui des élastomères les poly époxydes, les polyesters insaturés, sont des exemples de thermodurcissables [3].

I.3.3. Principales fonctions :

Les matériaux polymères ou composites utilisés dans le domaine de l'électrotechnique ont pour vocation d'assurer des fonctions diverses telles que l'isolation, le stockage d'énergie, la protection d'éléments. Il existe de plus des propriétés spécifiques assurées par les écrans semi-conducteurs ou les matériaux piézoélectriques par exemple [3].

On peut classer ces matériaux en plusieurs familles :

- les films qui servent soit à de l'enrubannage, soit à la fabrication de condensateurs.
- les matériaux massifs (isolation de câble par exemple).
- les vernis et émaux (isolation de fils pour bobinage).
- les résines d'imprégnation (tissus de verre imprégné de résine époxyde).

I.3.3.1. Isolation :

Les polymères et composites assurant une fonction isolation en électrotechnique sont nombreux. Le polyéthylène utilisé comme isolant dans les câbles de transport d'énergie en est un exemple. Dans ce cas, le matériau est en général réticulé et pourvu d'additifs. Toujours dans les câbles, un composite polyéthylène/noir de carbone, semi-conducteur, est interposé entre le conducteur et l'isolant afin d'assurer une répartition du champ électrique à l'interface âme du câble/isolation [3].

I.3.3.2. Stockage d'énergie et fonctions électroniques :

Les polymères utilisés dans les condensateurs sont généralement sous forme de films. Ils peuvent être imprégnés d'un liquide diélectrique et/ou métallisés. Les polymères les plus utilisés sont le polycarbonate, le polypropylène et des polyesters tels que le PET et le PEN.

Les condensateurs assurent différentes fonctions comme le stockage d'énergie (batterie de condensateurs, super condensateur) ou sont utilisés pour réaliser des fonctions électroniques (accord, liaison, filtrage ou stockage d'information).

Pour chacune de ces applications, les exigences en termes de pertes diélectriques, de stabilité thermique, de valeur de capacité ou de résistance de fuite peuvent être plus ou moins fortes [3].

I.3.3.3. Éléments de structure :

Les polymères et composites peuvent être utilisés comme support, ou pour la construction de carcasses et boîtiers. Ils doivent avant tout assurer une fonction de tenue mécanique et de stabilité dimensionnelle, mais aussi, dans la plupart des cas, d'isolation [3].

I.3.4 . Classifications des polymères :

On peut classer les polymères, d'après leur structure chimique et d'après l'évolution de leur permittivité en fonction de la température et de la fréquence, en polymères apolaires et en polymères polaires [7].

- **Les polymères apolaires :**

Ils sont généralement de très bons isolants avec un indice de pertes faible, de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} et une permittivité quasi constante (2,5 à 3) dans un large domaine de températures et de fréquences. Ils ne contiennent, en général, que du carbone et de l'hydrogène ou bien ils contiennent des atomes électronégatifs, tels que le fluor ou le chlore, placés symétriquement le long de la chaîne carbonée. Parmi ces polymères en trouve, le polyéthylène, polypropylène, polyisobutylène, polystyrène) [7].

- **Les polymères polaires :**

Ils possèdent au contraire dans leurs molécules des atomes (généralement électronégatifs tels que F, Cl, O, N) qui fournissent des dipôles. Ils ont, à un degré plus ou moins grand, une permittivité élevée (3,5 à 10) et un indice de pertes élevé (10^{-2} à 10). En trouve, le polychlorure de vinyle, le polyfluorure de vinylidène, le polyméthacrylate de

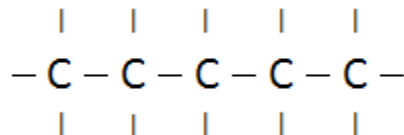
méthyle, les polycondensats tels que les polyamides ou les polyesters thermoplastiques polyéthylène téréphtalate [7].

I.3.5 . Structure et morphologie des polymères :

Les matériaux polymères ont une structure complexe qui mène à des propriétés différentes au sein du même matériau. La connaissance de la structure d'une macromolécule individuelle, mais aussi celle de l'arrangement des macromolécules les unes par rapport aux autres est essentielle pour mieux comprendre la complexité de ces systèmes. La microstructure d'un isolant polymère dicte les propriétés physiques, mécaniques et électriques, que l'on attend de ce matériau [2].

I.3.5.1. Structure chimique d'un polymère :

Les molécules de polymères sont des longues chaînes carbonées; leur nombre d'atomes constitutifs est le plus souvent supérieur à 1000, leurs masses molaires varient généralement de 10⁴ à 10⁷ g/mol et la longueur de la chaîne peut atteindre 10 µm, c'est pourquoi on les appelle souvent macromolécules. La représentation bidimensionnelle la plus simple d'une chaîne polymère est la suivante :



L'élaboration d'un polymère se fait en reliant entre elles les unités de répétition (provenant elles-mêmes de l'ouverture d'une liaison dans le monomère) par des liaisons covalentes. La chaîne carbonée est appelée squelette du polymère [2].

I.3.5.2. Structure physique d'un polymère :

On entend par structure physique l'architecture de la chaîne lors de l'élaboration du polymère. La cristallinité des polymères désigne l'arrangement des chaînes moléculaires en un réseau atomique ordonné. On peut décrire les structures cristallines à l'aide de leurs mailles élémentaires, qui sont souvent très complexes. En général, les substances constituées

de petites molécules (comme l'eau) sont soit entièrement cristallines (état solide), soit entièrement amorphes (état liquide). En raison de leur taille et souvent de leur complexité, il arrive fréquemment que les molécules des polymères ne soient que partiellement cristallines (ou semi-cristallines) et qu'elles comportent des régions cristallines dispersées au sein du matériau amorphe. Tout désordre et tout défaut d'alignement dans les chaînes entraînent la formation d'une région amorphe, qui se produit d'ailleurs assez souvent puisque la torsion, l'entortillement et l'enroulement des chaînes empêchent l'arrangement ordonné de chaque segment de chaque chaîne [2].

Le degré de cristallinité d'un polymère est fonction de sa vitesse de refroidissement durant la solidification, de la chimie moléculaire et de la configuration des chaînes. Lors de la cristallisation qui suit le refroidissement sous le point de fusion, les chaînes, qui sont hautement aléatoires et enchevêtrées dans le liquide visqueux, adoptent une configuration ordonnée. La cristallisation des polymères linéaires s'effectue facilement. Les polymères ramifiés ne sont jamais très cristallins puisque les ramifications latérales gênent la cristallisation [4].

I.4. Comportement des polymères sous la contrainte thermique :

Sous l'action de nombreux facteurs (champ électrique, température, humidité, radiations, etc.) les propriétés des matériaux diélectriques se dégradent dans le temps de manière irréversible. Les mécanismes à l'origine de ce phénomène, appelé vieillissement, font intervenir de manière et synergétique l'ensemble des contraintes auxquelles l'isolant est soumis. Le vieillissement engendre des effets défavorables pour les composants électriques, qui peuvent se manifester par l'apparition de défaillances sous des contraintes bien plus faibles que celles prises en compte à la conception [20].

Le vieillissement est une évolution lente des propriétés du matériau à partir d'un état de référence, résultant de son instabilité propre ou de l'environnement. La littérature distingue plusieurs types de vieillissements. Cette évolution peut concerner la structure chimique des macromolécules, la composition chimique du matériau formulé (pénétration ou extraction de petites molécules) ou son état physique (fraction de volume libre, contraintes internes, etc.).

A cause de ce phénomène de dégradation, nous définissons la « durée de vie » du matériau, c'est-à-dire le temps au bout duquel une propriété atteint un seuil critique en dessous duquel le matériau n'est plus apte à l'emploi [1]. Les différents mécanismes responsables de la dégradation des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Dans le premier cas, il n'y a pas d'altération de la structure chimique des macromolécules, seule leur configuration spatiale ou la composition du matériau sont affectées. Dans le deuxième cas, il y a modification de la structure chimique des macromolécules.

I.4.1. Vieillissement physique :

Les polymères ont un comportement viscoélastique d'autant plus marqué que la température est élevée et que leurs propriétés sont fonction du temps d'application des efforts. Le vieillissement physique se traduit par le fluage, la relaxation de contrainte et aussi la sensibilité à la fatigue dynamique [16].

I.4.1.1. Le fluage :

Le fluage est un phénomène physique caractérisant l'évolution de la déformation d'un matériau soumis à une contrainte constante au cours du temps. Pour un matériau donné, la déformation est fonction du niveau de la contrainte, de la durée d'application, de la température et de l'hygrométrie.

I.4.1.2. La relaxation :

Elle peut être définie comme la disparition progressive spontanée de l'état de la contrainte d'un corps auquel on a imposé et maintenu une déformation limitée.

I.4.1.3. L'endurance à la fatigue dynamique :

Elle dépend du type de sollicitation, du mode d'application (à contrainte ou à déformation maximale donnée), de la fréquence, de la température ambiante, de la géométrie de l'échantillon. Il faut noter que la température de la matière s'élève sous les sollicitations dynamiques avec les conséquences habituelles dont la diminution du module d'élasticité [16].

I.4.1.4. Modification de la morphologie :

Le vieillissement physique interne est uniquement lié à des causes internes au matériau (mobilité moléculaire), c'est-à-dire au fait que le matériau est, au terme de sa mise en œuvre,

dans un état thermo dynamique instable. Le vieillissement résulte alors d'une évolution plus ou moins lente vers un état plus stable. Le vieillissement physique est donc lié à la mobilité moléculaire et sera d'autant plus rapide que la température est élevée, et d'autant plus faible que l'histoire thermique en fin de mise en œuvre aura permis au matériau d'atteindre l'état de stabilité [14].

Le vieillissement physique se traduit par une augmentation de la compacité du réseau macromoléculaire, c'est-à-dire par une réduction du volume libre (volume disponible par les mouvements de segment de macromolécules). La masse volumique augmente, le coefficient de dilatation diminue et le facteur de pertes diélectriques diminue [14].

I.4.1.5. Vieillissement avec transfert de masse :

- **Pénétration d'un solvant :**

Elle conduit généralement à une plastification du polymère. La plastification apparaît lorsque les molécules de solvant s'introduisent dans le réseau macromoléculaire. Ceci produit des désordres qui affaiblissent, voire même détruisent les liaisons secondaires entre chaînes, responsables de la cohésion du matériau. Ainsi, en détruisant les liaisons secondaires du polymère, l'eau diminue la cohésion mécanique et augmente la mobilité moléculaire [21].

La pénétration de solvant se fait selon une loi de diffusion. Cette pénétration est facilitée lorsque le taux de réticulation est faible. Elle a pour conséquences, la plastification qui se traduit par une diminution du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture, une augmentation de l'allongement à la rupture et la diminution de la température de transition vitreuse [10].

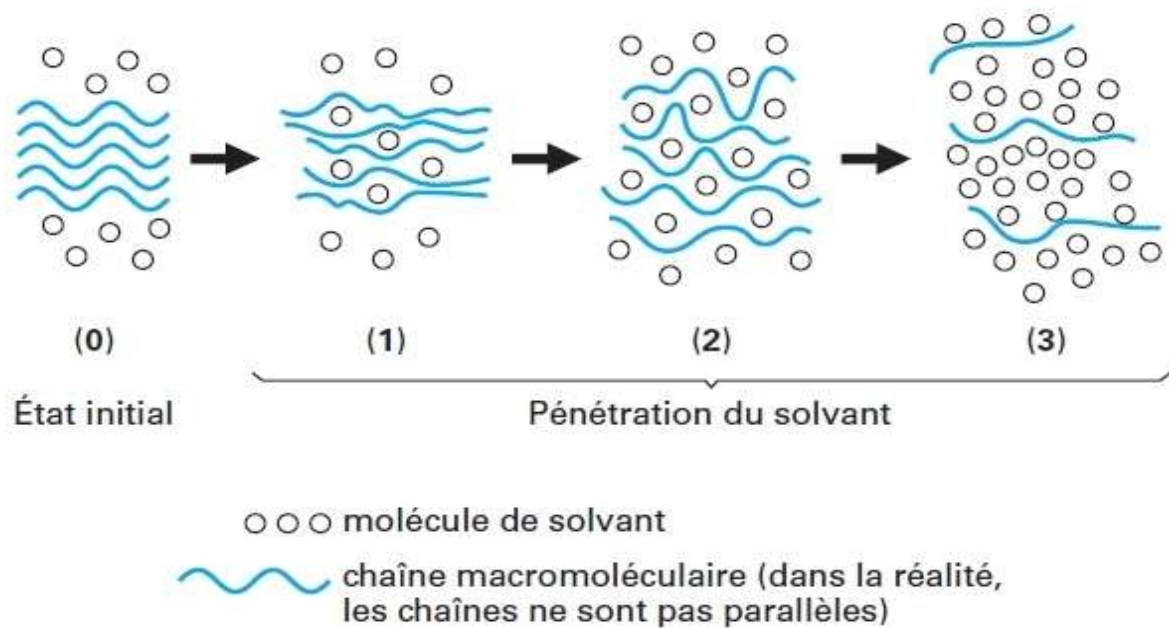


Figure I-8 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère [22].

La pénétration de solvant au sein du matériau polymère peut induire un gonflement susceptible de provoquer des modifications de structure interne lorsqu'il existe des hétérogénéités qui induisent des contraintes entre zones plus ou moins gonflées. Ces zones peuvent être amorphes (relativement accessibles), ou cristallines (relativement impénétrables). Ce gonflement existe lorsque le matériau subit des cycles successifs de vieillissement [21].

- **La disparition d'adjuvants :**

Les adjuvants permettent d'abaisser la température de transition vitreuse des matières plastiques. Au cours du temps, ces adjuvants peuvent migrer ou s'évaporer, ce qui modifie les propriétés du matériau. Plus le poids moléculaire des adjuvants est faible (petites molécules mobiles), plus leur migration est rapide. La migration et l'élimination des adjuvants peuvent se produire soit par leur évaporation, soit par leur extraction ou par l'exsudation [23].

I.4.1.6. Vieillissement sans transfert de masse :

Un matériau peut se fissurer sous contrainte en présence d'un composé tensio-actif. Si le matériau est dans un état thermodynamique instable après sa mise en œuvre, il peut en résulter un vieillissement physique interne [24]. En milieu tension actif, sous l'action de contraintes mécaniques, des fissurations peuvent se produire dans certains cas. On observe principalement ce phénomène dans le cas du polyéthylène. Le phénomène de fissuration est

lié au développement de forces de tension superficielle à l'interface polymère-liquide, et également à la masse moléculaire du polymère. Une masse moléculaire élevée rend en effet le polyéthylène moins sensible à ce type de fissuration [25].

I.4.1.7. Vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie :

Le vieillissement physique se traduit par une augmentation de la compacité du réseau macromoléculaire, autrement dit par une réduction du volume spécifique. Dans les polymères semi-cristallins, certains segments stéréo réguliers (donc capable de cristalliser), qui se trouvaient piégés dans la phase amorphe, vont progressivement diffuser et s'incorporer à des zones-cristallinité (PP, PE) [25].

I.4.1.8. Vieillissement par les chocs thermiques :

Les isolations peuvent être exceptionnellement, pendant une brève durée, soumises à des températures très supérieures à leur température maximale admissible en permanence, notamment lors de courts-circuits. Ce phénomène doit bien entendu être pris en considération dans le dimensionnement des matériels, pour lesquels sont toujours précisées la durée et l'intensité du courant de court-circuit admissible [24].

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

- **Matériaux hétérogènes :**

Dans les matériaux composites, soumis à des variations de température, les dilatations différentielles entraînent des contraintes internes susceptibles d'endommager le matériau, il s'agit d'un phénomène de fatigue mécanique [25].

- **Gradient de température dans l'épaisseur :**

Les matériaux organiques sont, sauf cas particuliers, des isolants thermiques. Lorsque la température du milieu varie rapidement, un gradient de température s'instaure dans l'épaisseur du matériau d'où dilatation différentielle zone superficielle - zone interne. Dans le cas d'un choc thermique de grande amplitude, une seule excursion en température peut entraîner la rupture. Dans le cas de cycles de plus faibles amplitudes, l'endommagement peut intervenir à long terme, le matériau étant sollicité en fatigue [25].

I.4.1.9. Influence du vieillissement physique sur les propriétés du polymère :

Le vieillissement physique affecte toutes les propriétés dépendant du volume libre et de la mobilité moléculaire. La masse volumique augmente, le coefficient de délitation diminue, le facteur de pertes diélectriques diminue, la diffusion des gaz et des liquides diminue. Dans certains cas (PE), les propriétés optiques peuvent également être modifiées [25].

I.4.2. Vieillissement chimique :

On appelle vieillissement chimique tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de l'environnement. Dans la pratique, le vieillissement chimique se superpose souvent à un vieillissement physique et les deux phénomènes s'interfèrent [14].

Il provoque une modification du matériau sous l'influence de l'environnement. Dans la pratique, il se superpose à un vieillissement physique. Les isolations peuvent être soumises à différents types de vieillissement chimique [24].

Les processus chimiques intervenant dans la dégradation des polymères sont nombreux et variés et dépendent bien entendu de la nature des isolants eux-mêmes. Cependant, quelques formes principales de détérioration sont retrouvées dans la majorité des cas :

I.4.2.1. Oxydation :

L'oxydation est la principale cause de dégradation de la plupart des polymères. Les mécanismes d'oxydation mettent en jeu des radicaux libres qui se forment sous l'action de facteurs mécaniques ou chimiques. L'instabilité relative des polyoléfines à l'oxydation est liée principalement à la possibilité d'arracher des atomes d'hydrogène des chaînes macromoléculaires.

Cette réaction est plus facile dans le cas des polymères que des hydrocarbures en raison de la présence d'impuretés et de sous-produits de dégradation provenant du processus de mise en œuvre (résidus catalytiques, hydro peroxydes, etc.) [1].

Lorsque toute la quantité d'antioxydant disponible a été épuisée, la réaction d'oxydation se propage alors très rapidement. Cette réaction étant très exothermique, le déclenchement du phénomène peut être décelé au moyen d'une analyse enthalpique différentielle par détermination de la vitesse de démarrage de la réaction d'oxydation [24].

I.4.2.2. Réticulation :

Le processus de réticulation est caractérisé par la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines, qui réduit la souplesse de l'isolant et son aptitude à l'allongement, ce qui a pour effet de le rendre cassant [14]. Il consiste à créer des liaisons entre les chaînes linéaires des polymères, par exemple avec du soufre dans le caoutchouc naturel [7].

On peut également créer ces liaisons par chauffage ou par action des radiations. L'effet de ces liaisons de réticulation est de diminuer les mouvements des chaînes de polymères et donc d'abaisser les fréquences des maximums de pertes [7].

La réticulation abaisse la température de fusion de 6° à 10° pour un polyéthylène convenablement réticulé [24].

I.4.2.3. Dépolymérisation :

La dépolymérisation intervient de façon plus ou moins importante dans les divers types de dégradation. Les phénomènes mis en jeu et les relations qui les régissent présente une grande analogie avec ceux relatifs aux polymérisation [17]. La dépolymérisation est un cas particulier de la réaction de coupure de chaînes. Elle conduit à l'élimination d'un fragment moléculaire (monomère) et à l'émanation très faible de la masse moléculaire moyenne. La coupure de la chaîne crée un site actif qui déstabilise la liaison monomère-monomère voisine et entraîne l'élimination séquentielle de molécules de monomère. La dépolymérisation est donc l'inverse de la polymérisation, elle est d'autant plus facile que l'énergie de liaison monomère-monomère est faible [25].

La dépolymérisation est en compétition avec divers processus tels que les terminaisons et les réarrangements de macro radicaux [26].

I.4.2.4. Coupures de chaînes statiques :

Les coupures des chaînes statiques se produisent sur des sites distribués de manière aléatoire dans le réseau macromoléculaire. Elle provoque une diminution de la longueur de chaîne, donc une diminution de la masse moléculaire moyenne dans le cas des polymères linéaires, et une diminution du taux de réticulation et donc une augmentation de la masse moléculaire dans les cas des polymères tridimensionnels.

Les propriétés physiques, optiques et thermiques sont très peu influencées par les coupures de chaînes statiques. Les seules propriétés qui pourraient éventuellement être

affectées sont celles qui sont liées à des interactions polymère-solvant. La solubilité, la diffusion et la perméabilité augmentent avec le taux de dégradation [27].

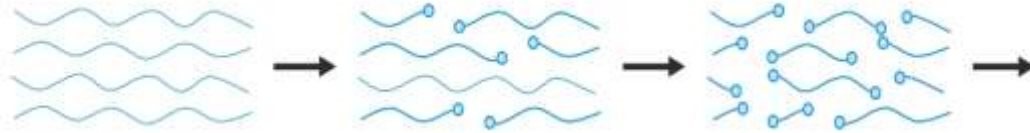


Figure I-9 : Schématisation d'un processus de coupure de chaînes [28].

I.4.2.5. vieillissement climatique :

Le vieillissement climatique résulte de l'exposition directe des matériaux au rayonnement solaire, aux intempéries et à diverses pollutions (marine, industrielle, etc.) ; la température joue également un rôle important. De nombreux adjuvants permettant de protéger les polymères (noir de carbone, pigments minéraux, tel que oxyde de zinc et oxyde de titane, et absorbeurs UV) [24].

Ce vieillissement climatique peut dégrader les caractéristiques électriques de la surface d'un isolant et provoquer la formation de cheminements [24].

I.4.2.6. vieillissement électrique :

Si le matériau est soumis à des décharges partielles dont les effets se traduisent par la formation de radicaux libres, ces composés réagissent rapidement avec l'oxygène. Il s'ensuit une dégradation généralisée ou très localisée (arborescences électriques) des isolants ; en présence d'humidité, d'impuretés ioniques et sous l'influence de la température, des réactions électrochimiques peuvent également conduire à une dégradation des propriétés du matériau. Dans certaines circonstances, il peut apparaître des arborescences électrochimiques ou d'eau.

I.4.2.7. vieillissement radiochimiques :

Dans les applications nucléaires, spatiales, médicales, etc., les matériaux sont soumis à des radiations (α , β , γ , X, neutrons) de forte énergie ; il s'ensuit des coupures de chaînes et des réticulations ; l'oxygène réagit avec les radicaux libres formés, avec un rendement qui décroît avec le débit de dose. L'oxygène est en effet consommé si rapidement qu'il ne peut se renouveler par diffusion dans le matériau [24].

Le vieillissement radiochimique décroît donc avec le débit de dose et est influencé par la température ; l'oxygène, l'humidité jouent un rôle important. Des adjuvants tels que le noir de carbone, les produits phénoliques ont un effet stabilisant.

I.4.2.8. vieillissement biochimique :

Certains micro-organismes (moisissures, champignons, insectes, rongeurs, etc.) peuvent dégrader les polymères ; plusieurs mécanismes de vieillissement sont connus : dégradation biochimique du matériau, consommation des adjuvants, attaque mécanique par les rongeurs.

La biodégradation est favorisée par des milieux humides, à des températures supérieures à l'ambiante, avec un maximum d'activité vers 30°C ; on peut citer les milieux tropicaux et équatoriaux, le milieu marin ou fluvial, le milieu terrestre. De nombreux additifs sont utilisés (phénols, phtalimides, dérivés organométalliques (Hg, Sb, As, Sn, Zn) pour limiter les phénomènes de biodégradation [24].

I.4.2.9. vieillissement mécano chimique :

Les contraintes mécaniques, s'exerçant sur les isolants d'une machine, sont des facteurs de vieillissement significatifs. Un vieillissement mécano chimique peut apparaître sous l'influence d'une contrainte mécanique telle que le broyage, le fluage. Dans ce cas, les radicaux libres produits sous l'action des contraintes mécaniques réagissent avec l'oxygène [24].

I.5. Polymérisation :**I.5.1. Définition :**

Certaines molécules simples ont la propriété sous des conditions physico-chimiques appropriées de s'unir les une aux autres. On appelle polymérisation ce type de réaction. Il existe deux types de polymérisation : réaction de polycondensation et réaction de polyaddition [8].

• Réaction de polycondensation :

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

Les réactions de polycondensation se produisent dans les conditions où réagissent habituellement les groupes fonctionnels concernés, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur. Les réactions de ces groupes par étapes successives sont toutes identiques et les espèces intermédiaires plus ou moins condensées ont même réactivité que les précurseurs [15].

- **Réaction de polyaddition :**

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

La mise en route et le développement des réactions de polyaddition ou polymérisation nécessitent la création de centres actifs ne préexistent pas dans le monomère. Ces centres actifs fixent de nombreuses molécules de monomères et la croissance de la macromolécule résulte d'additions successives. La composition centésimale de la macromolécule est identique à celle du monomère, la masse moléculaire par contre a augmenté [15].

I.5.2. Techniques de polymérisation :

En principe, on peut faire aux techniques les plus diverses pour la polymérisation par chaîne radicale aussi bien que par chaîne ionique. En pratique cependant, seules quelques-unes donnent des résultats intéressants pour la fabrication à partir d'un monomère bien défini ou d'une combinaison déterminée de monomères [15]. Quel que soit le type de polymérisation, polyaddition ou polycondensation, la synthèse industrielle des polymères est effectuée selon quatre méthodes principales connues sous le nom de la polymérisation en masse, en solution, en suspension, et la polymérisation en émulsion qui joue un rôle de premier plan dans la fabrication des élastomères [19].

I.5.2.1. Polymérisation en masse :

La polymérisation en masse est très souvent employée dans le cas des réactions de polycondensation. La réaction a lieu en milieu homogène à une température suffisante pour que monomère ou précurseurs et polymères soient fondus.

La polycondensation en masse permet d'obtenir un polymère directement utilisable qui ne contient pas de sous-produits ni de solvants.

Dans le cas des réactions de polyaddition, le procédé en masse conduit à des polymères de masse moléculaires élevées ayant une bonne propriété mécanique mais le dégagement thermique est important ce qui rend difficile le contrôle de la réaction et la polymérisation de grandes quantités de monomères [15].

I.5.2.2. Polymérisation en solution :

Dans la polymérisation en solution, l'emploi d'un solvant permet une meilleure dissipation de la chaleur de réaction. Les procédés en solution nécessitent des équipements complexes et onéreux pour la récupération et la purification du solvant. De plus, il est toujours difficile d'éliminer totalement le solvant du polymère. Toutefois, lorsque la solution obtenue est directement utilisable (colle, peintures, etc.) ce type de procédé est beaucoup plus facile à exploiter [15].

I.5.2.3. Polymérisation en suspension :

Les procédés en suspension sont essentiellement utilisés dans le cas des polyadditions. Le monomère est dispersé dans un liquide, l'eau en général, qui est non solvant du monomère et de polymère. Le monomère forme une suspension de gouttelettes de diamètres variant entre 10 et 100 μ m. Dans le mélange réactionnel constitué de 10 à 25 % de monomère, on ajoute le système initiateur qui est soluble que dans le monomère. Chaque gouttelette de la suspension se comporte alors comme un système isolé de réaction en masse, le diluant. L'eau, permet seulement un bon transfert de la chaleur de réaction [15].

I.5.2.4. Polymérisation en émulsion :

La polymérisation en émulsion présente des avantages sur les autres procédés, aussi est-elle largement employée. Les monomères sont finement divisés dans l'eau à l'aide d'émulsifiants, puis polymérisés pour donner une dispersion colloïdale du haut polymère. On peut faire varier dans de larges limites le rapport eau/monomère, ce qui permet de régler la température de façon impeccable malgré la concentration élevée du monomère. La faible viscosité de l'émulsion change très peu au cours de la polymérisation, elle est pratiquement indépendante de la concentration et de la viscosité du polymère dans les conditions opératoires usuelles. Le degré de polymérisation est très élevé, comparé à celui des polymérisations en masse et en solution. L'appareillage est peu coûteux. Les émulsions obtenues sont mises telles quelles à la disposition de l'utilisation ou facilement transformées en produits solides. Le mécanisme de la polymérisation en émulsion est fort complexe [19].

I.6. Effet d'une contrainte sur la structure macromoléculaire du polymère :

A l'échelle moléculaire, lorsqu'une contrainte est appliquée à un polymère les chaînes macromoléculaires du polymère ne réagissent pas instantanément à la sollicitation appliquée. Ces chaînes moléculaires constitutives ont tendance à répartir la contrainte imposée en se réarrangeant jusqu'à atteindre une position d'équilibre. La déformation subie n'est pas la même dans la structure puisque les possibilités de mouvement sont propres à chaque constituant et que la vitesse de réarrangement macromoléculaire dépend donc de la valeur de la contrainte et de la présence de groupements latéraux encombrants présents dans la structure. Quelques mécanismes peuvent être observés et associés à la réponse mécanique de ces matériaux tels que :

- La déformation élastique découle d'un déploiement des chaînes, c'est –à-dire d'une action sur les liaisons de Van der Waals [2] qui lient les macromolécules entre elles ou de la modification des angles de valence entre les liaisons covalentes fortes. Tant que les chaînes ne se déplacent pas les unes par rapport aux autres, la déformation est réversible.
- La déformation de relaxation : dans ce cas, les molécules (ou groupes de molécules) mettent un certain temps pour atteindre la déformation correspondant à la contrainte appliquée à la suite d'un réarrangement moléculaire. Les matériaux polymères réagissent donc à la contrainte avec un temps de retard η (ou temps de relaxation).
- La déformation visqueuse, quant à elle, résulte de la mobilité réduite des chaînes les unes par rapport aux autres. Ce comportement correspond à des décalages des centres d'inertie des groupements moléculaires dans le polymère.

I.7. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons rappelé les connaissances actuelles liées aux isolants solides. Nous avons exposé les différents phénomènes de polarisation intervenant dans ces isolants. Cette polarisation induit des pertes d'énergie caractérisées par le facteur de pertes diélectriques, paramètre très important dans la caractérisation des isolants de câbles de transmission d'énergie électrique.

Dans une partie, nous avons fait une étude sur les bases théoriques des mécanismes de conduction dans les polymères. Différents mécanismes de claquages ont été étudiés, ce

dernier est caractérisé par des temps de rupture inférieurs à la seconde. Quant à la rupture long terme on parle plutôt de vieillissement du matériau. Et nous avons donné la méthode de choix d'un matériau isolant solide.

D'autre part, nous avons décrit les polymères, ils sont classés en thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères.

Par la suite, nous avons vu les différents types de vieillissement. Le vieillissement physique est caractérisé par une modification de la morphologie liée à la mobilité moléculaire, par des fissurations sous contrainte en milieu tensioactif, par les chocs thermiques et par les phénomènes de transfert de masse incluant la pénétration des solvants et la perte d'adjuvants. Quant au vieillissement chimique, il fait intervenir les phénomènes d'oxydation, de réticulation, dépolymérisation et de coupure de chaînes statiques. Dans la pratique, les deux formes de vieillissement physique et chimique se superposent.

Dans la dernière partie nous avons énuméré les différents types de polymérisation utilisées dans l'industrie des polymères.

Chapitre II : Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM)

II.1. Présentation de l'Éthylène Propylène Diène Monomère (EPDM) :

Les premiers élastomères synthétiques présentant une importance commerciale sont les polybutadiènes (1910-1914) et les polychloroprènes (1932-1933). Les élastomères à base d'éthylène et de propylène sont apparus en 1960. Parmi l'ensemble des caoutchoucs synthétiques, l'EPDM possède la croissance de production la plus rapide. Il s'agit d'un élastomère à squelette hydrocarboné avec un petit nombre d'insaturations comme groupements latéraux résultant de la copolymérisation de trois monomères : l'éthylène, le propylène et un diène (monomère insaturé non conjugué) [1].

Comme matériau important parmi les matériaux polymères, l'éthylène-propylène-diène monomère (EPDM) a fait d'importantes contributions à de nombreux domaines. Il est bien connu comme un caoutchouc ayant d'excellentes propriétés. Cependant, l'EPDM est hautement inflammable, ce qui limite son application ultérieure et le développement dans certains domaines importants, notamment l'industrie électronique [29].

Il existe un grand nombre d'EPDM commerciaux se différenciant par leurs caractéristiques structurales liées à :

- **La fraction molaire ou massique des différents monomères constitutifs :**

L'introduction de monomère propylène dans une chaîne polyéthylène (PE) conduit, par exemple, à une diminution importante du taux de cristallinité.

- **La distribution de masse molaire et la masse molaire moyenne de la gomme élastomère (avant réticulation) :**

Ces deux caractéristiques vont fortement influencer la viscosité du polymère pendant sa mise en œuvre, mais aussi les propriétés élastiques et à la rupture du polymère réticulé.

- **Les conditions de mise en œuvre :**

Citons, par exemple, la température et la durée de réticulation mais aussi de conditionnement.

- **La nature du monomère diène :**

Le monomère insaturé non conjugué est incorporé dans la formulation de manière contrôlée. Il permet de faciliter le processus de réticulation par activation des positions allyliques (en cas de vulcanisation au soufre) et ainsi, de doter le matériau de propriétés mécaniques intéressantes pour une application donnée.

Chapitre II : Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM)

Différents travaux de recherches ont montré que le comportement des EPDM vis-à-vis de la vulcanisation [30], la réversion [31], le vieillissement [31] et l'oxydation [32] dépend, outre des agents de réticulation utilisés, de la nature du diène introduit.

II.2. Mise en œuvre :

L'introduction des ingrédients assurant le renforcement, la vulcanisation, etc.....dans un élastomère brut nécessite de le rendre plastique, c'est-à-dire suffisamment malléable pour pouvoir absorber ces divers produits. Cette transformation s'effectue sur du matériel de mélangeage. La polymérisation se fait en solution en présence de catalyseur de type Ziegler-natta à base de vanadium tel que, VCl_4 . La production relative entre l'éthylène et propylènes est comprise entre 35% et 75% en poids d'éthylène, 25% à 55% de propylène. Le pourcentage du diène peut varier de 3% à 10%. Le degré de polymérisation est contrôlé en suivant l'augmentation de viscosité de la solution. Dès que l'élastomère a atteint une certaine plasticité suffisante, on procède à l'incorporation des ingrédients (poudres et liquides) suivant un mode opératoire qui dépend de la composition de la formule, du type d'appareil utilisé, pour assurer la meilleure dispersion possible des produits pulvérulents.

Les différentes phases du mélangeage sont déclenchées automatiquement en fonction de la température ou du temps. La méthode d'incorporation la plus fréquente consiste, à plastifier la gomme, puis à introduire les ingrédients. Une méthode dite inverse est parfois utilisée avec certains élastomères fortement chargés. Les charges et les plastifiants sont introduits les premiers, puis l'élastomère et enfin les ingrédients, en général, des agents de vulcanisation.

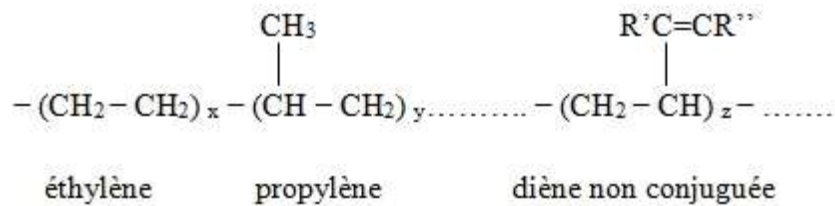
Cette méthode présente l'avantage de contraindre l'élastomère à absorber les charges. Elle est aussi plus rapide.

La pâte plastique obtenue après mélangeage est ensuite reprise pour mise en forme par moulage, calandrage ou extrusion. Les opérations de moulage sous presse ont pour but de contraindre les mélanges d'élastomères à prendre une forme définie et irréversible sous l'action de la chaleur et de la pression. Le calandrage consiste en générale à réaliser des feuilles, des enductions ou des assemblages. Les produits seront vulcanisés directement. L'extrusion consiste à faire passer un mélange dans une filière de profil convenablement choisi pour obtenir des formes particulières en générale et gainer des câbles électriques en particulier [14].

Chapitre II : Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM)

II.3. Composition :

D'une façon générale, un élastomère d'EPDM est un terpolymère d'éthylène, de propylène et d'un diène non conjugué, contenant habituellement 2 à 10% de ce dernier. La structure est constituée par une chaîne totalement saturée, conférant une excellente résistance à l'ozone, à la chaleur et aux intempéries, caractéristiques de cette classe d'élastomères [10].



Les paramètres variables de la macromolécule sont : le rapport éthylène propylène. la nature du diène, la teneur en diène, la masse moléculaire et la structure moléculaire.

En faisant varier le rapport éthylène/propylène, on peut obtenir des produits allant des matières plastiques aux élastomères. La nature du diène et sa teneur déterminent la vitesse de vulcanisation. La nature du diène peut également être responsable du comportement vis à vis d'un système de vulcanisation donné. La masse moléculaire et la structure moléculaire déterminent évidemment la viscosité, les caractéristiques de mise en œuvre et les propriétés mécaniques des vulcanisates [10].

II.4. Formulation :

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

II.4.1. Les plastifiants :

Dans le but de rendre le matériau moins cassant, il est généralement fait appel à des additifs appelés plastifiants. Ces composants améliorent certaines propriétés du matériau telles que la tenue à la chaleur par exemple, mais également ils facilitent la mise en œuvre du

Chapitre II : Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM)

mélange. En effet, les plastifiants permettent une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires et facilitent l'incorporation des différents ingrédients de la formulation et leur dispersion. Ainsi, ils contribuent aux propriétés mécaniques finales de l'élastomère après vulcanisation [1].

Les plastifiants peuvent être soit à base d'huile minérale, soit à base de produits d'origine animale ou de synthèse [1]. Les huiles naphthéniques sont largement utilisées pour la plus grande compatibilité, leur facilité d'incorporation et leur prix modéré. Les vulcanisats de l'EPDM qui en contiennent ont généralement une bonne résilience.

II.4.2. Les agents de vulcanisation :

Il s'agit d'un ensemble d'agents chimiques dont le rôle est de favoriser la formation des liaisons chimiques inter et intra-chaînes. Le choix du système de vulcanisation dépend du type de vulcanisation (au soufre ou par peroxyde principalement) [1].

Les élastomères sont constitués de macromolécules linéaires peu ramifiées. Lorsque l'on soumet un élastomère brut, tel quel, à une contrainte, ces molécules linéaires ont tendance à glisser les unes par rapport aux autres, de sorte que la déformation résultant de la contrainte est essentiellement irréversible.

Divers systèmes de vulcanisation sont possibles, l'EPDM peut être vulcanisé avec des systèmes à base de soufre ou de peroxyde.

- **Vulcanisation par soufre :**

La vulcanisation au soufre des élastomères oléfiniques contenant un pourcentage élevé (NR, IR, BR, SBR) ou faible (IIR, EPDM) d'insaturations génère une grande variété de ponts inter-chaînes soufrés, conférant ainsi des propriétés élastiques élevées à l'élastomère vulcanisé.

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

Au cours d'une vulcanisation accélérée au soufre, les insaturations du monomère diène activent la substitution des hydrogènes allyliques (labiles) par des ponts polysulfures [1].

Chapitre II : Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM)

- **Vulcanisation par les peroxydes :**

La vulcanisation par les peroxydes met en jeu un processus radicalaire. Sous l'action de la chaleur, le peroxyde se décompose en radicaux libres qui vont arracher un atome d'hydrogène à la macromolécule.

L'EPDM vulcanisé au peroxyde a plus faible valeur de déformation rémanente par compression à n'importe quelle température, mais particulièrement entre 100°C et 180°C. Bien que le peroxyde de dicumyle soit le plus employé, d'autres comme le di-tertiobutylperoxyde de triméthylcyclohexane ou le di-tertio-butylperoxyde d'isopropyl-benzène peuvent être utilisés quand on cherche une activité plus grande et moins d'odeur [14]. Les peroxydes sont utilisés, le plus souvent, avec des promoteurs de vulcanisation dans le but est d'activer la cinétique de réaction et d'augmenter la densité de réticulation.

II.4.3. Les charges :

Elles peuvent être soit renforçantes (afin d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice) soit non renforçantes (ajoutées pour des raisons économiques). Nous pouvons citer par exemple le noir de carbone (renforçant) et les argiles (renforçantes ou non) [1].

On distingue l'addition des charges « actives » et celle des charges « inactives ».

- Les charges actives sont caractérisées par l'extrême finesse de leurs particules et leur grande surface. Elles améliorent la qualité des vulcanisats, notamment en ce qui concerne le niveau des qualités mécaniques. Mais en raison même de leur grande surface, les charges actives ne peuvent être utilisées qu'à des doses relativement faibles, qui en général, ne dépassent pas 60 à 70 parties pour 100 parties de caoutchouc. Des dosages plus élevés diminueraient les possibilités d'usinage des mélanges bruts. Beaucoup de mélanges synthétiques ne peuvent se passer des charges actives quand il s'agit d'obtenir des qualités mécaniques supérieures, telles qu'elles sont exigées pour les bandes de roulement des pneus [19].

- Les charges inactives, de grain plus grossier, que les charges actives, donnent des vulcanisats, inférieurs au point de vue mécanique, notamment aux hautes doses. La transition entre les charges actives et inactives n'est pas nette dans certaines limites, c'est moins la nature chimique que la structure physique qui sont responsables de l'effet d'un caoutchouc [19].

Chapitre II : Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM)

II.4.4. Les stabilisants :

Ils sont utilisés en petite quantité (en raison de leur faible solubilité dans la matrice polymère) et ils ont pour rôle la protection de l'élastomère contre l'oxygène, l'ozone et les radiations UV. Les stabilisants sont soumis à des réglementations qui ont pour but de limiter des risques dus à leur emploi : par exemple, leur toxicité et nuisance pour l'environnement dans le cadre du stockage des déchets et du rejet des matériaux hors d'usage. Il s'agit en général de dérivés aminés ou phénoliques et de noirs de carbone [1].

II.4.5. Les composants spécifiques :

Ce sont des additifs introduits dans la formulation pour assurer certaines propriétés spécifiques et/ou pour des raisons économiques (afin de diminuer le coût de revient). Ils peuvent correspondre à des agents de mise en œuvre, des agents gonflants, des agents desséchants, des pigments, etc..... [1].

II.5. Propriétés :

II.5.1. Propriétés électriques :

L'EPDM possède d'excellentes caractéristiques mises en application en câblerie, pour isolation électrique.

Résistivité transversale :

$$\rho_t = 10^{12} \text{ à } 10^{15} \text{ } \Omega.\text{cm} \quad [33]$$

Permittivité relative :

$$\varepsilon_r \approx 3 \text{ à } 20 \text{ } ^\circ\text{C} \quad [34]$$

$$\varepsilon_r \approx 3.67 \text{ à } 90 \text{ } ^\circ\text{C} \quad [35]$$

Facteur de dissipation :

$$\tan \delta_{max} = 20.10^{-3} \text{ à } 20 \text{ } ^\circ\text{C} \quad [35]$$

$$\tan \delta_{max} = 40.10^{-3} \text{ à } 90 \text{ } ^\circ\text{C} \quad [35]$$

Rigidité diélectrique :

$$E = 20 \text{ à } 35 \text{ kV/mm} \quad [36]$$

Chapitre II : Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM)

II.5.2. Propriétés mécanique :

L'EPDM possède une bonne résistance à la traction :

$$R_T = 0.5 \text{ à } 1.5 \text{ Kg/mm}^2 \quad [36]$$

$$R_T = 4.2 \text{ N/mm}^2 \text{ à } 20^\circ\text{C} \quad [35]$$

Elle peut atteindre jusqu'à 21.4 N/mm² [37]

L'allongement à la rupture :

$$A\% = 300 \text{ à } 700 \% \quad [36]$$

$$A\%_{\min} = 200 \% \text{ à } 20^\circ\text{C} \quad [35]$$

Il peut atteindre des valeurs allant de 250 à 730 pour les EPDM Nordel.

Aux températures élevées supérieures à 140 °C, l'EPDM perd ses propriétés mécaniques [37].

II.6. Application :

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

- Isolation des câbles haute tension.
- Isolation et gainage simultanés (câbles pour machine à souder).

- Isolation moyenne tension (jusqu'à 35 kV).
- Isolation des fils d'allumage.
- Enrobage.
- Câbles spéciaux pour les machins de fer, les centrales nucléaires, la marine etc..
- Isolation basse tension.

II.7. Influence du vieillissement thermique sur les propriétés d'EPDM :

L'EPDM a une excellente résistance à la chaleur. La résistance à la dégradation se suit juste après celle des élastomères couteux tels que les polyacrylates.

II.7.1. Résistivité transversale :

Expérimentalement, la conductivité donc la résistivité des polymères suivant la loi d'Arrhenius [38] :

$$\rho_t = \rho_\infty \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{II. 1})$$

Avec : ρ_∞ résistivité limite à température infinie.

Chapitre II : Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM)

E (J. mol⁻¹) énergie d'activation du phénomène.

T (K) température absolue.

R constante des gaz parfaits.

Le tracé de $\log \rho_t$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est une droite dont le calcul de la pente permet d'obtenir E.

L'équation de cette droite est :

$$\log \rho_t = \frac{A}{T} + B \quad (\text{II. 2})$$

Avec A et B constantes caractéristiques du matériau.

La figure II.1 montre la variation de la résistivité d'un composite de nanotubes de carbone/polymère (CNT/ EPDM) en fonction du temps de vieillissement à des températures différentes. Pour accélérer le vieillissement thermique, des températures élevées sont utilisées [39]. Les matériaux composites présentent une chute de résistivité en continu avec le temps de vieillissement à toutes les températures. La baisse de résistivité est dramatique, soit plus de cinq ordres de grandeur. Ce changement de résistivité est très rapide à l'étape initiale, et ralentit progressivement [39].

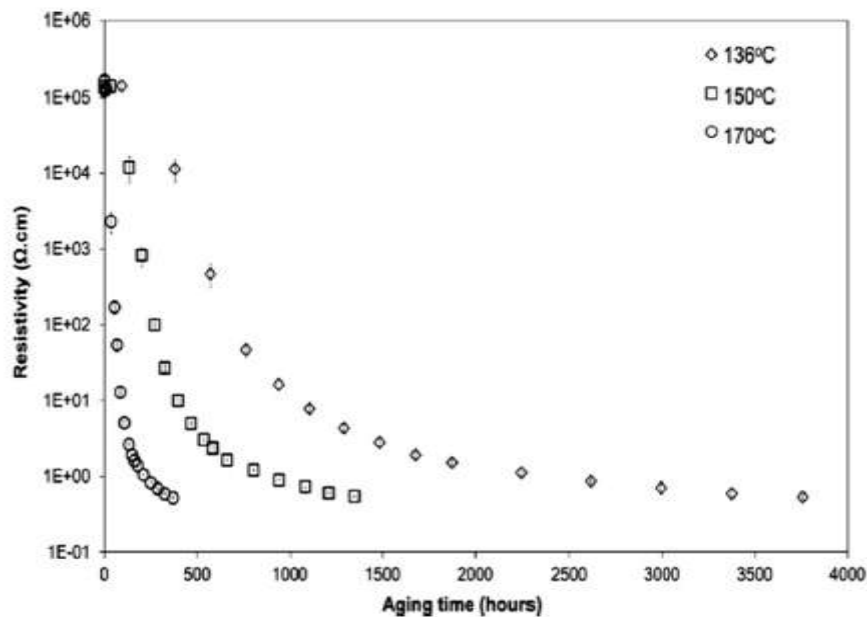


Figure II-1 : Variation de la résistivité électrique de CNT/EPDM en fonction du temps de vieillissement [39].

Chapitre II : Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM)

II.7.2. Perte de masse :

Des courbes EPDM avant et après l'exposition à un vieillissement thermique sont illustrées dans la figure II-2 [40], on peut voir que le vieillissement artificiel à 90°C n'a pas affecté la stabilité thermique de l'EPDM.

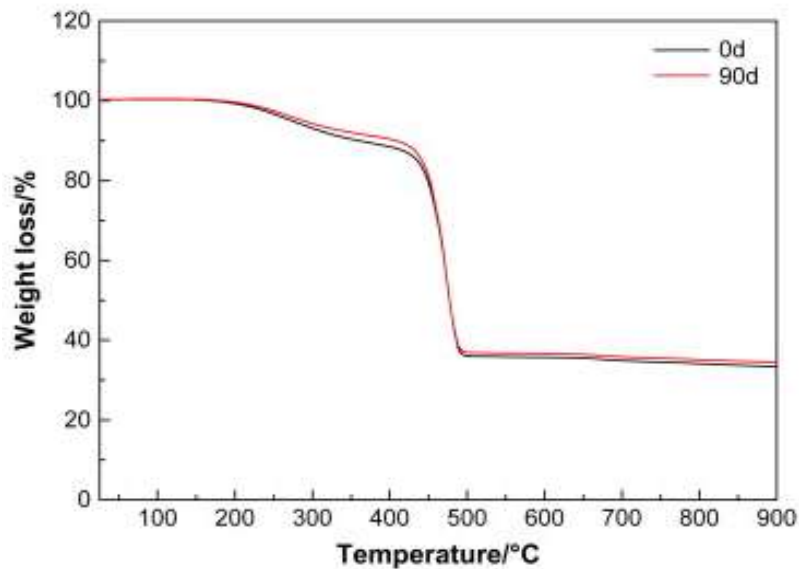


Figure II.2 : Perte de masse de l'EPDM en fonction de la température avant et après exposition à la température à 90°C pendant 90 jours [40].

II.7.3. Propriétés mécaniques :

En liaison avec sa structure chimique, les mélanges d'EPDM possèdent à long terme, une résistance au vieillissement et à la chaleur bonne à excellente.

L'allongement à la rupture d'un EPDM est représenté sur la figure II.3 [41], après une thermo-oxydation à 100°C. Pendant les 200 premières heures, les valeurs étaient plutôt stables, puis une diminution a été observée mais la diminution n'était pas très importante. Après 1500, nous observons une réduction de 25%.

La figure II.4 [42] montre l'allongement à la rupture d'un EPR sous différents temps de vieillissement à une température de 136°C. L'allongement à la rupture augmente au début du vieillissement jusqu'à 500 h environ et diminue ensuite rapidement au cours du temps.

La figure II.5 [43] présente les effets du temps de vieillissement artificiel sous un rayonnement ultra-violet à 50°C sur la résistance à la traction et l'allongement à la rupture.

Chapitre II : Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM)

On peut voir que l'allongement à la rupture diminue avec l'augmentation du temps de vieillissement. Après 90 jours de vieillissement, l'allongement à la rupture a diminué de 12,86%. La résistance à la traction augmente dans la première étape de vieillissement, puis diminue après 45 jours d'exposition. On voit que la résistance à la traction augmente généralement avec le vieillissement, de ce fait on peut dire que l'effet globale d'une exposition modérée à la chaleur est probablement bénéfique.

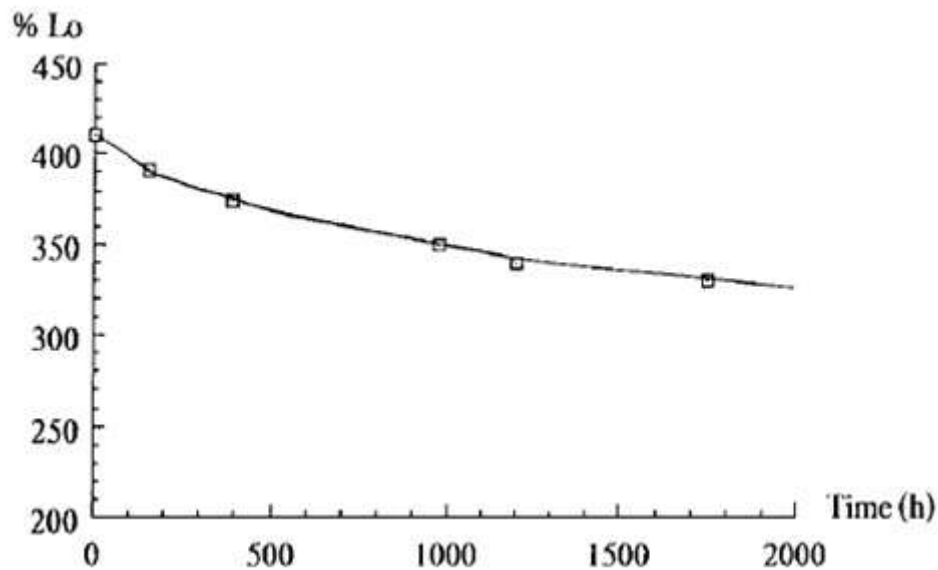


Figure II.3 : Variation de l'allongement à la rupture d'un EPDM réticulé en fonction du temps après thermo-oxydation à 100°C [41].

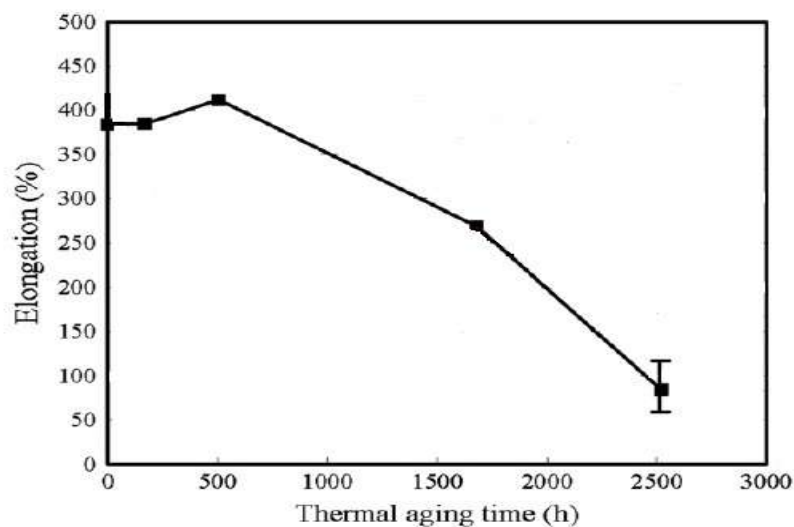


Figure II.4 : Variation de l'allongement à la rupture d'un EPR en fonction du temps de vieillissement à 136°C [42].

Chapitre II : Ethylène Propylène Diène Monomère (EPDM)

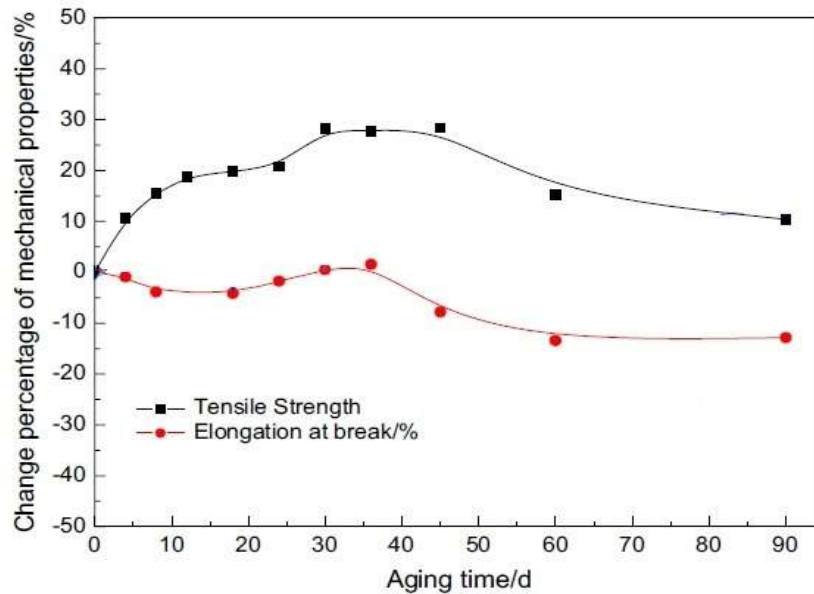


Figure II.5 : Variation de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction d'un EPDM en fonction du temps de vieillissement sous rayons UV[43].

II.8. Conclusion :

Ce chapitre donne une description du matériau, sa composition, sa formulation ainsi que ses propriétés. Le rapport quantitatif des monomères constituant le polymère lui attribue des propriétés spécifiques. La formulation fait intervenir des charges, des plastifiants et des agents de vulcanisation afin d'apporter à l'isolant les propriétés requises lors de son utilisation en service. Les propriétés obtenues que ce soit physico-chimiques, électriques ou mécaniques doivent être satisfaites pour l'utilisateur de ces isolants. C'est la raison pour laquelle les fabricants d'isolants travaillent sans cesse et plusieurs procédés de mise en œuvre sont recherchés.

Dans la dernière partie, nous avons exposé certains résultats de quelques chercheurs sur le thème étudié, mais ces résultats ne sont pas nombreux à décrire la dégradation thermique à long terme, surtout du point de vue physique. Nous essayons, à travers nos résultats, de donner plus d'informations et de détails, afin de bien connaître le matériau étudié.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux procédés expérimentaux utilisés pour l'évaluation pratique du phénomène du vieillissement thermique de l'EPDM. Pour cela, des essais électriques, mécaniques et essais de perte de masse ont été réalisés, afin de suivre l'évolution en fonction du temps de vieillissement la variation de ces caractéristiques.

III.1. Préparation des échantillons :

III.1.1. Mode opératoire :

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

Les différents constituants entrant dans la formulation du mélange sont :

- Le Nordel 2744 (pastilles d'EPDM) fabriqué par du Pont Dow Elastomères S. A. Suisse).
- craie EV (carbonate de calcium) et craie Whitetex (silicate d'aluminium anhydre), utilisés comme charges.
- Torada S 22 (huile minérale), comme plastifiant.
- la paraffine (cire blanche composée d'un mélange d'hydrocarbures saturés), utilisée comme lubrifiant.
- le vinyl silane (beta methoxy ethoxy), comme agent de pontage entre charges et élastomères.
- Perkadox comme agent de vulcanisation et le TAC (triallyl-cianurate) comme co-agent de réticulation ou activateur.
- le fletol H ou permanax TQ (trimethyldihydroquinoleine polymérisé) et le vulcanox ZMB (sel du zinc du mercaptobenzimidazole), comme agent anti -oxydants.

Pour préparer un mélange à base d'EPDM, quatre opérations principales sont nécessaires : la pesée des ingrédients, le mélangeage, la mise en forme et la vulcanisation. Le mélangeage des matières premières (élastomères, charges, plastifiants et les agents de mise en ouvres) est effectué à l'aide d'un mélangeur à cylindres (mélangeur ouvert) à 80°C pendant une demi-heure. Après avoir obtenu le mélange homogène sous forme d'un manchon, on introduit les agents de réticulation. Le mélange retiré du cylindre est laissé se refroidir sur une surface propre. Il est ensuite acheminé à la presse à vulcaniser, préalablement réglée à 180°C, où s'effectuent simultanément en 10 minutes la mise en forme et la vulcanisations à une force constante de 300 kN.

Les plaques obtenues ont une surface de (250×250) mm² et une épaisseur de 2 mm environ.

III.1.2. Découpage des éprouvettes :

Les plaques obtenues en mode opératoire sont découpées en éprouvettes de formes différentes, selon l'essai à effectuer.

Pour les essais électriques, on utilise des éprouvettes de forme circulaire de 78 mm de diamètre. Quant aux essais mécaniques et perte de masse, les éprouvettes sont découpées sous forme d'haltère (figure. III.1) conformément à la norme CEI 60811.1.1 [44].

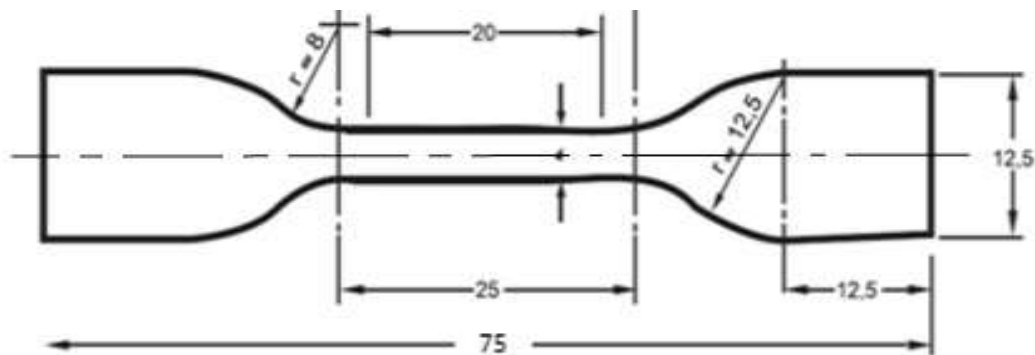


Figure. III-1 : Eprouvette en forme d'haltère [44].

III.2. Dispositifs expérimentaux :

Pour déterminer la variation des propriétés électriques et mécaniques de l'isolant en fonction du temps de vieillissement, nous avons exposé plusieurs éprouvettes dans une étuve à circulation d'air à une température constante 110°C, conformément aux normes CEI 60216.1 [45] et CEI 611 [46]. Nous avons ensuite effectué des prélèvements cycliques (0 h, 284 h, 623 h, 956 h, 1290 h).

Dans ce qui suit, nous allons décrire les différentes techniques expérimentales.

III.2.1. Conditionnement des éprouvettes :

Avant les essais les éprouvettes ont été conditionnées dans un dessiccateur (figure III.2) contenant du gel de silicone régénère à neuf, pendant au moins 24 h afin d'éliminer toute présence d'humidité.



Figure III.2 : Dessiccateur de conditionnement.

III.2.2. Mesure de la résistivité transversale :

Les essais de la résistivités transversale ont été effectués au laboratoire de l'entreprise Electro-Industries d'Azazga (Tizi-Ouzou) spécialisée dans la fabrication des transformateurs et des moteurs électriques. A l'aide d'un Téraohmètre de marque Klick nous avons mesuré la résistance transversale de l'éprouvette ainsi que son épaisseur à l'aide d'un palmer.



Figure III.5 : Téraohmètre.

Les essais ont été effectués sous une tension continue de 500 V, à une humidité relative de 52 % à la température ambiante de 20°C. La durée d'application de la tension est de 1mn 30 s, conformément aux normes CEI 60093 [47] et VDE 0303-3 [48].

Nous avons déterminé la résistivité transversale à l'aide de la relation suivante :

$$\rho_t = \frac{R S}{e} \quad (\text{III. 1})$$

Avec :

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

R : résistance de l'isolant en Ω .

S : surface de l'éprouvette en cm^2 .

e : épaisseur de l'éprouvette en cm.

La surface S est donnée par la formule suivante (voir figure III.6) :

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

avec :

d : diamètre de l'électrode garde.

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

On trouve dans notre cas $S = 23.75 \text{ cm}^2$.

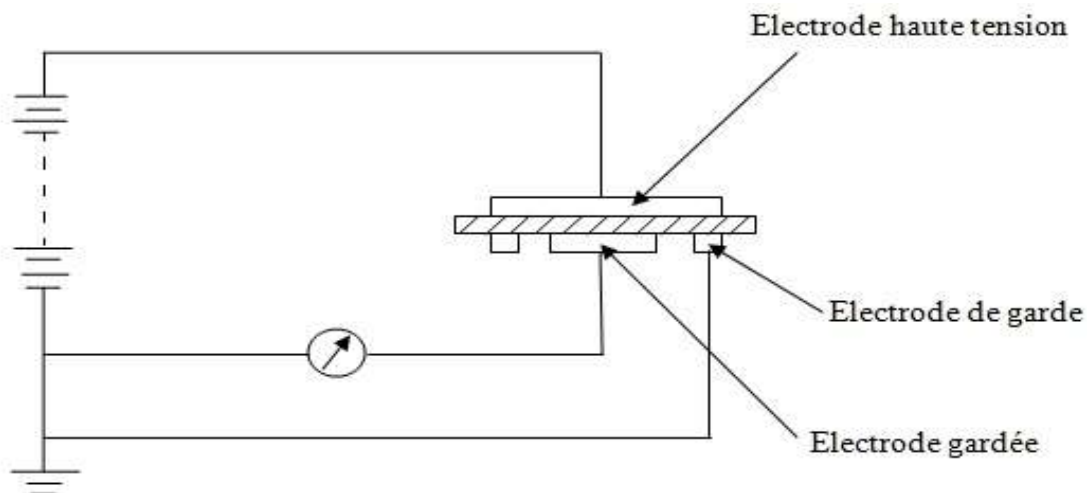


Figure. III.6 : Branchement type pour la mesure de la résistivité transversale [49].

III.2.3. Mesure des propriétés mécaniques :

L'appareil utilisé pour les essais mécaniques est une machine pour essai de traction de type C002NG0155ES44, au labo de génie mécanique (université de Tizi Ouzou). Elle est conçue pour étirer une éprouvette de dimensions données à une vitesse constante et appropriée d'application de la charge et pour mesurer la force de rupture par traction ainsi que l'allongement à la rupture. L'appareil comprend un dynamomètre muni de mâchoires exerçant un effort de traction croissant. L'une des mâchoires est fixe, l'autre se déplace à une vitesse constante (figure. III.3).

Avant l'essai, nous avons mesuré la section droite de l'éprouvette à étirer. C'est sur cette partie que se produit la rupture. L'essai consiste à soumettre l'éprouvette à la traction, à une vitesse de réglage constante (250mm/mn dans notre cas) jusqu'à sa rupture.



Figure. III-3 : Machine à traction pour essais mécaniques.

- **Mesure de la résistance à la traction :**

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

$$RT = \frac{F_t}{S} \quad (III. 3)$$

avec : RT résistance à la traction en N/mm².

F_t force de traction en N.

S section droite de l'éprouvette en mm².

- **Mesure de l'allongement à la rupture :**

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

$$A\% = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad (\text{III. 4})$$

avec : L₀ : longueur initiale la section droite de l'éprouvette (L₀ = 20 mm).

L : longueur après rupture de l'éprouvette donné par la machine.

III.2.4. Mesure de la perte de masse :

Les essais de perte de masse ont été réalisés, au labo Commun d'Analyses physico-chimiques au département biologie, université de Tizi Ouzou. Nous avons utilisé une balance électrique BP 121 S, de marque Sartorius, de précision de 10⁻⁴ g, max = 120 g.



Fig. III-4 : Balance électrique pour perte de masse.

Nous avons pesé chaque éprouvette avant vieillissement, soit m_0 la masse trouvée. Ensuite nous avons effectué des pesées après chaque prélèvement, soit m la nouvelle masse trouvée.

La perte de masse de l'isolant est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta m}{m} \% = \frac{m_0 - m}{m} \times 100 \quad (\text{III. 5})$$

III.2.5. Changement de couleur :

Au cours de leur dégradation, les polymères organiques tels que les élastomères, subissent, comme beaucoup d'autres isolants, un changement de couleur, qui signifie une modification de leur structure. Afin de mettre en évidence cette propriété, nous avons surveillé les échantillons au cours du vieillissement et pris des photographiés à chaque fois qu'un changement de couleur apparaît.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus lors des essais de vieillissement thermique sur des éprouvettes de l'EPDM, suivis des analyses et des discussions. Ces résultats portent sur l'évolution de la résistivité transversale comme propriété électrique, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture comme propriétés mécaniques et la perte de masse et le changement de couleur comme propriétés physiques.

IV.1. Influence du vieillissement thermique sur la résistivité transversale de l'EPDM :

La variation de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement est représentée sur la figure IV.1. Comme le montre la figure, la résistivité transversale présente de légères augmentations en fonction du temps de vieillissement, elle varie entre $5,91 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ et $14,46 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$. Nous pouvons expliquer cette augmentation par une diminution de l'humidité dans le matériau. Quant à la diminution elle serait peu être due, à la conduction ionique, ainsi que l'injection des porteurs de charges par les électrodes.

On peut donc dire que cette caractéristique n'a pas été affectée par le vieillissement, et l'isolant garde pratiquement intactes ses performances vis-à-vis de la conductivité électrique.

D'autres travaux ont été réalisés sur d'autres matériaux comme le PRC étudié par D. LABBACI et N. SAIDOUN [25]. Ces travaux ont montré que la résistivité transversale sous 90°C oscille entre $8 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ et $17 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$. Par contre sous 150°C les valeurs varient entre $5 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ et $21 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$. Les résultats obtenus présentent de légères variations en fonction du nombre de cycles de vieillissement et ce pour les deux températures.

M. NEDJAR [50] a mesuré la résistivité transversale de l'isolant PVC à différentes températures (20°C , 80°C , 100°C et 120°C). Les résultats trouvés ont montré que la résistivité transversale diminue en fonction du temps de vieillissement thermique.

D'après les résultats qu'on a obtenu, la résistivité transversale de l'EPDM est plus grande que celle du PVC du PRC.

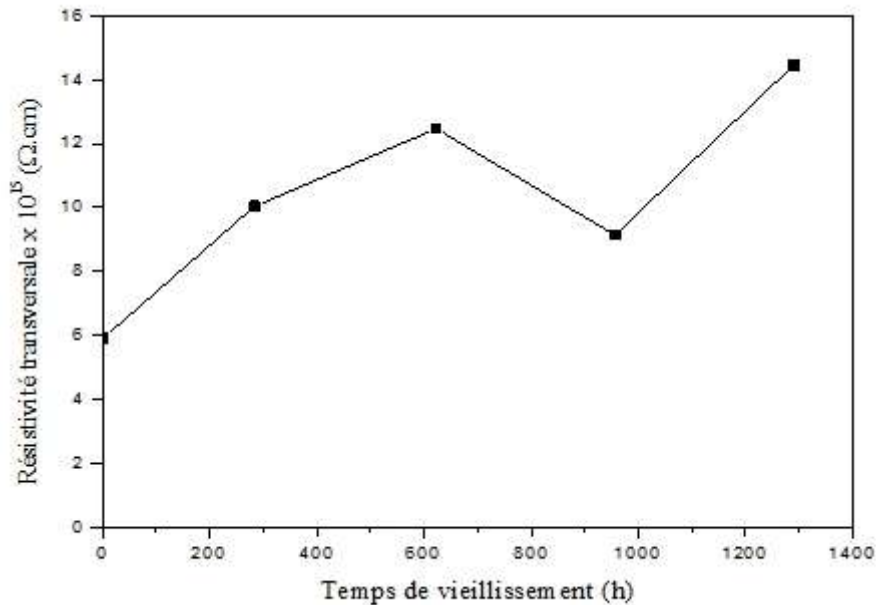


Figure IV.1 : Variation de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement à $T = 110^{\circ}\text{C}$.

IV.2. Influence du vieillissement thermique sur les propriétés mécaniques de l'EPDM :

Pour étudier le comportement mécanique de l'EPDM sous la contrainte thermique, des éprouvettes sous formes d'haltère de dimensions normalisées [14] ont subies un vieillissement thermique à une température de 110°C . Nous avons effectué des prélèvements cycliques pour mesurer les propriétés mécaniques de l'EPDM à savoir la résistance à la traction et l'allongement à la rupture.

IV.2.1. La résistance à la traction (RT) :

Avant vieillissement, la valeur de la résistance à la traction était de $2,45 \text{ N/mm}^2$ (figure IV.2). Ce résultat n'est pas conforme aux recommandations de la norme CEI 60502 [51] qui exige une valeur minimale de $4,2 \text{ N/mm}^2$ pour l'EPDM.

Après vieillissement, nous constatons que la résistance à la traction garde à peu près, avec le temps de vieillissement, la même valeur initiale. Elle augmente parfois légèrement pour

atteindre 2.96 N/mm². Ce résultat est semblable à celui présenté auparavant à la figure II.5 [43]. L'augmentation de la résistance à la traction est attribuée à l'amélioration de la qualité de l'isolant due à la réticulation. La résistance à la traction augmente généralement avec le vieillissement, de ce fait on peut dire l'effet globale d'une exposition modérée à la chaleur est probablement bénéfique [43].

L. Boukezzi a étudié le vieillissement thermique du PRC (polyéthylène réticulé chimiquement) [52], après une exposition prolongée à la chaleur, il a constaté que la résistance à la traction présente des variations décroissantes en fonction du temps de vieillissement.

Pour d'autres matériaux comme le PVC étudié par M. NEDJAR [50], il a trouvé que la résistance à la traction diminue puis augmente pour les températures 80°C et 100°C, par contre pour 120°C et 140°C la résistance à la traction croît en fonction du temps de vieillissement.

On peut constater que la résistance à la traction des polymères après vieillissement décroît généralement, cette décroissance est d'autant plus accentuée que la température est élevée.

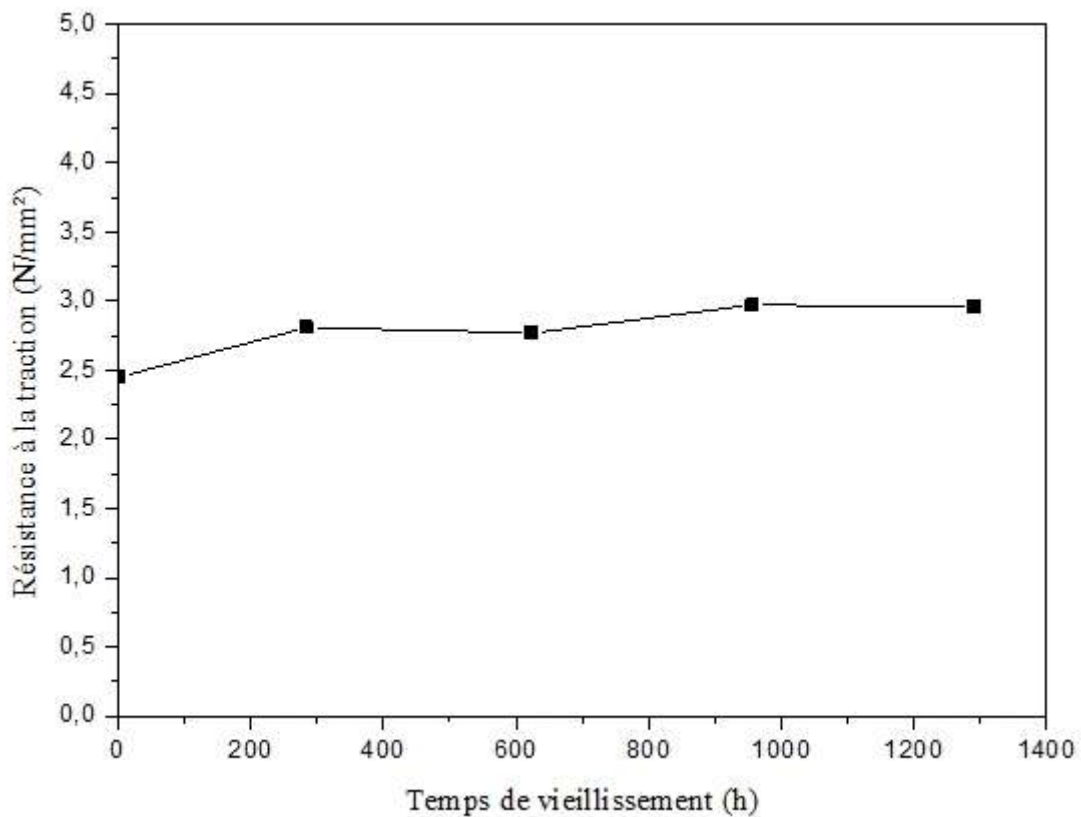


Figure IV.2 : Variation de la résistance à la traction en fonction du temps de vieillissement à T = 110°C .

IV.2.2. Allongement à la rupture (A%) :

Avant vieillissement, la valeur de l'allongement à la rupture était de 491.62% (figure IV.3). Ce résultat est conforme aux recommandations de la norme CEI 60502 [44] qui exige une valeur minimale de 200%.

Après vieillissement, cette caractéristique a été affectée par le vieillissement. Nous constatons une diminution de cette caractéristique au cours du vieillissement. Ce résultat est similaire à celui trouvé par d'autres chercheurs [41, 50, 53].

D'après Bouguedad et al. [14] et Boukezzi et al. [53] cette diminution est d'autant plus rapide que la température de vieillissement est plus grande.

Nous pouvons interpréter la diminution de l'allongement à la rupture par une rupture de chaînes carbonées du matériau et à une perte de plastifiants.

L'allure de l'allongement à la rupture présentée sur la figure IV.3 est en accord avec celles obtenues par d'autres auteurs [14].

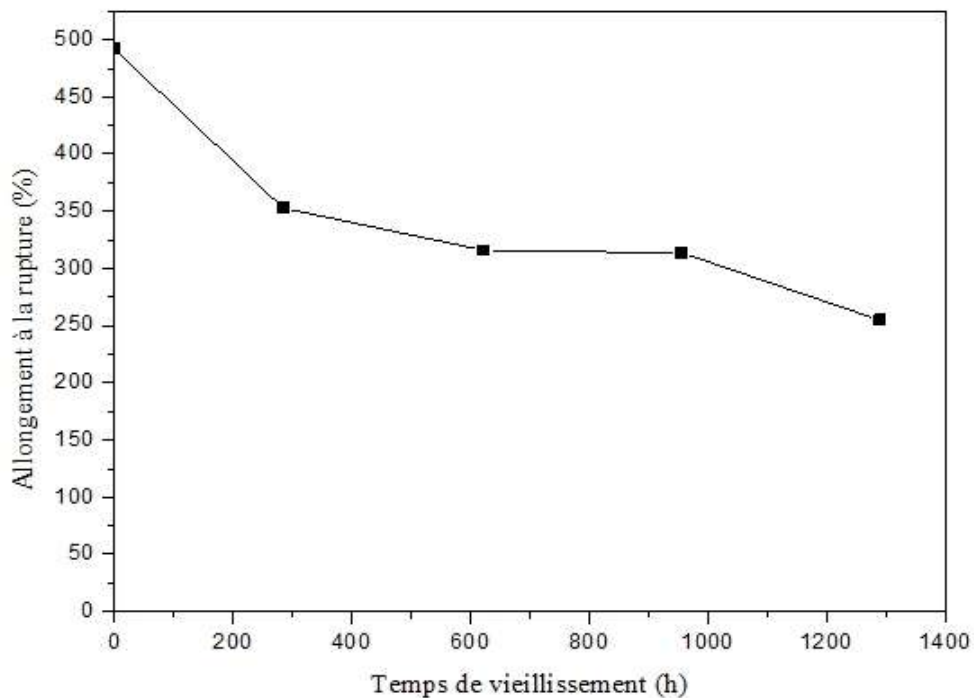


Figure IV.3 : Variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement à T = 110°C .

IV.3. Influence du vieillissement thermique sur les propriétés physiques de l'EPDM :

IV.3.1. Pertes de masse :

Nous avons représenté à la figure IV.4 la variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement pour la température de 110°C.

Nous constatons que la perte de masse augmente considérablement en fonction du temps de vieillissement. Le même phénomène a été observé dans une étude récente concernant le vieillissement thermique de l'EPDM à 100°C effectuée jusqu'à 4000 h [14]. Nous n'avons pas trouvé de normes donnant des prescriptions pour la perte de masse pour l'EPDM. Nous pouvons expliquer cette augmentation de perte de masse par le fait que l'huile utilisée comme plastifiant est une huile de faible viscosité donc très volatile.

D'autres chercheurs [40] ont utilisé la méthode de l'analyse thermogravimétrique (TGA) pour étudier la perte de masse de l'EPDM. Cette étude a montré que cette perte de masse augmente avec la température d'essai et que le processus de déclenchement de celle-ci est initié par l'évaporation de l'huile utilisée comme plastifiant [10].

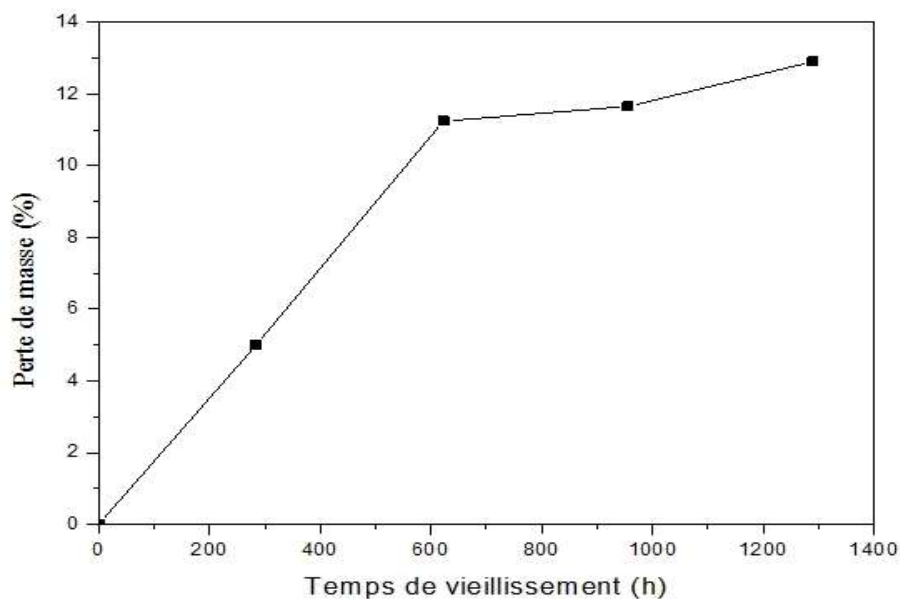


Figure IV.4 : Variation de la perte de masse en fonction du temps de vieillissement à T = 110°C.

Si nous analysons les résultats obtenus (figure IV.4) du point de vue quantitatif, on constate que la dégradation se fait selon deux phases, avec différentes vitesses. Les mêmes résultats ont été trouvés sur un autre isolant par un autre chercheur [53]. La vitesse de dégradation est donnée par l'expression suivante [14].

$$V = \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} [h^{-1}] \quad (\text{IV. 1})$$

Avec :

m : masse de l'échantillon.

dm : variation de la masse.

dt : variation du temps de vieillissement.

Si nous assimilons la courbe de la figure IV.4 ci-dessus par la succession de deux zones linéaires, nous résumons les résultats obtenus dans le tableau IV.1 suivant :

Phase	1	2
Intervalle de temps de vieillissement (h)	0-623	623-1290
Variation de perte de masse (%)	11,25	1,67
Vitesse de dégradation ($10^{-3} \cdot h^{-1}$)	1,8	0,002

Tab. IV.1 : Vitesse de dégradation à T = 110 °C.

Nous constatons que la vitesse de dégradations est très importante au début du vieillissement puis diminue au cours de la phase suivante. Ces résultats sont similaires avec ceux trouvés à une température de vieillissement de 100°C [14].

La perte de masse est due à la perte d'adjuvants (évaporation des produits volatiles et produits de décomposition) [14, 53, 50].

IV.3.2. Changement de couleur :

Nous avons représenté dans la figure IV.5 des photographies montrant le changement de couleur apparu au cours du vieillissement, pour la température 110 °C.

Avant vieillissement, les éprouvettes avaient une couleur crème clair. Après vieillissement nous n'avons remarqué presque aucun changement de couleur des éprouvettes, et ce jusqu'à 1290 h de vieillissement où des points noir sont observés sur la surface des éprouvettes.

Nous pensons que le changement de couleur est dû à la dépolymérisation et à la décomposition du matériau, et donc une conséquence importante montrant la dégradation de celui-ci.

D'autres travaux sur d'autres isolants de câbles ont mis en évidence ce changement de couleur (M. Nedjar [50] sur le PVC, L. Boukzzi [52] sur le PRC). Le changement de couleur est attribué à la formation des doubles liaisons conjuguées $(-CH=CH-)_n$ dans la structure moléculaire du matériau au cours de la dégradation thermique [14].



Avant vieillissement



Après vieillissement à 1290 h

Figure IV.5 : Changement de couleur de l'EPDM au cours du vieillissement à la température de 110°C.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié le vieillissement thermique de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM), isolant électrique utilisé dans l'isolation des câbles électriques moyenne et basse tension. Nous nous sommes intéressés à l'évolution en fonction du temps de vieillissement pour une température de 110°C, de la résistivité transversale comme propriété électrique, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture comme propriétés mécaniques et la perte de masse et le changement de couleur comme propriétés physiques de l'EPDM.

Au début du vieillissement, nous avons obtenu une amélioration de la qualité de l'isolant. Cette amélioration est caractérisée par l'augmentation de la résistance de l'isolant. La résistivité transversale n'a pas été affectée par le vieillissement et reste supérieure à 10^{15} Ω .cm.

Après vieillissement, la résistance à la traction garde à peu près, avec le temps de vieillissement, la même valeur initiale mais reste inférieure à la valeur recommandée par la norme en vigueur.

Quant à l'allongement à la rupture, il présente une valeur largement supérieure à la valeur normalisée. Néanmoins, il a été affectée par le vieillissement sous l'action de la température à 110°C. En effet, nous avons constaté une diminution de cette caractéristique et a atteint 51,8% de sa valeur initiale au bout de seulement 1290 h. Cette diminution est liée à la dégradation thermo-oxydante qui s'accompagne de coupure de chaînes. Ces coupures de chaînes contribuent à la formation de divers composés carbonyles et d'hydroxydes qui sont responsables de la perte des performances de l'EPDM durant le vieillissement.

Ces pertes de performances de l'isolant ont été aussi mises en évidence par la dégradation des propriétés physiques. Nous avons constaté un changement de couleur sur la surface des éprouvettes au bout de 1290 h, qui tend à devenir de plus en plus marron, et une perte de masse qui est due à la perte d'adjuvants (évaporation des produits volatiles et produits de décomposition).

En conclusion, nous pouvons dire que mis à part l'allongement à la rupture qui s'est dégradé rapidement, nous n'avons pas pu observé une dégradation conséquente des autres caractéristiques. Nous avons souhaité continuer le vieillissement thermique pour des temps plus long et travailler aussi sur d'autres propriétés de l'isolant jusqu'à la dégradation du matériau, afin de déterminer le profil d'endurance thermique du polymère. Mais faute de

temps et de disponibilité de matériel, nous n'avons pas pu réalisé cet objectif. Néanmoins, ce travail nous a été bénéfique, puisqu'il nous a permis d'approfondir nos connaissances sur les matériaux isolants solides très utilisés en Electrotechnique et nous a permis de découvrir et de manipuler avec d'autres dispositifs expérimentaux, ce qui représente pour nous une initiation à la recherche.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. BEN HASSINE, “ Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d’une protection externe en EPDM de jonction rétractables à froid”, Thèse de doctorat, Spécialité “Mécanique - Matériaux”, Ecole Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, Paris, 29 Octobre 2013.
- [2] N. LAHOUD, “Modélisation du vieillissement des isolants organiques sous contrainte électrique. Application à la fiabilité des matériaux”, Thèse de doctorat, Spécialité Génie Electrique, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2009.
- [3] G. TEYSSÉDRE, L. BOUDOU, “ Polymères et composites pour l’électrotechnique ”, Techniques de l’ingénieur, d 2335, 2010.
- [4] C. GUILLERMIN, “Vieillissement électrique et thermique d’un composite résine époxyde-silice : étude des charges d’espace et de la conduction”, Thèse de doctorat, Spécialité “ Physique ” Option “Matériaux”, l’Ecole Doctorale de Physique Université Joseph Fourier Grenoble I, 17 mai 2004.
- [5] K. ZAHIA, “Contribution à l’étude de l’effet des décharges électriques sur la surfaces d’un solide isolant sous tension alternative 50 Hz”, Mémoire fin d’études Ingénieur, UMMTO, 2008 .
- [6] C. MENGUY , “Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides”, Techniques de l’ingénieur , d 2310, 1997.
- [7] J. C. DUBOIS, “ Propriétés diélectriques des plastiques”, Techniques de l’ingénieur, am 3140, 2001.
- [8] L. OURIDA, B. SOUAD, A. ROUZA, “Caractérisation diélectrique du PRC vieilli thermiquement utilisé dans les câbles MT”, Mémoire fin d’études Ingénieur, UMMTO, 2001.
- [9] R. FOURNIÉ, R. COELHO, “Diélectriques - Bases théoriques”, Techniques de l’ingénieur, d 2300, 2000.

- [10] D. BOUGUEDAD, “ Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l’EPDM”, Mémoire de magister, Spécialité électrotechnique, UMMTO, 2002.
- [11] Z. AIT-SAAD, “ Vieillissement électrique du polyester-imide et du polyamide imide utilisés dans les machines électriques”, Mémoire magister, Spécialité électrotechnique, UMMTO, 2012.
- [12] R. COELHO, B. ALADENIZE, “ propriétés diélectriques des matériaux isolants ”, Edition Paris Hermès, pp 185, 1993.
- [13] R. FOURNIE, “ Les isolants électrotechnique, concepts et théories ”, Edition Paris Eyrolles, pp 157, 1986.
- [14] D. BOUGUEDAD, “ Influence du vieillissement thermique sur les propriétés l’EPDM”, Thèse de doctorat, Spécialité électrotechnique, UMMTO, 2010.
- [15] R. PERRIN, J. P. SCHARFF , “ Chimie industrielle ”, volume 1, Edition Masson, 1995.
- [16] M. BIRON, “Caractérisation et contrôle des matières plastiques ”, Technique de l’ingénieur, am 3272, 2013.
- [17] J. P. MERCIER, E. MARECHAL, “ Chimie des polymères ”, 1993.
- [18] R. PERRIN, J. P. SCHARFF , “ Chimie industrielle ”, volume 2, Edition Masson, 1995.
- [19] K. WINNACKER, L. KUHNER , “ Chimie Organique ”, Edition Eyrolles, 1968.
- [20] J. MARTINEZ-VEGA, “Matériaux diélectrique pour le génie électrique 1.propriétés, vieillissement et modélisation”, Edition Paris Lavoisier, pp. 157, 2007.
- [21] F. AMGHAR, M. AINDAR, “Caractérisation mécanique et physico-chimique du polyéthylène à haute densité après vieillissement thermique”, Mémoire de fin d’étude, Ingénieur d’état en génie mécanique, UMMTO, 2011.
- [22] B. FAYOLLE, J. VERDU, “Vieillissement physique des matériaux polymères”, Technique de l’ingénieur, cor 108, 2005.
- [23] J. M. DORLOT, J. P. BAILON ET J. MASOUNAVE, “Les matériaux”, Edition de l’école polytechnique de Montréal, 1980-1986.

- [24] R. FOURNIE, “ Essai mécaniques de dégradation, application industrielles ”, Edition Paris Eyrolles, pp. 1-16, 1990.
- [25] D. LABBACI, N. SAIDOUN, “Influence du vieillissement thermique cyclique sur les propriétés du PRC utilisé dans les câbles MT”, Mémoire de fin d’étude, Ingénieure d’état en électrotechnique, UMMTO, 2002.
- [26] J. C. DUBOIS, “Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation ”, Techniques de l’ingénieur, am 3152, 2011.
- [27] J. VERDU, “Vieillissement des plastiques”, AFNOR Technique, Edition Eyrolles, Paris 1984.
- [28] E. RICHAUD, J. VERDU, “ Vieillissement chimique des polymères – Mécanismes de Dégradation”, Technique de l’ingénieur, am 3151, 2011.
- [29] G. Y. HUA, L. SONG, “Study on the flammability and thermal degradation of a novel intumescent flame retardant EPDM composite”, Procedia Engineering, Vol. 62, pp. 371-376, 2013.
- [30] F. B. BALDWIN, P. BORZEL, C. A. Cohen, H. S. Makowski, J.F. Van de Castle, “The influence of residual olefin structure on EPDM vulcanization”, Rubber Chemistry and Technology ”, Vol. 43, pp. 522-548, 1970.
- [31] K. C. BARANWAL, G. A. LINDSAY, “Diene termonomer type and EPDM properties”. Rubber Chemistry and Technology, Vol.45, pp. 1334-1347, 1972.
- [32] F. DELOR, G. TEISSEDRE, M. BABA, J. LACOSTE, “ Ageing of EPDM-2. Role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation ”, Polymer Degradation and Stability, vol. 60, pp. 321-331, 1998.
- [33] B. FALLOU, J. J. BLANCHARD, “Matériaux isolants solides. Caractéristiques électriques”, Techniques de l’ingénieure, k712, 1988.
- [34] M. PAYS, “ Câbles de transport d’énergie. Technologie caractéristiques”, Techniques de l’ingénieure, D4520, 1996.
- [35] CEI 60502, “Câbles d’énergie à isolant extrudé et leurs accessoires pour des tensions assignées de 1KV ($U_n=1,2\text{ kV}$) à 30 kV ($U_n=36\text{ kV}$)”, 2005.

- [36] R. Dupont, "Elastomères. Les grandes fabrications. Câbles électriques", Techniques de l'ingénieur, A 7720, A7, Août 1984.
- [37] R. W. BEDWELL, "Le Nordel, caoutchouc hydrocarboné", Fiches techniques de Du Pont, 1982.
- [38] J. C. DUBOIS, "Propriétés diélectriques ", Techniques de l'ingénieur, A3140, 1984.
- [39] Z. LI, K. S. MOON, Y. YAO, K. HANSEN, K. WATKINS, L. MORATO, C. P. WONG, "Carbon nanotube /polymer nanocomposites: Sensing the thermal aging condition of electrical insulation components ", Carbon, Vol. 65, pp. 71-79, 2013.
- [40] Q. ZHAO, X. LI, JIN GAO, "Aging behavior and mechanism of ethylene-propylene-diene-monomer (EPDM) rubber in fluorescent UV/ condensation weathering environment", Polymer Degradation and Stability, Vol. 94, pp. 339-343, 2009.
- [41] F. DELOR-JESTINA, J. LACOSTE, N. BARROIS-LOUDIN, C. CARDINET, J. LEMAIRE, " Photo-thermal and natural ageing of ethylene-propylene-diene-monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents", Polymer Degradation and Stability, Vol. 67, pp. 449-477, 2000.
- [42] Y. T. HSU, K. S. CHANG-LIAO, T. K. WANG, C.T. KUO, "Correlation between mechanical and electrical properties for assessing the degradation of ethylene-propylene-rubber cables used in nuclear power plants", Polymer Degradation and stability, Vol. 92, pp. 1297-1303, 2007.
- [43] Q. ZHAO, X. LI, J. GAO, "Aging of ethylene-propylene-diene-monomer (EPDM) in artificial weathering environment", Polymer Degradation and Stability, vol. 92, pp. 1841-1846, 2007.
- [44] CEI 60811.1.1, "Méthodes d'essais communes pour les matériaux d'isolation et de gainage des câbles électriques. 1^{ère} partie : méthodes d'application générale. Section 1 : mesure des épaisseurs et des dimensions extérieures. Détermination des propriétés mécaniques", 1993.
- [45] CEI 60216.1, "Matériaux isolants électriques. Propriétés d'endurance thermique. 1^{ère} partie : Méthodes de vieillissement et évaluation des résultats d'essai ", 2001.

- [46] CEI 611, “Guide pour la préparation de procédures d’essais pour l’évaluation de l’endurance thermique des systèmes d’isolation électrique”, 1978.
- [47] CEI 60093, “ Méthodes pour la mesure de la résistivité transversale et de la résistivité superficielle des matériaux isolants électriques solides”, 1996.
- [48] VDE 0303-3, “ Mesure de la résistance électrique des matériaux non métalliques ”, 1983.
- [49] J. F. MOREL, “ Mesures électriques des matériaux diélectriques solides”, Techniques de l’ingénieur, r1115, 2009.
- [50] M. NEDJAR, “Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l’isolation des câbles de haute tension”, Thèse de Magister, Université de Tizi-Ouzou, 1991.
- [51] CEI 60502, “ Câbles d’énergie à isolant extrudé et leurs accessoires pour des tensions Assignées de 1kV ($U_n = 1,2 \text{ kV}$) à 30 kV ($U_n = 36\text{kV}$) ”, 2005.
- [52] L. BOUKEZZI, “Influence du vieillissement thermique sur les propriétés électriques et mécaniques du PRC utilisé dans l’isolation des câbles moyenne tension”, Thèse de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 2000.
- [53] L. BOUKEZZI, M. NEDJAR, L. MOKHNACHE, M. LALLOUANI, A. BOUBAKEUR, “Thermal aging of cross-linked polyethylene”, Annales de Chimie, Science des Matériaux, Vol. 31 N° 5, pp. 561-569, 2006.

Annexe

Prescriptions de la norme CEI 60502 pour l'EPDM :

A 1. Prescriptions pour les essais électriques de type :

- a- Résistivité transversale à 90°C : $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$.
- b- Constante d'isolement à 90°C : 3.67.
- c- Pertes diélectriques en fonction de la tension à température ambiante
($\frac{U_0}{U} > \frac{6}{10} \text{kV}$) :
 - $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ à $U_0 = 20 \cdot 10^{-3}$.
 - Variation maximale de $\text{tg}\delta$ entre $0.5 U_0$ et $2U_0 = 2.5 \cdot 10^{-3}$.
- d- Pertes diélectriques en fonction de la température à 2kV :
 - $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ à température ambiante : $20 \cdot 10^{-3}$.
 - $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ à 90°C : $40 \cdot 10^{-3}$.

A 2. Prescriptions d'essai pour les essais mécaniques des matériaux pour enveloppes isolantes (avant et après vieillissement) :

a- Avant vieillissement :

- Résistance à la traction minimale : 4.2 N/mm^2 .
- Allongement à la rupture minimal : 200%.

b- Après vieillissement à 135°C pendant 7 jours :

- Résistance à la traction : variation max $\pm 30\%$.
- Allongement à la rupture : : variation max $\pm 30\%$.

Variation : différence entre la valeur médiane obtenue après vieillissement et la valeur médiane obtenue sans vieillissement (%).