N° d'ordre : ......FS / UMBB / 2020

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية République Algérienne Démocratique et Populaire وزارة التعليم العالي و البحث العلمي Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique جامعة أمحمد بوقرة بومرداس Université M'hamedBougara de Boumerdès



### Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière: Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

MEKKI Khadidja

GOUDJIL Djamila

25 Novembre 2020

#### Thème

# Caractérisation du polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) utilisé dans le revêtement des câbles électriques et étude son vieillissement thermique

M <sup>me</sup> SOUAG Rafika	Maitre de conférences A	FS-UMBB	Présidente
M <sup>me</sup> GUERFI Nabila	Maitre de recherche	CRTSE	Promotrice
M <sup>me</sup> GUEMMOUR Hind	Maitre de conférences B	FS-UMBB	Examinatrice
M <sup>me</sup> SEDDIKI Nesrinne	Maitre de conférences A	FS-UMBB	Co-promotrice

#### Remerciements

Nos sincères remerciements vont en premier lieu à notre Bon Dieu, le tout puissant qui nous donne la force et la santé pour réaliser ce travail vue les conditions vécues par le pays et le monde par le COVID'19.

Ce travail a été réalisé dans le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (**CRTSE**), sous la direction de D'N.GUERFI. Nous tenon lui exprimer toute notre gratitude pour nous avoir proposé ce sujet et avoir suivi sa réalisation avec compétence, et pour les encouragements et les conseils qu'elle nous a prodigué tout au long de cette étude.

Nos vifs remerciements s'adressent également au D'N.SEDDIKI, Maitre de conférences (Université de Boumerdès) d'êtrela Co-directrice de ce mémoire, pour son aide, ses encouragements, et sa grande disponibilité tout au long de l'élaboration de ce mémoire.

Nos reconnaissances s'adressent également au président de jury, D<sup>r</sup>R.SOUAGd'avoir accepté de présider notre travail. Tout de même, nos remerciements vont à l'examinateurD<sup>r</sup> H.GUEMMOUR d'avoir accepté examiner notre travail malgré les conditions et les circonstances vécus par le pays.

Nous remercions du fond du cœur M<sup>me</sup>A.Loucif, responsable de contrôle de qualité de l'UNICAB (Biskra), de nous avoir réalisé les essais mécaniques.

Nous adressons nos remerciements aussi aux responsables du centre CRTSE par voie hiérarchique à leur tête le Directeur M<sup>r</sup>A.BENKRID pour nous avoir permis d'accéder aux laboratoires de l'unité élaboration du silicium d'El HARRACH.

Nous remercions vivement M'K.WAAD Chef de département de la chimie à l'Université de Boumerdès pour son soutien tout au long de nos années d'études.

Enfin, nous remercions tous nos camarades de la promotion que nous aimons tant pour leur sincère amitié et leur confiance.

A tous ces intervenants, nous présentons nos remerciements et nos respects





Á ma très chère mère, Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être, que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés. Puisse le Bon Dieu, vous accorder la santé, le bonheur et une longue vi.

À ma grand-mère chérie, Qui m'a accompagnée par des prières, sa douceur, je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours. Puisse Allah vous prête une longue vie, la santé et le bonheur.

À la mémoire de mon grand-père et mon frère, J'aurais tant aimé que soyez présents. Qu'Allah ait vos âmes dans sa sainte miséricorde.

À toute ma famille : ABDA, MOHAMED, KADA, HADIL, AMINE, SERINE, ISMAIL, MANSOUR, ILIANA, AYET, MARIA et LINA source de joie, d'espoir et de motivation.

À mes amis: KHADIDJA.H, WALID, KHADIDJA.A, CHAIMA, OUISSEM, ABDALLAH, MOHAMED, FERIEL AMINA, NASRO et IMEN, en souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble.

À mon cher binôme DJAMILA et toute sa famille.

À tous les professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.

À La lumière de ma vie, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, la prunelle de mes yeux

#### À toi mon petit RAHIM

Une spéciale dédicace à cette personne qui compte énormément pour moi, et a qui je porte beaucoup de tendresse et du respect.

À toi HAMZA

Khadidja

### **Dédicaces**

À l'homme de ma vie, mon exemple éternel, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à toi mon père.

À ma très chère mère Quoi que je fasse ou que je dise, je ne pourrai te remercier comme il se doit. Ton affectation me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

À mon soutien moral, source de joie et de bonheur, mes très chères sœurs : HAMIDA, IMENE, IKRAM. Pour l'encouragement et l'amour qu'elles me réservent je leurs souhaite une vie pleine de bonheur et de succès.

À mes très chers frères : ABDLATIF, MIHOUB et AIMNE. Mes deux belles sœurs.

À ma très chère nièce MIRAL.

À mes très chers neveux : DJAWED, WASSIM et IYED. Que le Bon Dieu puisse vous donner la santé, le bonheur, le courage et surtout la réussite.

À tous mes amis, particulièrement SABRINA.

À mon cher binôme KHADIDJA et à toute sa famille.

A tous les gens qui ont crus en moi et qui me donnent l'envie de persévérer, je vous remercie tous, votre soutien et vos encouragements me donnent la force pour continuer.



## Sommaire

Introduction générale	2
Chapitre I	
Partie bibliographique	
I. Introduction	5
II. Définition	
III. Différents types de polyéthylène	
III.1. Polyéthylène basse densité (PEbd/ <i>LDPE</i> )	
• PE basse densité linéaire (PEbdl/ <i>LLDPE</i> )	6
• PE de très basse densité linéaire (PEtbdl/VLDPE)	6
III.2. PE de moyenne densité (PEhd/HDPE)	6
III.3. PE de haute densité (PEhd/HDPE)	6
IV. La polymérisation du PE	6
IV.1. Le procédé haute pression	7
IV.2. Basse pression	7
IV.3 Le procédé moyenne densité	7
V. Le polyéthylène réticulé	7
V.1. La réticulation par voie thermochimique	7
V.2. La réticulation par rayonnement	7
V.3. La réticulation par voie chimique	8
VI. Les propriétés et les applications du PE	9
VI.1. Les propriétés	9
VI.2. Les applications	11
VII. Le vieillissement	11
VII.1. Vieillissement physique	12
VII.1.1. Vieillissement par migration d'adjuvants/additifs	12
VII.1.2. Vieillissement par absorption de solvants	14
VII.1.3. Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif	15

VII.2. Vieillissement chimique15
VII. 2.1. Oxydation
VII.2.2. Réticulation16
VII.2.3. depolymerisarion16
VII.2.4. courpure des chaines statistique16
a) Dépolymérisation17
b)Coupure de chaînes statistiques17
VII.3. Vieillissement radiochimique17
VII.4. Vieillissement par oxydation17
VII.5. Vieillissement photochimique18
VII.6. Vieillissement thermique19
VII.7. Vieillissement par solubilité des gaz dans le PE22
VIII. Les avantages et les inconvénients du polyéthylène :23
VIII.1. Les avantages23
VIII.2. Les inconvénients23
XI. Généralités sur les câbles électriques24
XI.1. Classement les câbles électriques24
XI.1.1. Câbles pour la haute tension24
XI.1.2. Câbles pour la moyenne tension24
XI.1.3. Câbles pour la basse tension24
XI.2. Constitution d'un câble électrique25
XI.2.1. Ame conductrice25
XI.2.2. La couche semi-conductrice25
XI.2.3. L'enveloppe isolante25
XI.2.4. L'écran métallique ou blindage électromagnétique26
XI.2.5. La gaine de protection extérieure26
XI.3. Durée de vie d'un câble27
XI.3.1. Modèles de durée de vie28

a) Modèle de puissance inverse	28
b) Modèle exponentiel	28
X. Dégradation d'un câble électrique	29
Chapitre II	
Protocole expérimental et les techniques utilisées	
I. Préparation des échantillons	32
I.1. Matériau utilisé	32
I.2. Mode opératoire	32
I.3. Formes et dimensions des éprouvettes	33
I.4. Conditionnement des éprouvettes	34
II. Méthodes de caractérisation	35
II.I. Essais physiques	35
II.I.1. Masse volumique	35
II.I.2. Absorption d'eau	35
II.1.3. Perte de masse	37
II.2. Essai mécanique : Essai de traction	37
II.2.1contraintes a la repture	38.
II.2.2.allongement a la rupture	39.
II.2.3.module d'young ou module d'elasticite	39.
II.3. Essai diélectrique: Tension de claquage	40
II.4. Spectroscopie infrarouge FTIR	40
Chapitre III	
Résultats Et Discussion	
I. Introduction	44
II. Propriétés physiques du PRC	44
II.1 Masse volumique	44
II.2 Absorption d'eau	45
Propriété mécanique du PRC	46

IV. Propriétéélectrique PRC	46
IV.1 Tension de claquage	47
IV.2 Rigidité diélectrique	48
V. Spectroscopie FTIR en mode ATR	49
V1. Influence du vieillissement thermique sur le PRC	50
VI.2. Propriétés mécaniques	51
VI.2.1. Contrainte à la rupture	51
III.2 Allongement à la rupture	52
Conclusion générale	55

## Liste des figures

FIGURE 1 : SCHEMATISATION DES PRINCIPAUX MECANISMES PHYSIQUES DE PERTE	
D'ADJUVANTS	13
FIGURE 2: SCHEMATISATION DE LA PENETRATION D'UN SOLVANT DANS UN POLYMERE	15
Figure 3 : illustre les différentes parties d'un câble électrique. 26	
FIGURE 4: IMPERFECTIONS SUSCEPTIBLES DE SE PRODUIRE DANS UN CABLE MONOPHAS	E30
FIGURE 5 : GRANULES DU POLYETHYLENE PE.	32
FIGURE 6 : VUE DE LA PRESSE UTILISEE POUR LA FABRICATION DES PLAQUES DE PE	33
FIGURE 7 : EPROUVETTES EN FORME DE DISQUE ET D'HALTERE POUR LES DIFFERENTS E	essais33
FIGURE 8 : EPROUVETTE HALTERE POUR ESSAI DE TRACTION	34
FIGURE 9: LES EPROUVETTES CONDITIONNEES DANS UN DESSICCATEUR	35
FIGURE 10: BALANCE UTILISEE POUR LA MESURE DU TAUX D'ABSORPTION D'EAU	36
FIGURE 11 : COURBE GENERALE DE TRACTION DES MATERIAUX POLYMERES	38
FIGURE 12 : ELEMENT DE REFLEXION INTERNE ATR	41
FIGURE 13 : SPECTRES ATR DU PRC	50
FIGURE 14: CONTRAINTE A LA RUPTURE EN FONCTION DU PRC AVANT ET APRES	
VIEILLISSEMENT	52
FIGURE 15: ALLONGEMENT A LA RUPTURE EN FONCTION DU PRC AVANT ET APRES	
VIEILLISSEMENT	53

## Liste des tableaux

TABLEAU 1: PRINCIPALES PROPRIETES DU PE	10
TABLEAU 2: FACTEURS D'INFLUENCE SUR LA QUALITE DES CABLES <sup>[</sup>	27
TABLEAU 3: DESIGNATIONS DES DIFFERENTES ILLUSTRATIONS REPRESENTEES SUI	R LA FIGURE 4.30
TABLEAU 4: LES RESULTATS DE LA DENSITE DU PRC	44
TABLEAU 5: LES RESULTATS DU TAUX D'ABSORPTION D'EAU DU PRC	45
TABLEAU 6: LES RESULTATS DES ESSAIS MECANIQUES DU PRC.	46
TABLEAU 7: RESULTATS TENSION DE CLAQUAGE DU PRC.	47
TABLEAU 8: RESULTAT DE LA RIGIDITE DIELECTRIQUE DU PRC	49
TABLEAU 9: LE RESULTAT DE PERTE DE MASSE DU PRC	51



#### Introduction générale

Les matériaux plastiques jouent un rôle très important dans notre vie quotidienne, leurs applications sont de plus en plus vastes. La demande mondiale de ces matières augmente d'une année à une autre. Cependant, l'inconvénient majeur de ces matériaux reste leur forte sensibilité au vieillissement naturel lors de leur utilisation dans les conditions atmosphériques. Cela est dû à la dégradation des chaînes macromoléculaires sous l'action du soleil, de la chaleur, de l'humidité et de l'oxygène [1]. Cette dégradation est provoquée essentiellement par les résidus métalliques de catalyseurs et par la présence des chromophores capables d'absorber l'énergie radiative du soleil, conduisant à des réactions photochimiques spécifiques, telles que, la rupture des chaînes, la peroxydation, l'élimination de petites molécules et la réticulation qui peut conduire à des changements indésirables dans les propriétés telles que : la coloration, la déformation, la fissuration de la surface, le changement dans la résistance à la rupture et à l'allongement, etc. Ceci conduit ultimement à la détérioration des propriétés physiques, mécaniques et esthétiques des matériaux polymères qui réduit fortement la durée de vie de ces matériaux pendant leurs applications. Les études du mécanisme de vieillissement sont en général effectuées au moyen des essais accélérés en simplifiant la complexité de la contrainte climatique.

Parmi les matériaux les plus utilisés le polyéthylène (PE) grâce à ses excellentes propriétés électriques (faible constante diélectrique, faibles pertes diélectriques et une grande rigidité diélectrique), physiques et mécaniques [2]. En dépit de ses bonnes caractéristiques isolantes, le PE est le polymère le plus utilisé dans le revêtement des câbles. Mais sa faible température de transition vitreuse limite la température de service à 75°C [2]. Afin de palier à ce problème, le PE doit être réticulé. Ce processus de réticulation augmente la température de service à 90°C [2]. Cependant, Le Polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) est utilisé comme isolant de câbles de distribution de 3 Kv à 6 Kv dans les années 60 [3,4]. Actuellement, il est utilisé comme isolant de câbles de très haute tension allant de 275 à 500 Kv [5].

Au cours de son utilisation, le PRC à l'égard de tous les polymères peut subir de désastreuses dégradations sous l'effet des conditions de service dans lesquelles il fonctionne, qui agissent directement sur sa fiabilité et sa durée de vie. La vitesse de dégradation dépend généralement des conditions ambiantes telles que l'irradiation solaire, la température, l'humidité, la pollution et la présence d'oxygène dans l'air. D'après les résultats reportés dans la littérature, les conditions de service conduisent à la dégradation dans le temps et de manière irréversible des propriétés du PRC. Les mécanismes à l'origine de ce phénomène, appelé vieillissement, font

intervenir synergétiquement l'ensemble des contraintes auxquelles l'isolant est soumis. Le vieillissement engendre des effets défavorables pour l'isolation en PRC qui peuvent se manifester par l'apparition de défaillances tels que la perte des propriétés électriques, mécaniques, physiques, etc. [6].

C'est dans cet ordre d'idée que ce travail va être mené. Il a pour objectif d'étudier l'effet de la température sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et diélectriques du PRC utilisé dans le revêtement des câbles. Il est inscrit dans le cadre d'un projet de recherche programmé par le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE).

Pour réaliser ce travail, une résine de PE grade câblerie a été réticulée chimiquement. Le comportement de ce dernier a été étudié avant et après le vieillissement. Dans le but d'évaluer son niveau de dégradation, des échantillons du matériau ont été caractérisés en termes de :

- Caractérisation physico-chimique (masse volumique, absorption d'eau et perte de masse) ;
- > Caractérisation mécanique (essai de traction);
- Caractérisation diélectrique (rigidité diélectrique) ;

Le présent travail comporte quatre chapitres :

- ➤ Le premier chapitre comprend la partie bibliographique qui regroupe des généralités sur le polymère utilisé, décrivant son domaine d'utilisation ainsi que les différents procédés et les contraintes engendrés par le vieillissement poursuivie une description les câbles électriques et les contraintes de leurs mise en œuvre
- > Le deuxième chapitre regroupe les techniques d'analyses utilisées ainsi le protocole expérimental.
- Le dernier chapitre est consacré aux résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale.

## Chapitre I Partie bibliographique

Chapitre I Partie bibliographique

I. Introduction

Aujourd'hui, les matériaux plastiques de grande diffusion sont issus d'un nombre réduit de

monomères (propylène, éthylène, styrène). Ces matériaux peuvent être utilisés dans des secteurs

d'activités très variés comme le bâtiment, la cosmétique, la fabrication d'équipements domestiques

ou les dispositifs médicaux. Lors de certaines applications, ces plastiques sont en contact avec des

contraintes naturelles et/ou artificielles citons la température, les rayons, l'humidité, etc. ces

facteurs peuvent donc être l'objet d'une dégradation et détérioration qui peut engendrer des

problèmes lors de la mise en service.

Dans ce chapitre, nous définissons le Polyéthylène (PE), ses propriétés et ses applications.

Nous finissons par le mécanisme de sa dégradation.

II. Définition

Le polyéthylène est un thermoplastique, semi-cristallins à la température ambiante : une

phase amorphe caoutchoutique, et une phase cristalline (rigide). Appartenant à la famille des

polyoléfines linéaire issue de la polymérisation radicalaire de l'éthylène gazeux produit en

laboratoire par déshydratation de l'alcool, ou industriellement par craquage thermique des gaz

naturels ou des fractions d'huiles légers [7].

Il a été inventé par les chimistes britanniques FAWEETT et GIBSON. Ses premières

applications ont mis à profit ses propriétés diélectriques dans les installations de radar et dans

l'application en câblerie. Il est translucide, inerte chimiquement par conséquent extrêmement

résistant aux produits chimiques et à la corrosion, facile à manier et il est résistant au froid. Il est

léger et facile au moulage [8].

Sa formule chimique est du type  $(CH_2)_n[7]$ :

 $-(CH_2=CH_2) -$ 

III. Différents types de polyéthylène

Il existe trois types de PE:

5

#### III.1. Polyéthylène basse densité (PEbd/LDPE)

Il est obtenu par la synthèse radicalaire sous haute pression qui leur a permet la copolymérisation statistique avec des monomères polaires (acétates, acrylates, acide acrylique ou maléique). On peut distinguer pour ce type du PE :

#### • PE basse densité linéaire (PEbdl/*LLDPE*)

Il est obtenu par copolymérisation avec des oléfines en courte chaine sous une basse pression (moins de 10 bars) avec des catalyseurs Ziegler-Natta.

#### • PE de très basse densité linéaire (PEtbdl/VLDPE)

Il est obtenu comme le précédent en utilisant les catalyseurs métallo cènes qui excluent les branches longues et qui peuvent former des masses molaires plus étroites.

#### III.2. PE moyenne densité (PEmd/MDPE)

Ce type de polymère est obtenu par le procédé Phillips (catalyseur à l'oxyde de chrome).

#### III.3. PE de haute densité (PEhd/HDPE)

Il est obtenu par le catalyseur Ziegler-Natta ou récemment métallocène (mPEhd). Il possède peu de ramifications, ce qui le rend plus rigide et moins perméable que le PEBD.

Nous pouvons trouver d'autres types comme le polyéthylène réticulé (en anglais *cross-linkedpolyethylene* (PEX)) qui possède des chaînes moléculaires individuelles qui sont liées les unes aux autres pour former un polymère en réseau tridimensionnel [9].

#### IV. La polymérisation du PE

IL existe plusieurs modes de polymérisation : le procèdes haute pression et les procédés basses pression. Les conditions de synthèse du polyéthylène influent énormément sur la structure du produit final [10].

#### IV.1. Le procédé haute pression

Ce procédé en masse ou en émulation nécessite de comprimer l'éthylène gazeux a plus de 1000 bars (température de 150 à 200°C). La réaction s'était alors amorcée grâce à des traces d'oxygène présent dans le réacteur. En raison de nombreuses réactions de transfert, les chaines de ce polymère présentent beaucoup de ramifications. Ces ramifications gênent l'arrangement

macromoléculaire, ce qui empêche le polyéthylène de cristalliser facilement. Il est nommé polyéthylène basse densité (PEBD) [10].

#### IV.2. Basse pression

Il est basé sur l'utilisation de catalyseurs (catalyse Phillips ou Zeigler) et nécessite une pression faible de 40 à 60 bars et une température de 60 à 120°C. Ce procédé permet d'obtenir des chaines macromoléculaires linéaires plus facilement cristallisables. Le PE obtenue est plus cristallin que le PEBD, donc plus dense, est appelé polyéthylène haut densité (PEHD).

#### IV.3 Le procédé moyenne densité

Il est réalisé soit par le mélange des deux précédents, soit par polymérisation à l'aide d'un catalyse Phillips, le produit obtenu est appelé polyéthylène moyenne densité (PEMD) [11].Le PEMD est caractérisé par sa bonne résistance aux chocs.

Dans notre travail, le PE réticulé qui prend l'ampleur de notre étude

#### V. Le polyéthylène réticulé

Le polyéthylène réticulé (PRC) est le PE ayant subi une réticulation, dans le but d'améliorer certaines propriétés, particulièrement la résistance aux hautes températures. Le PRC est obtenu à partir plusieurs voies de réticulation :

#### V.1. La réticulation par voie thermochimique

Elle consiste à lier les chaînes de molécules par des liaisons radiales (pontage) et à les transformer en un réseau tridimensionnel qui permet d'éviter le glissement de toutes les chaînes moléculaires les unes par rapport aux autres [12].

#### V.2. La réticulation par rayonnement

Le polyéthylène basse densité (PEBD) est largement employé comme support pour le greffage par rayonnement avec différents monomères [13,14].

Le plus grand intérêt accordé aux études de l'irradiation provient de l'importance industrielle du traitement par l'irradiation des articles fabriqués pour la stabilité dimensionnelle aussi bien que de l'intérêt pour les effets du vieillissement sur l'isolation électrique du polyéthylène dans les réacteurs nucléaires [15].

L'exposition du polymère à des rayonnements ionisants du type bombardement électronique ou rayons gamma ( $\gamma$ ) crée des radicaux libres (réaction d'ionisation) qui peuvent générer des réactions de réticulation ou de greffage. En effet, les radicaux peuvent réagir entre eux ou avec des monomères présentant une insaturation de type fonction vinylique ou acrylique. Si le monomère ne présente qu'une insaturation, cela aboutit au greffage, ou à une réticulation s'il est multifonctionnel. Etant donné que le PE est un polymère semi-cristallin, la réticulation se produit essentiellement au niveau de la zone amorphe, car la structure figée des zones cristallines limite la probabilité d'association de deux radicaux libres [16].

#### V.3. La réticulation par voie chimique

Le procédé consiste en l'extrusion d'un mélange de polyéthylène basse densité (PEbd) et de peroxyde de dicumyle (2% en teneur massique). Cette opération se fait sous des conditions de pression et de température appropriées. La ligne à vulcanisation continue utilisée pour la mise en œuvre des câbles PRC est constituée de l'association d'une extrudeuse suivie d'une ligne tubulaire divisée en deux sections ; l'une correspondant à la zone de chauffage où la mise en température (180°C) du matériau est obtenue en utilisant de la vapeur d'eau sous pression (20 bars), la deuxième étant la zone de refroidissement, par l'eau également sous pression. Sous l'effet de la température de l'ordre de 180°C, le peroxyde se scinde au niveau des deux atomes d'oxygène donnants, lieu à deux radicaux qui, d'une part libèrent des sites sur la chaîne macromoléculaire, d'autre part, forment des produits de décomposition suivant la réaction suivante [17]:

R—O—O R 
$$\stackrel{180^{\circ}\text{C}}{-----}$$
 2RO\* + Produits de décomposition

Dans le cas du peroxyde de dicumyle, le radical R présente la formule semi développée suivante :

Les radicaux issus de la réaction sont instables chimiquement. Par conséquent, ils vont se combiner avec les hydrogènes de chaînes du polymère pour former des sites réactifs et une molécule d'alcool cumylique :

Le processus de réticulation est ainsi amorcé. Lorsque deux chaînes contenant des atomes de carbone, et dont les liaisons ne sont pas satisfaites, se trouvent assez proches, une liaison de réticulation est créée entre ces deux atomes :

$$-CH_2-CH^*-CH_2$$
 $-CH_2-CH-CH_2$ 
 $-CH_2-CH-CH_2$ 
 $-CH_2-CH-CH_2$ 

Les réactions de réticulation sont complexes et font apparaître des résidus : alcool cumylique, acétophénone, éthane et méthane.

La réticulation confère au PEbd des propriétés mécaniques améliorées et en particulier une meilleure résistance au fluage (déformation à chaud). Celles-ci peuvent également être améliorées par l'incorporation de charges au polymère. Sa déformation sous contrainte de traction à 150°C sous 2 bars est faible, contrairement à celle du PEbd. Le produit obtenu est un thermoplastique, dont la tenue au vieillissement thermique est améliorée par rapport à celle du PEbd [18].

#### VI. Les propriétés et les applications du PE

#### VI.1. Les propriétés

Tableau 1 : Principales propriétés du PE [19]

Propriétés	Unités	PEbd	PEmd	PEhd
Masse volumique	g.cm <sup>-3</sup>	0,915 à 0,935	0,93 à 0,945	0,945 à 0,970
Cristallinité	%	< 40	40 à 60	60 à 80
Température de fusion	°C	105 à 115	-	118 à 146
Température à la transition vitreuse	°C	-133 à -103	-	- 120
Contrainte à la rupture	MPa	8 à 15	18 à 28	26 à 40
Allongement à la rupture	%	150 à 1000	200 à 1200	20 à 1000
Indice de fluidité	dg/mn à 190°C-2,16 kg	3 à 10	3 à 10	3 à 10
Poids volumique	Kg/M <sup>3</sup>	0,915 à 929	930 à 945	946 à 960
Absorption d'eau	Néant	Néant	Néant	Néant
Allongement à la rupture	%	500 à 1000	500 à 1000	500 à 1000
Température de transition vitreuse	°C	-110	-110	-110
Point de fusion	°C	~120	~12 5	~135
Conductivité thermique	W/m×°C	0,48	0,48	0,48

#### VI.2. Les applications

Les principales applications du PEBD sont les produits souples : serres agricoles, sachets, sacs poubelles, récipients souples, jouets, etc. Les domaines importants de l'application du polyéthylène réticulé sont : matériaux d'isolation et de gainage dans les câbles et les fils électriques, les installations les tuyaux d'eau chaude et les produits thermo-irrétrécissables ou thermo-étirables. Les polyéthylènes réticulés peuvent également servir de revêtements dans le bois d'œuvre résineux, les pneus de chemin de fer, les dispositifs médicaux, la tuyauterie pour usage industriel, les adhésifs, les composantes électroniques, utilisés dans la synthèse des résines d'échange ionique et des hydrogels sensibles au stimulus, etc. [20,21].

#### VII. Le vieillissement

Au cours du temps et selon les modes d'utilisation des matières plastiques, on observe souvent une altération des propriétés des polymères, altération qui peut entraîner la mise hors service de ces produits. Le vieillissement des matières plastiques se manifeste par une dégradation, souvent lente mais toujours irréversible [22,1].

Sous l'effet de son instabilité propre, de son interaction avec l'environnement [23], de sollicitations mécaniques ou alors de couplage entre les différents facteurs. Le vieillissement peut résulter des modifications structurales des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie. Les tests de vieillissement des matériaux peuvent être réalisés, soit à l'exposition directe au soleil, soit en conditions d'exposition artificielle [23,24].

Quels que soient le facteur de dégradation et l'évolution ultérieure des matériaux, la dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison (scission primaire). L'énergie nécessaire à cette rupture peut être d'origine thermique, lumineuse, mécanique, chimique, etc. En général, seules les coupures photochimiques sont relativement sélectives.

Les polymères peuvent être dégradés par cinq types de mécanismes pouvant interagir [25]:

- ✓ Dégradation chimique (hydrolyse, oxydation) ;
- ✓ Photo dégradation ;
- ✓ Dégradation thermique ;
- ✓ Dégradation mécanique ;
- ✓ Biodégradation en présence de microorganismes.

Le polyéthylène étudié dans cette thèse devrait subir un vieillissement physique et un vieillissement chimique.

Les principaux mécanismes de vieillissement chimique sont :

- La thermo-oxydation après la sorption chimique ou perte physique des antioxydants,
- La photo-oxydation après l'exposition au rayonnement gamma
- L'hydrolyse (de certains antioxydants),

Les principaux mécanismes de vieillissement physique sont :

- La sorption des gaz/solvants (oxygène/eau),
- La perte physique des additifs (plastifiants et antioxydants).

Les principaux facteurs qui induisent le vieillissement sont :

- La perte physique des antioxydants.
- La sorption chimique des antioxydants.
- L'oxydation du polymère.
- La sorption d'eau.

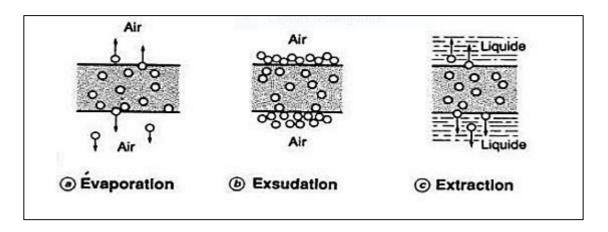
#### VII.1. Vieillissement physique

Le terme vieillissement physique englobe tous les processus conduisant à une altération irréversible des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de la structure des macromolécules constituant le matériau. Le vieillissement physique peut résulter de :

- Modifications de la configuration spatiale des macromolécules.
- Phénomène du transport (pénétration de solvants, migration d'adjuvants).
- Phénomène de surface (fissuration milieu tensioactif) [26].

#### VII.1.1. Vieillissement par migration d'adjuvants/additifs

Au cours du temps, les adjuvants et/ou additifs contenus dans le polymère peuvent migrer ou s'évaporer hors des matériaux, leur départ se traduit par la perte des propriétés qu'il était censé d'apporter au polymère [27,26]. Les principaux mécanismes physiques de perte d'adjuvants sont schématisés sur la figure 1



O Molécule D'adjuvant

en grisé:Le polymère

Figure 1 : Schématisation des principaux mécanismes physiques de perte d'adjuvants.

#### a. Cinétique de la perte physique des additifs

Au cours de leur perte physique, les additifs diffusent et traversent l'interface polymère/environnement simultanément mais, l'étape la plus lente contrôle la cinétique de cette perte physique.

Quand la perte de l'additif est contrôlée par la diffusion, alors la traversée de l'interface est plus rapide et on observe un profil de concentration parabolique [28].

L'équation de base pour décrire la perte physique des additifs est la seconde loi de Fick :

$$\frac{d[A]}{dt} = D.\frac{d^2[A]}{dx^2}$$

D'où:

A : est la concentration en additif,

X : est la profondeur dans l'épaisseur de l'échantillon,

D : est le coefficient de diffusion de l'additif.

Quand la perte de l'additif est contrôlée par la traversée de l'interface, la diffusion est suffisamment rapide pour homogénéiser, a tout instant, la concentration de l'additif dans toute l'épaisseur de l'échantillon. Le profil de concentration est plat<sup>[28]</sup>. Dans ce cas, l'équation de base pour décrire la perte physique de l'additif est celle proposée par Bellingham <sup>[29]</sup>:

Chapitre I Partie bibliographique

$$\frac{d[A]}{dt} = -\beta \cdot [A]$$

D'où:

A : est la concentration en additif,

B : est le coefficient de traversée de l'interface.

Il est à noter que la géométrie de l'échantillon joue un rôle majeur dans le processus de perte physique des additifs. En effet, la vitesse de perte physique est une fonction croissante du rapport surface sur volume [30].

Dans le cas de PE, l'étape contrôlant la cinétique de perte physique des antioxydants est généralement associée à une épaisseur critique

- ✓ Dans le cas d'un échantillon de faible épaisseur, la perte de masse est contrôlée par l'évaporation.
- ✓ Dans le cas d'un échantillon de plus forte épaisseur, la perte de masse est contrôlée par la diffusion.

#### VII.1.2. Vieillissement par absorption de solvants

Les solvants, dont l'eau, sont de petites molécules qui peuvent pénétrer entre les chaines moléculaires du polymère. Ce faisant, les solvants agissent comme des plastifiants et, parce qu'ils augmentent la distance entre ces chaines, ce qui entraine la diminution du module d'élasticité du matériau [22]. Notamment, La pénétration de solvants a pour conséquence le gonflement du polymère aussi la plastification qui se traduit par une modification du comportement mécanique du matériau [26].

La pénétration d'un solvant dans un polymère est schématisée dans la figure 2 :

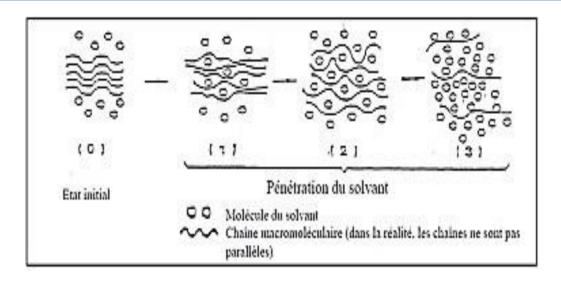


Figure 2 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère.

#### VII.1.3. Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif

En milieu tensioactif, sous l'action de contraintes mécaniques, des fissurations peuvent se produire dans certains cas. Le phénomène de fissuration est lié au développement de force de tension superficielle à l'interface polymère liquide [27].

#### VII.2. Vieillissement chimique

On appelle vieillissement chimique tout phénomène incluant une modification de la composition 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 [26].

Les processus chimiques intervenants dans la dégradation des polymères sont nombreux :

#### VII. 2.1. Oxydation

L'oxygène est la cause principale de la dégradation reconnue depuis longtemps, Il s'attaque à la chaîne hydrocarbonée des polymères en entraînant des scissions de chaine [31]. L'oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la rupture d'une liaison en radicaux libres. Elle se traduit par l'accumulation des groupes tels que OH et CO. L'oxydation des matériaux dépend de la solubilité et de la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le matériau, mais surtout de la qualité et de la répartition de l'antioxydant incorporé [32]. Ce processus est lent et a pour conséquences, la

formation de produits acides qui augmentent la conductivité, ainsi que la coupure des chaînes qui est responsable d'une diminution de la charge de rupture [33,34].

La dégradation thermo-oxydante des polymères est largement dominée par des coupures de chaînes et la formation de groupes polaires tels que : cétones, aldéhydes, alcools et acides. Les coupures de chaînes entraînent la diminution de la viscosité du polymère et les groupes polaires favorisent la mobilité des porteurs de charges. L'oxydation a pour effet d'introduire des dipôles électriques dans les macromolécules provoquant ainsi une augmentation du facteur de pertes diélectriques et une diminution de la rigidité diélectrique du matériau polymère.

D'autres conséquences peuvent être induites lors du processus d'oxydation des polymères, nous pouvons citer l'apparition de bandes d'absorption diélectriques (augmentation de pertes) et l'abaissement du seuil de température au-delà duquel la dégradation démarre [35].

La cinétique d'oxydation est fréquemment caractérisée par la présence d'un temps d'induction pendant lequel les propriétés évoluent. Ce temps d'induction augmente avec les performances du système d'antioxydant [36]. La détection de l'oxydation s'effectue par des essais physicochimiques telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), qui permet d'identifier les produits de décomposition [37]. La stabilité à l'oxydation des matériaux polymères est évaluée par le temps d'induction de l'oxydation. L'énergie d'activation est liée à l'oxydation thermique qui varie linéairement avec l'antioxydant contenu dans le matériau [38].

#### VII.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 polymère et son aptitude à l'allongement, ce qui a pour effet de le rendre cassant [39].

Les propriétés physiques du matériau sont peu affectées à part la solubilité qui diminue. Au plan des propriétés mécaniques, la réticulation conduit à une augmentation du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture et de la température de ramollissement.

Dans le cas de polymères initialement linéaires, une réticulation modérée peut également conduire à une augmentation de l'allongement à la rupture. Dans le cas réel de vieillissement, la réticulation est pratiquement toujours accompagnée de coupures de chaînes. En effet, de nombreux polymères tridimensionnels peuvent subir simultanément des coupures de chaînes et une

réticulation dans le cas du vieillissement thermique. Leurs propriétés évoluent alors en fonction de la part prise par les processus suivant [35]:

#### a) Dépolymérisation

La dépolymérisation est un cas particulier de la réaction de coupure de chaînes. Une coupure de chaîne crée un site actif qui déstabilise la liaison monomère voisine et entraîne l'élimination séquentielle de molécules de monomère. La dépolymérisation est d'autant plus facile lorsque l'énergie de liaison monomère-monomère est faible [35]. Elle intervient de façon plus ou moins importante dans les divers types de dégradation. Les phénomènes mis en jeu et les relations qui les régissent présentent une très grande analogie avec ceux relatifs aux polymérisations. Plusieurs réactions interviennent dans le mécanisme de dépolymérisation. Nous les énumérons selon leur ordre de déroulement : amorçage, propagation, transfert et terminaison [40,41]

#### b) Coupure de chaînes statistiques

Il est généralement admis que la dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison (scission primaire). Cette coupure résulte d'un apport d'énergie (chimique, mécanique, photo-ou radiochimique, thermique) à la macromolécule, lorsque cette énergie est concentrée sur une liaison et qu'elle est supérieure à l'énergie de liaison, la rupture est effective. Le mécanisme de coupure de chaînes statistiques dans les polymères fait intervenir la notion de stabilité thermique. En effet, il existe une corrélation entre l'énergie de dissociation des liaisons et la stabilité thermique des polymères (la stabilité étant déterminée par la liaison la plus faible).

Sur le plan de la structure, ces coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moléculaire moyenne dans le cas des polymères linéaires et une diminution du taux de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels. Les coupures de chaînes affectent considérablement les propriétés mécaniques du matériau [35].

#### VII.3. Vieillissement radiochimique

Par des radiations ionisantes de forte énergie  $(X, \alpha, \beta, \gamma, neutrons)$ . D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister. On peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaines (mécano chimique), etc... [1].

#### VII.4. Vieillissement par oxydation

L'oxydation se produit essentiellement dans la phase amorphe du polymère [42] et elle conduit à :

- ✓ Des coupures le long de la chaine du PE qui réduisent la masse moléculaire du polymère et génèrent des petites molécules volatiles si elles se produisent près des extrémités de chaines [43], mais aussi, des ramifications et une réticulation du polymère [44];
- ✓ Une modification des groupes latéraux de la chaine polymère, en particulier :
  - Des doubles liaisons susceptibles de réagir avec les radicaux qui contribuent à la réticulation.
  - Des produits d'oxydation : acides carboxyliques, cétones, aldéhydes, esters, lactones, etc. [44].

La nature chimique du PE et celle des agressions qu'il subit, il sera un siège de processus radicalaire [35]. Il est admis que les radicaux libres réagissent très rapidement avec l'oxygène [35]. Ils vont donc être à l'origine d'une réaction radicalaire en chaine. La première formulation d'une réaction radicalaire en chaine ramifiée a été présentée par Christiansen et Kramers [45], Cette théorie peut être résumée par le mécanisme suivant :

- Amorçage : polymère ou impureté  $\rightarrow P^*$ 

- Propagation :  $P^*+O_2 \rightarrow PO_2^*$ 

$$PO_2^* + PH \rightarrow PO_2H + P^*$$

- Terminaison:  $PO_2^* + PO_2^* \rightarrow produits inactif + O$ 

Autres mécanismes de terminaison peuvent être envisagés :

$$PO_2^* + PO_2^* \rightarrow POOOOP$$
 produit instable

$$POOOOP \rightarrow PO^* + PO^* + O_2$$

 $PO^*+PO^* \rightarrow POOP$  (par combinaison)

Ou 
$$P''HO^*+P'O^* \rightarrow P''=O+P'-OH$$
 (par dis mutation).

Chapitre I Partie bibliographique

VII.5. Vieillissement photochimique

La photo dégradation du PE est dû à l'absorption d'une énergie lumineuse dans l'UV ou dans

le visible. Cette absorption est due à la présence de chromophores dans le matériau (impuretés,

défauts, produits d'oxydation etc.). La molécule est alors portée en un temps très court dans un état

excité, l'énergie potentielle de cet état excité peut atteindre une valeur très élevée de l'ordre de 400

kJ/mol (en comparaison, une élévation de température permet seulement d'atteindre une énergie

potentielle inférieure à 100 kJ/mol). Ainsi la photo-oxydation autorise certains processus

inexistants en thermo-oxydation [46].

La seule condition pour l'initiation du processus de photo-oxydation est que la radiation puisse

promouvoir la molécule à l'état excité.

D'après la loi de Planck:

$$\Delta E = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

Avec:

E: l'énergie

H: la constante de Planck

V: la fréquence

C:la célérité (la vitesse de la lumière)

λ: La longueur d'onde

Par définition, la photo-dégradation se développe sous l'action conjointe des ultraviolets et de

l'oxygène, ce qui en fait une des principales causes du vieillissement du PE. Il appartient à la classe

des vieillissements chimiques associés aux phénomènes d'oxydation. Contrairement au

vieillissement physique, il entraîne des modifications chimiques des chaînes macromoléculaires, de

façon préférentielle en surface des échantillons. L'épaisseur dégradée étant en fonction

décroissante de la capacité d'absorption du matériau. Le facteur limitant de ce processus est donc

la capacité de l'oxygène à diffuser dans le matériau [47,48].

19

#### VII.6. Vieillissement thermique

Dans l'optique d'identifier le mécanisme de thermo-oxydation, la connaissance du mode de décomposition de ces amorceurs est primordiale. Deux modes de décomposition des hydro peroxydes sont possibles [49,50]:

✓ La décomposition unimoléculaire

$$POOH \rightarrow PHO^* + HO^*$$

✓ La décomposition biomoléculaire

$$POOH + POOH \rightarrow PHO^* + PHOO^* + H_2O$$

Tudos et Al ont étudié la dégradation thermique de films minces de 30µm d'épaisseur à 160°C dans l'air. Par spectroscopie IR et chromatographie en phase gaz, ces auteurs ont pu suivre l'évolution de la composition chimique du PE et identifier les principaux produits volatils formés : éthylène, acétaldéhyde, acétone, but aldéhyde et 2-butane. A partir de ces observations, Tudos et al ont suggéré un mécanisme de thermo-oxydation du PE basé sur la décomposition des hydro peroxydes selon un mode unimoléculaire [51]. D'autres auteurs suggèrent aussi une décomposition unimoléculaire des hydro peroxydes en phase liquide [52,53].

$$\begin{array}{c} \text{OOH} \\ \\ \text{OOH} \\ \end{array} \begin{bmatrix} \text{O}_{\circ} \\ \\ \text{VCHVV} + \text{OH} \\ \\ \end{array} \end{bmatrix} \begin{array}{c} \text{O}_{\circ} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$$

La décomposition des hydro peroxydes dans le PE ne pourrait pas être décrite par un simple processus de décomposition unimoléculaire, comme indiqué par Tudos et Al. Il faudrait aussi prendre en compte la décomposition biomoléculaire [51].

#### Chapitre I Partie bibliographique

Achimsky rapporte que l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de la décomposition biomoléculaire des hydro peroxydes seraient plus faibles que ceux de la décomposition unimoléculaire ( $E_u$ -  $E_b \approx 60$  kJ/mol) <sup>[54]</sup>. Ainsi, il prétend que la décomposition unimoléculaire prédominerait à haute température et, qu'en dessous d'une valeur critique  $T_c$ , la décomposition biomoléculaire deviendrait à son tour prépondérante [55].

Colin et Alont tenté de déterminer la poly molécularité de l'amorçage par analyse cinétique [54]:

δPOOH → α PH\* + β PHOO\* ( $k_1$ )  $k_1$ :

La décomposition biomoléculaire

k<sub>1u</sub>: La décomposition unimoléculaire

Pour une décomposition unimoléculaire :  $\delta = 1$ ,  $\alpha = 2$ ,  $\beta = 0$  et  $k_1 = k_{1u}$ 

Pour une décomposition biomoléculaire :  $\delta = 2$ ,  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 1$ , et  $k_1 = k_{1b}$ 

Les vitesses des deux modes de décomposition des hydro peroxydes s'écrivent :

 $V_{1u} = k_{1u}[POOH] \rightarrow cas unimoléculaire$ 

 $V_{1b} = k_{1b} [POOH]^2 \rightarrow cas biomoléculaire$ 

En établissant une égalité entre ces deux expressions, ils ont défini une concentration critique en hydro peroxydes

 $[POOH]_c = k_{1u}/k_{1b}$  telle que :

- O Si la concentration initiale en hydro peroxydes [POOH]<sub>0</sub> est inférieure à la valeur critique [POOH]<sub>c</sub>, le mode unimoléculaire prédomine au début de l'exposition. Cependant, dès que leur concentration devient supérieure à cette valeur critique, leur décomposition devient biomoléculaire ;
- O Si [POOH]<sub>0</sub> est supérieure à [POOH]<sub>c</sub>, alors l'initiation est biomoléculaire pendant toute la durée de l'exposition.

Comme les constantes de vitesse obéissent la loi d'Arrhenius, ils ont exprimé la concentration critique de la manière suivante :

$$[POOH]_c = A \exp(-\frac{E_u - E_b}{RT})$$

Chapitre I Partie bibliographique

D'où, A est un facteur pré-exponentiel, et Eu et Eb sont les énergies d'activation respectives des

constantes de vitesse k<sub>1u</sub> et k<sub>1b</sub>.

Connaissant la différence des énergies d'activation (E<sub>u</sub> - E<sub>b</sub> = 60 kJ/mol), la concentration

critique en hydro peroxydes serait une fonction croissante de la température et la décomposition

des hydro peroxydes à température ambiante se déroulerait donc préférentiellement selon le

mécanisme biomoléculaire.

**✓**Etape de propagation

L'étape de propagation se déroulerait en deux étapes [49] :

o D'une part la réaction d'addition de l'oxygène sur un radical alkyl;

O D'autre part, l'arrachement d'un hydrogène labile par un radical peroxyle entraînant la

formation d'un nouveau radical alkyl et d'un hydro peroxyde.

 $PH^* + O_2 \rightarrow PHOO^*$ 

 $PHOO^* + PH_2 \rightarrow PH^* + POOH$ 

**✓**Etape de terminaison

Selon l'étude menée par Bolland sur la dégradation thermique des éthyleslinoléates à 25°C, les

réactions de terminaison seraient de trois types [56]:

 $PH^* + PH^* \rightarrow produit inactif$ 

 $PH^* + PHOO^* \rightarrow produit inactif$ 

 $PHOO^* + PHOO^* \rightarrow produit inactif + O_2$ .

VII.7. Vieillissement par solubilité des gaz dans le PE

La solubilité peut être déterminée par des mesures de sorption. Dans le cas de la sorption des

petites molécules dans le PE, Généralement, on considère que la pénétration de gaz dans le PE

obéit à la loi d'Henry :  $C = S \cdot P$ 

D'où

C : la concentration de gaz dans le polymère

22

S : la solubilité du gaz dans le polymère

P : la pression partielle de gaz dans l'environnement extérieur

Cette loi s'applique dans le cas où l'absorption des gaz ne modifie pas les propriétés physiques du PE [57].

#### VIII. Les avantages et les inconvénients du polyéthylène :

#### VIII.1. Les avantages

- Mise en œuvre aisée;
- Excellentes propriétés d'isolation électrique ;
- Résistance aux chocs ;
- Grande inertie chimique;
- Qualité alimentaire [58].

#### VIII.2. Inconvénients

- Perte du caractère perméable des PE que ce soit à l'eau, mais aussi à l'air et aux hydrocarbures;
- Sensibilité aux UV en présence d'oxygène ;
- Sensibilité à a fissure sous contrainte ;
- Mauvaise tenue à la chaleur ;
- Collage difficile;
- Retrait important.

#### XI. Généralités sur les câbles électriques

Le transport de l'électricité se fait grâce à un réseau de grand transport et une interconnexion à un réseau de distribution, faisant appel à des câbles électriques de divers calibres transportant différents niveaux de tensions électriques [59].

#### XI.1. Classement les câbles électriques

Les câbles électriques se classent selon la puissance du courant électrique transporté ou selon leur application. Un premier classement possible est basé sur le critère de la puissance.

#### XI.1.1. Câbles pour la haute tension

Allant jusqu'à 400 Kv, ils sont principalement utilisés pour assurer l'évacuation de la puissance de certaines centrales électriques, lorsqu'il n'est pas possible de faire par lignesaériennes. Leur puissance unitaire varie de 600 à 1200 MW. Les artères de pénétration dans les grandes agglomérations utilisent des câbles 225 Kv, 300 à 600 MW [60].

#### XI.1.2. Câbles pour la moyenne tension

Ils sont classés par la Commission Électrotechnique Internationale (CEI), comme ayant une tension nominale allant de 1 Kv à 100 Kv [15]. Le concept de moyenne tension n'a été introduit qu'au fur et à mesure que le niveau de tension augmentait et que le besoin d'une plage de classification plus large se faisait sentir [60].

Ces câbles sont largement utilisés pour la distribution d'électricité entre l'alimentation principale haute tension et les applications à basse tension, ainsi que par les opérateurs énergétiques pour raccorder le réseau aux habitations de particuliers et complexes industriels, ou encore par les sources d'énergie renouvelables comme les installations solaires et éoliennes pour le raccordement au réseau principal.

#### XI.1.3. Câbles pour la basse tension

Ils constituent le moyen de distribution de l'énergie électrique à l'utilisateur. La chute de tension admissible dans les câbles des réseaux de distribution à basse tension requiert souvent une section des conducteurs supérieure à celle nécessaire thermiquement pour le transport du courant.

Un contrôle de la valeur de la chute de tension doit être fait après avoir déterminé la section des conducteurs en fonction du courant. La chute de tension généralement admise dans les réseaux de distribution doit être comprise entre 3 et 4 % au maximum [61].

#### XI.2. Constitution d'un câble électrique

Tout câble électrique est constitué de plusieurs parties distinctes qui sont: l'âme conductrice, la couche semi-conductrice, l'enveloppe isolante, l'écran métallique et enfin lagaine de protection extérieure.

#### XI.2.1. Ame conductrice

Elle est constituée de plusieurs conducteurs formant une corde, assurant le transport de l'énergie électrique.

#### XI.2.2. La couche semi-conductrice

Elle est destinée à créer une surface équi-potentionnelle autour de l'âme, en maintenant l'isolant au même potentiel que le conducteur. Elle sert à éviter en cas de mauvais contact ou d'écoulement, l'apparition des charges partielles qui provoqueraient à plus ou moins longue échéance la dégradation et le claquage de l'isolant, l'écran semi-conducteur constitue aussi une barrière thermique entre le conducteur et l'isolant, car lors d'un échauffement provoqué par un court-circuit, le semi-conducteur absorbe en premier la chaleur dégagé par le conducteur [62,63].

#### XI.2.3. L'enveloppe isolante

Cette enveloppe est destinée à assurer l'isolation électrique de l'âme conductrice. Elle est constituée généralement par un polymère. Cette partie est la plus déterminante et la plus délicate dans la fabrication d'un câble. Les caractéristiques mécaniques et diélectriques du câble dépendent du choix de la nature de l'isolant, et de son épaisseur. D'un point de vue électrique, leur rigidité diélectrique peut varier de 15 Kv/mm à 60 Kv/mm, dans la gamme des tensions de 30 Kv à 400 Kv [63].

#### XI.2.4. L'écran métallique ou blindage électromagnétique

Il est constitué d'une partie semi-conductrice non métallique associée à une partie métallique. Il a pour rôle d'éviter une ionisation possible à la surface de l'isolant et d'homogénéiser la répartition radiale du champ électrique. En cas de défaut monophasé l'écran doit permettre l'écoulement d'une partie ou la totalité du courant de court-circuit de l'installation. Il est formé d'une bande de cuivre ou d'aluminium, assurant le retour du courant de court-circuit, et protègent le câble contre l'humidité [61].

#### XI.2.5. La gaine de protection extérieure

Elle a pour rôle de protéger le câble des différents phénomènes pouvant provoquer sa détérioration. Pour cela elle doit présenter les caractéristiques suivantes :

- une bonne résistance au vieillissement ;
- une bonne tenue mécanique ;
- une bonne résistance aux intempéries.

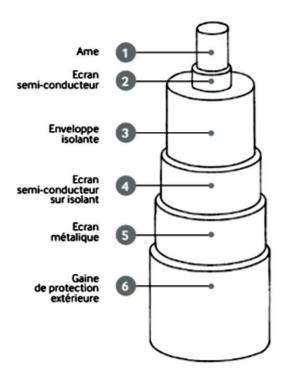


Figure 3 : illustre les différentes parties d'un câble électrique.

## XI.3. Durée de vie d'un câble

Lorsqu'un câble est en service, son isolation est le siège de contraintes thermiques, électriques, mécaniques et enfin de contraintes liées à l'environnement [61,65]. Les facteurs d'influences sont regroupés dans le tableau 2.

**Tableau 2 :** Facteurs d'influence les plus importants sur la qualité des câbles [61,62].

Nature	Facteurs/Contraintes
Thermique	o température maximale
	o température ambiante
	o gradient thermique
	o cycle thermique
Electrique	o Tension
	o Courant
	o Fréquence
	o Impulsion
Environnement	o Gaz (air, O2)
	o Humidité
	o Eau
	o Corrosion
Mécanique	o Flexion
Wiecamque	m ·
	o Compression
	o Torsion
	<ul> <li>Vibration</li> </ul>

La durée de vie d'un câble électrique dépend à la fois de la fiabilité et de la résistance de son revêtement vis-à-vis des conditions environnementales au cours de son utilisation.

### XI.3.1. Modèles de durée de vie

La durée de vie d'un câble peut suivre divers modèles mais deux seulement sont universellement acceptés : la loi de puissance inverse et le modèle exponentiel. Ces deux modèles sont les premiers à être développés, avec la loi de puissance proposée par Peek en 1920 [66]. Plusieurs modèles de durée de vie ont été développés par la suite : Modèle de Fallou [67], modèle de Simoni [68,69], modèle d'Endicott [70] , modèle de Crine [71,72] .

## a) Modèle de puissance inverse

La durée de vie du matériau s'exprime par l'équation [69].

$$L_E = L_S \cdot \left[ \frac{E}{E_S} \right]^{-n}$$

## b) Modèle exponentiel

Cette loi est analogue à celle du vieillissement thermique et s'écrit comme suit [68]:

$$L_E = \frac{K_1}{E - E_S} \exp(-K_2 \cdot (E - E_S))$$

Où:

L<sub>E</sub>: Durée de vie sous le champ électrique E

L<sub>S</sub> : Durée de vie sous le champ électriqueE<sub>S</sub>.

E: Champ électrique appliqué.

E<sub>S</sub>.: Valeur seuil du champ électrique seuil au-dessus de laquelle le vieillissement est effectif.

n: Coefficient d'endurance en tension.

 $K_1$  et  $K_2$ : Des constantes.

Nous constatons que la durée de vie d'un câble électrique est liée à la dégradation de son revêtement qui est à son tour liée au champ électrique et aux conditions environnementales au cours de son utilisation.

### X. Dégradation d'un câble électrique

La dégradation d'un câble électrique est liée à la détérioration de sa gaine plastique. Cette détérioration est liée à la structure chimique de la matrice polymère, à la nature des charges et des additifs ajoutés pour son utilisation, ainsi que par les conditions de la mise en œuvre. Elle intervient essentiellement au niveau de :

- L'altération des propriétés des matériaux organiques par modification de leur structure et diminution de leur masse moléculaire;
- La production de substances de faibles masses moléculaires qui, en diffusant hors des polymères, entraînent des modifications de leur aspect et limitent leur utilisation.

Au cours du temps, les diverses contraintes peuvent engendrer des modifications irréversibles de l'isolant. On parle généralement d'un vieillissement intrinsèque du câble concerné, au cours duquel l'isolation se dégrade de façon homogène.

Par ailleurs, le vieillissement prématuré des câbles peut provenir de contaminants (particules étrangères), de défauts, de protubérances ou de vides qui apparaissent dans l'isolant lors de la fabrication, du transport ou de l'installation du câble. Initialement, ces imperfections constituent des défauts ponctuels ou localisés de l'isolant. Cependant, au cours du temps, elles peuvent s'aggraver et se propager progressivement au sein du câble et réduire l'isolation lorsque le câble est en service. Ceci peut entrainer [65]:

- une diminution de la rigidité diélectrique;
- des arborescences qui croissent au cours du temps provoquant un claquage dès queleur taille est suffisante;
- une destruction complète de l'isolant.

La figure 4 illustre un ensemble d'imperfections susceptibles de se manifester dans un câble monophasé.

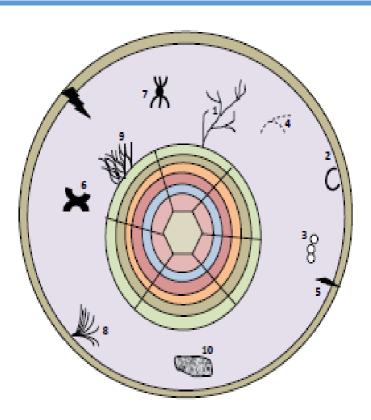


Figure 4 : Imperfections susceptibles de se produire dans un câble monophasé [74].

Tableau 3 : Désignations des différentes illustrations représentées sur la figure 4

0	Désignation
1	Arborescence électrique
2	Vide à l'interface
3	Vide dans l'isolant
4	Contaminant
5	Protubérance dans le semi-conducteur
6	Décharge à partir d'un contaminant
7	Décharge à partir d'un vide
8	Décharge à partir de l'isolant
9	Décharge à partir du conducteur
10	Humidité

# Chapitre II

Protocole expérimental et les techniques utilisées

## Introduction

Ce chapitre présente les matériels et les méthodes auxquels nous aurons recours tout au long de ce travail. Il débute par le protocole expérimental, suivi de la description détaillée des essais : physico-chimiques, mécaniques, thermiques et morphologiques. Néanmoins, le comportement de notre polymère via la température et son vieillissement.

Les essais expérimentaux ont été effectués au laboratoire de l'équipe CCPM03 au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique à El-Harrach (CRTSE) et l'Entreprise des Industries du Câble de Biskra (ENICAB).

# I. Préparation des échantillons

## I.1. Matériau utilisé

Le matériau d'étude est la résine (compound) PE, il est commercialisé. Les granulés utilisés dans notre travail sont représentés dans la figure 5.



Figure 5 : Granulés du polyéthylène PE.

## I.2. Mode opératoire

La résine du PE est réticulée chimiquement en utilisant le soufre. Cela, pour transformer les chaines carbonées linéaires ramifiées en un réseau tridimensionnel, par création de liaisons latérales entre atomes de carbone voisins situés sur des chaines différentes.

La plaque du PE est confectionnée à l'aide d'une presse à table FONTIJNE HOLLAND, les granulés sont placés entre deux plaquettes métalliques, sous une température de 120°C, dite température de préchauffage. Une fois la fusion totale est obtenue, la pression de la plaquette métallique est maintenue à 300 kN et la température est augmentée jusqu'à 170°C pendant 2 min.

Une fois la plaque est obtenue, elle est refroidie jusqu'à la température de la pièce ambiante pendant 6h.

Une plaque de forme carrée (25 x 25) cm et d'épaisseur de ( $2\pm0,2$ ) mm est obtenue. Elle est découpée en éprouvettes sous forme d'haltères ou en disques selon l'essai à réaliser, comme l'illustre la figure 6.



Figure 6 : Vue de la presse utilisée pour la fabrication des plaques de PE.

# I.3. Formes et dimensions des éprouvettes

La forme et les dimensions des éprouvettes découlent de la mesure à effectuer et de la propriété à étudier :

-Pour la mesure des propriétés diélectriques, les éprouvettes utilisées sont en forme de disque de 8



cm de diamètre (figure 7).

Figure 7 : Eprouvettes en forme de disque et d'haltère pour les différents essais.

Pour les essais mécaniques, physiques et morphologiques les éprouvettes sont sous forme d'haltères de 7,5 cm de longueur, conformément à **la norme CEI 60811** [75], comme l'illustre la figure 8. Les dimensions de l'éprouvette sont normalisées [76].

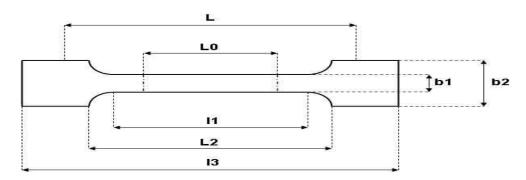


Figure 8 : Eprouvette haltère pour essai de traction [76].

 $L_0 =$  Longueur de référence

**L**=Ecartement entre outillages

l<sub>1</sub> = Longueur de la partie calibrée étroite

 $L_2$  = Ecartement entre les parties parallèles larges

 $l_3$  = Longueur totale

 $\mathbf{b_2}$  = Largeur dans la zone d'épaulement

**b**<sub>1</sub> = Largeur dans la zone de la longueur de référence

**h** = épaisseur de l'éprouvette

## I.4. Conditionnement des éprouvettes

Conformément à la norme CEI 60811[75], les éprouvettes sont conditionnées pendant 24 h dans un dessiccateur avant chaque essai, afin de diminuer le taux d'humidité, comme l'illustre la figure 9.



Figure 9 : Les éprouvettes conditionnées dans un dessiccateur.

### II. Méthodes de caractérisation

### II.I. Essais physiques

## II.1.1 Masse volumique

La masse volumique  $\rho$  d'un corps homogène est le rapport entre sa masse (m) et son volume (V) ou encore la masse d'une unité de volume du corps à une température donnée T (°C).

$$\rho = m / V$$

 $\rho$ : masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)

m: masse(g)

V: volume (cm<sup>3</sup>)

La masse volumique d'un plastique pris dans un état physico-chimique donné (état compact, poudre ou granulé, structure alvéolaire) est fréquemment utilisée pour suivre les variations de la structure physique de différents lots d'un même plastique, ainsi que pour le calcul de la quantité de matière nécessaire pour obtenir un objet de volume donné [77,78].

Cette mesure a été réalisée à l'aide d'une balance graduée de marque LHOMARGY (France) Les échantillons à analyser sont des rectangles pesant de 3 à 4g.

# II.I.2. Absorption d'eau

Cet essai a été effectué au laboratoire de chimie du CRTSE. Il a été réalisé à l'aide d'une balance électronique de type SHIMADZU AUW220D de 10<sup>-5</sup>g de précision comme le montre la figure 10.



Figure 10 : Balance utilisée pour la mesure du taux d'absorption d'eau.

Conformément à **la norme ISO 62-2008** [63], les éprouvettes qui ont été conditionnées dans le dessiccateur ont été pesées  $(M_1)$  puis immergées dans de l'eau distillée à  $(23 \pm 0.5)$  °C pendant 24h.

Ensuite, les éprouvettes sont essuyées et pesées à nouveau (M2).

Le résultat est donné en pourcentage selon la formule :

Taux d'absorption d'eau 
$$\% = \frac{M_2 - M_1}{M_1}$$

 $M_1$ : La masse de l'éprouvette avant immersion

M<sub>2</sub> : La masse de l'éprouvette après immersion

L'absorption de l'eau est la moyenne des valeurs obtenues avec cinq essais.

### II.1.3. Perte de masse

L'analyse thermique englobe toute une série de techniques de caractérisation des matériaux fondée sur l'étude de variation d'une propriété physique sous l'action de la température pendant une période donnée. Il s'agit donc essentiellement d'approches macroscopiques du comportement des matériaux, qui font intervenir des considérations de thermodynamique des états d'équilibre et des processus irréversibles [80].

Les essais de perte de masse ont été effectués sur des éprouvettes en haltères selon la norme CEI 227 (1995) [81], et la norme 60811-409 (2012) [82], sous les conditions opératoires suivantes :

- Température 80°C
- Temps 7 jours

L'éprouvette a été pesée avant et après vieillissement, la perte de masse de l'éprouvette est déterminée en divisant sa différence de masse en milligrammes, par sa surface en centimètres carrés (A), selon la formule suivante :

$$A = \frac{1256 + (180\delta)}{100}$$

δ: est l'épaisseur moyenne de l'éprouvette, elle est déterminée selon les spécifications de la norme CEI 60811-501 (2011) [83].

Nous avons retenu la valeur médiane des résultats obtenus sur trois éprouvettes.

## II.2. Essai mécanique : Essai de traction

Comme tous les matériaux, les matières plastiques peuvent être caractérisées par leurs propriétés mécaniques. Elles se distinguent des métaux, avec lesquels elles entrent de plus en plus en compétition pour un usage donné par leurs masses volumiques plus faibles, leur meilleure souplesse et leur plus grande élasticité, qui se traduit par une dureté et un module d'élasticité plus faibles, et par une résistance aux agressions atmosphériques supérieure [84].

L'essai de traction consiste à soumettre une éprouvette du matériau étudié sous une traction et à mesurer l'allongement ( $\Delta$ L) correspond à la force (F) appliquée. Un matériau peut répondre de trois manières différentes à cette sollicitation mécanique extérieure [85] :

✓ Déformation élastique instantanée impliquant une réversibilité ;

- ✓ Déformation viscoélastique au cours de laquelle intervient la composante temps, impliquant à la fois la relaxation et une certaine réversibilité ;
- ✓ Déformation visqueuse au-dessus de Tg irréversible et variant avec le temps.

L'essai de traction s'effectue sur des éprouvettes en forme d'haltère (figure 11) dont les têtes sont fixées entre les mors d'un dynamomètre. L'éprouvette est soumise à des efforts de traction croissants jusqu'à la rupture.

Une courbe type illustrée dans la figure 11 est habituellement établie à partir des mesures successives des forces exercées sur l'éprouvette [86].

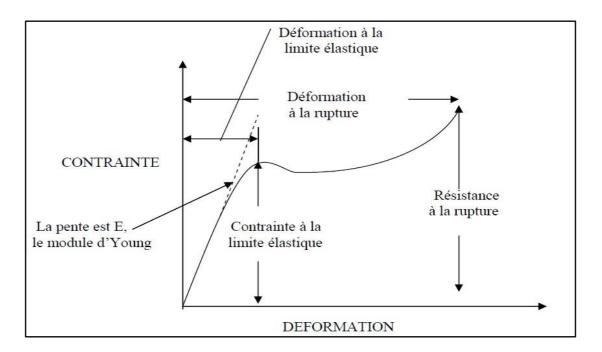


Figure 11 : Courbe générale de traction des matériaux polymères [86].

D'après la figure 11, on peut calculer les paramètres susceptibles d'obtenir les caractéristiques de matériau polymère analysé.

## II.2.1. Contrainte à la rupture

Contrainte de traction maximale supportée par l'éprouvette au cours de l'essai de traction poursuivi jusqu'à la rupture :

$$\sigma_r = F / S$$

*F*: La force de traction (*N*);

S: la section transversale de l'éprouvette  $(m_2)$ , est mesurée à partir des dimensions de l'éprouvette (épaisseur et largeur).

# II.2.2. Allongement à la rupture

Accroissement de la longueur de l'éprouvette à la rupture, exprimé en pourcentage par rapport à la longueur initiale.

$$A\% = \frac{(L-L_0)}{L_0} \times 100$$

L: Longueur finale de l'éprouvette

 $L_0$ : Longueur initiale de la partie calibrée de l'éprouvette.

## II.2.3. Module d'Young ou module d'élasticité

Quel que soit le type de courbe, on peut calculer le module d'Young E qui correspond à la pente à l'origine de la courbe contrainte – allongement.

$$\mathbf{E} = \frac{\frac{F}{S}}{\frac{(L-L_0)}{L_0}}$$

F: force (N)

S: section (mm<sup>2</sup>)

L: longueur (mm)

L<sub>0</sub>: longueur initiale (mm)

L'essai de traction a été effectué à l'aide d'une machine de traction de marque ZWICK ROELL Z 50 à la température ambiante. La vitesse de traction est maintenue constante pour tous les essais et égale à 250 mm/min jusqu'à la rupture de l'éprouvette. La force nominale de cette machine de traction est de 500 daN. Cet essai a été effectué selon la norme NF T 51-034 (1993) [85].

La machine de traction utilisée est pilotée par un logiciel test Contrôle.

Les essais mécaniques en traction ont été réalisés à température ambiante selon **la norme ISO 527** (1993) [87].

L'éprouvette d'essai est fixée entre deux mâchoires, la traverse mobile se déplace à une vitesse fixe jusqu'à fin d'essai (rupture). Dans notre étude, nous avons utilisé une vitesse de traction de 250 mm/min.

Les résultats sont obtenus par calcul de la moyenne des mesures effectuées sur cinq essais reproductibles.

# II.3. Essai diélectrique: Tension de claquage

Pour réaliser cet essai, les éprouvettes ont été mises entre deux électrodes cylindriques de diamètre 6,0 mm dans un milieu de claquage de bain d'huile minérale isolante conforme à la norme CEI 60296 (2003-2012) [86].

L'éprouvette a subi une tension d'essai du transformateur alimenté par une source basse tension sinusoïdale et élevée à partir de zéro à une vitesse uniforme jusqu'au claquage selon la **norme CEI 60243-1 (2013)** [89].

## II.4. Spectroscopie infrarouge FTIR

La spectroscopie FTIR consiste à exciter ou irradier un échantillon de manière à analyser l'aide d'un rayonnement électromagnétique ou électronique, puis enregistrer les spectres.

Cette technique permet d'identifier la nature des fonctions chimiques présentes au sein d'un composé à partir de la détection des modes de vibration caractéristiques des liaisons chimiques [90].

La spectroscopie infrarouge en mode transmission permet, en plus de l'identification des groupements fonctionnels, la détermination de leur concentration via la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon . l. c$$

D'où:

A : est l'absorbance (sans unité) ;

1 : est l'épaisseur de l'échantillon (cm) ;

 $\varepsilon$ : est le coefficient d'absorptivité ou d'extinction molaire ( $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ );

C : est la concentration de l'espèce absorbante ( $mol.L^{-1}$ ).

Les applications de la spectroscopie infrarouge connaissent un essor fabuleux depuis l'introduction des méthodes interférométries, où les appareils modernes sont basés sur un interféromètre de type Michelson, et grâce notamment aux opérations de traitement mathématique de l'interférogramme par des algorithmes rapides de transformée de Fourier permettant la reconstruction d'un spectre en fréquence. Cette révolution a donné naissance à une nouvelle génération d'instrument à la fois performant en vitesse d'acquisition et en sensibilité [90].

L'échantillon à analyser est éclairé par un faisceau infrarouge qui la traverse en excitant la structure des molécules le constituant.

Le Détecteur qui reçoit le faisceau transmis capte un ensemble de raies, qui forment ce qui est appelé un spectre.

Pour notre analyse, nous avons eu recours au mode de réflexion totale atténuée (ATR) où le faisceau traverse un cristal de germanium avant d'être réfléchi par la surface de l'échantillon. Cette technique ne permet qu'une analyse qualitative des groupements chimiques présents sur la surface du matériau.

L'ATR (Attenuated Total Reflection) est une technique facile a mettre en œuvre qui permet d'obtenir rapidement le spectre infrarouge de matériaux trop absorbants ou trop épais. L'échantillon à analyser est maintenu contre la base d'un cristal a forte indice de réfraction comme l'illustre la figure 12.

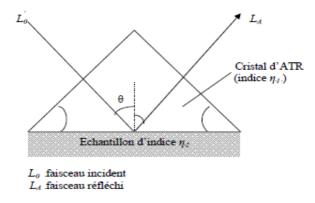


Figure 12 : Elément de réflexion interne ATR

Une certaine pénétration du faisceau infrarouge se produit a la surface de l'échantillon entrainent une diminution de l'intensité du faisceau réfléchi, dans les domaines de fréquence ou l'échantillon présente une absorption.

La difficulté majeure rencontrée lors de la mise en œuvre de cette technique est l'obtention d'un contact intime entre le cristal et le substrat. Cette analyse nécessite que le contact soit réalisé sur une surface minimale d'environs 1cm². L'état de surface de la partie en contact avec le cristal doit être suffisamment homogène pour obtenir un spectre de bonne qualité.

Nous avons analysé nos matériaux en FTIR par le mode ATR (La réflexion totale atténuée, en anglais *Atténuâtes Total Réflexion*).

Les polymères ainsi que leurs mélanges dans différents rapports ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier en mode ATR à l'aide d'un appareil de marque Perkin Elmer Spectrum Two.

# Chapitre III Résultats Et Discussion

### I. Introduction

Dans ce chapitre, nous rapporterons l'ensemble des résultats que nous avons obtenus sur la caractérisation le PE réticulé chimiquement (PRC). Une étude aussi complète que possible basée sur les essais physico-chimiques, thermiques, diélectriques et morphologiques réalisés sur des échantillons du PRC notamment les échantillons qui ont subis un vieillissement thermique à 80°C. Nous avons interprété les résultats obtenus et leurs conformités aux normes appropriées en vigueur dans le domaine de câblerie.

# II. Propriétés physiques du PRC

## II.1 Masse volumique

Le PRC est caractérisé en termes de la masse volumique. Le tableau 4 regroupe les valeurs de la densité du PRC. Pour notre travail, on s'est limité par trois essais au lieur cinq essais.

Tableau 4 : Les résultats de la densité du PRC

	$\mathrm{M_{1}\left( g ight) }$	$ m M_{2}\left( g ight)$	Densité (%)
Essai 1	0,3194	0,4425	0,7208
Essai 2	0,3772	0,5189	0,7259
Essai 3	0,3181	0,1221	2,6016
Moyenne			1,3495

Selon le tableau 4, nous constatons que la densité de notre polymère est de valeur 1,35%, ce résultat ne peut nous fournir des informations sur le comportement physique de notre polymère. Pour cela, on a opté pour d'autres analyses.

## II.2 Absorption d'eau

Le tableau 5 regroupe le taux d'absorption d'eau du PRC immergé dans l'eau distillée pendant 24h. notons que les échantillons avant l'immersion dans l'eau distillée ont été introduits dans un dessiccateur pendant 6h pour éliminer l'humidité.

Pour notre travail, on s'est limité par trois essais au lieu cinq essais.

Tableau 5: Les résultats du taux d'absorption d'eau du PRC

	$\mathrm{M}_{0}\left( \mathrm{g} ight)$	M <sub>1</sub> (g)	Taux d'absorption d'eau(%)
Essai 1	0,9118	0,9126	0,9119
Essai 2	0,9416	0,9458	0,942
Essai 3	0,9172	0,9171	0,9177
Moyenne	-	-	0.9238

Le taux d'absorption d'eau est positif, cela signifie que les gouttelettes d'eau ont pénétré notre polymère, ce qui signifie que notre polymère possède des micro-vides qui ont favorisé cette pénétration. Le PRC à subit donc, *le phénomène de sorption d'eau*, c'est-à-dire les gouttelettes d'eau du milieu extérieur ont pénétré la surface de la matrice et ils ont occupé les micro-vides existants ;

Nous concluons l'existence des cavités ou des pores sur la surface de l'échantillon, ce qui nous permettons de mettre l'hypothèse que *le PRC est un polymère* hygroscopique.

# III. Propriétés mécaniques du PRC

Après avoir conditionné les éprouvettes dans un dessiccateur pendant 24h. Les éprouvettes sous forme d'haltères ont subi les essais mécaniques. Le tableau 6 représente les valeurs de la contrainte à la rupture et l'allongement à rupture du PRC.

Tableau 6 : Les résultats des essais mécaniques du PRC.

Essai	Résistance mécanique (Mpa)	Allongement (%)
Listu	resistance inceamque (ivipa)	Amongement (70)
01	23,9	636,6
02	18,73	392,7
03	21,4	582,5
moyenne	21,35	537,26

D'après le tableau 6, la résistance mécanique est de valeur 21,35 MPA. Cette valeur est supérieure au seuil minimal admis qui est estimé à 12,5 MPA selon **la norme CEI 811-1-1** (1993).

Notons que, la norme CEI 811-1-1 (1993) relative aux mélanges contenants du PVC, a été amendée depuis, par les normes CEI 60811-501 et CEI 60811-401.

Le PRC est en accord pour une éventuelle application comme revêtement pour les câbles selon la norme citée.

L'allongement à la rupture est de valeur **537,26** %. Cette valeur est supérieure au seuil minimal admis qui est estimé à 125 % selon la norme CEI 811-1-1 (1993). L'élasticité du PRC semble être la raison qui justifie cette augmentation.

Ces résultats sont conformes à la norme citée.

## IV. Propriétés diélectriques du PRC

## IV.1 Tension de claquage

La tension de claquage est une caractéristique des isolants électriques qui définit la différence de potentiel maximale qui peut être appliquée à un matériau avant qu'il ne devienne conducteur. Dans les isolants solides le courant électrique fragilise le matériau sur son passage en créant des modifications permanentes, soit moléculaires, soit physiques. La tension de claquage d'un matériau n'est pas parfaitement définie car il s'agit d'une sorte de rupture dont l'apparition à une tension donnée est une probabilité. Lorsqu'une valeur précise est spécifiée, il s'agit, en général, d'une valeur moyenne constatée au cours de plusieurs expériences. On parle également de « tension de tenue » lorsque la probabilité de rupture à une tension donnée est si faible qu'on peut considérer que le matériau restera isolant à cette tension. Dans notre cas, la tension de claquage d'un isolateur électrique doit être supérieure à 30 Kv selon la norme CEI 60243(2013).

Les éprouvettes ont subi l'essai de la tension de claquage et le tableau 7 les regroupe

Taux Tension de claquage mesurée Epaisseur mesurée (mm) (%) (Kv) 25,7 0,24 25,0 0,25 28,5 0,28 Essai 28,7 0,32 0,48 33,4 Moyenne 28,26 0,314

**Tableau 7 :** Résultats tension de claquage du PRC.

La tension de claquage du PRC est inférieure à 30 Kv. Ce résultat démontre que le courant électrique, à cette tension, a fragilisé notre polymère en créant des modifications permanentes

qu'elles soient moléculaires ou physiques. Ce polymère ne met pas en évidence sa conformité pour son application en câblerie. Car, un isolateur électrique doit être conforme à la **norme CEI 60243** (2013), qui stipule que la tension de claquage d'un isolateur électrique doit être supérieure à 30 Kv.

## IV.2 Rigidité diélectrique

Depuis 1940, le polyéthylène (PE) a été, et continue d'être largement utilisé dans la fabrication des câbles, en raison de son faible coût. Cet excellent matériau d'isolation, utilisé généralement en haute tension, est caractérisé par une très bonne rigidité diélectrique et de faibles pertes diélectriques. Malgré les excellentes propriétés mécaniques et électriques du polyéthylène basse densité, qui permettent sont utilisation sur une large échelle comme un isolant des câbles moyenne et haute tension, son comportement thermique à haute température et son caractère thermoplastique limitent assez cette utilisation surtout avec le développement de la nouvelle technologie des câbles 500 Ky [91-94].

La rigidité diélectrique des isolants polymères est naturellement limitée, comme celle de tout matériau. En outre la rigidité varie dans le temps et dépend des différents mécanismes possibles de dégradation des polymères sous le champ électrique. Aucun isolant ne résiste à un champ électrique de plus de  $10^3$ Kv/mm. Si un électron parvient à s'accrocher sur une molécule neutre, ce champ est suffisant pour ioniser le radical anion, puis accélérer l'électron, qui ionise des molécules et déclenche une rupture paravalanche. Ce processus intervient très rapidement, en  $10^{-9} - 10^{-8}$  s dès que les conditions de claquage sont remplies (valeur de champ électrique). Les mauvais isolants claquent en général par effet thermique. Le courant qui passe chauffe le matériau, ce qui augmente sa conductivité, donc le courant...etc. La rupture intervient par emballement thermique ce qui nécessite un temps compris entre  $10^{-8} - 10^{-4}$  s [95].

Toutefois, Le PEBD est une substance non polaire, caractérisée par : une permittivité relative faible (≈ 2 à 3) limitant ainsi le courant de déplacement, un facteur de pertes diélectriques relativement faible, et une rigidité diélectrique élevée [96]. Cependant, le comportement thermoplastique du polyéthylène ainsi que sa mauvaise tenue à haute température limitent son utilisation comme un isolant dans les câbles hauts et très haute tension. C'est dans ce cadre que le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) est devenu un produit de remplacement de PEBD.

Le tableau 8 montre que la rigidité diélectrique de notre polymère est **95,26 Kv/mm.**Cette valeur est fortement influencée par la présence des impuretés.

**Tableau 8 :** Résultat de la rigidité diélectrique du PRC.

Taux (%)	Rigidité diélectrique E (Kv/mm)
PRC	107,2
	100,0
	109,8
	89,7
	69,6
Moyenne	95,26

## V. Spectroscopie FTIR

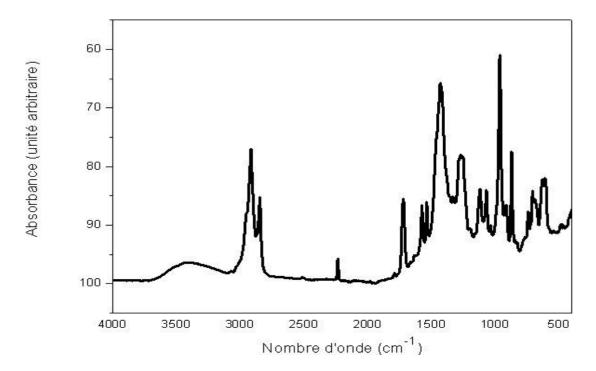


Figure 13: Spectres ATR du PRC

Les mesures de spectroscopie infrarouge permettent de déterminer la nature des groupements chimiques à partir des modes de vibration des liaisons chimiques présentes au sein des matériaux polymères avant et au cours du vieillissement. La figure 13. Illustre le spectre infrarouge du PRC.

On observe deux remarquables à 2914 cm<sup>-1</sup> et à 1439 cm<sup>-1</sup> sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation de la liaison C-H et aux vibrations de déformation du groupement CH<sub>2</sub>. La région entre 800 cm<sup>-1</sup> et 1500cm<sup>-1</sup> correspond aux liaisons (C-C).

# V1. Influence du vieillissement thermique sur le PRC

Le vieillissement thermique peut faire intervenir des phénomènes purement physiques (dégazage, migration de plastifiants et évolution de la morphologie), ou chimiques parmi lesquels l'oxydation par l'oxygène atmosphérique, qui joue un rôle prépondérant. Ces phénomènes peuvent affecter la structure chimique du polymère, ou dans certains cas, concerner seulement les additifs (problèmes d'incompatibilité d'adjuvants) [99,103].

# VI.1. Perte de masse

Pour utiliser un polymère en plasturgie, on doit lui apporter des additifs divers qui sont en général de faible masse moléculaire (plastifiant, antioxydant, stabilisant, etc). Ces additifs ont le rôle d'améliorer les propriétés du matériau final. Cependant, la chaleur peut favoriser les coupures de chaines et donc affecter les propriétés mécaniques du matériau. Les coupures de chaines peuvent se produire de manière aléatoire le long de chaines dans le réseau macromoléculaire. Une grande variété de mécanismes chimiques a été proposé pour expliquer les différentes coupures de chaines comme par exemple l'hydrolyse [35,33, 98].

Tableau 9 : Le résultat de perte de masse du PRC

Essais	Perte de masse(mg/cm²)
Essai 01	0,0064
Essai 02	0,0383
Essai 03	0,0064
Moyenne	0,0170

Selon les résultats regroupés dans le tableau 9. La perte de masse du PRC est d'environ **0,017 mg/cm<sup>2</sup>.** Cette perte correspondrait à la migration des additifs contenus dans le PRC durant le processus de vieillissement.

# VI.2. Propriétés mécaniques

# VI.2.1. Contrainte à la rupture

Le mélange PRC a subi les essais de traction avant et après l'exposition à une température de 80°C pendant 7 jours. La figure 14 présentée sous forme d'histogramme correspondant à la variation de la contrainte à la rupture avant et après le vieillissement.

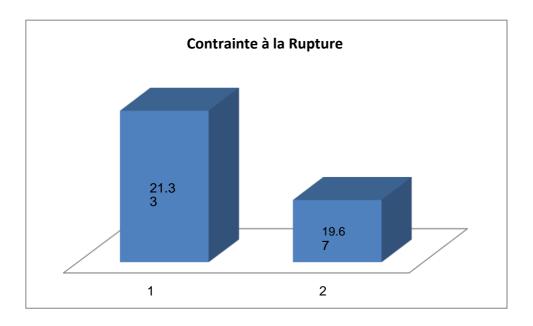


Figure 14 : Contrainte à la rupture en fonction du PRC avant et après vieillissement

Nous constatons sur les histogrammes de la figure 14 que la contrainte à la rupture du PRC a diminué de 7,73%.

Après une exposition prolongée à la chaleur, nous constatons que la résistance à la traction présente aussi des variations décroissantes en fonction du temps de vieillissement (figure 14).

Cette décroissance est d'autant plus accentuée que la température est élevée. Les mêmes facteurs influents sur l'allongement à la rupture (dégradation thermo-oxydante, coupure de chaînes, diminution du taux de réticulation, variation du degré de cristallinité) sont aussi responsables de la diminution de la résistance à la traction. Pour les températures de vieillissement 80°C et 100°C, cette propriété est pratiquement conservée et reste toujours supérieure à la valeur limite inférieure (12.5 N/mm²) exigée par la CEI 502 [99]. Cependant, pour les autres températures, la dégradation est atteinte après des temps de vieillissement relativement courts. Dans le cas réel de vieillissement, le PRC subit simultanément des coupures de chaînes et une réticulation. Ses propriétés mécaniques évoluent alors en fonction de la part prise par chacun des processus [35]. Mais souvent la présence de l'oxygène (oxydation) entraîne une prédominance des coupures de squelette par rapport aux réticulations [35].

## III.2 Allongement à la rupture

La figure 15 présentée sous forme d'histogramme correspondant à la variation de l'allongement à la rupture avant et après le vieillissement.

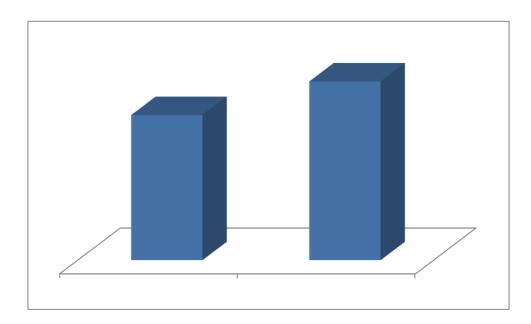


Figure 15 : Allongement à la rupture en fonction du PRC avant et après vieillissement.

Nous remarquons que l'allongement à la rupture après le vieillissement a augmenté de **23,14%.** Ce qui signifie que l'élasticité de notre polymère a augmenté sous l'effet de la température.

La réduction des propriétés mécaniques est directement liée à la dégradation thermooxydante du matériau, qui s'accompagne de coupure de chaînes et dont la vitesse augmente avec l'élévation de la température [100]. Les coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moléculaire moyenne et du taux de réticulation, engendrant ainsi une fragilisation du matériau [85]. Elles contribuent aussi à la formation des groupes vinyles et vinylidènes ou d'autres groupes non saturés dans les chaînes du polyéthylène [86]. D'une manière générale, le comportement mécanique est gouverné par les caractéristiques morphologiques du polymère comme le degré de cristallinité, l'épaisseur des cristallites et le rapport cristallo-amorphe [103].

D. Andjelkovic et al. [104] ont mis en évidence que sous contrainte thermique, les propriétés mécaniques (allongement à la rupture et résistance à la traction) et la cristallinité diminuent en fonction du temps de vieillissement de la même manière, ce qui implique

certainement l'existence d'une relation entre le comportement mécanique et la morphologie du matériau.

Du point de vue vérification de la qualité de l'isolant en se référant à la norme CEI 502 [83], nous remarquons que la caractéristique de l'allongement répond aux recommandations de la norme (la valeur maximale recommandée égale à 200%) pour les températures de vieillissement 80°C et 100°C. En revanche, pour les températures de 120°C et 140°C, la caractéristique, ne répond pas aux exigences de la norme en vigueur.

Vu la qualité du PE et sa sensibilité vis-à-vis la température et sa dégradation au court du temps, plusieurs chercheurs ont travaillé sur l'amélioration la qualité des isolant y compris

N.Boutouchent-Guerfi qui a pu mettre en évidence certains additifs qui améliorent la résistance de ce dernier vis-à-vis la chaleur ainsi l'irradiation gamma jusqu'à 50 KGy sous forme d'un brevet qui a été déposé en 2016 [105].



## Conclusion générale

Au cours de ce travail qui a été réalisé dans des conditions de confinement vue la pandémie du COVID'19 vécu par le monde en générale et notre pays en particulier, une étude a pu être achevé et qui a été réalisée sur le Polyéthylène (PE) réticulé chimiquement utilisé pour la fabrication le revêtement des câbles électriques.

Dans le premier chapitre, nous avons décrit le polyéthylène utilisé, ses propriétés, ses applications et les mécanismes de sa dégradation. Ensuite, nous avons donné quelques généralités sur les câbles électriques puis les contraintes que rencontrent ces derniers au cours de leur emploi notamment les phénomènes intervenant dans les matériaux isolants soumis au champ électrique, à savoir les différents mécanismes de claquage des isolants électriques.

La présentation des techniques expérimentales a fait l'objet du deuxième chapitre. Nous avons d'abord présenté le matériau étudié et le mode opératoire pour sa mise en œuvre sous forme de plaques. Ensuite, nous avons évoqué le protocole expérimental utilisé pour la caractérisation électrique, mécanique, physicochimique du PE.

Enfin au troisième chapitre, nous avons discuté de l'évolution des propriétés du PRC et mieux cerné l'influence de la température sur les propriétés de cepolymère.

En effet, nous avons démontré la conformité des propriétés mécaniques : contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture, dans l'application de ce polymère comme un revêtement de câble conformément aux normes. Toutefois, les résultats propriétés diélectriques éliminent son application conformément aux normes appropriées.

Après avoir subir notre matériau à la chaleur à 80°C, un changement dans les propriétés physico-chimiques, mécaniques a été observé. Le PRC a gagné une élasticité par effet de réticulation et scission de chaines qui induit la dégradation de ce dernier. Il ressort de nos résultats que l'application la résine utilisé dans notre travail est défavorable et n'est pas conforme pour cet usage

Enfin, nous avons constaté que notre polymère est hygroscopique

En conclusion, ce travail a permis de confirmer l'effet néfaste du stockage sur les propriétés du PRC et la non-conformité pour application en câblerie.

Afin d'approfondir le présent travail, il serait utile de faire la même étude à partir le PE non réticulé à titre de comparaison.

- [1] Kal, Naima. Etude expérimentale de comportement mécanique de PMMA à l'état vierge et après vieillissement par UV. Diss. UniversitéMouloudMammeriTizi-Ouzou, mémoire magister, 2014.
- [2] A.M. Nóbrega, M.L. Barreira-Martinez, A.A. Alencar de Queiroz, Analysis of the XLPE insulation of distribution covered conductors in Brazil, Vol. 23, No. 3, pp 723-735, March 2014.
- [3] J.V. Gulmine, L. Akcelrud, Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE, European Polymer Journal, Vol. 42, No. 3, pp. 553-562, 2006.
- [4] C. Kim, Z. Jin, X. Huang, P. Jiang, and Q. Ke, Investigation on water treeing behaviors of thermally aged XLPE cable insulation, Polymer Degradation and Stability, Vol. 92, No. 4, pp. 537-544, April 2007.
- [5] L. Boukezzi, A. Boubakeur, Prediction of mechanical properties of XLPE cable insulation under thermal aging, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 20, No. 6, pp. 2125-2134, December 2013.
- [6] H. Aglan, M. Calhoun, L. Allie, Effect of UV and hygrothermal aging on the mechanical performance of polyurethane elastomers, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 108, No. 1, pp. 558-564, 2008.
- [7] P.S. Chum, K.W. Swogger, «Olefin polymer technologies-History and recent progress at The Dow Chemical Company», Progress in Polymer Science, vol. 33, 2008, pp797-819.
- [8] HAMINA Bilal, C. H. I. C. O. U. C. H. E. Etude de la dégradation du polyéthylène soumis à une déchargecouronne. Diss. UNIVERSITE DE MOHAMED BOUDIAF M'SILA FACULTE DE TECHNOLOGIE, 2016.
- [9] C. Dubrocq-Baritaud «Mécanismes d'action de polymerprocessingaids- fluores durant l'extrusion d'un polyéthylène basse densité linéaire: Etudes expérimentales et interprétations», Thèse de Doctorat, Sciences et Génie des Matériaux, L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.
- [10] (https://www.britannica.com/science/polyethylene).
- [11] (Virginie Doyer. « Greffage de polyorganophosphazenes sur polymers organiques. Application au graffage sur copolymereethylene-alcool vinyliques et sur polyéthylène haute densité». Thèse de Doctorat. Université des sciences et technologies de Lile .1995).
- [12] H. St-Onge, C.H. de Tourreil, M. Duval, R. Bartnikas, "Thermal capability of solid Dielectric cable materials", IEEE, 7th Conference and Exposition on Power Electric Research, Transmission and Distribution, pp. 51-58, April 1979.
- [13] G. CHRETIEN, D. HATAT, "Initiation aux plastiques et aux composés ", Lavoisier, Paris, pp. 1-25, 1990.
- [14] Saci. Houriya," Préparation et caractérisation thermique du polyéthylène basse densité modifi2 par réticulation", Thèse de Doctorat, Matériaux Polymères, Université Ferhat Abas de Sétif-1, 2017.

- [15] M. Taleb, "Phénomènes aux interfaces des isolants: mesure et simulation", Thèse de Doctorat, Génie Electrique, Université de Toulouse III-Paul Sabatier, 2011.
- [16] C.Devilliers, "Dégradation chimique du PE et influence sur le comportement, l'endommagement et la rupture en fluage: application et durabilité d'une canalisation sous pression ", Thèse de Doctorat, Génie des Matériaux, Ecole nationale supérieure des mines Paris, 2011.
- [17] J. P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, M. Piperaud." Matières plastiques: structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation ". Edition Nathan, Paris, pp. 13-14, 1996.
- [18] Maurice Reyne, "Les plastiques dans l'emballage. Polymères technologie de mise en forme recyclage ". Edition Hermes, Paris, pp. 185, 1991.
- [19] M. Carrega, «Materiauxpolymeres». 2ème édition ed, Paris: DUNOD, 2007
- [20] L. Douminge «Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence», Thèse de Doctorat, Sciences des Matériaux, Université de La Rochelle, 2010..
- [21] M, Marghsi «Modélisation et simulation d'un réacteur chimique tubulaire 'Application à la polymérisation des oléfines'», Thèse de Doctorat, Génie des Polymères, Université Ferhat Abbas, 2013.
- [22] Jean-Paul Bailon et Jean-Marie Dorlot, Des matériaux, Presses inter Polytechnique, 2000, P 549
- [22] Olivier Mario, « Etude du vieillissement des assemblages structuraux acier/aluminium : influence de l'environnement sur le dimensionnement », thèse de doctorat, 11/05/2007.
- [24] Y. Boulahas. Etude des Propriétés mécaniques du PEHD 80 est PVC après le vieillissement. Université du 8 mai 1945 Guelma, 2014
- [25] A. Decrlaud-Calmon, V. Bello-Maurel, F. Silvestre, "Standard method for testing the aerobicbiodegradation of polymericmaterial; Review and properties", Adv in PolymSci, pp 226-307, 1998]:
- [26] Jacques VEDRU, Vieillissement physique des plastiques, Technique de l'ingénieur, A3150, 1984
- [27] BESSI Assia, Etude des propriétés thermiques et caractérisation des mélanges a base de polystyrène (PS) Polyéthylène (PE), 2005
- [28] B. Fayolle, "Vieillissement physique des matériaux polymères #, Techniques de l'ingénieur, Jaques Verdu, Editor, 2005.
- [29] N. C. Billingham, "Physical phenomena in oxidation and stabilization of polymers, in Oxidation Inhibition in OrganicMaterials', Jan Pospisil, Editor, CRC Press: Boca Raton, pp. 249, Florida, 1990.

- [30] C.Jan, J. Bart, "Polymer additive analytics: Industrial practice and case studies", Firenze UniversityPress, Italy, 2006.
- [31] G. Bertrand, "Aspects nouveaux dans le domaine des agents de protection du vieillissement des élastomères", RGCP, Vol. 51, N°5, 1974
- [32] L. Deschamps, C. Caillot, M. Pars, J. Perret, "L'utilisation des matériaux synthétiques pour l'isolation des câbles haute tension et très haute tension", R.G.E, Tome 83, N°. 5, pp. 343-360, 1983.
- [33] P. Paloniemi, "Theory of equalization of thermal ageingprocesses of electricalinsulationmaterials in thermal endurance tests. Review of theoretical basis of test methods and chemical and physic al aspects of ageing", IEEE, Trans on. Elect. Ins, N°. 1, Volume. EI-16, pp.1-5, February 1981.
- [34] C. Menguy, "Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides", Techniques de l'ingénieur, D 2310, 1997
- [35] J. Verdu, "Vieillissement des plastiques", Afnor technique, Edition Eyrolles, Paris, 1984.
- [36] S. Magana, A. Zerroukhi, C. Jegat, N. Mignard, «Thermally reversible crosslinked polyethylene using Diels–Alder reaction in molten state», Reactive and Functional Polymers, Vol. 70, 2010, pp 442-448
- [37] Y.L. Liu, C.Y. Hsieh, Y.W. Chen, «Thermally reversible crosslinked polyamides and thermo-responsive gels by means of DielsAlder reaction», Polymer, Vol. 47, 2006, pp 2581-2586.
- [38] T. Defize, J.M. Thomassin, M. Alexandre, B. Gilbert, R. Riva, C. Jérôme, «Comprehensive study of the thermo-reversibility of Diels–Alder based PCL polymer networks», Polymer, Vol. 84, 2016, pp 234-242.
- [39] K.HACHOUR, Etude de l'effet de la triaxialité de contrainte sur le comportement du PEHD en sollicitation combinée, Tizi-Ouzou, 2016
- [40] D. J. Carlson, D. M. Wiles, "Degradation", Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley-Interscience, Vol. 4, pp. 630, New York 1986.
- [41] H. Sawada, "Depolymerisation", Encyclopedia of polymer Science and Engineering, Wiley-Interscience, Vol. 4, pp. 719, New York, 1986.].
- [42] F. H. Winslow, et al., "Oxidativecrystallization of polythene ", Chemistry&Industry, pp. 1465, 1963.
- [43] Yangyang Sun, "An electrical approach to monitor wire and cable thermal oxidationaging condition based on carbon black filled conductive polymer composite", Journal of Applied Polymer Science, pp. 513-520, 2004.
- [44] X. Colin, et al, "About a quasi-universalcharacter of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics", Polymer Degradation and Stability, pp. 67-74, 2003.

- [45] J. A. Christiansen, «Note onNegativeCatalysis", the Journal of Physical Chemistry, pp. 145-148, 1924.
- [46] A. Tidjani, R. Aranud, "Formation of treeing figures during the photooxidation of polyolefins, Polymer, pp. 2841-2844, 1995.
- [47] A. V. Shyichuk, et al., "Comparison of UV-degradationdepth-profiles in polyethylene, polypropylene and an ethylene-propylenecopolymer", PolymerDegradation and Stability, pp. 415-419, 2005.
- [48] J. R. White, et A.V. Shyichuk, "Effect of stabilizer on scission and crosslinking rate changes during photo-oxidation of polypropylene", PolymerDegradation and Stability, pp. 2095-2001, 2007.
- [49] Y. Kamiya, E. Niki, "Oxidativedegradation in Aspects of Degradation and stabilization of polymers", edition. HHG Jellinek, pp. 79–147, 1978.
- [50] L. Reich, S. Stivala, "Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins: kinetics and mechanisms", M. Dekker, New York, 1969.
- [51] F. Tüdos, M. Iring, T. Kelen, "Oxidation of polyolefins", Proceeding of the International Conference on Advances in the Stabilization and ControlledDegradation of Polymers, Edition. A.V. Patsis, Vol 1, 1985.
- [52] J. C. W. Chien, «Hydroperoxides in degradation and stabilisation of polymers ", Halsted, New York, pp. 95–112., 1975.
- [53] F. Gugumus, "Thermolysis of polyethylenehydroperoxides in the melt 3. Experimental kinetics of product formation", Polym. DegradationStab, pp. 95–110, 2002.
- [54] X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, «About a quasi-universalcharacter of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics", Polymer Degradation and Stability, pp. 67–74, 2003.
- [55] L. Achimsky, "Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène", Thèse doctorat, Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1996.
- [56] J. L. Bolland, "Kineticstudies in the chemistry of rubber and relatedmaterials. i. the thermal oxidation of ethyllinoleate", Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, pp. 218–236, 1946.
- [57] J. Crank, «the mathematics of diffusion", second edition. Oxford Science Publications, Oxford UniversityPress. 415, 1975.
- [58] E. POSTAIRE, « Les matières plastiques à usage pharmaceutique », Edition médicales internationales, Paris, (2000), pp. 145.
- [59] M. Brebu, C. Vasile, S. R. Antonie, M. Chiriac, M. Pecup, J. Yang, C. Roy, Study of the natural ageing of PVC insulation for electrical cables, Polymer Degradation and Stability, Vol. 67, pp. 209-221, 2000. <a href="https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00114-7">https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00114-7</a>

- [60] N. Lahoud, Modélisation du vieillissement des isolants organiques sous contraintes électrique application à la fiabilité des matériaux, Thèse Doctorat, Université de Toulouse III, France, 2009.
- [61] S. Chaibi, Contribution à la modélisation des propriétés électriques des matériaux polymères utilisés dans l'isolation des câbles HT et MT, Mémoire d'ingéniorat, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, Algérie, 2007.
- [62] M. Achour, M. Hasni, Etude et conception d'un câble isolé au PRS, Thèse d'ingéniorat, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie, 1991.
- [63] Norme CEI 502, Câbles de transport d'énergie isolés par diélectriques massifs extrudés pour des tensions assignées de 1 à 30 kV, 1975.
- [64] <a href="https://www.google.dz/imgres">https://www.google.dz/imgres</a>
- [65] J. Densley, *Ageing mechanisms and diagnostics for power cables an over-view*, Electrical Insulation Magazine, IEEE, Vol. 17, pp. 14–22, 2001.DOI: 10.1109/57.901613
- [66] F.W. Peek, Dielectric Phenomena in HV Engineering, McGraw-Hill Book Company,Incorporated, 1920.
- [67] B. Fallou, C. Burguiere, J. F. Morel, *First approach on multiple stress accelerated life testing of electrical insulation*, CEIDP Annual Report, pp. 621-628, 1979.
- [68] L. Simoni, A general approach to endurance of electrical insulation under temperatureand voltage, IEEE Transactions on ElectricalInsulation, Vol. 16, pp. 277-289, 1981. DOI: 10.1109/TEI.1981.298361
- [69] D.BOUGUEDAD, « Influence du vieillissement thermique sur les propretés de l'éthylène propylène diène monomère », Thèse de doctorat, UMMTO, 2010.
- [70] M-B.KEYROUZ, « Etude des matériaux isolants d'encapsulation pour la montée en température des modules de puissance haute tension », Thèse Doctorat, Université de Toulouse, 2011.
- [71] O. LAVOISY, « Bakélite », EncyclopaediaUniversalis.
- [72] Y-N. RAVACHE, « La polymérisation : les méthodes de polymérisation et applications », Futura Sciences, Vulgarisation les polymères synthétiques, 2015.
- [73] M. J. Blažek, *Study of the reaction kinetics of the thermal degradation of polymer*, Thèse doctorat, École doctorale:énergetique et dynamique des fluides, France, 2005.
- [74] D. Bouguedad, A. Mekhaldi, A. Boubakeur et O. Jbara, *Thermal Ageing Effects on The Properties of Ethylene-Propylene-DieneMonomer (EPDM)*, Annales de Chimie- Science des Matériaux, Vol. 33, pp. 303-313, 2008. DOI:10.3166/acsm.33.303-313.
- [75] Norme CEI 60811, « Détermination des propriétés mécanique des mélanges pour les

- enveloppes isolantes et les gaines », 2012.
- [76] Norme ISO/R 527, Détermination des caractéristiques en traction, 1966.
- [77] M. LABROSSE, « Plastiques, essais normalisés; essais physico-chimiques généraux », Technique de l'ingénieur, A 3520, pp. 1-3, 1995.
- [78] Norme ISO/R 1183/F, « La masse volumique et la densité relative des matières plastiques à l'extrusion des plastiques alvéolaires », 1970.
- [79] Norme ISO 62-2008, « Détermination de l'absorption d'eau », 2008.
- [80] G. Tevssedre, C. Laccabane, Caractérisation des polymères par analyse thermique, Techniques de l'ingénieur. AM 3274, pp. 1-10,1997.
- [81] Norme CEI 227, Conducteurs et câbles isolés au polychlorure de vinyle, de tension nominale au plus égale à 450/750 V, 1995. Amendée en 2011.
- [82] CEI 60811-409 : Câbles électriques et à fibres optiques –méthodes d'essai pour les matériaux non métalliques-Partie 409: Essais divers : essai de la perte de masse des enveloppes isolantes et gaines thermoplastiques, 2012.
- [83] CEI 60811-501: Câbles électriques et à fibres optiques –méthodes d'essai pour les matériaux non métalliques-Partie 501 : Détermination des propriétés mécaniques des mélanges pour les enveloppes isolantes et les gaines, 2012.
- [84] J. Gossot, Les matières plastiques : Fabrication, Technologie, Dunod, Paris, pp. 212-214, 1968.
- [85] Norme Française NF T 51-034, Plastiques: détermination des propriétés mécaniques en traction, 1993
- [86] M. Ashby, R. David, H. Jones, Matériaux. Tome1. Propretés et applications, pp. 278, Paris, 1991.
- [87] Norme internationale ISO 527, Manuel d'utilisation de la machine d'essai des matériaux, 1993.
- [88] Norme NF T 51-109, Détermination de la dureté Shore A et D, 1981
- [89] Norme CEI 60296, Fluides pour applications électrotechniques, 2012.
- [90] J. L. Gardette, Plastiques et composites: Caractérisation des polymères par spectrométrie optique, Technique de l'ingénieur AM3271, pp. 1-10,1997.]. [J. M. Chalmers, P. R. Griffiths, J. Wiley, Handbook of Vibrational Spectroscopy, Vol. 1- 5, 2002.
- [91] I.Ghasemi, J. Morshedian, "The effect of co-agent on the peroxide crosslinking of LDPE", Iranian Polymer Journal, Vol. 12, pp. 119-125,2003.

- [92] Novites et al., "Scorch extending curing/cross-linking composition", U.S. Patent 6, 197, 213, 2001.
- [93] C.E.I. 540, "Méthodes d'essais pour les enveloppes isolantes et les gaines des câbles électriques rigides et souples (Mélanges élastomères et thermoplastiques)", Edition1983.
- [94] C.E.I. 216, "Guide for the determination of thermal endurance properties of electrical insulating materials, Part 1",1990.
- [95] I. Jakubowicz, N. Yarahmadi, T. Gevert, "Effects of accelerated and natural ageing on plastized polyvinyl chloride (PVC)", Polymer Degradation and Stability, Vol. 66, pp. 415-421, 1999.
- [96] E. David, J.-L. Parpal, J.- P. Crine, "Influence of mechanical strain and stress on the electrical performance of XLPE cable insulation", IEEE, Conference Record of the International Symposium on Electrical Insulation, pp. 170-173, Pittsburgh, PA USA, June 5-8 1994.
- [97] Y. Mecheri, «Influence du vieillissement thermique continu sur les propriétés diélectriques et mécaniques du PRC utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension», Thèse de Magister, ENP, Octobre 1998
- [98] J. Verdu, Vieillissement chimique, Techniques de l'ingénieur, A 3151, 1980.
- [99] C.E.I. 502 "Câbles de transport d'énergie isolés par diélectriques massifs pour les tensions assignées de 1kV á 30kV", Edition 1997
- [100] A.Boubakeur, Y. Mecheri, M. Boumerzoug, "Comportement diélectrique et mécanique du polyéthylène réticulé chimiquement soumis à un vieillissement thermique continu", Annales de Chimie, Science des matériaux, Vol. 25, pp. 457-470, 2000.
- [101] V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, M. Meyer, "Vieillissement thermique du polyéthylène réticulé", Journées d'études des polymères, JEPO 18, Groupe Français d'étudeset d'application des polymere, 1990
- [102] S. Luzuriaga, J. Kovarova, I. Fortelny, "Degradation of pre-aged polymers exposes to simulated recycling: Properties and thermal stability", Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, Issue 6, pp. 1226-1232, June 2006.
- [103] M. Celina, K.T.Gillen, R.L. Clough, "Inverse temperature and annealing phenomena during degradation of Crosslinkedpolyolefins", Polymer Degradation and Stability, Vol. 61, pp. 231-244, 1998
- [104] D. Andjelkovic, N. Rajakovic, "Influence of accelerated aging on mechanical and structural properties of cross-linked polyethylene (XLPE) insulation" IEEE, Electrical Engineering, Vol. 83, pp. 83-87, 2001

[105] N.Boutouchent-Guerfi, Brevet d'invention délivré par l'INAPI d'Alger, «Matériau isolant câblerie», 13 octobre2016, 160511

### Résumé:

Grâce à ses excellentes propriétés, le Polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) est largement utilisé dans l'isolation des câbles. Cependant, l'isolation en PRC peut subir des dégradations lorsqu'elle est exposée aux différentes contraintes. L'objectif de ce travail est l'étude effet de la température sur les propriétés du PRC utilisé autant qu'isolant des câbles. Une caractérisation physico-chimique, mécanique (allongement à la rupture et résistance à la traction) et diélectrique a été effectuée avant et après le vieillissement. Les résultats obtenus ont montré que la température influe sur les propriétés du PRC. Les changements causés par le vieillissement à l'échelle moléculaire ont été montrés.

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

### ملخص:

يستخدم البولي ايثيلين المتشابك كيميائيا بشكل واسع في عزل الأسلاك بفضل خصائصه الممتازة. غير أن العزل بالبولي ايثيلين المتشابك يمكن أن يخضع إلى انحلال عندما يتعرض إلى مختلف الضغوطات. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الحرارة على خصائص البولي ايثيلين المتشابك المستعمل.

خصخصة فيزيوكيميائية ميكانيكية (استطالة عند الكسر ومقاومة قوة الشد) العزل والتشكل قد تم إجراؤها قبل وبعد الشيخوخة. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن الحرارة تؤثر على خصائص البولي ايثيلين المتشابك. حصلت التغييرات بفعل الشيخوخة على المستوى الجزيئي كما وضحنا.

الكلمات المفتاحية: البولى ايثيلين المتشابك العزل الخواص الكهربائية الخواص الميكانيكية الشيخوخة.

### **Abstract**

Due to its excellent properties, Chemically Crosslinked Polyethylene (PRC) is widely used in cable insulation. However, PRC insulation can degradewhen it submitted to thermal aging. The objective of this work is to study the temperature effect on the PRC properties which is used in cable coating. A physical, chemical, mechanical (elongation at break and tensile strength), and dielectric characterization were carried before and after aging. The results obtained showed that the temperature influences the properties of the PRC. The molecular changes caused by aging have been shown.

**Keywords:** Cross-linked polyethylene (PRC), Insulation, Electrical properties, Mechanical properties, Aging.