

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



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

Mémoire de Fin d'Etudes de MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie Electrique

Spécialité : RESEAUX ELECTRIQUES

Présenté par

Kahina LAKROUM

Hayat ZAMOUM

Thème

Influence du vieillissement hydrolytique sur les propriétés de l'EPDM utilisé dans l'isolation des câbles MT

Mémoire soutenu publiquement le Mercredi 30 septembre 2015 devant le jury composé de :

M Mustapha MOUDOUD

MCA, UMMTO, Président

M Djaffar BOUGUEDAD

MCB, UMMTO, Rapporteur

M Youcef BOUTORA

MCA, UMMTO, Examineur

M M'hand MEKIOUS

MAA, UMMTO, Examineur

M Ferhat BELABBAS

Invité ENEL (Azazga)

DEDICACES

Je dédie ce travail :

-A mes chers parents.

-A mes frères DJAMAL et MASSINISSA.

-A ma chère grande- mère.

-A la mémoire de mon grand-père.

-A mes tantes et leurs familles.

-A mes amis.

*-Tous mes amis de la promotion d'Electrotechnique
2015.*

Kahina

Remerciements

Nous remercions Dieu de nous avoir donné la force physique et morale pour accomplir ce travail.

Nous remercions Monsieur DJAFFAR BOUGUEDAD qui a suivi de très près ce travail, pour son aide, et tous les conseils qu'il nous a prodigué pendant toute la durée de ce travail malgré ses nombreuses occupations.

Nos remerciements vont également à Mr BELABBAS, Mr DJIDJA, M^{me} HAMIDA, le personnel du laboratoire de chimie le personnel de l'entreprise Electro-Industries d'AZAZGA (ENEL).

Nous adressons nos plus vifs remerciements aux membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant la charge de juger ce travail.

Nous sommes reconnaissants envers nos enseignants auxquels nous devons notre formation en électrotechnique grâce à l'enthousiasme qu'ils ont su nous communiquer en tant qu'étudiants lors de notre cursus d'études à l'UMMO.

Enfin, nous terminons nos remerciements à nos familles pour leur aide, compréhension, encouragements et soutien, qu'elles nous ont apporté tout le long de nos études.



Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	---

Chapitre I : ISOLANTS UTILISES DANS LES CABLES MT

INTRODUCTION.....	3
I-1- DESCRIPTION TECHNIQUE D'UN CABLE.....	3
I-2- EXIGENCES DU SYSTEME DE CABLE.....	3
I-3-MATERIAUX DE BASE UTILISES DANS LA CONSTRUCTION DES CABLES ELECTRIQUES.....	4
I-3-1- Matériaux d'isolation principale.....	4
I-3-2- Caractéristiques des polymères utilisés dans l'isolation des câbles	4
I-4-STABILITE THERMIQUE DES POLYMERES.....	6
I-4-1-Facteurs physiques.....	6
I-4-2-Facteurs chimiques.....	6
I-5- PRESENTATION DES POLYMERES.....	6
I-5-1- Papier imprégné (PI).....	7
I-5-2- Polychlorure de vinyle (PVC).....	7
I-5-3- Polyéthylène (PE).....	9
I-5-4- Méthodes de réticulation du polyéthylène.....	11
I-5-5-Mesure du degré de réticulation.....	12
I-5-6-Procédés de fabrication des câbles isolés au PRC.....	12
I-5-7- Caoutchouc éthylène propylène (EPR).....	14
I-6-INFORMATIONS TECHNIQUES SUR LES ISOLANTS.....	14
I-6-1- PVC (Polychlorure de polyvinyle).....	14
I-6-2-PE réticulé (PR ou PRC).....	14
I-6-3-Avantages du PRC sur le PE.....	15
I-6-4-Les élastomères.....	15
I-7-COMPARAISON DES POLYMERES.....	16
I-7-1- Comparaison des propriétés électriques.....	16
I-7-2-Comparaison des propriétés mécaniques.....	16
I.8. Conclusion.....	16

Chapitre II : ETHYLENE PROPYLENE DIENE MONOMERE

INTRODUCTION.....	17
II-1-STRUCTURE DE L'EPDM.....	17
II-2-CLASSIFICATION DE L'EPDM.....	18
II-3-FORMULATION DE L'EPDM.....	18
II-3-1- Les charges.....	19
II-3-2-Les plastifiants.....	19

II-3-3-Les stabilisants.....	19
II-3-4-Les composants spécifiques.....	20
II-3-5- La vulcanisation.....	20
II-4-MISE EN ŒUVRE	22
II-4-1-Le mélangeage.....	22
II-4-2-Mise en forme	22
II-5- PROPRIETES DE L'EPDM.....	23
II-5-1- Propriétés physico-chimiques.....	23
II-5-2- Propriétés électriques.....	23
II-5-3- Propriétés mécaniques.....	23
II-6-APPLICATIONS.....	24
II-7-AVANTAGES ET INCONVENIENTS.....	24
II-7-1- Avantages.....	24
II-7-2- Inconvénients.....	24
II-8- CONCLUSION.....	24

Chapitre III : VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE DES POLYMERES

INTRODUCTION.....	26
III-1-PRINCIPE DE VIEILLISSEMENT DES POLYMERES	26
III-1-1- Vieillissement physique.....	26
III-1-2 Vieillissement chimique	26
III-1-3-Vieillissement électrique.....	29
III-2-VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE DES POLYMERES.....	29
III-2-1-Vieillissement physique des polymères par absorption d'eau	29
III-2-2- Vieillissement chimique des polymères en présence d'eau : l'hydrolyse.....	33
III-2-3-Influence du vieillissement hydrolytique sur la résistivité transversale des Polymères.....	37
III-3-CONCLUSION.....	37

Chapitre VI : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

INTRODUCTION.....	38
IV-1-PRESENTATION DES ECHANTILLONS.....	38
IV-1-1-Caractéristiques du matériau.....	38
IV-1-2-Mode opératoire	38
IV-1-3-Découpage des éprouvettes.....	38
IV-2-DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	39
IV-2-1-Méthode de vieillissement hydrolytique.....	39
IV-2-2-Conditionnement des éprouvettes.....	40
IV-2-3- Dispositifs des essais électriques.....	40
IV-2-4-Dispositif pour les essais mécaniques.....	41
IV-2-5-Dispositifs pour les essais de variation de masse.....	41
IV-3- MESURE DES PROPRIETES DE L'EPDM	42
IV-3-1- Mesure des propriétés électriques.....	42
IV-3-2-Essais mécaniques.....	43
IV-3-3-Mesure de la variation de masse.....	43

IV-4- CONCLUSION.....	44
-----------------------	----

Chapitre V : RESULTATS ET DISCUSSION

INTRODUCTION.....	45
V-1-INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE SUR LA VARIATION DE MASSE DE L'EPDM	45
V-2-INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE SUR LES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE L'EPDM.....	46
V-2-1-Résistivité transversale.....	46
V-2-2- Rigidité diélectrique.....	46
V-3-INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DE L'EPDM.....	47
V-3-1-Résistance à la traction.....	47
V-3-2-Allongement à la rupture.....	48
V-4-Coclution.....	49
CONCLUSION GENERALE.....	50
BIBLIOGRAPHIE.....	51



Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Tout matériel électrique ou électronique est constitué d'un agencement judicieux de matériaux conducteur qui servent à transporter l'énergie électrique (ou l'information) là où elle doit être utilisée et de matériaux isolants qui permettent d'empêcher celle-ci de se perdre en empruntant le plus court chemin d'un potentiel à un autre. Outre leur fonction première qui est de s'opposer au passage du courant entre conducteurs, les isolants solides ont également le rôle de maintenir mécaniquement les conducteurs dans des conditions prédéterminées [1].

Les polymères sont très utilisés comme isolants dans les câbles électriques pour différents niveaux de tension de service (basse, moyenne et haute tension). Malgré les bonnes propriétés que présentent ces matériaux, ils se dégradent sous l'action des contraintes auxquelles ils sont soumis en service. Parmi ces contraintes, nous pouvons citer la température, le champ électrique, les radiations, ...etc. Un choix judicieux du diélectrique est donc une nécessité dans le bon dimensionnement du matériel dans lequel il est utilisé. De nombreuses recherches sont entreprises pour l'étude théorique et la modélisation des phénomènes de dégradation des systèmes d'isolation [2].

Au cours des dernières années, les scientifiques et les industriels ont porté un grand intérêt aux polymères thermoplastiques présentant des propriétés élastomériques. Les élastomères, souvent appelés « caoutchoucs », représentent une grande famille de matériaux polymères naturels ou synthétiques et sont utilisés dans un grand nombre d'applications. L'ajustement de leurs propriétés d'usage nécessite une bonne connaissance de leur composition chimique, de leur morphologie aux échelles macromoléculaires et microstructurales [3].

L'EPDM (éthylène-propylène diène monomère) est un élastomère introduit sur le marché en 1963. Considéré au départ comme un polymère « spécialisé », a connu une telle croissance au niveau de l'utilisation et des applications qu'il est maintenant très répandu. Il occupe le premier rang en matière de résistance à l'ozone et aux intempéries et il peut facilement être mélangé pour supporter des températures allant de - 60 °C à + 150 °C. Pour cette raison l'EPDM est présent dans de nombreuses industries. Il est employé dans les joints d'étanchéité, dans les tuyaux transportant des liquides de refroidissement et dans les composants de frein et les supports de moteur dans l'industrie automobile. On le trouve également employé comme élément résistant à l'eau pour les jonctions des câbles électriques. Les propriétés d'isolation électrique de l'EPDM ainsi que sa résistance aux rayons ultraviolets et à l'ozone en font un choix populaire dans la fabrication des fils et des câbles. On le retrouve aussi fréquemment dans les tuyaux, les courroies, les rouleaux et les feuilles pour toiture.

Le vieillissement est défini comme une évolution lente et irréversible (dans les conditions d'utilisation) d'une ou plusieurs propriétés du matériau, résultant de modifications de sa structure, de sa morphologie ou de sa composition. Une série de dossiers est dédiée aux processus de vieillissement hydrolytique d'abord de modifications de la structure des matériaux polymères. Cependant, si l'étude du vieillissement hydrolytique présente un intérêt pratique, c'est parce que les modifications structurales qui en résultent se traduisent par une modification des propriétés physiques, électriques et mécaniques [4].

Afin de mettre en évidence et de constater les phénomènes de vieillissement hydrolytique nous procédons à la modélisation des propriétés électriques, chimiques et mécaniques utilisés dans l'isolation des câbles moyenne tension. Cinq parties constituent notre travail.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique comportant des généralités sur les différents types d'isolation des câbles électriques moyenne tension.

Le deuxième chapitre est réservé à la présentation du polymère (EPDM) utilisés dans l'isolation des câbles, ici, nous allons étudier les propriétés physiques et électriques de ce polymère.

Le troisième chapitre portera sur l'étude de vieillissement des polymères sur l'action de l'eau. L'objectif sera d'étudier les effets combinés de la température de l'eau et d'une déformation imposée sur le comportement macroscopique de l'élastomère EPDM.

Dans le quatrième chapitre nous abordons la partie expérimentale qui comporte les dispositifs expérimentaux.

Le cinquième chapitre complète notre travail qui concerne les résultats des différents essais et l'interprétation des courbes.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.



Chapitre I
Isolants utilisés dans les câbles
MT

Les réseaux souterrains de distribution d'électricité moyenne tension ont connu plusieurs mutations importantes ces quarante dernières années. Les câbles électriques à isolation synthétique ont été introduits dans le réseau en remplacement progressif des câbles à isolation papier imprégné [5]. Les isolants électriques sont étudiés depuis de nombreuses années. La plupart d'entre eux sont de nature organique (thermoplastique, thermodurcissable ou élastomère).

Cependant, le comportement à long terme, sur environ 30 ans de ces isolants n'est pas encore bien connu. C'est pourquoi de nombreuses études ont été menées pour comprendre les mécanismes de dégradation des matériaux. Les contraintes environnementales sont devenues, depuis quelques années, des composantes fortes à prendre en compte lors de la conception des matériels et des systèmes d'isolation. Ces approches doivent considérer le cycle de vie du produit [6].

I-1-DESCRIPTION TECHNIQUE D'UN CÂBLE :

On considère qu'un câble isolé (figure 1.1) est un système coaxial constitué d'un conducteur central (âme), en cuivre ou en aluminium, dans lequel circule le courant et qui est au potentiel, entouré d'une enveloppe isolante (en papier imprégné d'une matière isolante ou en matériau synthétique). Un écran métallique extérieur joue à la fois le rôle d'électrode de référence, de conducteur d'évacuation du courant de court-circuit homopolaire, de barrière d'étanchéité et, éventuellement, de protection mécanique. Cet écran est recouvert généralement d'une gaine externe en matériau synthétique [7].

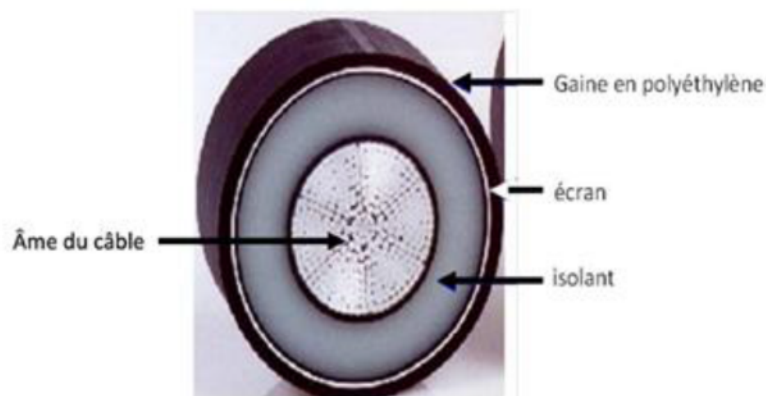


Fig. 1.1. Coupe transversale d'un câble électrique synthétique [7].

I-2-EXIGENCES DU SYSTEME DE CÂBLE :

Leur mise au point et leur dimensionnement font appel à de nombreuses disciplines (électricité, chimie, thermique, mécanique...). De plus, leur caractère linéaire et les procédés de fabrication associés les rendent sensibles à toute dérive de maîtrise des paramètres de fabrication. Ainsi, il est essentiel de pouvoir vérifier :

- d'une part, la pertinence du choix des constituants et de leur dimensionnement intrinsèque
- d'autre part, la régularité de leurs performances en fabrication industrielle.

Cela explique que de nombreux essais électriques, thermiques, thermomécaniques, physico-chimiques ont été mis au point et normalisés aux plans national et international. Les essais dits de courte durée ont été complétés par des essais d'endurance de longue durée sous des tensions élevées et des contraintes thermomécaniques sévères permettant de juger de la fiabilité à long terme des constituants de la liaison et de leur parfaite compatibilité [7].

I-3-MATERIAUX DE BASE UTILISES DANS LA CONSTRUCTION DES CABLES ELECTRIQUES :

I-3-1- Matériaux d'isolation principale :

Les matériaux isolants de base utilisés dans la construction électrique sont des produits très élaborés dont la fabrication relève de techniques minutieuses qui doivent garantir la pureté et l'homogénéité indispensables aux applications électriques. On trouve aussi bien des matériaux isolants à base de solide que de liquide ou de gaz [8]. L'adaptation d'un nouveau matériau reste toujours en question. Les caractéristiques physiques et chimiques de l'isolant du câble doivent être adaptées aux contraintes auxquelles le câble sera soumis. De plus, la validité d'une conception nouvelle ne peut être confirmée définitivement que par des résultats expérimentaux et théoriques satisfaisants.

Modéliser de façon correcte, les contraintes (température, champ..) en service normale et leurs effets à long terme sur l'isolation, sert à résoudre les problèmes des fabricants des câbles électriques.

Devant la nécessité croissante au fil des années, de voir augmenter le niveau de tension de service, le problème de tenue en température des câbles s'est trouvé posé. C'est ainsi qu'a été introduit la méthode de réticulation du produit dont le résultat est le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC). D'autres produits (éthylène propylène diène monomère (EPDM), le polychlorure de vinyle (PVC)) appartenant à la famille des caoutchoucs élastomères ont un bon fonctionnement au cours du vieillissement thermique [2] et répondent mieux à l'exigence industrielle.

I-3-2- Caractéristiques des polymères utilisés dans l'isolation des câbles :

Les polymères sont très utilisés comme isolants dans les câbles électriques pour différents niveaux de tension de services (basse, moyenne et haute tension). Ces polymères utilisés dans l'isolation électrique des câbles présentent généralement une bonne rigidité diélectrique en haute tension. Toutefois, cette qualité diélectrique de l'enveloppe isolante peut être affectée par la variation de trois facteurs essentiels.

I-3-2-1- Pureté du matériau :

Les inclusions conductrices et protubérances des écrans ont pour effet d'accroître le champ électrique à leur voisinage et donc d'induire le claquage sous un champ électrique moyen plus faible que celui qui produirait la rupture en leur absence. Le champ de claquage décroît avec la taille des inclusions. L'origine des impuretés est généralement la forte contamination des écrans semi-conducteurs.

- Le processus de fabrication des câbles (à la vapeur d'eau ou en gaz inerte) joue un rôle prépondérant dans la contamination de l'isolant.
- Les propriétés électriques telles que la rigidité diélectrique, le facteur de pertes diélectriques et la résistivité sont fortement influencées par la présence des impuretés au sein de l'isolant.
- Le vieillissement électrique n'a pratiquement aucune influence sur le processus de diffusion des impuretés dans l'isolant.

I-3-2-2- Présence de vacuoles :

Sous un champ de service, de nouveaux défauts se créent dans l'isolant par décharges partielles à partir des défauts initiaux (vacuoles). Par conséquent, une augmentation de la densité de charges au sein de l'isolant s'établit par polarisation. Après une certaine durée et sous l'action du champ électrique, les défauts se regroupent. Les porteurs de charges (les électrons) vont alors voir leur libre parcours moyen augmenter de plus en plus, et par conséquent, ils acquièrent plus d'énergie, et par la suite la formation des arborescences électriques. Ces dernières sont des chemins de conduction électrique dans la partie isolante du câble et qui se manifestent sous forme d'arbre (figure I-2). On distingue trois phases dans l'évolution du phénomène d'arborescence:

- La phase de formation
- La phase de propagation qui est toujours accompagnée de décharges partielles.
- La phase de claquage qui se produit rapidement lorsque les branches de l'arbre traversent complètement la couche isolante.

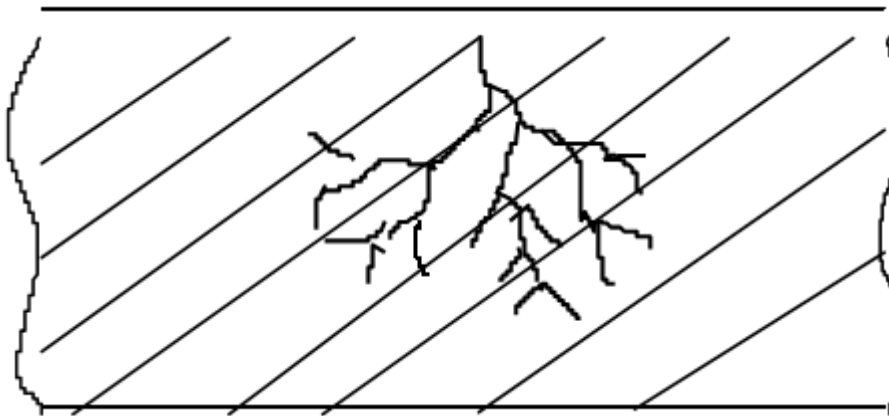


Fig.I.2. Phénomène d'arborescence [2].

I-3-2-3-Teneur en humidité :

La présence ou la pénétration d'eau dans l'isolation électrique conduit à la formation d'arborescences électrochimiques. Avec le temps, ces dernières se développent jusqu'à ce que elles puissent causer l'apparition d'arborescences électriques qui à leur tour provoquent un claquage d'isolant [2].

I-4- STABILITE THERMIQUE DES POLYMERES :

De toute évidence, un polymère, pour être utilisable, doit conserver un certain ensemble de propriétés physiques, quand il est porté à la température d'emploi. Ce sont les facteurs physiques qui sont prédominants. D'autre part, il doit conserver dans le temps ces propriétés minimales, il ne doit pas être dégradé par l'environnement, il y aura donc des facteurs chimiques qui interviendront pour limiter la stabilité thermique. Il est bon de noter que, le plus souvent, les facteurs chimiques n'interviendront que sous l'aspect duré, les facteurs physiques déterminant les propriétés instantanées [2].

I-4-1-Facteurs physiques :

- Le plus important est le point de fusion des polymères, car au-dessus de ce point, les propriétés électriques et mécaniques disparaissent complètement.
- Le point de transition vitreuse détermine largement le domaine d'utilisation des polymères.
- Au point de fusion, le phénomène est équilibré, à pression constante, l'énergie libre de fusion est nulle à la température de fusion T_f [2] :

$$\Delta H_f - T_f \Delta S_f = 0$$

avec :

- ΔH_f : l'enthalpie libre de l'isolant.
- ΔS_f : l'entropie libre de l'isolant.

I-4-2-Facteurs chimiques :

L'oxydation thermique résulte de la formation de peroxyde et de groupements carbonyles. Pour éviter la formation de ces peroxydes, le noir de carbone est un bon stabilisateur. Le noir de carbone constitue de loin l'écran de protection le plus efficace pour le polyéthylène. La présence de 2% de ce noir de carbone porte la durée de vie des câbles de 1 à 20 ans. Une autre forme de stabilisation contre la photo oxydation consiste à absorber les radiations ultraviolettes et dissiper l'énergie absorbée de façon qu'elle ne dégrade pas le polymère [9].

I-5- PRESENTATION DES POLYMERES :

Les polymères utilisés en électrotechnique sont représentés par :

- **le papier imprégné.**
- **les élastomères**, souvent appelés « caoutchoucs », représentent une grande famille de matériaux polymères naturels ou synthétiques et sont utilisés dans un grand nombre d'applications. L'ajustement de leurs propriétés d'usage nécessite une bonne connaissance de leur composition chimique, de leur morphologie aux échelles macromoléculaires et microstructurales, de leur procédé d'élaboration et de leurs propriétés physico-chimiques. La famille des élastomères est représentée avec les silicones et les polyoléfines telles que les EPR, EPDM ...etc.

- **les polymères thermoplastiques** qui sont représentés par le polychlorure de vinyle (PVC) ou les polyoléfinés telles que le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP). Ils occupent une place prédominante, notamment dans le domaine des câbles et des condensateurs où ils sont mis en œuvre par extrusion à chaud directement sur le matériel ou sous la forme d'un produit semi-fini.

Ces matériaux isolants entrent dans la constitution des gaines de câbles, des enveloppes externes d'isolateurs, de colonnes support, d'extrémités de câbles [8]. Certains d'entre eux sont aussi utilisés dans l'isolation des câbles électriques.

I-5-1- Papier imprégné (PI) :

Pendant des décennies, le papier imprégné d'huile a été l'isolant le plus employé. En Algérie, il n'est plus utilisé pour les liaisons sous tensions alternatives terrestres quelle que soit la tension de service, mais de nombreux réseaux de câbles réalisés avec ce type d'isolant sont encore en service. De tels câbles sont encore fabriqués dans certains pays. La dégradation des performances électriques des câbles isolés au papier imprégné est essentiellement due à la température. En effet, sous l'action des cycles charge, la gaine de plomb se déforme de manière irréversible et des vides inters couches de papier se forment favorisant les décharges partielles. Si le champ électrique est faible (2 à 3 kV/mm), l'énergie des décharges est faible et ne conduit qu'à une polymérisation des papiers sans conséquence sensible sur la tenue diélectrique du câble ; par contre, pour des champs plus intenses, une carbonisation locale des papiers peut se produire. La dégradation s'amplifie avec le temps et des arborescences apparaissent, caractéristiques d'un vieillissement qui se traduira par un claquage de l'isolation. Ce phénomène est quasi inexistant dans le cas des câbles à pression interne d'huile, car le maintien en pression de l'isolation principale évite cette dégradation [7].

I-5-2- Polychlorure de vinyle (PVC) :

Le polychlorure de vinyle a la forme chimique suivante :



Avec n le degré de polymérisation ; il est de rang de 500 à 3500.

A l'état pur, le PVC est cassant, d'où la nécessité de lui ajouter des produits auxiliaires appelés adjuvants. Le type, la qualité et la concentration de chaque adjuvant sont le grand secret des producteurs des câbles électriques. Ces adjuvants sont de types stabilisants, plastifiants, lubrifiants ou charges. Chaque adjuvant a un rôle bien déterminé. Les stabilisants sont généralement ajoutés à la résine de PVC dans le but d'éviter le dégagement de l'acide chlorhydrique qui est une cause principale dans la dégradation thermique du PVC. Quant aux plastifiants, leur rôle est de déplacer la température de transition vitreuse de 74°C à -10°C. L'amélioration des propriétés diélectriques est assurée par l'ajout des charges telles que : le carbonate de calcium, le kaolin calciné et la silice. Les lubrifiants facilitent l'écoulement du PVC lors de sa mise en œuvre, en général, mélangé avec des plastifiants et des charges appropriés, de façon à donner une matière thermoplastique isolante, difficilement

inflammable, insensible à l'ozone, résistant aux huiles, aux solvants, aux acides et absorbant peu l'humidité. La formulation du PVC est représentée sur la figure I-3.

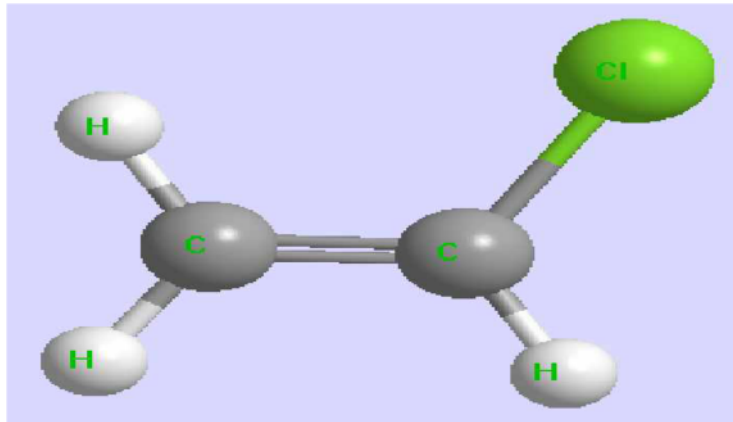


Fig.I.3. Molécule de chlorure de vinyle [2].

I-5-2-1- Propriétés physico-chimiques :

- La masse volumique des compositions de PVC varie entre 1 et 2 g/cm³ à la température ambiante [2].
- Le PVC transmet mal la flamme, mais sa combustion entraîne le dégagement de gaz corrosifs et de fumées.
- Thermiquement, il vieillit bien. Plusieurs chercheurs ont apporté leurs contributions à l'étude du vieillissement thermique du PVC.
- Il résiste au fluage à température élevée mais il reste fragile aux basses températures.
- Le PVC rigide résiste bien aux agents chimiques inorganiques, et il est soluble dans les cétones, le cyclo-héxanone et le dichloro-éthylène.
- La température de transition vitreuse du PVC est élevée, elle se situe entre 75°C et 80°C ce qui le rend impropre à de nombreuses applications (câbles par exemple) sans l'adjonction de plastifiants. Avec l'emploi de plastifiants, la température de transition vitreuse se situe entre -10°C et -5°C [2].

I-5-2-2- Propriétés électriques :

Le PVC possède des propriétés électriques modérées [2] :

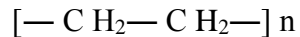
- le facteur de pertes diélectriques à 50 Hz et à 20°C est de l'ordre de $15 \cdot 10^{-3}$.
- la constante diélectrique à 50Hz et 20°C est de l'ordre de 3.4.
- la résistivité transversale est de l'ordre de 10^{10} à 10^{15} Ω.cm.

I-5-2-3- Propriétés mécaniques :

- Le PVC a une bonne résistance à la traction qui est de l'ordre de 5.5 à 6 kgf/mm².
- L'allongement à la rupture est de l'ordre de 100% pour les produits non plastifiés et 200 à 400% pour les produits plastifiés [2].

I-5-3- Polyéthylène (PE) :

Le polyéthylène est un matériau thermoplastique de la famille de polyoléfines contenant uniquement des carbones hybridés de types sp^3 . Sa molécule se présente sous forme de chaînes contenant 1000 à 2000 monomères. La formule chimique du polyéthylène est [2] :



Partiellement cristallin, le polyéthylène contient deux phases :

- Une zone amorphe dans laquelle les chaînes sont disposées de manière désordonnée.
- Une zone cristalline dans laquelle les chaînes sont disposées de manière ordonnée formant ainsi des cristallites. Les chaînes dans les zones cristallines se regroupent sous forme de lamelles (fibrilles lamellaires) de quelques centaines d'Angströms. Ces lamelles sont typiquement arrangées comme des sphérolites. La molécule du polyéthylène peut présenter des ramifications qui provoquent une diminution de la densité du matériau et de sa cristallinité (figure I.4):

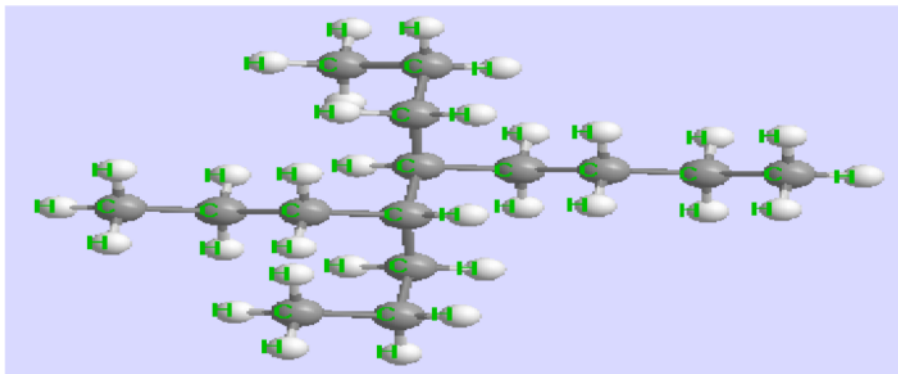


Fig. I.4. Molécule de PE ramifiée [2].

Selon les conditions de polymérisation (pression, température, catalyseurs,...) on distingue deux grandes variétés de polyéthylène : le polyéthylène à basse densité (PEBD) et le polyéthylène à haute densité (PEHD). Ajouté à ces deux types, on peut obtenir par réticulation le polyéthylène réticulé chimiquement dit PRC.

I-5-3-1- Polyéthylène basse densité (PEBD) :

Le polyéthylène basse densité a été découvert en 1933 par Fawcett et Gibson. Ce matériau est constitué de chaînes macromoléculaires comprenant des ramifications latérales de longueurs variables. La présence de ces ramifications dans la chaîne de polyéthylène influe sur les propriétés physiques (densité, flexibilité, viscosité,...), et favorise l'initiation de l'oxydation. La polymérisation du PEBD se fait à une pression comprise entre 1000 et 3000 atmosphères et à une température comprise entre 100°C et 300°C. Différents catalyseurs sont employés, dont le premier est l'oxygène. Sa concentration est très importante. En effet les rendements optimaux sont obtenus à environ 0.05% à 0.06%. Les autres catalyseurs sont les peroxydes organiques (tels que le peroxyde de benzoyle et le peroxyde bitertiaire de butyle), les alkyles métalliques et les composés azoïques. Par la suite, le PEBD est extrudé avec

incorporation éventuelle de quelques additifs du type antioxydant et mis sous forme de granulés utilisables directement dans l'industrie. Grâce à sa structure non polaire, le PEBD possède de bonnes propriétés diélectriques. Pour cela il est utilisé comme un isolant dans la fabrication des câbles. La première tentative de son utilisation remonte à 1940 [2].

Le PEBD est caractérisé par les propriétés suivantes :

a. Propriétés physico-chimiques :

Le PEBD est un polymère semi-cristallin, de densité située entre 0.91 et 0.92. Son taux de cristallinité est d'environ 43% à 50% et sa température de fusion cristalline est située entre 105°C et 115°C [10].

En général, le PEBD présente une bonne résistance chimique, il est :

- très résistant aux acides faibles.
- résistant aux acides forts non oxydants.
- très résistant aux bases faibles et fortes.

b. Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques du PEBD dépendent essentiellement de sa masse molaire et de sa cristallinité. Nous pouvons citer entre autres [10]:

- la résistance à la traction variant de 9 à 23 MPa.
- l'allongement à la rupture variant de 150% à 1000%.
- le module d'élasticité en traction variant de 200 à 500 MPa.

c. Propriétés électriques :

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.

I-5-3-2- Polyéthylène haute densité (PEHD) :

Le polyéthylène haute densité est dit aussi "basse pression" est obtenu par polymérisation sous des conditions moins sévères que celle de PEBD. La pression de polymérisation est inférieure à 50 bars et la température est voisine de 100°C. Sa densité est de 0.96g/cm³ et son taux de cristallinité de 93%. Sa température de fusion est comprise entre 130°C et 145°C. Les chaînes de PEHD sont beaucoup plus alignées que celles de PEBD, ce qui explique la valeur élevée de sa densité [10].

I-5-3-3- Polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) :

Le comportement thermoplastique du polyéthylène ainsi que sa mauvaise tenue à haute température limite son utilisation comme un isolant dans les câbles haute et très haute tension. C'est dans ce cadre que le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) est devenu un produit de remplacement du PEBD. Le polyéthylène réticulé possède sensiblement les mêmes

qualités électriques que le polyéthylène, mais de meilleures qualités thermiques. La réticulation peut être obtenue par différents procédés. La mise en œuvre de charges minérales améliore le comportement mécanique à la température de fusion, mais diminue les propriétés diélectriques. Le procédé le plus utilisé consiste à incorporer du peroxyde de dicumyl (figure I-5) à une teneur de 2% dans le PE, avant ou pendant l'extrusion puis à soumettre le mélange à une température supérieure à 150°C sous une pression de vapeur d'eau ou d'azote.

Le PRC est devenu un matériau de choix dans l'isolation des câbles haute tension (HT), de nouvelle génération grâce à ses performances diélectriques, physico-chimiques, mécaniques et thermiques. Les câbles en PRC sont utilisés dans le domaine du transport d'énergie pour des tensions allant jusqu'à 500 kV et la température tolérée en service avoisine les 90°C.

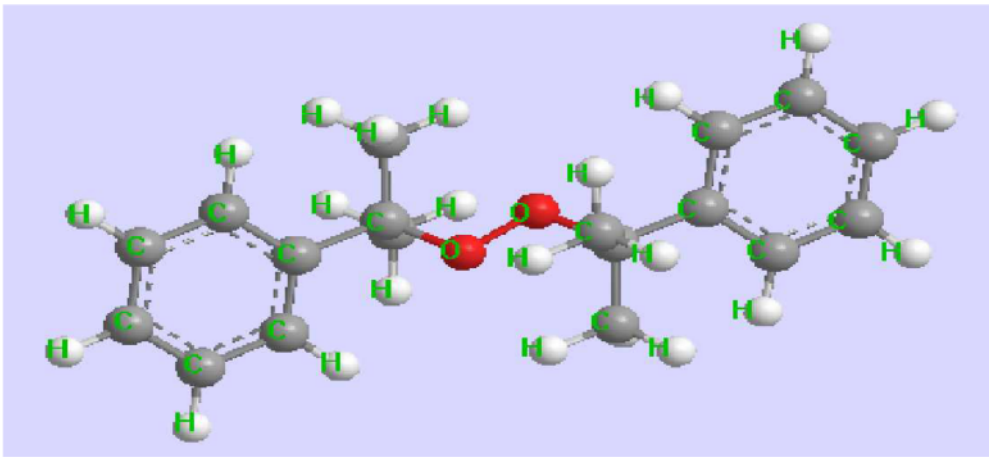


Fig.1.5. Structure moléculaire du peroxyde de dicumyl [2].

Dans ce qui va suivre nous présentons les différentes méthodes de réticulation du polyéthylène, ainsi que le principe de chacune d'elles.

I-5-4- Méthodes de réticulation du polyéthylène :

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

I-5-4-1- Réticulation par irradiation :

La réticulation du PEBD par irradiation a été développée les années 1950. Cette méthode utilise les rayons (γ) générés par des sources de Cobalt 60. En 1952, A. Charlesby a publié une étude dans laquelle il a comparé entre les rayons d'une pile atomique, les rayons γ et les rayons X. Il a conclu que toutes ces énergies peuvent réticuler le PEBD. Une année après, Lawton et son équipe de recherche ont montré que le PEBD peut être réticulé avec l'énergie des faisceaux d'électrons (rayons β). Le degré de réticulation par irradiation est

proportionnel à la dose des irradiations absorbées par unité de masse. Typiquement, la dose nécessaire pour réticuler le polyéthylène est d'environ 20 à 30 Mrad (1Mrad = 10 kJ/kg).

1-5-4-2-Réticulation avec le peroxyde :

La réticulation du polyéthylène avec un peroxyde est née en 1945 par W.L. Alderson. Ce chercheur a utilisé des peroxydes inorganiques. Après quelques mois, P.S. Pinkney et R.H. Wiley ont découvert d'autres peroxydes de types organiques (benzoyl) pour réticuler le PEBD. En 1955, F.M. Precopio et A.R. Gilbert ont mis en œuvre de nouveaux peroxydes parmi lesquels, le peroxyde de dicumyle (DCP).

1-5-5-Mesure du degré de réticulation du polyéthylène :

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

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

1-5-6-Procédés de fabrication des câbles isolés au PRC :

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

1-5-6-1- Réticulation à la vapeur d'eau :

La ligne à vulcanisation continue, utilisée pour la mise en œuvre des câbles isolés au PRC, est constituée de l'association d'une extrudeuse suivie d'une ligne tubulaire divisée en deux sections, l'une correspondant à la zone de chauffage où la mise en température du matériau est obtenue en utilisant de la vapeur d'eau sous pression (10 à 15 kg/cm²), la deuxième étant la zone de refroidissement, par l'eau également sous pression. Ce procédé le plus fréquemment mis en œuvre industriellement, est appelé " Steam Curing Process" (S.C.P). Pendant la réaction de réticulation, des produits de décomposition gazeux sont libérés, donnant lieu à des microcavités dont le nombre est de l'ordre de 10⁶/mm³ et la taille varie de 1 à 20 µm, ce qui laisse introduire de l'eau en quantité notable dans l'isolant (jusqu'à 200ppm en masse). Afin d'empêcher qu'il ne se forme des occlusions dans l'isolation, il est nécessaire de maintenir une haute pression de vapeur sur tout le cycle de réticulation.

1-5-6-2-Réticulation en gaz inerte chauffé :

Le principe est le même que précédemment, seulement la vapeur d'eau est remplacée par un gaz inerte, l'azote porté à 300°C sous une pression de 10kg/cm³. Ce procédé permet d'atteindre des températures de réticulation plus élevées que dans le procédé S.C.P.

L'inconvénient de cette méthode, est qu'elle entraîne plus de contamination que celle de la vapeur. Certains auteurs ont montré que le transfert de chaleur, de la surface à la couche interne du câble, dépend de l'épaisseur de l'isolant et de la vitesse du fluide. Ce procédé permet de réticuler une épaisseur importante d'isolant presque aussi rapidement que dans le cas où l'on utiliserait la vapeur d'eau, si l'on dispose d'une vitesse de gaz convenable. L'utilisation du chauffage par gaz sous pression élimine le risque d'inclusion d'humidité dans l'isolant et du fait que le gaz est porté à haute pression, le nombre et la grosseur des vacuoles diminuent sensiblement, ce qui est très important pour les câbles MT et HT.

1-5-6-3- Réticulation par radiation :

Le procédé désigné sous les termes de "Radiant Curing Process" (R.C.P) utilise un chauffage par infrarouge d'un gaz inerte (N₂ ou SF₆) sous pression, de sorte que la réticulation se produise à une température voisine de 300°C, alors que dans le procédé S.C.P, la température que l'on atteint pour scinder le peroxyde dépend de la pression de la vapeur et se trouve limitée à 200°C environ par la tenue mécanique du tube de réticulation. Le refroidissement s'opère ici par l'eau à une pression égale à celle du gaz inerte. Les vitesses de réticulation du procédé sont supérieures à celles du procédé S.C.P. L'avantage de ce procédé réside d'une part dans l'absence de vapeur qui a pour conséquence une diminution importante du taux d'humidité et des microcavités (vacuoles) dans l'isolation, d'autre part, le chauffage et la pressurisation étant indépendants, la température et la pression peuvent être réglées séparément.

1-5-6-4- Réticulation aux ultrasons :

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

1-5-6-5- Procédé de réticulation SIOPLAS :

Ce procédé se distingue totalement des précédents car il ne fait pas intervenir la décomposition d'un peroxyde. Ici, une première réaction chimique a pour effet de greffer des groupes polyfonctionnels du type organosilanes (dérivé organique du Silicium) sur la chaîne du polyéthylène. Dans une deuxième réaction les pontages sont établis après condensation de groupes Alkoxy. La caractéristique de ce procédé est telle qu'après la première étape, l'isolation est toujours thermoplastique et peut être extrudée sur un conducteur. L'extrusion sur le conducteur est réalisée à partir d'une ligne classique alimentée par le mélange composé d'une part des granulés de polyéthylène greffé, de silicone et de l'initiateur de greffage,

d'autre part des granulés formés par le mélange de polyéthylène, d'antioxydant et d'un catalyseur. Les pontages entre chaînes de polyéthylène se font lors d'une opération ultérieure. Le câble est mis sur le touret après extrusion et stocké dans un lieu humide à la pression atmosphérique ou immergé dans l'eau chaude à environ 90°C. La durée de réticulation dépend de l'épaisseur de l'isolant, et est de 1 à 4 heures pour les câbles BT. La réticulation en une seule étape (procédure MONOSIL) est comparable à la précédente, mais les réactions de greffage et de pontage sont faites en une seule phase à chaud. La teneur en humidité dans l'isolant (20 à 200 ppm en masse) est inférieure à celle obtenue par la réticulation par les peroxydes en phase vapeur car la réticulation par les silanes s'effectue à une température inférieure à 100°C où l'eau est moins soluble dans le polyéthylène. Le polyéthylène réticulé au silane est appelé PRS.

I-5-7- Caoutchouc éthylène propylène (EPR) :

Il s'agit de l'EPR (éthylène-propylène rubber) et de l'EPDM (éthylène-propylène diène monomère). Par ailleurs, on doit souligner son excellente résistance aux décharges partielles et superficielles ainsi qu'aux radiations ionisantes.

Nous allons développer cette partie dans le chapitre suivant.

I-6-INFORMATIONS TECHNIQUES SUR LES ISOLANTS :

I-6-1-PVC (Polychlorure de polyvinyle) :

Le polychlorure de vinyle possède :

- de bonnes propriétés mécaniques: très résistant à l'étirage, à la rupture, à l'abrasion, aux chocs et aux déchirements, etc.
- une bonne tenue au vieillissement.
- une bonne tenue aux agents chimiques et à l'hydrolyse.
- une bonne souplesse.
- une température de service: de -30°C à +105°C (PVC standard jusqu'à 70°C)
- une utilisation en basse et moyenne tension

I-6-2-PE réticulé (PR ou PRC) :

Ces matériaux sont caractérisés par :

- d'excellentes propriétés électriques et des excellentes propriétés thermiques des produits réticulés (ou vulcanisés). En conséquence, ce matériau ne fond pas à des hautes températures et ne s'affaiblit pas à des basses températures (-70°C/+90°C).
- un comportement élastique.
- une possibilité d'incorporer des agents ignifugeants pour limiter la propagation de la flamme et pour réduire l'opacité des fumées émises.
- une insensibilité à l'humidité.

I-6-3-Avantages du PRC sur le PE:

Dans l'optique des usages électriques, le PE est apprécié pour sa légèreté, sa stabilité chimique, sa bonne résistance à l'ozone, sa flexibilité, son absence de fragilité aux basses

températures et ses grandes qualités diélectriques dans la gamme des matières plastiques connues. Néanmoins, il est à noter plusieurs points faibles:

- une température de ramollissement pâteux suivie de fusion, relativement basse, ce qui lui confère une mauvaise tenue en cas de court-circuit du câble à isoler.
- sous l'effet d'une contrainte mécanique, une tendance à fluer lentement et d'autant plus que la température s'élève, pour s'écouler franchement au-dessus de 120°C.
- le PE a une médiocre résistance à l'action de l'oxygène d'air, au vieillissement thermique et aux rayons UV. Ces inconvénients sont toutefois efficacement atténués par l'incorporation d'antioxydants dont le noir de carbone.
- l'aptitude à se fissurer au contact de certaines matières organiques telles que les liquides détergents.

La réticulation du polyéthylène a pour conséquences les principaux avantages suivants:

- la réticulation confère au PEBD des propriétés mécaniques améliorées, en particulier, une meilleure résistance au fluage (déformation à chaud). Celles-ci peuvent également être améliorées par l'incorporation de charges renforçant au polymère. Le produit obtenu est un thermoplastique. Sa tenue au vieillissement thermique est améliorée par rapport à celle du PE.
- la réticulation fait disparaître complètement la tendance qu'avait la résine à se fissurer au contact d'atmosphères agressives du type oxydant.
- le PRC possède une meilleure résistance à la fissuration sous l'effet de contraintes mécaniques extérieures, ainsi qu'une meilleure charge de rupture (150 kg/mm²).
- les propriétés thermiques et électriques du PRC ne sont pas très différentes de celles du PE. Il semblerait même qu'un PRC résiste mieux à la propagation des arborescences électriques qu'un PE [5].

I-6-4- Les élastomères :

Les élastomères ont :

- une bonne tenue aux températures élevées.
- des propriétés mécaniques peu influencées par la température.
- des propriétés élastiques: ils peuvent supporter des déformations importantes sans rémanence.
- en préférence une utilisation dans les câbles souples pour liaisons mobiles et quand les câbles peuvent être soumis durant leur service à la fois à des contraintes thermiques et mécaniques.

Particulièrement, pour le caoutchouc d'éthylène propylène (EPR ou EPDM), ils possèdent :

- une très bonne tenue à la chaleur et au froid (- 60°C/+ 90°C)
- une excellente tenue au vieillissement, à l'oxygène et à l'ozone.
- des propriétés électriques élevées par rapport aux autres élastomères.
- une souplesse maintenue dans une large gamme de températures (en particulier pour les basses températures).
- une bonne résistance aux acides, aux bases, à l'acétone, à l'alcool, aux cétones et à l'ozone.
- une moyenne résistance aux solvants.

- en l'absence d'additifs spécifiques, une faible résistance aux flammes.

Aussi, lors de la combustion, l'EPDM ne dégage normalement pas de fumées acides ni corrosives.

I-7- COMPARAISON DES POLYMERES:

I-7-1- Comparaison des propriétés électriques :

	$\rho(\Omega.cm)$	ϵ_r	E (kV/mm)	$tg\delta$
EPDM	$10^{14} - 10^{16}$	3	20 - 35	$(20-250).10^{-3}$
PVC	10^{16}	3.4	37	15.10^{-3}
PRC	10^{16}	2.3	30 - 40	2.10^{-4}

Tab.I.1. Comparaison des propriétés électriques [2].

I-7-2-Comparaison des propriétés mécaniques :

	Résistance à la Traction (N/ mm²)	Allongement à la rupture (%)
EPDM	5 - 25	300
PVC	5.5-6	100-400
PRC	20	600

Tab.I.2. Comparaison des propriétés mécaniques [2].

I-8- CONCLUSION :

Dans ce chapitre nous avons faits une description des câbles électriques ainsi que des éléments qui le constitue, ensuite on a étalé sur les différents matériaux qui sont utilisés dans la construction des câbles électriques, leurs caractéristiques ainsi que leurs stabilités thermiques. Par la suite on a fait une description de quelques polymères (thermoplastique et élastomères) qui sont le PVC, le PE et le PRC. En dernier on fait une comparaison mécanique et électrique de quelques polymères.



Chapitre II
Ethylène Propylène Diène
Monomère

Les matériaux élastomères sont aujourd'hui largement utilisés en tant que solutions antivibratoires pour des domaines très variés, tels que l'automobile, l'aéronautique, l'industrie,...Or depuis quelques années, ces matériaux aux propriétés d'amortissement élevées, ont su trouver une place entière dans un domaine d'application très particulier : Le spatial [11].

Les premiers élastomères synthétiques présentant une importance commerciale sont les polybutadiènes (1910-1914) et les polychloroprènes (1932-1933). Les élastomères à base d'éthylène et de propylène sont apparus en 1960. Parmi l'ensemble des caoutchoucs synthétiques, l'EPDM possède la croissance de production la plus rapide. Il s'agit d'un élastomère à squelette hydrocarboné avec un petit nombre d'insaturations comme groupements latéraux résultant de la copolymérisation de trois monomères : l'éthylène, le propylène et un diène (monomère insaturé non conjugué) [3].

II-1- STRUCTURE DE L'EPDM :

L'EPDM appartient à la famille des caoutchoucs élastomères, il est caractérisé essentiellement par une haute inertie vis-à-vis des produits chimiques et par une remarquable résistance à de nombreux facteurs tels que : intempéries, ozone, humidité, décharges électriques et température. Cependant, l'action séparée ou combinée de ces facteurs peut provoquer dans le temps une dégradation des propriétés du matériau [12].

Le caoutchouc EPDM (caoutchouc éthylène-propylène-diène-monomère (catégorie M)), type de caoutchouc synthétique, est un élastomère très polyvalent. Le E désigne l'éthylène, le P, le propylène, le D, le diène et le M fait référence à sa classification dans la norme ASTM D-1418.

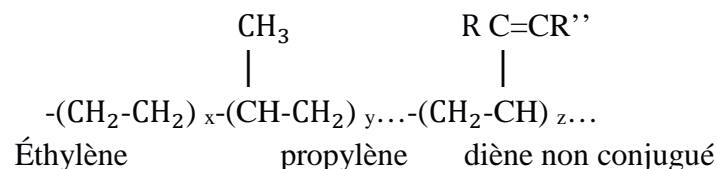


Fig.II.1.Formule de l'EPDM

Les diènes utilisés actuellement dans la fabrication du caoutchouc EPDM sont le dicyclopentadiène (DCPD) ou l'éthylidène-norbornène (ENB), le vinyle-norbornène(VNB) ou encore l'hexadiène 1,4 (1,4-HD). Le termonomère le plus répandu est l'éthylidènenorbornène (ENB) (figure II.2) [9].

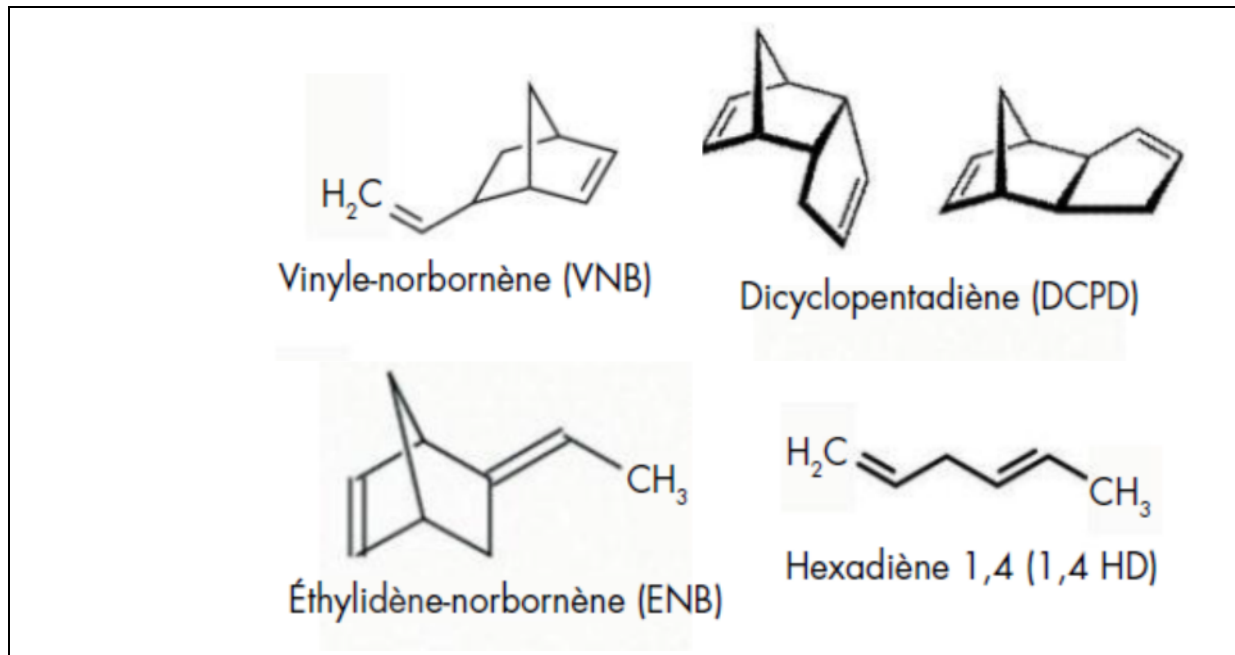


Fig.II.2. Motif des diènes utilisés dans la fabrication de l'EPDM [12].

II-2- CLASSIFICATION DE L'EPDM :

Il est possible de classer les EPDM selon trois paramètres :

- La **masse moléculaire** : c'est ainsi que l'on distingue ceux dont la consistance (ML 1+4 à 125°C) est comprise entre 20 et 60, ceux dont elle est comprise entre 60 et 100, qui contiennent souvent une légère quantité d'huile pour faciliter leur mise en œuvre et enfin ceux de très haute viscosité, supérieure à 100. D'une manière générale, lorsque l'on veut introduire des quantités importantes de charges (et par conséquent d'huile), on choisit les grades à haute viscosité [13].
- La **teneur en propylène** (40 à 70%) qui détermine la résistance à l'état cru (non vulcaniser), celle-ci étant d'autant plus faible que la teneur en propylène est plus élevée.
- Le **type et la quantité de termonomère** (de diène) : trois types sont utilisés :
 - Ethylidènenorbornène (ENB)
 - Dicyclopentadiène (DCPD)
 - Hexadiène (HD)

II-3- FORMULATION DE L'EPDM :

La formulation consiste à mélanger le caoutchouc avec des charges actives (la plus connue étant le noir de carbone), des plastifiants, des antioxydants et divers additifs si nécessaire (par exemple des promoteurs d'adhésion sur une insertion). La formulation comporte aussi des charges inactives et le groupe de vulcanisation.

Le mélange est réalisé dans des outillages spécifiques, sous l'action de fortes forces de cisaillement, afin d'obtenir un mélange homogène à l'échelle moléculaire. Les charges actives sont des matériaux granulaires dont la surface présente des centres actifs, auxquelles peuvent

s'additionner plusieurs macromolécules. Ce processus se déroule pendant la fabrication du mélange, formant ainsi une structure tridimensionnelle.

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

II-3-1- Les charges :

La teneur en charge varie entre 200 à 400 %. Ce sont les classiques pour caoutchoucs. Le noir de carbone est le matériau le plus important. Citons comme charges claires, l'acide silicique, la craie, le kaolin.

Comme le taux de charge est très élevé, la relation qualité/prix est excellente. D'autres adjuvants comme les savons au zinc, le polyéthylène glycol, la cire de polyéthylène améliorent la transformation et la dispersion des charges. La cire de PE n'est utilisée qu'à très faibles doses pour des problèmes d'incompatibilité [12].

La charge peut être soit renforçante (afin d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice) soit non renforçante (ajoutée pour des raisons économiques). Nous pouvons citer par exemple le noir de carbone (renforçant) et les argiles (renforçantes ou non).

II-3-2- Les plastifiants :

Les plastifiants utilisés sont des huiles minérales naphthéniques ou paraffiniques. Le dosage est très élevé en analogie des charges (100–200 %). Les huiles aromatiques sont incompatibles, car polaires.

Les plastifiants naphthéniques gênent la vulcanisation au peroxyde. Dans ce cas, la préférence va aux huiles minérales paraffiniques. La tendance va vers un mélange huiles minérales–huiles naphthéniques [12].

Ces composants améliorent certaines propriétés du matériau telles que la tenue au froid par exemple, mais également ils facilitent la mise en œuvre du mélange. En effet, les plastifiants permettent une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires et facilitent l'incorporation des différents ingrédients de la formulation et leur dispersion. Ainsi, ils contribuent aux propriétés mécaniques finales de l'élastomère après vulcanisation [14 ,15].

II-3-3- Les stabilisants :

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

II-3-4- Les composants spécifiques:

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

II-3-5- La vulcanisation :

La vulcanisation est un processus qui a été breveté en 1839 par Charles Goodyear. Il impose de chauffer le mélange de caoutchouc avec un agent de vulcanisation, des accélérateurs et des activateurs de vulcanisation durant sa mise en forme. Le procédé Goodyear utilisait le soufre comme agent de vulcanisation. Même si le soufre et les agents qui libèrent du soufre sont encore les plus utilisés aujourd'hui, il existe des systèmes de vulcanisation à base de peroxydes très utiles quand il est nécessaire d'obtenir une bonne stabilité thermique du caoutchouc. Durant le chauffage, l'agent de vulcanisation agit sur les doubles liaisons qui se trouvent sur les chaînes du polymère et provoque sa réticulation, ce qui augmente les caractéristiques physico-mécaniques du produit [12].

Le choix du système de vulcanisation dépend du type de vulcanisation (au soufre ou par peroxyde principalement).

II-3-5-1-Vulcanisation au soufre :

La vulcanisation au soufre a un processus inverse. L'addition d'oxyde de zinc augmente, dans la plupart des cas, la résistance à la chaleur, déjà nettement élevée lors de la réticulation au soufre, grâce à la structure plus résistante des maillons de réticulation -C-C- et des maillons de réticulation -C-S-C-. Le nombre des maillons réticulés par molécule augmente lorsque la teneur en éthylène est plus élevée.

Le termonomère est essentiel dans la vulcanisation au soufre réservée à l'EPDM. La vitesse de vulcanisation la plus élevée est celle de l'ENB, suivi du DCP et du 1,4 HD. C'est une particularité d'avoir une résistance à la chaleur nettement supérieure aux EPDM vulcanisés au soufre et une meilleure résistance à la déformation rémanente après compression.

Les matériaux vulcanisés au peroxyde sont généralement préférables lorsque la rétention de la force du joint est importante. Les joints et joints toriques sont des exemples. Les pièces vulcanisées au peroxyde sont jugées plus propres pour les applications agro-alimentaires et pharmaceutiques [12].

La figure II.3 représente le mécanisme et produit de la réaction de vulcanisation au soufre pour les EPDM.

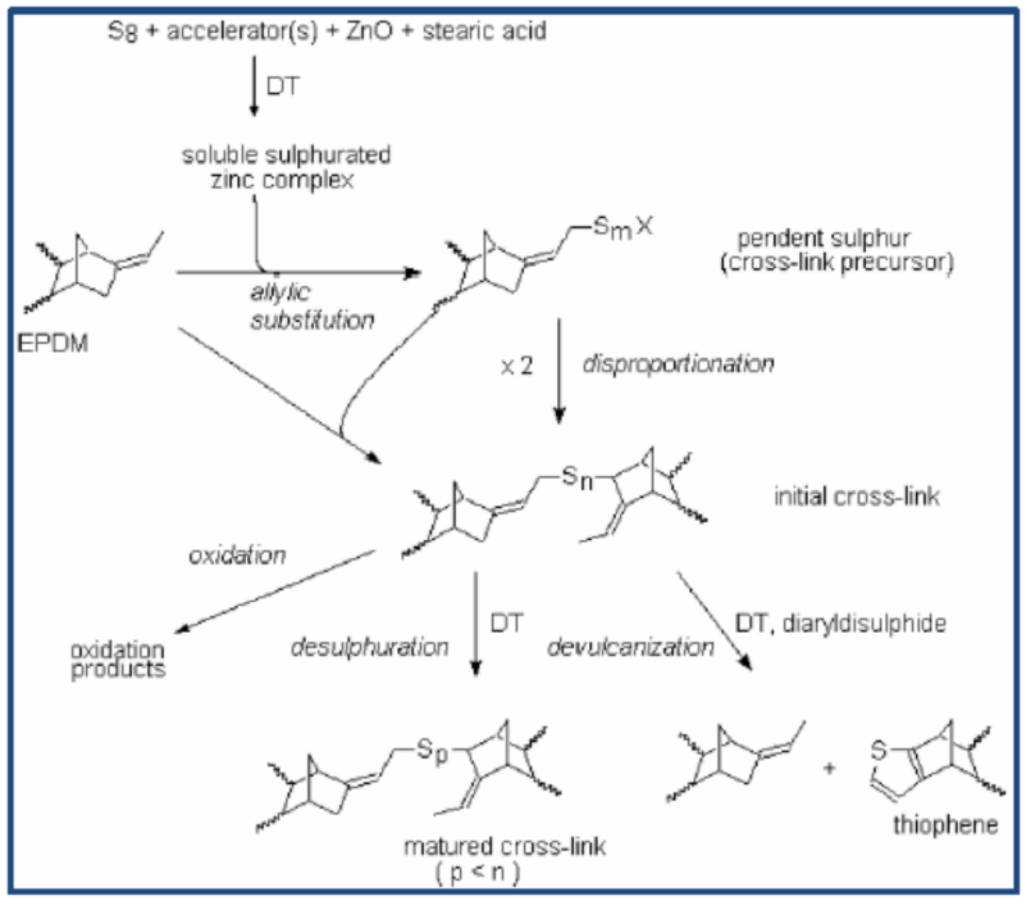


Fig.II.3. Mécanisme et produit de la réaction de vulcanisation au soufre pour les EPDM [3].

II-3-5-2- Vulcanisation au peroxyde :

La réticulation par peroxyde est connue depuis longtemps, mais elle a gagné en importance avec le développement des caoutchoucs synthétiques saturés (absence d'insaturations). Le peroxyde est un agent de réticulation coûteux par rapport au soufre, mais beaucoup plus simple à mettre en œuvre car son mécanisme d'action ne nécessite pas la présence de double liaisons, d'activateurs et d'accélérateurs.

Ce processus de réticulation est aussi couramment utilisé pour les élastomères polydiéniques, en particulier pour les EPDM. Dans ce cas, la présence du diène augmente l'efficacité de la réticulation. La température de début de réticulation de l'élastomère correspond à la température de décomposition du peroxyde. Ainsi, la température de réticulation peut être ajustée à partir de la structure chimique du peroxyde. Le peroxyde le plus simple, utilisé industriellement pour réticuler les élastomères, est le peroxyde d'hydrogène (H-O-O-H). Les autres peroxydes sont obtenus à partir de ce peroxyde soit par mono-hydroperoxydes (R-OO-H) soit par double substitution (peroxydes : R-O-O-R) [3] (figure II.4) [9].

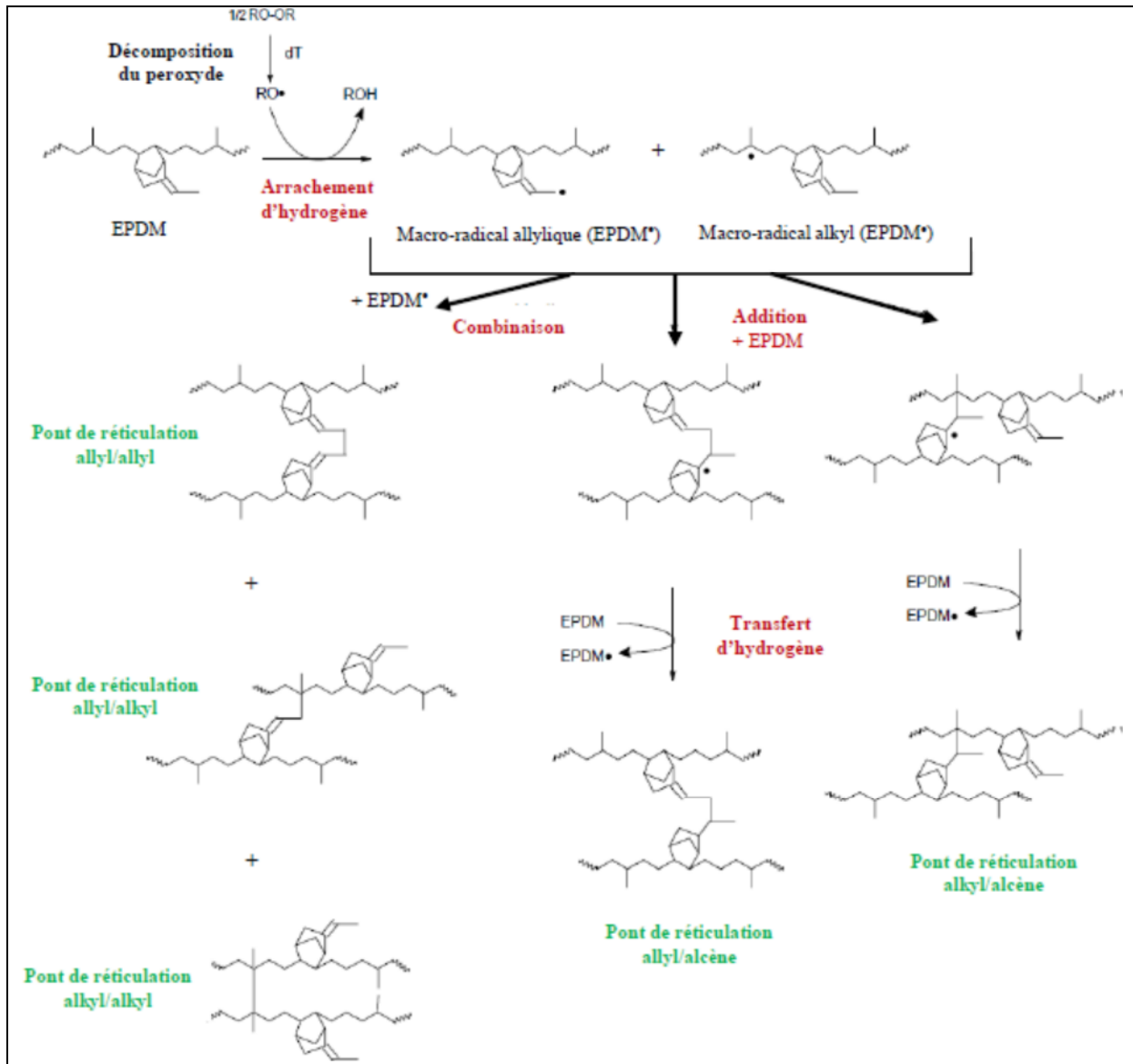


Fig.II.4. Mécanisme de réticulation de l'EPDM par peroxyde [3].

II-4- MISE EN ŒUVRE :

II-4-1- Le mélangeage :

Le caoutchouc doit être traité et formulé avant d'être transformé en produit fini. Il existe une grande variété d'élastomères de base, produits à partir du caoutchouc synthétique : EPM et EPDM (Copolymères terpolymères d'éthylène et de propylène, copolymères butadiène-styrène (SBR) pour styrène butadiène rubber, polybutadiène, nitrile acrylique (polybutadiène, polystyrène) butadiène (NBR), polychloroprène). Plusieurs additifs sont ajoutés à ces gommages, ils sont déterminés en fonction de l'application du matériau.

II-4-2- Mise en forme :

Une fois le mélange obtenu, il est mis en forme avant l'opération de cuisson. Les procédés de mise en forme souvent utilisés sont :

- le mélange : le mélange est la technique la plus utilisée puisqu'elle assure presque simultanément la mise en forme et la vulcanisation. Cette technique permet d'obtenir à l'aide d'une presse et d'un moule la forme souhaitée (pièce de taille raisonnable).
- l'extrusion : c'est la technique de fabrication de semi-produits la plus employée, elle permet d'obtenir des profils qui seront ensuite vulcanisés. Cette méthode permet d'obtenir des pièces de grande longueur par rapport à leur section.
- le calandrage ressemble au laminage des métallurgistes ; il permet d'obtenir des plaques minces d'une épaisseur de l'ordre de quelques millimètres.

II-5- PROPRIETES DE L'EPDM:

II-5-1- Propriétés physico-chimiques:

Les principales caractéristiques du mélange ainsi obtenues se résument à :

- une bonne tenue au vieillissement à la chaleur. La plage d'utilisation en température peut varier entre -60°C et $+150^{\circ}\text{C}$.
- une résistance à l'ozone et aux intempéries.
- une résistance à l'action de la vapeur.
- une souplesse à basse température.
- une bonne résistance aux radiations et aux produits chimiques.
- de bonnes propriétés électriques.
- une facilité de mise en œuvre.
- une faible densité de 0.86 à 0.87: la densité de l'EPDM est plus faible que celle de n'importe quel autre type d'élastomère. En pratique cela signifie qu'on fabrique un plus grand nombre de pièces par kilogramme de polymère.

II-5-2- Propriétés électriques:

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

- Résistivité transversale: $\rho_t = 10^{12}$ à $10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ [13,14]
- Permittivité relative: $\epsilon_r \approx 3$ à 20°C [3]
 $\epsilon_r = 3.67$ à 90°C [14]
- Facteur de dissipation: $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 20 \cdot 10^{-3}$ à 20°C [14]
 $\text{tg } \delta_{\text{max}} = 40 \cdot 10^{-3}$ à 90°C [14]
- Rigidité diélectrique : $E = 20$ à 35 kV/mm [15]

II-5-3- Propriétés mécaniques:

- L'EPDM possède une bonne résistance à la traction: $RT = 5$ à 15 N/mm^2 [15].
 $RT_{\text{min}} = 4,2 \text{ N/mm}^2$ à 20°C [14]
- L'allongement à la rupture: $A\% = 300$ à 700% [15]
 $A\%_{\text{min}} = 200$ à 20°C [14]
- Aux températures élevées supérieures à 140°C , l'EPDM perd ses propriétés mécaniques [16].

II-6- APPLICATIONS :

L'EPDM est largement utilisé en tant que solution pour des domaines très variés tel que l'automobile, l'aéronautique, l'industrie et l'isolation des câbles électriques. Il est employé donc, dans les joints d'étanchéité, les tuyaux transportant des liquides de refroidissement, les composants de frein et les supports de moteur dans l'industrie automobile. On le trouve également dans les flancs blancs et le lettrage dans l'industrie du pneu. Il est surtout utilisé dans l'isolation des câbles moyenne et haut tension et comme gaine des câbles.

II-7-AVANTAGES ET INCONVENIENTS:

II-7-1- Avantages :

- Durée de vie exceptionnelle de l'EPDM (plus de 50 ans).
- Excellente tenue face aux intempéries et aux UV.
- Installation en intérieur ou en extérieur.
- Les EPDM ont une bonne résistance à la traction et un excellent comportement au vieillissement climatique, ils résistent à l'ozone et aux attaques chimiques de certains produits.
- Très bonne résistance aux acides.
- Accepte des taux de dilution (charges) élevés, ce qui réduit le prix.
- L'EPDM est un matériau qui résiste aux conditions extrêmes. Il supporte des températures de (-60 à +150°C).
- La stabilité chimique de l'EPDM permet de le poser sur tous supports: isolation, béton, acier, bois, ancienne étanchéité...

II-7-2- Inconvénients :

- Comme l'EPDM comporte plus de liaisons C-C que de liaisons C-S ou S-S; et très peu de liens doubles C=C en comparaison avec les autres élastomères, ceci rend la dégradation de l'EPDM plus probable que sa dévulcanisation.
- Les déchets de caoutchouc comme (EPDM) posent un grand problème. Le fait qu'ils sont réticulés les rend difficilement dégradables, donc difficile de les recycler sans les soumettre à des procédés supplémentaires. Leur réintroduction dans les nouveaux mélanges détériore les propriétés de ces derniers.
- Il n'existe pas encore de procédé satisfaisant pour récupérer l'EPDM après consommation.
- L'augmentation de la consommation de l'EPDM le rend disponible dans la masse des déchets en quantités qui ne cessent de croître. Cette croissance pose donc des problèmes concernant la protection de l'environnement.
- Faible tenue aux solvants hydrocarbonés et huiles.

II-8- CONCLUSION :

Ce chapitre nous donne une description du matériau (EPDM), sa structure, ses propriétés, ses applications, ainsi que ses avantages et ses inconvénients. L'EPDM possède des propriétés spécifiques : la formulation consiste à mélanger le caoutchouc avec des charges, des plastifiants, des agents de vulcanisation. Il existe deux sortes de vulcanisation à base de

soufre et à base de peroxyde. Dans cette étude, nous avons vu aussi les propriétés physico-chimiques, électriques, et mécaniques de ce polymère.

Les qualités énoncées dans ce chapitre, qui font de l'EPDM l'un des caoutchoucs de plus en plus utilisés, le rendent du même coup très difficile à recycler.



Chapitre III

*Vieillissement hydrolytique des
polymères*

Le vieillissement d'un polymère sous l'impact des diverses agressions qu'il peut subir dans son environnement d'usage constitue généralement une limitation sévère à son utilisation. On peut facilement imaginer les conséquences de la dégradation des propriétés fonctionnelles du matériau, non seulement en termes économiques, mais également en termes de sécurité des biens ou des personnes.

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication. Il se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles classiquement caractérisées par une perte des propriétés initiales (poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ou une fragmentation [20]. Quant à la dégradation, elle est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes. Elle peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie.

III-1-PRINCIPE DE VIEILLISSEMENT DES POLYMERES :

Les différents mécanismes responsables du vieillissement des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : physique ou chimique.

III-1-1- Vieillissement physique :

Le vieillissement physique est un processus conduisant à une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de sa structure chimique à l'échelle soit moléculaire soit macromoléculaire. Il est le plus courant dans les thermodurcissables. Les deux principales conséquences « primaires » de ce vieillissement sont la plastification qui affaiblit les interactions intermoléculaires autour des groupements fonctionnels de la chaîne [21, 22] ainsi que le gonflement du polymère. On distingue les phénomènes suivants :

- **Phénomènes de transport :** Les phénomènes de transfert de masse font essentiellement appel aux notions de solubilité, de diffusion et de plastification.
- **Vieillissement thermique :** La température est l'un des facteurs déterminant de la dégradation, plus l'énergie thermique apportée est élevée plus une déstabilisation se produit au sein du polymère [23].
- **Vieillissement thermo-oxydant :** C'est l'effet d'un couplage entre la température et l'oxygène. Le phénomène d'oxydation dépend fortement de la température à laquelle se produit l'oxydation en comparaison avec les températures de transitions vitreuses [24, 25].
- **Vieillissement mécanique :** Un apport d'énergie d'origine mécanique peut affecter le système, plus exactement; une destruction chimique apparaît sous une contrainte mécanique. Il est très difficile de cerner cette dégradation car des contraintes existent toujours comme lors de l'extrusion du polymère ou ce sont des causes mal définies.

III-1-2 Vieillissement chimique :

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage. Dans la pratique, ce vieillissement se superpose le

plus souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent. Le vieillissement chimique comprend [25] :

- **le vieillissement thermochimique** qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermo oxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température, dans le cas particulier a des températures élevées (pyrolyse).
- **le vieillissement photochimique** c'est-à-dire le vieillissement résultant de l'exposition directe au rayonnement solaire. L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité $[A]^*$, c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental.



avec :

$h\nu$: l'énergie du photon,

h : constante de Plank

La grande majorité des polymères n'absorbent pas l'UV c'est-à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Le vieillissement photochimique est alors lié à la réactivité de défauts de structure et d'impuretés absorbantes qui induisent celles du polymère.

- **le vieillissement hydrolytique** s'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques.

- **le vieillissement radiochimique** est caractérisé par des radiations ionisantes de forte énergie (α , β , γ , 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 chaînes (mécanochimique), etc. Les processus communs à tous les types de vieillissement chimique sont les suivants :

- **les coupures statistiques des chaînes** : le processus de la coupure dépend de l'énergie de dissociation des liaisons chimiques dans la structure qui correspondent à la création de deux chaînes polymères à partir d'une seule [27]. Le terme «statistique» ne correspond pas nécessairement à la réalité, il est utilisé car il fait partie de la terminologie courante "random chain scission"(voir figure.III.1)

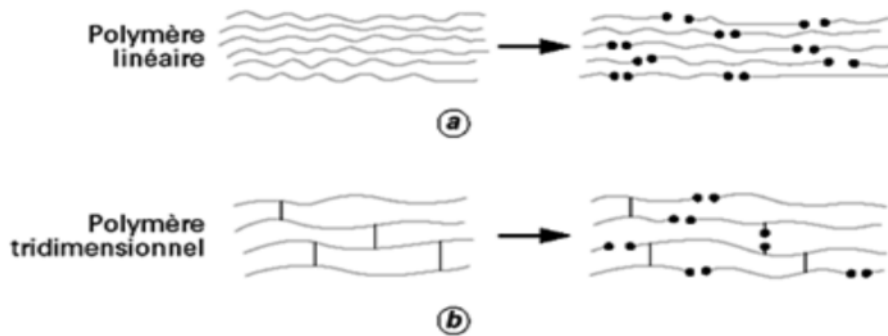


Fig.III.1.Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires [27].

- **la réticulation** : c'est le processus inverse de la coupure de chaînes. Il se traduit par une augmentation de la masse moléculaire à cause de la création d'une seule "grande" chaîne à partir de deux chaînes polymères (voir figure III.2). Si certains polymères réagissent essentiellement par coupures de chaînes (polyméthacrylate de méthyle (PMMA), polypropylène (PP), polyoxyméthylène (POM)...), d'autres, par contre, peuvent subir simultanément des coupures de chaînes et des réticulations (polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC) et nombreux polymères tridimensionnels. Leurs propriétés évoluent alors en fonction de la part relative de chacun des processus [27].

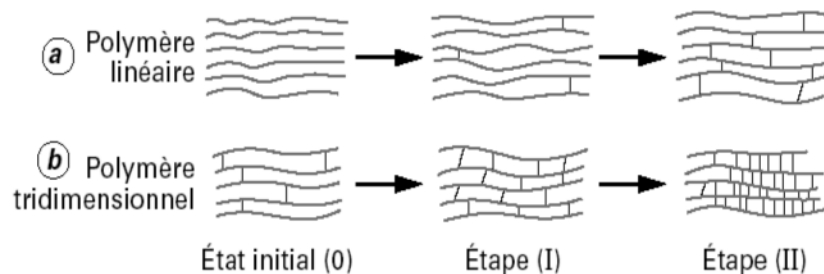


Fig. III .2.Représentation schématique des processus de réticulation dans un polymère initialement linéaire et dans un polymère initialement tridimensionnel [27].

- **les réactions de dépolymérisation** : comme leur nom l'indique, elles sont l'inverse des réactions de polymérisation. Elles font donc intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple une extrémité de chaîne) ou résultant d'une coupure statistique.
- **les réactions conservant le squelette macromoléculaire** : pour des taux d'avancement relativement faibles, ces réactions n'ont pratiquement aucun effet sur les propriétés mécaniques, mais peuvent affecter d'autres propriétés des polymères, essentiellement les propriétés électriques et optiques. Ce type de réactions se produit essentiellement au niveau des groupements latéraux par leur modification, l'élimination et la formation de doubles liaisons ou par cyclisation intramoléculaire [18].

III-1-3-Vieillissement électrique:

Le vieillissement électrique est caractérisé par une dégradation des propriétés diélectriques du matériau, sous l'action prolongée d'une contrainte électrique (champ électrique) relativement élevée. Il est caractérisé par l'augmentation des pertes diélectriques et une diminution de la résistivité transversale du matériau. La dégradation est particulièrement accentuée par la présence d'impuretés de différentes natures, plus particulièrement des vacuoles de gaz au sein du diélectrique. Ces impuretés sont en général le siège de décharges partielles qui peuvent engendrer, après un temps relativement long, l'érosion du matériau et finalement la rupture diélectrique.

En pratique, la tension seuil d'apparition des décharges partielles correspond à la tension appliquée au matériau à partir de laquelle la charge apparente fournie par le réseau est égale à un seuil donné. La tension seuil d'apparition des décharges partielles risque de diminuer en fonction du temps de vieillissement pour les champs appliqués relativement intenses [28].

III-2-VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE DES POLYMERES :

On connaît depuis longtemps les effets d'un milieu humide sur la corrosion des métaux, mais en ce qui concerne les matériaux polymères, les effets sont moins bien connus car ils peuvent se manifester de différentes manières et à long terme sur plusieurs années. Au contact d'un matériau polymère, l'eau peut avoir un effet physique lié essentiellement à l'hydrophilie du polymère et se manifestant par la diffusion des molécules d'eau à l'intérieur du matériau avec éventuellement une modification de sa structure macromoléculaire de celui-ci (plastification, gonflement...) et/ou un effet chimique se caractérisant par des coupures de chaînes (hydrolyse).

III-2-1-Vieillissement physique des polymères par absorption d'eau :

L'effet physique de l'eau sur les propriétés des matériaux polymères est lié essentiellement à l'hydrophilie du polymère. La molécule H_2O , du fait de sa polarité élevée, est capable d'établir des liaisons hydrogène relativement fortes avec les groupes polaires portés par le polymère.

Il est donc important de faire quelques rappels sur le caractère hydrophile des polymères afin de mieux comprendre les mécanismes physiques qui se produisent au sein du matériau en contact de l'eau.

III-2-1-1- Hydrophilie des polymères :

L'hydrophilie d'un polymère peut être appréciée d'après sa teneur en eau w_m , généralement exprimée en pourcentage massique, qu'il est capable d'absorber à l'équilibre. En milieu atmosphérique, w_m , est une fonction croissante de l'hygrométrie relative HR [29]. On peut généralement écrire :

$$W_m = K (HR)^\alpha \quad (III.2)$$

avec K : une constante dépendant de la nature du polymère et de la température.

α : un exposant généralement voisin de l'unité.

Selon Van Krevelen and Hoftyzer [30], la quantité de molécules d'eau fixées par un groupement chimique donné est indépendante de la structure dans laquelle il est engagé et l'absorption d'eau dans un polymère est une fonction molaire additive. Van Krevelen propose alors une relation empirique simple pour estimer la quantité d'eau maximale que peut absorber un polymère :

$$W_m = H.1800 / M \quad (III. 3)$$

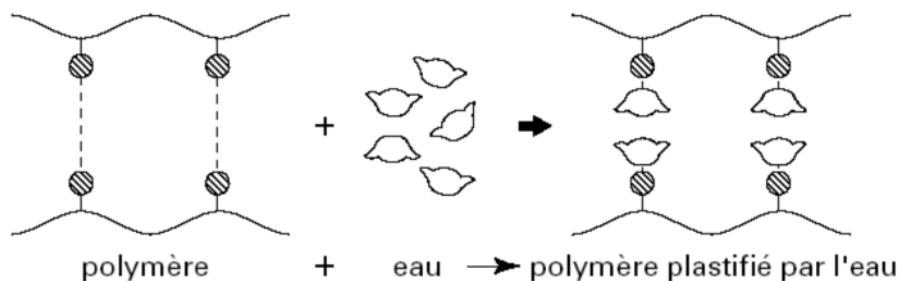
avec H : la quantité en moles de molécules d'eau absorbées par unité monomère de masse molaire M .

III-2-1-2- Conséquences de l'absorption d'eau sur les propriétés physiques des polymères :

Les deux principales conséquences « primaires » de l'absorption d'eau sont la plastification et le gonflement du polymère. Ces phénomènes ont des conséquences importantes sur le comportement mécanique et physico-chimique du polymère vieilli.

a- Plastification:

Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et détruisent les liaisons secondaires de type Van der Waals ou liaisons hydrogène entre groupes polaires portés par des chaînes macromoléculaires voisines pour établir des liaisons préférentielles avec eux comme le montre la figure III.3 [29]. Les molécules d'eau détruisent partiellement la cohésion mécanique du réseau qui était assurée par ces liaisons secondaires et augmentent la mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. Cette mobilité accrue va affecter les propriétés mécaniques ainsi que les propriétés physico-chimiques du polymère.



Zones hachurées : groupements polaires.

Fig. III.3.Effet plastifiant des molécules d'eau sur un polymère [29].

b-Gonflement:

Lorsque l'eau pénètre dans un polymère, son volume tend à s'ajouter à celui de ce dernier, il y a donc gonflement. Les molécules d'eau s'insèrent entre les chaînes et tendent à écarter ces dernières les unes des autres comme la montre la figure III.4 [31].

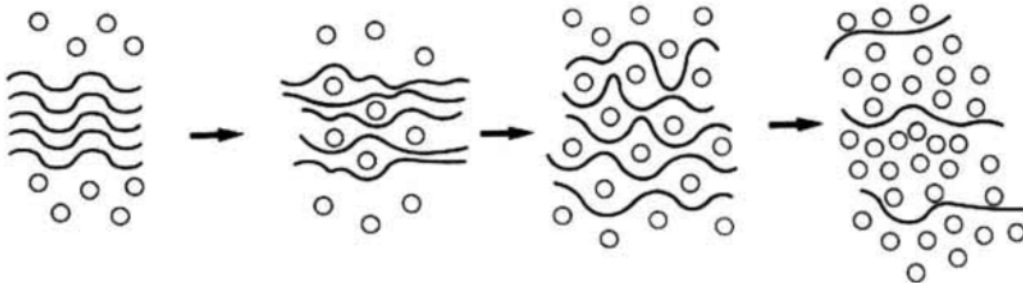


Fig.III.4. Gonflement du polymère après pénétration de molécules d'eau [31].

La plastification et le gonflement sont théoriquement des phénomènes réversibles, autrement dit les propriétés initiales du matériau peuvent être retrouvées après dessiccation de celui-ci. Cependant cette réversibilité n'est pas toujours respectée et peut être altérée par divers phénomènes :

- la rupture par gonflement différentiel résultant du gradient de concentration d'eau dans la profondeur du matériau avant saturation (profil de vieillissement).
- l'hydrolyse est une réaction activée par une élévation de température, elle devient très rapide aux températures de mises en œuvre.
- la relaxation de contraintes résiduelles et réarrangements morphologiques divers (post cristallisation par exemple) facilités par l'état de plastification.

c- Autres conséquences physiques de l'absorption d'eau :

c-1- Propriétés diélectriques :

L'absorption d'eau se traduit par une chute des propriétés diélectriques : augmentation du facteur de dissipation diélectrique ($\tan \delta$), diminution de la rigidité diélectrique.

c-2- Pertes d'adjuvants :

En cas d'immersion ou d'aspersion (pluie), on peut observer l'extraction de plastifiants, de stabilisants et d'autres adjuvants, ou celle de leurs produits d'hydrolyse. Ainsi le phtalate de butyle (plastifiant) est assez facilement extrait par l'eau. Par contre, les phtalates plus lourds à longue chaîne alkyle sont pratiquement insensibles à l'eau.

Par ailleurs, le phénomène d'extraction, éventuellement peu important par lui-même, peut contribuer à raccourcir considérablement les durées de vie en vieillissement naturel si les adjuvants en cause sont des stabilisants.

c-3- Endommagement par démixtion

On a vu que l'absorption d'eau par un polymère pouvait être décrite comme l'évolution du système polymère-eau vers un équilibre. Ce dernier devrait jouer un rôle régulateur, pourtant dans certains cas qui semblent violer les règles de la thermodynamique, on observe que le système dépasse l'état d'équilibre et subit une démixtion, une partie de l'eau absorbée se retrouvant dans des microcavités sous forme de liquide. Bien entendu, un tel phénomène de cavitation ne peut qu'avoir des effets défavorables sur le comportement mécanique, on peut dire qu'il s'agit d'un endommagement par démixtion. Nous distinguerons en fait deux mécanismes :

- l'un rapide, induit par des chocs thermiques.
- l'autre, lent, induit par la dégradation hydrolytique.

c-4- Endommagement induit par dégradation hydrolytique :

Dans certains cas, par exemple celui des composites à matrice polyester ou celui du polycarbonate, on observe une démixtion lors d'expositions isothermes, dans une échelle de temps nettement supérieure à celle de la diffusion. Dans le cas des composites à matrice polyester, ce phénomène conduit à la formation de cloques, bien connues des fabricants et utilisateurs de bateaux de plaisance dans les années 1970-1980.

Les courbes de variation de masse avec le temps d'exposition sont très caractéristiques (figure III.5) [26]. On observe les phases cinétiques suivantes :

- **absorption d'eau** : le système atteint l'équilibre au voisinage du temps t_1 et conserve cet équilibre jusqu'au temps t_2 .
- **démixtion** : au temps t_2 , on observe le début de la démixtion du mélange polymère-eau.
- **propagation de fissure** : les microcavités formées au temps t_2 croissent en taille jusqu'au temps t_3 .
- **coalescence du réseau de fissures**, lesquelles débouchent dans le bain au temps t_3 et début d'un processus de perte de masse rapide. A ce stade, les propriétés mécaniques ont généralement chuté d'une façon catastrophique.

Lorsque l'on a affaire à un stratifié, l'anisotropie mécanique favorise la propagation de fissure parallèle à la surface (et aux couches de renfort), on a alors formation d'une cloque. En fait, on est devant un double problème : celui de l'amorçage des fissures et celui de leur propagation. Ce dernier a été rapidement résolu, dès lors que des analyses du liquide contenu dans les cloques ont montré la présence de molécules organiques. La « peau » de la cloque joue un rôle de membrane semi-perméable séparant le bain de la poche interne d'eau. Cette dernière contient des solutés organiques provenant essentiellement de l'hydrolyse du polymère. Une pression osmotique s'établit donc dans la poche pour équilibrer les potentiels chimiques de l'eau de part et d'autre de la membrane. L'hydrolyse produit continuellement des petites molécules, qui se dissolvent préférentiellement dans les poches d'eau, la pression osmotique augmente donc régulièrement jusqu'à ce que la contrainte au front de fissure atteigne la valeur seuil au-delà de laquelle la fissure se propage. Cette propagation se traduit par une augmentation du volume de la cloque, rapidement remplie par l'eau, ce qui entraîne une diminution temporaire de la concentration en solutés organiques et donc une diminution

temporaire de la contrainte jusqu'à la valeur seuil à laquelle la propagation s'arrête. Cependant l'hydrolyse continue à générer des molécules organiques, de sorte que la concentration en solutés finit par réaugmenter, d'où un nouveau cycle de propagation-arrêt. Le caractère cyclique de la fissuration osmotique a bien été mis en évidence par les observations microscopiques : les fissures se présentent sous la forme de disques avec des franges concentriques, chacune correspondant à un cycle propagation-arrêt [32].

Le mécanisme d'amorçage est particulièrement difficile à élucider car nous sommes dans le cas où le vieillissement est lent par rapport à la diffusion et où cette dernière devrait donc pouvoir « gommer » toute fluctuation locale de la concentration d'eau avant que celle-ci ne puisse avoir des conséquences irréversibles.

L'interprétation est basée sur le constat d'échec de toutes les théories impliquant une démixtion eau-polymère. J. Verdu [29] a proposé donc le mécanisme suivant : l'hydrolyse du polymère génère des petites molécules (alcool, acides...) qui s'accumulent dans la matrice car leur diffusivité est faible en regard des vitesses de diffusion de l'eau et d'hydrolyse. Lorsque ces molécules dépassent leur concentration d'équilibre, elles se séparent du polymère et forment les microcavités à partir desquelles va s'amorcer la fissuration. L'amorçage résulte, ici également, d'un phénomène de démixtion, mais c'est le système polymère-petites molécules organiques et non le système polymère eau, qui est en question. Il existe différentes preuves expérimentales de la présence de petites molécules organiques en quantités relativement importantes, dans les fissures d'échantillons hydrolysés. Dès que les fissures coalescent et débouchent en surface, ces petites molécules passent rapidement dans le bain, ce qui explique la perte de masse rapide observée au temps t_3 .

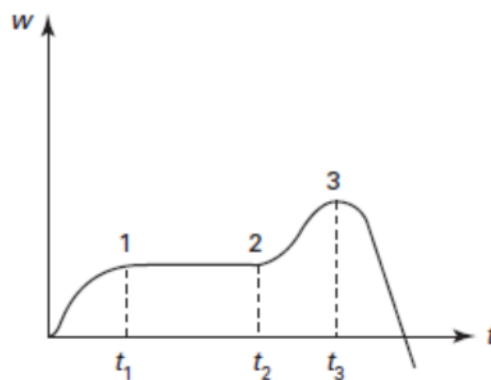


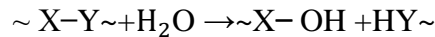
Fig. III. 5. Évolution d'une propriété (par exemple mécanique) d'un polymère hydrophile en fonction du temps d'exposition au milieu humide [29]

III-2-2- Vieillissement chimique des polymères en présence d'eau : l'hydrolyse

Dans certains cas, le polymère ne se contente pas de fixer des molécules d'eau, il réagit plus ou moins rapidement avec elles. L'hydrolyse peut intervenir sur des liaisons latérales (par exemple esters acryliques), mais le cas le plus fréquent et le plus important sur le plan pratique est celui des coupures statistiques du squelette macromoléculaire, qui entraînent une diminution de la masse molaire et une perte des propriétés mécaniques, d'où son importance au plan du vieillissement.

III-2-2-1-Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse peut être schématisée comme suit [29]:



Les effets de l'hydrolyse se superposent à ceux résultant de l'interaction physique entre le polymère et l'eau. Les phénomènes d'hydrolyse ont un certain nombre de caractéristiques communes :

- Ils sont généralement très lents à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlé par la diffusion, également lente de l'eau dans le matériau. Les effets de l'hydrolyse se manifestent donc à long terme (plusieurs mois ou plusieurs années).
- L'hydrolyse est une réaction activée thermiquement : elle devient très rapide aux températures de mise en œuvre, d'où l'importance d'une dessiccation des poudres et granulés de polymère avant la mise en œuvre du matériau.
- L'hydrolyse est une réaction susceptible d'être catalysée par des agents chimiques divers: ions H^+ , métaux de transition, ..., d'où l'importance de la composition du milieu réactionnel sur le vieillissement.
- Les effets de l'hydrolyse se superposent aux effets physiques de l'absorption d'eau décrits précédemment. Dans le cas des effets physiques en l'absence d'endommagement, les propriétés se stabilisent après saturation du matériau [29]. Cependant, les effets chimiques entraînent la disparition du palier de stabilisation dans les courbes d'évolution des propriétés physiques (figure III.6).

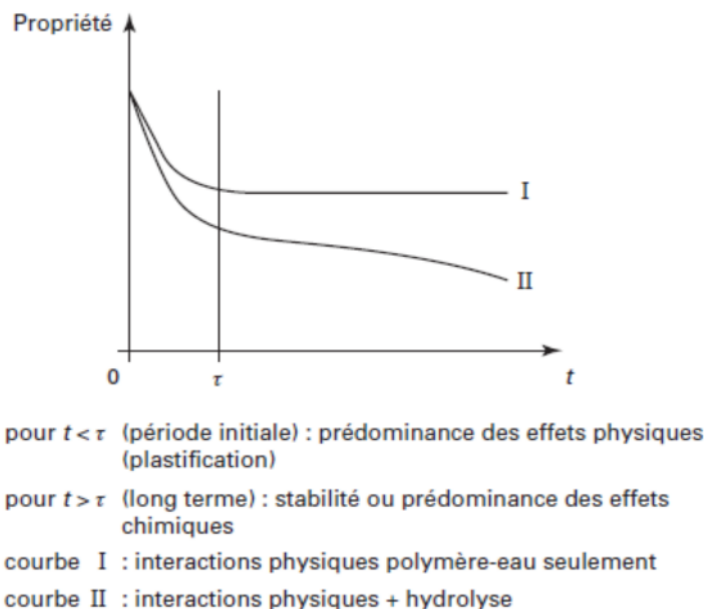
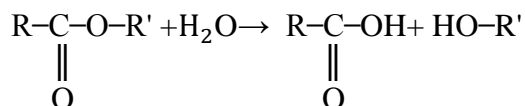


Fig.III.6.Évolution d'une propriété (par exemple mécanique) d'un polymère hydrophile en fonction du temps d'exposition en milieu humide [29].

III-2-2-2- Principaux groupements chimiques hydrolysables dans les polymères industriels

Les principaux groupements chimiques hydrolysables dans les polymères sont :

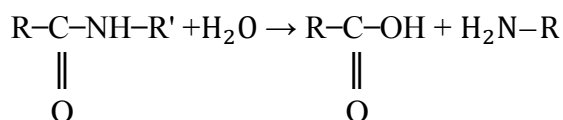
a- Le groupe ester :



On le trouve dans :

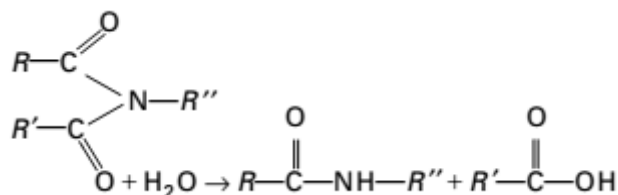
- les polyesters linéaires (poly-éthylènetéréphtalate PET, poly-butylène téréphtalate PBT, polycaprolactone, polycarbonate et polyesters aromatiques).
- les polyesters tridimensionnels (polyesters insaturés, poly-(phtalate de diallyle), résines alkydes...).
- les polyuréthanes-polyesters.
- les polyépoxy réticulés par des anhydrides.

b- Le groupe amide :



Il se trouve dans les polyamides et les poly (amides-imides).

c- Le groupe imide :



Il se trouve dans les polyimides et poly (amides-imides).

III-2-2-3-Conséquences de l'hydrolyse :

L'hydrolyse se traduit par des coupures de chaîne, d'où une diminution de la masse moléculaire (ou de la densité de réticulation) qui peut être utilisée pour caractériser l'avancement de la réaction d'hydrolyse.

Sachant qu'une coupure de chaîne crée une nouvelle macromolécule, on peut écrire, pour un polymère linéaire :

$$1/M_t - 1/M_0 = n_t \quad \text{(III. 4)}$$

avec : M_t masse molaire moyenne au temps t d'exposition,
 M_0 masse molaire moyenne initiale,
 n_t nombre de moles de coupures de chaînes au temps t dans 1 g d'échantillon.

On présentera donc la cinétique de dégradation sous la forme $f(t)$, ce qui permettra de déterminer de manière conventionnelle les constantes de vitesse et les énergies d'activation qui, par la suite, pourront être utilisées dans un modèle mathématique de comportement à long terme, utilisable pour une prédiction de durée de vie.

Dans le cas des matériaux renforcés par des fibres, on observe généralement une fragilité importante de l'interface fibre-matrice, d'où l'intérêt d'une optimisation du système de couplage (agent liant et mode de fabrication) et l'impossibilité de prédire le comportement mécanique du composite en fonction d'essais réalisés sur la matrice seule [29].

Les essais réalisés en atmosphère humide voisine de la saturation, à des températures inférieures ou égales à 90°C, montrent que les durées de vie des polymères industriels contenant des groupes ester ou amide vont de quelques mois à quelques dizaines de mois, au bout desquels on constate une chute de 50 % des propriétés mécaniques.

III-2-2-4-Méthodes d'essais :

Pour caractériser les effets de l'hydrolyse, il faut bien sûr s'affranchir de ceux de la plastification et donc reconditionner les éprouvettes avant la caractérisation de leurs propriétés. Les diverses méthodes sont les suivantes :

a- Essais en autoclave :

La température est supérieure à 100°C, la pression est supérieure à la pression atmosphérique, l'autoclave est purgé de l'air). Ces essais permettent d'obtenir une dégradation intense en quelques jours [33]. Ils ne sont pas représentatifs de la réalité, mais permettent un classement grossier des matériaux par ordre de stabilité.

b- Essais en immersion :

La température est constante et la composition de l'eau est contrôlée. Ces essais sont utilisés pour les applications où le matériau est exposé au milieu liquide (tuyauteries, réservoirs, bateaux, etc.). Il est intéressant d'étudier dans ce cas le comportement du matériau sous contrainte mécanique (en sachant que le problème va être compliqué par les effets de la plastification et ceux de l'hydrolyse) [34].

Dans certains cas, on peut observer la solubilisation d'une partie des produits de dégradation du polymère (par exemple époxy-anhydrides) [35].

c- Essais en étuve :

La température et l'hygrométrie sont constantes. Ce type d'essai est utilisé pour la simulation du vieillissement naturel. Les résultats peuvent être employés pour la réalisation

d'un modèle prévisionnel de comportement à long terme à deux paramètres : la température et l'humidité relative [29].

III-2-3- Influence du vieillissement hydrolytique sur la résistivité transversale des polymères :

La présence de molécules d'eau diminue la résistivité du polymère. La variation de la résistivité en fonction de la teneur en eau H (rapportée au produit supposé sec) peut prendre les deux formes principales suivantes :

$$\rho = \rho_0 \exp(-\alpha H) \quad (\text{III.5})$$

et :

$$\rho = \rho'_0 \cdot H^{-n} \quad (\text{III.6})$$

avec α et n des constantes caractéristiques du matériau.

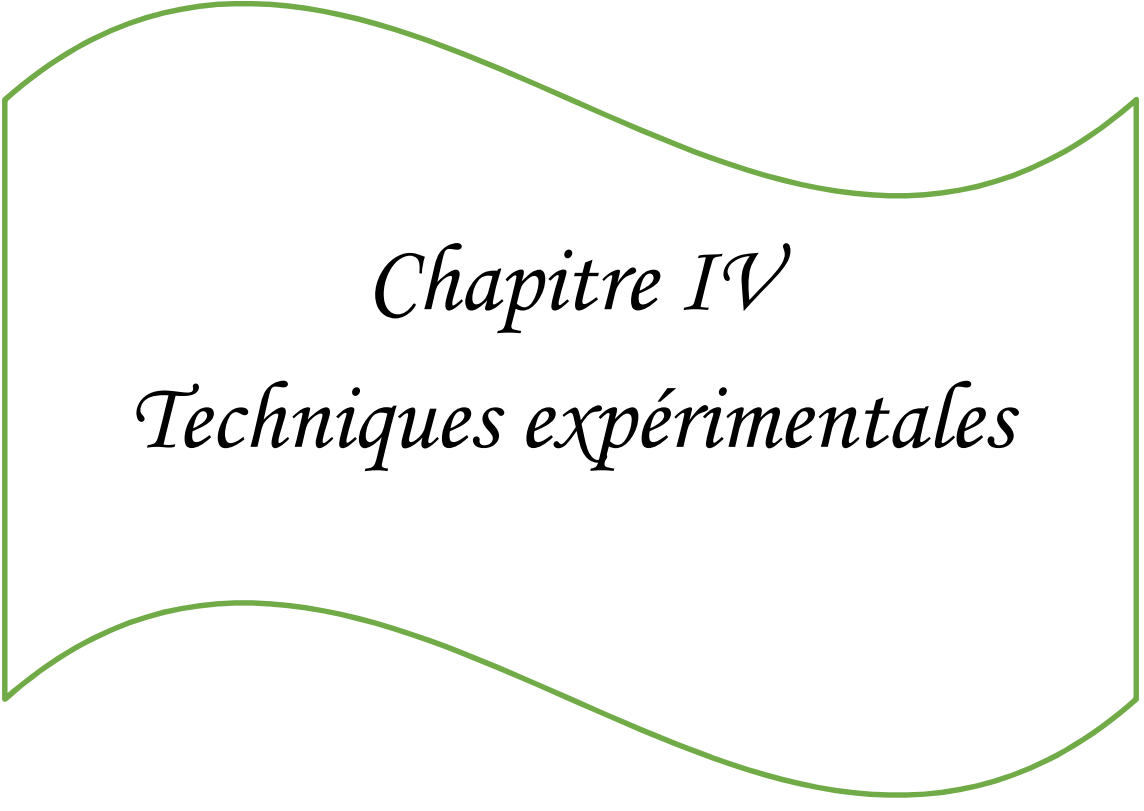
Selon le domaine des valeurs de la teneur en eau, les deux formes de loi peuvent être vérifiées sur le même produit. De même que pour l'indice de pertes, la quantité d'eau absorbée par les matériaux plastiques est un facteur très important de variation de la résistivité transversale. C'est sans doute le paramètre qui a la plus forte influence sur les résistivités des matériaux isolants. Pour la résistivité transversale, il s'agit surtout de la teneur en eau du matériau exprimée par exemple en pourcentage de sa teneur en eau à saturation [36].

III-3-CONCLUSION :

Au début de ce chapitre, nous avons fait une synthèse bibliographique des différents types de vieillissement des matériaux polymères, à savoir le vieillissement physique, chimique et hydrolytique. Nous avons aussi donné un aperçu détaillé des différents vieillissements hydrolytiques ainsi les conséquences de l'absorption d'eau sur les propriétés des matériaux polymères.

L'hydrolyse des polymères entraîne de nombreuses modifications microstructurales et morphologiques au sein du matériau, induisant une chute des propriétés chimiques à plus ou moins long terme. Nous avons vu aussi dans cette étude l'influence du vieillissement hydrolytique sur les propriétés électriques des polymères.

Enfin, nous avons constaté les diverses méthodes d'essais pour caractériser les effets de l'hydrolyse.



Chapitre IV
Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques expérimentales utilisées lors des essais de caractérisation de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) utilisé dans les câbles MT, ayant subi un vieillissement hydrolytique. A cet effet, des essais électriques et mécaniques sont réalisés au laboratoire de l'entreprise Electro-Industries d'AZAZGA (Tizi-Ouzou) spécialisée dans la fabrication des transformateurs et des moteurs électriques, afin de suivre l'évolution de la résistivité transversale ρ_t , la rigidité diélectrique E_d , la résistance à la traction R_T et l'allongement à la rupture A exprimé en pourcent, en fonction du temps de vieillissement. Nous avons aussi suivi la variation de la masse des échantillons prélevés au cours du temps de vieillissement.

IV-1-PRESENTATION DES ECHANTILLONS :

IV-1-1-Caractéristiques du matériau :

- Densité : 0,86 g/cm³
- Résistivité en courant continu : $10^{15}\Omega.cm$
- Températures limites : -40 à +150°C en service limité.
- Températures limites : -40 à +120°C en service continu.
- Température assignée maximale 180°C.
- Résistance aux chocs thermiques jusqu'à +250°C.
- Stabilité thermique de -50° à +130°C.

IV-1-2-Mode opératoire :

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

Pour préparer un mélange à base d'EPDM, quatre opérations principales sont nécessaires : la pesée des ingrédients, le mélange, la mise en forme et la vulcanisation.

Le mélangeage des matières premières (élastomère, charges, plastifications et les agents de mise en œuvre) est effectué à l'aide d'un mélangeur à cylindres (mélangeur ouvert) à 80°C pendant une demi-heure. Après avoir obtenu le mélange homogène sous forme d'un manchon, on introduit les agents de réticulation. Le mélange retiré du cylindre est laissé se refroidir sur une surface propre. Il est ensuite acheminé à la presse à vulcaniser, préalablement réglée à 180°C, où s'effectuent simultanément en 10 minutes la mise en forme et la vulcanisation à une pression constante de 300 kN.

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

IV-1-3-Découpage des éprouvettes :

Les plaques obtenues en mode opératoire sont découpées en éprouvettes de formes différentes selon l'essai à effectuer. Pour les essais électriques, on utilise des éprouvettes de forme circulaire de 78mm de diamètre et pour les essais mécaniques, on utilise des éprouvettes de forme haltère (figure IV.1 et IV.2) conformément à la norme CEI 60811.1.1 [37].

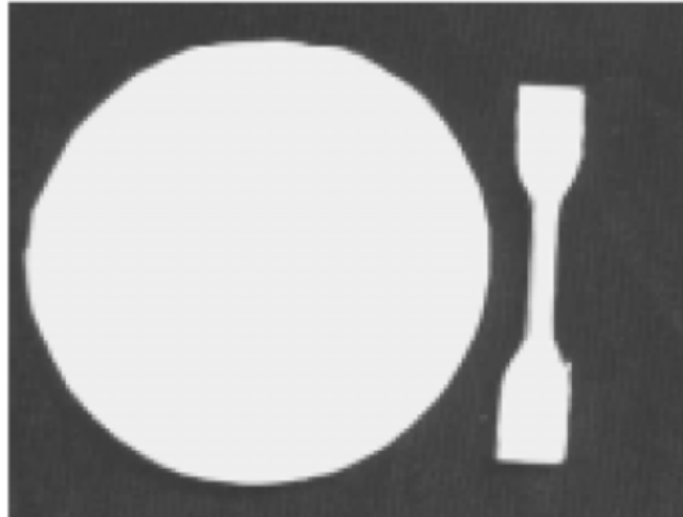


Fig.IV.1.Eprouvette circulaire et sous forme d'haltère [37].

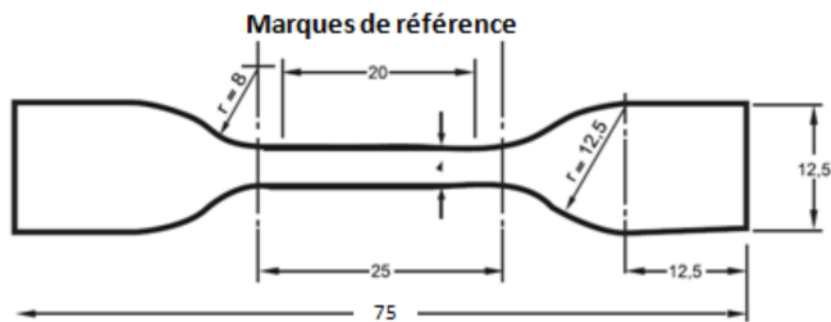


Fig. IV.2.Dimensions d'une éprouvette sous forme d'haltère [37].

IV-2-DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX :

IV-2-1-Méthode de vieillissement hydrolytique :

Des éprouvettes en EPDM de chaque forme ont été introduites dans deux enceintes différentes. La première enceinte contient 24 éprouvettes de forme circulaire et 24 éprouvettes de forme haltère et de l'eau à une température ambiante. La deuxième enceinte contient le même type et le même nombre d'éprouvettes et de l'eau mais chauffée à la température de 50°C par l'intermédiaire d'une plaque chauffante.

Trois éprouvettes de l'EPDM sont prélevées tous les 14 jours (336 heures) pour subir les essais diélectriques (résistivité transversale et rigidité diélectrique) et les essais mécaniques (allongement à la rupture et résistance à la traction).

IV-2-2-Conditionnement des éprouvettes :

Les éprouvettes sont conditionnées pendant au moins 24 h dans un dessiccateur (figure IV-3) avant chaque essai afin de diminuer le taux d'humidité, conformément aux recommandations de la norme CEI 60-885 [38].



Fig.IV.3. Dessiccateur.

IV-2-3-Dispositifs des essais électriques :

La résistivité transversale a été mesurée à l'aide d'un Téraohmètre de marque Klick équipé d'une électrode de garde. Le type de branchement pour la mesure de la résistivité transversale est représenté par la figure IV.4.

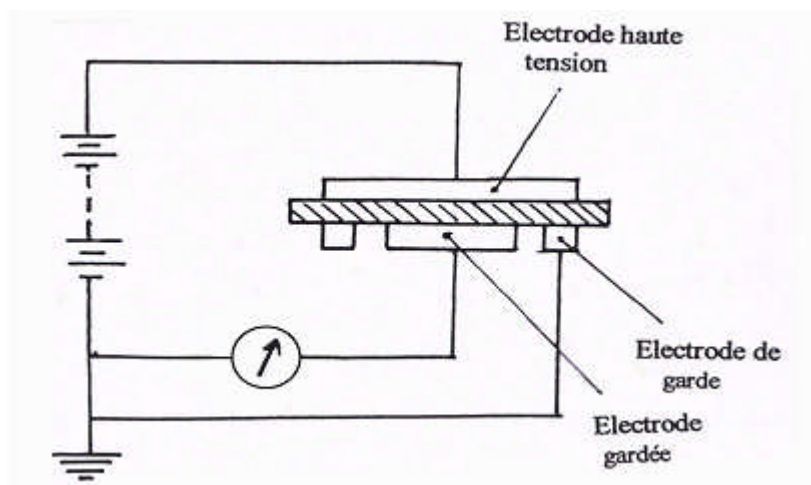


Fig. IV.4 .Branchement type pour la mesure de la résistivité transversale.

Nous avons mesuré la résistance de l'éprouvette, à l'aide d'un palmer nous avons déterminé son épaisseur et nous avons déduit la résistivité transversale.

Pour la détermination de la rigidité diélectrique du matériau, nous avons utilisé un spintermètre automatique de type DTA100 fabriquant BAUR, Allemagne. Le système d'électrode utilisé est un système plan-plan conformément aux recommandations de la norme VDE 0303-2 [39]. Un couvercle permet en première lieu, de protéger le manipulateur des risques des chocs électriques lors de la mise sous tension de l'appareil et en deuxième lieu de lui permettre d'observer le système d'électrodes et le diélectrique.

Afin d'éviter les contournements des éprouvette, nous avons plongé l'ensemble (isolant et électrode) dans de l'huile isolante qui se trouve dans un bac transparent en verre. Les électrodes sont nettoyées avant chaque essai avec du papier.

IV-2-4-Dispositif pour les essais mécaniques :

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

IV-2-5-Dispositifs pour les essais de variation de masse :

Pour les essais de variation de masse, nous avons utilisé une balance analytique Sartorius 221 S de précision $\pm 0,4$ mg (figure IV.5). Les essais sont effectués sur les éprouvettes circulaires.



Fig. IV.5. Balance analytique.

IV-3- MESURE DES PROPRIETES DE L'EPDM :

IV-3-1- Mesure des propriétés électriques :

IV-3-1-1- Mesure de la résistivité transversale :

Les essais ont été effectués sous une tension continue de 500 V. La durée d'application de la tension est de 1mn, et ceci dans le but d'avoir une position stable de l'aiguille du Téraohmètre conformément aux normes CEI 60093 et VDE 0303-3 [40 ,41].

A l'aide du Téraohmètre, nous avons mesuré la résistance transversale de l'éprouvette, ensuite nous avons déterminé la résistivité transversale à l'aide de la relation suivante :

$$\rho_t = \frac{R.S}{e} \quad (IV-1)$$

avec :

ρ_t : résistance transversale de l'éprouvette en $\Omega.cm$.

R : résistance de l'isolant en Ω .

S : surface de l'éprouvette en cm^2 .

e : épaisseur de l'éprouvette en cm.

La surface S est donnée par la formule suivante : (voir figure IV-4)

$$S = \pi \frac{(d+h)^2}{4} \quad (IV-2)$$

avec :

d : diamètre de l'électrode gardée.

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

S : surface de l'éprouvette.

Dans notre étude la surface de l'éprouvette est de $23,75cm^2$.

IV-3-1-2-Mesure de la rigidité diélectrique :

Les essais ont été effectués dans l'huile de transformateur traitée comme milieu environnant, à une vitesse de montée en tension du spintermètre automatique de 2 kV/s.

Après avoir introduit l'éprouvette dans la cellule de mesure, on applique une tension croissante jusqu'au claquage. Le rapport de la tension de claquage sur l'épaisseur de l'éprouvette au point de perforation représente la rigidité diélectrique de l'isolant.

La rigidité diélectrique est donnée par la relation suivante :

$$E_d = \frac{U_d}{e} \quad (IV-3)$$

avec :

U_d : tension de claquage en kV.

e : épaisseur de l'éprouvette au point de claquage en mm.

IV-3-2-Essais mécaniques :

Avant l'essai, nous avons mesuré la section droite de l'éprouvette. Ensuite nous avons tracé deux repères distants de 20 mm sur la partie étroite de l'éprouvette. En effet, c'est sur cette partie que se produit la rupture.

L'essai consiste à soumettre l'éprouvette à la traction à une vitesse constante jusqu'à sa rupture. On mesure simultanément l'allongement à la rupture et la résistance à la traction sur une même éprouvette.

IV-3-2-1-Mesure de la résistance à la traction :

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

$$R_T = \frac{F}{S} \quad (\text{IV-4})$$

avec :

R_T : résistance a la traction en N/mm^2 .

F : force de traction en N.

S : section droite de l'éprouvette en mm^2 .

IV-3-2-2-Mesure de l'allongement a la rupture :

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

avec:

L_0 : longueur mesurée entre les deux repères avant la rupture de l'éprouvette ($L_0 = 20$ mm).

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


IV-3-3-Mesure de la variation de masse :

Les essais ont été effectués sur un échantillon de trois éprouvettes circulaires vieillis à la température ambiante et trois éprouvettes vieilles à la température de 50°C. Nous avons pesé chaque éprouvette avant vieillissement, soit m_0 la masse trouvée. Ensuite nous avons effectué des pesées après chaque prélèvement, soit m la nouvelle masse trouvée. La perte masse de l'isolant est donnée par la relation suivante :

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

IV-4- CONCLUSION :

Dans ce chapitre nous avons décrit les échantillons utilisés, les dispositifs expérimentaux ainsi que les méthodes de mesure des propriétés de l'EPDM : propriétés électriques (résistivité transversale et rigidité diélectrique), propriétés mécaniques (résistance à la traction et allongement à la rupture), ainsi que les propriétés physiques (variation de masse).



Chapitre V
Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus lors des essais de vieillissement hydrolytique sur des éprouvettes de l'EPDM, suivis d'analyses et de discussion. Il s'agit de la variation d'une propriété physique qui est la variation de masse du polymère, de l'évolution des propriétés diélectriques : résistivité transversale et rigidité diélectrique. Nous nous sommes également intéressés à la variation des propriétés mécaniques (résistance à la traction et l'allongement à la rupture).

V-1-INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUE SUR LA VARIATION DE MASSE

Nous avons représenté à la figure V.1 la variation de masse en fonction de temps de vieillissement pour les éprouvettes à la température ambiante et à la température de 50°C.

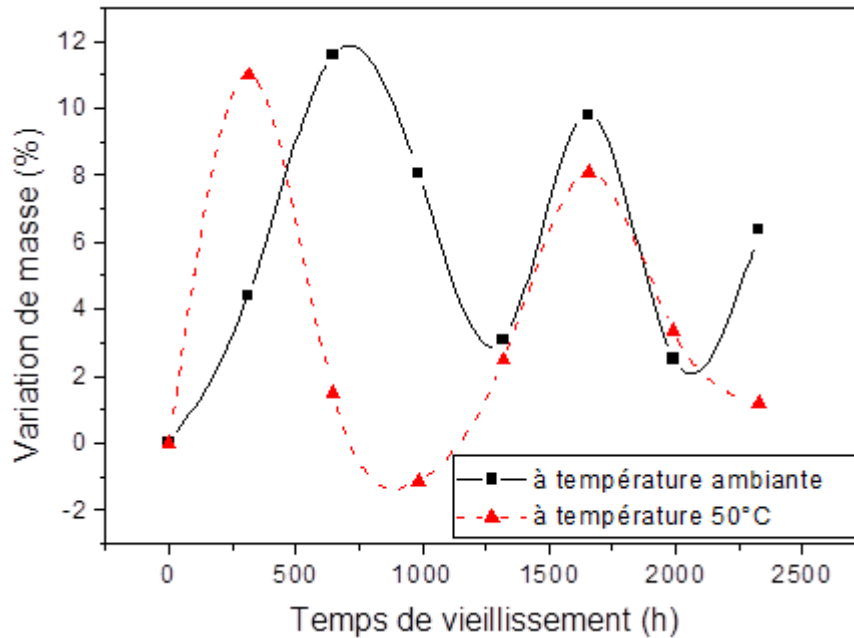


Fig.V.1. Variation de masse en fonction du temps de vieillissement.

Nous constatons que les deux courbes présentent des pics. Ces pics se situent :

- Pour la température ambiante, à $t=648$ h, $t=1656$ h, $t=2328$ h.
- Pour la température de 50°C, à $t=312$ h, $t=1656$ h.

Nous remarquons que les deux courbes présentent presque la même allure avec des valeurs supérieures pour la température ambiante. Cependant, à température ambiante, la perte de masse augmente au début du vieillissement jusqu'à 650 h environ puis tend à diminuer au cours du vieillissement hydrolytique. Par contre pour le vieillissement dans une eau à 50°C, la perte de masse tend à augmenter de plus en plus avec le temps de vieillissement.

**V-2-INFLUENCEDU VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUESUR LES
PROPRIETESDIELECTRIQUES DE L'EPDM:**

Après chaque temps de vieillissement, nous avons prélevé des éprouvettes qui ont été soumises aux essais diélectriques.

V-2-1-Résistivité transversale :

La figure V.2 illustre la variation de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement aux différentes températures de mesure : ambiante et 50°C.

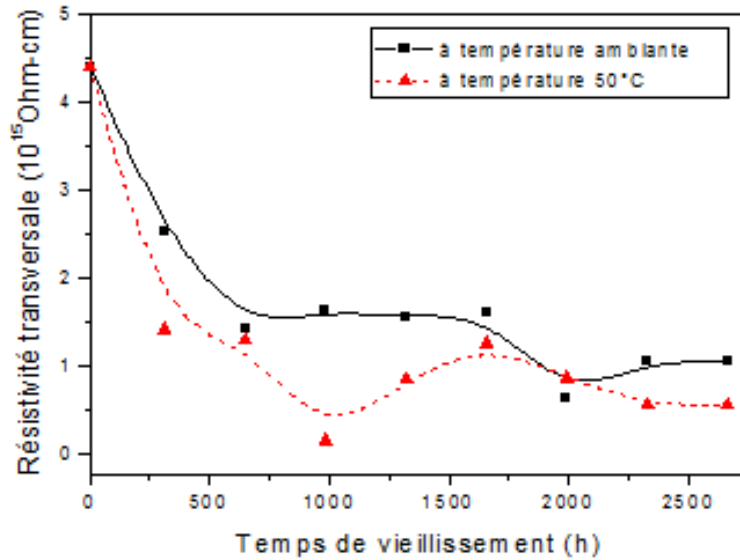


Fig.V.2.Variation de la résistivité transversale en fonction de temps de vieillissement.

Nous remarquons que, au cours du vieillissement la résistivité transversale diminue pour les deux températures (ambiante et 50°C).

La diminution de la résistivité transversale est probablement due à des impuretés ioniques présentes dans l'eau [42]. De plus la quantité d'eau absorbée contribue à la diminution de la résistivité transversale [36].

V-2-2- Rigidité diélectrique :

La variation de la rigidité diélectrique en fonction du temps de vieillissement est présentée à la figure V.3.

Pour le vieillissement à température ambiante, la caractéristique diminue au début de 22,3 kV/mm à 19 kV/mm jusqu'à 400 h environ et reste ensuite constante.

Pour le vieillissement à température de 50°C, la rigidité diélectrique diminue de 22,3 kV/mm à 19 kV/mm jusqu'à 2660 h environ.

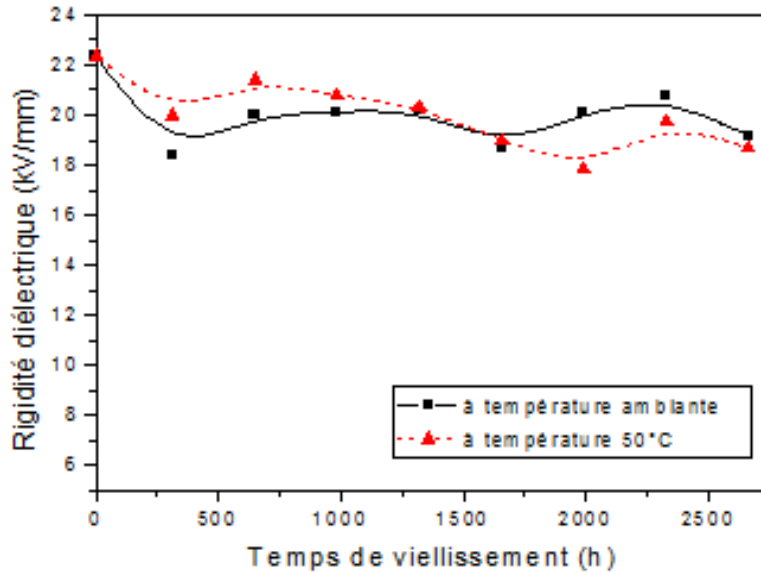


Fig.V.3 Variation de la rigidité diélectrique en fonction de temps de vieillissement.

Nous remarquons que, les deux courbes ont la même allure, puisque la rigidité diélectrique varie peu en fonction de la température. Sous l'effet combiné de l'eau et de la température, ce polymère se dégrade, l'eau peut provoquer des gonflements.

L'augmentation de la rigidité diélectrique serait due probablement à un effet de réticulation, donc à une diminution de la mobilité des porteurs de charges. Quant à la diminution de la rigidité diélectrique, elle peut être due à une rupture de chaînes de macromolécules, donc à une facilité de déplacement des porteurs de charges [24, 43]. Aussi l'augmentation de l'épaisseur de l'éprouvette réduit la valeur de la rigidité diélectrique.

V-3-INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT HYDROLYTIQUESUR LES PROPRIETES MECANIQUES DE L'EPDM :

Pour étudier le comportement mécanique de l'EPDM sous l'influence du vieillissement hydrolytique, des éprouvettes sous formes d'haltère sont soumises à des essais mécaniques. La résistance à la traction et l'allongement à la rupture ont été mesurés après chaque temps de vieillissement à la température ambiante et à la température de 50°C.

V-3-1-Résistance à la traction :

La variation de la résistance à la traction en fonction du temps de vieillissement est illustrée sur la figure V.4.

Pour les deux températures de vieillissement nous remarquons que la résistance à la traction a une tendance à diminuer au début du vieillissement jusqu'à 300 h environ et puis croit jusqu'à t = 1170 h environ, puis se stabilise par la suite à une valeur de 6 N/mm². L'augmentation de la résistance à la traction est attribuée à l'amélioration de la qualité de l'isolant due à la réticulation. Quant à la diminution de cette caractéristique, elle est due

notamment aux coupures de chaînes moléculaires [44, 45]. Ce phénomène provoque une diminution de la masse moléculaire moyenne et du taux de réticulation d'une part et à une perte de plastifiants d'autre part. En effet, le processus de scission de chaînes augmente la mobilité des chaînes [45].

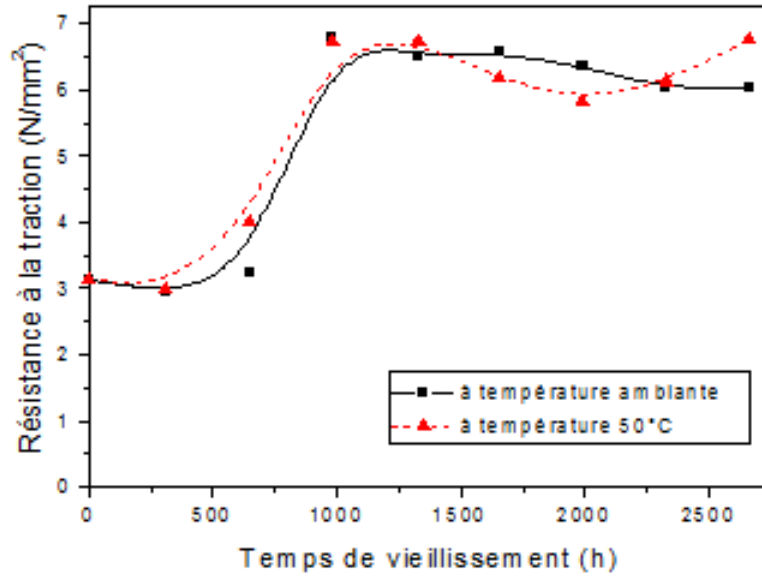


Fig.V.4 Variation de la résistance à la traction en fonction de temps de vieillissement.

V-3-2-Allongement à la rupture :

La figure V.5 présente la variation de l'allongement à la rupture en fonction de la température de vieillissement pour les deux températures (ambiante et 50°C).

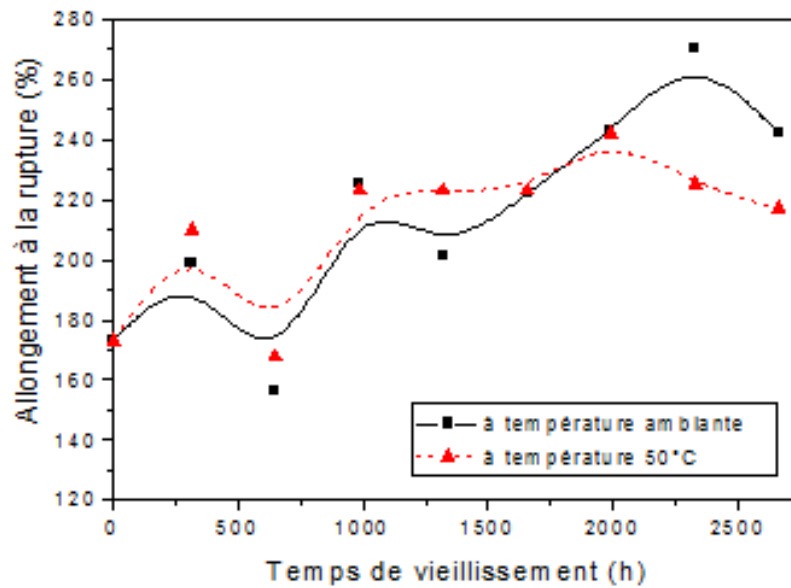


Fig.V.5.Variation de l'allongement à la rupture en fonction de temps de vieillissement.

On voit que l'allongement à la rupture croît de 173% à 270% jusqu'à 2328 h pour le vieillissement à température ambiante et de 173% à 240% jusqu'à 1992 h pour le vieillissement à 50°C puis les deux courbes décroissent par la suite.

Nous pensons que l'augmentation de ces caractéristiques est due à l'amélioration de la qualité de l'isolant d'une part [46] et à l'augmentation de la rigidité du mélange, par contre la diminution de ces caractéristiques au cours du vieillissement peut être traduite par une perte de ductilité du matériau [5].

Notons aussi que la diminution est d'autant plus rapide que la température de vieillissement est plus grande.

V-4-Conclusion :

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'étude de l'évolution des propriétés physiques (variation de masse), des propriétés diélectriques (résistivité transversale et la rigidité diélectrique) et des propriétés mécaniques (résistance à la traction et allongement à la rupture) en fonction du temps de vieillissement hydrolytique.

Les résultats obtenus montrent que le vieillissement hydrolytique influe sur les propriétés physiques, diélectriques et mécaniques de l'EPDM. Nous avons obtenu une variation de la masse en fonction du temps de vieillissement et en fonction de la température.

Pour la variation des caractéristiques électriques, la résistivité transversale diminue en fonction du temps de vieillissement à cause des impuretés ioniques présentes dans l'eau. La rigidité diélectrique diminue légèrement en fonction du temps de vieillissement.

L'étude du comportement mécanique de l'EPDM nous montre que la résistance à la traction augmente en fonction du temps de vieillissement. Cette augmentation est attribuée à l'amélioration de qualité de l'isolant due à la réticulation. Par contre, l'allongement à la rupture augmente puis décroît par la suite. La diminution est due à la perte de la ductilité du matériau.



Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail nous avons étudié le comportement du l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) utilisé dans l'isolation des câbles électriques MT sous l'action du vieillissement hydrolytique.

Les résultats obtenus montrent que le vieillissement hydrolytique influe sur les propriétés physiques, électriques et mécaniques de l'EPDM.

La perte de masse a une variation quasi-irrégulière variant en fonction du temps de vieillissement. L'augmentation de la masse des échantillons serait due à l'absorption d'eau qui traduirait un gonflement du matériau. Par contre la perte de masse aurait pour origine le phénomène d'hydrolyse caractérisant l'action de l'eau sur les polymères.

La résistivité transversale diminue en fonction du temps de vieillissement, cette diminution est probablement due à des impuretés ioniques présentes dans l'eau.

Pour la rigidité diélectrique, nous avons constaté une petite diminution de cette caractéristique par rapport à la valeur initiale avant vieillissement, ce qui nous renseigne sur la dégradation du matériau à cause de l'humidité qui fait augmenter l'épaisseur de l'isolant.

Quand aux propriétés mécaniques, nous constatons une augmentation de ces caractéristiques au début du vieillissement hydrolytique, suivie d'une diminution progressive pour des temps plus longs. Nous pensons que l'augmentation de ces propriétés serait due à l'amélioration de la qualité de l'isolant due à la réticulation. Quant à la diminution de ces caractéristiques, le matériau perd de sa ductilité. Notons aussi que la diminution de l'allongement à la rupture est d'autant plus rapide que la température de vieillissement est plus grande.

En résumé, les résultats présentés dans ce mémoire permettent d'envisager des extensions possibles à nos travaux sur les différents points abordés. Il est aussi souhaitable d'augmenter encore les temps de vieillissement et de chercher le temps et la température optimaux pour atteindre une dégradation conséquente de l'isolant étudié. Ce travail offre donc des perspectives très intéressantes non seulement pour l'isolation des câbles MT mais aussi pour d'autres matériaux électrotechniques. Des études supplémentaires sont nécessaires afin de prédire le vrai comportement de ce polymère afin de concevoir un matériau plus performant.



Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. MENGUY, “ Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides ”, Techniques de l’ingénieur, D 2310, 1997.
- [2] S. CHAIBI, “Contribution à la modélisation des propriétés électriques des matériaux polymères utilisés dans l’isolation des câbles haute et moyenne tension”, Projet de fin d’études, Mémoire d’Ingénieur, ENP d’Alger, 2007.
- [3] M. BEN HASSINE, “Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d’une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid”, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, 2013.
- [4] E. RICHAUD, J. VERDU, “ Vieillesse chimique des polymères. Mécanismes de dégradation”, Techniques de l’ingénieur, AM 3151, 2011.
- [5] A. CHOUAIRI, A. BENALI, M. ELGHORBA, N. BARBE, A. BENOUNA, E. BOUDAL, “Étude du vieillissement thermique et analyse de l’endommagement des gaines électrique issus des réseaux de distribution aériens basse tension”, Congrès français de mécanique, Bordeaux, France, 2013.
- [6] C. GUILLERIN, “Vieillesse électrique et thermique d’un composite résine époxy-silice, études de charge d’espace et de la conduction”, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 2004.
- [7] M. PAYS, “ Câbles de transport d’énergie. Technologies. Caractéristiques”, Techniques de l’ingénieur, D 4520, 1994.
- [8] B. PINEL, F. DUCHATEAU, “ Fonction isolation dans les matériels électriques”, Techniques de l’ingénieur, D 2302, 1999.
- [9] F. ROCABOY, “Comportement thermique des polymères synthétiques”, Tome I, Polymères à Chaînes Carbonées ”, Edition Paris, 1972.
- [10] Y. MECHEIRI, “ Influence du Vieillesse Thermique Continu sur les Propriétés diélectriques et Mécaniques du Polyéthylène Réticulé Chimiquement Utilisé dans l’Isolation des Câbles Moyenne Tension ”, Thèse de Magister, ENP 1998.
- [11] T. DEMERVILLE, “Les élastomères, des matériaux à la conquête de l’espace”, Fiche technique, France, 7/12/2009.
- [12] Fiche Pratique, “EPM/EPDM : Elaboration et propriétés”, Base documentaire ABC Plastiques 1318, 2015.
- [13] M. KOSCHER., “ Etude de l’extrusion monovis de mélanges d’élastomères : approche expérimentale et simulation numérique”, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003.

- [14] G. P. CHEREPANOV, "Cracks in solids", International Journal of Solids and Structures, pp. 811–831, 1968.
- [15] J. R. RICE, "A path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks", Journal of Applied Mechanics of Materials, Vol 35, pp. 379–386, 1968.
- [16] B. FALLOU, J.J. BLANCHARD, "Matériaux isolants solides. Caractéristiques électriques", Techniques de l'Ingénieur, D285, D2I, 1983.
- [17] CEI 60502, "Câbles d'énergie à isolant extrudé et leurs accessoires pour des tensions assignées de 1kV à 30kV", 2005
- [18] Properties of insulation and jacket materials, Catalogue YAZAKI, 1980.
- [19] R. W. BEDWELL, "Le nodel caoutchouc hydrocarboné", Fiche technique de Du Pont, 1982.
- [20] J. VERDU, " Vieillissement des plastiques", Afnor technique ISSN 0297-6714, 1984.
- [21] K. I. IVANOVA, R. A. PETHRICK, S. AFFROSMAN, "Investigation of hydrothermal ageing of a filled rubber toughened epoxy resin using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric spectroscopy", Polymer, Vol.41, pp.6787-6796, 2000.
- [22] J.S. PARK, E. RUCKENSTEIN, "Viscoelastic properties of plasticized methylcellulose and chemically cross linked methylcellulose", Carbohydrate Polymers, Vol.46, pp.373-381, 2000.
- [23] J. VERDU, "Vieillissement physique", Techniques de l'ingénieur, A 3150, 1980.
- [24] C. MENGUY, "Mesure des caractéristiques des matériaux isolants solides", Techniques de l'ingénieur, D 2310, D2II, 1997.
- [25] J. VERDU, "Différents types de vieillissement chimique des plastiques", Techniques de l'ingénieur, AM3152, 2002.
- [26] W. E. DOUGLAS, J. S. GHOTRA, D. HO ET PRITCHAR, "Molecular weight averages and distributions of unsaturated polyesters", British polymer Journal, Vol 16, pp. 139-147, 1984.
- [27] J. VERDU, "Vieillissement chimique des plastiques" Techniques de l'ingénieur, A3151, 1990.
- [28] R. FOURNIER, " Les isolants en Electrotechnique, Essais Mécaniques de Dégradation et Application Industrielles ", Edition Eyrolle, Paris 1990.

- [29] J. VERDU, “ Action de l’eau sur les plastiques”, Techniques de l’ingénieur, AM3165, 2000.
- [30] D. W. VAN KREVELEN, P. J. HOFTYZER, “Properties of Polymers”, Elsevier, Vol. 2, pp.551, 1976.
- [31] J. VERDU, “Vieillessement physique des plastiques», Techniques de l’ingénieur, A3150, 2005.
- [32] J. P. SARGENT, G .ASHBEE, “Very slow crack growth during osmosis of epoxy and polyester resins”. J. Applied Sci, Vol. 29, pp. 809, 1984.
- [33] C. H. VONDRACEK, “Hydrolytic stability of some epoxy and urethane insulation compounds”, 31th SPE Montreal, pp. 413-417, Mai 1973.
- [34] J. PABIOT, “Influence des contraintes mécaniques sur le vieillissement des polymères en milieu liquide’ Matériaux et Techniques, Vol.1, pp. 441-56, 1981.
- [35] P. BONNIAU, A.R.BUNSELL, “A comparative study of water absorption theories applied to glass-epoxy composites», Composite Materials, Vol.15, pp. 272, 1981.
- [36] J. C. DUBOIS, “Propriétés diélectriques des plastiques”, Techniques de l’ingénieur, AM 3140, 2001.
- [37] CEI 60811.1.1, “Méthodes d’essais communes pour les matériaux d’isolation et de gainage des câbles électriques 1^{ère} partie : méthodes d’application générale .Section 1 : mesure des épaisseurs et des dimensions extérieures. Détermination des propriétés mécaniques”, 1993.
- [38] CEI 540, “Méthodes d’essais pour les enveloppes isolantes et les gaines des câbles électriques rigides et souples (mélange élastomères et thermoplastiques)”, 1983.
- [39] VDE 0303-2, “Tension disruptive et rigidité électrique”, 2^{ème} Partie, 1974.
- [40] CEI 60093, “Méthodes pour la mesure de la résistivité transversale et la résistivité superficielle des matériaux isolants électriques solides”, 1996.
- [41] VDE 0303-3, “Mesure de la résistance électrique des matériaux non métalliques”, 1983.
- [42] A. TILMATINE, “Techniques de la haute tension. Chapitre 7 : Matériaux diélectriques” cours HT, Vol 1, pp.14, 2013.
- [43] H. THE. GIAM, D. MALEC, “Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux”, Institut de physique de l’USTHB, Alger, Vol. 1, pp. 96-102, 1992.
- [44] A. F. YOUNAN, A. M. CHONEIM, A. TAWFIK, K. N. ABD-EL-NOUR, “Electrical and physical properties of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber loaded with semi-reinforcing furnace black”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 49, pp. 215-222, 1995.

- [45] Y. MECHERI, “Influence du mode de vieillissement thermique sur les propriétés du PRC utilisé dans l’isolation des câbles moyenne tension”, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Polytechnique d’Alger, 2012.
- [46] D. BOUGUEDAD, “Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l’EPDM”, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2010.

Résumé

L'EPDM (éthylène-propylène diène monomère) est un élastomère introduit sur le marché en 1963. Considéré au départ comme un polymère « spécialisé », a connu une telle croissance au niveau de l'utilisation et des applications qu'il est maintenant très répandu. Il occupe le premier rang en matière de résistance à l'ozone et aux intempéries et il peut facilement être mélangé pour supporter des températures allant de - 60 °C à + 150 °C.

Dans ce mémoire on a fait une étude sur l'influence de vieillissement hydrolytique sur les propriétés de l'EPDM utilise dans l'isolation des câbles MT.

Dans ce travail nous présentons les résultats expérimentaux obtenus lors des essais de vieillissement hydrolytique sur des éprouvettes de l'EPDM, suivis d'analyses et de discussion. Il s'agit de la variation d'une propriété physique qui est la variation de masse du polymère, de l'évolution des propriétés diélectriques : résistivité transversale et rigidité diélectrique. Nous nous sommes également intéressés à la variation des propriétés mécaniques (résistance à la et l'allongement a la rupture).

On peut résumer l'ensemble des résultats qu'on a trouvés dans les points suivant :

- La masse a une variation quasi-irrégulière variant en fonction du temps de vieillissement.
- La résistivité transversale diminue en fonction de la température et du temps de vieillissement, due à la présence de molécules d'eau.
- Une décroissance de la rigidité diélectrique par rapport à la valeur initiale avant le vieillissement ce qui nous renseigne sur la dégradation de matériau à cause de l'humidité.
- L'augmentation de la résistance à la traction est attribuée à l'amélioration de la qualité de l'isolant due à la réticulation. Quant à la diminution rapide de cette caractéristique, elle est due notamment aux coupures de chaînes moléculaires.
- Augmentation de l'allongement à la rupture, puis diminution après un certain temps.

Les résultats présentés dans ce mémoire permettent d'envisager des extensions possibles à nos travaux sur les différents points abordés. Il est aussi souhaitable d'augmenter encore les temps de vieillissement et de chercher le temps et la température optimaux pour atteindre une dégradation conséquente de l'isolant étudié. Ce travail offre donc des perspectives très intéressantes non seulement pour l'isolation des câbles MT mais aussi pour d'autres matériaux électrotechniques. Des études supplémentaires sont nécessaires afin de prédire le vrai comportement de ce polymère afin de concevoir un matériau plus performant.

Mots clés : EPDM, polymère, élastomère, rigidité diélectrique, résistivité transversale, allongement a la rupture, résistance à la traction.