

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

UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU



FACULTÉ DE GÉNIE ÉLECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE  
DÉPARTEMENT D'ELECTROTECHNIQUE

## Mémoire de Fin d'Études de MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies  
Filière : Électrotechnique  
Spécialité : Réseaux électriques

*Présenté par*

**Lylia TEBANI**  
**Meriem BELGACEM**

Thème

**Caractérisation diélectrique du PVC renforcé**

*Mémoire soutenu publiquement le 02 / 07 / 2024 devant le jury composé de :*

**M Abdellah HEDIR**  
MCA, UMMTO, Président

**M FERHAT SLIMANI**  
MCB, UMMTO, Encadrant

**M<sup>eme</sup> Soraya NAIT-LARBI**  
Doctorante, Co-Encadrant

**M EI-hadi BELHITECHE**  
MCB, Msila, Examineur

# *Remerciement*

*Avant toute chose, nous remercions Dieu de nous avoir donné la force physique et morale pour accomplir ce travail.*

*On désire exprimer nos sincères reconnaissance envers toutes les personnes qui ont apporté leur contribution a l'élaboration de ce mémoire.*

*On commence par exprimer notre profonde gratitude envers notre encadreur Monsieur **Ferhat SLIMANI**, pour sa patience, sa disponibilité et ses précieux conseils qui ont enrichi nos réflexions. On tiens également a remercier chaleureusement notre Co-encadrante Madame **NAIT LARBI Soraya** pour son encouragement, sa disponibilité et ces Ses conseils et ses orientations*

*Nous remercions les membres de jury pour l'honneur et l'intérêt qu'ils nous ont accordé en acceptant d'examiner et d'évaluer ce travail dont **HEDIR Abdellah**, Maître Conférence-A à l'UMMTO ainsi que*

***BELHITECHE El Hadi**, maître conférent-A à l'Université de M'sila qui fait partie du jury.*

*Enfin nous témoignons notre reconnaissance à toutes nos familles et amis et toutes les personnes qui ont apporté leur aide, leur soutien.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce mémoire à mes parents pour leur soutien, indéfectible et leur amour Leur croyance en mes capacités. Ils ont été des piliers tout au long de ce parcours*

*A mon Frère et ma Sœur*

*A toute ma famille*

*A mes ami(e)s*

*Meriem*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce mémoire à toutes les personnes  
qui ont contribué à l'accomplissement de ce  
travail*

*A la mémoire de ma mère, dont l'amour et  
la sagesse continueront de vivre en moi  
A mon père et à mes frères qui ont toujours  
cru en moi et c'est grâce à votre soutien  
encouragement que j'ai pu atteindre ce moment.  
A mes amis pour leur amitié et leur soutien  
moral*

*LYLIA*

# Sommaire

Introduction générale.....	2
----------------------------	---

## Chapitre I : Généralités sur les polymères isolants

I.1. Introduction .....	5
I.2. Les polymères .....	5
I.2.1. Définition .....	5
I.2.2 Historique .....	5
I.2.3. Types des polymères .....	6
I.2.3.1. Les homopolymères .....	6
I.2.3.2. Les copolymères.....	7
I.2.4. Classification des polymères .....	8
I.2.4.1. Selon l'origine .....	8
I.2.4.2. Selon les propriétés .....	8
I.2.4.3. Selon la structure chimique .....	9
I.2.4.4. Selon leur domaine d'application.....	9
I.2.5. Structure des polymères .....	10
I.2.5.1. Polymères linéaires .....	10
I.2.5.2. Polymères ramifiés.....	10
I.2.5.3. Polymères réticulés .....	11
I.2.5.4. Polymères cristallisés et polymères amorphes .....	11
I.2.6. Propriétés des polymères.....	12
I.2.6.1. Propriétés électriques .....	12
I.2.6.2. Propriétés chimiques .....	13
I.2.6.3. Propriétés thermiques .....	13
I.2.6.4. Propriétés physiques.....	13
I.2.6.5. Propriétés optiques .....	13

I.3. Polymérisation.....	13
I.3.1. Définition .....	13
I.3.2. Types de polymérisation .....	14
I.3.2.1. Polymérisation en chaîne .....	14
I.3.2.2. Polymérisation par étape .....	15
I.3.3. Procédés de polymérisation.....	15
I.3.3.1. Polymérisation en masse .....	15
I.3.3.2. Polymérisation en solution .....	15
I.3.3.3. Polymérisation en suspension .....	15
I.3.3.4. Polymérisation en émulsion .....	15
I.3.3.5. Polymérisation en phase gazeuse .....	16
I.4. Polychlorure de vinyle (PVC).....	16
I.4.1. Composition et mise en œuvre .....	16
I.4.3. Propriétés du PVC.....	17
I.4.3.1. Propriétés physico-chimiques .....	17
I.4.3.2. Propriétés mécaniques.....	18
I.4.3.3. Propriétés électriques .....	18
I.4.3.4. Propriétés thermiques.....	18
I.4.4. Utilisation des PVC pour le transport d'électricité .....	18
I.5. Définition du dopage.....	19
I.5.2. Dopage du pvc.....	19
I.5.3. Types de dopants.....	20
I.5.3.1. Plastifiants .....	20
I.5.3.2. Stabilisants .....	20
I.5.3.3. Charges.....	20
I.5.3.4. Pigments et colorants .....	20
I.5.4. Avantages du dopage du PVC.....	20

I.6. Conclusion.....	21
----------------------	----

## Chapitre II : Vieillissement des polymères isolants

II.1. Introduction .....	23
II.2. Vieillissement thermique des polymères isolants.....	23
II.2.1. Vieillissement physique des polymères.....	23
II.2.1.1. Vieillissement physique sans transfert de masse .....	24
II.2.1.1.1. Vieillissement par chocs thermiques .....	24
II.2.1.1.2. Fissuration sous contrainte en milieu tensio-actif .....	24
II.2.1.1.3. Vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie .....	25
II.2.1.2. Vieillissement physique avec transfert de masse.....	25
II.2.1.2.1 Vieillissement par absorption de solvants : .....	25
II.2.1.2.2. Perte d'adjuvants : .....	26
II.2.2. Vieillissement chimique des polymère.....	27
II.2.2.1. Coupures statistiques de chaînes .....	27
II.2.2.2. Réticulation.....	27
II.2.2.3. Dépolymérisation : .....	28
II.2.2.4. Oxydation .....	29
II.2.3. Vieillissement thermo-oxydant.....	29
II.3. Vieillissement par photo dégradation .....	29
II.3.1. Aperçu sur le phénomène de photo-dégradation .....	29
II.3.2. Les inducteurs majeurs de la photo-dégradation.....	30
II.3.3. Mécanisme général de la photo-oxydation.....	31
II.3.4. Photo-oxydation des polymères .....	31
II.3.5. Effet de la photo-oxydation sur les propriétés des polymères isolants.....	31
II.3. Vieillissement combiné UV et thermique.....	32
II.3.1. Mécanismes de vieillissement .....	32
II.4. Conclusion .....	33

## Chapitre III : Techniques expérimentales

III.1. Introduction .....	35
II.2. Présentation du matériau (PVC renforcé) .....	35
III.2.2. Le carbonate de calcium .....	35
III.2.2.1. Structure et propriétés des carbonates de calcium .....	35
II.3. Dispositif et matériaux expérimentaux .....	36
III.3.2. La chambre conçue pour le vieillissement combiné .....	37
III.3.3 Déroulement des essais de vieillissement .....	38
III.4. Différents dispositifs du Laboratoire des Technologies avancée en Génie électrique (LATAGE) .....	38
III.4.1. Mesures des propriétés diélectriques .....	39
III.4.1.2. Indice de pertes diélectriques .....	40
III.5. La caractérisation physico-chimique .....	40
III.6. Conclusion .....	41

## Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Introduction .....	43
IV.2. Jaunissement .....	43
IV.3. Propriétés diélectriques .....	44
IV.3.1. L'évolution des propriétés diélectriques pour un dosage de 0% du CaCO <sub>3</sub> .....	44
IV.3.1.1. Facteur de pertes diélectriques .....	44
IV.3.1.2. Permittivité relative .....	45
II.3.1.3. Indice de pertes diélectriques .....	46
IV.3.2. L'évolution des propriétés diélectriques pour un dosage de 5% du CaCO <sub>3</sub> .....	47
IV.3.2.1. Facteur de pertes diélectriques .....	47
IV.3.2.2. Permittivité relative .....	48
IV.3.2.3. Indice de pertes diélectriques .....	49

IV.4. La caractérisation physico-chimique.....	50
IV.4.1. Spectroscopie IR à transformée de Fourier (TF).....	50
IV.4. Conclusion.....	54
conclusion générale.....	56
références bibliographiques .....	58

## **Listes des figures**

### Chapitre I : Généralités sur les polymères isolants

Figure I.1 : Homopolymères étoilés .....	7
Figure I.2 : Les différentes modes des copolymères.....	7
Figure I.3 : ponts chimiques covalents.....	8
Figure.I.4 : polymères linéaires .....	10
Figure. I.5 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b) .....	11
Figure. I.6 : Polymère réticulé avec ponts disulfures reliant deux chaînes .....	11
Figure. I.7 : Structure moléculaire des polymères amorphes .....	12
Figure. I.8 : Structure moléculaire des polymères semi-cristallins .....	12
Figure I.9 : Représentation schématique de la polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique et méthacrylique .....	15
Figure I.10 : Réaction de polymérisation du chlorure de vinyle dans la synthèse du PVC....	17
Figure I.11: Structure d'un câble haute tension .....	20

### Chapitre II : Vieillessement des polymères isolants

Figure II.1: Représentation des différents mécanismes de perte physique d'additifs dans un polymère .....	26
Figure II.2: Représentation schématique de la coupure de chaîne .....	27
Figure II.3: Représentation schématique de la réticulation au sein d'un polymère linéaire ..	28
Figure II.4 : Le spectre solaire. (La surface noire est filtrée par la couche d'ozone et la ligne pointillée représente l'intensité de lumière distribuée à la surface terrestre) .....	30

### Chapitre III : Techniques expérimentales

Figure III.1 : Poudre de PVC.....	35
Figure III.2 : (a) plaque du pvc (b) formes d'éprouvettes utilisées.....	36
Figure III.3 : pied a colisse électrique.....	37
Figure III.4 : Vue de l'étuve utilisée pour le vieillissement combiné.....	38

Figure III.5 : LCR mètre.....	39
Figure III.6 : Spectromètre Shimadzu IRAffinitu-1S utilisé pour l'analyse FTIR.....	40
<u>Chapitre IV : Résultats et discussion</u>	
Figure IV.1 :Éprouvettes du PVC .....	43
Figure IV.2 : Variation de facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence.....	44
Figure IV.3 : Variation du la permittivité relative en fonction de la fréquence.....	45
Figure IV.4 : Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la fréquence.....	46
Figure IV.5 : Variation de facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence.....	47
Figure IV.6 : Variation du la permittivité relative en fonction de la fréquence.....	48
Figure IV.7 : Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la fréquence.....	50
Figure IV.8 : Spectres infrarouges du PVC vierge avant et après vieillissement.....	51
Figure IV.9 : Spectres infrarouges du PVC dopé avant et après vieillissement.....	52

### Liste des tableaux

<b>Tableau III.1</b> : Caractéristiques de CaCo <sub>3</sub> .....	36
--	----

# *Introduction Générale*

Les polymères isolants jouent un rôle essentiel dans de nombreux domaines industriels grâce à leurs propriétés uniques dans l'isolation électrique. Parmi ces polymères, le polychlorure de vinyle (PVC).

Le PVC est l'un des polymères les plus produits et les plus utilisés dans le monde, Grâce à ses bonnes propriétés mécaniques, sa durabilité, sa stabilité et sa facilité de mise en œuvre. En effet, sa production mondiale en 2009 était d'environ 34 millions de tonnes et devrait dépasser les 40 millions de tonnes d'ici 2026, ce qui place le PVC parmi les trois premiers matériaux en termes de production, juste après le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE). le PVC se retrouve dans une large gamme de produits de consommation comme les tuyaux, les fenêtres, les emballages, les câbles, les revêtements de sol et les jouets[1].

Les propriétés requises pour ces différentes applications peuvent varier, certains produits nécessitent plus de ductilité, d'autres plus de résistance à la traction ou aux chocs. Ces propriétés sont obtenues par la formulation du PVC avec divers additifs, des plastifiants comme le phtalate de di-éthylhexyle (DOP) pour augmenter la ductilité, la flexibilité et la maniabilité. Des charges comme le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), le dioxyde de titane, la farine de bois ou de silice pour améliorer la rigidité diélectrique et mécanique, la résistance à la traction, aux chocs et à l'abrasion. Elles permettent aussi de réduire les coûts, bien que des taux de charge trop élevés peuvent affecter la facilité de mise en œuvre et les propriétés mécaniques. D'autres additifs comme des stabilisants, des retardateurs de flamme, des agents antistatiques et des colorants [2].

Cependant, malgré les propriétés intéressantes des polymères, leur vieillissement dans un environnement d'usage peut réduire leur durabilité et leur fiabilité. L'effet du vieillissement sur les polymères est particulièrement critique dans les applications électriques. Pour cette raison il est crucial de comprendre les mécanismes de vieillissement et prolonger leur durée de vie au cours de leur utilisation dans différentes applications électriques.

Ce mémoire est organisé de la manière suivante :

**Chapitre I:** Ce chapitre introduit les polymères isolants, leur constitution, structure, classification, et les procédés de mise en œuvre. Une attention particulière est portée au PVC et à son dopage.

**Chapitre II:** Ce chapitre explore les mécanismes de vieillissement des polymères isolants sous les radiations UV et thermique.

**Chapitre III :** Nous décrivons dans ce chapitre les matériaux utilisés, les dispositifs expérimentaux disponibles au Laboratoire «LATAGE» et au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC), ainsi que les procédures des essais de vieillissement.

**Chapitre IV :** Ce chapitre présente les résultats obtenus des différentes analyses et fournit une interprétation détaillée des données, discutant des implications pour les performances du PVC.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion résumant l'effet du vieillissement UV et thermique sur les propriétés diélectrique du PVC renforcé avec le  $\text{CaCO}_3$ .

## ***CHAPITRE I :***

### ***Généralités Sur Les Polymères isolants***

## **I.1. Introduction**

De nos jours, les matériaux polymères sont largement utilisés dans le domaine de l'ingénierie électrique en raison de leurs excellentes propriétés isolantes, de leur résistance élevée aux attaques chimiques et de leurs bonnes caractéristiques mécaniques. Ces matériaux sont couramment utilisés pour l'isolation électrique et le stockage d'énergie, et ils trouvent également des applications dans des domaines tels que la microélectronique, l'industrie aéronautique et la médecine [3,4]. L'utilisation de matériaux polymères comme isolants pour les câbles électriques a connu une croissance significative. Les câbles isolés avec des matériaux synthétiques sont désormais les plus utilisés pour le transport de l'énergie, remplaçant les câbles isolés à base de papier imprégné d'huile, en raison de leurs nombreux avantages tels qu'une meilleure capacité de transport, une maintenance réduite et une facilité de recyclage [3].

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord des informations générales sur les polymères, leur historique, leur définition et leur classification, ainsi que, structurales et morphologiques. Ensuite, nous présenterons le PVC dans le cas général et une partie sur le dopage du PVC ainsi que les dopants.

## **I.2. Les polymères**

### **I.2.1. Définition**

Les polymères sont des matériaux constitués de longues chaînes organiques formées par la répétition de petites molécules de base appelées monomères. Ces chaînes présentent des tailles et des masses molaires considérables, généralement supérieures à  $10000 \text{ g.mol}^{-1}$ , ce qui les qualifie en tant que matériaux du point de vue mécanique. Étant d'origine organique, les polymères sont généralement peu denses en raison de la présence d'éléments légers tels que le carbone, l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. La liaison covalente entre les atomes de carbone constitue la base de la structure des polymères, et cette liaison est très forte, avec une énergie de liaison d'environ 100 à 450 kJ/mol (438 kJ/mol pour la liaison carbone-carbone). En conséquence, les polymères présentent une élasticité élevée le long de leur chaîne macromoléculaire [5 ,6].

### **I.2.2 Historique**

L'industrie des polymères est relativement jeune par rapport aux secteurs traditionnels tels que le verre ou l'industrie métallurgique. En France, son début remonte à la découverte de la nitrocellulose et de ses utilisations plastiques (Celluloïd en 1872), textiles (1891) et films et pellicules (vers 1900). La rapidité exceptionnelle de sa croissance

a encouragé la recherche dans divers domaines, y compris la chimie. Le premier polymère entièrement synthétique, la bakélite, fut créé en 1909 par L. Baekeland.

Cependant, il faut attendre 1922 pour que H. Staudinger découvre que les polymères sont constitués de macromolécules formées d'unités monomériques reliées par des liaisons covalentes. Staudinger, scientifique allemand, est reconnu comme le fondateur de cette nouvelle discipline, la chimie macromoléculaire. Durant les années 1920-1940, la science des polymères connut une progression spectaculaire, et les matières thermoplastiques commencèrent à être produites en grandes quantités. Parallèlement, les résines thermodurcissables firent leurs premiers pas dans le domaine des objets ménagers.

Aujourd'hui, la production mondiale annuelle des polymères dépasse celle des métaux, et leur importance économique s'affirme de manière incontestable dans l'industrie. Les principales catégories de polymères incluent les polymères de commodité, les polymères techniques et les polymères de spécialité, classifiées selon le volume de production et le coût. En 1999, la production des polymères de commodité atteignait environ 20 millions de tonnes par an chacun, principalement représentée par le PEBD et le PE de moyenne et haute densité, le PVC, le PP, ainsi que le PS et ses copolymères [3].

### **I.2.3. Types de polymères**

Nous pouvons classer les polymères selon le comportement avec la température, selon leurs unités ou leur origine.

Classification selon leur unité, il existe deux types : les homopolymères et les copolymères [7].

#### **I.2.3.1. Les homopolymères**

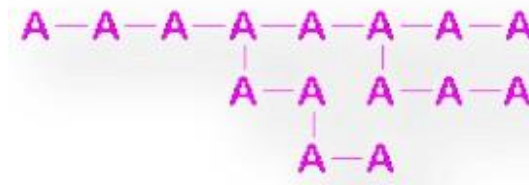
Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Exemple le Polyéthylène [8].

Il existe, au sein des homopolymères, différentes familles, nous trouvons :

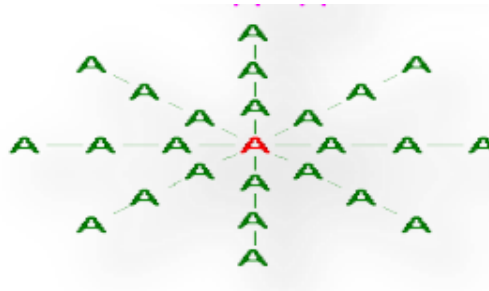
- les homopolymères linéaires :



- les homopolymères branchés :



- Les homopolymères étoilés :



**Figure I.1** : Les différentes familles des homopolymères [4].

### I.2.3.2. Les copolymères

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Ils sont classés dans différents modes, nous trouvons [7].

- Le mode statistique :



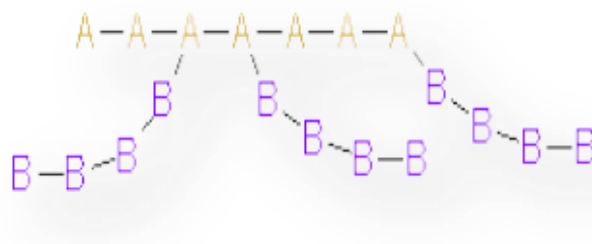
- Le mode alterné :



- Le mode séquencé :



- Le mode greffé :



**Figure I.2** : Les différents modes des copolymères [7].

Les polymères, qu'ils soient homopolymères ou copolymères, peuvent être réticulés. Un polymère réticulé est un polymère dans lequel certaines de ses chaînes sont liées entre elles par des ponts chimiques covalents. La plupart des polymères doivent être réticulés avant utilisation. En réalité, le polymère est un liquide et doit être réticulé pour le maintenir en place.

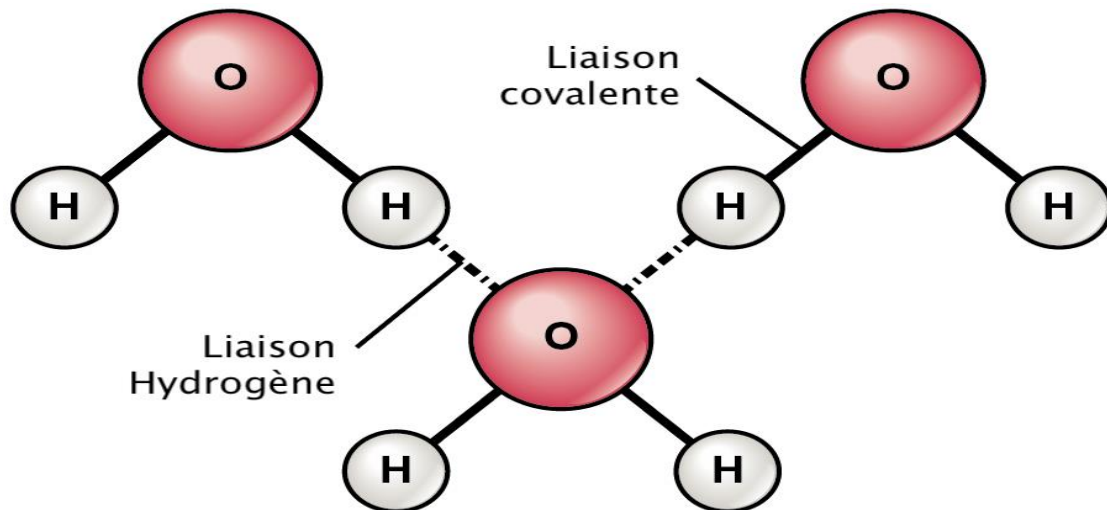


Figure I.3 : Ponts chimiques covalents [7].

#### I.2.4. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon divers critères

##### I.2.4.1. Selon l'origine

On peut classer les polymères en trois groupes :

- a) **Les polymères naturels** : qui ont pour origine la matière vivante (bois, le cuir, le coton...). Citons la cellulose, les protéines, L'ADN et L'ARN [9] .
- b) **Les polymères artificiels** : sont obtenus par modification des polymères naturels. Les macromolécules subissent un changement chimique, sans pour autant, altérer d'une manière profonde la structure du squelette. Nous pouvons citer les dérivés de la cellulose (fibres textiles, peintures...etc.) [3] .
- c) **Les polymères synthétiques** : Ils ont actuellement une importance pratique plus grande que les précédents. Ils synthétisent en vue d'application variées. Citons comme exemple, la bakélite, le nylon, le polyéthylène...etc.

#### I.2.4.2. Selon les propriétés

Une des propriétés mises en cause est l'influence d'une élévation de température. Une autre est le comportement élastique. Comme cité. Il en résulte qu'on distingue trois familles : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

- a) **Les thermoplastiques** : sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées. Ces dernières sont liées entre elles par des liaisons faibles de types Van der Waals et hydrogène, ce qui donne le caractère ramollissant à ces matériaux après le chauffage. Et le passage de ces matériaux d'un état solide vers un état liquide sous l'effet de la chaleur, rend leur mise en œuvre facile et permet leur recyclage [3].
- b) **Les thermodurcissables** : sont obtenus à partir d'une réaction chimique comprenant une résine et un agent durcissant. Ces matériaux sont constitués d'un réseau tridimensionnel de macromolécules réticulées entre elles, ce qui rend d'ailleurs leur recyclage plus difficile. Sous l'action de la chaleur, la structure de ces matériaux se ramollit mais ne fond en aucun cas [6].
- c) **Les élastomères** : sont des composés macromoléculaires, dont les propriétés dépendent essentiellement de la nature chimique et du caractère aléatoire de la distribution des chaînes moléculaires. Ces matériaux, après cessation d'une contrainte appliquée, reprennent rapidement leurs formes et dimensions initiales. Cette famille de matériaux englobe essentiellement le caoutchouc naturel et synthétique [3].

#### I.2.4.3. Selon la structure chimique

On peut classer les polymères, d'après leur structure chimique et d'après l'évolution de leur permittivité en fonction de la température et de la fréquence, en polymères apolaire et en polymères polaire.

- a) **Polymères apolaire** : Ils sont généralement de très bons isolants avec un indice de pertes faible, de l'ordre de  $10^{-4}$  à  $10^{-3}$  et une permittivité constante (2.5 à 3). Il contient, en générale, que de carbone et de l'hydrogène ou bien ils contiennent des atomes électronégatifs tels que le fluor ou le chlore placés symétriquement le long de la chaîne carbonée. Parmi ces polymères on trouve le polypropylène, polyisobutylène, polyéthylène et polystyrène [10].
- b) **Polymères polaire**: Ils possèdent dans leurs molécules des atomes qui fournissent des dipôles. Ils ont une permittivité élevée (3,5 à 10) et un indice de pertes élevé  $10^{-2}$  à 10. On trouve, le polychlorure de vinyle, poly fluorure de vinylidène [10].

#### I.2.4.4. Selon leur domaine d'application

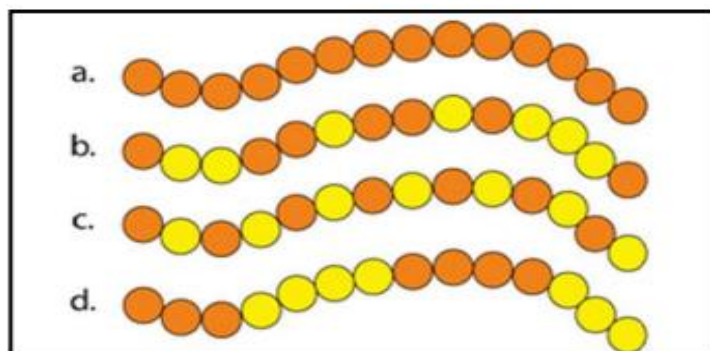
- a) **Les polymères de grande diffusion** : dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes (polyéthylène, le polystyrène).
- b) **Les polymères techniques** : ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer aux matériaux traditionnels ex : polyamides.
- c) **Les polymères spéciaux** : c'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, thermostables .

#### I.2.5. Structure des polymères

La structure finale et les propriétés du matériau dépendent de la nature des atomes, de l'ordre des unités monomères et de l'ordre des chaînes dans l'espace [11]. Les polymères peuvent donc avoir des architectures très différentes. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou en forme de toile. Ils sont pour la plupart amorphes, mais peuvent être cristallins ou semi-cristallins...

##### I.2.5.1. Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères liées entre elles par des liaisons covalentes . Ces macromolécules sont liées par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Lorsque ces liaisons sont présentes, le matériau devient rigide et se comporte comme un solide. A mesure que la température augmente. , le mélange moléculaire qui en résulte amène ces liaisons secondaires à rompre progressivement les liaisons afin que le matériau puisse s'écouler sous son propre poids et présenter ensuite un comportement de fluide visqueux. La température à laquelle ce développement se produit est appelée température de transition vitreuse. La transition vitreuse correspond au mouvement de longs segments de chaîne et représente la transition d'un état vitreux à un état caoutchouteux [12].

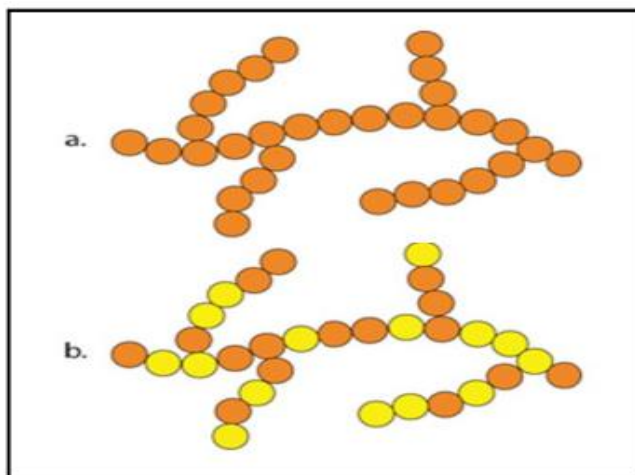


- a. Homopolymère,
- b. copolymère statistique,
- c. copolymère alterné,
- d. copolymère

**Figure.I.4** : Polymères linéaires [4].

### I.5.2. Polymères ramifiés

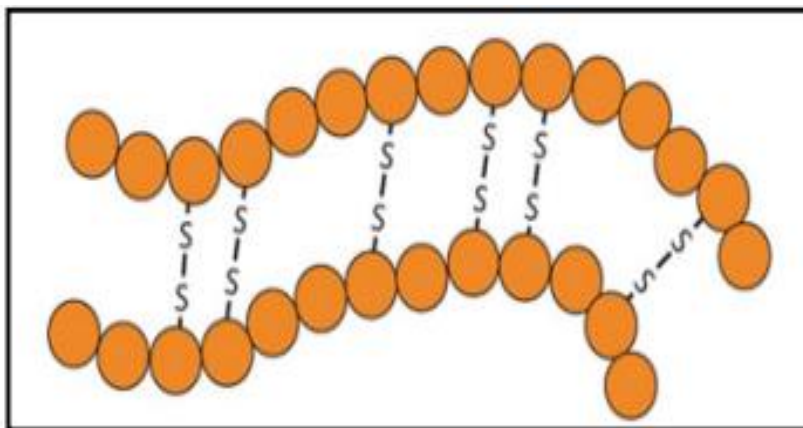
Des chaînes homopolymères ou copolymères peuvent être greffées sur d'autres chaînes lors de la polymérisation (Figure I.5). Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présentent un comportement visqueux plus prononcé que les polymères linéaires [12].



**Figure. I.5 :** Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b) [4].

### I.2.5.3. Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques qui suivent des directions différentes dans l'espace lors de la polymérisation, de la polycondensation ou des polyadditions et qui conduisent à la formation d'un réseau (Figure. I.6) [12].



**Figure. I.6 :** Polymère réticulé avec ponts disulfures reliant deux chaînes [4].

### I.2.5.4. Polymères cristallisés et polymères amorphes

#### a) structure cristalline :

La structure cristalline est caractérisée par une distribution périodique régulière de particules constituant le matériau (ordre à longue distance, réseau cristallin).

**b) Structure amorphe :**

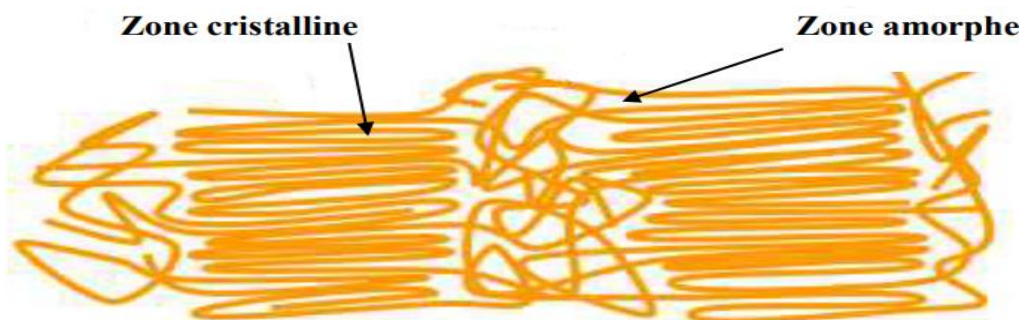
Une structure amorphe est une structure dense et mal organisée (Figure I.7). Il s'agit d'une sorte de sphère statique à partir de laquelle aucun grand ordre ne peut être discerné. Cette structure se retrouve dans certaines céramiques ainsi que dans de nombreux polymères organiques comme le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le styrène acrylonitrile (SAN) et le polystyrène (PS) [6].



**Figure. I.7 :** Structure moléculaire des polymères amorphes [4].

**c) Structure semi- cristalline**

La figure I.8 nous donne un schéma de la structure semi-cristalline. Cette structure est une structure complexe caractérisée par la coexistence de phases amorphes et cristallines dans des proportions différentes (présence de cristallinité). On le retrouve dans de nombreux polymères organiques comme le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE) [13].



**Figure. I.8 :** Structure moléculaire des polymères semi-cristallins [4].

## **I.2.6. Propriétés des polymères**

### **I.2.6.1. Propriétés électriques**

Les matières plastiques ont une résistivité très élevée (entre  $10^{15}$  à  $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ ) et constituent par conséquent d'excellents isolants électriques. Les variations du champ électrique alternatif provoquent des mouvements moléculaires et une consommation d'énergie transformée en chaleur et qui se traduit par une perte diélectrique qui dépend de la fréquence élevée sans perforation (claquage) [14].

### **I.2.6.2. Propriétés chimiques**

Le comportement chimique d'un matériau dépend de grande partie de la nature chimique de la partie polymère mais aussi de son accessibilité aux agents extérieurs. La distinction entre mise en solution et attaque chimique est théoriquement claire, une solution devant laisser intacte la structure chimique du produit [15].

### **I.2.6.3. Propriétés thermiques**

La conductibilité thermique des polymères est généralement faible, d'environ  $0,1 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ , ce qui les rend de bons isolants. Cependant, l'ajout de charges peut augmenter leur conductibilité thermique. La capacité thermique à pression constante des polymères est typiquement de l'ordre de quelques  $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Des variations significatives de cette capacité thermique ne se produisent généralement que pour les polymères semi-cristallins lorsqu'ils passent par une phase de fusion [15].

### **I.2.6.4. Propriétés physiques**

Lorsqu'il s'agit de la masse volumique, les propriétés physiques des matériaux polymères sont une moyenne de celles de leurs composants. Cependant, pour le reste, ces matériaux sont souvent inhomogènes, ce qui signifie qu'il n'y a pas de règle d'addition permettant de prédire les propriétés à partir de celles des composants [16].

### **I.2.6.5. Propriétés optiques**

La transparence est une propriété optique essentielle pour les matériaux visibles, car elle se traduit par l'absence de diffusion et d'absorption de la lumière dans la plage visible. Certains groupes chimiques ont la capacité d'absorber la lumière, ce qui entraîne l'apparition d'une coloration. Cette coloration peut varier du jaune au rouge à mesure que la longueur d'onde absorbée augmente. L'indice de réfraction d'un matériau dépend de la nature des atomes et des liaisons qui les lient. Comme pour tous les composés organiques, il est possible de calculer l'indice de réfraction moléculaire  $R$  en utilisant une méthode d'addition d'incrémentes [16].

### **I.3. Polymérisation**

#### **I.3.1. Définition**

C'est la réaction permettant la synthèse de polymères à partir de l'assemblage d'atomes constitutifs (monomères). Cette réaction nécessite souvent la présence d'agents amorceurs et catalyseurs. Le nombre de monomères constituant la macromolécule est appelé « Degré de polymérisation » [12].

#### **I.3.2. Types de polymérisation**

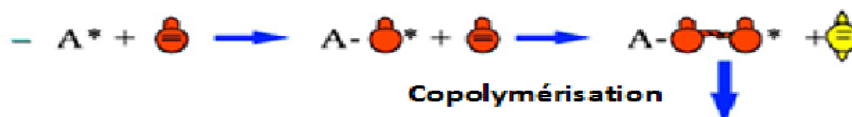
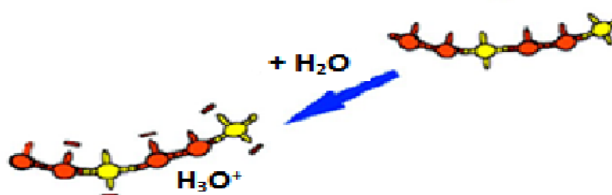
Deux types de mécanismes sont généralement utilisés pour la synthèse des polymères lors de la réaction de polymérisation [12].

##### **I.3.2.1. Polymérisation en chaîne**

Cette réaction résulte de la transformation d'un monomère en un centre actif qui lie successivement plusieurs autres unités monomères. Ce type de réaction se déroule en trois étapes importantes : l'amorçage, la propagation (croissance) et la terminaison. Dans ce type de réaction, le centre actif, qui peut être soit un composé réactif, soit un radical libre, est beaucoup plus réactif que le monomère, permettant à la chaîne macromoléculaire de croître rapidement.

La polymérisation en chaîne comprend la polymérisation radicalaire, la polymérisation ionique, qui peut être anionique ou cationique, et la polymérisation de coordination. La figure I.9 montre le cas de polymérisation radicalaire de copolymère d'acide acrylique et méthacrylique [12].

Sur la figure I.8, la bille en orange représente le monomère d'acide acrylique, et celle en jaune le monomère de méthacrylique.

**1 Formation d'un radical libre****2 Propagation****3 Terminaison**

**Figure I.9** : Représentation schématique de la polymérisation radicalaire d'un copolymère D'acide acrylique et méthacrylique [12].

**I.3.2.2. Polymérisation par étape**

Dans ce type de réaction, la formation de la macromolécule se produit par réactions successives entre les groupes chimiques des monomères. Ces réactions peuvent durer plusieurs heures et la chaîne se développe en ajoutant soit des monomères, soit des oligomères [12].

Les différents types de polymérisation par étapes sont la polymérisation par polycondensation et la polymérisation par polyaddition.

**I.3.3. Procédés de polymérisation**

Techniquement, les réactions de polymérisation peuvent être réalisées de différentes manières, en fonction de la nature du monomère et de la fonction souhaitée du polymère résultant. Il existe cinq techniques principales de polymérisation essentielles [3].

**I.3.3.1. Polymérisation en masse**

Il s'agit du processus le plus courant ; ces réactions sont généralement lentes à température ambiante, il est donc nécessaire de les réaliser à des températures suffisantes pour la fusion des réactifs. Ces réactions sont réalisées avec des monomères purs, liquides ou gazeux. Outre les molécules monomères et les macromolécules [3].

### **I.3.3.2. Polymérisation en solution**

Dans ce type de réaction, les molécules de monomères réagissent avec un solvant inerte dont le point d'ébullition est le même que la température nécessaire à la polymérisation. Lors du processus de polymérisation, une partie du solvant s'évapore, ce qui permet un bon dégagement thermique. La fonction principale de ce solvant est donc de contrôler la température de réaction [3].

### **I.3.3.3. Polymérisation en suspension**

Dans la polymérisation en suspension, le monomère est insoluble dans le milieu de dispersion, qui est généralement de l'eau ou une autre solution aqueuse. La polymérisation commence par la réaction des amorceurs radicalaires dans les gouttelettes de monomère [3].

### **I.3.3.4. Polymérisation en émulsion**

Comme dans la polymérisation en suspension, dans la polymérisation en émulsion, les molécules monomères sont dispersées dans l'eau sous forme de gouttelettes. Dans ces réactions, les molécules monomères restent sous forme d'émulsion micellaire grâce à un tensioactif (par exemple du savon). Par conséquent, les groupes hydrophiles forment la limite externe de la phase aqueuse, tandis que les groupes hydrophobes forment la limite interne de la zone contenant les molécules monomères. Les polymères ainsi obtenus n'atteignent pas le degré de pureté des polymères préparés en suspension, car il est impossible d'éliminer tout le tensioactif restant [3].

### **I.3.3.5. Polymérisation en phase gazeuse**

Lors de ces réactions, le monomère est transféré en phase gazeuse vers un catalyseur solide de concentration plus ou moins faible, il n'est donc pas nécessaire de l'arracher du polymère en fin de réaction. Dans cette technique, aucun solvant n'est utilisé et la réaction se déroule dans un « lit fluidisé » créé par un courant gazeux qui maintient en suspension les différentes particules. Ce type de polymérisation est souvent utilisé pour synthétiser du polyéthylène et du polypropylène à partir d'oléfines légères, qui sont respectivement l'éthylène et le propylène [3].

## **I.4. Polychlorure de vinyle (PVC)**

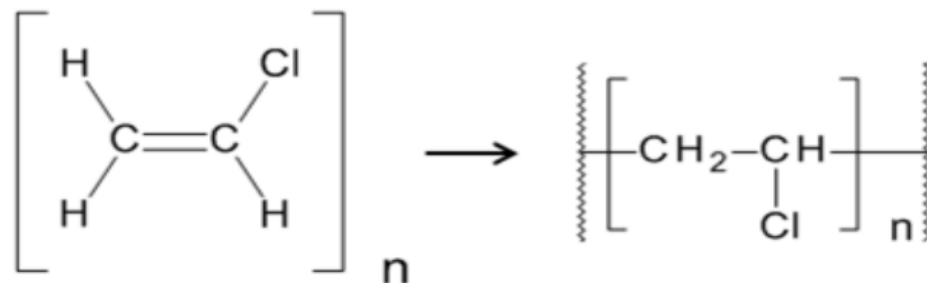
La production industrielle du PVC a commencé au début des années 1930, et depuis, il est devenu un plastique largement utilisé dans notre vie quotidienne en raison de ses nombreuses propriétés mécaniques et physiques. Sa capacité à être modifié selon les

besoins en fait un matériau adapté à de nombreux usages différents. Le PVC est utilisé dans de nombreux secteurs économiques, tels que la construction (57 % de l'Union européenne), l'emballage, l'électricité, l'électronique, les biens de consommation, la santé et les transports. Il est la troisième matière plastique la plus utilisée dans le monde, représentant environ 20 % de la consommation mondiale totale de plastiques, soit environ 28 millions de tonnes.

Dans le domaine de la fabrication des câbles de moyenne tension, le PVC est largement utilisé en raison de son faible coût et de ses qualités isolantes. Ce polymère, découvert en 1872 par le chimiste allemand Baumann, est utilisé comme isolant et comme gaine de protection. Toutefois, il a un impact différent dans le cas des câbles haute tension et très haute tension en raison de son instabilité thermique [3,17].

#### I.4.1. Composition et mise en œuvre

Le poly (chlorure de vinyle) (PVC) est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM) ou monochloréthylène. La découverte de cette réaction de polymérisation par le chimiste français Régnault date de 1835 [17].



**Figure I.10 :** Réaction de polymérisation du chlorure de vinyle dans la synthèse du PVC [3].

#### I.4.2. Formes de PVC

Le PVC se présente sous formes de [18] :

- **PVC rigide** : il sert à la fabrication de profilés qui seront utilisés pour de futures fenêtres, portes, baies, etc. et tubes extrudés. Ce PVC a un aspect lisse. A titre indicatif, ce sont les tuyaux de canalisation qui représentent la plus grosse part de la production de PVC (plus de 40%).
- **PVC souple** : on le retrouve dans les revêtements, textiles, plafonds tendus. Mais également sur les manches d'outils. Son aspect est brillant.

- **PVC plastifié** : il est commercialisé sous forme de bobines et est utilisé en films adhésifs ou emballages. Un exemple de la vie courante : le film étirable.

### **I.4.3. Propriétés du PVC**

#### **I.4.3.1. Propriétés physico-chimiques**

- 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 de 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 cyclohexanone et le dichloroéthylène. 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.
- Le PVC plastifié sensible à certains agents chimiques tant que hydro-aromatique et Le PVC non plastifié ont une excellente résistance à de nombreux produits chimiques ainsi qu'aux acides et aux huiles etc... [19].

#### **I.4.3.2. Propriétés mécaniques**

Le PVC offre une excellente rigidité jusqu'au voisinage de sa température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>), il offre une excellente résistance à l'abrasion, mais il est relativement fragile au choc à basse température (-10 °C) [20].

#### **I.4.3.3. Propriétés électriques**

Le PVC a de bonnes propriétés isolantes mais les pertes électriques dans les matériaux sont suffisamment importantes pour permettre le soudage par haute fréquence [21].

- Le facteur de perte diélectrique à 50 Hz et 20 °C et d'ordre de  $15 \cdot 10^{-3}$
- La constante diélectrique à 50 Hz et 20 °C et d'ordre 5.
- La résistivité transversale et d'ordre de  $10^{16}$ .

#### **I.4.3.4. Propriétés thermiques**

- Conductivité thermique : elle est d'environ 0.2 w/m. °k.
- Capacité thermique massique elle est d'environ 1046 J/kg. °K [21].

#### I.4.4. Utilisation des PVC pour le transport d'électricité

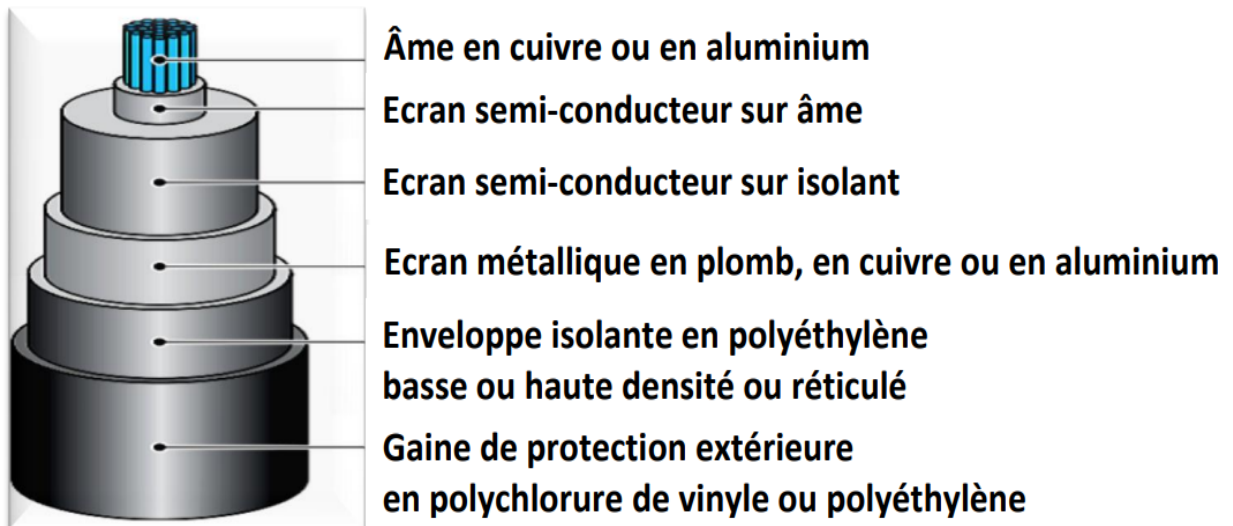
Au début des années 1960, les câbles à isolation synthétique extrudée ont commencé à concurrencer les câbles à isolation avec du papier imprégné à cause des nombreux avantages indéniables qu'ils présentent. Nous pouvons retenir les plus importants qui sont [20] :

- leur légèreté qui permet une pose plus facile.
- la suppression des problèmes de migration des matières d'imprégnation
- une fiabilité équivalente à celle d'une technologie à papier imprégné.

Les matériaux les plus couramment utilisés sont le polyéthylène, basse et haute densité (PEBD et PEHD), mais surtout sous sa forme réticulée (XLPE). On trouve également des isolations à base de polychlorure de vinyle (PVC) ou de caoutchouc (EPR, EVA ou EPDM).

Le matériau d'isolation doit présenter, outre des spécifications diélectriques (résistivité et rigidité diélectrique élevée, permittivité diélectrique et pertes diélectriques faibles), des caractéristiques liées à son utilisation dans le câble (insensibilité aux chocs, aux vibrations et aux attaques chimiques, résistance au feu et tenue au vieillissement). Ces matériaux ont une fonction bien particulière qui détermine leur utilisation :

- Le polychlorure de vinyle (PVC) est surtout utilisé dans les câbles BT (Basse Tension) du fait de ses pertes diélectriques. L'ajoute d'un plastifiant, pour diminuer la rigidité mécanique et ainsi pouvoir augmenter la souplesse du câble, diminue également les performances d'isolation du PVC.
- Le polyéthylène (PE) est principalement utilisé pour les câbles moyenne et haute tension en raison de ses excellentes propriétés diélectriques. Il existe sous deux formes : le polyéthylène basse densité (PEBD) et le polyéthylène haute densité (PEHD) qui est utilisé dans les réseaux de transport où la tension peut atteindre 500 kV.
- Le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC ou XLPE) est obtenu en créant des liaisons chimiques entre les chaînes macromoléculaires, grâce à un agent réticulant (péroxyde de décumule), dans le but d'améliorer les caractéristiques thermiques et mécaniques du polyéthylène. La moins bonne pureté du PRC comparée aux PEBD et PEHD a fait qu'il était utilisé majoritairement dans la fabrication des câbles de 90 kV à 275 KV.



**Figure I.11:** Structure d'un câble haute tension [20].

## **I.5. Définition du dopage**

### **I.5.2. Dopage du pvc**

Le dopage du PVC est la modification des propriétés physiques et chimiques du polychlorure de vinyle en ajoutant des agents dopants. Ces agents peuvent être des additifs chimiques ou d'autres substances qui améliorent les caractéristiques du matériau de base. Le but du dopage est d'augmenter la résistance, la durabilité ou d'autres qualités spécifiques du PVC pour des applications diverses.

### **I.5.3. Types de dopants**

Les types de dopants utilisés dans le processus de dopage du PVC varient en fonction de l'objectif recherché. Parmi les dopants couramment employés, on retrouve les plastifiants, les stabilisants, les charges, Pigments et colorants etc. Chaque dopant joue un rôle spécifique dans l'amélioration des propriétés du PVC pour répondre aux besoins des différentes applications [21].

#### **I.5.3.1. Plastifiants**

Les plastifiants sont des additifs couramment utilisés pour augmenter la souplesse des plastiques. Ils agissent en diminuant les forces d'attractions entre les chaînes polymères, permettant ainsi une plus grande mobilité moléculaire. Cela se traduit par une augmentation de la flexibilité, de la résilience et de la facilité de mise en forme des plastiques. Certains plastifiants sont également utilisés pour réduire le coût de production.

### **I.5.3.2. Stabilisants**

Les stabilisants sont des additifs essentiels dans les plastiques pour prévenir leur dégradation due à la chaleur, la lumière UV et les réactions chimiques, ils sont largement utilisés dans l'industrie pour garantir la stabilité et la durabilité des produits en plastique.

### **I.5.3.3. Charges**

Les charges sont des additifs couramment utilisés pour améliorer certaines propriétés. Les charges minérales telles que le talc, la silice ou le carbonate de calcium peuvent renforcer la rigidité et la chaleur des plastiques. Cependant, l'ajout des charges peut affecter la ductilité du plastique et modifier sa transparence, il est donc important de trouver le bon équilibre lors de l'incorporation de charges dans les plastiques pour obtenir les propriétés désirées.

### **I.5.3.4. Pigments et colorants**

Les pigments et colorants sont des types de dopants utilisés dans les plastiques pour leur donner de la couleur. Les pigments sont des particules solides qui modifient la couleur du plastique sans le dissoudre, tandis que les colorants sont des substances chimiques qui se dissolvent pour colorer les matériaux.

### **I.5.4. Avantages du dopage du PVC**

Le dopage du PVC avec du  $\text{CaCO}_3$  offre plusieurs avantages significatifs

- Renforcement des propriétés mécaniques
- Amélioration de la résistance à la chaleur
- Résistance aux agents chimiques
- Coût de production
- Coût d'entretien et de réparation
- Réduction de l'impact environnemental

### **I.6. Conclusion**

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté les polymères, les classifications et les propriétés du polymère, dans la deuxième partie nous avons introduit le polychlorure de vinyle (PVC), sa composition, ces propriétés et le domaine d'utilisation du PVC, dans la troisième et dernière partie de ce chapitre, nous avons donné une description détaillée des dopages.

***Chapitre II :***  
***Vieillessement des polymères isolants***

## II.1. Introduction

De nombreux travaux de recherche visent à comprendre les mécanismes de vieillissement des matériaux utilisés comme isolants électriques, car la durée de vie d'un équipement est souvent liée à la durée de vie de son isolation [23].

Le degré de vieillissement d'un isolant dépend des propriétés physiques et de la composition chimique du matériau, ainsi que de la nature et de la durée des contraintes auxquelles il est soumis. Il est également influencé par les processus et les traitements utilisés pendant sa fabrication. Le processus de vieillissement ou de dégradation d'un isolant solide résulte souvent de facteurs intrinsèques tels que les transformations chimiques et physiques du matériau, ainsi que des charges d'espace piégées, et de facteurs extrinsèques tels que la présence de cavités gazeuses, de contaminations, d'impuretés et d'hétérogénéités [24, 25].

Ce présent chapitre comprendra deux parties, une première dédiée à l'étude de l'effet de la contrainte thermique sur le vieillissement des polymères isolants. Une seconde consacrée à l'étude de l'impact des rayonnements UV, toujours sur le vieillissement des polymères isolants.

## II.2. Vieillissement thermique des polymères isolants

Le vieillissement thermique des polymères correspond à l'évolution lente et irréversible de leurs propriétés sous l'effet de l'élévation de la température. Il implique à la fois des phénomènes physiques, tels que la migration de plastifiants, le dégazage et les changements morphologiques, ainsi que des phénomènes chimiques, comme l'oxydation. Ces phénomènes altèrent la structure chimique du polymère, ce qui entraîne des effets de dégradation thermique. Les effets de vieillissement varient en fonction du type de polymère et des conditions de vieillissement [26,27 ].

On peut classer les causes du vieillissement des polymères en deux catégories le vieillissement physique et le vieillissement chimique [28].

### II.2.1. Vieillissement physique des polymères

Le vieillissement physique, dans son sens global, regroupe tous les phénomènes qui n'altèrent pas la structure chimique des macromolécules et autres éléments constitutifs du polymère. Pour les matériaux composés d'une seule substance (comme le PE, le PRC, etc.), plusieurs processus physiques peuvent impacter leurs propriétés. Cela peut inclure le relâchement du matériau au-delà de sa température de transition vitreuse ou au-delà du point de fusion de sa partie cristalline [28, 29 ].

Le vieillissement physique en résulte essentiellement de [30] :

- La pénétration de solvants et migrations d'adjuvants, qui présentent les phénomènes de transport.
- La fissuration sous contrainte en milieu tensioactif, connue comme étant un phénomène de surface.
- La modification de la configuration spatiale macromoléculaire (Cristallisation secondaire , relaxation ...)

#### **II.2.1.1. Vieillissement physique sans transfert de masse**

Les chocs thermiques peuvent provoquer des ruptures mécaniques dues à une dilatation différentielle, résultant de gradients de température à travers l'épaisseur du matériau ou en présence de matériaux hétérogènes. En effet, un matériau peut se fissurer sous contrainte en présence d'un composé tensio-actif. Si le matériau se trouve dans un état thermodynamique instable après sa mise en œuvre, cela peut entraîner un processus de vieillissement interne [3].

##### **II.2.1.1.1. Vieillissement par chocs thermiques**

Dans cette catégorie de processus, deux mécanismes peuvent intervenir :

###### **a. Matériaux hétérogènes**

Lorsque les matériaux composites sont exposés à des variations de température, les différences de dilatation entre les différentes composantes créent des contraintes internes qui peuvent endommager le matériau. La dilatation de surface est principalement causée par les variations dans les coefficients de dilatation des différentes phases présentes dans le matériau [30].

###### **b. Gradient de température dans l'épaisseur**

Il est largement reconnu que la plupart des matériaux organiques, à quelques exceptions , sont des isolants thermiques. En effet, les changements rapides de température entraînent un gradient de température à travers l'épaisseur du matériau, ce qui provoque une dilatation différentielle entre la zone superficielle et la zone interne [3].

##### **II.2.1.1.2. Fissuration sous contrainte en milieu tensio-actif**

Dans un environnement contenant un tensioactif, les polymères peuvent développer des fissures dans les zones les plus contraignantes, en fonction de la qualité des polymères. Ce phénomène de fissuration est causé par l'apparition de forces de tension superficielle à l'interface entre le polymère et le liquide. Il est influencé par plusieurs paramètres, tels que la contrainte mécanique, la température et les propriétés tensioactives du liquide [31].

### II.2.1.1.3. Vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie

Dans ce genre de processus physique, aucun échange de matière n'a lieu. Il concerne le vieillissement sous contrainte mécanique et le phénomène de relaxation de contraintes. En effet, les variations d'enthalpie et de volume ont deux aspects différents mais parallèles d'un même phénomène de réorganisation des chaînes macromoléculaires vers une configuration stable [3].

### II.2.1.2. Vieillissement physique avec transfert de masse

Le vieillissement physique avec transfert de masse correspond, la plupart du temps, à un transfert de petites molécules de l'environnement vers le matériau ou l'inverse [32].

#### II.2.1.2.1 Vieillissement par absorption de solvants :

L'absorption de solvant est l'un des exemples les plus significatifs de transfert de molécules de l'environnement vers l'intérieur d'un matériau. Les paramètres de solubilité des polymères et des solvants jouent un rôle crucial dans ce processus [32].

La pénétration du solvant dans un polymère est influencée par les facteurs suivants [28] :

- **La structure chimique du motif structural élémentaire** : C'est elle qui détermine essentiellement l'affinité du polymère pour le solvant considéré.
- **La morphologie** : Les zones cristallines peuvent être considérées comme imperméables, la stabilité globale décroît donc avec le taux de cristallinité.
- **Le taux de réticulation** : La pénétration du solvant est d'autant plus aisée que le taux de réticulation est faible. Les conséquences physiques de ce type de vieillissement sont :
  - **Plastification** : Elle se traduit par une modification du comportement mécanique (diminution du module d'élasticité, de la contrainte au seuil d'écoulement et de la contrainte à la rupture, augmentation de l'allongement à la rupture)
- **Gonflements différentiels** : Ils peuvent se produire au niveau microscopique si le matériau est hétérogène, posant un problème d'instabilité dimensionnelle ou de contraintes internes qui se développent à l'interface et peuvent conduire à des ruptures mécano-chimiques de chaîne

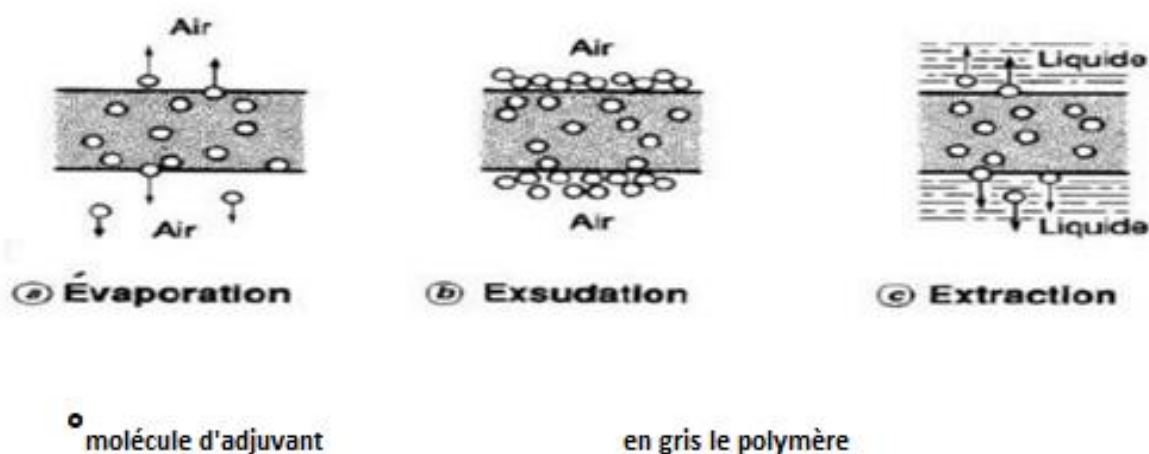
#### II.2.1.2.2. Perte d'adjuvants :

Lors de la mise en œuvre des polymères, la majorité des additifs ajoutés pour la résine de base migrent du matériau vers l'environnement pendant le fonctionnement sous les conditions de service. Le déplacement de ces petites particules se produit selon trois mécanismes majeurs :

**L'évaporation :** est fréquemment observée dans les applications électriques, notamment dans l'isolation des câbles. Les molécules de plastifiant présentes à la surface peuvent s'échapper dans l'atmosphère, créant ainsi un gradient de concentration à travers l'épaisseur du matériau. Ce gradient provoque la diffusion du plastifiant depuis le cœur du matériau vers sa surface, entraînant sa disparition progressive. La capacité d'évaporation du plastifiant dépend directement de son poids moléculaire. Ce phénomène d'évaporation se traduit par une perte de masse dans les polymères utilisés pour l'isolation des câbles, ce qui a un impact significatif sur leurs propriétés mécaniques [28].

**L'extraction :** est un phénomène à considérer lorsqu'un polymère entre en contact avec un milieu liquide. Dans ce cas, la stabilité de l'adjuvant dans le liquide joue un rôle crucial et constitue le premier paramètre à prendre en compte lors du choix du matériau [29].

**L'exsudation :** Le processus résultant d'une évolution du matériau vers l'équilibre est appelé exsudation. Dans certains cas, le mélange (additifs + polymère) peut être déstabilisé par un corps provenant de l'environnement présenté sur la figure II.1 [3].



**Figure II.1:** Représentation des différents mécanismes de perte physique d'additifs dans un polymère [32].

## II.2.2. Vieillessement chimique des polymère

On appelle vieillissement chimique toutes Les réactions chimiques qui se produisent lorsque les matériaux (tels que les polymères ou leurs additifs) interagissent avec leur environnement sont regroupées sous le terme de "vieillessement chimique". Dans la pratique, le vieillissement chimique est souvent associé au vieillissement physique, et les deux phénomènes se chevauchent [34,35].

Voici les principaux types de réactions qui se produisent lors du vieillissement chimique :

### II.2.2.1. Coupures statistiques de chaînes

Il existe plusieurs phénomènes qui peuvent entraîner la rupture de chaîne dans un polymère. Ces phénomènes comprennent la thermolyse d'une liaison dans la chaîne, l'hydrolyse d'un polycondensat, la radiolyse, la rupture d'un radical alcoyle, l'oxydation, etc. Ces ruptures sont appelées "statistiques" car elles se produisent de manière totalement aléatoire le long des chaînes macromoléculaires du polymère. La rupture statistique des chaînes a des conséquences particulièrement désastreuses sur les propriétés mécaniques du polymère. La résistance à la rupture, l'allongement et la ductilité sont considérablement réduits, ce qui facilite la propagation des fissures. De plus, cela entraîne une diminution de la masse moléculaire moyenne et de la température de transition vitreuse pour les polymères linéaires, ainsi qu'une diminution du taux de réticulation pour les polymères réticulés [32].



**Figure.II.2:** Représentation schématique de la coupure de chaîne [33].

### II.2.2.2. Réticulation

la réticulation est la réaction qui forme des liaisons covalentes entre les segments de chaînes voisines d'un polymère, ce qui entraîne une diminution de la mobilité moléculaire. Dans le cas des polymères linéaires avec un taux de réticulation modéré, la réticulation se traduit par l'apparition de chaînes plus ramifiées et d'une masse moléculaire plus élevée que celle des chaînes initiales. Dans le cas des polymères tridimensionnels, la réticulation augmente la concentration de nœuds de réseau. Cela peut être suivi d'une diminution du taux de gonflement et d'une augmentation de la température de transition vitreuse ( $T_v$ ) et du module d'élasticité.

Les propriétés physiques des matériaux sont généralement peu affectées, à l'exception de la solubilité qui diminue. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, la réticulation entraîne une augmentation du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture et de la température de ramollissement. Dans le cas des polymères initialement linéaires, une réticulation modérée peut également conduire à une augmentation de l'allongement à la rupture [28].



**Figure.II.3:** Représentation schématique de la réticulation au sein d'un polymère linéaire [33].

### III.2.2.3. Dépolymérisation

La dépolymérisation est un phénomène spécifique de la rupture de chaîne dans lequel une coupure de chaîne crée un site actif qui déstabilise la liaison du monomère voisin, entraînant ainsi l'élimination séquentielle de molécules de monomère. La dépolymérisation est plus susceptible de se produire lorsque l'énergie de liaison entre les monomères est faible. Elle joue un rôle variable dans les différents types de dégradation. Les phénomènes et les relations qui les régissent présentent de fortes similitudes avec ceux observés lors des réactions de polymérisation. Le mécanisme de dépolymérisation comprend plusieurs réactions qui se déroulent dans l'ordre suivant : amorçage, dépropagation, transfert et terminaison. Lorsqu'une dépolymérisation se produit, un fragment moléculaire (monomère) est éliminé, ce qui entraîne une diminution rapide mais minime de la masse moléculaire. Les réactions de dépolymérisation peuvent se produire même en l'absence d'oxygène [33].

### II.2.2.4. Oxydation

lorsque les matériaux polymères sont exposés à des températures élevées, voire même modérées, pendant une longue période, leurs caractéristiques électriques et mécaniques diminuent inévitablement. Au cours du vieillissement, l'oxydation se produit, ce qui se traduit par l'accumulation de divers groupes fonctionnels, notamment les groupes carbonyles tels que les aldéhydes, les cétones, les acides, et autres . Ces groupes se concentrent principalement dans la partie amorphe du polymère semi-cristallin en raison de

la diffusion facile de l'oxygène dans cette partie . L'oxydation des polymères peut être favorisée par de nombreux facteurs, parmi lesquels on trouve : la présence d'ions métalliques pendant le processus de fabrication, la présence de groupes chimiques tels que les groupes carbonylés et hydro peroxydes, les catalyseurs, les antioxydants, ainsi que la structure chimique et la morphologie du matériau [3].

### **II.2.3. Vieillissement thermo-oxydant**

Le vieillissement thermo-oxydant ou l'oxydation thermique a lieu sous l'effet d'un couplage entre la température et l'oxygène [35]. Il résulte de la formation de peroxydes et de groupements carbonyles [36].

L'oxydation thermique des polyoléfines et principalement celle du polypropylène est particulièrement importante et complexe vu le rôle très important que peuvent jouer les résidus du catalyseur de polymérisation [37].

## **II.3. Vieillissement par photo dégradation**

### **II.3.1. Aperçu sur le phénomène de photo-dégradation**

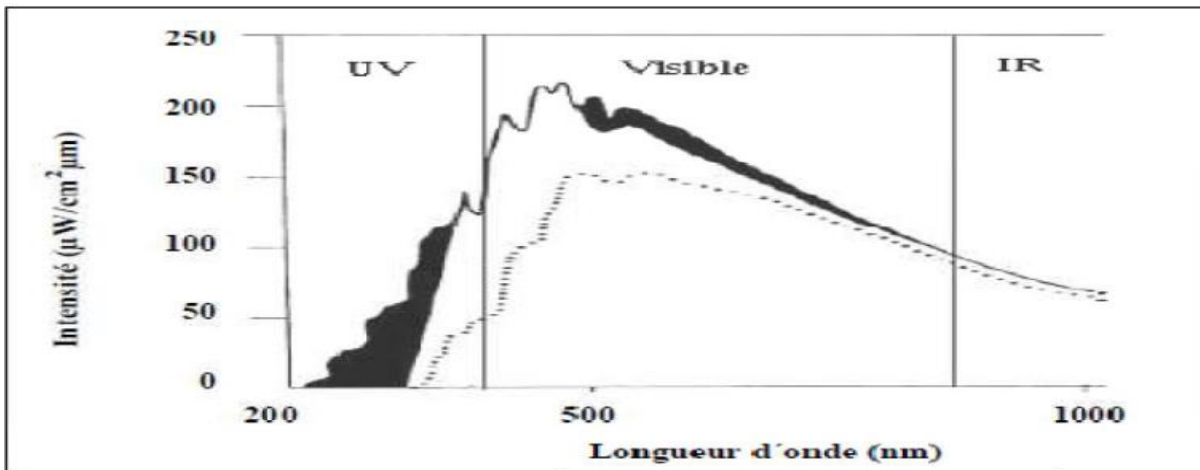
La photo dégradation est l'aspect le plus important du vieillissement climatique. Elle est due à l'exposition du polymère au rayonnement solaire [38].

Le spectre de la lumière solaire arrivant à la surface de la terre est continu dans l'intervalle de longueurs d'onde comprises entre 290 et 1400 nm avec un maximum dans le visible autour de 500 nm (figure 4). Les rayonnements UV de longueurs d'onde inférieures à 175 nm émis par le soleil sont absorbés et réfléchis par l'oxygène alors que les rayonnements compris entre 175 et 290 nm sont absorbés par l'ozone. Les nuages ont également un rôle de filtre vis à vis du rayonnement infrarouge en ne laissant passer que les longueurs d'onde inférieures à 1400 nm.

L'énergie électromagnétique émise par le soleil et qui peut atteindre la surface terrestre peut être divisée approximativement en 5% UV (290-400nm), 45% visible (400-760nm) et 50% infrarouge (760-2400nm) [36].

Les UV qui ne représentent qu'une faible partie du rayonnement solaire s'avèrent plus destructifs que les rayonnements visible et infrarouge du fait de leur plus grande énergie.

Pour que les réactions de photo dégradation du polymère ou de la matrice organique se produisent, il est nécessaire que le matériau absorbe le rayonnement UV d'une source émettrice (soleil naturel ou lampe artificielle). L'énergie absorbée est ensuite transférée vers les zones sensibles susceptibles de se briser.



**Figure.II.4** : Le spectre solaire. (La surface noire est filtrée par la couche d'ozone et la ligne pointillée représente l'intensité de lumière distribuée à la surface terrestre) [37].

### III.3.2. Les inducteurs majeurs de la photo-dégradation

La photo-dégradation des matériaux polymères peut être engendrée par plusieurs facteurs qui peuvent être classés en deux catégories essentielles [39] :

- Les impuretés internes, contenant des groupes chromophores et qui sont introduites dans les macromolécules pendant le traitement et le stockage ou la polymérisation, il s'agit des : des hydro peroxydes ; les carbonyles ; les liaisons insaturées ( $\text{C} = \text{C}$ ) ; le résidu de catalyseur et les transferts de charges complexes avec de l'oxygène.
- Les impuretés externes, peuvent contenir des groupes chromophores telles que les traces de solvants, ou de catalyseurs ...etc. Les composés d'une atmosphère urbaine polluée et les résidus chimiques tels que les hydrocarbures polycycliques (naphtalène, anthracène en polypropylène et polybutadiène) ; les additifs (pigments de colorants, stabilisants thermiques, photo-stabilisants et autres) et les traces de métaux et oxydés métalliques à partir des équipements et des récipients de traitements (Fe, Ni, Cr).

### III.3.3. Mécanisme général de la photo-oxydation

La différence entre photooxydation et photo dégradation est que l'oxygène intervient directement dans le processus de photooxydation, alors que dans ce dernier, seule l'énergie lumineuse est utilisée comme milieu. En présence d'oxygène, le mécanisme de photooxydation ne se déclenche que si le matériau contient des espèces absorbant les UV ou la lumière visible ou de préférence des chromophores [40]. En très peu de temps, le chromophore est amené à un état excité, dont l'énergie potentielle peut approcher une valeur très élevée, qui ne peut être atteinte dans le cas d'une thermo-oxydation. Cette énergie potentielle très élevée permet donc de déclencher certains mécanismes absents de la thermo-oxydation [41].

### III.3.4. Photo-oxydation des polymères

Il est connu que lorsque des matériaux polymères sont utilisés dans diverses conditions de fonctionnement, notamment lorsqu'ils sont soumis à des restrictions environnementales, ils peuvent être gravement endommagés, ce qui est pour la plupart irréversible. Parmi ces limitations, le rayonnement solaire est l'une des plus destructrices pour ces matériaux.

Le rayonnement solaire classé comme dans la région UV-B (280-315 nm) possède une énergie variant de 426 à 380  $\text{kJ.mol}^{-1}$ . La partie de la radiation UV-B possédant une énergie élevée se situe dans l'intervalle 280-295 nm est filtrée par la stratosphère et ne parvient pas à la surface de la terre. Les radiations UV-A appartenant à l'intervalle (315-400 nm) possédant une énergie allant de 389 à 300  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , et sont moins dangereuses pour les matières organiques que les radiations UV-B, visible (400-760nm) et infrarouge (760-2500 nm). Les processus de photo-oxydation sont des processus radicalaires, en chaînes. Pour décrire les réactions mises en jeu lors de ces processus, il est possible de se baser sur un schéma composé essentiellement de trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison [3].

### III.3.5. Effet de la photo-oxydation sur les propriétés des polymères isolants

L'influence du processus de photo dégradation sur la durée de vie des polymères a suscité un grand intérêt. Les résultats publiés dans la littérature ont montré que l'exposition de ces derniers aux rayonnements UV provoque systématiquement une évolution de leur structure, cette évolution se caractérise par la libération de radicaux, une diminution du poids moléculaire et la formation d'une couche oxydée. La diffusion de l'oxygène et la pénétration du rayonnement UV entraînent une détérioration des propriétés diélectriques et mécaniques du matériau. Tous ces changements sont des conséquences directes de

l'évolution chimique qui se produit lors du vieillissement du matériau. Dans ce contexte, deux phénomènes peuvent se produire, à savoir : la rupture des chaînes macromoléculaires et la réticulation. En outre, de nombreuses études récentes ont montré que la photooxydation peut généralement entraîner des modifications des propriétés physiques des matériaux, telles que des fissures (microfissures) et une perte de propriétés mécaniques. Zhao et al ont montré que la photooxydation des polymères modifie leur apparence, leur morphologie, leurs propriétés mécaniques et leurs structures chimiques.

En particulier, Rosu et al ont montré que l'exposition du polyuréthane aux UV modifie les propriétés physiques et chimiques de la surface et provoque une décoloration et une détérioration du matériau. Andersson et coll. l'utilisation de méthodes d'analyse structurale et thermique a montré que ce mécanisme de dégradation provoque des changements spectaculaires dans la structure et les propriétés thermiques des polymères. Scaffaro et al se sont concentrés sur les réponses structurelles et mécaniques des polymères sous les effets combinés de la photooxydation et de la dégradation thermique. Ils ont observé un changement dans la morphologie et la structure chimique du matériau vieilli, entraînant une modification de l'efficacité mécanique au fil du temps [30].

### **II.3. Vieillissement combiné UV et thermique**

L'objectif de cette étude est d'analyser les effets combinés du vieillissement par exposition aux rayonnements UV et à la chaleur sur les matériaux. Cette recherche vise à comprendre les mécanismes de vieillissement qui se produisent lorsque les matériaux sont soumis à ces deux facteurs de stress simultanément. L'étude examine comment l'interaction entre les rayonnements UV et la chaleur affecte les propriétés physico-chimiques des matériaux, tels que leur résistance, leur durabilité et leur stabilité [43].

#### **II.3.1. Mécanismes de vieillissement**

Le vieillissement combiné, dû à l'exposition simultanée aux rayonnements UV et à la chaleur, est un phénomène complexe qui implique des interactions entre ces deux facteurs de vieillissement. L'interaction entre les rayonnements UV et la chaleur est souvent responsable de l'accélération du vieillissement des matériaux. L'exposition aux rayons UV provoque des réactions chimiques dans les polymères, entraînant des modifications de leur structure moléculaire. Lorsqu'ils sont soumis à des températures élevées, ces matériaux subissent des changements physiques, tels que la déformation et la dégradation thermique. Ces deux mécanismes de vieillissement se combinent pour produire des effets synergiques, où les effets cumulatifs sont plus importants que les

effets individuels de chaque facteur. Ces effets synergiques peuvent entraîner des dégradations rapides et significatives des propriétés physiques et chimiques des matériaux et peuvent avoir des conséquences graves dans des applications industrielles sensibles au vieillissement. La compréhension des mécanismes de vieillissement combiné est cruciale pour la caractérisation des matériaux vieillis et le développement de stratégies de protection et de prévention efficaces.

Lorsque le vieillissement combiné UV et thermique se produit, les effets synergiques peuvent entraîner une accélération significative du processus de dégradation des matériaux. Cette interaction entre les rayonnements UV et la chaleur peut entraîner des phénomènes de photo- oxydation et de thermo oxydation simultanés, conduisant à des changements structuraux et morphologiques plus importants que lors du vieillissement individuel. Les réactions chimiques catalysées par la chaleur et la lumière UV se renforcent mutuellement, affectant les propriétés physiques et chimiques des matériaux de manière plus prononcée. Il est essentiel de comprendre ces effets synergiques pour concevoir des stratégies de protection efficaces contre le vieillissement accéléré [43,44].

#### **II.4. Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons abordé quelques types de vieillissements qui peuvent affecter les propriétés diélectriques des polymères isolants. Nous nous sommes particulièrement intéressés à leur définition et leur impact.

***Chapitre III :***  
***Techniques expérimentales***

### III.1. Introduction

Les travaux abordés dans ce chapitre se rapportent à l'effet du vieillissement combiné sur les propriétés diélectriques physiques et physico-chimique du polychlorure de vinyle (PVC). L'objectif de ce chapitre est la présentation des dispositifs expérimentaux utilisés pour les différents vieillissements et la description des techniques expérimentales utilisées pour les différentes mesures.

### II.2. Présentation du matériau (PVC renforcé)

#### II.2.1. Préparation des films PVC

La préparation des films de PVC s'est déroulée dans le laboratoire ENICAB. Le PVC utilisée pour ces films est sous forme d'une poudre blanche de type 4000M (Figure III.1) possède les caractéristiques suivantes :

- La viscosité inhérente 0.903.
- Le pourcentage des volatiles est de  $12 \pm 1$  %.
- La valeur K est égale à 65



**Figure III.1** : Poudre de PVC [18].

Mais pour que le PVC soit utilisable dans l'isolation des câbles il lui faut des dopants avec Certains poids spécifiques. Pour notre étude on a ajouté 5% de  $\text{CaCO}_3$  a cette poudre de PVC.

#### III.2.2. Le carbonate de calcium

##### III.2.2.1. Structure et propriétés des carbonates de calcium

Le carbonate de calcium naturel (CCN), de formule chimique  $\text{CaCO}_3$ , est l'un des minéraux les plus répandus. A l'état naturel, il possède deux structures cristallines différentes : la calcite et l'aragonite.

Le carbonate de calcium naturel est généralement utilisé comme charge dans des composites à matrices polymères telles que le polychlorure de vinyle, les polyuréthanes ou les polyoléfines. Le CCN ayant un coût de production faible, il est souvent utilisé à des taux de charges élevés (jusqu'à 70 – 80% en masse) au sein des formulations afin d'en réduire les

coûts [22].

Caractéristiques	Valeurs
Masse molaire	100.09g /mol
T° de fusion	825°C
T° ébullition	2570°C
Densité	2,71g/Cm <sup>3</sup> à 20°C

**Tableau III.1** : Caractéristiques de CaCo<sub>3</sub> [18 ].

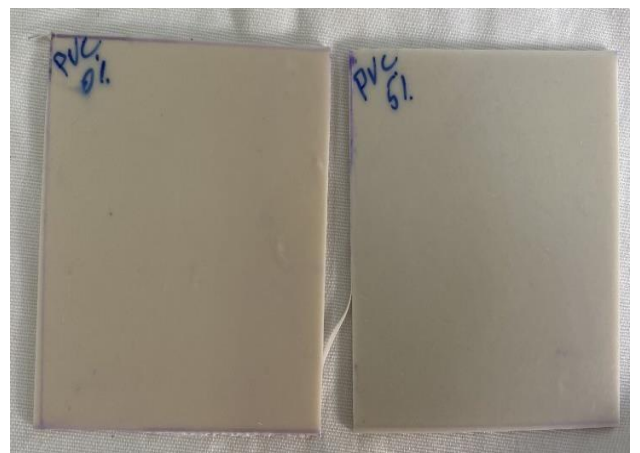
### II.3. Dispositif et matériaux expérimentaux

#### II.3.1. Préparation des échantillons

Pour nos essais, nos plaques ont été découpées en éprouvettes de forme carrée de 5\*5 cm pour la mesure des propriétés diélectriques (figure III.2 (b)) d'épaisseur de 1,47mm mesuré à l'aide d'un pied a colisse électronique illustre sur la figure (III.3).



(a)



(b)

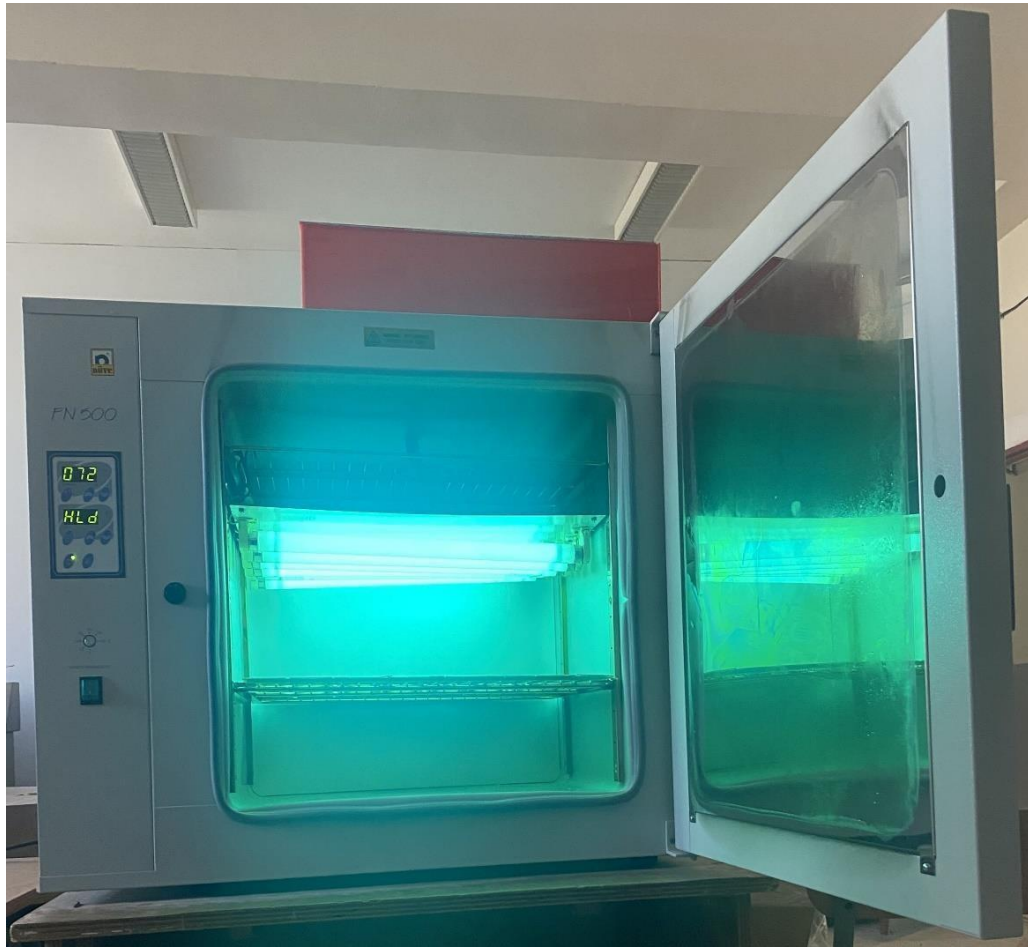
**Figure III.2** : (a) plaque du pvc (b) formes d'éprouvettes utilisées.



**Figure III.3** : pied a colisse électrique.

### **III.3.2. La chambre conçue pour le vieillissement combiné**

Le vieillissement combiné sous les rayonnements UV et de la température a été effectué dans des étuves à convection naturelle de marque NUVE, type FN 500. La source de rayonnement UV est composée de six lampes de marque Sylvania de puissance 15 W. Le spectre des sources est majoritairement situé dans la région UV-A. les longueurs émises se situent entre 350 nm et 400 nm. Les lampes émettent aussi une faible quantité de radiations dans la région UV-B. Les éprouvettes de PVC sont placées à une distance de 10 cm des sources UV. la température est de 80°C. La durée de vieillissement est de 0 à 384 heures. Cette étuve est réalisée par la doctorante *M<sup>me</sup> Nait Larbi Soraya*.



**Figure III.4 :** Vue de l'étuve utilisée pour le vieillissement combiné.

### **III.3.3 Déroulement des essais de vieillissement**

On a placé les éprouvettes dans la chambre de vieillissement sous rayonnements UV et température pendant différentes périodes (0h,96h,192h,288h,384h).

### **III.4. Différents dispositifs du Laboratoire des Technologies avancée en Génie électrique (LATAGE)**

#### **➤ LCR-mètre**

La caractérisation diélectriques des éprouvettes est effectuée à l'aide d'un LCR mètre de type Instek –LCR 817. Cet appareil permet la mesure précise de la permittivité relative et du facteur de pertes diélectriques, sous faible tension excède pas 2V, sur une gamme de fréquence allant de 12 Hz à 10 kHz.

Les propriétés diélectriques sont mesurées sous une tension de 1 V à des fréquences allant de 0.1 kHz à 9 kHz



**Figure III.5 : LCR mètre**

### III.4.1. Mesures des propriétés diélectriques

#### III.4.1.1. mesure de la permittivité relative $\epsilon'$

La forme complexe de la permittivité est généralement donnée par :

$$\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon'' \quad (\text{III.1})$$

La partie réelle  $\epsilon'$  de la permittivité complexe  $\epsilon^*$ , représente la permittivité relative ou la constante diélectrique, elle nous renseigne sur la capacité du diélectrique à stocker la charge en présence du champ électrique. La permittivité relative est fonction de l'épaisseur de l'éprouvette ainsi que de la géométrie des électrodes de mesure et a comme équation :

$$\epsilon' = \frac{C \cdot e}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

**C** : la capacité de l'éprouvette placée en sandwich entre les électrodes de mesure

**e** : Epaisseur de l'éprouvette en mm.

**S** : la surface de l'électrode en  $cm^2$

$\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  F.  $m^{-1}$  est la permittivité du vide(F/m).

### III.4.1.2. Indice de pertes diélectriques

La partie imaginaire  $\epsilon''$  de la permittivité complexe représente les pertes diélectriques ou bien l'indice de pertes diélectriques. Ces pertes dépendent de la conductivité et des phénomènes de relaxation et de polarisation dipolaire, l'indice de perte est donné par :

$$\epsilon'' = \epsilon' \cdot \tan\delta \quad (\text{III.3})$$

Avec :

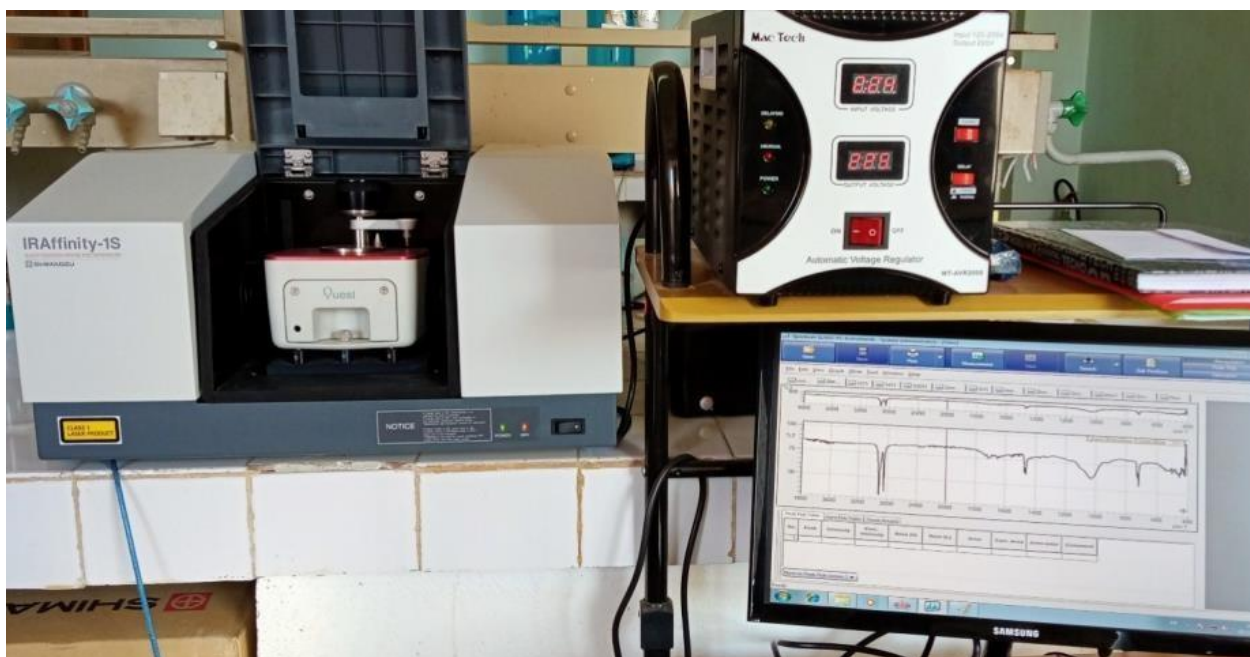
$\epsilon'$ : la permittivité relative.

$\tan\delta$ : facteur de pertes diélectriques.

## III.5. La caractérisation physico-chimique

### III.5.1. Spectroscopie IR à transformée de Fourier (TF)

L'analyse physico-chimique FTIR est une technique d'analyse spectroscopique qui permet d'obtenir un spectre infrarouge à partir d'un échantillon. La technique utilise un faisceau infrarouge pour exciter les molécules de l'échantillon, qui vibrent à des fréquences spécifiques. Les vibrations sont ensuite mesurées et transformées mathématiquement en un spectre infrarouge qui peut être utilisé pour identifier les composants de l'échantillon.



**Figure III.6 :** Spectromètre Shimadzu IRAffinitu-1S utilisé pour l'analyse FTIR  
laboratoire « LCGC »

### **III.6. Conclusion**

Ce chapitre est divisé essentiellement en deux parties, dans la première partie, nous avons présenté les matériaux étudiés. Dans la deuxième partie on a abordé, les dispositifs expérimentaux ainsi que les méthodes de mesure des propriétés PVC renforcé soumis aux rayonnements UV à la températures.

***Chapitre IV :***  
***Résultats et discussion***

### IV.1. Introduction

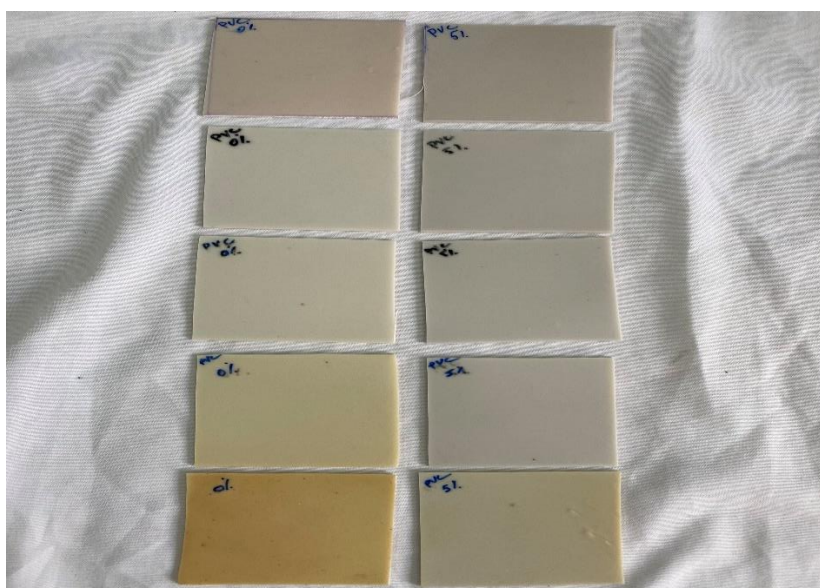
Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus lors des essais de vieillissement combiné sous rayonnement UV et de la température du PVC vierge et renforcé par le dopant  $\text{CaCO}_3$  pour deux dosages (0% et 5%), pour les cinq temps d'exposition (0h, 96h, 192h, 288h, 384h), on va intéresser à l'évolution des propriétés diélectriques du PVC (facteur de pertes diélectriques, permittivité relative et l'indice de pertes diélectriques) en fonction de la fréquence.

### IV.2. Jaunissement

Au cours du vieillissement, l'attention a été portée sur l'étude d'éventuels signes macroscopiques de dégradation des échantillons de PVC en fonction de la température et des rayons UV. Il a été montré qu'il existe des signes évidents de dégradation des échantillons, y compris les changements de couleur, comme l'illustrent les Figure IV.1 à au début de vieillissement, les échantillons de PVC ne changent pas de couleur.

Pour le PVC vierge on remarque un léger changement de couleur à partir de 192H. une exposition prolongée à la température et au rayon UV peut provoquer un jaunissement à 384H, une telle décoloration peut résulter de l'interaction d'additifs ou de composés dans la formulation du polymère. Elle révèle également un processus de dégradation. Ainsi des petites taches noir apparaissent sur la surface de l'éprouvette cela peut-être due à l'immigration de charge.

Pour le PVC dopé on remarque un léger changement de couleur à 384H.

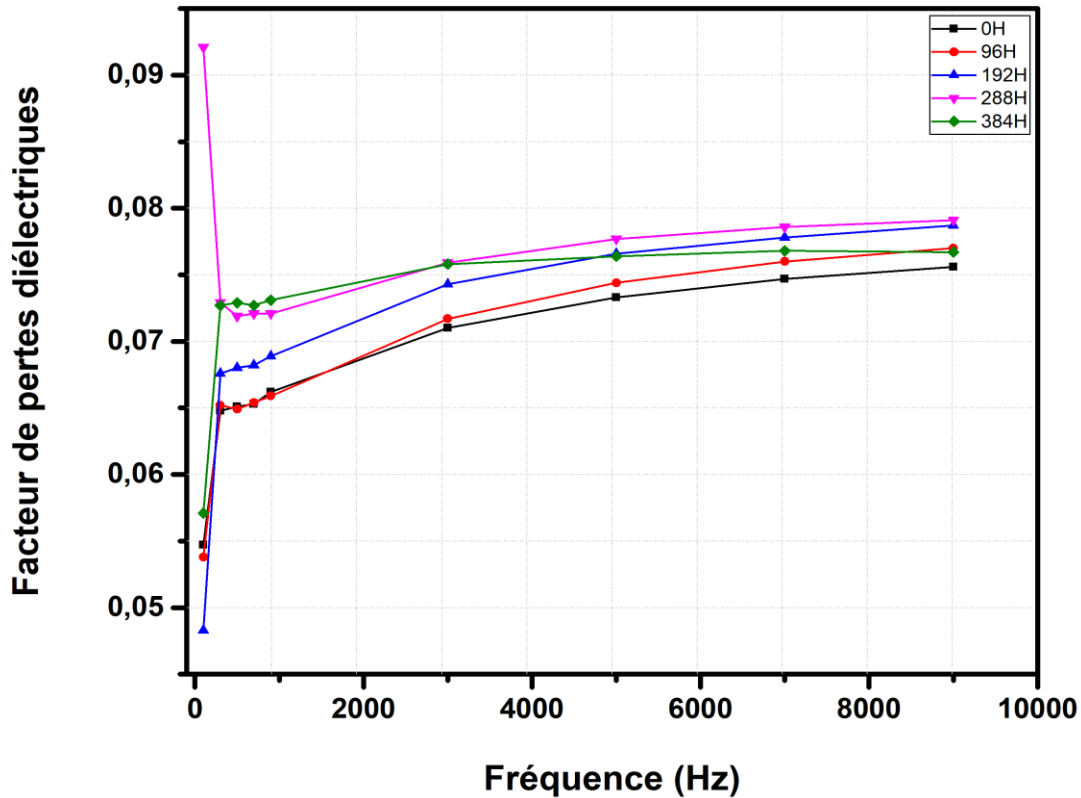


**Figure IV.1 :**Éprouvettes du PVC.

### IV.3. Propriétés diélectriques

#### IV.3.1. L'évolution des propriétés diélectriques pour un dosage de 0% du $\text{CaCO}_3$

##### IV.3.1.1. Facteur de pertes diélectriques



**Figure IV.2 :** Variation de facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

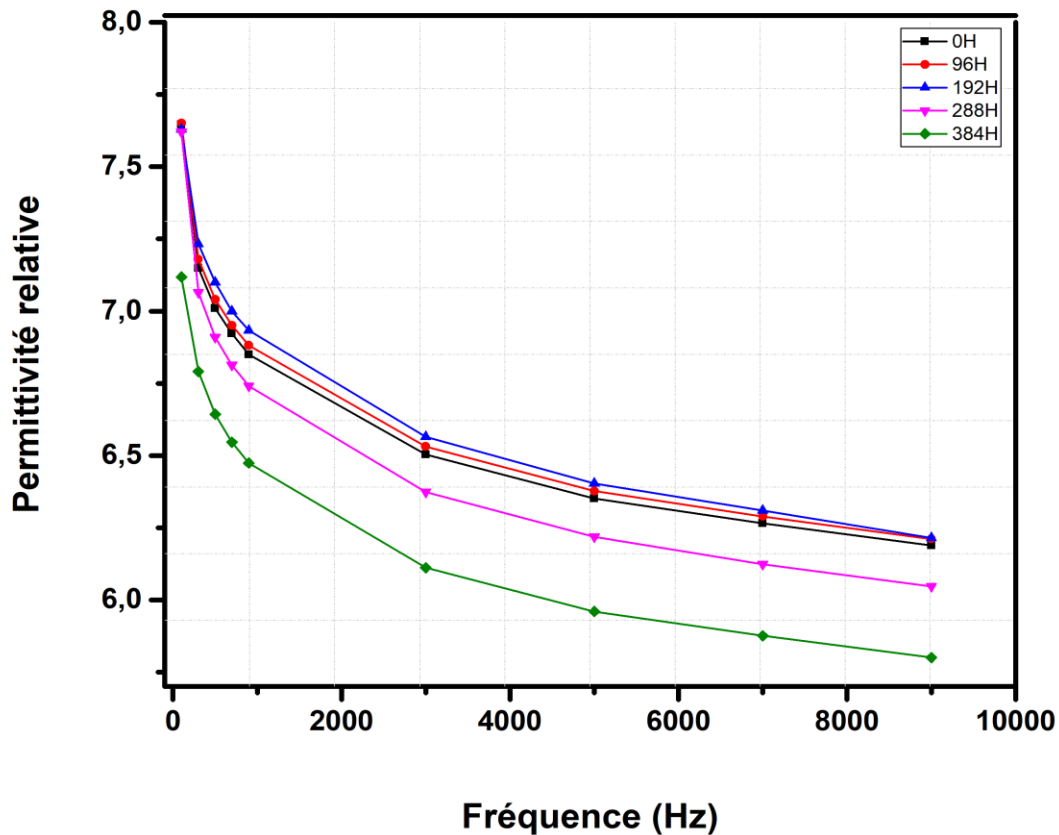
La figure IV.2 illustre la variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour différents temps de vieillissement (0h, 96h, 192h, 288h, 384h) à une température constante de 80°.

Les courbes montrent que le facteur de pertes diélectriques augmente avec l'augmentation de la fréquence pendant toutes les durées de vieillissement.

La variation de facteur de pertes diélectriques accroît brusquement pour les basses fréquences moins de 5000Hz, environ 13%. Et au-delà de cette fréquence la variation de facteur de pertes diélectriques évolue progressivement d'un pourcentage de 3.13%.

Cette augmentation pourrait s'expliquer par le phénomène d'oxydation qui conduit à la formation de groupes carbonylés qui provoque une augmentation de la polarité est par conséquent le facteur de pertes diélectriques [45].

## IV.3.1.2. Permittivité relative



**Figure IV.3 :** Variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence.

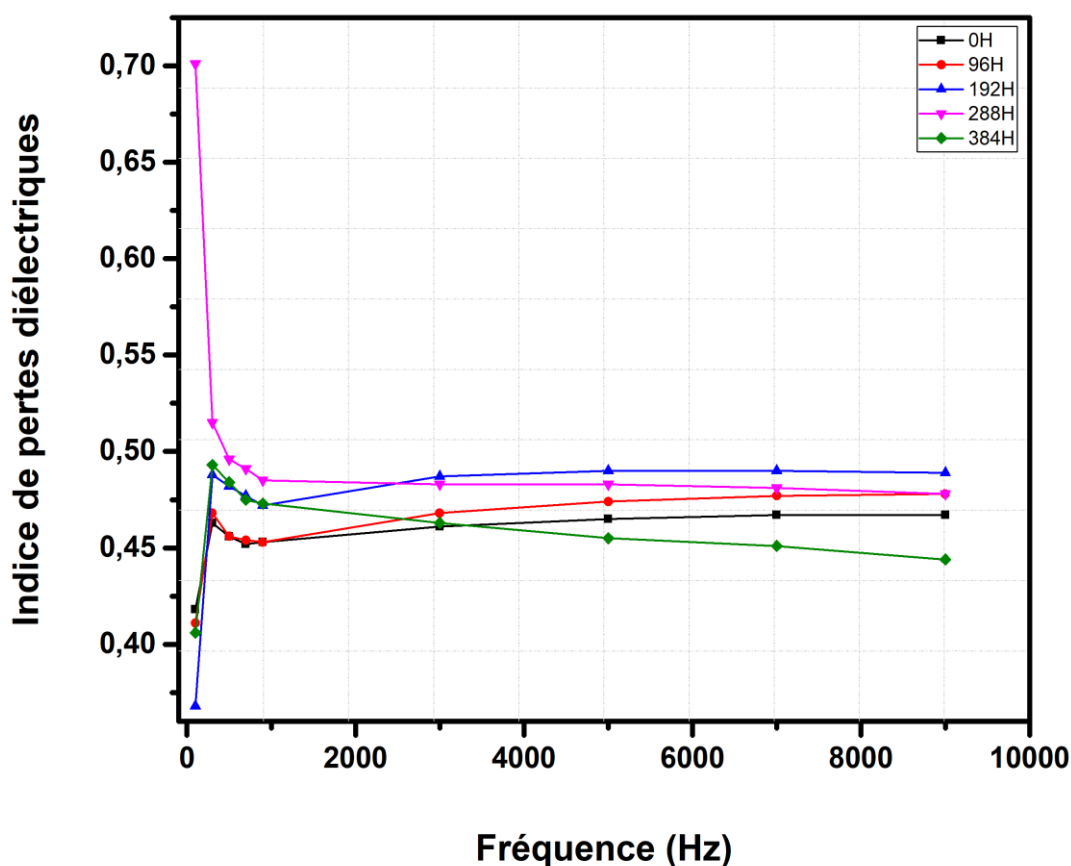
La figure IV.3 illustre la variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence pour différents temps de vieillissement (0h, 96h, 192h, 288h, 384h) à une température constante de 80°C.

Les courbes montrent que la variation de la permittivité relative diminue avec l'augmentation de la fréquence pendant toutes les durées de vieillissement. A l'état initial, la permittivité relative commence à une valeur de 7.646 et diminue progressivement avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur de 6.189, donc la diminution de cette constante est de 23.54%.

Et à l'état final (fin de vieillissement à 384h), la permittivité relative commence à une valeur de 7.118 et diminue progressivement avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur de 5.8, donc la diminution de cette constante diélectrique est de 22.72%.

Cette diminution peut être expliquée par le réarrangement de la structure moléculaire et le phénomène de réticulation [46].

### II.3.1.3. Indice de pertes diélectriques



**Figure IV.4 :** Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

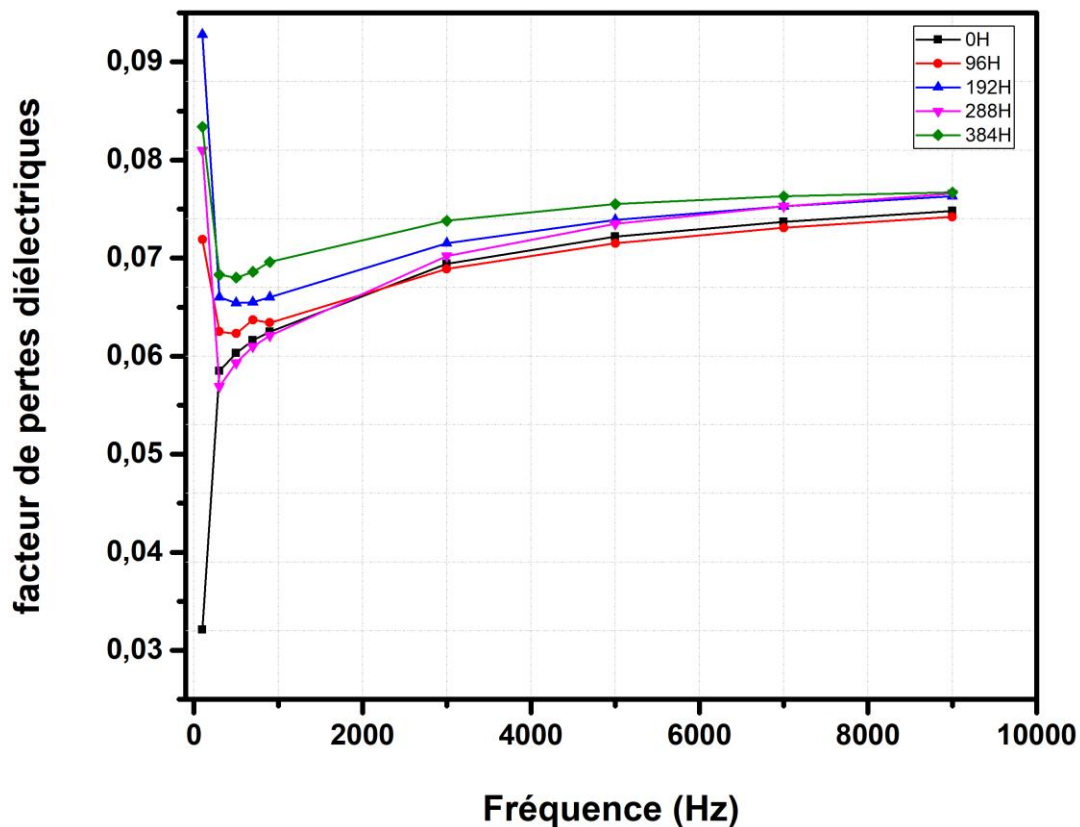
La figure IV.4 illustre la variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour différents temps de vieillissement (0h,96h,192h,288h,384h), à une température constante de 80°C.

les courbes montrent que pour les valeurs de fréquence inférieure à 5000Hz la constante diélectrique augmente progressivement. Par ailleurs, au-delà de cette fréquence les courbes se stabilisent et l'indice de pertes diélectriques devient relativement constant avec l'augmentation de la fréquence.

Et pour l'état final (384h), la courbe se décroît montrant que la variation de l'indice de pertes diélectriques diminue progressivement avec l'augmentation de la fréquence, jusqu'il atteint une valeur de 0.444 [47].

### IV.3.2. L'évolution des propriétés diélectriques pour un dosage de 5% du $\text{CaCO}_3$

#### IV.3.2.1. Facteur de pertes diélectriques



**Figure IV.5 :** Variation de facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

La figure IV.5 illustre la variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour différents temps de vieillissement (0h,96h,192h,288h,384h) à une température constante de 80°C pour le dosage 5% du dopant  $\text{CaCO}_3$ .

Les courbes montrent que le facteur de pertes diélectriques augmente avec la variation de la fréquence et le temps de vieillissement.

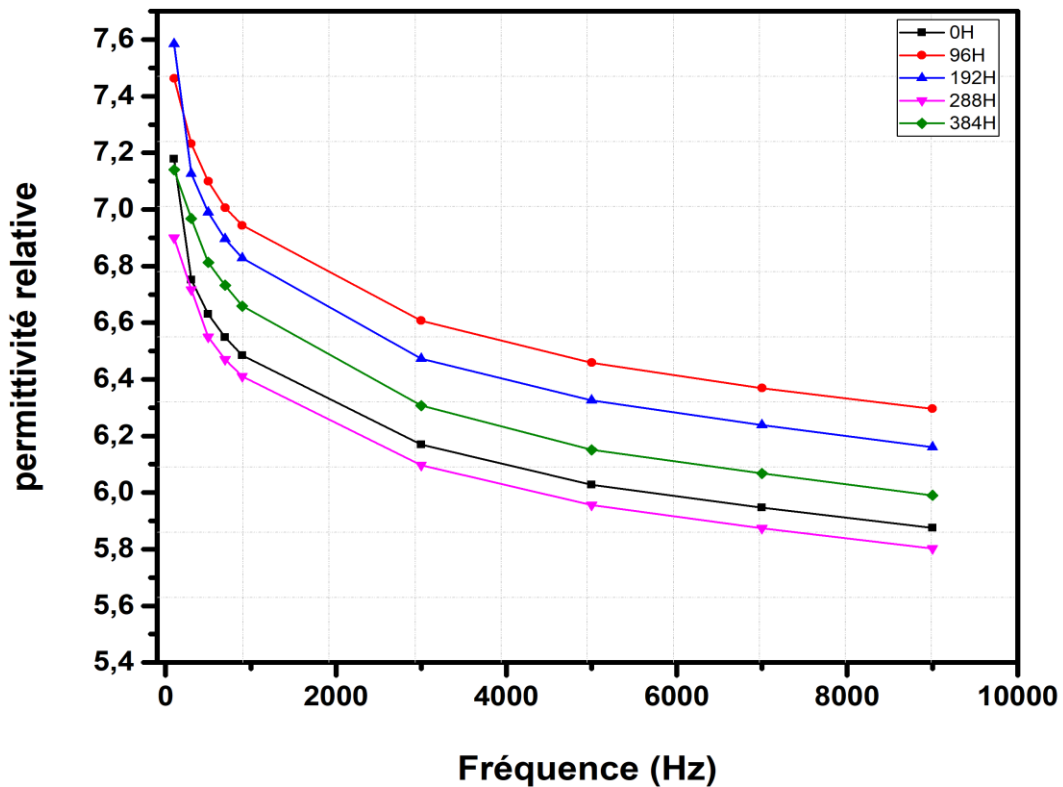
On observe aussi que la variation de facteur de pertes diélectriques augmente brusquement pour les basses fréquences moins de 5000Hz. Avant le vieillissement l'augmentation des

valeurs de ce constant diélectrique est de 23.41%, au-delà de cette fréquence la variation de facteur de pertes diélectriques augmente de 3.6%.

Cette augmentation pourrait s'expliquer par le phénomène d'oxydation qui conduit à la formation de groupes carbonylés qui provoque une augmentation de la polarité est par conséquent le facteur de pertes diélectriques [45].

Après l'analyse de la variation du facteur de pertes diélectriques du PVC vierge et PVC dopé, on constate que l'ajout du  $\text{CaCO}_3$  au PVC peut réduire le facteur de pertes diélectriques.

#### IV.3.2.2. Permittivité relative



**Figure IV.6 :** Variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence.

La figure IV.6 illustre la variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence pour différents temps de vieillissement (0h, 96h, 192h, 288h, 384h) à une température constante de 80°C pour le dosage 5% du dopant  $\text{CaCO}_3$ .

Sur la figure les courbes montrent que la variation de la permittivité relative diminue avec l'augmentation de la fréquence pendant toutes les durées de vieillissement. A l'état initial, la permittivité relative commence à une valeur de 7.179 et diminue progressivement avec

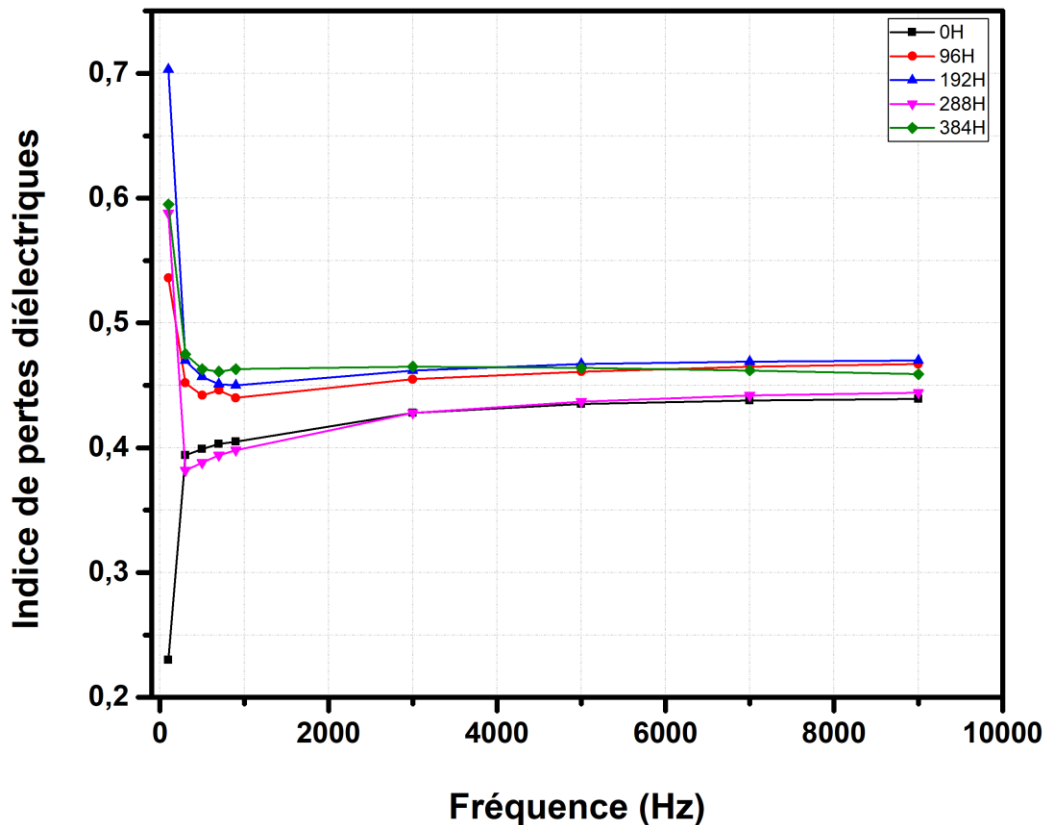
l'augmentation de la fréquence jusqu'elle atteigne une valeur de 5.876, donc cette diminution de cette constante est de 22.17%.

A l'état finale (fin de vieillissement à 384h), la permittivité relative commence à une valeur de 7.140 et diminue progressivement avec l'augmentation de la fréquence jusqu'elle atteigne une valeur de 5.990, donc cette diminution de constante est de 19.19%.

Cette diminution est probablement dû au réarrangement de la structure moléculaire et le phénomène de réticulation [46].

Après l'analyse de la variation de la permittivité relative du PVC vierge et PVC dopé, on constate que l'ajout du  $\text{CaCO}_3$  peut légèrement augmenter la permittivité relative du PVC.

### IV.3.2.3. Indice de pertes diélectriques



**Figure IV.7 :** Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

La figure IV.7 illustre la variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la fréquence pour différents temps de vieillissement (0h,96h,192h,288h,384h) à une température constante 80°C pour le dosage 5% du dopant  $\text{CaCO}_3$ .

Sur la figure on remarque que la variation de l'indice de pertes diélectriques présente des allures croissantes pour différents de vieillissement (0h,96h,192h,288h,384h). Ces variations sont monotones pour l'évolution des allures.

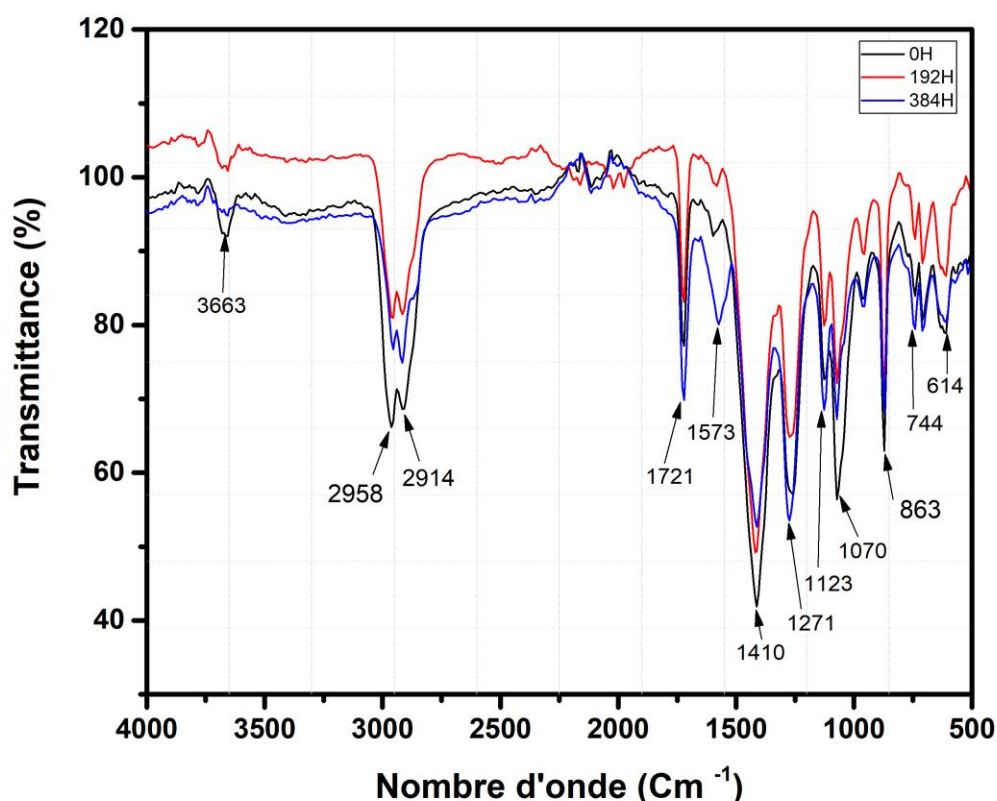
Pour les valeurs de fréquence inférieure de 3000Hz la constante diélectrique augmente progressivement, au-delà de cette fréquence les courbes se stabilisent et l'indice de pertes diélectriques devient relativement constant.

ce phénomène est probablement dû à la photo-oxydation et thermo-oxydation [47].

Après analyse de la variation de l'indice de pertes diélectriques du PVC vierge et PVC dopé, on déduit que l'ajout du  $\text{CaCO}_3$  au PVC à un impact sur la variation et la stabilité de l'indice de pertes diélectriques au cours du vieillissement.

#### IV.4. La caractérisation physico-chimique

##### IV.4.1. Spectroscopie IR à transformée de Fourier (TF)



**Figure IV.8 :** Spectres infrarouges du PVC vierge avant et après vieillissement.

Bandes	Attributions
600-700	Vibrations d'élongation de C-Cl
920-960	Vibrations de déformation de $CH_2$
1033-1064	Vibrations d'élongation de C-C
1250-1350	Vibrations d'élongation des C-H dans le CHCl
1420-1480	Vibrations de déformation des liaisons $-CH_2-$
2800-3000	Vibrations d'élongation de C=H

**Tableau IV.1:** Liaisons covalentes PVC vierge [48].

Pour interpréter le spectre FTIR du PVC vierge, il est important de se concentrer sur les principales bandes d'absorption présentes dans le spectre. Voici une interprétation des principales bandes observées :

- $3663\text{ cm}^{-1}$  : Bande caractéristique de la présence de groupes hydroxyles (OH). Cela peut être dû à une humidité résiduelle ou à des impuretés dans le PVC vierge.
- $2963$  et  $2910\text{ cm}^{-1}$  : Bandes liées aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques des groupes méthylène ( $-CH_2-$ ). Ces bandes sont typiques des chaînes polymères comme celles du PVC.
- $1721\text{ cm}^{-1}$  : Bande associée aux vibrations d'étirement C=O. Cette bande peut indiquer la présence d'impuretés ou d'additifs contenant des groupes carbonyle.
- $1573\text{ cm}^{-1}$  : Bande due aux vibrations de déformation des groupes  $CH_2$  et  $CH_3$ .
- $1410\text{ cm}^{-1}$  : Bande liée aux vibrations de déformation des groupes  $CH_2$ .
- $1271\text{ cm}^{-1}$  : Bande attribuée aux vibrations de déformation du C-H des groupes méthylène.
- $1123\text{ cm}^{-1}$  : Bande caractéristique des vibrations de déformation du C-Cl dans le PVC.
- $1070\text{ cm}^{-1}$  : Bande liée aux vibrations de déformation du C-C dans la chaîne polymère du PVC.
- $873\text{ } 744\text{ } 614\text{ cm}^{-1}$  : Bande associée aux vibrations de déformation du groupe C-Cl, souvent observée dans les spectres de PVC.

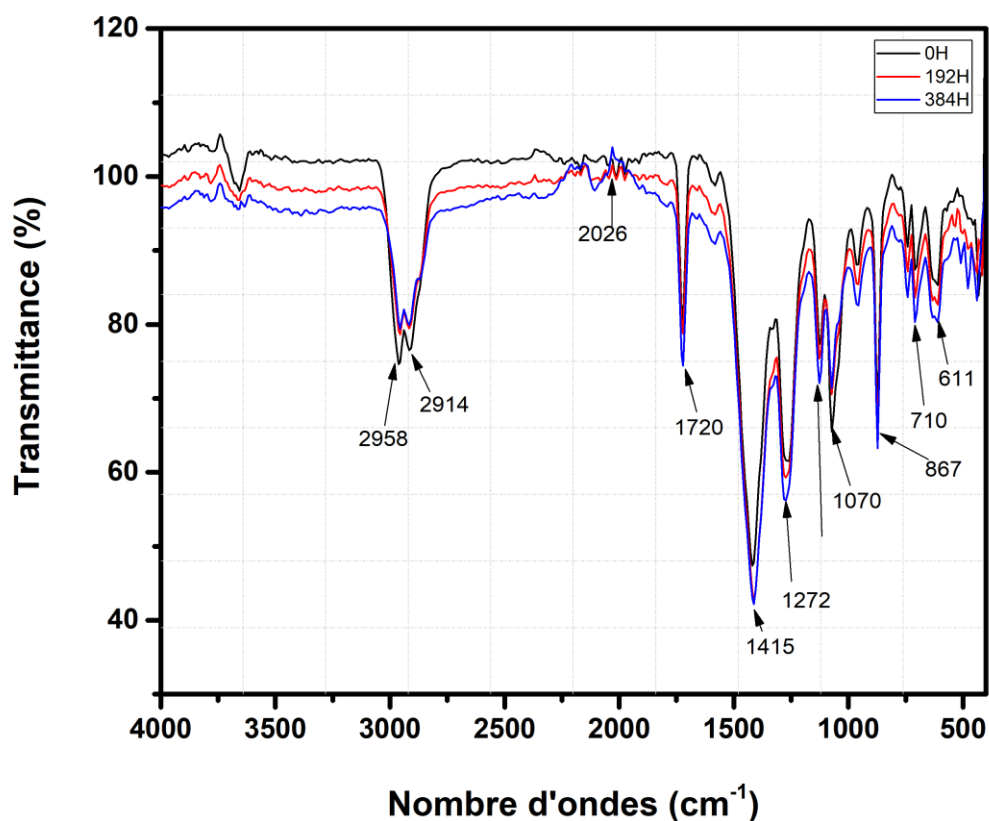


Figure IV.9 : Spectres infrarouges du PVC dopé avant et après vieillissement.

Bandes	Attributions
611-710	Vibration d'étirement de la liaison C-Cl
867	Liaison de la structure (C-O-S) et CO <sub>3</sub>
1415	CH <sub>2</sub> , COO
2914 -2958	C-H

Tableau IV.2: Liaisons covalentes PVC dopé [49].

La Figure IV.9 représente le spectre FTIR pour l'échantillon de PVC vierge pour des heures différentes (0H 192H 384H)[50].

- Les bandes d'absorption observées à 611, 710 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux modes de vibration d'étirement de la liaison (C-Cl).

- Les vibrations à 867 sont celles des liaisons de la structure (C-O-S) . Dans la même région, on trouve le  $\text{CO}_3$  appartenant au carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ). Cette constatation confirme que le matériau du tube en PVC n'est pas pur. Il est constitué d'une matrice de PVC contenant du  $\text{CaCO}_3$  utilisé comme charge.
- Un pic intense à 1415  $\text{cm}^{-1}$  attribué à ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{COO}$ ) du système stabilisateur, et (C-O) du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ). De même, ce résultat indique que le matériau de la conduite en PVC contient également un système de stabilisation à base de plomb.
- Enfin, les bandes d'absorption à (2914 et 2958  $\text{cm}^{-1}$ ) appartiennent à la vibration d'étirement symétrique et à la vibration d'étirement antisymétrique de la liaison (C-H).

On remarque, d'après les Figure IV.9, que l'intensité des pics de (C-Cl) à (611 et 710  $\text{cm}^{-1}$ ) et celle de (CH,  $\text{CH}_2$ ) diminuent avec l'augmentation de la température. En outre, le pic d'intensité 2026  $\text{cm}^{-1}$  augmente lorsque la température de vieillissement augmente. Cette région correspond à la vibration d'étirement du groupe conjugué C=C et à la vibration d'étirement du groupe conjugué C=C. Cela peut s'expliquer par un procédé de déshydrochloration . L'augmentation de l'intensité du pic (1070 et 2853  $\text{cm}^{-1}$ ) pour l'échantillon vieilli peut s'expliquer par le fait que les additifs (charge ) ont migré du cœur des échantillons vers la surface.

En comparant le spectre FTIR du PVC vierge et celui du PVC dopé à 5% on observe les principales différences suivantes :

Le PVC vierge présentes des bandes plus intense et mieux définies dans la région 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  Correspondant aux vibration d'élongation des liaison C-H. Dans la même région le PVC dopé présente des bandes moins intenses et plus large indiquant des interactions entre le PVC et le  $\text{CaCO}_3$ .

Dans la région 1800-800 $\text{cm}^{-1}$  le PVC vierge ne présent pas des bande caractéristique dans cette région .Pour le PVC dopé on observe l'apparition des bande intense a 1415 et 867  $\text{cm}^{-1}$  due a des vibrations du groupement carbonate ( $\text{CO}_3$ ) du  $\text{CaCO}_3$

Dans la région 700-500 $\text{cm}^{-1}$  le PVC vierge présente des bandes de déformation caractéristique notamment vers 600  $\text{cm}^{-1}$ . Dans le PVC dopé, ces bandes sont légèrement décalées.

#### **IV.4. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons étudié le vieillissement combiné sous rayons UV et température sur PVC vierge et PVC dopé par  $\text{CaCo}_3$ , nous avons montré que la fréquence et la durée de vieillissement sont des paramètres influant sur les propriétés diélectriques du PVC vierge et dopé. La détérioration de l'état de surface du polymère étudié a été mise en évidence par la technique d'analyse de FTIR. Les micrographies obtenues confirment bien que le PVC a subi des dégradations à la fin de la contrainte.

*Conclusion générale*

Ce travail présente s'inscrit dans le cadre d'une étude d'un vieillissement combiné sous rayonnement UV et sous une température de 80°C sur le PVC. Le vieillissement a été réalisé pour 5 temps : 0h,96h,192h,288h, 384h.L'étude montre une variation des propriétés diélectriques : facteur de pertes diélectriques, permittivité relative et l'indice de pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

Nous avons examiné l'évolution des propriétés diélectriques du PVC vierge et PVC dopé par CaCO<sub>3</sub> soumis à une exposition aux rayons UV et la température au même temps, le prélèvement des éprouvettes est fait pour cinq temps différents d'exposition, pour les soumettre aux expériences de la caractérisation diélectrique. Ces essais consistent à déterminer l'évolution du facteur de pertes diélectriques, la permittivité relative et l'indice de pertes diélectriques pendant des périodes différentes de vieillissement en fonction des différentes gammes de fréquence et on a remarqué que le temps de vieillissement et la fréquence influe sur les propriétés diélectriques mesurer du matériau.

L'augmentation des durées de vieillissement engendre une augmentation du facteur de pertes diélectriques et la diminution de la permittivité relative diélectrique et l'indice de pertes diélectriques est relativement constant ceci dénote la dégradation de matériau.

Après l'analyse des résultats obtenus, on constate que sous vieillissement radio-thermique en mettant l'accent sur les changements de couleur observés sur les échantillons après le quatrième prélèvement (288h) qui serai due à l'immigration des dopants sous l'effet de la température.

Et on constate que l'ajout du dopant CaCO<sub>3</sub> au PVC a un effet sur les propriétés diélectriques et physico-chimiques par rapport au PVC vierge.

Et concernant les vieillissements, on constate que les rayons UV qui dominant dans le vieillissement combiné (UV et thermique), et il est accéléré mieux la dégradation que le vieillissement thermique et le vieillissement sous rayons UV dépendamment.

# *Bibliographie*

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] [Le PVC – la matière plastique la plus ancienne avec un large éventail d'applications - Oxoplast](#)
- [2] Altarazi, S., Ammouri, M. et Hijazi, A. (2018). Modélisation de réseaux neuronaux artificiels pour évaluer les propriétés des composites de polychlorure de vinyle. *Science des matériaux computationnels*, 153, 1-9.
- [3] Slimani, F. (2021). Caractérisation des polymères isolants avant et après vieillissement (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [4] Kireche, N. (2019). Etude de l'interaction décharge électrique/surface d'un solide isolant (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU).
- [5] Dutriez, C. (2004). Corrélations entre les propriétés diélectriques et mécaniques des polymères: Influence de la température (Doctoral dissertation, Ecully, Ecole centrale de Lyon).
- [6] Moudoud, M. (2010). Etude de la conduction électrique dans les polymères isolants (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [7] Naudin, C. A. (1995). Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères. Editions TI.
- [8] Saadi, Y. (2018). Etude du vieillissement des matériaux polymères (Doctoral dissertation, université ibn khaldoun-tiaret).
- [9] Chassanieux, C., Lefebvre, H., & Pascual, S. (2008). *L'indispensable en Polymères*. Editions Bréal.
- [10] Raghu, S., Archana, K., Sharanappa, C., Ganesh, S., & Devendrappa, H. (2016). Electron beam and gamma ray irradiated polymer electrolyte films: Dielectric properties. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 9(2), 117-124.
- [11] Taleb, M. (2011). Phénomènes aux interfaces des isolants: mesure et simulation (Doctoral dissertation, Université Paul Sabatier-Toulouse III).
- [12] Weiss, P. (2010). *La chimie des polymères*. Université Médicale Virtuelle Francophone.
- [13] Kahouli, A. (2011). Étude des propriétés physico-chimiques et (di)-électriques du parylène C en couche mince (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- [14] Gourgues-Lorenzon, A. F., & Haudin, J. M. (2006). *Matériaux pour l'ingénieur*. Presses des mines.
- [15] Kabli, S. (2019). Action de vieillissement climatique naturel sur les propriétés du PVC utilisé comme gaine de câble MT (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU).
- [16] Carrega, M. (2000). *Matériaux industriels, matériaux polymères*. Dunod.
- [17] Hruska, Z., Guesnet, P., Salin, C., & Couchoud, J. J. (2007). *Poly (chlorure de vinyle) ou PVC*. Ed. Techniques Ingénieur.

## BIBLIOGRAPHIE

- [18] GUENNOUN, S., & KACEL, F. Etude de vieillissement électrique des polymères en composite (PVC/PVC dopé). Université de bouira, 2021.
- [19] Masse, M. (2018). Etudes des interactions contenu-contenant avec le polychlorure de vinyle et développement de méthodes de prévention de ces interactions (Doctoral dissertation, Université de Lille).
- [20] Berrag, A. (2019). Effet des dopants en céramique sur les propriétés diélectriques des gaines de câbles en PVC (Doctoral dissertation).
- [21] Laouabdia, A., & Saada, I. E. Evaluation des propriétés des composites de polychlorure de vinyle (PVC) (Doctoral dissertation, Université Kasdi Merbah Ouargla).
- [22] Morel, F. (2010). Compréhension des phénomènes interfaciaux dans les composites à base de charges carbonate de calcium précipité: influence du traitement de surface et du procédé de mise en œuvre (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [23] Guillermin, C. (2004). Vieillissement électrique et thermique d'un composite résine époxyde- silice: étude des charges d'espace et de la conduction (Doctoral dissertation, Université Joseph- Fourier-Grenoble I).
- [24] Grumbach, M. (1993). Vieillissement des aciers. Ed. Techniques Ingénieur.
- [25] Nguyen Viet, C. (2021). Durabilité des structures renforcées dans le génie civil (Doctoral dissertation, Lyon).
- [26] Tarrieu, J. (2012). Etude et durabilité de solutions de packaging polymère d'un composant diamant pour l'électronique de puissance haute température (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT).
- [27] Fayolle, B., & Verdu, J. (2002). Vieillissement physique des matériaux polymères. Ed. Techniques Ingénieur.
- [28] BOUKEZZI, L. (2007). Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Polytechnique).
- [29] Mortaigne, B. (2005). Vieillissement des composites Mécanismes et méthodologie d'étude. Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites, (AM5320).
- [30] Hedir, A. (2017). Effets des contraintes électriques et des paramètres environnementaux sur les propriétés diélectriques des isolants (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [31] Verdu, J. (1984). Vieillissement des plastiques. Association française de normalisation.
- [32] Pelzer, Q. (2019). Étude du vieillissement des isolants synthétiques des câbles moyenne tension" HTA" (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes).
- [33] Habib, M. I. M. (2013). Applications des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-

Ferrand II).

- [34] Bouguedad, D. (2010). Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [35] Richaud, E., & Verdu, J. (2011). Vieillissement chimique des polymères- Cinétique de dégradation| Techniques de l'Ingénieur. AM3152.
- [36] Verdu, J. (2002). Vieillissement chimique des plastiques: aspects généraux. Ed. Techniques Ingénieur.
- [37] KHELASSI, A. Etude du comportement du polypropylène oxo-biodégradable (Doctoral dissertation, Ecole Nationale Polytechnique).
- [38] Cherfa, N. (2007). Résistance à l'impact d'un polypropylène recyclé (Doctoral dissertation, Boumerdes, Université M'hamed Bougara. Faculté des Sciences de l'ingénieur).
- [39] Levresse, B. (1993). Polyéthylène basse densité. Techniques de l'ingénieur, Traité Génie des procédés J, 6539.
- [40] Yousif, E., & Haddad, R. (2013). Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene. SpringerPlus, 2, 1-32.
- [41] Mertz, G. (2011). Evolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques de composites à base caoutchoucs lors du photo-vieillissement. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [42] Douminge, L. (2010). Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence (Doctoral dissertation, Université de La Rochelle).
- [43] Karpriel, J. (2023). Synthèse par pyrolyse laser de nanoparticules à base de dioxyde de titane et application à la production d'éthylène par photocatalyse (Doctoral dissertation, Université Paris-Saclay).
- [44] Pinochet, N. (2023). Etude du vieillissement des modules photovoltaïques bi-verre en silicium sous rayonnement UV (Doctoral dissertation, Université Clermont Auvergne).
- [45] Hedir, A. (2017). Effets des contraintes électriques et des paramètres environnementaux sur les propriétés diélectriques des isolants (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [46] E. Belhiteche, M.A. Handala, F. Zeboudj "Evaluation of surface degradation of PVC under electrical aging using Dielectric Spectroscopy, SEM and FTIR analysis", 9th International Conference on Insulated Power Cables, Jicable'15 - Versailles 21-25 June, 2015
- [47] V. Sáenz de Juano-Arbona, A. Vallés-Lluch, L. Contat-Rodrigo, A. Ribes-Greus, "Chemical and thermal characterization of high and low-density irradiated polyethylenes", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 86, pp. 1953-1958, 2002.
- [48] Fettah, A. (2019). Étude phytochimique et évaluation de l'activité biologique (antioxydante-antibactérienne) des extraits de la plante *Teucrium polium* L. sous espèce *Thymoides* de

## BIBLIOGRAPHIE

la région Beni Souik, Biskra (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA).

- [49] Amar, Z. H., Chabira, S. F., Sebaa, M., & Ahmed, B. (2019, February). Structural Changes Undergone During Thermal Aging and/or Processing of Unstabilized, Dryblend and Rigid PVC, Investigated by FTIR-ATR and Curve Fitting. In *Annales de Chimie Science des Matériaux* (Vol. 43, No. 1).
- [50] Djemai, H. (2017). Contribution à l'étude de l'endommagement dans les matériaux composites sandwiches (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).

