

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI OUZOU



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

MEMOIRE

Présenté par

NAMANI Farid

En vue de l'obtention du grade de

MAGISTER

Spécialité : **Electrotechnique**

Option : **Entraînements Electriques**

Thème

Effet de l'humidité sur les propriétés électriques du polychlorure de vinyle utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension

Devant le jury composé de :

CHAIBI Rachid	Professeur	UMMTO	Président
NEDJAR Mohammed	Professeur	UMMTO	Rapporteur
MOHELLEBI Hassane	Professeur	UMMTO	Examineur
SADAOUI Youcef	Maître de Conférences A	UMMTO	Examineur
MECHERI Yacine	Maître de Conférences B	UMMTO	Examineur

Soutenu le : 21 / 01 / 2010

Je dédie ce travail à :

 *Mes parents*

 *Mes frères et sœurs*

 *Tous ceux et celles qui me sont chers*

Remerciements

Ce travail a été réalisé sous la direction de M^r M. Nedjar, Professeur à l'UMTO. Je voudrais tout d'abord lui exprimer mes meilleurs sentiments de reconnaissance pour avoir dirigé ce travail, mais aussi pour avoir participé grandement à sa réalisation. Le temps qu'il a voulu me consacrer et sa rigueur scientifique m'ont été d'un réel soutien.

J'adresse mes plus vifs remerciements à M^r. Rachid Chaibi, Professeur à l'UMMTO, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M^r. Hassene Mohllebi, Professeur à l'UMMTO pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie très vivement M^r. Youcef Sadaoui, Maître de conférences à la faculté des sciences au sein de l'UMMTO pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être membre de ce jury.

Mes très vifs remerciements vont à l'égard de M^r. Yacine Mecheri, Maître de conférences à l'UMMTO pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr. S. H. Ould Ouali, Mr. Arezki Diche, Mr. Farid Houcini, Maitres assistants et chargés de cours à l'UMMTO, Mr Slimane Rezgui Maitre assistant à l'UMMTO, pour leurs encouragements et leur soutien pendant toute la formation.

Je suis très reconnaissant à Mr. Rachid Khaili, directeur à la retraite à l'entreprise CABEL qui m'a accordé l'avis favorable pour réaliser la partie expérimentale de ce travail. Je tiens également à adresser un grand merci à l'égard de Mr Chimali, Directeur actuel de CABEL pour ses encouragements.

Je tiens à exprimer mes sentiments de gratitude à Mme. N. Hamadouche et Mr. Samir Cheraba, Mr Abd El Karim Freha, respectivement, chef du département contrôle et qualité, cadre technique et chef de service à l'entreprise CABEL de Gué de Constantine de m'avoir accepté au sein du laboratoire contrôle et qualité, surtout pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je remercie vivement tout le personnel du laboratoire de chimie au sein de l'entreprise CABEL à leur tête Mr. Rachid Belhoucine, Mr. Kamel Mokhtari, Melle S. Messeguem et Mr Maouche pour leur accueil et pour tout ce qu'ils m'ont apporté comme aide surtout dans la réalisation des échantillons.

Ce travail a également été réalisé grâce à la compétence et la sympathie de Mr. Mohamed Garramou, Mr. Mahdi Idri et Mr Slimane Guénda (actuellement à la retraite), chefs de sections au sein du département contrôle et qualité pour leur aide précieuse. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je ne peux oublier de citer les noms de M. Abd Elkader Djarmouni et Mr Hamza, chefs de section (actuellement à la retraite) pour leur aide et encouragements et surtout les moments conviviaux que nous avons passé ensemble et qui resteront gravés à jamais dans ma mémoire. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Que tout le personnel de CABEL ayant contribué pour la réussite de ce travail particulièrement Mr. Ahcène Boudjmai trouvera ici mes sincères remerciements.

Enfin, j'exprime ma grande sympathie à tous mes amis (es) du laboratoire LGE, une pensée toute particulière est adressée à mon ami Ali Bouhedda.

SOMMAIRE

Sommaire

I. Introduction	01
Chapitre 1 Présentation du matériau	
1. Formulation et mise en œuvre du PVC	03
1.1. Préparation du chlorure de vinyle	03
1.2. Polymérisation	04
1.2.1. Différents procédés de polymérisation du monomère	04
1.2.2. Molécule du PVC	05
1.3. Mélange du PVC prêt à l'emploi	07
1.3.1 Adjuvants	07
2. Propriétés du PVC	09
2.1. Propriétés chimiques	09
2.2. Propriétés mécaniques	10
2.3. Propriétés diélectriques	10
2.4. Propriétés thermiques	11
3. Applications	11
Chapitre 2 : Vieillessement hydrolytique des polymères	
1. Vieillessement physique des polymères	12
1.1. Vieillessement physique avec transfert de masse	12
1.1.1. Aspects généraux	12
1.1.2 Pénétration de solvant	14
1.1.2.1 Facteurs d'influence sur l'absorption de solvant	15
1.1.2.2 Conséquences physiques de l'absorption d'un solvant	17
2. Vieillessement hydrolytique des polymères	19
2.1. Réaction d'hydrolyse	19
2.2. Mécanismes	19
2.3. Caractéristiques	20
2.4. Conséquences et cinétique de l'hydrolyse	21
2.5. Méthodes de simulation d'un vieillessement hydrolytique	22
2.5.1. Essais en autoclave	22
2.5.2. Essais en immersion	23
2.5.2. Essais en étuve	23
3. Vieillessement physique par absorption d'eau	23
3.1. Hydrophile d'un polymère	23
3.1.1. Définition	23
3.1.2. Influence de la structure chimique sur la teneur en eau W_m	24
3.1.3. Influence des conditions d'exposition à l'eau	26
3.2. Conséquences physiques de l'absorption d'eau	26
3.2.1. Plastification par l'eau	26
3.2.1.1. Principe de la plastification	26
3.2.1.2. Conséquences de la plastification	27
3.2.2. Gonflement différentiel	28

3.2.3. Endommagement d'un polymère par démixtion	29
3.2.4. Perte d'adjuvants	29
3.2.5. Conséquences sur les propriétés diélectriques	29
4. influence de l'eau sur les câbles électriques	30

Chapitre 3 Techniques expérimentales

1. Préparation des échantillons	32
1.1. Mélangeage	32
1.2. Gélification	33
1.3. Plastification	33
2. Cellule pour vieillissement hydrolytique	35
3. Dispositifs expérimentaux	37
3.1. Pont de Schering	37
3.2. Condensateur à anneau de garde	39
3.3. Régulateur de température	41
3.4. Mégohmmètre	41
3.5. Mesure de la rigidité diélectrique	43

Chapitre 4 : Résultats expérimentaux et interprétations

1. Mode opératoire	45
1.1. Echantillons	45
1.2. Méthode d'essais	45
2. Influence du vieillissement hydrolytique sur les propriétés électriques	45
2.1. Variation du facteur de pertes diélectrique en fonction du temps de vieillissement	46
2.2. Variation de la permittivité relative en fonction du temps de vieillissement	47
2.3. Variation de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement	48
2.4. Variation de la rigidité diélectrique en fonction du temps de vieillissement	48
2.5. Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement	49
3. Variations des propriétés électriques du matériau en fonction de la température avant et après le vieillissement	50
3.1 Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la température	51
3.2. Variation de la constante diélectrique en fonction de la température	52
3.3. Variation de l'indice pertes diélectriques en fonction de la température	53
3.4. Variation de la résistivité transversale en fonction de la température	54
Conclusion	56
Bibliographie	58

INTRODUCTION

Dés les années 50, les câbles électriques moyenne tension (MT) à isolation extrudée ont été utilisés dans les réseaux de transport d'énergie et remplacent peu à peu les diélectriques rubanées à base de papier imprégné d'huile minérale. Par rapport à ce dernier type d'isolation, les matériaux synthétiques à base de polymères tel que le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène (PE), le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC), l'éthylène propylène diène monomère (EPDM), etc....présentent des caractéristiques qui se sont traduites par des avantages techniques et économiques. Parmi ces avantages, on peut retenir :

- facilité de mise en œuvre de ces câbles ;
- Volume réduit ;
- Exploitation aisée et non nécessité de leur entretien ;
- Bonnes propriétés électriques et mécaniques, ainsi qu'une durée de vie largement supérieure à celles des isolants naturels.

L'expérience a montré que les câbles électriques moyenne tension doivent être protégés de l'humidité et de la pénétration d'eau. La protection absolue, cependant consiste à formuler un mélange d'isolation de façon à limiter les effets de l'eau qui peuvent avoir des conséquences sur les propriétés électriques et mécaniques et provoquer un vieillissement hydrolytique ou physique de l'isolation. A long terme ceci peut conduire à un changement de structure du matériau.

De nombreuses études ont été menées concernant le vieillissement des matériaux composites sous l'influence de l'humidité. Cependant, le phénomène est très peu connu pour les polymères malgré que c'est l'un des paramètres susceptible de conduire à un vieillissement prématuré de l'isolation synthétique des câbles haute tension.

Le but de ce travail est d'étudier l'influence de l'humidité sur les propriétés électriques du polychlorure de vinyle (PVC) utilisé dans l'isolation des câbles haute tension. Malgré la limite d'emploi de ce matériau dans l'industrie électrique c'est-à-dire que la tension d'utilisation est limitée à 6/10 kV, il a l'avantage de la non propagation de la flamme. Par conséquent, les câbles isolés au polychlorure de vinyle sont très employés dans des installations électriques où il y a un risque d'incendie. Le travail expérimental a été réalisé au laboratoire de contrôle et qualité de l'entreprise CABEL (ex- ENICAB, sise à Gué de

Constantine, Alger). Les plaques de PVC utilisées ont été fournies par le laboratoire de chimie de la même entreprise.

Le mémoire se présente selon le plan suivant :

Une première partie, constituée de deux chapitres, réservée à une recherche bibliographique. Le premier chapitre est consacré à la présentation du matériau, formulation, mise en œuvre du matériau et aux domaines d'utilisation du PVC comme isolant dans les câbles électriques. Dans le deuxième chapitre, nous avons exposé la diffusion des solvants dans les isolants solides, le vieillissement des polymères sous l'influence de l'eau qui peut être hydrolytique ou bien physique avec perte de masse.

La deuxième partie, constituée des chapitres 3 et 4, est réservée aux travaux expérimentaux. Dans le chapitre 3, nous avons décrit la procédure de mise en œuvre d'une plaque du matériau utilisé. Les différentes méthodes de mesure des paramètres électriques étudiés (facteur de pertes diélectriques, capacité, résistance d'isolement et tension de claquage) ont été présentées. Au quatrième chapitre nous avons rassemblé les résultats concernant les variations des différentes propriétés électriques du matériau en fonction du temps de vieillissement. Ces propriétés sont le facteur de pertes diélectriques, la permittivité relative, la résistivité transversale et la rigidité diélectrique. De plus, nous nous sommes intéressés à l'évolution du facteur de pertes diélectriques, de la permittivité relative et de la résistivité transversale en fonction de la température avant et après vieillissement.

Enfin, dans la conclusion sont rassemblés tous les résultats expérimentaux obtenus et des propositions d'interprétation émises. Il sera question à ce niveau de perspectives sur le travail et une meilleure approche du vieillissement hydrolytique du polychlorure de vinyle.

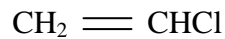
CHAPITRE I

Présentation du matériau

1. Formulation et mise en œuvre du PVC

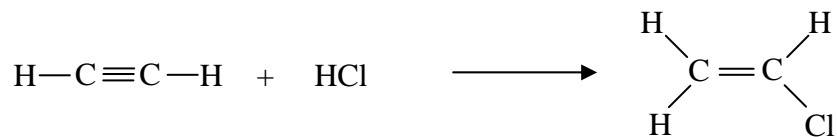
I.1. Préparation du chlorure de vinyle

Le polychlorure de vinyle est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM) ou monochloréthylène [1]. Le chlorure de vinyle monomère CVM est essentiellement produit à partir de 1970, dans des unités de grande capacité pouvant atteindre jusqu'à 500 000 tonnes par année. Sa formule semi - développée est [1] :

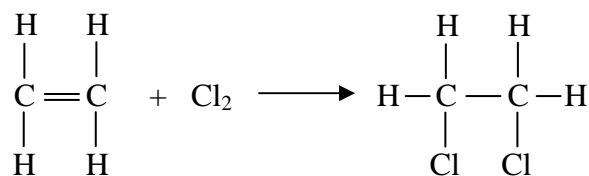


Il existe deux procédés commerciaux principaux utilisés pour la production du chlorure de vinyle monomère [2] :

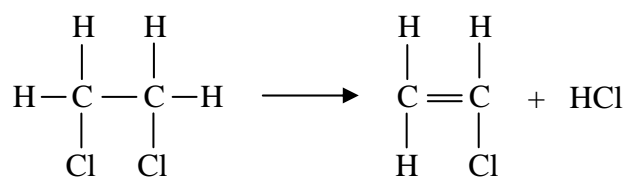
- Ajout du chlorure d'hydrogène (gaz chlorhydrique) à l'acétylène :



- A partir de l'éthylène : consiste à fixer une molécule de chlore sur l'éthylène donnant le dichloréthane.

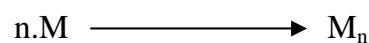


Par déshydrochloruration à haute température, le dichloréthane fournit une molécule de chlorure de vinyle et une autre d'acide chlorhydrique :



I.2. Polymérisation

La polymérisation est un processus qui consiste à additionner bout à bout un grand nombre de molécules pour former une chaîne macromoléculaire de grande longueur. Lorsque les macromolécules sont formées à partir d'un seul type de monomère, elles sont appelées homopolymère. Quand la polymérisation s'effectue en présence de mélanges de différents monomères, on réalise une copolymérisation qui conduit à des copolymères. La polymérisation se produit sous l'effet d'une température et d'une pression élevées ainsi que sous l'influence d'un catalyseur éventuel. Le processus peut être décrit comme suit :



où M représente la molécule du monomère, M_n celle du polymère (macromolécule) et n le degré de polymérisation ou bien le nombre de motifs monomères de la macromolécule.

1.2.1. Différents procédés de polymérisation du chlorure de vinyle monomère

La polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM), conduit à la formation de la molécule du polychlorure de vinyle (PVC). Ce processus peut être réalisé de plusieurs façons et permet l'obtention de résines particulières. Parmi ces procédés, on peut citer :

- Polymérisation en suspension,
- Polymérisation en émulsion,
- Polymérisation en masse.

a) Polymérisation en suspension

Le système réactionnel (monomère + initiateur organo-soluble) est dispersé sous forme de gouttelettes dans un milieu dispersant (eau + colloïde protecteur). Après polymérisation, on obtient des grains de PVC de diamètres moyen d'environ 120 à 150 μm en suspension dans l'eau. Le PVC est séparé de l'eau par essorage ou décantation, puis séché et tamisé.

b) Polymérisation en masse

Dans ce procédé, le monomère est polymérisé en l'absence d'eau ou toute autre milieu. La réaction s'effectue en deux étapes :

- La prépolymérisation : dans laquelle environ 10% du monomère est polymérisé dans des conditions spécifiques pour former des grains de caractéristiques morphologiques définies.
- La deuxième étape consiste à transformer les grains dans le réacteur principal où sont ajoutés du monomère et des initiateurs. Le processus se poursuit par croissance des grains initiaux.

Après élimination du monomère n'ayant pas réagi, le PVC est tamisé et se présente sous forme de grains de diamètre moyen de 120 à 150 μm .

c) Polymérisation en émulsion

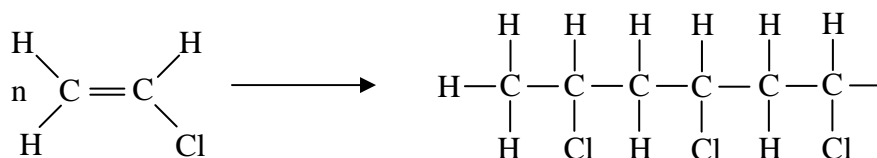
Le monomère est maintenu en émulsion à l'aide d'un agent tensioactif du type savon. La polymérisation est réalisée à l'aide d'un initiateur hydrosoluble et se produit à l'intérieur des micelles (agrégats de molécules de tensioactifs en milieu alcalin).

1.2.2. Molécule du PVC

Comme nous l'avons décrit précédemment, la polymérisation du chlorure de vinyle conduit à la formation de la molécule de PVC. Le processus peut être réalisé de plusieurs façons et permet l'obtention des résines particulières. La polymérisation dépend [3] :

- du procédé d'obtention, à savoir la polymérisation en masse, en suspension ou en émulsion.
- de la longueur de la chaîne ou bien du nombre n de motifs monomères qui constituent la chaîne.
- de l'insertion dans la chaîne de motifs monomères autres que le chlorure de vinyle pour modifier certaines caractéristiques.

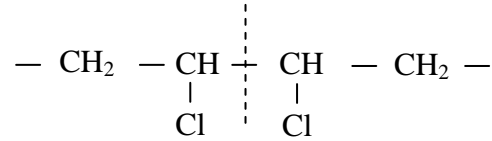
La polymérisation peut être décrite approximativement à l'aide de la formule suivante [2] :



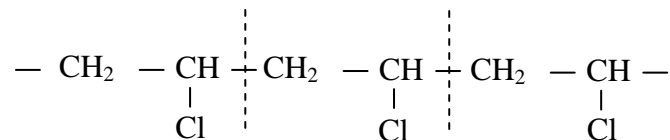
avec $n=3$

La polymérisation peut se faire par plusieurs enchainements [4] :

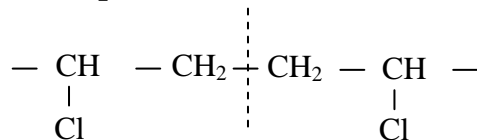
- **enchainement tête à tête :**



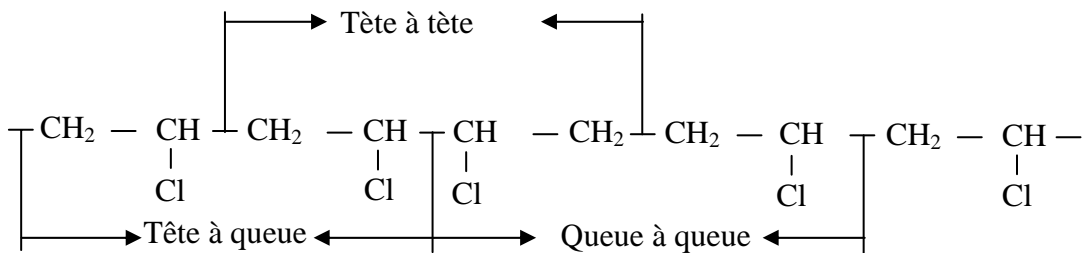
- **Enchainement tête à queue:**



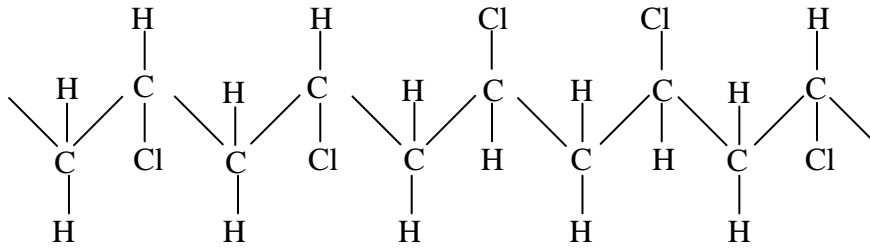
- **Enchainement queue à queue:**



- Il peut y avoir la combinaison des trois modèles simultanément dans la macromolécule



La méthode de polymérisation du polychlorure de vinyle est dite “ radicalaire ” et donne lieu à des structures en chaînes avec une répétition irrégulière des atomes du chlore. Le diamètre des atomes du chlore dont la disposition est aléatoire, est plus grand que celui des atomes d’hydrogène. Ceci empêche la formation de zones cristallines, donc la structure du PVC est essentiellement amorphe. Le schéma d’une chaîne macromoléculaire du PVC est donné ci-dessous [5]:



I.3. Mélange du PVC prêt à l'emploi

1.3.1 Adjuvants

Très souvent, les utilisateurs de PVC préparent eux-mêmes leurs masses plastiques afin de les adapter aux emplois envisagés. Pour être mises en œuvre correctement, les résines de PVC nécessitent d'être formulées, c'est-à-dire de recevoir l'ajout d'adjuvants qui vont d'une part éviter une décomposition du polymère par déhydrochloruration et d'autre part assurer un bon écoulement dans les appareils de transformation.

Les adjuvants sont des substances mélangées physiquement au polymère, destinés à modifier leur comportement rhéologique en machine de transformation, ou bien les propriétés d'usage des matériaux finis (propriétés physiques, stabilité à l'environnement). Les adjuvants sont des composés organiques, organométalliques, souvent de faibles masses moléculaires par rapport à celle du polymère. Une composition à base de PVC peut contenir outre le polymère, un ou plusieurs plastifiants, et éventuellement un ou plusieurs stabilisants, un lubrifiant, une charge, et/ou un ignifugeant, des colorants ou pigments.

a) Plastifiants

Les plastifiants sont les principaux additifs avec les résines des matières plastiques; ils permettent de rendre le matériau moins cassant. Selon la définition donnée dans la norme ISO 472 (1988) (International Organization for Standardization) [6], « le plastifiant est une substance de volatilité faible ou négligeable, incorporée à un plastique, destinée à abaisser son intervalle de ramollissement, faciliter sa mise en œuvre, et augmenter sa flexibilité ou son extensibilité ».

Le moment dipolaire des liaisons C-Cl de la molécule PVC est élevé, ce qui engendre de puissantes liaisons dipolaires entre les différentes chaînes moléculaires. Le rôle du plastifiant est de diminuer ces forces de liaisons et d'abaisser la température de transition vitreuse (environ 78°C pour le PVC pur). Il permet également d'obtenir un comportement

souple du matériau et une meilleure résistance aux chocs à température ambiante [7]. L'incorporation des plastifiants a pour effet d'augmenter l'allongement à la rupture et de diminuer la résistance à la traction, ce qui permet l'obtention de câbles allant du rigide au souple, selon la quantité utilisée.

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

b) Stabilisants

Sous l'effet de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène, les molécules de PVC se dégradent avec départ du chlorure d'hydrogène qui catalyse lui-même la réaction dite « réaction catalytique ». Ce qui se traduit par la déhydrochloruration du polymère donnant lieu à la formation de chaînes conjuguées, ensuite l'apparition d'une coloration jaune, puis brune progressivement [8]. La poursuite intermoléculaire du processus crée une réticulation des chaînes entre elles, conduisant à un produit carboné infusible.

Pour inhiber ou retarder les réactions responsables des dégradations du polymère, on lui incorpore des additifs appelés stabilisants. L'effet de ces derniers est d'éviter ce dégagement d'acide chlorhydrique et à le capter s'il se produit. Pour cela, il empêche l'oxydation et la rupture de liaisons doubles.

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

c) Charges

Ce sont des substances inertes, minérales en général, incorporées dans les mélanges afin de réduire le prix de revient ou améliorer les propriétés diélectriques du produit transformé.

Les principales charges utilisées sont: les carbonates calcium, les kaolins calcinés, le talc, les dolomies, le sulfate de baryum, les oxydes métalliques. Les charges sont utilisées à raison de 5 à 7 parties en poids pour 100 parties de PVC. Au delà de cette proportion, elles influent négativement sur les propriétés mécaniques [9].

d) Lubrifiants

La mise en forme des thermoplastiques n'est possible qu'à l'état fondu ou aux températures supérieures à leur température de transition vitreuse [10]. Dans ces conditions, l'augmentation de la température ne suffit pas à faire baisser suffisamment la viscosité, c'est pourquoi on fait appel à des adjuvants appelés lubrifiants.

La mise en œuvre de polychlorure de vinyle, fait intervenir des forces de frottements entre le polymère et les parois métalliques des machines de transformation et entre les grains ou les macromolécules du polymère lui-même. On distingue deux grandes familles de lubrifiants:

- Les lubrifiants externes : leur rôle est d'éviter ou d'atténuer les frictions du polymère en fusion avec les outils métalliques chauds, par conséquent, empêcher l'adhésion du PVC fondu avec la surface métallique des machines de transformation. Un excès de lubrifiants externes provoque en extrusion par exemple, un patinage de la matière le long de la vis, d'où un faible débit et une mauvaise homogénéisation du mélange.
- Les lubrifiants internes : leur action consiste à réduire les frictions intermoléculaires qui provoquent l'échauffement du polymère et de faciliter l'écoulement de la matière.

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

e) Pigments et colorants

Les colorants et pigments permettent de réaliser la coloration des mélanges et leur introduction doit satisfaire à certaines exigences. Il faut choisir ceux qui résistent sans altération aux températures de mise en œuvre du polymère et aux conditions d'utilisation du produit fini et éventuellement en présence de traces d'acide chlorhydrique. Il faut de plus éviter, sauf dans des cas particuliers, l'emploi de colorants solubles dans les plastifiants qui donneraient lieu à des migrations ou déteintes en surface.

2. Propriétés du PVC

2.1. Propriétés chimiques

- ❖ Le PVC non plastifié a une excellente résistance aux produits chimiques, ce qui permet de l'utiliser dans une gamme étendue d'applications où cette qualité revêt une importance primordiale. Il est sensible à certains solvants organiques (aromatiques,

cétoniques, chlorés,.. etc.). il est également attaqué par le brome et le fluor [1]. La résistance aux agents chimiques du PVC plastifié varie en fonction du type et de la quantité du plastifiant incorporé [1].

- ❖ Lorsque les mélanges de PVC sont correctement formulés, puis transformés, ils présentent une bonne résistance au vieillissement naturel. Cette résistance peut être améliorée par l'addition d'agents de protection anti-UV.

2.2. Propriétés mécaniques

- ❖ Le polychlorure de vinyle présente une bonne résistance à la traction qui varie entre 5,5 à 6 kgf/mm² à 20°C.
- ❖ L'allongement à la rupture est généralement de l'ordre de 100% pour les PVC non plastifiés et varie entre 200 et 400% pour les produits souples. Cette propriété dépend fortement de la vitesse de sollicitation et de la teneur en plastifiant.
- ❖ Le module d'Young peut atteindre 3500 MPa pour les PVC non plastifiés et inférieur à 1500 MPa pour les produits souples. Cette dernière valeur est retenue conventionnellement comme valeur seuil par le comité européen et l'AFNOR pour permettre de distinguer entre le PVC rigide et le PVC souple.
- ❖ Les propriétés mécaniques sont fortement dépendantes de la température. En effet, au dessus de 140 à 150°C, le PVC perd toutes ses propriétés mécaniques. L'allongement à la rupture et la résistance à la traction sont influencés par le taux de plastifiant et par le vieillissement thermique [11].

2.3. Propriétés diélectriques

Les produits à base de PVC présentent généralement de bonnes propriétés d'isolation électriques. Parmi ces caractéristiques on peut citer :

- ❖ La rigidité diélectrique pour une éprouvette de 3 mm d'épaisseur à 20° C est de 37 kV/mm. Elle dépend du taux de plastifiant et du vieillissement thermique [11] ;
- ❖ Le facteur de pertes diélectrique est élevé, il est de l'ordre de 0,015 à 20° C à la fréquence industrielle de 50 Hz ;
- ❖ La permittivité relative $\epsilon_r=3,4$ à 20°C à la fréquence industrielle de 50 Hz ;
- ❖ La résistance transversale est aussi élevée :
 - $\rho_t = 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ à 20°C pour les produits non plastifiés
 - $\rho_t = 10^{10}$ à $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ à 20°C pour les produits plastifiés

- ❖ La dégradation thermique du PVC, caractérisée par un dégagement de gaz chlorhydrique [13,14], provoque une augmentation des pertes diélectriques et une diminution de la résistivité [15,16]. De même, un rétrécissement des éprouvettes et un changement de couleur ont été observés [17].

2.4. Propriétés thermiques

La température de transition vitreuse est élevée, elle se situe entre 75 à 80 °C. A température ambiante, le PVC devient rigide et au dessus de 90°C, il devient caoutchouteux (faible résistance et grande déformation) ce qui le rend impropre à de nombreuses applications sans l'addition de plastifiants. L'incorporation de ces derniers permet de réduire la température de transition vitreuse et la situe entre -10 à -5 °C.

3. Applications

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

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

CHAPITRE II

Vieillessement hydrolytique des polymères

L'eau fait partie de notre environnement naturel et donc de celui de la majorité des matériaux que nous utilisons. On connaît depuis longtemps les effets d'un milieu humide sur la corrosion des métaux, mais on a souvent les idées moins claires en ce qui concerne les matériaux polymères car ces effets peuvent se manifester de façon plus subtile et à long terme et leurs mécanismes peuvent être diversifiés (physiques ou chimiques). Le terme vieillissement désigne toute altération lente et irréversible des propriétés du polymère. Il peut être dû aux effets de l'environnement ou bien à l'instabilité propre du matériau. Cette dégradation peut concerner la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillessement chimique), la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules) ou bien son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contraintes internes,... etc).

1. Vieillessement physique des polymères

Selon J. Verdu [19], tout processus conduisant à une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il ait de modification chimique de ce dernier, est appelé vieillissement physique. On dit que le vieillissement est physique si les propriétés chimiques du polymère ne sont pas affectées :

- Soit à l'échelle moléculaire ;
- Soit à l'échelle macromoléculaire : sans modification de la distribution des masses moléculaires, ni de la densité de réticulation.

Le vieillissement physique peut se produire avec transfert de masse résultant du phénomène de transport (pénétration de solvant, migration d'adjuvants), ou bien sans transfert de masse caractérisé par une modification de la configuration spatiale des macromolécules (relaxation d'enthalpie, de volume, de contraintes, ...), ou bien par les phénomènes de surfaces (fissurations en milieu tensioactif).

1.1. Vieillessement physique avec transfert de masse

1.1.1. Aspects généraux

Les phénomènes de transfert de masse font essentiellement appel aux notions de solubilité, de diffusion et de plastification. Ils peuvent être schématisés comme indiqué sur la figure II.1 [20] :

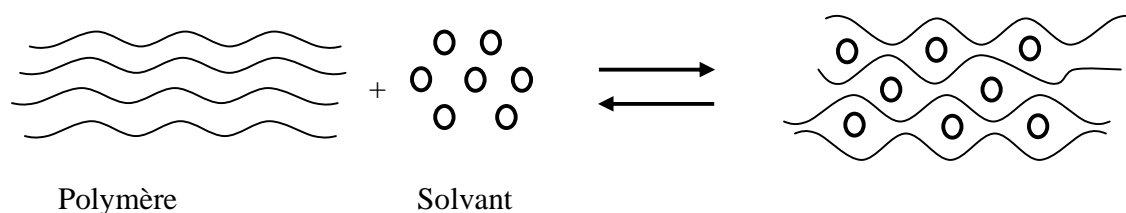


Figure II.1 : schématisation des phénomènes de transfert de masse.

Le nombre de petites molécules susceptibles de s'installer dans le réseau macromoléculaire dépend du nombre de sites accessibles portés par la macromolécule (figure II.2), capables d'établir des interactions avec elles et donc de les retenir. Ces interactions sont essentiellement déterminées par la polarité électrique du groupe en présence. C'est pourquoi la majorité des polymères peu polaires tel que le Polyéthylène (PE) et le Polytétrafluoroéthylène (PTFE) ont peu ou pas d'affinité avec la majorité des solvants.

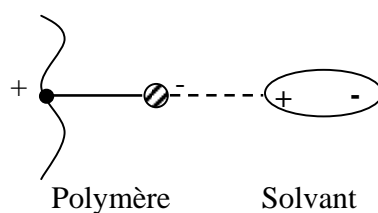


Figure II.2 : interaction polymère - solvant.

Si les polymères comportent des structures polaires, celles-ci peuvent s'associer entre elles et ce phénomène contribue fortement à la cohésion mécanique du matériau. Dans ce cas, pour que le solvant prenne place dans le réseau macromoléculaire, il faut qu'il rompe les interactions polymère-polymère afin d'établir des interactions plus fortes polymères-solvant. Mais il existe des polymères polaires tel qu'un polyamide qui ne présente pas d'affinité pour la majorité des solvants car les interactions polymère-polymère sont plus fortes que la majorité des liaisons solvant qu'il pourrait établir.

Si la pénétration du solvant dans le polymère entraîne la rupture des liaisons secondaires entre macromolécules, la cohésion mécanique que celles-ci assuraient tend à disparaître, le matériau devient alors déformable, d'où le principe de la plastification [20], Cette dernière est délibérément recherchée pour transformer un matériau rigide en un matériau souple.

Les phénomènes de perte de masse peuvent être appréhendés quantitativement par des mesures gravimétriques (figure II.3). L'intérêt de ces méthodes réside dans leur simplicité et leur précision élevée (précision relative : 10^{-4}). Leur principal inconvénient est lié à la présence d'éventuels transferts de masse parasites (dégazage du polymère, perte d'adjuvant compensée par la pénétration de solvants, etc...).

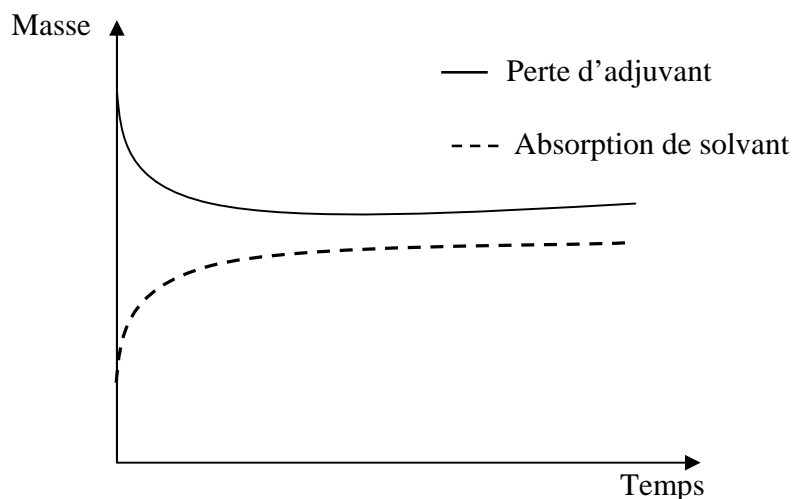


Figure II.3 : Allure de la variation de masse dans le cas des deux transferts [20].

1.1.2. Pénétration de solvant

La pénétration des solvants au sein d'un matériau est gouvernée par les lois de la diffusion qui peuvent prendre des expressions diverses (Fick, Langmuir,...) et parfois complexe si le diffusant modifie la perméabilité de la matrice au fur et à mesure de sa pénétration (plastification, réactions chimiques). Les principaux types de comportements observables sont résumés sur les courbes de la figure II.4. On distingue les cas suivants :

- la courbe 1 représente l'interaction physique pure, elle est réversible après dessiccation du moins du point de vue gravimétrique et en considérant un polymère initialement insoluble dans le milieu considéré.
- La courbe 2 correspond à la réaction chimique conduisant à une augmentation de la masse sèche, c'est l'exemple de la réaction d'addition ou la réaction d'hydrolyse.
- La courbe 3 présente la réaction chimique conduisant à une diminution de la masse sèche du polymère, après une certaine durée de vieillissement [21]. On peut attribuer

ce cas de figure à des dégradations physiques ou chimiques ou à une hydrolyse du matériau. Des groupements chimiques peuvent être arrachés des chaînes du polymère et être évacués dans le solvant, ce qui explique une perte de matière et la baisse de la masse globale [22].

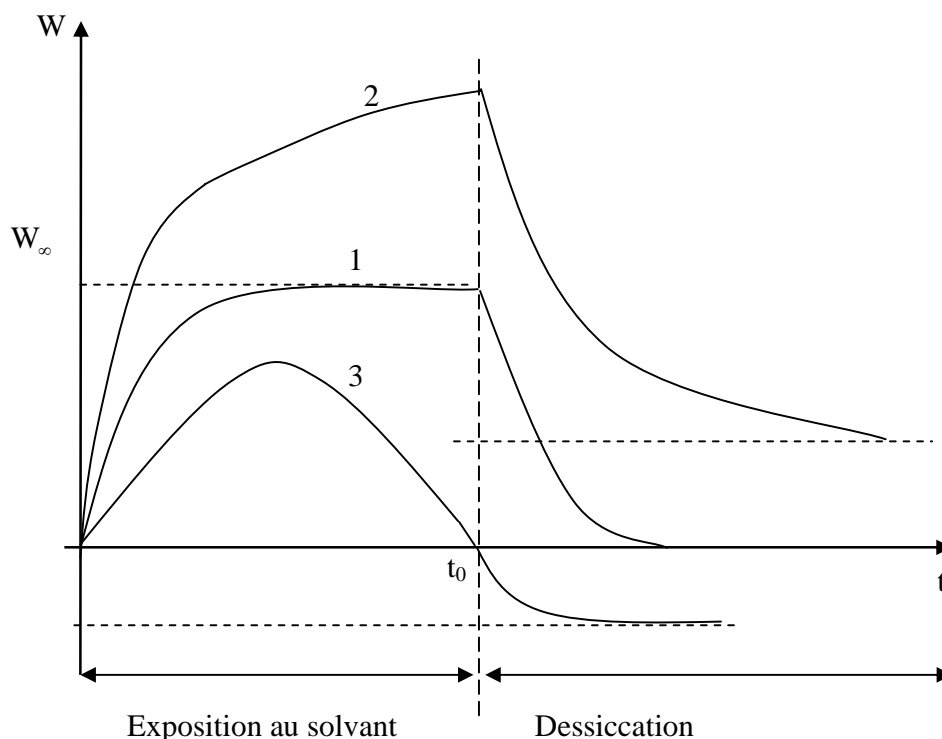


Figure II.4 : Courbe d'absorption ($t < t_0$) et de désorption ($t > t_0$) [19].

1.1.2.1. Facteurs d'influence sur l'absorption de solvant

La pénétration d'un solvant dans un polymère est influencée par les facteurs suivants :

a- La structure chimique du motif structural élémentaire

C'est elle qui détermine l'affinité du polymère pour le solvant considéré. En effet, le solvant peut dissoudre totalement le polymère s'il est linéaire. Selon les lois de la thermodynamique, le coefficient X_{12} appelé coefficient d'interaction polymère-solvant, permet de prévoir l'affinité d'un polymère pour un diffusant. Elle est d'autant plus faible que X_{12} est fort.

Il est donné par l'équation de Flory-Huggins [20]:

$$X_{12} = \frac{V_1}{R.T} (\delta_S - \delta_P)^2 + x_S \quad (\text{II.1})$$

avec :

V_1 : Volume molaire du solvant qui est le rapport entre la masse molaire et la masse volumique ;

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température absolue ;

δ_S : Paramètre de solubilité du solvant ;

δ_P : Paramètre de solubilité du polymère ;

X_S : Terme de correction entropique négligeable si les interactions polymère-solvant sont faibles ;

δ_S et δ_P sont les paramètres de solubilité.

Le paramètre de solubilité est la racine carrée d'une densité d'énergie cohésive.

$$\delta = \sqrt{\frac{E_C}{V}} \quad [\text{J}^{1/2} \cdot \text{m}^{-3/2}] \text{ ou bien souvent en } \text{MPa}^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

avec :

V : volume ;

E_C : énergie cohésive.

Le polychlorure de vinyle (PVC) possède un paramètre de solubilité de l'ordre de $9,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ et celui de l'eau très élevé est de $23,2 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [23].

b- Morphologie

Les zones cristallines peuvent être considérées comme imperméables, donc la solubilité globale dépend du taux de cristallinité. Dans le cas des polymères amorphes, l'état de gélification lors de la mise en œuvre qui détermine la compacité du réseau macromolécule, joue un rôle important, d'ailleurs les défauts de gélifications du polychlorure de vinyle sont révélés à l'aide de l'acétone.

c- Taux de réticulation

Le taux de réticulation joue également un rôle important dans la diffusion des solvants dans les polymères. En effet, la pénétration est d'autant plus aisée que le taux de réticulation est faible.

1.1.2.2. Conséquences physiques de l'absorption d'un solvant

a- Plastification

D'après J. Verdu [19], toute modification de la structure ou de la composition d'un polymère est due à la plastification de celui-ci. La plastification d'un polymère se traduit par la diminution concomitante de la température de transition vitreuse et du seuil de plasticité ou d'endommagement. L'exemple typique est celui des polyamides en atmosphère humide. C'est le cas du PA 6-6 sec, où sa contrainte en traction dépasse 80 MPa et l'allongement à la rupture est d'environ 50 % à 25 °C. Pour le polymère saturé en eau (8,5 % en poids), la contrainte au seuil est inférieure à 40 MPa et l'allongement à la rupture dépasse 300 % [20].

La température de transition vitreuse T_v peut être calculée en fonction de la concentration en solvant à l'aide de la théorie du volume libre [24] :

$$T_v = \frac{\alpha_p \cdot v_p \cdot T_{g_p} + \alpha_d (1 - v_p) T_{g_d}}{\alpha_p v_p + \alpha_d (1 - v_p)} \quad (\text{II.3})$$

avec :

$T_{g_p} = T_g$ du polymère sec ;

α_p ; Coefficient de dilatation du polymère ;

α_d ; Coefficient de dilatation du solvant ;

v_p ; Fraction volumique du polymère dans l'échantillon gonflé;

T_{g_d} : Température de transition vitreuse du solvant.

La variation de la température de transition vitreuse peut atteindre 30 °C dans le cas d'un époxy contenant 2 à 3 % d'eau [24].

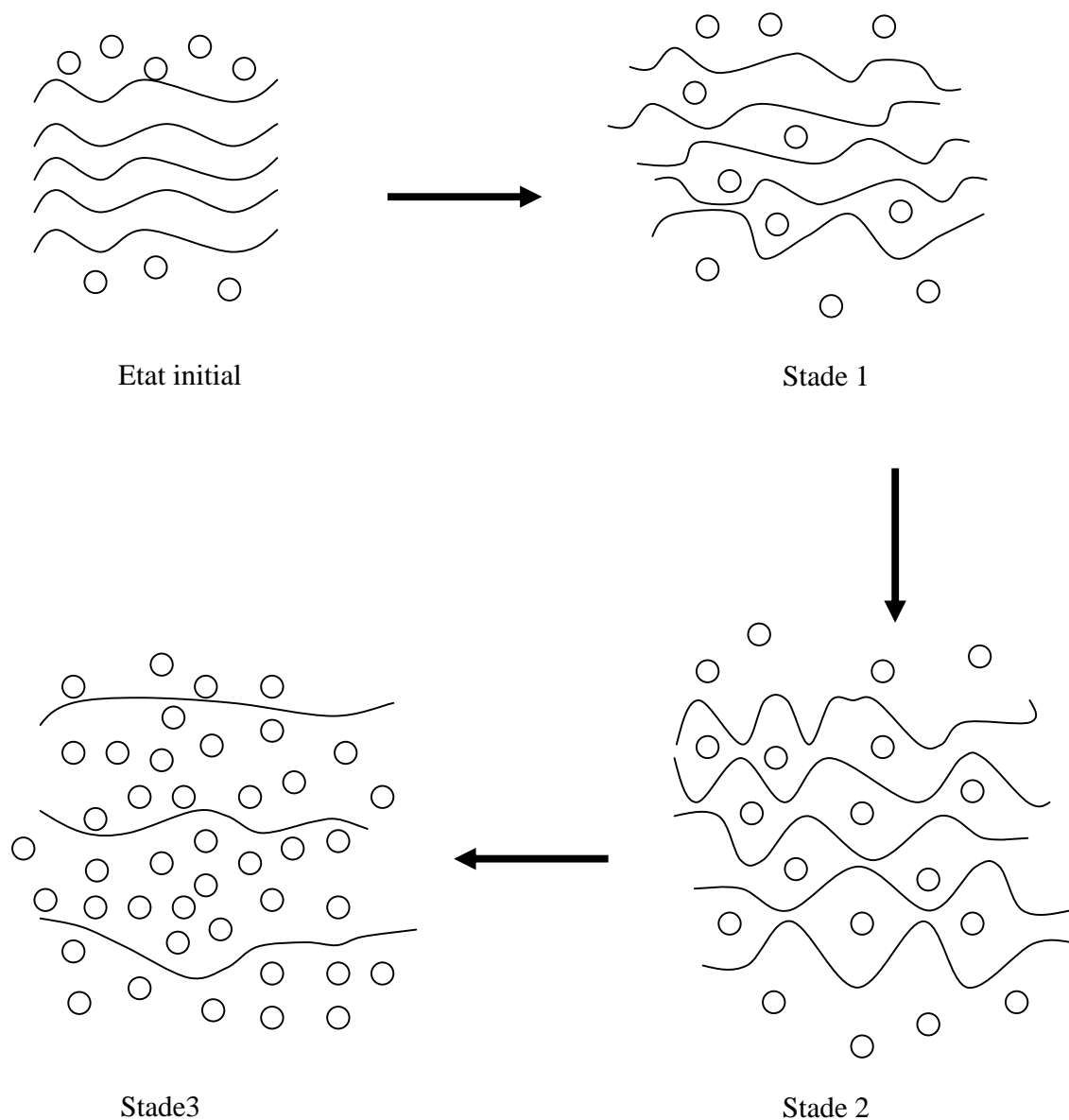
b- Gonflement

Figure II.5 : Schématisation de la diffusion d'un solvant dans le polymère.

○ : Molécule de solvant ~~~~~ : chaîne macromoléculaire.

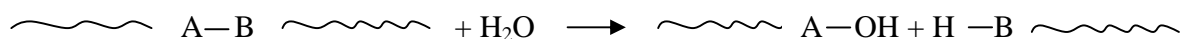
La pénétration d'un solvant dans un polymère peut être schématisée comme indiqué sur la figure II.5 [25]. Le processus peut atteindre l'équilibre au stade 1 correspondant à une faible teneur en eau ou au stade 2 où la pénétration du solvant est très forte. Le phénomène peut aller jusqu'à la dissolution du polymère dans le solvant, comme l'indique la figure II.5 (stade 3).

Dans la pratique, un gonflement, même limité, peut provoquer des problèmes d'instabilité dimensionnelle et éventuellement, développer des contraintes internes.

2. Vieillessement hydrolytique des polymères

2.1. Réaction d'hydrolyse

Nous avons vu, précédemment, que les polymères absorbent une quantité plus ou moins importante d'eau en fonction de leur structure et en particulier de la polarité de leur motif monomère. Dans certains cas, le polymère ne se contente pas de fixer les molécules d'eau, il réagit plus ou moins rapidement avec elles. Le cas le plus fréquent et le plus important sur le plan pratique peut être décrit comme suit [26] :

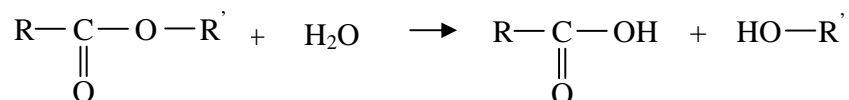


Cette réaction conduit à la coupure de chaînes entre nœuds de réticulation et ainsi création de fragments de chaînes macromoléculaires se retrouvant libres dans le réseau et pouvant diffuser vers le milieu extérieur. On parle dans ce cas de lessivage. Il se crée un volume libre qui peut accueillir des molécules d'eau supplémentaires [22].

2.2. Mécanismes

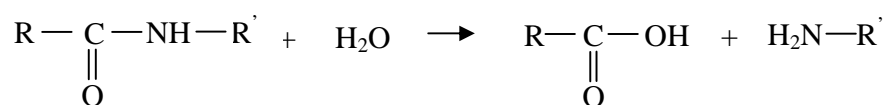
Il existe trois mécanismes qui font intervenir les groupes suivants [20] :

a- Groupe ester

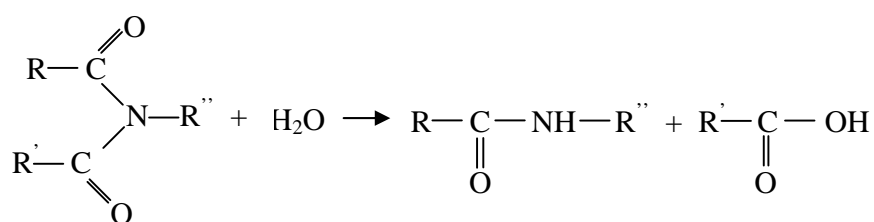


Ce groupe peut se trouver dans :

- les polyesters linéaires ;
- les polyesters tridimensionnels ;
- les polyuréthanes-polyesters ;
- les poly époxy réticulés par des anhydrides.

b- Groupe amide :

On le trouve dans les polyamides et les poly (amides-imides)

c- Groupe imide

On le trouve dans les polyimides et les poly (amides-imides).

2.3. Caractéristiques

Les phénomènes d'hydrolyse ont un certain nombre de caractéristiques communes [27] :

- a-** ils sont généralement très lents à température ambiante, la vitesse de l'acte chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlé par la diffusion de l'eau dans le matériau. Dans ce cas, les effets de l'hydrolyse se manifestent à long terme (plusieurs mois ou plusieurs années).
- b-** Les effets de l'hydrolyse se superposent aux effets physiques de l'absorption d'eau. Ces derniers effets seuls sont réversibles. En effet, dans le cas où le matériau n'est pas endommagé, on observe une stabilisation lorsque celui-ci est parvenu à saturation. Comme l'indique la figure II.6, lorsque $t < t_1$, (période initiale) les phénomènes physiques prédominent et lorsque $t > t_1$, le processus se stabilise. D'après la courbe 2 de la même figure, contrairement aux effets physiques, les effets de l'hydrolyse d'un polymère sont irréversibles et ils entraînent la disparition du palier de la stabilisation ($t > t_1$).

- c- L'hydrolyse est une réaction activée par une élévation de la température, elle devient très rapide aux températures de mise en œuvre du polymère, d'où la nécessité d'une dessiccation des poudres et granulés avant la mise en œuvre.
- d- L'hydrolyse est une réaction susceptible d'être catalysée par des agents chimiques divers, tels que les ions H^+ , OH^- , métaux de transition, ...etc., d'où l'importance du milieu réactionnel sur le vieillissement.

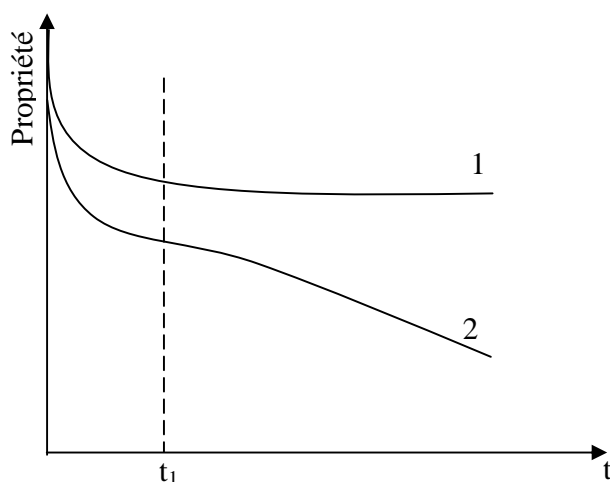


Figure II.6 : Evolution d'une propriété d'un polymère hydrophile en fonction du temps d'exposition au milieu humide [27].

2.4. Conséquences et cinétique de l'hydrolyse

L'hydrolyse d'un polymère se traduit par des coupures de chaînes, d'où une diminution de la masse moléculaire ou de la densité de réticulation qui peut être utilisée pour caractériser l'avancement de la réaction d'hydrolyse. La coupure de chaînes crée de nouvelles macromolécules, on peut ainsi écrire dans le cas d'un polymère linéaire [27]:

$$\frac{1}{\overline{M}_t} - \frac{1}{\overline{M}_0} = n_t \quad (\text{II.4})$$

avec :

\overline{M}_t : Masse molaire moyenne au temps t d'exposition ;

\overline{M}_0 : Masse molaire moyenne initiale ;

n_t : Nombre de moles de coupure de chaînes au temps t dans 1 gramme d'échantillon.

La cinétique de dégradation se présentera alors sous la forme $n_t = f(t)$, ce qui permettra la détermination de manière conventionnelle la vitesse et les énergies d'activation qui, pourront être utilisées dans un modèle mathématique de comportement à long terme, afin de faire une prédiction de la durée de vie. Dans le cas où la mesure des masses molaires n'est pas possible, l'indice de fluidité à chaud [28] peut être utilisé, ou même les propriétés mécaniques, en ayant conscience que dans ce dernier cas, la relation avec la structure chimique n'est pas évidente [27].

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

2.5. Méthodes de simulation d'un vieillissement hydrolytique

Plusieurs méthodes d'essais ont été proposées pour caractériser le vieillissement hydrolytique des polymères, celui-ci peut être physique par absorption d'eau ou bien par hydrolyse (rupture de chaînes). Parmi ces méthodes proposées, on cite ;

- Essais en autoclave :
- Essais en étuve ;
- Essais en immersion.

2.5.1. Essais en autoclave

La méthode a été proposée par Vondracek [29], elle consiste à utiliser des échantillons circulaires ayant 1,25 cm d'épaisseur et 5,7 cm de diamètre, sous les conditions suivantes :

- température ; $118 \text{ °C} \pm 3 \text{ °C}$;
- pression ; $1,8 \pm 0,4$ bars ;
- l'autoclave doit être purgé 30 minutes avant l'exposition du matériau au vieillissement.

Ces essais permettent l'obtention d'une dégradation intense en quelques jours. En effet, l'auteur a constaté une chute des résistances en traction très considérable avant que la dureté atteigne 75 % de sa valeur initiale.

2.5.2. Essais en immersion

La méthode d'immersion dans l'eau est normalisée par la norme française NF 51-166 [30]. Cette dernière exige que la composition de l'eau doit être contrôlée (eau déminéralisée) et la température recommandée est de $23^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ et 100°C . Cette méthode constitue un moyen relativement simple et rapide pour l'étude des dégradations hydrolytiques. Son principal inconvénient est qu'elle ne tient pas compte de l'effet de l'hygrométrie relative.

2.5.2. Essais en étuve

Cette méthode est utilisée pour caractériser une évolution à long terme, éventuellement plusieurs années de vieillissement naturel. Les résultats peuvent être exploités pour réaliser un modèle prévisionnel de durée de vie à deux paramètres qui sont la température et l'humidité relative. La norme française NFT 51 162 [31], préconise l'utilisation des conditions suivantes :

- hygrométrie relative : $93\% \pm 2-3\%$ HR ;
- température : 40°C , 55°C et 70°C , régulée à $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

3. Vieillessement physique par absorption d'eau

3.1. Hydrophile d'un polymère

3.1.1. Définition

L'hydrophile d'un polymère peut être apprécié d'après la quantité d'eau W_m (exprimée généralement en %) qu'il est capable d'absorber à l'équilibre, dans un milieu isotherme à taux hygrométrique constant proche de 100% HR. Le temps au bout duquel cet équilibre est atteint est donné par la relation suivante [27]:

$$t = \frac{L^2}{D} \quad (\text{II.5})$$

avec ;

L ; épaisseur de l'échantillon ;

D ; coefficient de diffusion de l'eau dans le polymère, compris entre 10^{-11} et 10^{-14} ;

Plusieurs méthodes sont proposées pour mesurer la quantité d'eau absorbé par un polymère. Les mesures gravimétriques sont les plus fréquemment utilisées. On peut, dans certains cas, leur préférer les méthodes suivantes [19]:

- Pour les faibles concentrations : mise en solution et dosage chimique de H_2O , la méthode classique de Karl Fischer est utilisée uniquement dans le cas des polymères linéaires.
- Spectroscopie diélectrique (bande d'absorption de l'eau), RMN large bande. Sur la figure II.7 est présenté un spectre RMN d'un polymère sec (a), et celui d'un polymère humide (b). on constate que la bande étroite est due à la mobilité des protons de l'eau par rapport à ceux du polymère. Cette méthode permet également de distinguer l'eau à l'état libre et l'eau liée par liaisons hydrogène au polymère.
- Spectrophotométrie infrarouge IR par transformée de Fourier dans le proche IR).



Figure II.7 : Spectre RMN des protons. (a : polymère sec ; b : polymère humide)

3.1.2. Influence de la structure chimique sur la teneur en eau W_m

Nous avons vu précédemment que l'un des facteurs qui peuvent influencer la diffusion d'un solvant dans un polymère, est la structure chimique de celui-ci. Le problème peut être abordé par l'étude des paramètres de solubilité. Sachant que l'eau se distingue des autres solvants usuels par son paramètre de solubilité très élevé $\delta_p = 40 \text{ MPa}^{1/2}$, alors que peu de polymères dépasse $30 \text{ MPa}^{1/2}$. Van Krevelem tire la règle grossière suivante [32]; « un polymère est d'autant plus hydrophile que son paramètre de solubilité est plus élevé ». Cette règle a été affinée en ne considérant non pas le paramètre de solubilité global, mais les paramètres de solubilité partiels δ_d , δ_p et δ_h respectivement liés aux forces de dispersion (London), aux interactions dipolaires (Debye, Keesom) et aux liaisons hydrogènes. La règle serait alors « un polymère est d'autant plus hydrophile que son paramètre de solubilité partiel

relatif aux liaisons hydrogènes est élevé ». L'inconvénient de cette méthode réside dans la faculté de déterminer δ_h . Van Krevelem propose une règle empirique [32] « l'absorption d'eau est une fonction molaire additive ». Cette méthode a d'assez bonnes qualités prédictives. Elle s'énonce comme suit [27]:

$$H = \frac{W_m \cdot M}{1800} \quad (\text{II.6})$$

avec :

M : Masse molaire de l'unité monomère représentative de la structure du polymère, exprimée en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$;

H : Nombre de moles d'eau absorbé ;

W_m : Teneur en eau exprimée en % .

La règle s'exprime par la relation suivante :

$$H = a_1 H_1 + a_2 H_2 + \dots + a_i H_i \quad (\text{II.7})$$

où a_i est le nombre de groupements de type i, dont la contribution molaire à l'absorption d'eau est H_i dans l'unité structurale considérée.

Cette relation est implicitement basée sur l'hypothèse que la contribution d'un groupement donné est indépendante de son environnement structural. Il existe des valeurs universels de H_i [27]:

- $H_i = 0$ correspond aux groupements hydrocarbonés et fluorés ;
- $H_i = 0,1$ à $0,3$ pour les groupements modérément polaires comme les esters, éthers, ... ;
- $H_i = 1$ à 2 pour les groupements donneurs de liaisons hydrogènes (acides, alcools, amides,...) ;

On peut prédire alors que les polymères hydrocarbonés et halogénés comme le Polyéthylène (PE), Polypropylène (PP), Polystyrène (PS), Polychlorure de vinyle (PVC),etc, absorbent peu d'eau (moins de 0,2% en masse). Par contre le Polyméthacrylate de méthyle

(PMMA), les polyesters, le polycarbonate,...etc, qui comportent des groupements modérément polaires absorbent entre 0,5 et 2% en masse d'eau [27].

3.1.3. Influence des conditions d'exposition à l'eau

En milieu atmosphérique, la concentration d'eau à l'équilibre dans un polymère W_m est une fonction croissante de l'hygrométrie relative HR. Généralement, on écrit [33]:

$$W_m = K.(HR)^\alpha \quad (\text{II.8})$$

avec :

K: Constante dépendante de la nature du polymère et de la température ;

α : Exposant généralement voisin de l'unité sauf complications liées à une démixtion.

Dans un milieu liquide, la teneur en eau W_m est liée au potentiel chimique de l'eau. Autrement dit, elle tend à diminuer lorsque la concentration en soluté augmente. L'une des conséquences pratiques est que l'eau pure est généralement plus agressive par rapport à l'eau de mer.

En l'absence de complications liées à la fissuration, solubilisation d'une partie du matériau, ..., on obtient des valeurs comparables de la teneur en eau dans les deux cas d'exposition, soit en atmosphère saturée ou bien en immersion dans l'eau.

3.2. Conséquences physiques de l'absorption d'eau

3.2.1. Plastification par l'eau

3.2.1.1. Principe de la plastification

Les effets de la plastification sont très visibles dans le cas des polymères les plus hydrophiles, tels que les polyamides et les polyépoxydes. Lorsque les molécules d'eau pénètrent dans le réseau macromoléculaire, elles brisent les liaisons secondaires entre groupes polaires portés par des chaînes voisines pour établir des liaisons préférentielles entre eux. Le processus de la plastification est schématisé sur la figure II.8.

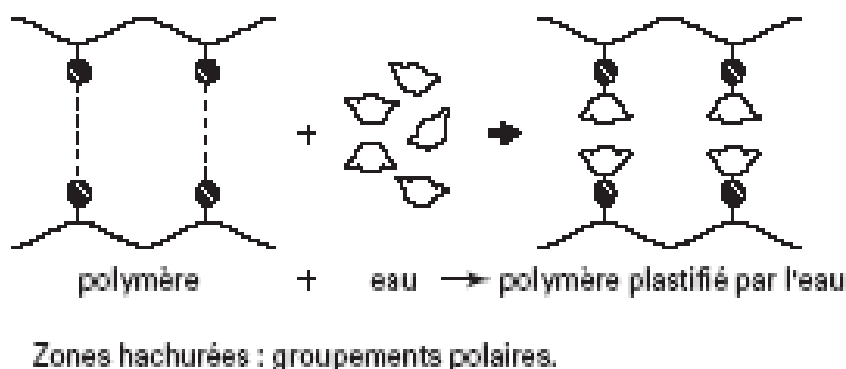


Figure II.8 : Effet de la plastification d'une macromolécule.

En l'absence de réaction d'hydrolyse, les effets de la plastification sont réversibles, autrement dit, les propriétés initiales sont restaurées après dessiccation. D'autre part, les effets de la plastification n'évoluent plus dès lors que le matériau est saturé.

3.2.1.2. Conséquences de la plastification

La présence d'eau dans un réseau macromoléculaire peut entraîner le matériau aux conséquences suivantes :

- la plastification d'un matériau par l'eau détruit partiellement la cohésion mécanique du réseau macromoléculaire, assurée initialement par les liaisons secondaires, augmentant ainsi la mobilité moléculaire.
- Diminution de la température de transition vitreuse T_g . En effet, selon des études effectuées sur des époxydes réticulés par des amines, la chute de T_g peut atteindre 30 à 40°C pour une absorption d'eau de 2 à 3%, elle peut aller jusqu'à 80°C pour les systèmes absorbant plus de 6 %. Le phénomène peut être théoriquement prédit [34, 35].
- Un gonflement qui peut être également prédit théoriquement [35].

La plastification d'un matériau par absorption d'eau est théoriquement réversible, cependant, cette réversibilité peut être altérée par divers phénomènes :

- rupture par gonflement différentiel ;
- hydrolyse ;
- relaxation de contraintes résiduelles, facilitée par l'état de plastification ;

- réarrangements morphologiques divers (par exemple post-cristallisation).

3.2.2. Gonflement différentiel

a- Au niveau microscopique

Si le matériau est hétérogène (cas des polyamides par exemple), seule la phase amorphe qui subit un gonflement par l'eau, par contre la phase cristalline demeurant stable. Par conséquent, des contraintes peuvent se développer à l'interface, qui peuvent éventuellement conduire à une rupture mécanochimiques de la chaîne [36].

b- Au niveau macroscopique

On distingue deux types de mécanismes de vieillissement impliquant des gonflements différentiels:

- **Matériaux composites** : dans ce cas, seule la matrice absorbe les solvants, ce qui se traduit par un gonflement différentiel charge-matrice, d'où la fatigue mécanique de l'interface. La rupture des liaisons à ce niveau entraîne une chute des propriétés mécaniques. Le vide ainsi créé entre la charge et la matrice devient un site d'accueil et de cheminement du solvant, ce qui accélère le processus de ruine. C'est l'une des raisons pour lesquelles le choix et l'application d'agents de couplage sont souvent déterminants en ce qui concerne les propriétés à long terme.
- **Gonflement différentiel surface - cœur** : quand un solvant diffuse dans un polymère, il induit un gonflement. En régime transitoire, les zones superficielles et les zones internes du matériau contiennent des quantités différentes de solvant, ce qui implique un gonflement différentiel générant des contraintes dans l'échantillon qui disparaissent lorsque l'équilibre est atteint donc une concentration constante en solvant dans l'épaisseur de l'éprouvette. Au cours d'un essai de sorption, les zones superficielles sont sollicitées en compression et les zones centrales en traction. La contrainte maximale en traction étant trois fois plus faible que la contrainte en compression. Lors de la désorption, une situation inverse qui apparaît.

Dans le cas où le matériau à la fois hydrophile et rigide, les contraintes développées par un gonflement différentiel peuvent localement dépasser le seuil au delà duquel apparaît un

endommagement irréversible du matériau. Le calcul des contraintes induites par le gonflement différentiel se fait en utilisant les modèles théoriques de Fick ou de Langmuir [37], ou bien en connaissant les paramètres mécaniques, et la relation entre la teneur en eau et le taux de gonflement [38].

3.2.3. Endommagement d'un polymère par démixtion

L'absorption d'eau par un polymère peut être décrite comme étant l'évolution du système vers un équilibre. Ce dernier joue le rôle d'un régulateur. Pourtant, dans certains cas qui semblent violer les lois de la thermodynamique, on a observé que le système dépasse l'état d'équilibre et subit une démixtion. Une partie de l'eau absorbée se retrouvant dans des microcavités. Ce phénomène peut avoir des effets défavorables sur le comportement mécanique, ce qui se traduit par un endommagement par démixtion. On distingue deux mécanismes :

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

3.2.4. Perte d'adjuvants

Il semble que, pour certains polymères, lors de l'immersion ou d'aspersion (pluie), on peut observer l'extraction de plastifiants, de stabilisants, et d'autres adjuvants ou celle de leurs produits d'hydrolyse. C'est le cas du phtalate de butyle qui est assez facilement extrait par l'eau. Par ailleurs le phénomène d'extraction peut contribuer à raccourcir considérablement la durée de vie d'un matériau en vieillissement naturel si les adjuvants en cause sont des stabilisants.

3.2.5. Conséquences sur les propriétés diélectriques

En plus des propriétés mécaniques et chimiques des polymères, d'autres conséquences de l'absorption d'eau peuvent apparaître sur les propriétés diélectriques. La teneur en eau se traduit par une diminution des propriétés diélectriques. En effet, le facteur de dissipation augmente et la rigidité diélectrique diminue [39].

L'humidité a une très grande influence sur la résistivité des matériaux isolants. Cette dernière diminue en fonction de la teneur en eau. La variation de la résistivité en fonction de la teneur en eau W_m (rapportée au produit supposé sec) peut prendre les deux formes principales suivantes [39] :

$$\rho = \rho_0 \exp(-\alpha \cdot W_m). \quad (\text{II.9})$$

ou bien :

$$\rho = \rho'_0 \cdot W_m^{-n} \quad (\text{II.10})$$

avec :

α et n : constantes caractéristiques du matériau ;

ρ'_0 et ρ_0 : résistivités initiales.

Selon le domaine des valeurs de la teneur en eau, les deux formes de lois peuvent être vérifiées sur le même produit.

4. Influence de l'eau sur les câbles électriques.

De nombreuses mesures de taux d'humidité ont été faites sur des échantillons de polyéthylène basse densité (PEBD) ou de polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) provenant soit de câbles claqués en exploitation, soit de câbles essayés en laboratoire. Ces mesures permettent d'apprécier l'importance du rôle de l'eau dans les isolations de câbles et leur influence sur les propriétés diélectriques.

E.Favrie et H.Auclair [40] ont constaté des différences de solubilités de l'eau, selon qu'elle pénètre par l'âme ou par la gaine externe du câble isolé au PRC. Selon ces auteures, la solubilité est plus importante lorsque l'eau pénètre par l'âme et qu'il existe un gradient de température dans l'isolation. Si l'isolation en contact avec l'âme est à une température plus élevée qu'au voisinage de la gaine externe, la solubilité est plus importante vers le milieu de l'isolation. Dans le cas d'une pénétration par la gaine externe, la répartition est à peu près uniforme avec une solubilité légèrement plus forte du côté gaine. L'absorption d'eau dans un câble électrique dépend de plusieurs facteurs, parmi les plus importants, on cite [41] :

- La valeur de la tension appliquée : la solubilité est proportionnelle à la tension appliquée.
- La pression de moulage appliquée au cours de la fabrication : l'eau pénètre dans les microvides existant dans le polyéthylène (PE) que dans les régions amorphes entre les sphérulites.

- La nature des ions dissous dans l'eau et leur concentration. Le passage de l'eau dans le polyéthylène étant attribué à l'action du champ électrique sur les ions hydratés qui migrent de l'électrolyse dans le polymère.

CHAPITRE III

Techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré aux différents essais effectués au Laboratoire de contrôle et qualité de l'entreprise CABEL (Câblerie Electrique d'Alger). Avant de procéder à la présentation du travail expérimental, il nous semble impératif de donner une description des appareils utilisés, ainsi qu'une présentation du procédé de mise en œuvre du matériau c'est-à-dire le polychlorure de vinyle (PVC) et de ses différents adjuvants.

1. Préparation des échantillons

Le matériau utilisé est le polychlorure de vinyle connu sous le nom de PVC/B décrit dans la norme CEI 60502-2 [42]. Il est destiné à la fabrication de câbles électriques moyenne tension (6 /10 kV). Les plaques utilisées pour nos expériences ont été confectionnées au Laboratoire de Chimie de l'entreprise CABEL. La mise en oeuvre d'une plaque se fait selon les étapes suivantes :

1.1. Mélangeage

La résine de base utilisée est commercialisée par la société américaine INC USA sous l'appellation SHEINTECH SE 1200. Elle a été importée, sous forme de poudre blanche dans des sacs. Cette résine a été obtenue après une polymérisation en suspension. Ses principales caractéristiques sont [43].:

- K-Value désignant le poids moléculaire de la résine. Ce paramètre est spécifique pour chaque application. Dans le domaine de l'industrie des câbles électriques, sa valeur est comprise entre 70,2 à 72,0
- La masse volumique de la résine varie entre 0,451 à 0,601 g/cm³.
- La viscosité est de l'ordre de 0,900 à 1,030

La première étape consiste en la pesée de la résine de PVC et des différents adjuvants. L'ensemble composé de résine, stabilisant et charge, a été introduit dans la cuve du mélange interne présenté à la figure III.1. Après environ 5 minutes de mélangeage, nous avons ajouté le plastifiant qui est le Di-Iso Decyl Phtalate (DIDP). Ce dernier a été fourni par la société générale des plastifiants (Tunisie). C'est un liquide huileux limpide stabilisé au Bio-Phénol (BPA) [44]. Ce dernier est résistant à la chaleur; il est introduit à raison de 0,05% dans le plastifiant. Lorsque la température à l'intérieur du dispositif a atteint 80 à

100 °C et que le mélange paraît sec, la trappe de vidange a été ouverte. Ensuite le mélange a été prélevé.



Figure III.1 : Mélangeur interne

1.2. Gélification

Le mélange sous forme de poudre sèche (dry blend) a été introduit dans un mélangeur à cylindres du type F-H.PAPENNIER tournant à 20 tr/min et présenté à la Figure III.2. L'écartement entre les deux cylindres a été réglé selon le produit à mettre en œuvre et l'épaisseur de la plaque désirée (2 mm dans notre cas). Il est chauffé jusqu'à 140°C pendant environ 4 mn afin de permettre une bonne liaison entre la résine et les additifs. Ce processus a été suivi jusqu'à l'obtention d'un bourrelet. Ainsi, nous avons obtenu des plaques ayant une épaisseur supérieure à celle désirée. Cette opération est connue sous le nom de gélification.

1.2. Plastification

L'ensemble est retiré du mélangeur sous forme de lambeaux puis découpé en plaques dont les épaisseurs sont supérieures à celle souhaitée qui est de 2 mm. Après avoir chauffé le moule de la presse de type Foutline à la température de plastification (170°C) pendant 20 min, les plaques obtenues ont été placées entre les armatures métalliques pendant environ 5 min. Cette presse exerce sur la plaque une force de compression de 250 à 350 kN.



Figure III.2 : Mélangeur à cylindres de type P-H PAPENNIER

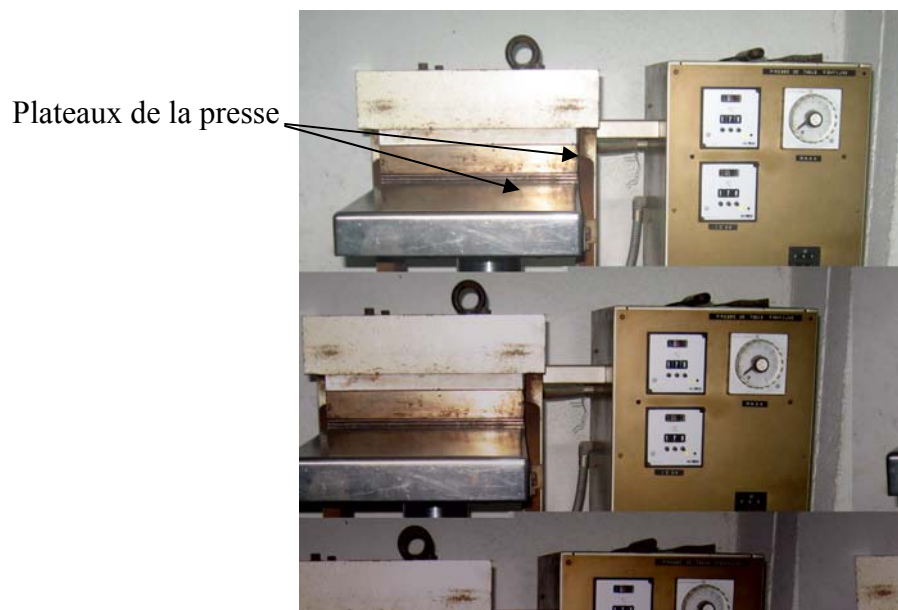


Figure III.3 : Presse de type Fontline.

La figure III.3 présente le moule utilisé. A la fin de cette opération, nous obtenons une plaque sous forme de carré ayant environ 25 cm de côté et 2 mm d'épaisseur. Cette phase est désignée sous le nom de plastification.

2. Cellule pour vieillissement hydrolytique

Pour étudier l'influence du vieillissement hydrolytique sur les propriétés diélectriques du polymère, une population de 12 plaques du matériau décrites auparavant ont été exposées à l'action de l'humidité.

La figure III.4 illustre la chambre d'essais de vieillissement de type TK 125 utilisée. Le dispositif muni d'un bac rempli d'eau est chauffé à l'aide d'une résistance électrique. Les plaques ont été suspendues à la partie supérieure de la cellule comme le montre la Figure III.4. Chaque plaque est séparée de la voisine d'une distance d'environ 0,5 cm. La cellule est munie d'un thermomètre permettant de mesurer la température. Cette dernière varie entre 33 et 35°C. Le taux d'humidité relative, mesuré avec un hygromètre, est de 100%,

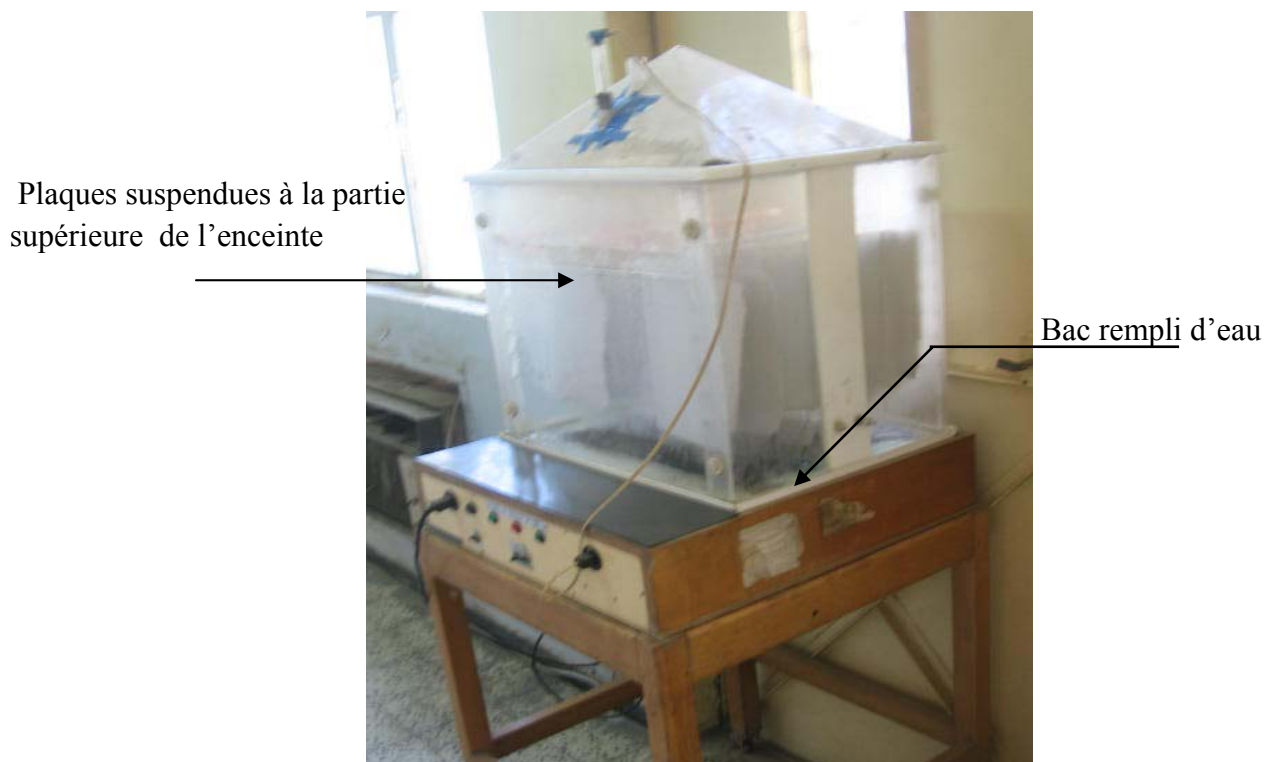


Figure III.4 : Chambre d'essais de vieillissement de type TK125.

Le temps de prélèvement des plaques est de 21 jours. La plaque retirée a été découpée en plusieurs éprouvettes circulaires de 7,5 cm de diamètre. La figure III.5 montre un échantillon réalisé. Avant les essais électriques, les éprouvettes ont été conditionnées pendant au moins 24 h dans un dessiccateur contenant du silicagel conformément aux recommandations de la norme DIN53841 / VDE 0303 [45]. Le conditionnement permet d'éliminer toute présence d'humidité. La figure III.6 montre des échantillons au cours de conditionnement.



Figure III.5 : Eprouvette



Figure III.6 : Dessiccateur et échantillons durant le conditionnement.

3. Dispositifs expérimentaux

Afin d'étudier l'influence de l'humidité sur les propriétés électriques du matériau, nous avons utilisé les dispositifs expérimentaux conçus pour apprécier ces différents paramètres. Nous les décrivons dans ce qui suit.

3.1. Pont de Schering

Pour mesurer le facteur de pertes diélectriques, la capacité et la résistance d'isolement du matériau, nous avons utilisé un banc d'essai conçu pour la caractérisation des matériaux diélectriques liquides et solides. Le dispositif est constitué du pont de Schering de type TETEX AG, du condensateur à anneau de garde, du mégohmmètre et d'un régulateur de température comme illustré à la figure III.7. Le schéma électrique du pont de Schering est donné à la figure III.8.



Figure III.7 : Ensemble des appareils de mesure.

La permittivité relative du matériau a été calculée selon la relation suivante [46]:

$$\varepsilon_r = C.d.0,5647 \quad (\text{III.1})$$

avec :

C : capacité de l'isolant (pF) mesurée par la cellule

d : épaisseur de l'échantillon (cm)

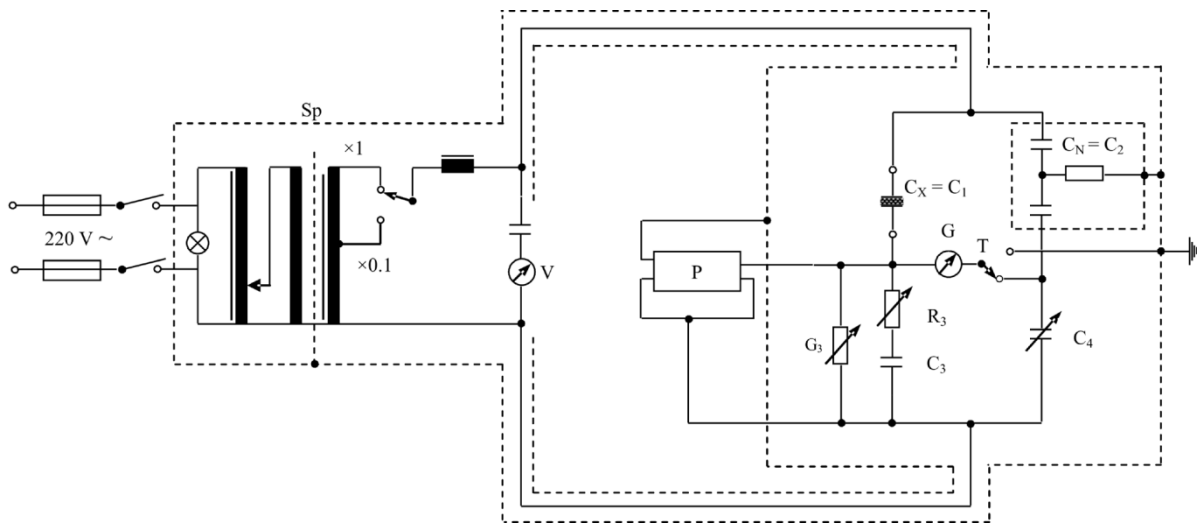


Figure III.8 : Schéma électrique du pont de Schering du type TETEX AG [47]

Légende :

$C_X = C_1$ (Capacité à mesurer)

C_N : Capacité étalon, sans pertes

$$100 \cdot \pi \text{ pF} = 314,16 \text{ pF} = C_2 \text{ ou } 120 \cdot \pi \text{ pF} = 376,99 \text{ pF}$$

$R_3 = 0 \dots 12 \Omega + 10 \cdot 10 \Omega$ pour $\text{tg} \delta = 10^{-5} \dots 10^{-3}$ (fil à curseur + 1 étage)

G_3 : Décade de conductance = $10^{-3} \dots 10^{-6}$ Siemens

$$[10 \cdot 11 (1 \text{ M}\Omega + 100 \text{ k}\Omega + 10 \text{ k}\Omega)] \text{ pour } \text{tg} \delta = 10^{-2} \dots 10 \text{ (3 étages)}$$

$C_3 = 1/\pi \mu\text{F} = 0,31318 \mu\text{F}$ ou $1/(1,2 \cdot \pi) \mu\text{F} = 0,26526 \mu\text{F}$

$C_4 = 50 \text{ pF} \dots 11, 1111 \mu\text{F}$ (4 étages + condensateur variable)

P : contrôle automatique du potentiel de garde

Sp : alimentation

G : indicateur électronique à zéro avec régulateur de sensibilité

T : commutateur de mesure pont / écran

3.2. Condensateur à anneau de garde

Les condensateurs à anneau de garde sont des cellules de mesure destinés à effectuer des mesures diélectriques sur des éprouvettes de matières isolantes, en particulier la détermination du facteur de pertes diélectrique $\text{tg } \delta$ et de la constante diélectrique ϵ_r .



Figure III.9 : Condensateur à anneau de garde du type 2904.

Le condensateur à anneau de garde de type 2904, exposé à la figure III.9, permet d'effectuer des mesures diélectriques sur des matières isolantes solides. La cellule est équipée de :

- Deux plaques chauffantes permettant d'élever la température de 30°C jusqu'à 150°C ;
- Deux électrodes en acier inoxydable de forme circulaire avec une surface de 20 cm². L'électrode indicatrice est munie d'un anneau de garde qui permet d'éliminer l'influence des capacités perturbatrices ;
- D'un jeu de poids qui exerce une pression de 750 g/cm² sur l'ensemble permettant d'éviter toute présence d'air entre la surfaces des électrodes et l'éprouvette soumise à l'essai.

La figure III.10 présente le principe du condensateur à anneau de garde.

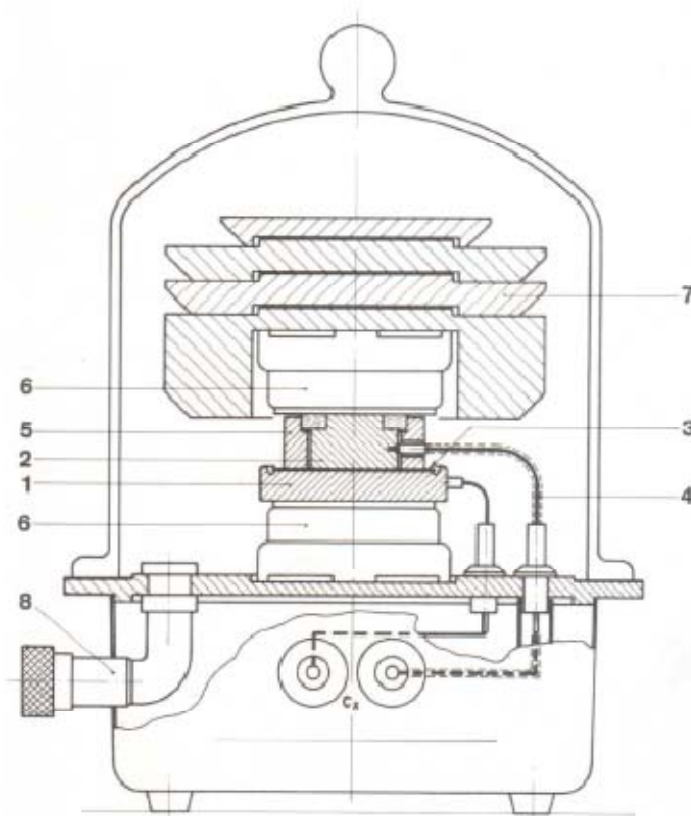
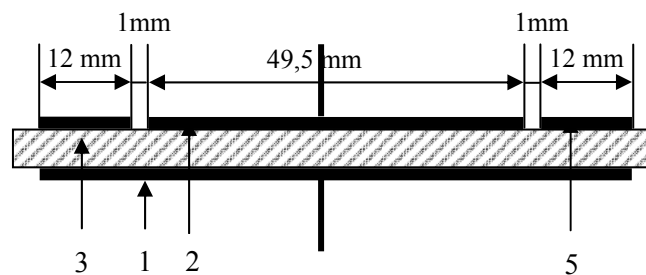


Figure III.10 : Schéma de principe du condensateur à anneau de garde selon [46].

Légende



1. Electrode haute tension à thermomètre à résistance de platine.
2. Electrode indicatrice à thermomètre à résistance de platine.
3. Eprouvette.
4. Prise pour la connexion de l'électrode indicatrice.
5. Anneau de garde.
6. Plaques chauffantes.
7. Jeu de poids empilable.
8. Raccord pour pompe à vide.

3.3. Régulateur de température

Afin de relever les propriétés diélectriques d'un matériau isolant à une température donnée, le banc d'essais est équipé d'un régulateur de température de type 2965 présenté à la figure III.11. Ce dernier est relié au condensateur à anneau de garde. Le régulateur de température est réglé à l'aide d'une résistance NTC qui, quand le condensateur à anneau de garde atteint la température désirée, interrompt automatiquement le circuit de chauffage. Quand la température atteint une valeur avoisinant celle ajustée, la tension de chauffage passe de 220 V à 150 V, ensuite cette dernière est coupée lorsque la température souhaitée est atteinte.



Figure III-11 : Régulateur de température du type 2965

3.4. Mégohmmètre

Pour choisir un matériau isolant destiné à une application spécifique, il faut connaître sa résistivité transversale ainsi que sa variation en fonction de la température et de l'humidité afin de prévoir les conditions de fonctionnement du diélectrique.

Pour mesurer la résistance d'isolement des éprouvettes, nous avons utilisé un mégohmmètre de type MULTI MEGOHM METER MOM 11 relié au condensateur à anneau de garde. La figure III.12 montre le mégohmmètre utilisé. La résistivité transversale a été calculée en utilisant l'expression suivante [46] :

$$\rho = \frac{R.S}{d} \quad (\text{III.2})$$

où :

ρ : Résistivité transversale du matériau ($\Omega \cdot \text{cm}$)

R : Résistance de passage mesurée (Ω)

d : Epaisseur de l'éprouvette (cm)

S : surface de l'éprouvette soit 20 cm^2 .



Figure III.12 : Mégohmmètre du type MULTI MEGOHM METER MOM 11

Pour illustrer le principe de la mesure de la résistance d'isolement, l'anneau de garde à pour rôle d'écouler le courant ne passant pas directement entre l'électrode haute tension et l'électrode gardée (indicatrice). La figure III.13 illustre le schéma de principe.

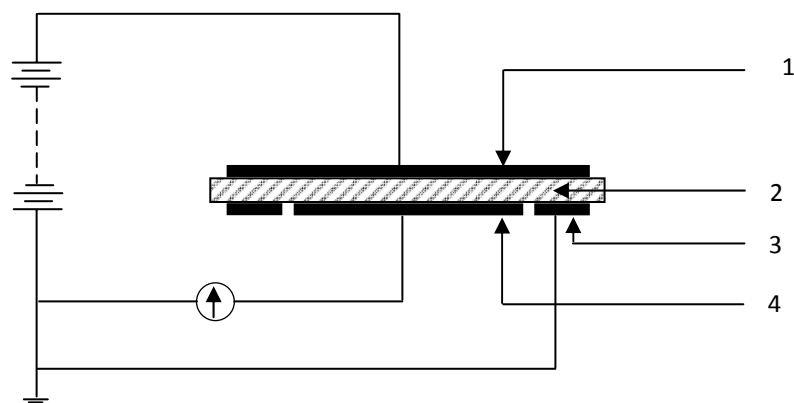


Figure III.13 : Principe de mesure de la résistance d'isolement [48].

avec :

- 1 : Electrode haute tension,
- 2: Eprouvette,
- 3: Electrode gardée,
- 4: Electrode indicatrice (gardée).

3.5. Mesure de la rigidité diélectrique

Pour mesurer la tension de claquage des éprouvettes, nous avons utilisé un spintermètre automatique de type BAUR OLPROFGERAT PGA 90A (Figure III-14) qui délivre une tension alternative. Les caractéristiques du dispositif sont les suivantes :

- Tension d'alimentation : 220 V , 50 Hz ;
- Tension maximale fournie : 90 kV, 50 Hz ;
- Electrodes planes en laiton.



Figure III.14 : Spintermètre automatique du type BAUR OLPROFGERAT PGA 90A.

Ce dispositif est muni d'un bac qui a été rempli d'une l'huile minérale «BORAK 22 » afin d'éviter les contournements au cours de nos essais. A l'intérieur du bac est immergé un système d'électrodes plan-plan. Avant chaque essai, les électrodes et l'éprouvette ont été

nettoyées avec du papier fin et de l'alcool. La rigidité diélectrique a été calculée comme étant le rapport de la tension de perforation et de l'épaisseur de l'isolant au point de rupture. L'épaisseur est la moyenne de 3 mesures réalisées autour du point de claquage. Après chaque essai, l'huile a été filtrée.

CHAPITRE IV

Résultats expérimentaux et interprétations

Dans ce travail sont exposés les résultats obtenus lors de nos essais. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution des propriétés électriques du matériau en fonction du temps d'exposition à l'humidité. Ces propriétés sont le facteur de pertes diélectriques, la permittivité, la résistivité transversale, l'indice de pertes et la rigidité diélectrique. Dans un deuxième temps, nous avons étudié les variations du facteur de pertes diélectriques, de la permittivité, de l'indice de pertes et de la résistivité transversale en fonction de la température avant et après le vieillissement.

1. Mode opératoire

1.1. Echantillons

Dans le but d'étudier l'influence de l'humidité sur les différentes propriétés électriques du polychlorure de vinyle, nous avons exposé 12 plaques du polymère ayant 25 cm de côté et d'environ 2 mm d'épaisseur dans une enceinte à humidité (Figure III.4). Ces plaques ont été accrochées à la partie supérieure du dispositif et sont séparées d'une distance d'environ 0,5 cm.

1.2. Méthode d'essais

La fréquence de prélèvement des échantillons a été fixée à 21 jours (504 heures). Une fois la plaque retirée de l'environnement humide, elle est découpée en éprouvettes circulaires de 7,5 cm de diamètre conformément aux recommandations de la norme CEI 540 [49]. Après un conditionnement de 24 heures dans le dessiccateur, les échantillons sont soumis aux différents essais électriques qui consistent à mesurer le facteur de pertes diélectriques, la capacité, la résistance d'isolement et la tension de claquage. Ensuite, la permittivité relative, la résistivité transversale, l'indice de pertes diélectriques et la rigidité diélectrique du matériau ont été déterminés.

2. Influence du vieillissement hydrolytique sur les propriétés électriques

Dans cette partie, nous avons étudié l'évolution des propriétés électriques du matériau en fonction du temps d'exposition à un taux d'humidité de 100 % et à une température variant entre 33 et 35°C comme déjà décrit précédemment. La capacité, le facteur de pertes diélectriques, la résistance d'isolement ont été mesurés à la température de 80°C. Quant à la

tension de claquage, la mesure a été faite à la température ambiante. La durée de vieillissement a atteint 6048 heures.

2.1. Variation du facteur de pertes diélectrique en fonction du temps de vieillissement

La figure IV.1 présente la variation du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement. Nous constatons que la caractéristique présente quatre pics correspondant à des temps respectifs : 1139, 2561, 4131 et 5381 h. Les valeurs respectifs du facteur de pertes diélectriques sont: $10,96 \cdot 10^{-2}$, $14,3 \cdot 10^{-2}$, $8,07 \cdot 10^{-2}$ et $7,96 \cdot 10^{-2}$. Chaque pic correspond à un phénomène physique bien précis (dégradation). A la fin du vieillissement, on assiste à une diminution du facteur de pertes diélectriques attribuée à la faible mobilité des porteurs de charge (diminution du phénomène de conduction).

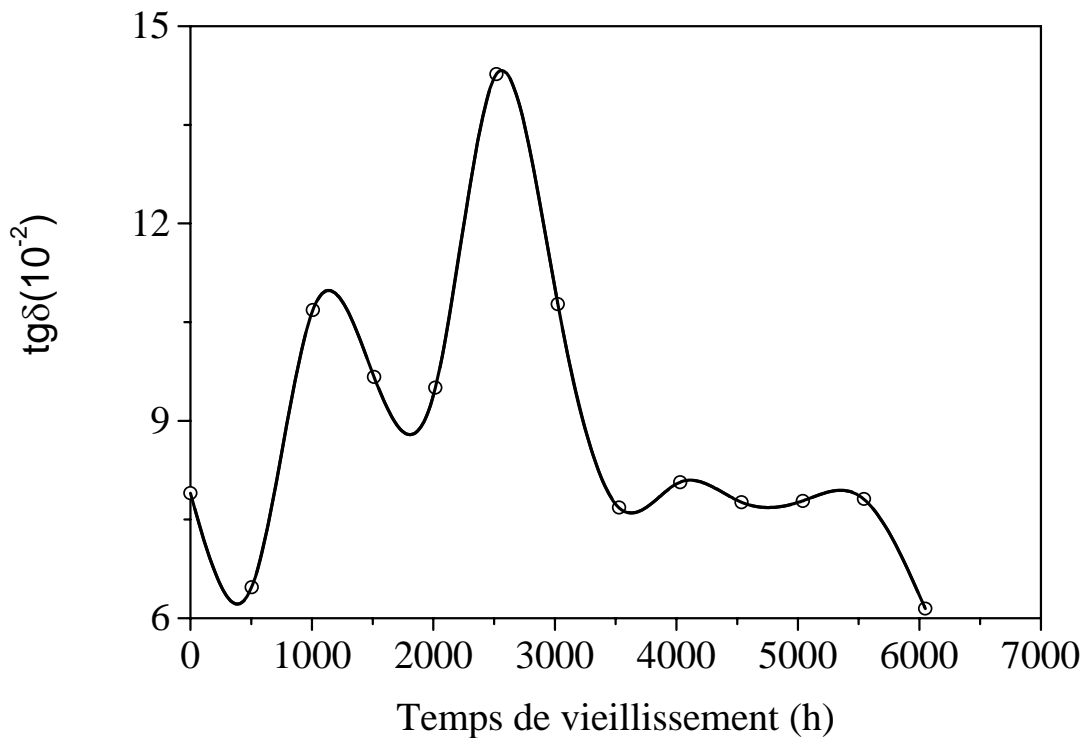


Figure IV.1 : Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement.

L'augmentation du facteur de pertes diélectriques est due probablement à une diffusion de molécules d'eau à l'intérieur du matériau. Ce phénomène a été reporté dans la littérature [50]. Il est fréquemment décrit par le modèle de Fick [51-53].

2-2. Variation de la permittivité relative en fonction du temps de vieillissement

La figure IV.2 représente la variation de la permittivité relative en fonction du temps de vieillissement. La courbe présente d'abord un palier où la permittivité est pratiquement constante et prend une valeur de 7,32. Au-delà d'un temps de 1744 h, la caractéristique présente deux pics après 2545 h et 5161 h correspondant respectivement à 8,02 et 7,46. Pour un temps de vieillissement de 4465 h, la permittivité décroît jusqu'à 6,86. Chaque pic caractérise un phénomène de dégradation du matériau. Au début du vieillissement hydrolytique c'est-à-dire pour un temps allant jusqu'à 1500 h, nous constatons que l'humidité n'a pratiquement aucun effet sur la permittivité. Comme auparavant, nous pouvons donner la même interprétation : les pics constatés sur les caractéristiques sont attribués à la diffusion de molécules d'eau (humidité) qui conduisent à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge présents au sein du matériau. Dans certains cas, l'absorption de l'eau affecte sérieusement les propriétés diélectriques des matériaux isolants polymères [54]. La permittivité des polymères croît quand l'absorption en eau augmente [55,56].

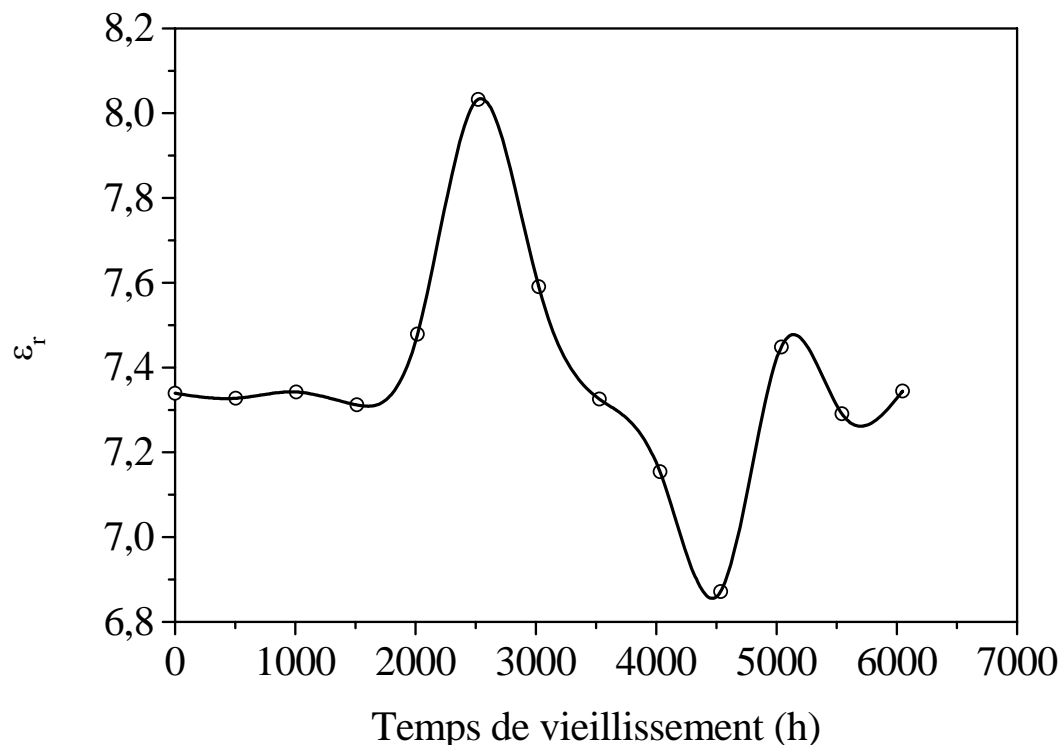


Figure IV.2 : Variation de la permittivité relative en fonction du temps de vieillissement.

2.3. Variation de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement

La figure IV.3 montre l'évolution de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement. Comme nous pouvons le constater, la caractéristique montre 3 pics correspondant à des temps de vieillissements de 665,47 h ; 2414 h et 3724 h. Les valeurs respectives de la résistivité transversale sont $1,77 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$; $9,47 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ et $2,21 \cdot 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$. Notons que le deuxième pic est très accentué. Dans ce cas, le phénomène de conduction se produit difficilement (faible mobilité des porteurs de charge). A partir de 3000 h de vieillissement, la résistivité transversale tend à se stabiliser. La décroissance de la résistivité transversale des matériaux polymères composites en fonction du temps d'immersion dans l'eau a été mise en évidence [57].

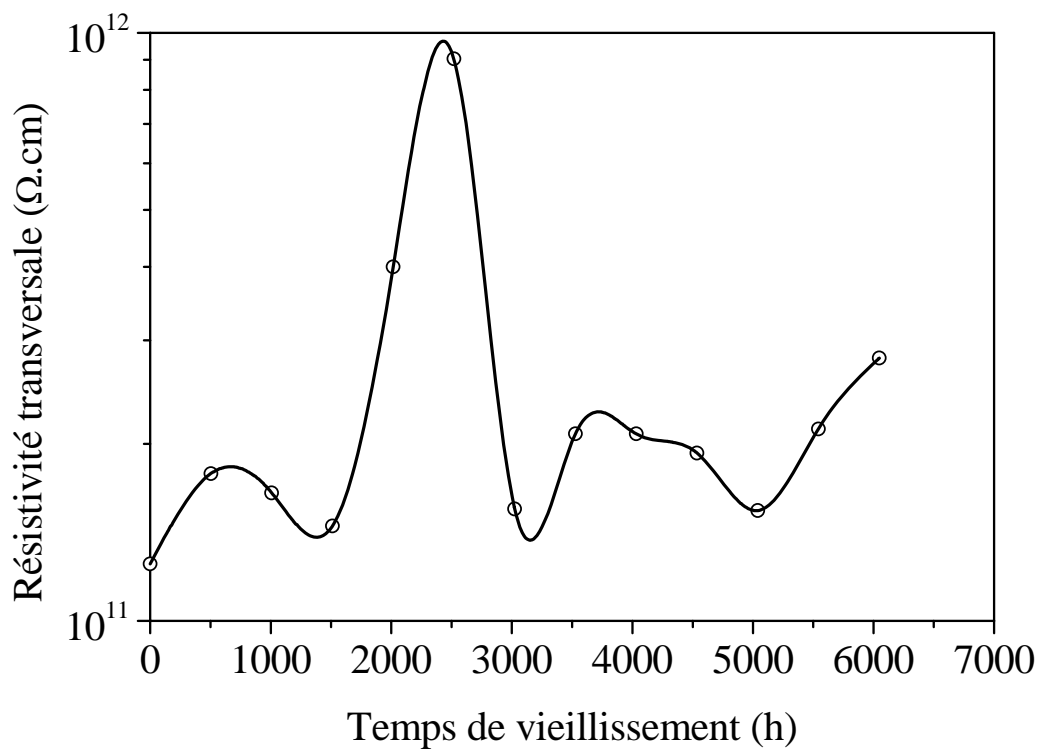


Figure IV.3 : Variation de la résistivité transversale en fonction du temps de vieillissement.

2.4. Variation de la rigidité diélectrique en fonction du temps de vieillissement

L'évolution de la rigidité diélectrique en fonction du temps de vieillissement est présentée à la figure IV.4. Cette dernière montre la présence de quatre pics correspondant à des temps de vieillissement de 1533,1 h ; 2904 h ; 4000 h et 5309 h. Les valeurs respectives de la rigidité diélectrique sont 18,58 kV/mm ; 17,18 kV/mm ; 18,47 kV/mm et 21,97 kV/mm.

Le quatrième pic est le plus accentué. Il est attribué à une réticulation du polymère. A la fin du vieillissement, nous constatons une diminution de la rigidité diélectrique due probablement à une plastification du matériau. Les molécules d'eau diffusent à l'intérieur du matériau. Quand le polymère est soumis à un champ électrique, il y a création d'une arborescence électrochimique conduisant à la rupture diélectrique de l'isolant. Le phénomène d'arborescence d'eau a été reporté dans la littérature par plusieurs auteurs [58,59]. Dans les câbles de transport d'énergie électrique, la plupart des défauts d'origine interne sont attribués aux arborescences d'eau [50]. Le développement de celles-ci est favorisé par un accroissement du gradient électrique, de la température et de la salinité de l'eau [50]. La réduction de la rigidité diélectrique a été aussi constatée dans le cas des câbles isolés à l'éthylène propylène ruber (EPR) et au polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) soumis à une contrainte électrique en présence d'humidité [60].

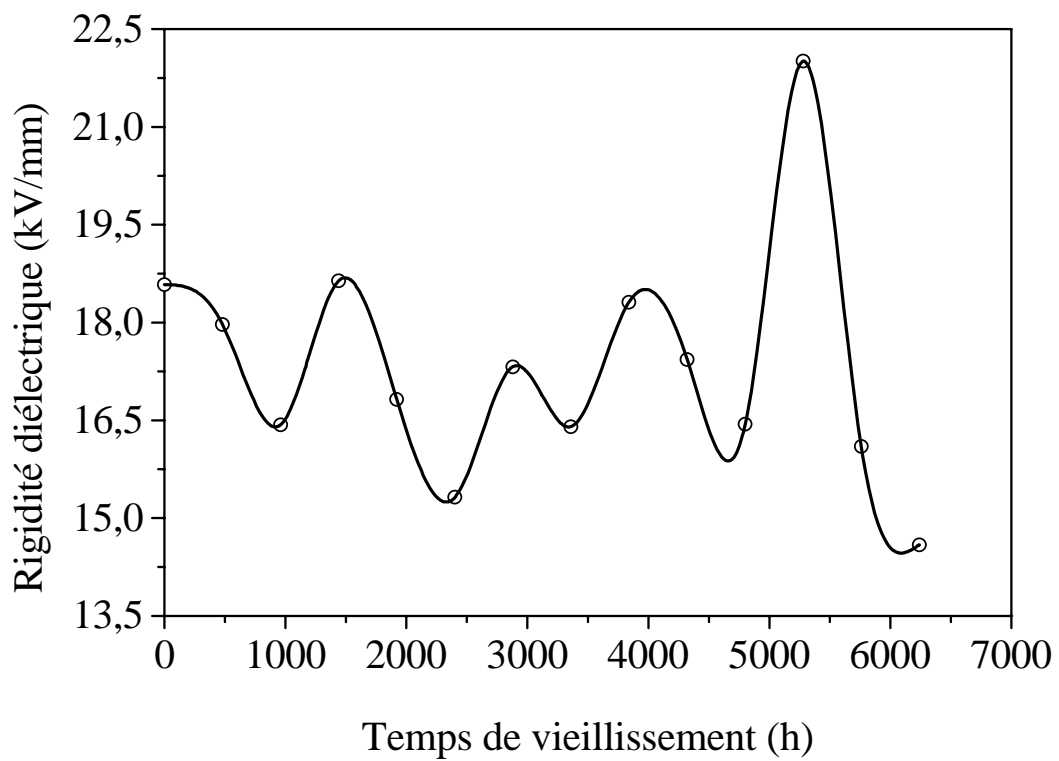


Figure IV.4 : Variation de la rigidité diélectrique en fonction du temps de vieillissement.

2.5. Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement

La figure IV.5 illustre la variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement. Comme les autres caractéristiques, la courbe montre des pics dont le

nombre est de 4. Le premier pic correspond à un temps de vieillissement de 1154 h et un indice de pertes diélectriques de 0,80. Le deuxième pic, accentué, se présente après un temps de vieillissement de 2567 h, la valeur de l'indice de pertes est de 1,14. Le troisième pic moins accentué que les précédents, correspondant à un temps de 3981 h et un indice de pertes de 0,58. Quant au quatrième pic, il se présente à un temps de 5343h et un indice de pertes de 0,59. Notons que la caractéristique de l'indice de pertes diélectriques a la même allure que celle du facteur de pertes. On sait que les pertes dans un matériau diélectrique sont proportionnelles à l'indice de pertes. Nous pouvons conclure que la puissance perdue dans le polymère varie en fonction du temps d'exposition à l'humidité. La puissance dissipée dans le matériau est maximale pour un temps de vieillissement de 2500 h. Par contre, elle est minimale pour un temps d'exposition à l'humidité de 6000 h.

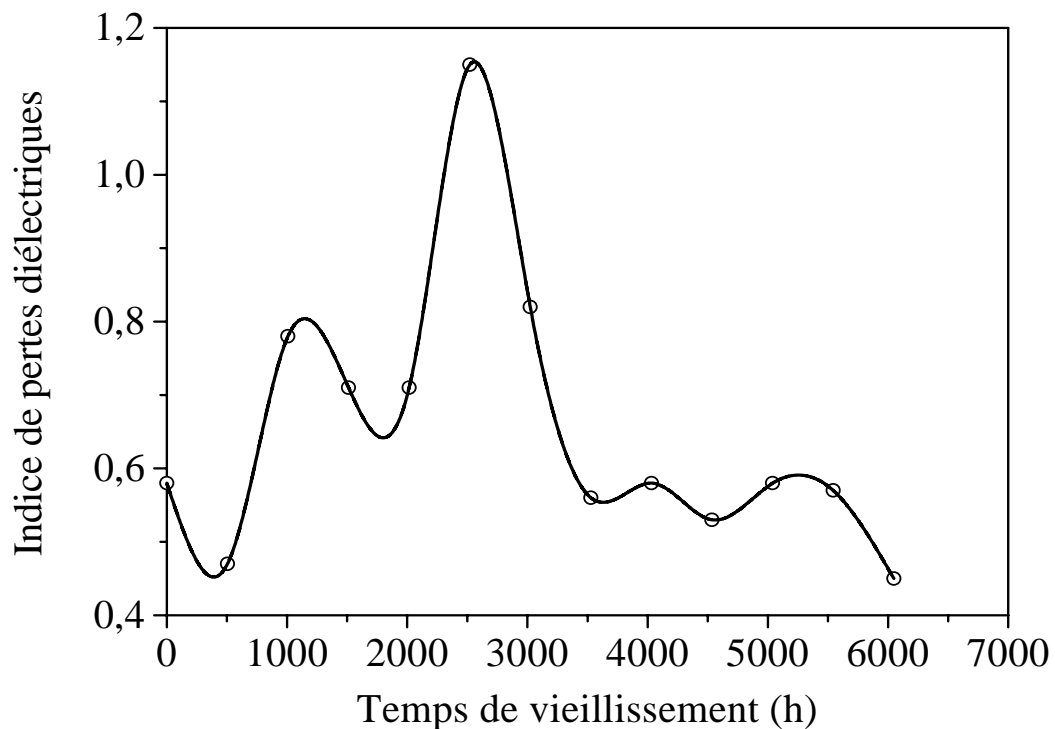


Figure IV.5 : Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement.

3. Variations des propriétés électriques du matériau en fonction de la température avant et après le vieillissement

Dans cette partie, nous avons étudié les variations du facteur de pertes diélectriques, de la permittivité relative et de la résistivité transversale en fonction de la température. Cette

dernière a été variée de l'ambiante jusqu'à 140 °C à l'aide du régulateur de température décrit dans le chapitre III.

3.1. Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la température

Le facteur de pertes diélectriques a été mesuré à une tension fixée à 2 kV, de fréquence 50 Hz. Les essais ont été effectués sur trois éprouvettes. Nous avons déterminé la valeur moyenne des résultats obtenus. Avant d'introduire l'échantillon entre les plaques chauffantes du condensateur à anneau de garde, nous avons mesuré l'épaisseur en cinq points de l'éprouvette à l'aide d'un palmer. La moyenne des épaisseurs mesurées a été calculée. Nous avons étudié la variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la température avant et après le vieillissement.

Avant le vieillissement, pour les températures ne dépassant pas 70°C, le facteur de pertes diélectriques diminue lentement. A partir de 70°C, il augmente rapidement (Figure IV.6)

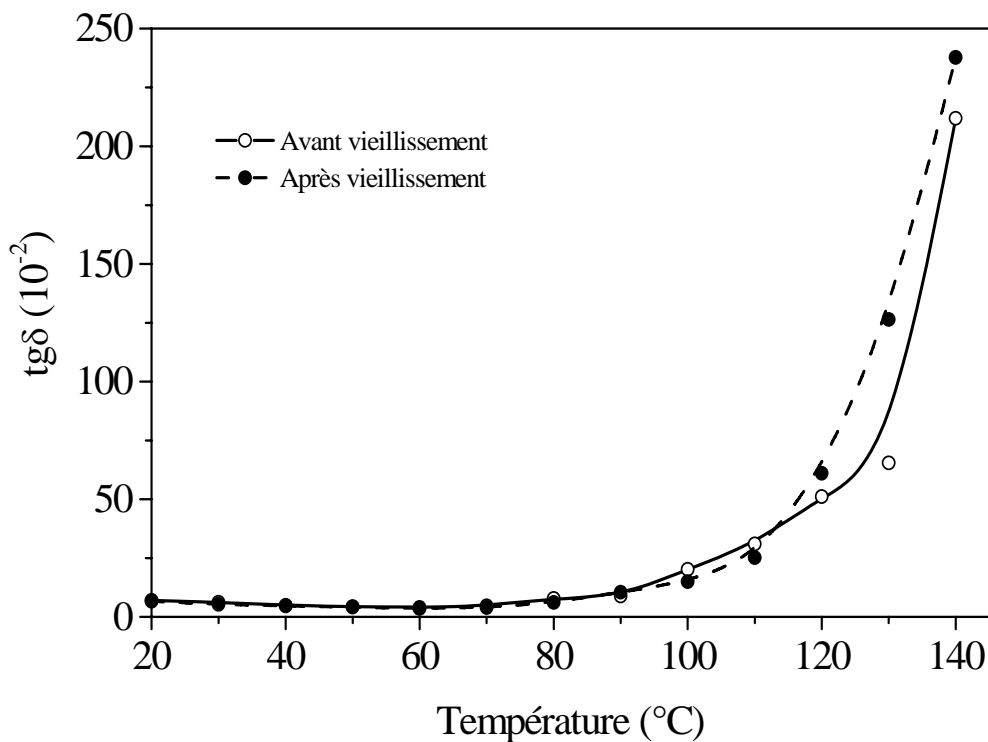


Figure IV.6 : Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la température avant et après vieillissement.

Après vieillissement, la courbe a la même allure que la précédente. Pour les températures se situant entre 20 °C et 70 °C, la caractéristique est légèrement décroissante. Entre 20°C et 90°C, la courbe est confondue avec celle avant le vieillissement. A partir de 120°C, les valeurs du facteur de pertes sont plus importantes après le vieillissement. Ce phénomène est dû à la dégradation du matériau (Figure IV.6). Le minimum du facteur de pertes est attribué à la relaxation des dipôles dans le polymère.

3.2. Variation de la constante diélectrique en fonction de la température

Dans les mêmes conditions que précédemment, nous avons relevé à partir du pont de Schering la capacité de l'isolant pour chaque température permettant de calculer la permittivité relative du matériau à l'aide de la formule III.1 donnée au chapitre III.

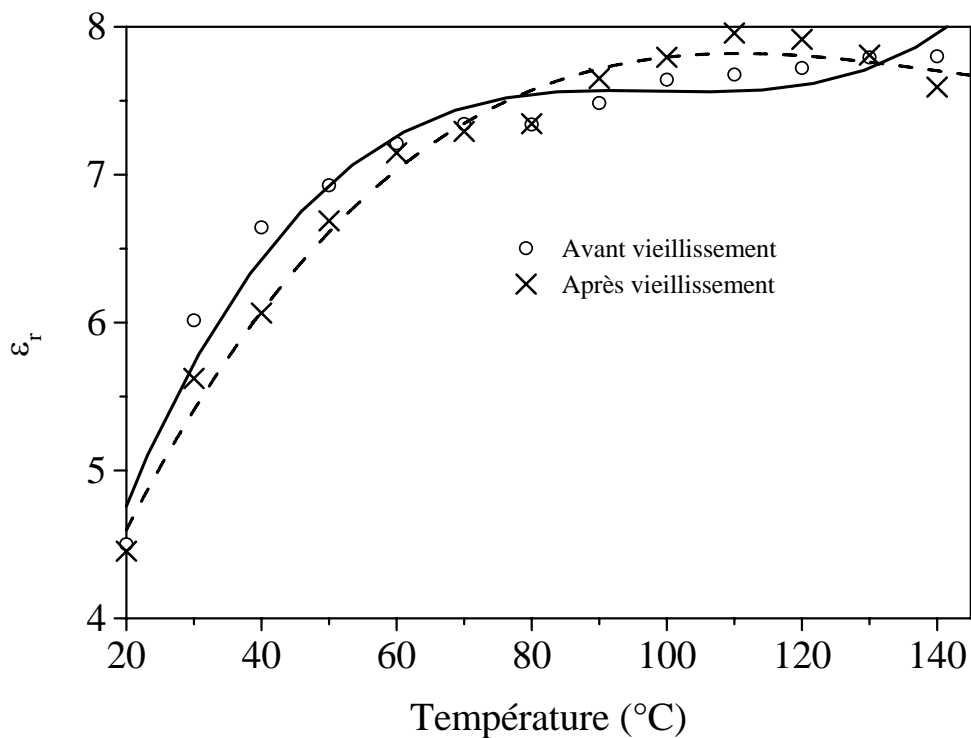


Figure IV.7 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température avant et après vieillissement.

Avant le vieillissement, pour les températures ne dépassant pas 70°C, la courbe est croissante. Au-delà de 70°C, elle présente un palier. A partir de 120°C, elle croît lentement..

Après le vieillissement, pour les températures se situant entre 20°C et 100°C, la permittivité augmente. Au-delà de 100°C, la permittivité se stabilise environ autour de 7,6

puis croît lentement (Figure IV.7). Comme auparavant, le phénomène est attribué à la relaxation des dipôles présents au sein du matériau.

3.3. Variation de l'indice pertes diélectriques en fonction de la température

La figure IV.8 donne la variation de l'indice de pertes diélectriques ($\epsilon_r \cdot \text{tg}\delta$) en fonction de la température. Les deux courbes ont la même allure que celles du facteur de pertes diélectriques.

Avant le vieillissement, pour les températures se situant entre 20 °C et 80 °C, l'indice de pertes diélectriques diminue lentement. Au-delà de 80°C, il augmente rapidement.

Après le vieillissement, la caractéristique a la même allure que celle avant le vieillissement. Pour les températures se situant entre 20°C et 90°C, les deux courbes sont confondues. Pour les températures supérieures à 120°C, l'indice de pertes diélectriques croît rapidement. Sa valeur est plus importante que celle avant le vieillissement.

Le minimum obtenu sur les courbes est dû à la relaxation des dipôles. Notons que les pertes dans le matériau sont proportionnelles à l'indice de pertes. Nous pouvons déduire que les pertes dans le polymère sont plus élevées aux hautes températures.

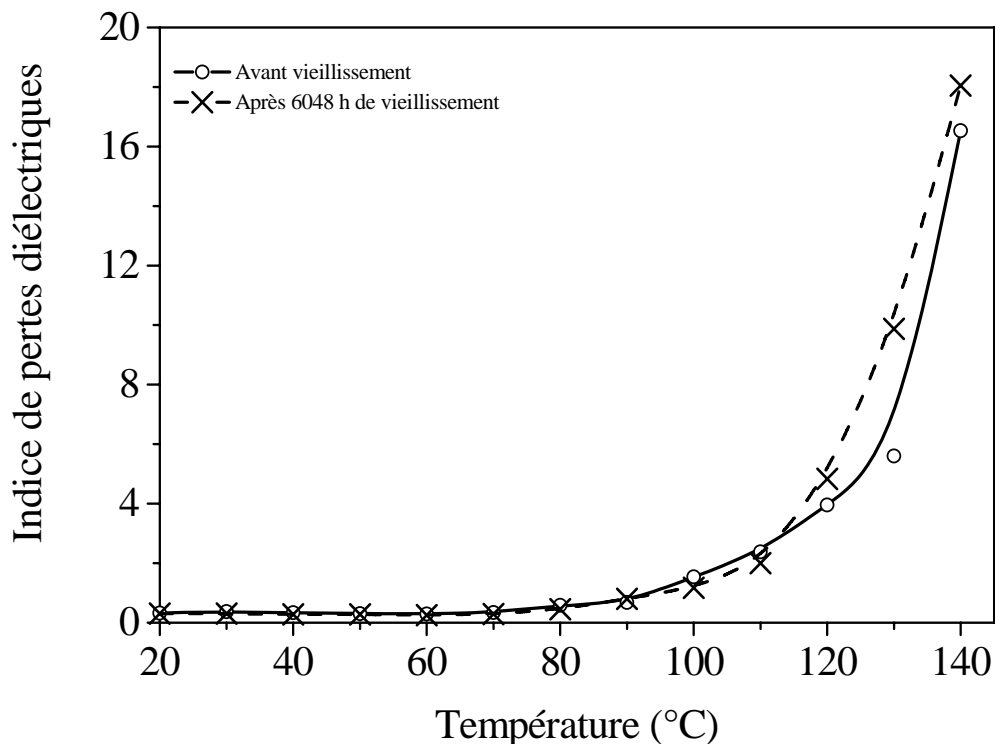


Figure IV.8 : Variation de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la température avant et après vieillissement.

3.3. Variation de la résistivité transversale en fonction de la température

La mesure de la résistance d'isolement a été effectuée au même temps que le facteur de pertes et la capacité de l'isolant. Les éprouvettes sont soumises à une tension continue de 500 V, pendant environ 10 mn afin d'avoir une stabilité de l'aiguille du mégohmmètre. La résistivité transversale a été calculée à l'aide de la formule III.2 du chapitre III. La figure IV.9 illustre l'évolution de la résistivité transversale en fonction de la température avant et après le vieillissement.

Avant le vieillissement, la courbe est une droite décroissante, ce qui est en accord avec la loi d'Arrhénius. La résistivité transversale est donnée par la relation suivante [61] :

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

avec.

ρ_{∞} : résistivité à la température infinie (Ω)

E : énergie d'activation du processus ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

T : température absolue (K)

R : constante des gaz parfaits ($R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

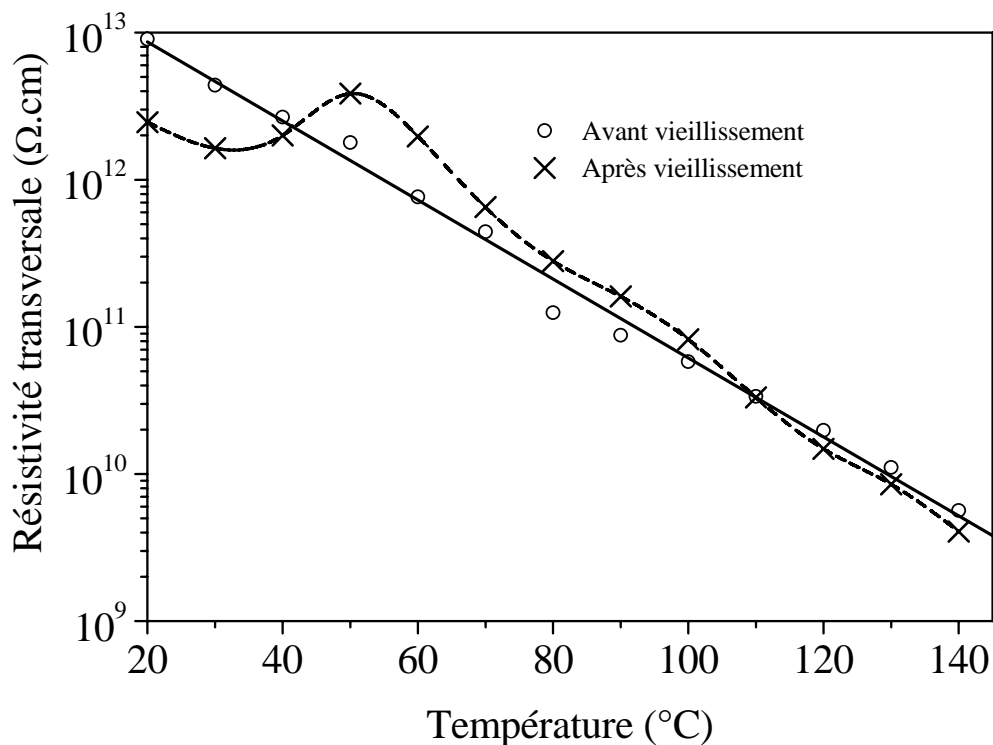


Figure IV.9 : Variation de la résistivité transversale en fonction de la température avant et après vieillissement.

Après le vieillissement, pour les faibles températures, la résistivité transversale augmente et atteint un maximum de $3,9.10^{12} \Omega.cm$ à $50^{\circ}C$. A partir de cette température, elle décroît rapidement jusqu'à $4,0.10^9 \Omega.cm$ à $140^{\circ}C$. Entre $50^{\circ}C$ et $100^{\circ}C$, la valeur de la résistivité est plus importante après le vieillissement. Au-delà de $100^{\circ}C$, la courbe est pratiquement confondue avec celle avant le vieillissement. Nous pouvons conclure, dans ce cas, que le vieillissement hydrolytique n'a pas beaucoup d'effet sur la résistivité transversale.

L'augmentation de la résistivité transversale peut être interprétée par le piégeage des porteurs de charge au sein du polymère. Tandis que sa diminution est due à l'augmentation de la mobilité de ces porteurs de charge. Après le vieillissement, nous constatons que la caractéristique ne suit pas la loi d'Arrhénius.

CONCLUSION

Le travail présenté, dans ce mémoire, s'insère dans le cadre de la caractérisation des isolants polymères soumis à l'action de l'humidité. Les échantillons ont subi un vieillissement allant jusqu'à 6048 heures sous une humidité relative de 100% et une température se situant entre 33 °C et 35 °C. Les propriétés étudiées sont le facteur de pertes diélectriques, la permittivité relative, l'indice de pertes diélectriques, la résistivité transversale et la rigidité diélectrique. L'étude montre que les propriétés du polychlorure de vinyle sont influencées, à long terme, par l'humidité.

Les caractéristiques donnant l'évolution du facteur de pertes diélectriques, de la permittivité relative et de l'indice de pertes diélectriques en fonction du temps d'exposition à l'humidité montrent la présence de plusieurs pics associés à des dégradations du polymère c'est-à-dire des changements de structure. Certains de ces pics sont très accentués. L'augmentation de la permittivité, du facteur de pertes diélectriques et de l'indice de pertes est due probablement à une diffusion de molécules d'eau. Leur diminution est attribuée à une faible mobilité des porteurs de charge conduisant à une réduction de la conduction.

La courbe donnant l'évolution de la résistivité transversale en fonction du temps d'exposition à l'humidité présente plusieurs pics dont un est très net traduisant une dégradation de l'isolant. Ce maximum est interprété comme un piégeage des porteurs de charge au sein du matériau qui est dû aux défauts existant dans le polymère ou créés au cours du vieillissement.

De même, la caractéristique de la rigidité diélectrique en fonction du temps du vieillissement hydrolytique montre plusieurs pics traduisant la dégradation du matériau. Ces pics sont attribués à une réticulation de l'isolant. La diminution de la rigidité diélectrique est due probablement à une plastification. Les molécules d'eau diffusent à l'intérieur de l'isolant. Quand ce dernier est soumis à un champ électrique, il y a création d'une arborescence d'eau (électrochimique) conduisant à la rupture diélectrique.

L'étude du facteur de pertes, de la permittivité, de l'indice de pertes diélectriques en fonction de la température avant et après le vieillissement montre des variations de ces paramètres. Pour les faibles températures avoisinant 80°C, le facteur de pertes diélectriques est inchangé. Pour les températures plus importantes, on assiste à une augmentation du facteur de pertes diélectriques après le vieillissement. La même constatation peut être faite

pour l'indice de pertes diélectriques. De même des variations de la permittivité après le vieillissement ont été constatées.

La courbe représentant la résistivité transversale en fonction de la température suit la loi d'Arrhénius avant vieillissement. Après le vieillissement, elle varie et n'est pas conforme à cette loi. La résistivité transversale est moins influencée par le vieillissement hydrolytique que les autres paramètres.

Afin de donner une interprétation au mécanisme de dégradation, des analyses physico-chimiques sont nécessaires : FTIR, DSC, ATG, ...etc.

Le travail peut être complété par des essais à des temps de vieillissement plus importants. Les propriétés mécaniques peuvent être étudiées : allongement à la rupture, résistance à la traction, limite d'élasticité et module d'Young.

BIBLIOGRAPHIE

Références bibliographiques

- [1] D. Ausseur, Poly chlorure de vinyle, Techniques de l'ingénieur, AM 3 325, 1999.
- [2] Plastifiants et autres produits auxiliaires pour le chlorure de vinyle, Rapport Bayer, 1963.
- [3] Plastiques et élastomères de synthèse, rapport PLASTIMER, 1966.
- [4] J. Gossot, Les matières plastiques, fabrication et technologie, édition Dunod technique, 1977.
- [5] Matières plastiques, Rapport Hoechst Hostalit, 1972.
- [6] ISO 472, Plastiques, Vocabulaire, 1988.
- [7] P. Verrier, Plastifiants, A 3 231, 02.1992.
- [8] E.D. Owen, Degradation and stabilisation of PVC, Elsevier, 1984.
- [9] Chlorure de vinyle, rapport AFCOVYL, OVC, 1959.
- [10] L. Carette, Antistatiques, lubrifiants, antichocs, Techniques de l'ingénieur, A3 236, 1993.
- [11] Informations techniques, rapport ULTRYL PVC, 1978.
- [12] M. Nedjar, Y. Sadaoui, F. Namani, S. Rezgui, Etude des propriétés du PVC plastifié soumis à un vieillissement thermique, Algerian Journal of Technology, série B – Numéro Spécial, pp.252-255, 2009.
- [13] J. Bost, Matières plastiques, collection technique et documentation, 1982.
- [14] G. Metzger, M. Paris, Remaining properties of PVC cables for power stations. Correlation between chemical and electrical properties performances, JICABLE, pp. 312-317, 1991.
- [15] F. Rocaboy, Comportement thermique des polymères synthétiques, édition Masson et Cie, 1972.
- [16] M. Nedjar, A. Bérroual, A. Boubakeur, Influence of thermal aging on the electrical properties of poly (vinyl chloride), Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, pp. 4728-4733, Dec. 2006.
- [17] M. Nedjar, A. Bérroual, M. Bournane, Thermal aging of polyvinyl chloride, in Proceedings of 2005 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, USA, pp. 261-264, October 16-19, 2005.

- [18] M. Nedjar, A. Boubakeur, A. Bérroual, M. Bournane, Thermal aging of polyvinyl chloride used in electrical insulation, *Annales de Chimie, Science des Matériaux*, Vol. 5, No. 5, pp. 97-104, 2003.
- [19] J. Verdu, Vieillissement physique des plastiques, *Techniques de l'ingénieur*, A 3 150, 1990.
- [20] J. Verdu, Vieillissement des plastiques, Edition AFNOR, Paris, 1984.
- [21] B. Dewimille, Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibre de verre-résine époxyde, thèse ENSMP, Juillet 1981.
- [22] J. Mercier, Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites, Thèse de Doctorat, Ecole des mines de Paris, 2006.
- [23] H. Burell et B. Immergut, *Polymer handbook*, Chapitre IV, pp. 341-388, Wiley interscience, New York, 1968.
- [24] F.N. Kelley, F. Bueche, Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluents systems, *Journal of Applied Polymer Science*, V 50, pp. 549-556, 1961.
- [25] D. Colombini, J.J.Martinez-Vega, G.Merle, *polymer* 43, pp. 4473-4485, 2002.
- [26] M. E. R. Shanahan, Water absorption and desorption in an epoxy resin with degradation, *Journal Polymer Sciences, Part B: Polymer physics*, Vol 35, pp. 2659-2670, 1997.
- [27] J. Verdu, Action de l'eau sur les plastiques, AM 3 151, *Techniques de l'ingénieur*, 2000.
- [28] P. G. Kelleher, R. P. Mentz, M. Y. Hellman and E. H. Gilbert, The hydrolytic stability of glass fiber reinforced polybutylene terephthalate and polycarbonate, *Polymer Engineering and Science*, 23 N° 10, pp. 537-42, USA, 1983.
- [29] C. H. Vandreck, hydrolytic stability of some epoxy and urethane insulation compounds, 31 th SPE Montréal, SPE pp. 413-7, Mai 1973.
- [30] NF T 51-166, *Plastiques*, détermination de l'absorption d'eau, Décembre 1981.
- [31] NF T 51-162, *Plastiques*, Méthodes d'exposition à la chaleur humide. Octobre 1980.
- [32] D. W. Krevellen, *Properties of polymers*, Elsevier, pp. 420-25, 1976.
- [33] A. C. Loos, G. S. Springer, Moisture absorption of graphite-Epoxy composition immersed in liquids and in humid air, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 13, pp. 131, 1979.

- [34] C. E. Browing, The mechanism of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix after exposure to high humidity environments, *Polymer Engineering and Science*, USA, 18 N°01, pp. 16-24, 1978.
- [35] E. L. Mckgue, J. D. Reynolds, J. E. Halkias, Swelling and glass transition relations for epoxy matrix in humid environments, *Journal of Applied Polymers Science*, USA, pp. 1643-57, 1978.
- [36] M. Varma, *Die makromol, chimie*, pp. 130-261, 1969.
- [37] P. Bonniau, A. R. Bunsell, A comparative study of water absorption theories applied to glass epoxy composite, *Journal of Applied Polymer Science*, USA, pp. 872, 1981.
- [38] S. Gazit, Dimensional changes in glass filled epoxy a result of absorption of atmospheric moisture, *Journal of Applied Polymer Sciences*, USA, pp. 3547-58, 1978.
- [39] J. C. Dubois, *Propriétés diélectriques des plastiques*, *Techniques de l'ingénieur*, AM 3140, 2001.
- [40] E. Favrie, H. Auclair, Effect of water on electrical properties of extruded synthetically insulations, application on cables, *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, Vol. PAS-99, No. 3, pp. 1225-34 May/June 1980.
- [41] R. Fournié, *Les isolants en électrotechnique, essais, mécanismes de dégradation, applications industrielles*, Edition Eyrolles, 1990.
- [42] CEI 60502-2, Câbles d'énergie à isolant extrudé et leurs accessoires pour des tensions assignées de 1 kV ($U_m = 1,2$ kV) à 30 kV ($U_m = 36$ kV) – Partie 2 : Câbles de tensions assignées de 6 kV ($U_m = 7,2$ kV) à 30 kV ($U_m = 36$ kV).
- [43] Fiche technique, PVC resin grade SE 1200, Schintech, USA, 2002.
- [44] Fiche technique, Di-Iso Decyl Phtalate stabilisé au Bio-Phénol, Plastimed, Tunisie, 2003.
- [45] DIN 53 483 / VDE 0303, Specification for electrical tests of insulating materials, breakdown voltage, electric strength, 02 November 1974.
- [46] Condensateur à anneau de garde type 2903 et 2904, rapport TETEX AG instruments, 1974.
- [47] Precision dissipation factor and capacitance measuring bridge with oscilloscopic null indicator, rapport TETEX AG instruments, 1974.
- [48] M. Aguet, M. Lanoz, *Traité d'électricité*, Vol XXII, haute tension, Presses polytechniques et universitaires, Romande, 1990.

- [49] IEC 540, Tests for insulations and sheaths of electric cables and cords (elastomeric and thermoplastic compounds), 1976.
- [50] G. Geerts, A. Robert, Influence of water on XLPE insulated MV cables, JICABLE, 1987.
- [51] J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams, Thermosetting polymers, Marcel Dekker, New York, 2002.
- [52] J.J. Crank, The mathematics of diffusion, Oxford Clarendon Press, London, 1975.
- [53] J.J. Crank, G.S. Park, Diffusion in polymers, Academic Press, New York, 1968.
- [54] M. Ehsani, G.R. Bakhshandeh, J. Morshedian, H. Borsi, E. Gockenbach, A.A. Shayegani, The dielectric behaviour of outdoor high-voltage polymeric insulation due to environmental aging, European Transactions on Electrical Power, pp. 47-59, 2007.
- [55] T. Tokoro, M. Nagao, M. Kosaki, Effect of water absorption on the high field dielectric properties of silicone rubber, IEEE – ICPADM, pp.58-61, 1998.
- [56] H.C. Karmer, K.T. Sirait, Dielectric properties and surface hydrophobicity of silicone rubber under the influence of artificial tropical climate, IEEE – ISEIM, pp. 607-610, 1998.
- [57] P.V. Notingher, D. Panattescu, Z. Vuluga, M. Iorga, H. Paven, D. Florea, The effect of water on electrical properties of polymer composites with cellulose fibers, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 8, No. 2, pp.687-689, 2006.
- [58] R. Patsch, Electrical and water treeing. IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol 27, No 3, pp 532-542, 1992.
- [59] S. L. Nunes, M. T. Shaw, Water treeing in polyethylene. A review of mechanisms, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-15, No. 6, pp 437-450, 1980.
- [60] H. Faremo , Growth of water trees and their influence upon the breakdown strength of EPR materials, JICABLE, 1987.
- [61] T.W. Dakin, Electrical insulation deterioration treated as a chemical rate phenomenon, A.I.E.E Transactions, 67, pp. 113-122, 1948.