

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



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

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

Présenté et soutenu par

**RAHOUI MOHAMED
BENYAHIA SAID**

17 Juillet 2021

Thème

**« Etude du comportement du PVC, PRC et PVC/PRC/10% sous contrainte
thermique et du bombardement gamma (γ) ^{60}Co »**

M ^r OUAAD KAMEL	Maitre de conférences A FS-UMBB	Président
M ^{me} BOUTOUCHENT-GUERFI Nabila	Maitre de recherche CRTSE-Elharach	Promotrice
M ^{me} GUEMMOUR Hind	Maitre de conférences B FS-UMBB	Examinatrice
M ^{me} SEDDIKI Nesrinne	Maitre de conférences A FS-UMBB	Co-promotrice

Remerciements

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

Nos sincères remerciements vont au D^r N.SEDIKKI (Enseignante et Chercheur à l'UMBB), qui a bien voulu nous faire l'honneur de codiriger ce travail, pour son aide qui a enrichie ce travail.

Nous remercions vivement monsieur D^r K. OUAAD (Enseignante et Chercheur à l'UMBB) d'avoir accepté de présider ce jury.

Nos reconnaissances s'adressent également au membre de jury, D^r GHEMMOUR qui a bien voulu examiner ce travail.

Nous remercions du fond du cœur D^r N.MOUDIR, M^{elle} Z.BOUKHEMIKHEM ainsi que chaque membre de l'équipe AD-HOC 1 (ENMAP) du CRTSE pour leur aide, leur formation et leur soutien. Également, nos sincères remerciement vont à M^r A.KHALFANE chercheur au CRTSE d'avoir réalisé l'analyse morphologique.

Nos remerciements vont également aux enseignants du département de chimie qui ont contribué à notre formation.

Et en fin mes meilleurs remerciements à nos parents, nos frères et sœurs et nos amies qui nous ont encouragé et aidé pour réaliser ce travail.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui nous ont apporté leurs conseils ou leur contribution.

Dédicaces

Je dédie ce travail à

Mes très chers parents,

Mes frères,

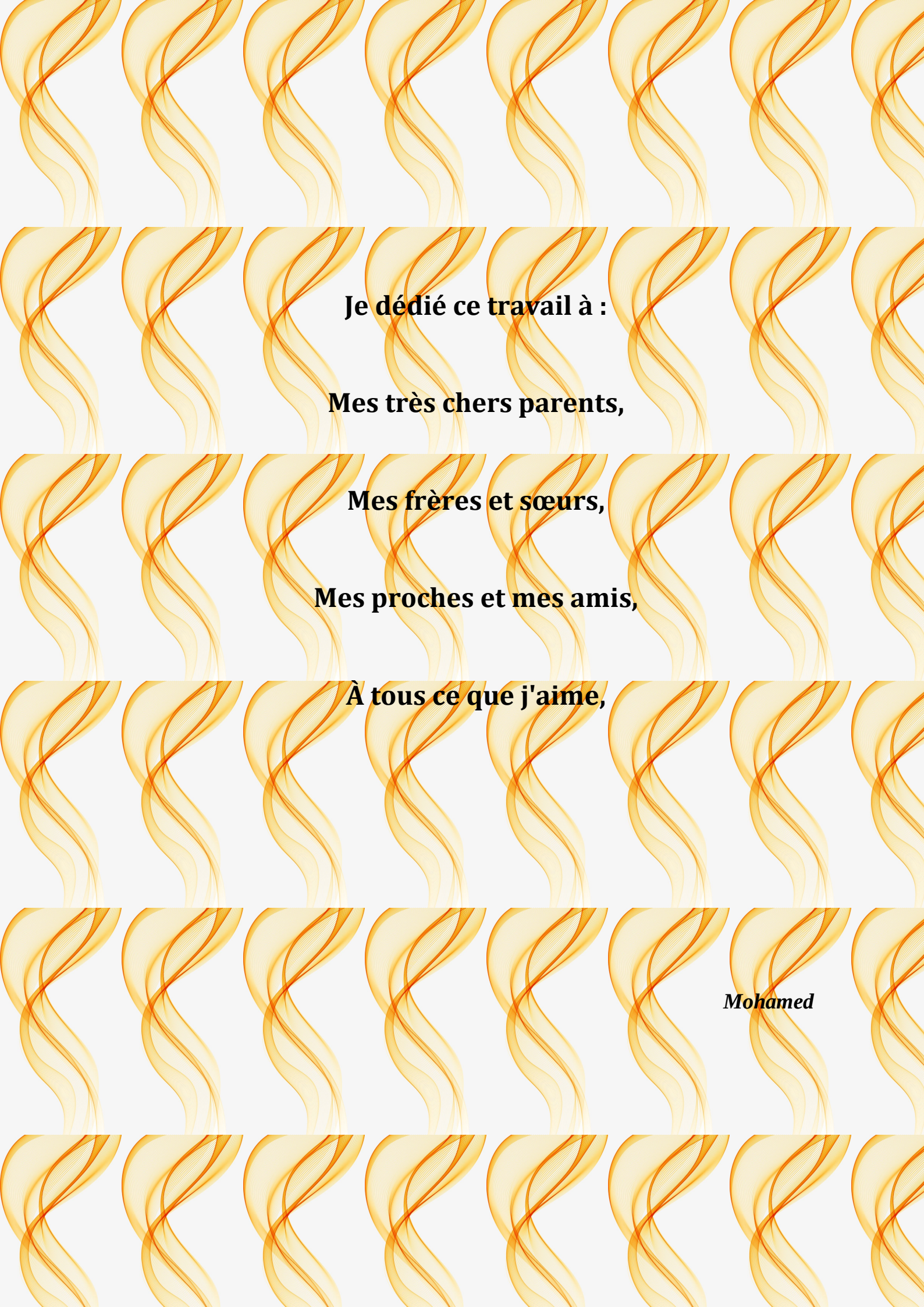
Mes sœurs.

Tous mes amis,

Les étudiants de chimie des matériaux,

À tous ceux que j'aime,

Said



Je dédié ce travail à :

Mes très chers parents,

Mes frères et sœurs,

Mes proches et mes amis,

À tous ce que j'aime,

Mohamed

SOMMAIRE

Introduction générale	1
I. Introduction.....	3
II. Polychlorure de vinyle	3
II.1. Polymérisation du PVC	4
II.1.1. Polymérisation en solution	4
II.1.2. Polymérisation en masse	4
II.1.3. Polymérisation en émulsion	4
II.1.4. Polymérisation en suspension	5
II.1.5. Polymérisation en micro suspension	5
II.2. Additifs de transformation	5
II.2.1. Les stabilisants	6
II.2.2. Les lubrifiants	6
II.2.3. Les plastifiants	6
II.2.4. Les charges	7
II.2.5. Les colorants et les pigments	7
II.3. Propriétés du PVC	7
II.3.1. Propriétés physiques	7
II.3.2. Propriétés mécaniques	8
III. Polyéthylène (PE)	9
III.1. Types de Polyéthylène.....	9
III.2. Historique.....	10
III.3. Classification.....	10

III.4. Propriétés du PEBD.....	11
III.4.1. Propriétés physico-chimiques.....	11
III.4. 2. Propriétés rhéologiques.....	12
III.4.3. Propriétés thermiques	12
III.4. 4. Propriétés chimiques.....	12
III.4.5. Propriétés électriques	12
III.4. 6. Propriétés de barrière	13
III.4.7. Propriétés mécaniques.....	13
III.5. Mise en œuvre, conception des pièces et applications.....	15
III.5.1. Extrusion	15
III.5.2. Enduction	16
III.5.3. Moulage.....	16
IV. Le vieillissement	16
IV.1. Vieillissement physique	17
IV.1.1. Vieillissement par migration d'adjuvants/additifs	18
IV.1.2. Vieillissement par absorption de solvants	19
IV.1.3. Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif	20
IV.2.1. Oxydation	21
IV.2.2. Réticulation	21
IV.3. Vieillissement photochimique	23
IV.4. Vieillissement thermique	24
IV.5. Vieillissement par solubilité des gaz dans le PE	25

Chapitre II

I. Introduction	26
II. Présentation le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energie (CRTSE)	26
III. Protocole expérimental	27
IV. Méthode de fabrication des éprouvettes	27
V. Méthodes d'analyses	28
V.1. Densité	28
V.2. Absorption d'eau.....	28
V.3. Essai de traction	29
V.4. Dureté Shore D	29
V.5. Perte de masse.....	29
V.6. Spectroscopie infrarouge en mode ATR	30
V.9. Bombardement gamma.....	30
VI. Description les techniques d'analyses	31
VI.1.Essai de traction.....	31
VI.1.1. Contrainte à la rupture	32
VI.1.2. Allongement à la rupture	32
VI.2. Essai de dureté	34
VI.3. Spectroscopie infrarouge FTIR en mode ATR (FTIR-ATR)	35

Chapitre III

I. Introduction	37
------------------------------	-----------

II. Propriétés physico-chimiques	37
II.1. Masse volumique.....	37
II.2. Absorption d'eau	38
III. Propriétés mécaniques du PVC, PRC, PVC/PRC/10%	39
IV. Dureté Shore D	40
V. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	40
VI. Influence du vieillissement thermique sur le PVC, PRC et PVC/PRC /10%.....	42
VI.1. Perte de masse	43
VI.2. Propriétés mécaniques.....	44
VI.2.1. Contrainte à la rupture.....	44
VI.2.2. Allongement à la rupture	45
VII. Effet de bombardement par les rayons gamma	46
VII.1. Propriétés mécaniques	46
VII.2. FTIR	47
VII.3. Etude morphologique	51

....

Listes des figures

Figure I-1. Polymérisation du polyéthylène.	9
Figure I-2. Structure des chaînes de trois types de polyéthylène	10
Figure I.3 : Schématisation des principaux mécanismes physiques de perte d'adjuvants.....	18
Figure I.4: Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère.....	20
Figure II-1. Echantillon sous forme d'haltère	28
Figure II-2. Schéma descriptif de l'irradiateur de CRNA.....	31
Figure II-3. Courbe générale de traction des matériaux polymères.....	32
Figure II-4. Principe de Brinell.....	35
Figure III.1. Spectres ATR du PVC, PRC et PVC/PRC/10% à 0 KGy.....	41
Figure III.8 : Contrainte à la rupture en fonction du PVC, PRC et PVC/PRC/10% avant et après le vieillissement.....	44
Figure III.9. Allongement à la rupture en fonction du PVC, PRC et PVC/PRC10% avant et après vieillissement.....	45
Figure III.10. Spectres ATR du PVC, PRC et PVC/PRC/10% à 10 KGy	48
Figure III.11. Spectres ATR du PVC, PRC et PVC/PRC/10% à 20 KGy	48
Figure III.12. Spectres ATR du PVC, PRC et PVC/PRC/10% à 30 KGy	49
Figure III.13 : Spectres ATR du PVC, PRC et PVC/PRC/10% à 40 KGy	50
Figure III.14 : Spectres ATR du PVC, PRC et PVC/PRC/10% à 50 KGy.....	50
Figure III.15 : la morphologie de PVC a 0 KGy, 30 KGy et 50KGy	51
Figure III.16 : La morphologie de PVC/PRC/10% à 0 KGy, 30 KGy et 50KGy.....	52

Liste des tableaux

Tableau I-1. Avantages, inconvénients et domaines 8	8
d'applications du PVC rigide et plastifié	
Tableau I-2. Propriétés électriques des polyéthylènes13	13
Tableau I-3. Perméabilité volumique aux gaz 13	13
du polyéthylène basse densité-haute pression	
Tableau I-4. Propriétés mécaniques des polyéthylènes 14	14
Tableau III.1. Les résultats de la densité du PVC, PRC et PVC/PRC/%..... 37	37
Le tableau III.2. Taux d'absorption d'eau du PVC, PRC, PVC/PRC/10% immergés dans l'eau distillée pendant 24 h. 38	38
Tableau III.3. Résultats des essais mécaniques du PVC, PRC, PVC/PRC/10%. 39	39
Tableau III.4 : Résultats de la dureté shore D. 40	40
Tableau III.5. Les groupements fonctionnels caractéristiques du PRC..... 42	42
Tableau III.6 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC42	42
Tableau III.7 : la perte de masse du PVC, du PRC, et du PVC/PRC/10% en fonction du temps de vieillissement.....43	43
Tableau III.9 : La contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture avant et après le bombardement par rayon gamma du PVC, PRC et PVC/PRC/10%. 47	47

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux plastiques jouent un rôle très important dans notre vie quotidienne, leurs applications sont de plus en plus vastes. La demande mondiale de ces matières augmente en exponentiel. Or, l'inconvénient majeur de ces matériaux reste leur forte sensibilité au vieillissement naturel lors de leur utilisation dans les conditions atmosphériques. Cela est dû à la dégradation des chaînes macromoléculaires sous l'action du soleil, de la chaleur, de l'humidité et de l'oxygène [1]. Cette dégradation est provoquée essentiellement par les résidus métalliques catalyseurs et par la présence des chromophores capables d'absorber l'énergie radiative du soleil, conduisant à des réactions photochimiques spécifiques, telles que : la rupture des chaînes, la peroxydation, l'élimination de petites molécules et la réticulation qui peut conduire à des changements indésirables dans les propriétés (la coloration, la déformation, la fissuration de la surface, le changement dans la résistance à la rupture et à l'allongement, etc). Ceci conduit ultimement à la détérioration des propriétés physiques, mécaniques et esthétiques des matériaux polymères qui réduit fortement la durée de vie de ces matériaux pendant leurs applications [2-4].

Des études du mécanisme de vieillissement sont en général effectuées au moyen de essais accélérés en simplifiant la complexité de la contrainte climatique [3].

Parmi les matériaux les plus utilisés le polychlorure de vinyle (PVC) en raison de son faible coût. Mais au cours de son application, une dégradation dans ses propriétés conduit à s'interroger sur son aptitude au cours du temps. Pour y remédier, des évolutions sont nécessaires sur le plan des procédés de fabrication aussi bien que dans les formulations. Le PVC constitue donc un thème de recherche très vaste pour son application [5].

Le polyéthylène (PE) et grâce à ses excellentes propriétés électriques, physiques et mécaniques a attiré l'industrie [2]. En dépit de ses bonnes caractéristiques isolantes, Le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) est utilisé comme isolant des câbles de distribution de 3 Kv à 6 Kv dans les années 60 [3,4]. Actuellement, il est utilisé comme isolant des câbles de très haute tension allant de 275 à 500 Kv [6,7]. Or, le coût élevé du PE freine sa production.

Cependant, un mélange (*blend*) de PVC et de PE réticulée chimiquement (PRC) a été réalisé. Le comportement de ce dernier (mélange) ainsi que le PVC et le PRC a été étudié avant et après le vieillissement sous l'effet de la température et l'effet des rayons γ ^{60}Co . Dans le but d'évaluer son niveau de dégradation, des caractérisations : physico-chimiques (masse

Introduction générale

volumique, absorption d'eau et perte de masse), mécaniques (contrainte à la rupture et allongement à la rupture), thermiques et morphologiques ont été réalisées. Ce travail est inscrit dans le cadre d'un projet de recherche programmé par le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) proposé et adopté par l'équipe AD-HOC1 (ENMAP).

Le présent travail comporte quatre chapitres :

- Le premier chapitre comprend une étude bibliographique qui regroupe des généralités sur les polymères utilisés, décrivant leur domaine d'utilisation ainsi que les différents procédés et les contraintes engendrés par le vieillissement, poursuivie d'une description des câbles électriques et les contraintes de leurs mises en œuvre ;
- Le deuxième chapitre regroupe le protocole expérimental ainsi que les techniques d'analyses utilisées,
- Le dernier chapitre est consacré aux résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations.

Nous terminons cette étude par une conclusion au cours de laquelle nous rappelons les principaux résultats obtenus dans les différentes étapes que nous avons mis au point.

Chapitre I

Etude bibliographique

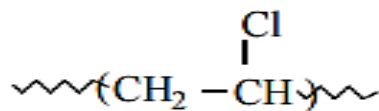
I. Introduction

Aujourd'hui, les matériaux plastiques sont issus d'un nombre réduit de monomères (propylène, éthylène, styrène). Ces matériaux peuvent être utilisés dans des secteurs d'activités très variés comme le bâtiment, la cosmétique, la fabrication d'équipements domestiques ou les dispositifs médicaux. Lors de certaines applications, ces plastiques sont en contact avec des contraintes naturelles et/ou artificielles citons la température, les rayons, l'humidité, etc. Ces facteurs peuvent donc être l'objet d'une dégradation et détérioration qui peut engendrer des problèmes lors de la mise en service. Dans ce chapitre, nous définissons le PVC et le PE, leurs propriétés et leurs applications. Nous finissons par le mécanisme de leur dégradation.

II. Polychlorure de vinyle

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère de commodité et d'importance économique majeure puisque sa production mondiale annuelle atteint 26 millions de tonnes. Il est utilisé, comme polymère thermoplastique sous deux formes : rigide et souple. Le PVC souple possède une teneur en plastifiant pouvant atteindre 50% [8]. Il est obtenu par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM) [9,10].

Sa formule chimique est :

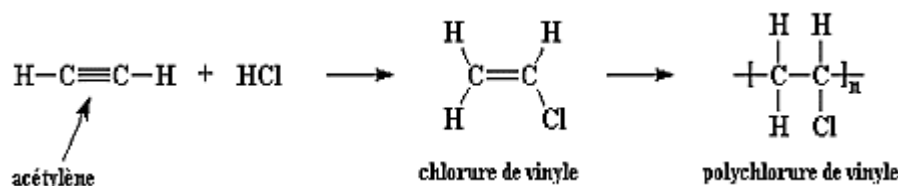


Le PVC est l'un des plus vieux polymères synthétiques [11]. L'existence du chlorure de vinyle monomère a été connue en 1838. Il fût obtenu par synthèse pour la première fois par le chimiste français Regnault [12]. Ce fût Bauman qui, en 1872, mit en évidence la tendance du chlorure de vinyle à polymériser sous l'effet des rayons du soleil. Les premiers brevets relatifs à sa synthèse furent déposés en 1912, par le chimiste allemand F. Klatte [11]. De 1927 à 1933, de nombreux brevets sur la polymérisation du chlorure de vinyle furent déposés par les sociétés "Carbide and Carbon Chemical Corp." [13].

Toutefois, la naissance de l'industrie du PVC proprement dite n'a eu lieu que quelques années avant la deuxième guerre mondiale aux Etats Unis et en Allemagne en même temps [13]. Aujourd'hui, c'est l'un des polymères les plus produits au niveau mondial [10].

II.1. Polymérisation du PVC

Le PVC est obtenu par polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle ($\text{CH}_2 = \text{CHCl}$) au moyen d'un initiateur approprié.



Il existe plusieurs procédés de polymérisation du PVC, citons :

II.1.1. Polymérisation en solution

Le procédé consiste à ajouter au monomère une certaine quantité de solvant dans lequel le polymère est insoluble. On sépare par simple filtration. Le procédé en solution est pratiquement abandonné car il conduit à des polymères de poids moléculaires trop bas [8,10].

II.1.2. Polymérisation en masse

La polymérisation en masse est importante sur le plan économique. Ce procédé consiste à utiliser deux réacteurs successifs sous pression, l'un pour une polymérisation du VCM jusqu'à 10% de conversion, qui donne lieu à un début de précipitation ; dans le second réacteur, la polymérisation est poursuivie dans des conditions différentes de façon à favoriser la précipitation des particules de grande porosité pour atteindre 25-30% de conversion.

Le polymère est récupéré par tamisage et le monomère résiduel recyclé. Le polymère obtenu par le procédé en masse est très pur : le taux de cendres est inférieur à 0,01%. La grosseur est assez régulière : 150 microns environ [8-10].

II.1.3. Polymérisation en émulsion

Le monomère est émulsionné dans un milieu aqueux comportant un agent tensioactif (ou émulsionnant). La polymérisation est réalisée au moyen d'un initiateur hydrosoluble. A la fin de la polymérisation, l'émulsion est soit séchée par pulvérisation, soit coagulée par addi-

tion d'un électrolyte, puis filtrée et finalement séchée par vaporisation instantanée. La taille des grains du PVC obtenu par ce procédé peut varier de 15/25 μm jusqu'à 250 μm [12,14]. L'inconvénient du procédé en émulsion est la pollution du produit, en particulier, par l'émulsifiant dont le taux dans la résine est de 2,5 à 3%. Les émulsifiants à caractère basique améliorent la lubrification lors du passage sur les machines de transformation, mais ils influencent la transparence et les propriétés d'isolation électrique de la résine [10,15].

II.1.4. Polymérisation en suspension

C'est le procédé de fabrication le plus employé, le chlorure de vinyle monomère, très peu soluble dans l'eau, se répartit en fines gouttelettes.

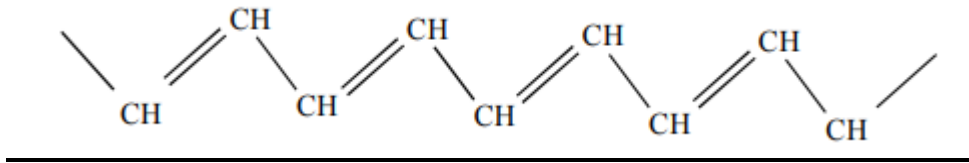
La présence de l'agent de suspension (alcool polyvinylique) évite le rassemblement des gouttelettes du monomère entre elles et le collage des particules de polymères formées. Le PVC est séparé de l'eau par simple filtration. Il est ensuite lavé et séché. Le polymère obtenu par ce procédé est plus pur que celui obtenu par émulsion, le diamètre des grains est de l'ordre de 150 microns [10].

II.1.5. Polymérisation en micro suspension

Une dispersion de monomère, d'eau, d'agent de surface et de catalyseur préparé à froid par un moyen mécanique puissant est polymérisée à chaud sous agitation lente. Un latex constitué de sphères creuses semblables à celles résultant de la polymérisation en émulsion est obtenu. Après élimination du monomère non transformé, le PVC est séparé par le procédé séchage-atomisation [16].

II.2. Additifs de transformation

Le polychlorure de vinyle se présente sous forme d'une poudre blanche inodore et limpide appelée résine. C'est une matière rigide ayant une stabilité à la chaleur plutôt limitée et une tendance à adhérer aux surfaces métalliques une fois chauffée [17]. Il est également intéressant d'examiner la structure du polychlorure de vinyle lorsque celui-ci est chauffé à 80°C, température à laquelle un départ d'acide chlorhydrique est observé. Le chauffage ne produit pas seulement une modification structurale mais aussi une série de changements de couleur, du jaune clair au jaune foncé, puis à l'orange au marron, pour aboutir au noircissement final [13]. Le départ d'HCl provoque la formation de doubles liaisons conjuguées, comme le montre le schéma suivant [14].



Pour aider à la mise en œuvre et à l'amélioration de sa résistance au vieillissement, le PVC doit être formulé avec de nombreux additifs, en particulier, stabilisants, plastifiants, charges et pigments [8].

II.2.1. Les stabilisants

Ces produits sont destinés à prévenir l'effet néfaste de la chaleur, de la lumière, de l'oxydation sur la molécule de PVC. Ils sont utilisés pour retarder, ralentir ou inhiber les réactions responsables de l'altération des propriétés du matériau [11]. Le stabilisant idéal devrait être à la fois accepteur d'acide chlorhydrique, anti-oxygène et filtre d'ultraviolets.

Les stabilisants les plus utilisés sont [10] :

- Les stabilisants au plomb (stéarate neutre de plomb, phosphite dibasique de plomb, etc) ;
- Les stabilisants à l'étain (dilauryle de dibutyle étain, maléate d'étain, etc) ;
- Les stabilisants mixtes (Ba/Cd, Ba/Zn, Ca/Zn, etc).

II.2.2. Les lubrifiants

Ils sont généralement classés en lubrifiants externes et lubrifiants internes, suivant la nature de leurs actions qui sont utilisés pour :

- Eviter l'adhérence de la matière plastique aux parois métalliques des machines de transformation ;
- Modifier les propriétés rhéologiques des mélanges fondus.

Pour cela, plusieurs produits à base de cire sont utilisés : acide stéarique, stéarate de calcium, stéarate neutre de plomb [9, 10].

II.2.3. Les plastifiants

Ce sont des substances lourdes de volatilité faible dont l'incorporation à un plastique est destinée à abaisser son intervalle de ramollissement, faciliter sa mise en œuvre et augmenter sa flexibilité ou son extensibilité. Leur action peut aussi se traduire par une réduction de la

viscosité à l'état fondu, un abaissement de la température de transition vitreuse de l'objet plastifié.

Les produits suivants sont souvent utilisés [12, 18] :

- Esters de l'acide phtalique ;
- Esters de l'acide phosphorique ;
- Esters de l'acide adipique ;
- Esters de l'acide sébacique ;
- Plastifiants polymériques tels que les polyesters ;
- Elastomères de synthèse.

II.2.4. Les charges

Les charges sont des adjuvants pulvérulents incorporés aux mélanges pour améliorer leurs propriétés de résistance électrique, résistance aux chocs, tenue à la chaleur. Elles sont utilisées pour réduire le prix de revient des mélanges [9,10]. Parmi les charges, on peut citer le trioxyde d'antimoine, le Kaolin et la Craie [19].

II.2.5. Les colorants et les pigments

Ce sont des additifs qui sont incorporés dans le polymère afin de lui conférer un bel aspect par la coloration voulue, certains peuvent jouer aussi un rôle comme protecteur contre les ultraviolets. On peut citer parmi ces additifs [20]:

- Les pigments minéraux (oxydes de titane, de fer, de chrome, de cobalt, etc) ;
- Les pigments organiques (azoïques).

II.3. Propriétés du PVC

II.3.1. Propriétés physiques

Le PVC est un polymère atactique, donc essentiellement amorphe, son taux de cristallinité ne dépasse pas 10 à 15%. La masse volumique des compositions à base de PVC varie entre 1 et 2 g/cm³ à température ambiante. Elle est d'environ 1,4 g/cm³ pour le mélange non plastifié et 1,2 à 1,3 pour le mélange plastifié [9].

II.3.2. Propriétés mécaniques

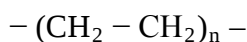
Le polychlorure de vinyle avec ses nombreuses possibilités de formulation, permet d'obtenir une gamme de matériaux couvrant un champ d'application très étendu, et grâce à la grande variété de ses modes de transformation, on le retrouve dans des emplois très variés dont nous ne citons que quelques exemples qui sont regroupés dans le tableau I-1 qui présente également les avantages, les inconvénients et les types d'applications du PVC[19].

Tableau I-1. Avantages, inconvénients et domaines d'applications du PVC rigide et plastifié [19].

PVC	PVC rigide	PVC souple
Avantages	-Rigidité et stabilité dimensionnelle. -Résistance à l'abrasion. -Auto extingnibilité. -Transparence possible pour qualité suspension ou masse. -Absorption d'eau pratiquement nulle. -Imperméabilité aux gaz et perméabilité relative à la vapeur d'eau (contraire du PE). -Alimentaire. -Bon comportement aux agents chimiques, huiles, graisse, ozone. -Mise en œuvre aisée par extrusion, forage, usinage, soudage HF.	-Souplesse comparable au caoutchouc. -Soudage HF aisé.
Inconvénients	-Densité relativement élevée. -Fragile à basses températures. -Brunissement aux UV. -Précautions à prendre à l'injection -Mauvaise tenue en présence de carburants.	-Tenue chimique réduite par l'adjonction de plastifiants. -Nécessité d'antioxydants pour éviter l'oxydation des plastifiants et d'agents de blocage pour éviter la migration des plastifiants. -Non alimentaire. -Collage difficile.
Applications	-Tuyauterie : alimentation et évacuation d'eau. -Bouteilles alimentaires : Eau minérale, huile, vinaigre, etc. -Profilés : plinthes, fenêtres, volets, portes, etc. -Canalisations souterraines de gaz.	-Revêtement de sol. -Isolation de câbles et fils électriques. -Chaussures et semelles. -Siège d'automobiles, mobilier, bagages, rideaux. -Vêtements imperméables.

III. Polyéthylène (PE)

Le Polyéthylène est l'un des polymères les utilisés. Il est obtenu par la polymérisation des monomères d'éthylène ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) en une structure complexe de formule chimique suivante :



Sa polymérisation s'effectue selon la réaction représentée dans la figure I-1.

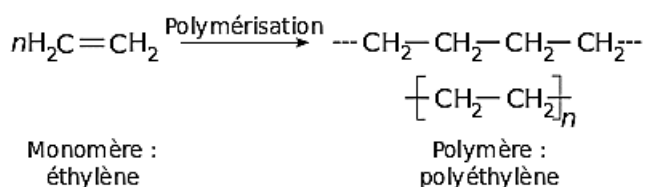


Figure I-1. Polymérisation du polyéthylène.

III.1. Types de Polyéthylène

Le polyéthylène existe sous trois formes possibles : le PEHD, le PEBD et le PEBDL, suivant les voies de synthèse utilisées.

Le PEHD (polyéthylène haute densité synthétisé) est obtenu sous faible pression par le procédé Ziegler. Il se présente sous la forme d'une chaîne macromoléculaire linéaire régulière. Quelques irrégularités restent présentes (10% carbone) et se manifestent sous la forme de courtes ramifications.

Sa masse volumique est la plus importante de tous les polyéthylènes et varie entre 0,955 et 0,970 g/cm³.

Le PEBD (polyéthylène basse densité synthétisé) sous s'effectue sous forte pression par polymérisation radicalaire, contrairement au PEHD. Le PEBD présente un nombre élevé de ramifications relativement importantes (de l'ordre de 60% de carbone) directement responsables de sa faible masse volumique (de 0,915 et 0,935 g/cm³).

Le PEBDL, polyéthylène basse densité linéaire est obtenu par copolymérisation par catalyse Ziegler ou métallocène d' α -oléfine sous forte pression. La teneur en branchements

latéraux ainsi que leur longueur sont contrôlées en fixant le type et la concentration de monomères avant réaction.

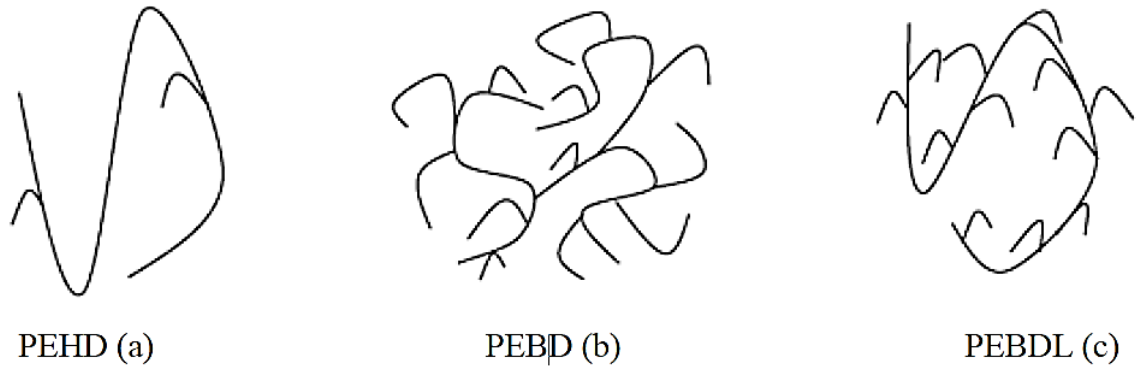


Figure I-2. Structure des chaînes de trois types de polyéthylène [21].

III.2. Historique

Le polyéthylène basse densité (PEBD) a été inventé en 1933 par (E.W. Fawcett et R.O. Gibson.), et synthétisé en 1953 par le chimiste Allemand Karl Ziegler, et le polyéthylène à basse densité linéaire (PEBDL) a été inventé en 1970[22].

Le PEBD est considéré comme un matériau "modèle" pour une étude fondamentale.

L'étude mécanique statique se fait à l'aide d'une machine de traction. Elle nous permet de tirer plusieurs grandeurs physiques importantes [21]. On distingue deux familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique :

- Polyéthylènes basse densité ou PEBD : $0,86 \text{ g/cm}^3 < P < 0,94 \text{ g/cm}^3$;
- Polyéthylènes haute densité ou PEHD : $0,95 \text{ g/cm}^3 < P < 0,97 \text{ g/cm}^3$.

Le PEBD est plus ramifié que le PEHD, ce qui signifie que les chaînes ne s'assemblent pas bien entre elles. Les forces intermoléculaires de type force de Van Der Waal sont donc plus faibles. Il en résulte une plus faible densité, une plus grande malléabilité et une biodégradabilité plus rapide [22].

Il est utilisé dans divers domaines. Sa densité est inférieure à celle de l'eau. Il présente une bonne résistance chimique, il est chimiquement neutre pour les denrées alimentaires. Il est transparent et peut être facilement transformé car il se prête très bien au soudage. Sa durée de

vie est très longue à cause de sa grande stabilité mais il se recycle bien sa permittivité relative est de 2,25 [22].

III.3. Classification

- **Polyéthylène haute densité (PEHD)**

Le polyéthylène haute densité est dit aussi “basse pression” est obtenu par polymérisation sous des conditions moins sévères que celle de PEBD. La pression de polymérisation est inférieure à 50 bars et la température est voisine de 100°C. Sa densité est de 0,96g/cm³ et son taux de cristallinité de 93%. Sa température de fusion est comprise entre 130°C et 145°C. Les chaînes de PEHD sont beaucoup plus alignées que celles de PEBD, ce qui explique la valeur élevée de sa densité [23].

- **Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL)**

Les polyéthylènes basses densités linéaires sont obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'une ou plusieurs oléfines (butène-1, hexène-1, octène-1, tétraméthyl-4-pentène-1) sous une pression inférieure à 10⁷Pa, où les catalyseurs sont de type Ziegler ou Phillips [24]. Ces produits ont des caractéristiques voisines de celles des polyéthylènes basses densités haute pression (densité varie de 0,9 à 0,94 et un point de fusion qui varie de 115-128°C) [25].

- **Polyéthylène basse densité- haute pression**

Le polyéthylène basse densité- haute pression est un polymère à branches longues et courtes, fabriqués par amorçage radicalaire avec les procédés haute pression de masse volumique 0,910 à 0,935g/cm³ [24].

III.4. Propriétés du PEBD

III.4.1. Propriétés physico-chimiques

Le PEBD est un polymère semi-cristallin, de densité située entre 0,91 et 0,92. Son taux de cristallinité est d'environ 43% à 50% et sa température de fusion cristalline est située entre 105°C et 115°C [23]. En général, le PEBD présente une bonne résistance chimique, il est très résistant aux acides faibles.

- Résistant aux acides forts non oxydants ;

- Très résistant aux bases faibles et fortes [23].

III.4. 2. Propriétés rhéologiques

A l'état fondu, les PEBD sont des liquides visco-élastiques non linéaires, leur viscosité dynamique varie en fonction du gradient de vitesse [25].

Les polyéthylènes linéaires (PE-BDL, MPE-BDL) sont plus visqueux pour des gradients de vitesses élevés que les produits radicalaires (PE-BDR).

En conséquence, en extrusion ou en injection, un polyéthylène linéaire consomme plus d'énergie qu'un PE-BDR. Par contre, la viscosité en élongation (gradients de vitesses faibles) d'un PE-L est plus faible que celle d'un PE-BDR, ce qui explique l'excellente héritabilité des PE-L conduisant à des épaisseurs de films réduites [25].

III.4.3. Propriétés thermiques

La température de fusion des polyéthylènes dépend fortement de la masse volumique et donc de la cristallinité, elle est de l'ordre de 105à115°C pour les PE-BDR et de 115à125°C pour les polyéthylènes linéaires (PE-L)[25].

III.4. 4. Propriétés chimiques

Les polyéthylènes possèdent une très bonne stabilité chimique :

- Très résistant à l'attaque par acides, bases et les solutions de sels ;
- Insoluble dans l'eau même sous forme de films (emballage) ;
- Sensibles à la fissuration sous contraintes en présence de savon, alcools, détergents, etc.

Les polyéthylènes sont à l'état naturel très sensible à l'action des rayons ultra-violets(UV) en présence d'oxygène (air) et pour résoudre cet inconvénient des charges à base de carbonates ont ajoutées [26].

III.4.5. Propriétés électriques

Le PEBD est une substance non polaire, caractérisée par : une permittivité relative faible (≈ 2 à 3) limitant ainsi le courant de déplacement, un facteur de pertes diélectriques relativement faible, et une rigidité diélectrique élevée[23].Le tableau I-2résumeles différentes propriétés des polyéthylènes.

Tableau I-2.Propriétés électriques des polyéthylènes [27].

Propriétés	Unités	PE-BDR	PE-BD	PE-HD
Masse volumique	g/cm ³	0,918-0,937	0,915-0,940	n ≥0,955
Permittivité relative (10 ⁶ Hz)	-	2,28-2,3		
Facteur de pertes diélectrique (10 ⁶ Hz)	-	2×10 ⁴		
Rigidité diélectrique	KV	≥65 pour épaisseur de 0,4mm		
Résistivité transversale	Ω. Cm	1.10 ¹⁸		

III.4. 6. Propriétés de barrière

Les polyéthylènes sont en général assez perméables aux hydrocarbures, essences, etc. L'imperméabilité décroît si le taux de cristallinité augmente du fait que le volume

Intermoléculaire diminue limitant ainsi la pénétration du gaz[26].Le tableau I-3 nous montre la perméabilité volumique aux gaz du polyéthylène basse densité-haute pression[27].

Tableau I-3. Perméabilité volumique aux gaz du polyéthylène basse densité-haute pression [27].

Nature du gaz	Unités	Perméabilités
Vapeur d'eau	m ² .Pa ⁻¹ .s ⁻¹	4,3×10 ⁻¹⁶
Oxygène	m ² .Pa ⁻¹ .s ⁻¹	0,2×10 ⁻¹⁶
Gaz carbonique	m ² .Pa ⁻¹ .s ⁻¹	0,7×.10 ⁻¹⁶
Azote	m ² .Pa ⁻¹ .s ⁻¹	0,06×10 ⁻¹⁶

III.4.7. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PEBD dépendent essentiellement de sa masse molaire et de sa cristallinité. Nous pouvons citer :[23].

- La résistance à la traction variant de 9 à 23 MPa ;
- L'allongement à la rupture variant de 150% à 1000% ;

- Le module d'élasticité en traction variant de 200 à 500MPa.

Les principales propriétés mécaniques des polyéthylènes sont résumées dans le tableau I-4[27].

Tableau I-4. Propriétés mécaniques des polyéthylènes [27].

Propriétés	Unités	PE-BDR	PE-BDL	PE-HD
Masse volumique	g/cm ³	9,18-0,935	0,918-0,927 0,915-0,940 0,923 0,950	>0,955
Indice de fluidité (190°C)	g/10min	0,2-6	2-700,9-4 4-50	0,3-18
Contrainte au seuil d'écoulement(traction)	MPa	8-15,5	7-10 9-20 ^(a) 10-20 ^(b)	25-30
Résistance à la Rupture	MPa	9-23	8-10 20-30 ^(a) 10-13 ^(b)	30-35
Allongement à la Rupture	%	150-1000	300-800 600-1200 ^(a) 500-700 ^(b)	500-1100
Module d'élasticité en traction	MPa	200-500	190-280 200-600 210-550 ^(c)	800-1100 ^(c)
Dureté Shore	-	40-47	40-47 46-63 46-63	66

^(a) Film 50microns,

^(b) Plaquette injectée

^(c) Module en flexion

III.5.Mise en œuvre, conception des pièces et applications

Les polyéthylènes se mettent facilement en œuvre par les techniques de mise œuvre classiques[26].

III.5.1. Extrusion

a. Extrusion de profilé (plaques, joncs, tubes, fils)

- L'indice de fluidité à chaud doit être <2 ;
- La fabrication de tube de $\varnothing_{ext} \leq 6$ mm ne nécessite pas de calibration ;
- Pour les tubes jusqu'à $\varnothing_{ext} \approx 110$ mm on utilise un conformateur à vide ;
- Pour des tubes de diamètre plus importants on calibre par surpression à l'intérieur de l'extruda.

b. Extrusion- Gonflage

- **Films** : L'épaisseur varie de 10 μ m minimal à 250 μ m maximal, en moyenne 30 μ m. suivant l'application nous utiliserons des PE traités anti-UV en agriculture ou transparents (sacs, serres, etc). Après soudage, nous obtenons des sacs (publicité, poubelle, etc) [26]
- **Films étirés** : Utilisons le film dans le domaine des allongements de 5 à 20% pour maintenir des charges en palettant de manutention [26]
- **Gaine expansée** : Un agent gonflant se décompose en gaz lors de la phase d'extrusion (160 à 200°C) permettant ainsi l'expansion du produit (sacs, nappe, etc). L'aspect final satiné est esthétique. La masse volumique apparente est de 0,5 et 0,6 g/cm³

c. Extrusion-Soufflage

Les polyéthylènes sont largement utilisés dans la réalisation de corps creux : bouteilles, bidons, réservoirs, et réservoirs d'essence en PE pour voiture [26].

d. Extrusion pour revêtement.

Il se trouve dans l'isolation des fils et câbles [26].

III.5.2. Enduction

Le polyéthylène est utilisé pour imperméabiliser divers supports (sac à engrais ,emballage de meubles, films, savons, cartonnage de lait, etc).Le PE de bonne héritabilité, bonne stabilité thermique, sans odeur, est employé sur des papiers Kraft, carton ondulés, cellophane, feuilles d'aluminium, toiles de jutes, etc[19].

III.5.3. Moulage

a. Moulage par rotation (roto-moulage)

A partir de poudre (granulométrie $\approx 250\mu\text{m}$), on peut obtenir de grands récipients des formes complexes. L'épaisseur peut être très importante, jusqu'à 30mm (réservoirs, fosses, cuves, etc) [26].

b. Injection

La plage de la température d'injection du PE est assez large, c'est pourquoi ce matériau est facile à injecter (160 à 240°C) [26].

- Tous les types d'alimentation du moule sont possibles : capillaire, directe, sous-marine, canaux chauds ;
- Le retrait important de ce polymère est partiellement cristallin et peut entraîner des retassures, des déformations pour des pièces épaisses. Retrait de 2à 3%et jusqu'à 4%.

Les métaux, notamment le cuivre, sont des catalyseurs de dégradation et devront être évités au contact du polyéthylène. [26]

IV. Le vieillissement

Au cours du temps et selon les modes d'utilisation des matières plastiques, on observe souvent une altération des propriétés des polymères, altération qui peut entraîner la mise hors service de ces produits. Le vieillissement des matières plastiques se manifeste par une dégradation, souvent lente mais toujours irréversible [28].

Sous l'effet de son instabilité propre, de son interaction avec l'environnement [29].Des sollicitations mécaniques ou alors de couplage entre les différents facteurs. Le vieillissement résulte des modifications structurales des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de leur morphologie. Les tests de vieillissement des matériaux

peuvent être réalisés, soit à l'exposition directe au soleil, soit en conditions d'exposition artificielle [30].

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

Les polymères peuvent être dégradés par cinq types de mécanismes pouvant interagir [31].

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

Les principaux mécanismes de vieillissement chimique sont :

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

Les principaux mécanismes de vieillissement physique sont :

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

Les principaux facteurs qui induisent le vieillissement sont :

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

IV.1. Vieillissement physique

Le terme vieillissement physique englobe tous les processus conduisant à une altération irréversible des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique

de la structure des macromolécules constituant le matériau. Le vieillissement physique peut résulter de :

- Modifications de la configuration spatiale des macromolécules ;
- Phénomène du transport (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) ;
- Phénomène de surface (fissuration milieu tensioactif) [32].

IV.1.1. Vieillessement par migration d'adjuvants/additifs

Au cours du temps, les adjuvants et/ou additifs contenus dans le polymère peuvent migrer ou s'évaporer hors des matériaux, leur départ se traduit par la perte des propriétés qu'ils étaient censés d'apporter au polymère [33]. Les principaux mécanismes physiques de perte d'adjuvants sont schématisés sur la figure I.3

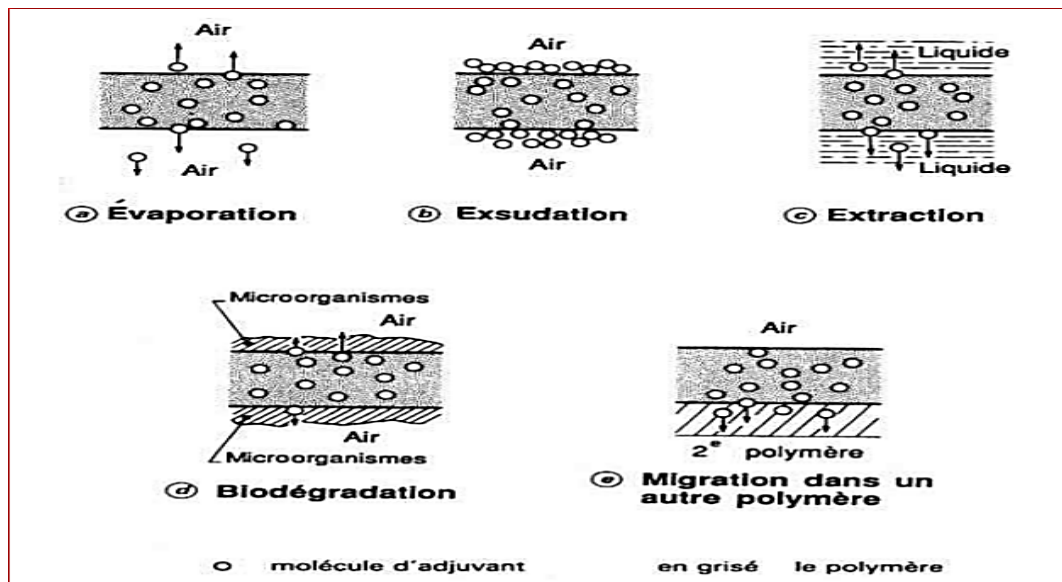


Figure I.3 : Schématisation des principaux mécanismes physiques de perte d'adjuvants.

a. Cinétique de la perte physique des additifs

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

Quand la perte de l'additif est contrôlée par la diffusion, alors la traversée de l'interface est plus rapide et on observe un profil de concentration parabolique [34]. L'équation de base pour décrire la perte physique des additifs est la seconde loi de Fick :

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{D.d^2}{dx^2} \quad (1)$$

D'où :

A : est la concentration en additif,

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

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

Quand la perte de l'additif est contrôlée par la traversée de l'interface, la diffusion est suffisamment rapide pour homogénéiser, à tout instant, la concentration de l'additif dans toute l'épaisseur de l'échantillon. Le profil de concentration est plat [34]. Dans ce cas, l'équation de base pour décrire la perte physique de l'additif est celle proposée par Bellingham

$$\frac{d[A]}{dt} = -\beta.[A] \quad (2)$$

D'où :

A : est la concentration en additif,

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

Il est à noter que la géométrie de l'échantillon joue un rôle majeur dans le processus de perte physique des additifs. En effet, la vitesse de perte physique est une fonction croissante du rapport surface sur volume [35]. Dans le cas de PE, l'étape contrôlant la cinétique de perte physique des antioxydants est généralement associée à une épaisseur critique

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

IV.1.2. Vieillessement par absorption de solvants

Les solvants, dont l'eau, sont des micromolécules qui peuvent pénétrer entre les chaînes moléculaires du polymère. Ce faisant, les solvants agissent comme des plastifiants et,

parce qu'ils augmentent la distance entre ces chaînes, ce qui entraîne la diminution du module d'élasticité du matériau [36]. Notamment, la pénétration de solvants a pour conséquence le gonflement du polymère aussi la plastification qui se traduit par une modification du comportement mécanique du matériau [32].

La pénétration d'un solvant dans un polymère est schématisée dans la **figure I.4**:

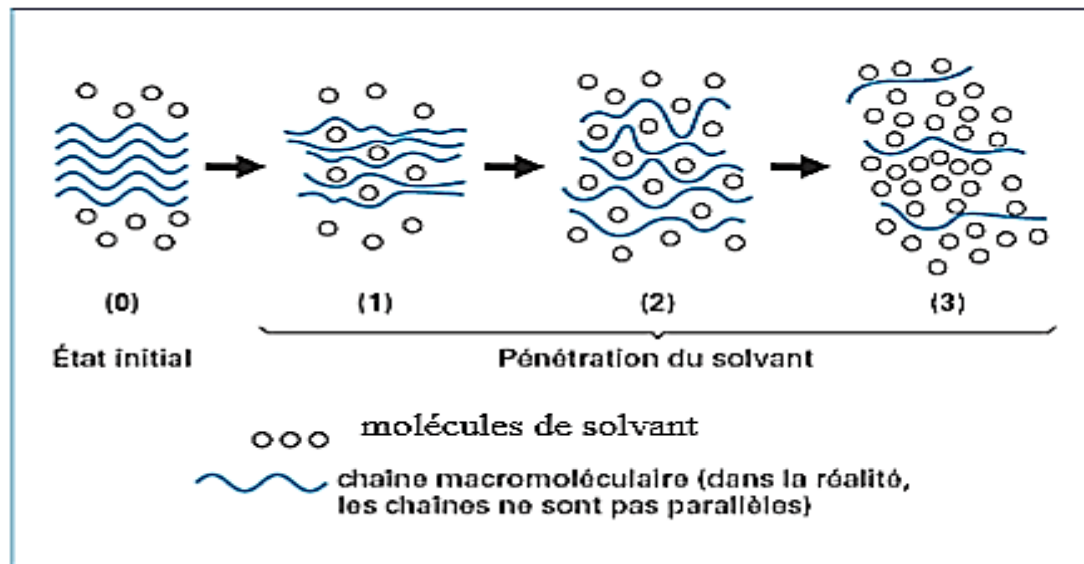


Figure I.4: Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère.

IV.1.3. Fissuration sous contrainte en milieu tensioactif

En milieu tensioactif, sous l'action de contraintes mécaniques, des fissurations peuvent se produire dans certains cas. Le phénomène de fissuration est lié au développement de force de tension superficielle à l'interface polymère liquide [33].

IV.2. Vieillessement chimique

On appelle vieillissement chimique tout phénomène incluant une modification de la composition chimique du matériau sous l'influence de l'environnement. Dans la pratique, le vieillissement chimique se superpose souvent à un vieillissement physique et les deux phénomènes s'interfèrent [32]. Les processus chimiques intervenants dans la dégradation des polymères sont nombreux :

IV.2.1. Oxydation

L'oxygène est la cause principale de la dégradation reconnue depuis longtemps, Il s'attaque à la chaîne hydrocarbonée des polymères en entraînant des scissions de chaîne [52]. L'oxydation est une réaction en chaîne amorcée par la rupture d'une liaison en radicaux libres. Elle se traduit par l'accumulation des groupes tels que OH et CO. L'oxydation des matériaux dépend de la solubilité et de la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le matériau, mais surtout de la qualité et de la répartition de l'antioxydant incorporé [37]. Ce processus est lent et a pour conséquences, la formation de produits acides qui augmentent la conductivité, ainsi que la coupure des chaînes qui est responsable d'une diminution de la charge de rupture [38].

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

D'autres conséquences peuvent être induites lors du processus d'oxydation des polymères, nous pouvons citer l'apparition de bandes d'absorption diélectriques (augmentation de pertes) et l'abaissement du seuil de température au-delà duquel la dégradation démarre [32]. La cinétique d'oxydation est fréquemment caractérisée par la présence d'un temps d'induction pendant lequel les propriétés évoluent. Ce temps d'induction augmente avec les performances du système d'antioxydant [39]. La détection de l'oxydation s'effectue par des essais physico-chimiques telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), qui permet d'identifier les produits de décomposition [40]. La stabilité à l'oxydation des matériaux polymères est évaluée par le temps d'induction de l'oxydation. L'énergie d'activation est liée à l'oxydation thermique qui varie linéairement avec l'antioxydant contenu dans le matériau [41].

IV.2.2. Réticulation

Le processus de réticulation est caractérisé par la formation de ponts covalents entre les segments de chaînes voisines, qui réduit la souplesse de polymère et son aptitude à

l'allongement, ce qui a pour effet de le rendre cassant [42]. Les propriétés physiques du matériau sont peu affectées à part la solubilité qui diminue. Au plan des propriétés mécaniques, la réticulation conduit à une augmentation du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture et de la température de ramollissement.

Dans le cas de polymères initialement linéaires, leurs propriétés évoluent alors en fonction de la part prise par les processeurs suivants [32].

a. Dépolymérisation

La dépolymérisation est un cas particulier de la réaction de coupure de chaînes. Une coupure de chaîne crée un site actif qui déstabilise la liaison monomère voisine et entraîne l'élimination séquentielle de molécules de monomère. La dépolymérisation est d'autant plus facile lorsque l'énergie de liaison monomère-monomère est faible [32]. Elle intervient de façon plus ou moins importante dans les divers types de dégradation. Les phénomènes mis en jeu et les relations qui les régissent présentent une très grande analogie avec ceux relatifs aux polymérisations. Plusieurs réactions interviennent dans le mécanisme de dépolymérisation. Nous les énumérons selon leur ordre de déroulement : amorçage, propagation, transfert et terminaison [43].

b. Coupure de chaînes statistiques

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

Sur le plan de la structure, ces coupures de chaînes provoquent une diminution de la masse moléculaire moyenne dans le cas des polymères linéaires et une diminution du taux de réticulation dans le cas des polymères tridimensionnels. Les coupures de chaînes affectent considérablement les propriétés mécaniques du matériau [32].

IV.3. Vieillissement photochimique

La photo dégradation du PE est due à l'absorption d'une énergie lumineuse dans l'UV ou dans le visible. Cette absorption est due à la présence de chromophores dans le matériau (impuretés, défauts, produits d'oxydation etc.). La molécule est alors portée en un temps très court dans un état excité, l'énergie potentielle de cet état excité peut atteindre une valeur très élevée de l'ordre de 400 kJ/mol (en comparaison, une élévation de température permet seulement d'atteindre une énergie potentielle inférieure à 100 kJ/mol). Ainsi la photo-oxydation autorise certains processus inexistantes en thermo-oxydation [44].

La seule condition pour l'initiation du processus de photo-oxydation est que la radiation puisse promouvoir la molécule à l'état excité.

D'après la loi de Planck:

$$\Delta E = h \nu = h c / \lambda$$

Avec :

E : L'énergie

H : La constante de Planck

V:La fréquence

C:La célérité (la vitesse de la lumière)

λ : La longueur d'onde

Par définition, la photo-dégradation se développe sous l'action conjointe des ultraviolets et de l'oxygène, ce qui en fait une des principales causes du vieillissement du PE. Il appartient à la classe des vieillissements chimiques associés aux phénomènes d'oxydation. Contrairement au vieillissement physique, il entraîne des modifications chimiques des chaînes macromoléculaires, de façon préférentielle en surface des échantillons. L'épaisseur dégradée étant en fonction décroissante de la capacité d'absorption du matériau. Le facteur limitant de ce processus est donc la capacité de l'oxygène à diffuser dans le matériau [45].

IV.4. Vieillessement thermique

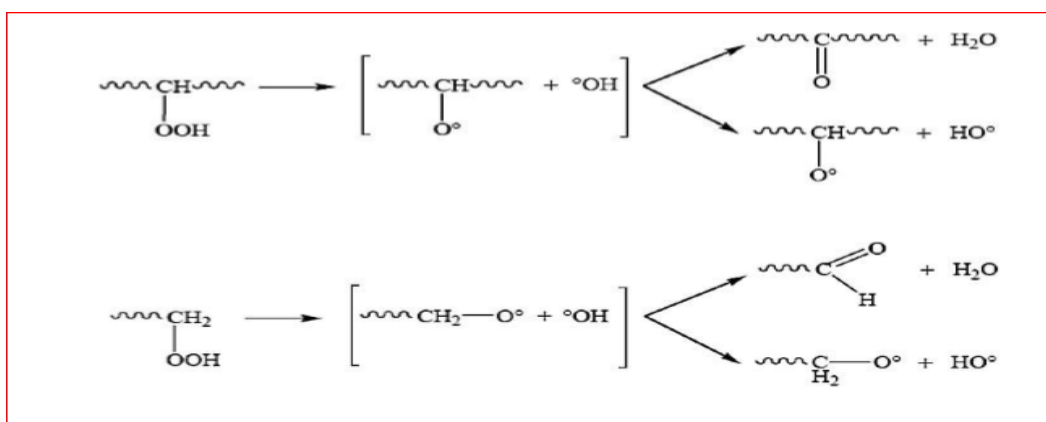
Dans l'optique d'identifier le mécanisme de thermo-oxydation, la connaissance du mode de décomposition de ces amorceurs est primordiale. Deux modes de décomposition des hydro peroxydes sont possibles [46]. La décomposition unimoléculaire



✓ La décomposition biomoléculaire



Tudos et Al ont étudié la dégradation thermique de films minces de 30μm d'épaisseur à 160°C dans l'air. Par spectroscopie IR et chromatographie en phase gaz, ces auteurs ont pu suivre l'évolution de la composition chimique du PE et identifier les principaux produits volatils formés : éthylène, acétaldéhyde, acétone, but aldéhyde et 2-butane. A partir de ces observations, Tudos et Al ont suggéré un mécanisme de thermo-oxydation du PE basé sur la décomposition des hydro peroxydes selon un mode unimoléculaire [47]. D'autres auteurs suggèrent aussi une décomposition unimoléculaire des hydro peroxydes en phase liquide [48].



La décomposition des hydro peroxydes dans le PE ne pourrait pas être décrite par un simple processus de décomposition unimoléculaire, comme indiqué par Tudos et Al. Il faudrait aussi prendre en compte la décomposition biomoléculaire [47]. Achimsky rapporte que l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de la décomposition biomoléculaire des hydro peroxydes seraient plus faibles que ceux de la décomposition unimoléculaire ($E_u - E_b \approx 60 \text{ kJ/mol}$) [49]. Ainsi, il prétend que la décomposition unimoléculaire prédominerait à haute température et, qu'en dessous d'une valeur critique T_c , la décomposition biomoléculaire deviendrait à son tour prépondérante [50].

IV.5. Vieillessement par solubilité des gaz dans le PE

La solubilité peut être déterminée par des mesures de sorption. Dans le cas de la sorption des petites molécules dans le PE, généralement, on considère que la pénétration de gaz dans le PE obéit à la loi d'Henry :

$$C = S \times P \quad (4)$$

D'où

C : la concentration de gaz dans le polymère

S : la solubilité du gaz dans le polymère

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

Cette loi s'applique dans le cas où l'absorption des gaz ne modifie pas les propriétés physiques du PE [51].

Chapitre II :

Protocole expérimental

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous rappelons le mode opératoire pour la préparation les éprouvettes irradiées et non irradiées de notre polymère. Ensuite, nous décrivons les techniques de caractérisation effectuées. Au préalable, une description de l'unité d'El Harrach du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE).

II. Présentation le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energie (CRTSE)

Le Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) est une entité de le DGRSDT (Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement technologique) sous tutelle du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique. Selon le Décret exécutif n°12-316 du 3 Chaoual 1433 correspondant au 21 août 2012 portant sur la Création du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique, le CRTSE est chargé d'élaborer les procédés métallurgiques pour valoriser l'ensemble des segments de traitement de minerais de base à la technologie des semi-conducteurs (en particulier le silicium) et de développer les techniques de croissance cristalline de ces matériaux.

Le CRTSE est chargé également de :

- Maîtriser les procédés technologiques des dispositifs à base de semi-conducteurs pour la filière silicium massif et la filière émergente couches minces;
- Développer les technologies industrielles associées aux procédés sur les matériaux et les dispositifs de conversion énergétique ;
- Développer des dispositifs à haut rendement de conversion ;
- Encadrement et formation.

Le centre regroupe quatre divisions de recherche :

- Croissance cristalline des semi-conducteurs et procédés métallurgiques (CCPM) ;
- Développement des dispositifs de conversion à semi-conducteurs (DDCS) ;
- Couches minces, surfaces et interfaces (CMSI) ;
- Technologies émergentes des semi-conducteurs pour l'énergétique (TESE).

Le CRTSE s'attache aujourd'hui à développer des passerelles avec l'industrie. La collaboration est encourageante.

III. Protocole expérimental

Notre recherche est réalisée en trois parties :

- **La première partie** : est consacrée à la préparation des éprouvettes du PVC, PE et des éprouvettes du mélange PVC/PE/10% :
- **La seconde partie** : est consacrée à la caractérisation physico-chimique, thermique, mécanique et morphologique de PVC, PE et PVC/PE/10%.
- **La dernière partie** : est consacrée à l'étude de l'effet de la température à 80°C pendant 7 jours et du bombardement par les rayons gamma (γ ^{60}Co) à différentes doses : 10 KGy, 20 KGy, 30 KGy, 40 KGy et 50 KGy.

Les matériaux sont d'abord caractérisés en termes de :

- **Propriétés physico-chimiques** : masse volumique, absorption d'eau
- **Propriétés thermiques** : analyse par spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR et analyse thermogravimétrique (ATG) ;
- **Propriétés mécaniques** : essai de traction, dureté Shore D ;
- **Propriété morphologique**

IV. Méthode de fabrication des éprouvettes

Dans ce contexte, toutes les caractérisations ont été effectuées sur des éprouvettes en haltères obtenues par découpage d'une plaquette à l'aide d'un emporte-pièce. La préparation des plaques s'est effectuée au laboratoire de chimie de CABEL selon la norme CEI 60811-1-1 (1985) [53], et cela en utilisant deux appareils : un mélangeur à cylindres de marque LESCUYER ML 150 (France) et une presse de table de marque FONTIJNE (Hollande).

En premier lieu on introduit 300 gr de granulé d'approximativement 2 mm de diamètre et de longueur dans le mélangeur à deux cylindres chauffés à une température de 140°C tournant à une vitesse de 20 tours/minute pendant 5 minutes environ. Le mélange est placé entre les plaques d'une presse de table sous une charge de 300 KN et une température de 170°C pendant 2 minutes afin d'obtenir des plaques d'épaisseur uniforme de $(2 \pm 0,1)$ mm. Enfin après l'ouverture automatique de la presse, on retire la plaque et on laisse refroidir sur

une plaque métallique à température ambiante. Il est à noter qu'on doit laisser reposer les plaques pour une durée de 16 h au minimum avant de procéder au découpage des éprouvettes destinées à la caractérisation.



Figure II-1. Echantillon sous forme d'haltère

V. Méthodes d'analyses

V.1. Densité

Cette mesure a été réalisée à l'aide d'une balance graduée de marque LHOMARGY (France) selon la norme T 51-561 (déc. 1990) [54].

Les échantillons à analyser sont des rectangles pesant de 3 à 4 g.

V.2. Absorption d'eau

L'essai d'absorption d'eau a été réalisé selon la norme ISO 62:2008 [55]. Cet essai consiste à sécher l'éprouvette d'essai à l'étuve pendant 24 ± 1 h à 50 ± 2 °C, et à la laisser refroidir jusqu'à la température ambiante dans un dessiccateur. L'éprouvette est pesée (M1) à l'aide d'une balance de marque SARTORIUS de précision 0,0001g, puis immergée dans de l'eau distillée (ou de pureté équivalente) à $23 \pm 0,5$ °C pendant 24 h. Au bout de ce temps, l'éprouvette est essuyée et pesée à nouveau (M2).

L'eau d'immersion doit couvrir toutes les éprouvettes. Comme le PEbd flotte à la surface de l'eau, les éprouvettes ont été fixées par un fil galvanisé de telle façon qu'elles restent immergées.

Le résultat est donné sous forme de pourcentage selon la formule:

$$\text{Taux d'absorption d'eau} = [(M2-M1) / M1].100$$

M1: La masse de l'éprouvette avant immersion;

M2: La masse de l'éprouvette après immersion.

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

V.3. Essai de traction

La machine de traction (dynamomètre) utilisée est de type ZWICK / ROELL (France) qui est pilotée par un logiciel test Contrôle.

Les essais mécaniques en traction ont été réalisés à température ambiante selon la norme ISO 527 (1993) [56]. L'éprouvette d'essai est fixée entre deux mâchoires (mâchoires inférieure et supérieure), la mâchoire mobile se déplace à une vitesse fixe jusqu'à fin d'essai (la rupture). Dans notre étude, nous avons utilisé une vitesse de traction de 250 mm/min.

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

V.4. Dureté Shore D

Un duromètre du type Shore D qui est utilisé pour les thermoplastiques a été employé. L'essai a été effectué selon la norme ISO 868-1978 (F) [57], à l'aide d'un duromètre de marque BAREISS (Allemagne). L'essai a été effectué sur une éprouvette de forme carrée de 30 mm de côté.

La dureté Shore D est la moyenne des valeurs obtenues avec cinq essais.

V.5. Perte de masse

L'analyse thermique englobe toute une série de techniques de caractérisation des matériaux fondée sur l'étude de variation d'une propriété physique sous l'action de la température pendant une période donnée. Il s'agit donc essentiellement d'approches macroscopiques du comportement des matériaux, qui font intervenir des considérations de thermodynamique des états d'équilibre et des processus irréversibles [58].

Les essais de perte de masse ont été effectués sur des éprouvettes en haltères selon **la norme CEI 227** (1995) [59], appropriée au câble isolé au polychlorure de vinyle, de tension nominale au plus égale à 450/750 V et **la norme 60811-409 (2012)** [60], sous les conditions opératoires suivantes :

- Température 80°C
- Temps 7 jours

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

$$A = \frac{1256 + (180\delta)}{100} \text{ cm}^2 \text{ (5)}$$

δ est l'épaisseur moyenne de l'éprouvette, elle est déterminée selon les spécifications de la norme **CEI 60811-501 (2011)** [61].

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

V.6. Spectroscopie infrarouge en mode ATR

Les échantillons ont été analysés par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier en mode ATR à l'aide d'un appareil de marque Perkin Elmer Spectrum Two.

V.8. Microscope optique

Pour effectuer notre caractérisation morphologique nous avons utilisé un microscope optique de type OXION EUROMEX, équipé de 3 objectifs de grossissement et deux oculaires avec un grossissement de 10 fois.

L'acquisition des micrographies a été effectué au moyen d'une caméra vidéo solidaire du microscope et reliée à un ordinateur contenant le logiciel d'acquisition (Eye'sCora) et de traitement des résultats (PicedCora).

V.9. Bombardement gamma

Au cours de ce travail, une source de rayonnement Gamma de ^{60}Co est utilisée. L'irradiateur pilote du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) est composé de trois sources cylindriques de ^{60}Co de type COP₄ fabriquées par ORIS (France). Elle sont disposées verticalement dans un porte-source en acier inoxydable.

Les sources de dimension 384mm de hauteur et de 26,6mm de diamètre ainsi disposées forment une hauteur active de 1152mm. Pour des raisons pratiques une cale de 85mm a été déposée sous la source du bas.

En position d'irradiation, la partie inférieure de cette source se trouve à 350mm au-dessus de la platine. L'activité initiale au 08.10.2002 date d'installation de la source, était de $13,32.10^{14}$ Bq soit 35990 Ci.

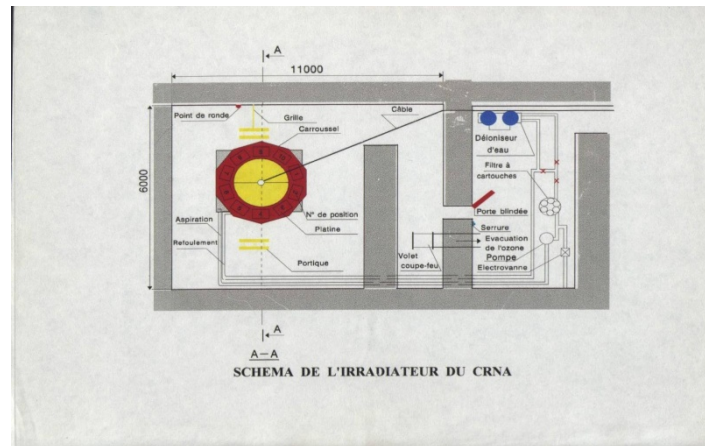


Figure II-2.Schéma descriptif de l'irradiateur de CRNA.

VI. Description des techniques d'analyses

VI.1.Essai de traction

Comme tous les matériaux, les matières plastiques peuvent être caractérisées par leurs propriétés mécaniques. Elles se distinguent des métaux, avec lesquels elles entrent de plus en plus en compétition pour un usage donné par leurs masses volumiques plus faibles, leur meilleure souplesse et leur plus grande élasticité, qui se traduit par une dureté et un module d'élasticité plus faibles, et par une résistance aux agressions atmosphériques supérieure [62].

L'essai de traction consiste à soumettre une éprouvette du matériau étudié sous une traction et à mesurer l'allongement (ΔL) correspond à la force (F) appliquée. Un matériau peut répondre de trois manières différentes à cette sollicitation mécanique extérieure [63].

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

L'essai de traction s'effectue sur des éprouvettes en forme d'haltère (figure II-1) dont les têtes sont fixées entre les mors d'un dynamomètre. L'éprouvette est soumise à des efforts de traction croissants jusqu'à la rupture. Une courbe type illustrée dans la figure II-4 est habituellement établie à partir des mesures successives des forces exercées sur l'éprouvette [64].

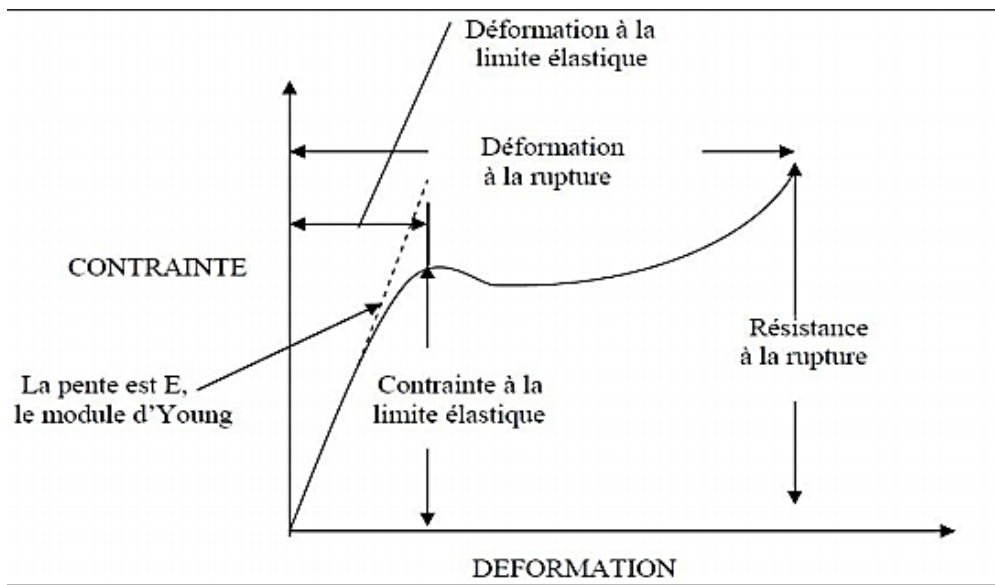


Figure II-3. Courbe générale de traction des matériaux polymères.

VI.1.1. Contrainte à la rupture

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

$$\sigma_r = F / S \dots \dots \dots (6)$$

F:la force de traction (N).

S:la section transversale de l'éprouvette (m^2), est mesurée à partir des dimensions de l'éprouvette (épaisseur et largeur).

VI.1.2. Allongement à la rupture

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

$$A\% = [(L - L_0) / L_0] \times 100 \dots \dots \dots (7)$$

L: Longueur finale de l'éprouvette

L₀: Longueur initiale de la partie calibrée de l'éprouvette.

VI.1.3. Module d'Young ou module d'élasticité

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

$$E = (F/S) / ((L - L_0) / L_0) \dots \dots \dots (8)$$

F: force (N)

S: section (mm²)

L : longueur (mm)

L₀ : longueur initiale (mm)

L'essai de traction a été effectué à l'aide d'une machine de traction de marque ZWICK ROELL Z 50 à la température ambiante. La vitesse de traction est maintenue constante pour tous les essais et égale à 250 mm/min jusqu'à la rupture de l'éprouvette. La force nominale de cette machine de traction est de 500 daN. Cet essai a été effectué selon la norme NF T 51-034 (1993) [65].

La machine de traction utilisée est pilotée par un logiciel test Contrôle. Les essais mécaniques en traction ont été réalisés à température ambiante selon la norme ISO 527 (1993)[66].

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

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

VI.2. Essai de dureté

La dureté est une autre caractéristique des solides. Elle peut s'exprimer par la résistance mécanique qu'un corps oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur.

L'essai de dureté très simple et très rapide ne demande pas d'outillage important. Il a l'avantage de pouvoir être exécuté sur la pièce même, et non sur une éprouvette.

Il consiste à enfoncer une pénétration dans le métal à essayer, l'empreinte est d'autant plus grande que le métal est moins dur.

Les essais les plus classiques sont les essais : *BRINELL*, *VICKERS* et *ROCKWELL*.

- **Essai Brinell**

Il consiste à imprimer dans la pièce à essayer une bille en acier ou de l'autre matière de diamètre **D** sous une charge **F** et à mesurer le diamètre **d** de l'empreinte laissé sur la surface après enlèvement de la charge **F**. La dureté Brinell HB est le quotient de la charge **F** en (daN) par l'aire de l'empreinte, considéré comme une calotte sphérique, exprimée en mm².

$$HB = 2F/\pi D(D - (D^2-d^2)).....(9)$$

F : est la force appliquée en kilogramme-force (si F mesurée en Newton, il faut la multiplier par 0,102)

D : le diamètre de la bille exprimé en millimètre (mm).

d : le diamètre de l'empreinte lissée par la bille en millimètre (mm).

H : profondeur en millimètre (mm).

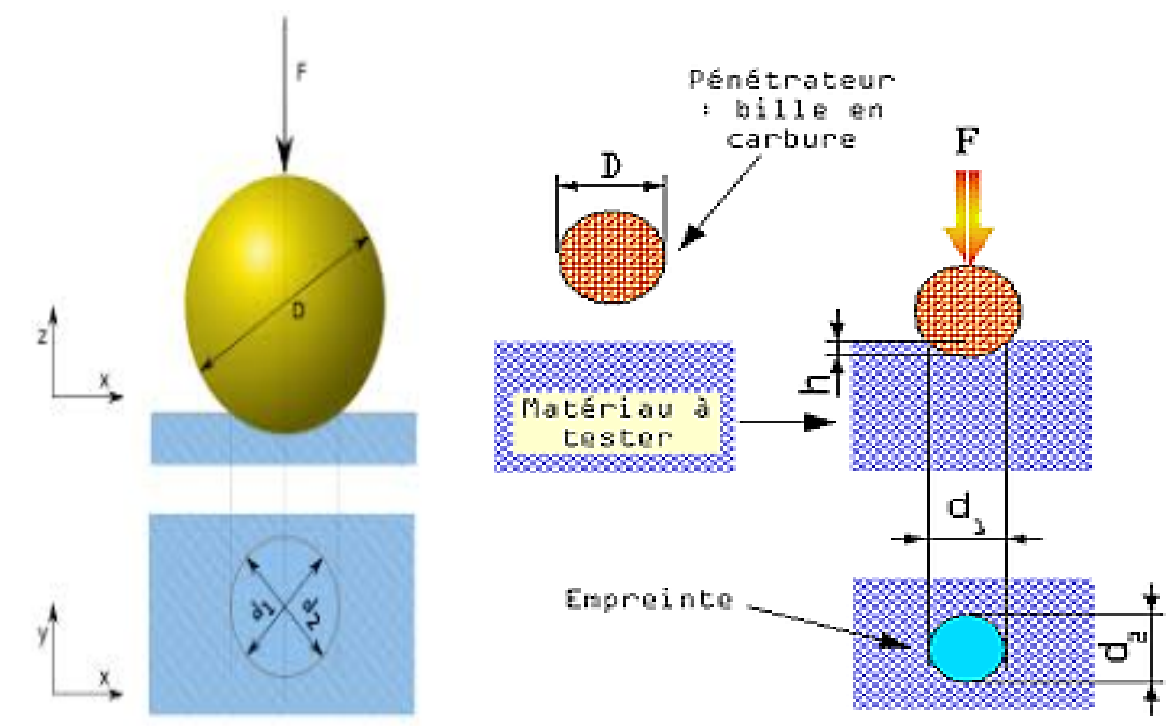


Figure II-4.Principe de Brinell.

VI.3. Spectroscopie infrarouge FTIR en mode ATR (FTIR-ATR)

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 600 cm^{-1}) [67].

La spectroscopie FTIR consiste à exciter ou irradier un échantillon de manière à analyser l'aide d'un rayonnement électromagnétique ou électronique, puis enregistrer les spectres. Cette technique permet d'identifier la nature des fonctions chimiques présentes au sein d'un composé à partir de la détection des modes de vibration caractéristiques des liaisons chimiques [68].

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

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \dots\dots\dots (10)$$

D'où :

A : est l'absorbance (sans unité) ;

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

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

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

ATR ou la Réflectance Totale Atténuée est une technique standard pour la mesure des spectres en FTIR. La lumière infrarouge traverse un cristal d'un certain matériau (diamant, ZnSe ou germanium) et interagit avec l'échantillon, qui est pressé sur ce cristal.

Chapitre III :

Résultats et discussion

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous rapportons l'ensemble des résultats que nous avons obtenus sur la caractérisation du PE réticulé chimiquement (PRC), le polychlorure de vinyle (PVC) et le mélange PVC/PRC/10%. Une étude aussi complète que possible basée sur une série de caractérisation : physico-chimiques, thermiques, diélectriques et morphologiques réalisés sur des échantillons du PRC notamment sur les échantillons qui ont subis un vieillissement thermique à 80°C et un bombardement par les rayons gamma de 10KGy à 50 KGy. Nous avons interprété les résultats obtenus et leurs conformités aux normes appropriées en vigueur dans le domaine de câblerie.

II. Propriétés physico-chimiques

II.1. Masse volumique

Le PVC, PRC et le PVC/PRC/10% sont caractérisé en termes de la masse volumique. Le tableau III.1 regroupe les valeurs de la densité ainsi que la densité moyenne du PVC, PRC et le PVC/PRC/10%.

Tableau III.1. Les résultats de la densité du PVC, PRC et PVC/PRC/10%.

	d₁	d₂	d₃	d_{moy}
PVC	1,13770	0,9788	1,1413	1,0858
PRC	0,7208	0,7259	2,6015	1,3494
PVC/PRC/10%	0,9785	1,0872	1,3372	1,1343

Selon le tableau III.1, nous constatons que la densité de PVC est **1,0858%**, la densité PRC est de valeur **1,3494%**, la densité PVC/PRC/10% est de valeur **1,1343%**. Ces résultats ne peuvent nous fournir des informations sur le comportement physique de notre polymère. Pour cela, on a opté pour d'autres analyses.

II.2. Absorption d'eau

Le tableau III.2 regroupe le taux d'absorption d'eau du PVC, PRC, PVC/PRC/10% immergés dans l'eau distillée pendant 24 h. notons que les échantillons avant l'immersion dans l'eau distillée ont été introduits dans un dessiccateur pendant 6h pour éliminer l'humidité.

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

Le tableau III.2. Taux d'absorption d'eau du PVC, PRC, PVC/PRC/10% immergés dans l'eau distillée pendant 24 h.

Polymères	Taux d'absorption d'eau (%)	Taux d'absorption d'eau moyen (%)
PVC	0,00240	0,24 %
	0,00223	
	0,00247	
PRC	0,00087	0,52 %
	0,00446	
	-0,00010	
PVC/PRC/10%	0,00182	0,17 %
	0,00138	
	0,00186	

Le taux d'absorption d'eau est positif pour le PVC, PRC et PVC/PRC/10%, cela signifie que les gouttelettes d'eau ont pénétré nos matériaux, ce qui signifie que ces derniers possèdent des microvides qui ont favorisé cette pénétration. Donc, le PVC, PRC et PVC/PRC/10% ont subi **le phénomène de sorption d'eau**, c'est-à-dire les gouttelettes d'eau du milieu extérieur ont pénétré la surface de la matrice et ils ont occupé les microvides existants pour les trois échantillons.

Le taux d'absorption du PVC/PRC/10% est le plus faible par rapport aux deux autres polymères. Ce qui signifie que la présence des microvides est très faible et signifie aussi *la bonne adhésion interfaciale entre le PVC et PRC*.

III. Propriétés mécaniques du PVC, PRC, PVC/PRC/10%

Après avoir conditionné les éprouvettes dans un dessiccateur pendant 24 h. Les éprouvettes sous forme d'haltères ont subi les essais mécaniques. Le tableau III.3 représente les valeurs de la contrainte à la rupture et l'allongement à rupture du PVC, PRC et PVC/PRC/10%.

Tableau III.3.Résultats des essais mécaniques du PVC, PRC, PVC/PRC/10%.

Polymère	Contrainte à la rupture (Mpa)		Allongement à la rupture (%)	
	Les valeurs	La moyenne	Les valeurs	La moyenne
PVC/PRC/10 %	9,39	9,94	71,5	109,6
	10,6		128,3	
	9,84		129	
PRC	23,9	18,7	636,6	537,3
	10,8		392,7	
	21,4		582,5	
PVC	15,3	15, 37	330,6	343,7
	15,2		359,3	
	15,6		341,1	

La contrainte à la rupture du PRC et du PVC sont : **18,7Mpa** et **15,37Mpa** respectivement. Ces valeurs sont supérieures au seuil minimal admis qui est estimé à **12,5Mpa** selon la **norme CEI 811-1-1** (1993). Tandis que le mélange ne répond pas à l'exigence de la norme.

Notons que, la norme CEI 811-1-1 (1993) relative aux mélanges contenant du PVC, a été amendée depuis, par les normes CEI 60811-501 et CEI 60811-401. Le PVC et le PRC sont en accord pour une éventuelle application comme revêtement pour les câbles selon la norme citée.

Le PVC/PRC/10% n'est pas en accord pour une éventuelle application comme revêtement pour les câbles selon la norme citée.

L'allongement à la rupture pour le PVC est de **537,3%**, et pour le PRC **343,6%**. Ces valeurs sont supérieures au seuil minimal admis qui est estimé à 125% selon la norme CEI 811-1-1 (1993).

L'allongement à la rupture du PVC/PRC/10% est de valeur 109,6 %. Cette valeur est au seuil minimal admis qui est estimé à 125% selon la norme CEI 811-1-1 (1993).

V. Dureté Shore D

Nous avons effectué une série d'essais de dureté, où les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.4 : Résultats de la dureté shore D.

PVC/PRC	Essai n°1	Essai n°2	Essai n°3	Essai n°4	Essai n°5	Moyenne
PVC	56	56	55	55	55	55,4
PVC/PRC/10	59	58	56	56	56	57
PRC	55					55

Nous remarquons sur le tableau que la dureté du PVC/PRC/10% est supérieure à celle du PVC et du PRC. Le comportement entre les formulations (la présence du PRC dans la matrice du PVC comme additif à 10%) et la bonne cohésion entre les chaînes peuvent expliquer l'augmentation de la dureté. Ce résultat a été déjà constaté dans le comportement de ce dernier via le taux d'absorption d'eau.

V. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Le principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) repose sur le comportement des groupements chimiques et fonctionnels des molécules sous un rayonnement.

L'analyse spectrale est une technique d'identification des polymères, L'interprétation du spectre se fait par comparaison avec des spectres de référence de produits connus, en se basant toutefois sur quelques bandes caractéristiques que peut présenter le spectre de l'échantillon à identifier.

Nous utilisons cette technique dans notre travail dans le but d'évaluer les changements dans la structure chimique du PVC, PRC et PVC/PRC/10%. A cet effet nous présentons dans la figure III.1 les spectres infrarouges des échantillons.

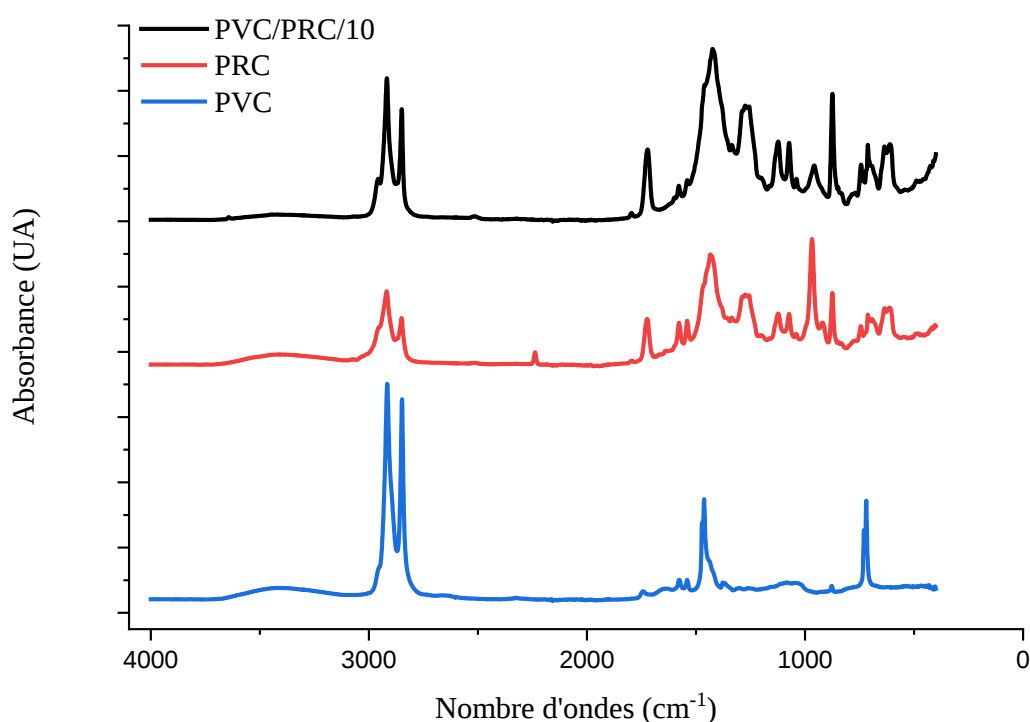


Figure III.1. Spectres ATR du PVC, PRC et PVC/PRC/10% à 0 KGy.

Le tableau III. 5 regroupe les groupements fonctionnels caractéristiques du PRC et le tableau III.6 regroupe les groupements fonctionnels caractéristiques du PVC.

Tableau III.5. Les groupements fonctionnels caractéristiques du PRC [69,70].

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration et attribution
2848	Elongation symétrique CH_2
2915	Elongation asymétrique CH_2
1461 et 1471	Doublet dû à une déformation de CH_2
719	bande de rotation déphasée des CH_2
730	bande de rotation en phase des CH_2
1713 à 1510	Etirement de groupement $\text{C}=\text{O}$
3700 à 3150	Apparition de groupements hydroperoxyques

Tableau III.6 : Groupements fonctionnels caractéristiques du PVC

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration et attribution
2970	Elongation des $\text{C}-\text{H}$
2935- 2850	Elongation des CH_2
1430	Déformation des CH_2
1350 – 1297	Déformation des CH_2
1260 – 1200	Déformation des $\text{C}-\text{H}$
970 - 830	Déformation des CH_2
770 - 540	Elongation des $\text{C}-\text{Cl}$

Nous observons dans les trois spectres, deux remarquables bande sà 2914 cm^{-1} et à 1439 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongation de la liaison $\text{C}-\text{H}$ et aux vibrations de déformation du groupement CH_2 . La région entre 800 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} correspond aux liaisons ($\text{C}-\text{C}$).

VI. Influence du vieillissement thermique sur le PVC, PRC et PVC/PRC /10%.

Le vieillissement thermique peut faire intervenir des phénomènes purement physiques (dégazage, migration de plastifiants et évolution de la morphologie), ou chimiques parmi lesquels l'oxydation par l'oxygène atmosphérique, qui joue un rôle prépondérant. Ces phénomènes peuvent affecter la structure chimique du polymère, ou dans certains cas, concerner seulement les additifs (problèmes d'incompatibilité d'adjuvants) [71,72].

Pour utiliser un polymère en plasturgie, on doit lui apporter des additifs divers qui sont en général de faible masse moléculaire (plastifiant, antioxydant, stabilisant, etc). Ces

additifs ont le rôle d'améliorer les propriétés du matériau final. Cependant, la chaleur peut favoriser les coupures de chaînes et donc affecter les propriétés mécaniques du matériau. Les coupures de chaînes peuvent se produire de manière aléatoire le long de chaînes dans le réseau macromoléculaire. Une grande variété de mécanismes chimiques a été proposée pour expliquer les différents coupures de chaînes comme par exemple l'hydrolyse [73-75].

VI.1. Perte de masse

Pour étudier les variations de la perte de masse surfacique en fonction du temps de vieillissement, nous exposons plusieurs éprouvettes à la chaleur dans des étuves réglées à 80°C.

Nous avons pesé chaque éprouvette avant et après 168 h de vieillissement (07 jours). Le **tableau III.7** regroupe les valeurs de la perte de masse du PVC, du PRC, et du PVC/PRC/10% en fonction du temps de vieillissement.

Polymère	Perte de masse (mg/cm ²)	Moyenne perte de masse (mg/cm ²)
PVC/PRC/10 %	0,23403	0,20890
	0,19591	
	0,19675	
PRC	0,00641	0,01705
	0,03832	
	0,00642	
PVC	0,22908	0,21717
	0,20646	
	0,21597	

La perte de masse surfacique est le rapport de la variation de la masse à la surface d'évaporation. Le tableau III.7 représente les variations de la perte de masse du PVC, du PRC, et du PVC/PRC/10% en fonction du temps de vieillissement.

Une légère perte de masse est observée pour les trios matériaux sous l'effet de la température. Cette perte de masse est due à la perte des constituants volatiles et des produits de décompositions formés durant le processus de vieillissement.

La perte est très importante dans le cas du PVC ce qui explique sa sensibilité. Cette sensibilité a été améliorée lors de l'ajout le PRC.

VI.2. Propriétés mécaniques

VI.2.1. Contrainte à la rupture

Le mélange PRC a subi les essais de traction avant et après l'exposition à une température de 80°C pendant 7 jours. La figure III.8 présentée sous forme d'histogramme correspondant à la variation de la contrainte à la rupture avant et après le vieillissement.

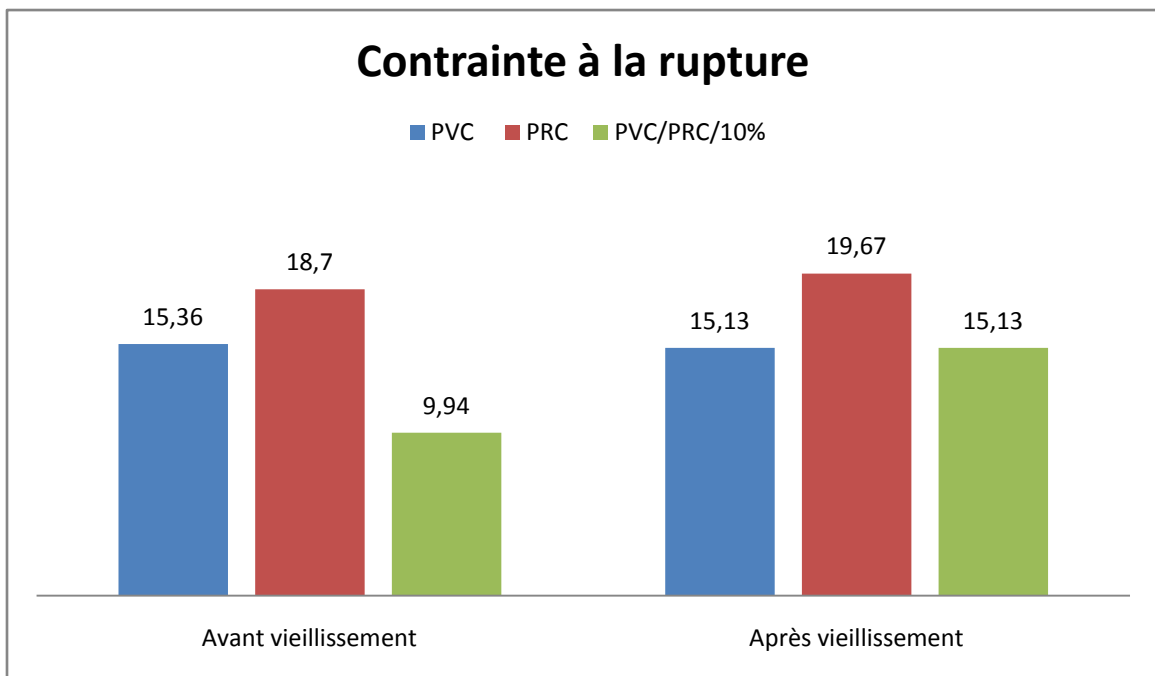


Figure III.8 : Contrainte à la rupture en fonction du PVC, PRC et PVC/PRC/10% avant et après le vieillissement.

Nous constatons sur les histogrammes de la figure III.8 que la contrainte à la rupture a augmenté de 4,93% pour le PRC et de 34,3% pour le PVC/PRC/10%. Nous constatons aussi que la contrainte à la rupture du PVC a diminué de 1,94%.

Après une exposition prolongée à la chaleur, nous constatons que la résistance à la traction présente aussi des variations décroissantes en fonction du temps de vieillissement (figure III.8). Cette décroissance est d'autant plus accentuée que la température est élevée [73,76].

VI.2.2. Allongement à la rupture

La figure III.9 présentée sous forme d'histogramme correspondant à la variation de l'allongement à la rupture avant et après le vieillissement.

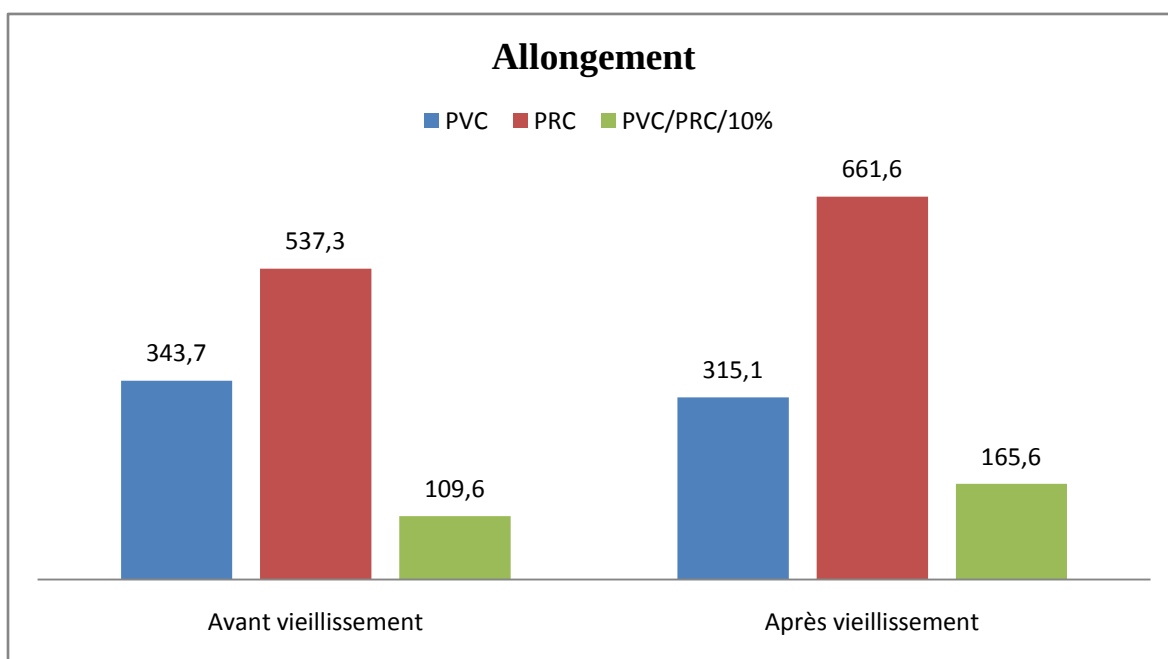


Figure III.9. Allongement à la rupture en fonction du PVC, PRC et PVC/PRC10% avant et après vieillissement.

Nous remarquons que l'allongement à la rupture après le vieillissement a diminué pour le PVC de 8,32%. Ce qui signifie que l'élasticité de notre polymère a diminué sous l'effet de la température.

Pour le PRC et le PVC/PRC10% nous remarquons que l'allongement à la rupture après le vieillissement a augmenté. Ce qui signifie que l'élasticité de notre polymère a augmenté sous l'effet de la température.

La réduction des propriétés mécaniques est directement liée à la dégradation thermo-oxydante du matériau, qui s'accompagne de coupure de chaînes et dont la vitesse augmente avec l'élévation de la température [77]. Les coupures de chaînes provoquent une

diminution de la masse moléculaire moyenne et du taux de réticulation, engendrant ainsi une fragilisation du matériau [78]. Elles contribuent aussi à la formation des groupes vinyles et vinylidènes ou d'autres groupes non saturés dans les chaînes du polyéthylène [80]. D'une manière générale, le comportement mécanique est gouverné par les caractéristiques morphologiques du polymère comme le degré de cristallinité, l'épaisseur des cristallites et le rapport cristal-amorphe [80].

Certains chercheurs sont mis en évidence que sous contrainte thermique, les propriétés mécaniques (allongement à la rupture et résistance à la traction) et la cristallinité diminuent en fonction du temps de vieillissement de la même manière, ce qui implique certainement l'existence d'une relation entre le comportement mécanique et la morphologie du matériau [81,82].

Vu la qualité du PE et sa sensibilité vis-à-vis la température et sa dégradation au court du temps, plusieurs chercheurs ont travaillé sur l'amélioration la qualité des isolant y compris N.Boutouchent-Guerfi qui a pu mettre en évidence certains additifs qui améliorent la résistance de ce dernier vis-à-vis la chaleur sous forme d'un brevet quia été accepté en 2017[83].

VII. Effet de bombardement par les rayons gamma

VII.1. Propriétés mécaniques

Grâce aux résultats résumés dans le tableau ci-dessus. Le mélange s'est amélioré à la fois en allongement à la rupture et la contrainte à la rupture lorsqu'il est exposé à 30 Kgy Mais lorsqu'il est exposé à 10 et 50, on remarque une légère détérioration à la fois de l'allongement à la rupture et la contrainte.

Tableau III.9 : La contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture avant et après le bombardement par rayon gamma du PVC, PRC et PVC/PRC/10%.

Polymère		Contrainte à la rupture (Mpa)	Allongement à la rupture (%)
PRC	0 KGy	18,7	537,3
PVC		15,36	343,7
PVC/PRC/10%		9,94	109,6
PRC	10 KGy	23,8	732,5
PVC		16,3	366,3
PVC/PRC/10%		9,74	65
PRC	30 KGy	23,5	700,5
PVC		15,2	281,8
PVC/PRC/10%		10,4	118,4
PRC	50 KGy	20,5	681,7
PVC		15,6	315,9
PVC/PRC/10%		9,61	64

VII.2. FTIR

Sous l'effet d'irradiation gamma, la couleur du PVC s'assombrit graduellement en fonction de la dose d'irradiation, cette couleur serait due au dégagement de molécule HCl provoqué par la dégradation des chaînes et formation d'insaturations.

Les figures III.10, III.11, III.12 et III.13 montre les spectres FTIR du PVC, PRC et PVC/PRC/10% bombardés à 10 KGy, 20 KGy, 30 KGy, 40 KGy et 50 KGy respectivement.

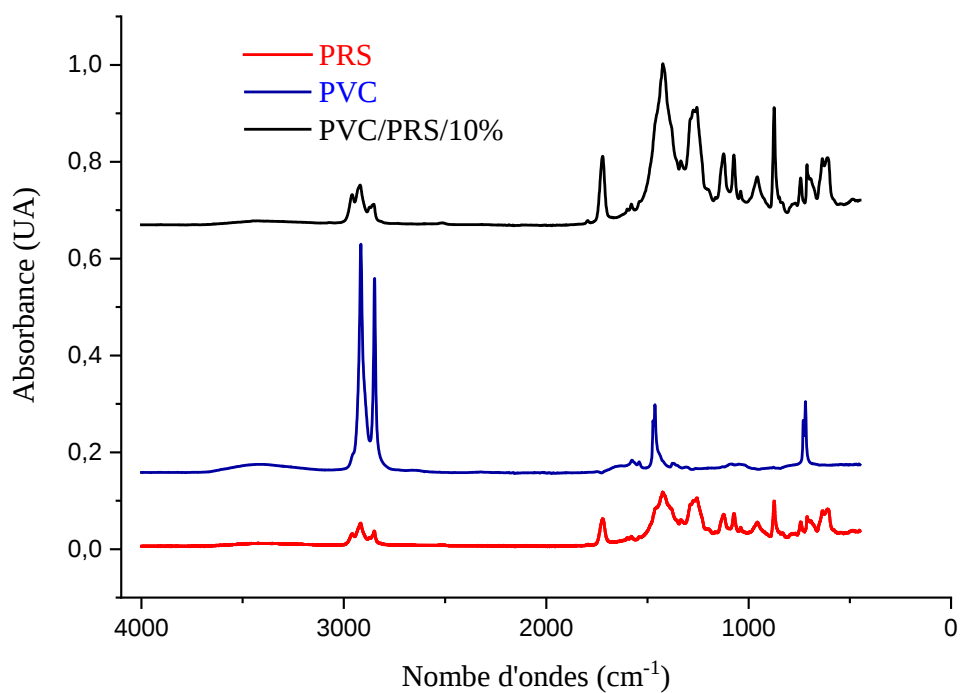


Figure III.10. Spectres ATR du PVC, PRC et PVC/PRC/10% à 10 KGy

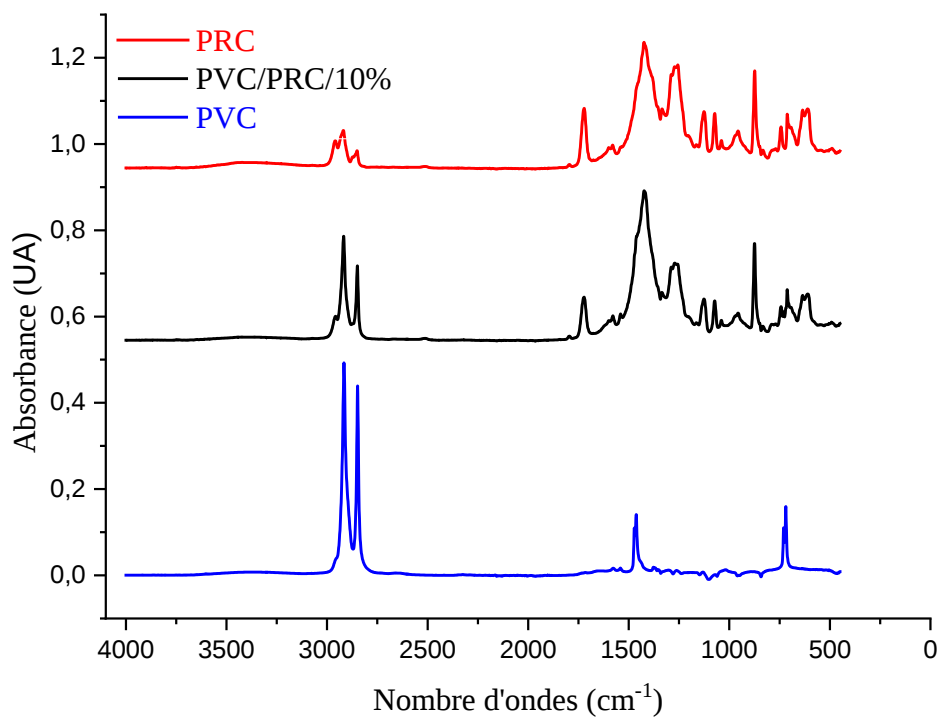


Figure III.10. Spectres ATR du PVC, PRC et PVC/PRC/10% à 20 KGy

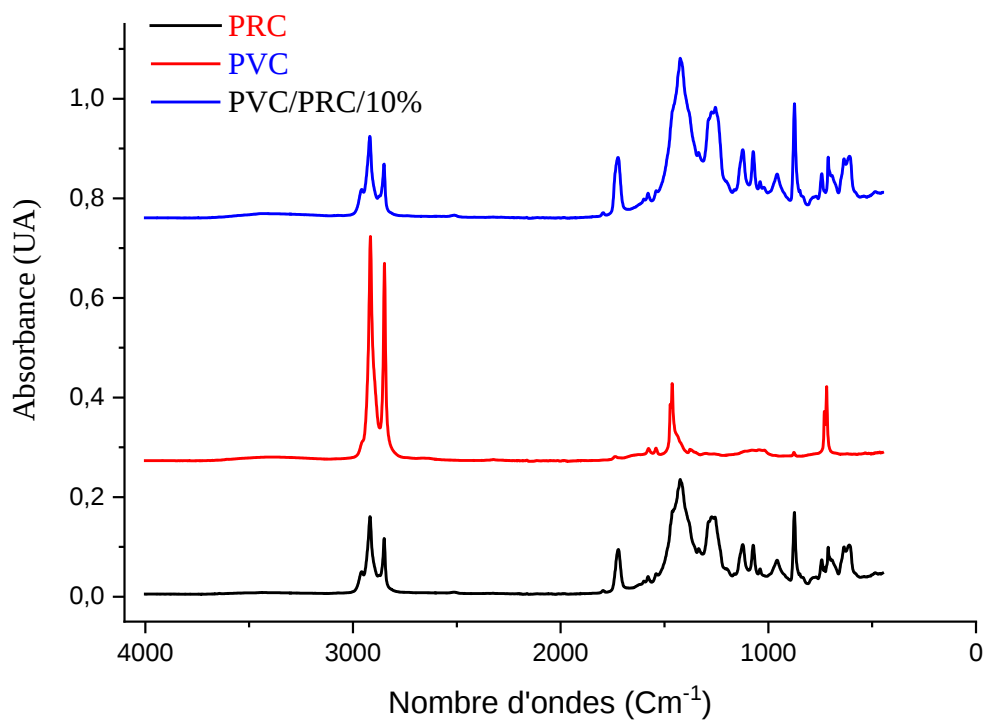


Figure III.11. Spectres ATR du PVC, PRC et PVC/PRC/10% à 30 KGy

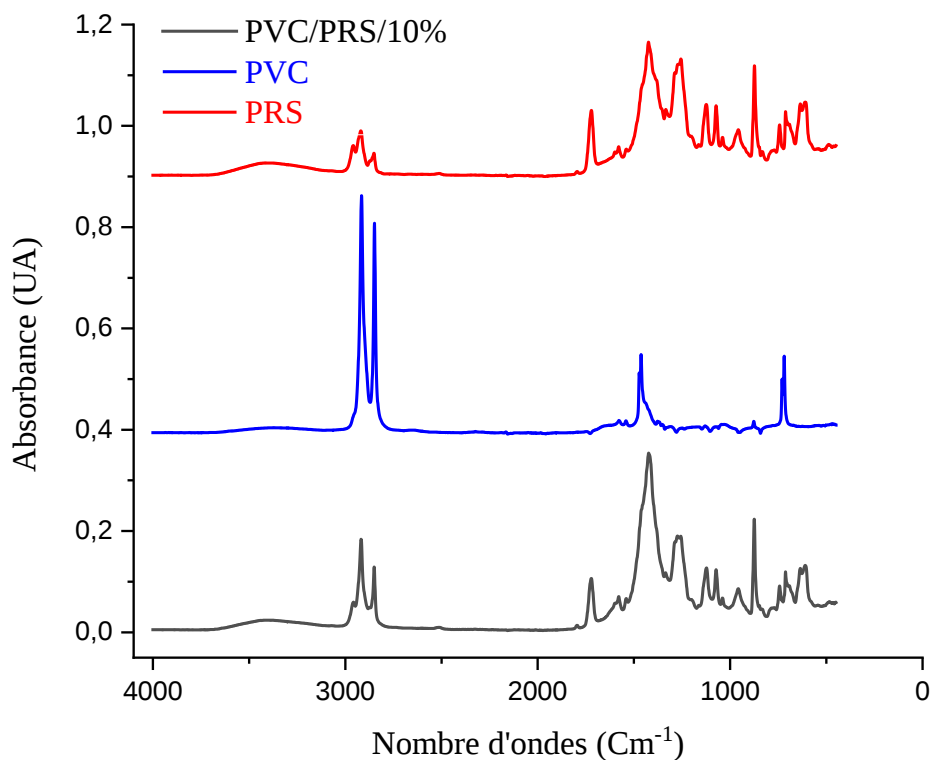


Figure III.12 : Spectres ATR du PVC, PRC et PVC/PRC/10% à 40 KGy

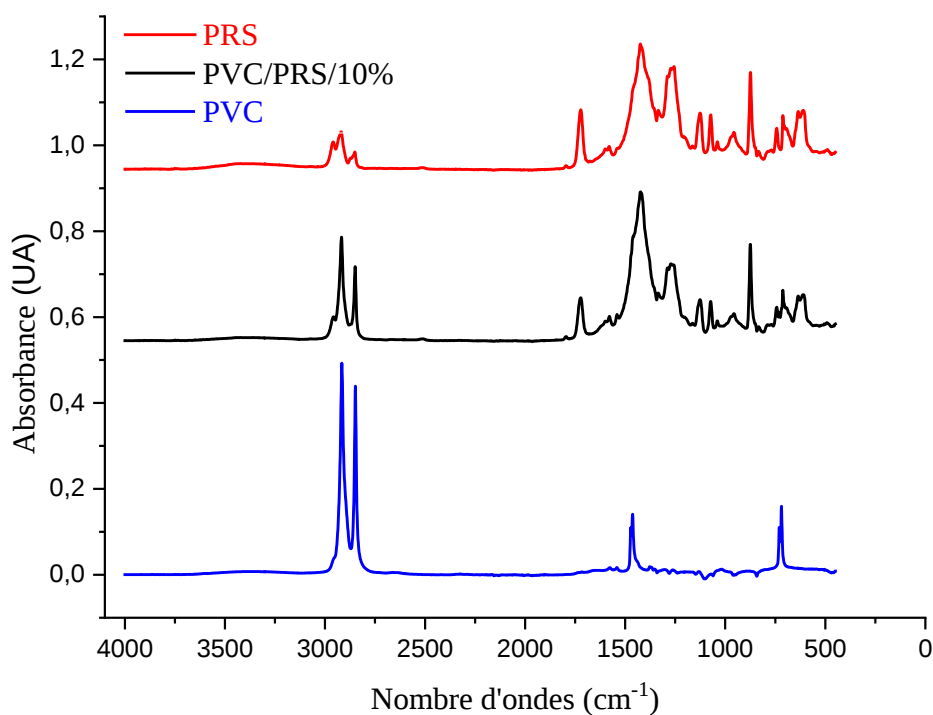


Figure III.13 : Spectres ATR du PVC, PRC et PVC/PRC/10% à 50 Kgy.

Lors des études sur l'irradiation gamma du PVC, il a été constaté que les PVC plastifiés sont les matériaux qui montrent la plus forte dégradation due à des scissions de chaîne lorsqu'ils sont exposés à des doses de 25 Kgy notamment lors de la stérilisation de matériaux médicaux. Les spectres du PVC à différentes doses de bombardement gamma, des modifications sont observées dans ces spectres à différentes doses d'irradiation. Nous observons une diminution de l'intensité de certains pics, et une augmentation d'autres pics. Comme nous observons aussi la naissance de certains pics dans la zone 1500 cm^{-1} et 500 cm^{-1} .

Dans le cas du PVC/PRC/10%, nous marquons aucun effet notable sur ce mélange sous l'effet de bombardement.

VII.3. Etude morphologique

Lors de la réalisation essai bombardement par les rayons gamma, des images par microscope optique d'agrandissement ($\times 500$) ont été prises avant et après bombardement par les rayons gamma à 0 Kgy, 30Kgy et 50 Kgy. La figure III.14 représente les images prises pour le PVC. On remarque la présence des microcavités dans la matrice du PVC ce qui explique le phénomène de sorption qui a été constaté précédemment.

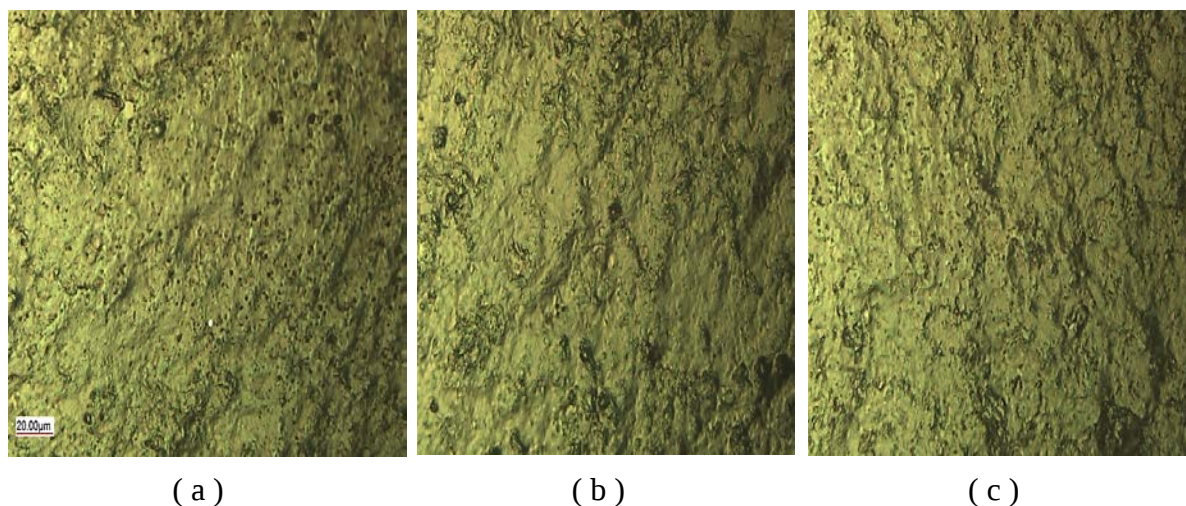


Figure III.14 : la morphologie de PVC à 0 Kgy, 30 Kgy et 50Kgy

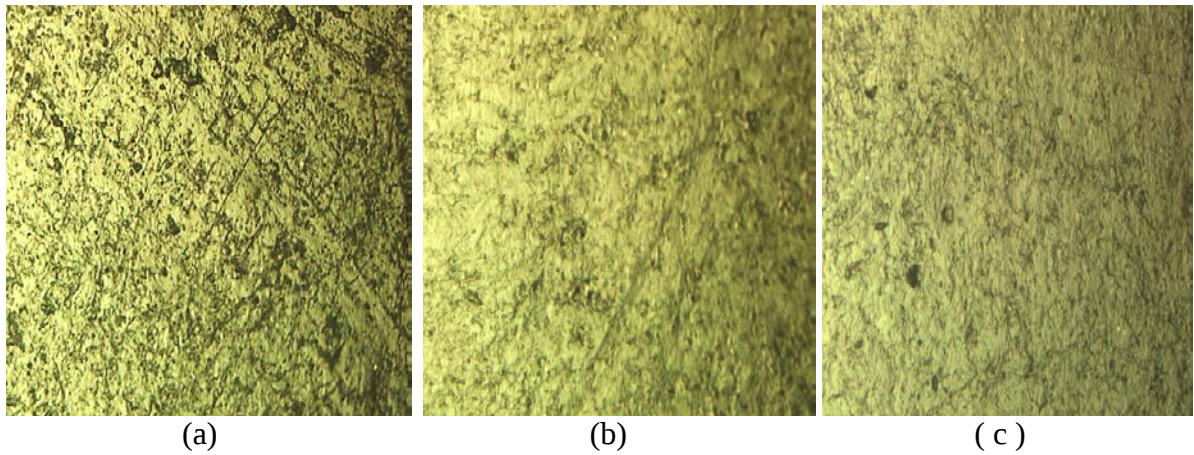


Figure III.15 : La morphologie de PVC/PRC/10% à 0 KGy, 30 KGy et 50KGy.

Selon les images représentées Il y a une amélioration notable de la surface de notre mélange sous l'effet de bombardement. Nous observons une diminution des microcavités. Ce qui met en évidence le phénomène de réticulation que notre mélange a subi et ce résultat a été déjà constaté dans les précédents.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le premier chapitre, nous avons décrit le polyéthylène et le polychlorure de vinyle utilisé, ses propriétés, ses applications et les mécanismes de sa dégradation.

La présentation des techniques expérimentales a fait l'objet du deuxième chapitre. Nous avons d'abord présenté le matériau étudié et le mode opératoire pour sa mise en œuvre sous forme de plaques. Ensuite, nous avons évoqué le protocole expérimental utilisé pour la caractérisation mécanique, physico-chimique, morphologique du PVC, PRC et PVC/PRC/10%.

Enfin, au troisième chapitre, nous avons discuté de l'évolution des propriétés du PVC, PRC et PVC/PRC/10%. Notamment, l'influence de la température et du bombardement par les rayons gamma de 10 KGy à 50 KGy sur les propriétés de ces matériaux ont été élaborés.

En effet, nous avons démontré la non-conformité des propriétés mécaniques : contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture, dans l'application de ce polymère comme un revêtement de câble conformément aux normes appropriées. Or, la bonne adhésion interfaciale entre le PVC et le PRC a été approuvée.

Après avoir soumis notre matériau au vieillissement thermique à 80°C, un changement dans les propriétés physico-chimiques, mécaniques a été observé. Le PVC a acquis une élasticité par effet de réticulation et scission de chaînes qui induit la dégradation de ce dernier. Il ressort de nos résultats que l'application de la résine utilisée dans notre travail est défavorable et n'est pas conforme pour cet usage.

Sous l'effet de bombardement gamma, la morphologie de notre mélange PVC/PRC/10% a été améliorée par diminution des microcavités existantes.

En conclusion, ce travail a permis de confirmer l'effet de la température et le bombardement sur le PVC, PRC et PVC/PRC/10%.

La possibilité de donner naissance à un nouveau matériau à base du PVC et du PRC pour certaines applications hors le revêtement des câbles électriques a été montrée.

Références bibliographiques

[1] :	P.Combette, I.Ernoult, «Physique des polymères II. Propriétés mécaniques », Edition canadienne, Canada, 2005.
[2] :	J. M. Fourmigué, <i>Etude du vieillissement électrique du polyéthylène des câbles à haute tension par une caractérisation physico-chimique et électrique</i> , Université Paris 06, France, 1994.
[3] :	L. Boukezzi, M. Nedjar, L. Mokhnache, M. Lallouani, A .Boubakeur, <i>Thermal aging of cross-linked polyethylene</i> , Annales de Chimie, Science des Matériaux, Vol. 31, pp. 561-569, 2006. DOI: 10.3166/acsm.31.561-569
[4] :	T. Mizutani, M. Ieda, <i>Electric Conduction in Solid Dielectrics</i> , IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-21, No. 6, 1986.
[5] :	G. M. Vinhas, R. M. Souto-Maior, Y. M. B. Almeida, B. B. Neto, <i>Radiolitic degradation of poly (vinyl chloride) systems</i> , Polymer Degradation and Stability, Vol. 86, pp. 431-436, 2004. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2003.08.005
[6] :	M. Nedjar, <i>Evaluation de la tenue diélectrique à court et à long termes des polymères utilisés dans les dispositifs Haute Tension</i> , Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, 2003.
[7] :	C. Laurent, <i>Diélectriques solides et Charge d'espace</i> , Techniques de l'ingénieur, Pack Génie Electrique, D 2305, pp. 1-13, 1999.
[8]	[Fontanille. M, Gnanou .Y, "Chimie et physicochimie des polymères" Dunod, Paris, 2002, 572 pages.]
[9]	[Ausseur .D, "Polychlorure de vinyle" technique de l'ingénieur, 1999, Vol. AM 3325, Pages : 1-11.]
[10]	[Bost. J, " Matière plastique" Tome I: Chimie et application, technique et documentation, Paris, 1974, Pages : 121-174.].
[11]	[Verdu. J, "Stabilisants", Techniques de l'Ingénieur, 1992, Vol. AM 3232, Pages : 1-13.].
[12]	[Verrier.P, "Plastifiants", Techniques de l'Ingénieur, 1992, Vol. A 3231, Pages : 1-11],
[13]	[Miles .D. C, Briston. J. H, " Technologies des polymères" Dunod, Paris, 1968, 450

	pages.].
[14]	[Trognon. L, "Corrélation entre structure moléculaire, paramètre de solubilité et réactivité des stabilisants thermiques du polychlorure de vinyle" Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, France ,1991.].
[15]	[Smallwood. P. V, "Vinyl chloride copolymers", CDROM, The polymeric materials encyclopedia, CRC press Inc., 1996.].
[16]	[Mark. V. P, Saethre. B, Ugelstad. J, "Vinyl chloride minisuspension polymerization", CDROM, The polymeric materials encyclopedia, CRC press Inc., 1996.].
[17]	[Stefano. A. G, Millano. P, "Nouveau dictionnaire des matières plastiques", Métal mecanica plast-S.P.A, Milan ,1979.].
[18]	[Dubois. P, "Plastiques modernes", Tome I, Plastophysicochimie, Masson, Paris 1968.] :
[19]	[Dobraczynski. A, Piperaud. M, Trotignon. J. P, Verdu. J, " Les matières plastiques" Edition de l'usine nouvelle, Paris, 1982.]
[20]	[Defosse. R., " Colorants et pigments", Techniques de l'Ingénieur, 1991, Vol. A3233,Pages : 1-7.]
[21]	[V, Chaffraix. Etude de l'extrusion du polyéthylène téréphtalate et de ses mélanges non comptabilises avec le polyéthylène haute densité, mécanique [physics.med-ph], Ecole nationale supérieure des mine »s, Paris, 2002].
[22]	[A, Nechad. Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène bassedensité et de gypse de Bouzggaïa , mémoire de magister, Université HassibaBenboualiChlef, 2008/2009.].

[23]	[L. Boukezzi. Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de polyéthylèneRéticulé Chimiquement utilisé dans l’isolation des câbles de haute tension , thèse de doctorat,Ecole Nationale Polytechnique, 2007.].
[24]	M. M, Jérôme. Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides,
[25]	[S, Fûzesséry . Polyéthylène basse densité, Techniques de l’ingénieur, A 3310,1-34.].
[26]	[J.P, Tratignon., P, Verdu et A .J. M, Dobraczynki. Matières plastiques, PP 40-44, Nathan, 4ième édition, Paris, 1989.].
[27]	[M, Carrega. Matériaux polymères, pp 145-160, Dunod, Paris, 2000.]
[28]	[Jean-Paul Bailon et Jean-Marie Dorlot, Des matériaux, Presses inter Polytechnique, 2000, P 549]
[29]	[Olivier Mario, « Etude du vieillissement des assemblages structuraux acier/aluminium : influence de l'environnement sur le dimensionnement », thèse de doctorat, 11/05/2007.]
[30]	[Y. Boulahas. Etude des Propriétés mécaniques du PEHD 80 est PVC après le vieillissement. Université du 8 mai 1945 –Guelma, 2014]
[31]	[A. Decrlaud-Calmon, V. Bello-Maurel, F. Silvestre, “Standard method for testing the aerobic biodegradation of polymeric material; Review and properties”, Adv in PolymSci, pp 226-307, 1998]
[32]	[Jacques VEDRU, Vieillissement physique des plastiques, Technique de l'ingénieur, A3150, 1984].
[33]	[BESSI Assia, Etude des propriétés thermiques et caractérisation des mélanges à base de polystyrène (PS) –Polyéthylène (PE), 2005]
[34]	[B. Fayolle, "Vieillissement physique des matériaux polymères #, Techniques de l'ingénieur, Jaques Verdu, Editor, 2005.]

[35]	[C. Jan, J. Bart, " Polymer additive analytics: Industrial practice and case studies ", Firenze University Press, Italy, 2006.]
[36]	M, Marghsi «Modélisation et simulation d'un réacteur chimique tubulaire ‘Application à la polymérisation des oléfines’», Thèse de Doctorat, Génie des Polymères, Université Ferhat Abbas, 2013.
[37]	[L. Deschamps, C. Caillot, M. Pars, J. Perret, “L’ utilisation des matériaux synthétiques pour l’ isolation des câbles haute tension et très haute tension”, R.G.E, Tome 83, N°. 5, pp. 343-360, 1983.]
[38]	[P. Paloniemi, “Theory of equalization of thermal ageing processes of electricalinsulation materials in thermal endurance tests. Review of theoretical basis of test methods and chemical and physic al aspects of ageing”, IEEE, Trans on. Elect. Ins, N°. 1, Volume. EI-16, pp.1-5, February 1981.].
[39]	[S. Magana, A. Zerroukhi, C. Jegat, N. Mignard, «Thermally reversible crosslinked polyethylene using Diels–Alder reaction in molten state», Reactive and Functional Polymers, Vol. 70, 2010, pp 442- 448]
[40]	[Y.L. Liu, C.Y. Hsieh, Y.W. Chen, «Thermally reversible crosslinked polyamides and thermo-responsive gels by means of DielsAlder reaction», Polymer, Vol. 47, 2006, pp 2581-2586.].
[41]	[T. Defize, J.M. Thomassin, M. Alexandre, B. Gilbert, R. Riva, C. Jérôme, «Comprehensive study of the thermo-reversibility of Diels–Alder based PCL polymer networks», Polymer, Vol. 84, 2016, pp 234-242.].
[42]	[K.HACHOUR, Etude de l'effet de la triaxialité de contrainte sur le comportement du PEHD en sollicitation combinée, Tizi-Ouzou, 2016].
[43]	[D. J. Carlson, D. M. Wiles, “Degradation”, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley-Interscience, Vol. 4, pp. 630, New York 1986] .

[44]	[A. Tidjani, R. Aranud, " Formation of treeing figures during the photooxidation of polyolefins, Polymer, pp. 2841-2844, 1995].
[45]	[A. V. Shyichuk, et al., "Comparison of UV-degradationdepth-profiles in polyethylene, polypropylene and an ethylene-propylenecopolymer ", PolymerDegradation and Stability, pp. 415-419, 2005].
[46]	Y. Kamiya, E. Niki, "Oxidative degradation in Aspects of Degradation and stabilization of polymers ", edition. HHG Jellinek, pp. 79–147, 1978]:
[47]	[F. Tüdös, M. Iring, T. Kelen, "Oxidation of polyolefins ", Proceeding of the International Conference on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers, Edition. A.V. Patsis, Vol 1, 1985]
[48]	[J. C. W. Chien, «Hydroperoxides in degradation and stabilisation of polymers ", Halsted, New York, pp. 95–112., 1975].
[49]	[X. Colin, B. Fayolle, L. Audouin, J. Verdu, «About a quasi-universalcharacter of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics ", Polymer Degradation and Stability, pp. 67–74, 2003].
[50]	[L. Achimsky, " Etude cinétique de la thermo-oxydation du polypropylène", Thèse doctorat, Pierre et Marie Curie (Paris VI), 1996].
[51]	[J. Crank, «the mathematics of diffusion", second edition. Oxford Science Publications, Oxford University Press. 415, 1975].
[52]	[G. Bertrand, “Aspects nouveaux dans le domaine des agents de protection du vieillissement des élastomères”, RGCP, Vol. 51, N°5, 1974]
[53]	Norme internationale CEI, CEI 811-1-1, « Méthodes d’essais communes pour les matériaux d’isolation et de grainage des câbles électriques, mesures des épaisseurs et des dimensions extérieures- Détermination des propriétés mécaniques », 1993.

[54]	Norme ISO/R 1183/F, « La masse volumique et la densité relative des matières plastiques à l'extrusion des plastiques alvéolaires », 1970
[55]	Norme ISO 62, « Plastiques : détermination de l'absorption d'eau », 1980 révisé 2008
[56]	Norme internationale ISO 527, « Manuel d'utilisation de la machine d'essai des matériaux », 1993
[57]	Norme ISO 686 (F), « Détermination de la dureté par pénétration au moyen d'un duromètre (dureté Shore) », 1991
[58]	G. Tevssedre, C. Laccabane, Caractérisation des polymères par analyse thermique, Techniques de l'ingénieur. AM 3274, pp. 1-10, 1997
[59]	Norme CEI 227, Conducteurs et câbles isolés au polychlorure de vinyle, de tension nominale au plus égale à 450/750 V, 1995. Amendée en 2011.
[60]	CEI 60811-409 : Câbles électriques et à fibres optiques –méthodes d'essai pour les matériaux non métalliques-Partie 409: Essais divers : essai de la perte de masse des enveloppes isolantes et gaines thermoplastiques, 2012
[61]	CEI 60811-501: Câbles électriques et à fibres optiques –méthodes d'essai pour les matériaux non métalliques-Partie 501 : Détermination des propriétés mécaniques des mélanges pour les enveloppes isolantes et les gaines, 2012.
[62]	J. Gossot, Les matières plastiques : Fabrication, Technologie, Dunod, Paris, pp. 212- 214, 1968.
[63]	Norme Française NF T 51-034, Plastiques: détermination des propriétés mécaniques en traction, 1993
[64]	M. Ashby, R. David, H. Jones, Matériaux. Tome1. Propriétés et applications, pp. 278, Paris, 1991.
[65]	Norme Française NF T 51-034, Plastiques: détermination des propriétés mécaniques en traction, 1993
[66]	Norme internationale ISO 527, Manuel d'utilisation de la machine d'essai des matériaux, 1993.

[67]	https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html
[68]	J. L. Gardette, Plastiques et composites: Caractérisation des polymères par spectrométrie optique, Technique de l'ingénieur AM3271, pp. 1-10,1997.]. [J. M. Chalmers, P. R. Griffiths, J. Wiley, Handbook of Vibrational Spectroscopy, Vol. 1- 5, 2002.
[69]	F. ROUESSAC, A.ROUESSAC, « Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes », 5 ième Edition, Dunod, Paris, 2000.
[70]	D. BERTRAND, E.DUFOUR, « Spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques », Edition TEC et DOC, Lavoisier, Paris, 2006.
[71]	C.E.I. 540, « Méthodes d'essais pour les enveloppes isolantes et les gaines des câbles électriques rigides et souples (Mélanges élastomères et thermoplastiques) », Edition 1983.
[72]	Y. Mecheri, «Influence du vieillissement thermique continu sur les propriétés diélectriques et mécaniques du PRC utilisé dans l'isolation des câbles moyenne tension», Thèse de Magister, ENP, Octobre 1998
[73]	J. Verdu, <i>Vieillissement des plastiques</i> , Afnor technique, Edition Eyrolles, Paris, 1984.
[74]	P. Paloniemi, <i>Theory of equalization of thermal ageing processes of electrical insulation materials in thermal endurance tests. 1: Review of theoretical basis of test methods and chemical and physic all aspects of ageing</i> , IEEE, Transaction on Electrrical Insulation, Vol. EI-16, pp.1-5, 1981.
[75]	J. Verdu, <i>Vieillissement chimique</i> , Techniques de l'ingénieur, A 3151, 1980.
[76]	C.E.I. 502 "Câbles de transport d'énergie isolés par diélectriques massifs pour lestensions assignées de 1kV á 30kV", Edition 1997.
[77]	A.Boubakeur, Y. Mecheri, M. Boumerzoug, "Comportement diélectrique et mécanique du polyéthylène réticulé chimiquement soumis à un vieillissement thermique continu", Annales de Chimie, Science des matériaux, Vol. 25, pp. 457-470,2000.
[78]	V. Langlois, L. Audouin, J. Verdu, M. Meyer, "Vieillissement thermique dupolyéthylène réticulé", Journées d'études des polymères, JEPO 18, Groupe Français d'études et d'applications des polymères, 1990.
[79]	S. Luzuriaga, J. Kovarova, I. Fortelny, "Degradation of pre-agedpolymers exposes tosimulatedrecycling:Properties and thermal stability", PolymerDegradation and Stability, Vol. 91, Issue 6, pp. 1226-1232 , June 2006.
[80]	M. Celina, K.T. Gillen, R.L. Clough, "Inverse temperature and annealingphenomenaduringdegradation of Crosslinkedpolyolefins", PolymerDegradation and Stability, Vol. 61, pp. 231-244, 1998.
[81]	D. Andjelkovic, N. Rajakovic, "Influence of acceleratedaging on mechanical and structural properties of cross-linkedpolyethylene (XLPE) insulation" IEEE, Electrical Engineering, Vol. 83, pp. 83-87, 2001.
[82]	C.E.I. 502 "Câbles de transport d'énergie isolés par diélectriques massifs pour les tensions assignées de 1kV á 30kV", Edition 1997.

[83]	N.Boutouchent-Guerfi, Brevet d'invention délivré par l'INAPI d'Alger : • Titre: Matériau isolant en câblerie • Date de dépôt : 13 octobre 2016 • Numéro de dépôt: 160511
------	---

Résumé

Le polyéthylène réticulé chimiquement (PRC) et le polychlorure de vinyle (PVC) sont largement utilisés dans l'isolation des câbles. Des inhomogénéités dans la structure de ces polymères peuvent créer des perturbations dans la distribution du champ électrique ainsi qu'un renforcement de ce dernier pouvant conduire, à plus ou moins long terme, d'arborescences. Ces défauts ou facteurs de vieillissement contribuent à la dégradation des propriétés du matériau en fonction du temps qui peut, dans certains cas, conduire à la détérioration de l'isolant par rupture diélectrique ou thermique. Dans le but d'améliorer les propriétés de l'isolant, un mélange du PVC et PRC a été réalisé, une caractérisation physico-chimique, thermiques, mécaniques et morphologiques ont été effectués sur le PVC, PRC et PVC/PRC/10%. L'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques (résistance à la traction, allongement à la rupture et module d'Young) et les changements induits dans l'analyse thermique et morphologiques par rayonnement gamma ont été étudiés de 10 KGy à 50 KGy. Les résultats ont montré que l'irradiation gamma affectait considérablement les propriétés du PVC, mais pouvait améliorer certaines propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques du mélange PVC/PRC/10%.

Mots clés : vieillissement, PRC, PVC, irradiation gamma, contrainte mécanique.

Abstract

Chemically crosslinked polyethylene (PRC) and polyvinyl chloride (PVC) are widely used in cable insulation. Inhomogeneities in the structure of these polymers can create disturbances in the distribution of the electric field as well as a strengthening of the latter which can lead, in the more or less long term, to tree structures. These defects or aging factors contribute to the degradation of the material's properties over time which can, in some cases, lead to deterioration of the insulation by dielectric or thermal breakdown. In order to improve the properties of the insulation, a mixture of PVC and PRC was carried out, a physicochemical, thermal, mechanical and morphological characterization were carried out on PVC, PRC and PVC/PRC/10%. The effect of aging on the mechanical properties (tensile strength, elongation at break and Young's modulus) and the changes induced in thermal and morphological analysis by gamma radiation were studied from 10 KGy to 50 KGy. The results showed that gamma irradiation significantly affected the properties of PVC, but could improve some mechanical, thermal and morphological properties of the PVC/PRC/10% mixture.

Keywords: aging, PRC, PVC, gamma irradiation, mechanical stress.

ملخص

على نطاق واسع في عزل الكابلات. يمكن (PVC) والبولي فينيل كلوريد (PRC) يستخدم البولي إيثيلين المتشابك كيميائياً أن تؤدي عدم التجانس في بنية هذه البوليمرات إلى حدوث اضطرابات في توزيع المجال الكهربائي بالإضافة إلى تعزيز هذا الأخير الذي يمكن أن يؤدي ، على المدى الطويل إلى حد ما ، إلى الهياكل الشجرية. تساهم هذه العيوب أو عوامل التقدم في تدهور خصائص المادة بمرور الوقت مما قد يؤدي ، في بعض الحالات ، إلى تدهور العزل بسبب الانهيار ، تم إجراء توصيف فيزيائي PRC و PVC العازل أو الحراري. من أجل تحسين خصائص العزل ، تم إجراء خليط من تمت دراسة تأثير التقدم على 10% / PRC / PVC و PRC و PVC و كيميائي و حراري وميكانيكي وصرف على الخواص الميكانيكية (مقاومة الشد والاستطالة عند الكسر ومعامل يونغ) والتغيرات الناتجة عن التحليل الحراري ، PVC والمورفولوجي بأشعة جاما من 10 كجم إلى 50 كجم. أظهرت النتائج أن تشيع جاما قد أثر معنوياً على خواص 10% / PRC / PVC ولكن يمكن أن يحسن بعض الخواص الميكانيكية والحرارية والمورفولوجية لخليط

الكلمات المفتاحية:

، تشيع جاما ، الإجهاد الميكانيكي PVC ، PRC الشيخوخة ،