Vieillissement thermique d'isolants en PVC et PELX de câbles électriques en environnement automobile

Tetiana Salivon

▶ **To cite this version:**

Tetiana Salivon. Vieillissement thermique d'isolants en PVC et PELX de câbles électriques en environnement automobile. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2017. Français. NNT : 2017ENAM0009 . tel-01547332

HAL Id: tel-01547332

https://pastel.hal.science/tel-01547332

Submitted on 26 Jun 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

ARTS ET MÉTIERS ParisTech

2017-ENAM-0009

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'ingénieur

Doctorat ParisTech
T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité " Mécanique - Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Tetiana SALIVON

le 31 mars 2017

Vieillissement thermique d'isolants en PVC et PELX de câbles électriques en environnement automobile

Directeur de thèse : **Xavier COLIN**

Jury

Mme. Isabelle ROYAUD, Professeur, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine	Rapporteur
M. Lionel FLANDIN, Professeur, LEPMI, Université Savoie Mont Blanc	Rapporteur
Mme. Florence DELOR JESTIN, Maître de Conférences, HDR, SIGMA Clermont	Examinateur
M. Jean-François CHAILAN, Professeur, MAPIEM, Université du Sud Toulon-Var	Président
M. Xavier COLIN, Professeur, PIMM, Arts et Métiers ParisTech	Examinateur
M. Raphaël COMTE, Team Leader, Solutions Numériques Modélisations, Groupe PSA	Examinateur

T H È S E

Arts et Métiers ParisTech - Campus de Paris
Laboratoire des Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux

Remerciements

En premier lieu, j'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres du jury. Merci à Jean-François Chailain pour sa fonction du président du jury. Merci à Isabelle Royaud et à Loinel Flandin d'avoir accepté d'être rapporteurs et à Florence Delor Jestin d'avoir examiné ce travail. Vos remarques m'ont permis de l'améliorer.

J'aimerais également remercier les deux personnes qui sont à l'origine de ce projet et sans qui il n'aurait pas pu exister. Merci à Johann Grandvuillemin d'avoir rassemblé tous les éléments nécessaires pour ce travail, pour son attitude très humaine, pour moi tu es un exemple à suivre. Je remercie également Vincent Letel de m'avoir accueillie dans le service OSEE et de m'avoir fait confiance pour cette étude au sein de l'entreprise PSA.

Bien évidemment, je remercie de tout mon cœur Xavier Colin, le Directeur de cette thèse, pour le suivi exemplaire de ce travail. L'expérience que j'ai acquis est unique dans son genre.

Je remercie Gaelle Minard pour le maintien de la plate-forme de caractérisation physico-chimique en état opérationnel et pour l'aide apportée à mes essais, Alain Gaudy pour les essais mécaniques et sa bonne humeur, Mathieu Gervais pour la réalisation d'essais de chromatographie.

Je voudrais remercier Mihai Socoliuc pour tous les efforts qu'il a fait et continue à faire pour la communauté des doctorants de Groupe PSA. J'exprime également ma reconnaissance profonde pour son soutien dans les moments difficiles.

Merci à mes co-bureaux Adrien, Alexandre, Clément pour ce temps, que nous avons passé ensemble et l'ambiance dans le bureau. J'aimerais remercier mes amis et collègues du laboratoire PIMM les doctorants, les postdocs et le personnel du laboratoire pour la bonne humeur et l'ambiance vraiment très agréable et chaleureuse et grâce à qui j'ai éprouvé un véritable bonheur : Sarah, Noushin, Samira, Sebastian, Besher, Fatima, Emilie, Octavie, Manuela, Hassen, Sebastian Juan, Justine, Tanguy, Paulo, Christophe, Ian, Nyhal, Armando, Maxime, Nicolas... Merci à Julie pour les échanges entre "colinettes" qui m'ont pas mal soulagé le sort.

Je remercie mon amie Areshek, pour son aide lors de la rédaction du manuscrit. J'aimerais bien remercier ma famille qui m'a transmis le goût pour les sciences naturelles et d'avoir cru en moi. Enfin, merci à Guillaume, mon conjoint, d'être là à chaque instant. Je ne pourrais jamais t'exprimer pleinement ma reconnaissance pour ce que tu as fait pour moi.

Sommaire

Introduction générale **1**

Chapitre 1 : Bibliographie **5**
1.1 Présentation du chapitre 7
1.2 Faisceaux électriques 8
1.2.1 Dimensionnement 8
1.2.2 Méthodes d'essais utilisées par PSA 13
1.3 Méthodes de modélisation du vieillissement 17
1.3.1 Généralités 17
1.3.2 Modélisation par une approche empirique 18
1.3.3 Modélisation par une approche multi-échelle 20
1.4 Description de l'approche multi-échelle 22
1.4.1 Introduction 22
1.4.2 Vieillissement thermo-oxydatif des polyoléfines 23
1.4.3 Vieillissement thermique du PVC 42
1.4.4 Conséquences du vieillissement aux échelles supérieures 63
1.5 Phénomènes de polarisation dans un polymère 70
1.5.1 Différents types de polarisation 72
1.5.2 Polarisation d'un matériau diélectrique 75
1.5.3 Constante diélectrique d'un mélange de plusieurs phases 78
1.5.4 Relation avec la spectrométrie diélectrique 80
1.6 Conclusion 84

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes de caractérisation **87**
2.1 Présentation du chapitre 89
2.2 Caractéristiques initiales des matériaux 90
2.3 Déformulation 91
2.3.1 Nature du plastifiant du PVC 91
2.3.2 Nature de l'antioxydant du PELX 94
2.3.3 Nature des charges minérales 94
2.4 Suivi du vieillissement 99
2.4.1 Conditions de vieillissement 99
2.4.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) 101
2.4.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 109
2.4.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) 113
2.4.5 Traction uniaxiale 115

2.4.6 Spectroscopie diélectrique . . . 119
2.5 Conclusion . . . 134

Chapitre 3 : Vieillissement du PVC **137**
3.1 Présentation du chapitre . . . 139
3.2 Rappel des caractéristiques des isolants industriels . . . 141
3.3 Analyse gravimétrique . . . 143
3.3.1 Échantillons sans âme . . . 143
3.3.2 Échantillons avec âme . . . 146
3.4 Perte du plastifiant contrôlée par l'évaporation - Cas du PVC T2 . . . 148
3.4.1 Spectrométrie IR-TF . . . 149
3.4.2 DSC . . . 155
3.4.3 Modélisation cinétique . . . 158
3.5 Perte du plastifiant contrôlée par la diffusion - Cas du PVC T3 . . . 170
3.5.1 Spectrométrie IR-TF . . . 170
3.5.2 DSC . . . 176
3.5.3 Modélisation cinétique . . . 179
3.6 Effet du cuivre . . . 193
3.7 Traction uni-axiale . . . 196
3.7.1 Isolant en PVC T2 . . . 196
3.7.2 Isolant en PVC T3 . . . 198
3.8 Spectroscopie diélectrique . . . 200
3.8.1 Isolant en PVC T2 . . . 200
3.8.2 Isolant en PVC T3 . . . 202
3.9 Conclusion . . . 203

Chapitre 4 : Vieillissement du PELX **207**
4.1 Présentation du chapitre . . . 208
4.2 Analyse DSC : mesure de TIO . . . 210
4.2.1 Évolution lors du vieillissement . . . 212
4.3 Spectrométrie infrarouge . . . 217
4.3.1 Isolant en PELX T3 . . . 217
4.3.2 Isolant en PELX T4 . . . 221
4.3.3 Comparaison des deux classes thermiques . . . 224
4.4 Effet du cuivre . . . 225
4.4.1 Analyse DSC : mesure de TIO . . . 226
4.4.2 Spectrométrie infrarouge . . . 226
4.5 Traction uniaxiale . . . 228
4.5.1 Isolant en PELX T3 . . . 228
4.5.2 Isolant en PELX T4 . . . 232
4.6 Spectroscopie diélectrique . . . 234
4.7 Modélisation cinétique . . . 236
4.7.1 Stabilisation par l'antioxydant phénolique . . . 236
4.7.2 Stabilisation par le mélange d'antioxydants phénolique et soufré 239
4.8 Conclusion . . . 253

Conclusion générale **255**

Annexes **263**
A.1 Classes thermiques des câbles électriques dans un véhicule 263
A.2 Vieillissement et impact sur les propriétés diélectriques 264
A.2.1 PE et PVC 264
A.2.2 Plastifiants 264
A.2.3 Constante diélectrique du mélange de plusieurs phases 265
A.3 Cas de plusieurs espèces polaires dans un polymère 267
A.4 Évolution des spectres IR-TF au cours du vieillissement thermique . . . 268
A.4.1 PVC T2 sans âme métallique 268
A.4.2 PVC T3 sans âme métallique 269
A.4.3 PELX T3 sans âme métallique 270
A.4.4 PELX T4 sans âme métallique 272
A.5 Modélisation du vieillissement thermique du PVC T2 273
A.6 Modélisation du vieillissement thermique du PVC T3 276

Liste des figures

1.1 Causes d'augmentation de la masse d'un véhicule. Exemple : données récoltées pour les passage de la Peugeot 206 à la Peugeot 207 [2]. 8
1.2 Photographie d'un câble automobile. 9
1.3 Principe du dimensionnement d'un câble automobile. 10
1.4 Courbe de dérating [3]. 11
1.5 Phénomène d'inertie thermique du câble. Plus le courant est important, plus la durée d'attente de claquage du fusible est courte. 12
1.6 Courbes d'overloading [3] pour des courants de surcharge différents. . . 13
1.7 Schéma de montage pour le test de rigidité diélectrique [5]. 1 - tension d'essai (1kV), 2 - récipient non-conducteur, 3 - électrode, 4 - échantillon, 5 - solution saline. 16
1.8 Exemple d'application de la loi d'Arrhenius à l'allongement à la rupture du HNBR réticulé au cours de vieillissement dans un fluide pour prédire sa durée de vie à 110°C. Plusieurs critères de fin de vie ont été considérés : (□) 10%, (◇) 20% , (○) 30% et (△) 40% d'allongement à la rupture [9]. 19
1.9 Démarche de modélisation non-empirique du vieillissement. P_0 et P_t représentent les valeurs initiale et à l'instant t de la propriété importante pour l'application considérée; X_0 et X_t, M_0 et M_t, S_0 et S_t sont les structures aux échelles morphologique, macromoléculaire et moléculaire du polymère vierge et à l'instant t respectivement. 21
1.10 A gauche : courbe cinétique de consommation d'oxygène pour l'amorçage bimoléculaire (ligne continue) et unimoléculaire (ligne en pointillés). A droite : dépendance du temps d'induction avec la concentration initiale en hydroperoxydes pour la décomposition unimoleculaire (ligne continue) et bimoleculaire (ligne en pointillés) [24]. 26
1.11 Transition entre décompositions uni- et bimoléculaire des hydroperoxydes [22]. 26
1.12 Diagramme d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation t_i du PE pur. Compilation des données de la littérature dans l'air entre 90°C et 200°C [26]. 27
1.13 Dépendance de la vitesse d'oxydation avec la concentration d'oxygène [41], [32]. L'excès d'oxygène correspond à $C > C_c$. 33
1.14 Mécanisme simplifié de stabilisation par un antioxydant phénolique. . . 38
1.15 Accumulation des carbonyles dans la matrice PE non-stabilisée (◇), stabilisée par $0,1$ (■), $0,2$ (⧫), $0,3$ (▲) et $0,4 w/w\%$ (●) de Irgafos 168 dans l'air à 80°C [53]. 39

1.16 Profils de concentration d'un adjuvant avant et après vieillissement pour une cinétique de perte gouvernée par l'évaporation (à gauche) et la diffusion (à droite) [47]. 41
1.17 Influence de longueur des branches (R) du phtalate sur certaines propriétés thermiques : Perte physique du phtalate après 24h de vieillissement du PVC à 87°C (a) , température de fragilisation du PVC plastifié par 50 phr de phtalate (b), point de solidification du phtalate (c), [61]. . . 44
1.18 Formule générale du phtalate. R et R' sont des chaînes hydrocarbonées. 45
1.19 Formule générale du trimellitate. R, R' et R'' sont des chaînes hydrocarbonées. 45
1.20 Thermogramme DSC du PVC plastifié par 150 phr de dioctyl phtalate, pour une vitesse de chauffe 40°C/min sous azote (sens exo vers le bas) [70]. 48
1.21 Evolution de T_g au cours du vieillissement thermique d'un PVC industriel plastifié par le DiDP à 140°C dans l'air. Comparaison entre l'expérience et la modélisation par l'équation (1.20), [49]. 49
1.22 Mise en évidence d'une relation de compensation pour la diffusion de certains plastifiants dans le PVC [75]. 50
1.23 Mécanisme radicalaire de deshydrochloruration [86]. 53
1.24 Mécanisme ionique de deshydrochloruration. 54
1.25 Mécanisme de deshydrochloration (a) radicalaire ou (b) moléculaire [90]. 54
1.26 Mécanisme de deshydrochloruration à six centres se produisant après un amorçage d'Amer-Shapiro (Fig.1.25). 55
1.27 Deshydrochloruration du PVC à 182, 5°C dans des atmosphères alternées d'azote et d'oxygène [93]. 57
1.28 Dependance de la vitesse de la deshydrochloruration avec la pression partielle d'oxygène entre 180 et 200°C [94]. 57
1.29 Effet de l'épaisseur des films de PVC sur la vitesse de la deshydrochloruration : poudre (1), films d'épaisseur 0, 20mm (2), 0, 35mm (3) et 0, 90mm (4) [82]. 58
1.30 Schéma simplifié de thermo-oxydation du PVC [96]. 59
1.31 Action des savons métalliques sur le PVC [97] 60
1.32 Action du carboxylate de Ca. 60
1.33 Effet synergique entre les actions des carboxylates de Zn et de Ca. . . . 61
1.34 Comparaison par spectrométrie UV à 350nm de l'accumulation des polyènes au cours du vieillissement thermique à 200°C - ◯, 180°C - △ et 160°C - □ dans l'air du PVC plastifié par DEHP et TOTM - × [77]. 62
1.35 Représentation schématique des actes de coupure (a) et de soudure (b) de chaîne [8]. 63
1.36 (a) Évolution des concentrations d'actes de coupure de chaîne S et de réticulation X dans le PE au cours de son vieillissement thermique dans l'air à 80 et 90°C. (b) Allongement à la rupture du PE en fonction de sa masse molaire moyenne [109]. 66

1.37 (a) Mécanisme de propagation de fissures dans une couche oxydée [36]. (b) Observation au MEB de la surface du LDPE après 1200h de vieillissement dans une enceinte climatique QUV selon les conditions proposées par la norme ASTM G53-96 [112]. 68
1.38 Évolution du facteur de pertes diélectriques (a) [113] et de la permittivité relative (b) pendant le vieillissement thermique du PELX dans l'air à différentes températures (sous tension de 2kV à une fréquence de 50Hz) [114]. 68
1.39 (a) Évolution de l'allongement à la rupture du PVC plastifié par le DnDP au cours du vieillissement thermique à 85°C, 95°C, 105°C, 110°C, 120°C dans des étuves ventilées. (b) Variation du facteur de pertes diélectriques avec la quantité résiduelle de plastifiant DnDP [116]. 69
1.40 Évolution module d'Young du PVC plastifié par un mélange de DiDP et DEHP au cours de son vieillissement thermique à 110°C (○) et 120°C (●) dans des étuves ventilées. 70
1.41 (a) Schématisation de l'évolution de l'indice de jaunissement du PVC [97] au cours d'une transformation chimique; (b) Décoloration du PVC plastifié par le DOP et stabilisé par un mélange de stéarates de Zn/Ca [119] au cours de son vieillissement thermique dans l'air à 175°C. (c) Décoloration du PVC plastifié par le DEHP au cours de son vieillissement thermique dans l'air à 200°C (le temps de vieillissement est renseigné en minutes au-dessus de chaque échantillon). 71
1.42 Contribution des différents types de polarisation à la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique complexe en fonction de la fréquence du champ électromagnétique [121] (issu des références [122] et [123]). 72
1.43 Répartition des inclusions dans une matrice polymère dans le cas d'un circuit électrique de condensateurs plans branchés en série (a) ou en parallèle (b) ou de particules isolées (c) [122]. 79
1.44 Comparaison des spectres diélectrique (à 100kHz) et mécanique (à 1kHz) de différents types de PE [134] 81
1.45 Décalage en température du spectre diélectrique du PVC en fonction de taux de plastifiant [135]. 83
2.1 Fils électriques à isolation PELX de classe T3 (à gauche) et T4 (à droite). . 91
2.2 Chromatogrammes GPC des produits d'extraction du DnDP modèle et du PVC T2. 92
2.3 Chromatogrammes GPC des produits d'extraction du TiDTM et du PVC T3 modèle. 93
2.4 Formule développée du DnDP 93
2.5 Formule développée du TiDTM. 93
2.6 (a) Chromatogrammes GPC des produits d'extraction des PELX T3 et T4 et des antioxydants modèle; (b) Zoom autour des pics d'élution des antioxydants. 95
2.7 Formule développée de l'Irganox 1010 (pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propianate). 95

2.8 Formule developpée de l'Irganox PS 802 fl (dioctadecyl 3,3'-thiodipropionate). 96
2.9 Image MEB faite à partir du spectre des électrons secondaires. Observation de la surface intérieure d'un isolant PVC. 96
2.10 Exemple d'image MEB d'un isolant PELX obtenu à partir du spectre des électrons secondaires (a). Exemple d'image MEB d'un isolant PVC obtenu à partir du spectre des électrons retrodiffusés (b). Les agglomerats de charges sont parfaitement visibles dans les deux cas. 97
2.11 Exemple de microanalyse EDX d'un isolant PVC. 97
2.12 Spectres IR-TF des charges du PVC T2 (en vert) et de la calcite [137] (en rouge). 98
2.13 Spectres IR-TF du PELX T3 (en bleu) et du talc [140] (en rouge). 100
2.14 (a) Spectre IR-TF en mode transmission du PE pur. Spectres IR-TF en mode ATR des surfaces intérieure et extérieure des gaines d'isolation en : (b) PELX T3, (c) PELX T4. 103
2.15 Région IR-TF des carbonyles du PELX T3 vieilli à 200°C dans l'air. 105
2.16 Spectres IR-TF du PVC pur en mode transmission (a) et des PVC T2 (b) et T3 (c) en mode ATR. 106
2.17 Spectres IR-TF du plastifiant du PVC T2 - DnDP (a) et du PVC T3 - TiDTM (b). 107
2.18 Spectres IR-TF du PVC T2 avant et après 120h de vieillissement dans l'air à 150°C. 107
2.19 Thermogramme DSC du PELX industriel T3 (sens endo vers le haut). . . 110
2.20 Exemple de détermination de la température de transition vitreuse pour le PVC T2. 1 - onset-point, 2 - mid-point, 3 - end-point (sens exo vers le haut). 111
2.21 Courbe cinétique de perte de masse du PVC T2 sous azote à 150°C. . . . 114
2.22 Dimensions des échantillons en forme d'haltère. 116
2.23 Courbes de traction à la vitesse de traverse de $v = 2\text{mm/min}$ pour les éprouvettes de forme haltère de (a) PVC T2 et de (b) PELX T4. 117
2.24 Module d'Young et allongement à la rupture des éprouvettes en forme d'haltère de PVC T2 en fonction de la vitesse de traction. 118
2.25 Module d'Young et allongement à la rupture des éprouvettes en forme d'haltère de PELX T3 en fonction de la vitesse de traction. 118
2.26 (a) Électrodes de l'électromètre Agilent 4284 connectées par des câbles éléctriques aux plateaux du rhéometre. (b) Plateaux en céramique pour l'isolation électrique. 119
2.27 Circuit électrique équivalent du système échantillon-électrodes. 120
2.28 Schéma du principe de la spectroscopie diélectique. R est le rayon de l'électrode circulaire et d est la distance entre les deux électrodes. 123
2.29 Variation de ε' en fonction de l'épaisseur des films de PEHD pur. Mesures effectuées à température ambiante à une fréquence de 1kHz avec des plateaux de 25mm de diamètre. 127

2.30 Variation de ε' avec l'épaisseur des films de PEHD pur non recouverts et recouverts de laque d'argent en fonction de la force de compression appliquée. Valeurs moyennes determinées pour un large domaine de fréquence (typiquement entre 10^2 et 10^6Hz) à température ambiante avec des plateaux de 25mm de diamètre. 129
2.31 Déformation d'un film de PEHD pur en fonction de la force de compression appliquée entre les plateaux de 25mm de diamètre. 130
2.32 Déformation d'un film de laque d'argent en fonction de la force de compression appliquée entre les plateaux de 25mm de diamètre. 130
2.33 Récapitulatif de toutes les mesures de ε' faites sur des films de PEHD pur entre 10^2 et 10^6Hz à température ambiante avec des plateaux de 25mm de diamètre. 130
2.34 Comparaison des résultats des mesures diélectriques réalisées sur les films de PEHD pur entre 10^2 et 10^6Hz à température ambiante avec des plateaux de 7mm et 25mm de diamètre. 131
2.35 Résultats des mesures diélectriques réalisées sur des films de PVC pur entre 10^2 et 10^6Hz à température ambiante avec des plateaux de 7mm de diamètre. 131
2.36 Propriétés diélectriques du PVC T2. 132
2.37 Propriétés diélectriques du PVC T3. 132
2.38 Propriétés diélectriques du PELX T3. 133
2.39 Propriétés diélectriques du PELX T4. 133
3.1 Formule developpée du didécyl phtalate. 141
3.2 Formule developpée du triisodécyl trimellitate. 141
3.3 Thermogramme DSC du DnDP (sens exo vers le haut). 142
3.4 Perte de masse des gaines de différentes longueurs en PVC T2 sans âme métallique dans l'air entre 100 et 150°C. 144
3.5 Perte de masse des gaines de différentes longueurs en PVC T3 sans âme métallique dans l'air entre 125 et 175°C. 144
3.6 Perte de masse du PVC T2 sous azote à 150°C. 145
3.7 Perte de masse du PVC T3 sous azote à 175°C. 145
3.8 Perte de masse des gaines de différentes longueurs en PVC T2 avec et sans âme métallique dans l'air entre 100 et 150°C. 147
3.9 Perte de masse des gaines de différentes longueurs en PVC T3 avec et sans âme métallique dans l'air entre 125 et 175°C. 147
3.10 Décoloration du PVC T2 lors de son vieillissement thermique à 135°C dans l'air. Les échantillons de 1 à 5 ont subi 0h, 191h, 314h, 418h et 836h de vieillissement respectivement. 149
3.11 Spectres IR-TF du PVC T2 vieilli dans l'air à 100°C (a), 125°C (b) et 150°C (c) aux différents temps d'exposition indiqués. 151
3.12 Cinétique de disparition du DnDP lors du vieillissement thermique du PVC T2 dans l'air entre 100 et 150°C. 152
3.13 Diagramme d'Arrhenius du coefficient d'évaporation du DnDP du PVC T2 dans l'air entre 100 et 150°C. 153
3.14 Diagramme d'Arrhenius de la durée de disparition du DnDP du PVC T2 dans l'air entre 100 et 150°C. 153

3.15 Cinétique de deshydrochloruration du PVC T2 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 100 et 150°C. 154
3.16 Diagramme d'Arrhenius du temps d'induction de la deshydrochloruration (a) et de la vitesse maximale de deshydrochloruration (déterminée à partir de la concentration des doubles liaisons) (b) du PVC T2 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 100 et 150°C. 155
3.17 Exemple de thermogrammes DSC du PVC T2 après 0h, 265h et 314h de vieillissement thermique dans l'air à 135°C (sens exo vers le haut). . . . 156
3.18 Évolution de la T_g au cours du vieillissement thermique du PVC T2 dans l'air entre 100 et 150°C. 157
3.19 Thermogrammes DSC du PVC T2 après 426h (a) et 501h (b) de vieillissement thermique dans l'air à 125°C. Mise en évidence d'un pic endothermique de relaxation structurale (sens exo vers le haut). 158
3.20 Perte physique du plastifiant contrôlée par l'évaporation. 159
3.21 Concentration du DnDP dans le PVC T2 au cours de son vieillissement thermique dans l'air à 150°C. Expérience (cercles) vs modélisation par l'équation (3.72) (ligne continue). 160
3.22 Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction massique de DnDP dans une matrice PVC [167]. 161
3.23 Prédiction de l'évolution de la température de transition vitreuse du PVC T2 dans l'air à 150°C d'après les équations (3.72) et (3.75). 162
3.24 Représentation schématique d'une répartition homogène (a) et hétérogène (b) de plastifiant dans une matrice PVC. 163
3.25 Modélisation de l'évaporation du plastifiant DnDP lors du vieillissement thermique à 150°C du PVC T2 (ligne continue). Comparaison avec les résultats expérimentaux (cercles). 165
3.26 Diagramme d'Arrhenius des coefficients d'évaporation β et β_h du DnDP du PVC T2 entre 100 et 150°C. 166
3.27 Scénario de vieillissement thermique par évaporation du plastifiant du PVC T2 dans le cas d'une répartition hétérogène du plastifiant dans la matrice PVC. L'évaporation du plastifiant dissout entraine la diminution de la taille des nodules de plastifiant non-dissout jusqu'à leur épuisement. L'évaporation totale de la phase dissoute entrainera la vitrification de la matrice PVC. 167
3.28 Évolution de l'allongement à la rupture du PVC T2 lors de son vieillissement thermique dans l'air à 150°C. Comparaison avec l'évolution de la concentration de la phase de DnDP non-dissout prédite par le modèle cinétique. 167
3.29 Énergie de fracture de différents matériaux [169]. Effet de l'introduction de nodules d'élastomère dans une matrice époxy initialement fragile. Un effet identique a été rapporté dans la littérature pour le polystyrène (PS) [170]. 168
3.30 Représentation de la microstructure d'un polystyrène résistant au choc (HIPS) : nodules polybutadiène (a) dispersés dans la matrice polystyrène (b) [169]. 169

3.31 Variation en température du module élastique du polystyrène renforcé par une phase caoutchoutique dispersée (a) du polystyrène non modifié (b) et de la phase caoutchoutique (c) [169]. 169
3.32 Spectres IR-TF du PVC T3 vieilli dans l'air à 175°C aux différents temps d'exposition indiqués. 171
3.33 Cinétique de disparition du TiDTM lors du vieillissement thermique du PVC T3 dans l'air entre 125 et 175°C. 172
3.34 Cinétique de deshydrochloruration du PVC T3 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 125 et 175°C. 173
3.35 Diagramme d'Arrhenius du temps d'induction (a) et de la vitesse maximale de deshydrochloruration (déterminée à partir de la concentration des doubles liaisons) (b) du PVC T3 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 125 et 175°C. 174
3.36 Superposition des diagrammes d'Arrhenius de la vitesse maximale de deshydrochloruration v_{HCl} des PVC T2 et T3. 175
3.37 Superposition des diagrammes d'Arrhenius du temps d'induction de la deshydrochloruration t_{ind} des PVC T2 et T3. 176
3.38 Exemple de thermogrammes DSC du PVC T3 après 0h, 72h et 127h de vieillissement thermique dans l'air à 175°C (sens exo vers le haut). . . . 176
3.39 Évolution de T_g au cours du vieillissement thermique du PVC T3 dans l'air entre 125 et 175°C. 177
3.40 Thermogrammes DSC du PVC T3 après (a) 454h et (b) 3755h de vieillissement thermique dans l'air à 125°C (sens exo vers le haut). Mise en évidence de deux transitions vitreuses successives. 178
3.41 Thermogramme DSC du PVC T3 après 112h de vieillissement thermique dans l'air à 150°C (sens exo vers le haut). Mise en évidence d'un pic de relaxation structurale. 179
3.42 Perte physique du plastifiant contrôlée par sa diffusion. Schématisation de la vitrification progressive du matériau demarrant en surface et atteignant le cœur (zone bleu). 180
3.43 Modélisation des profils de plastifiant TiDTM lors du vieiillissement thermique à 175°C du PVC T3. Profils des concentration (a) non-dissoute $[Insol]$ et (b) dissoute $[Sol]$. 183
3.44 Modélisation de la perte physique du plastifiant TiDTM lors du vieillissement thermique à 175°C du PVC T3 (ligne continue). Comparaison avec les données expérimentales (cercles). 184
3.45 Coefficients d'évaporation à 100°C des plastifiants de type phtalate en fonction de leur masse molaire [73], [171]. Comparaison avec les valeurs de β_h du DnDP et du TiDTM trouvées dans cette étude. 186
3.46 Coefficients de diffusion à 100°C des plastifiants de type phtalate en fonction de leur masse molaire [172], [76]. Comparaison avec la valeur de D_p du TiDTM trouvée dans cette étude. 186
3.47 Diagramme d'Arrhenius des coefficients d'évaporation β_h (a) et de diffusion D_p (b) du TiDTM du PVC T3 entre 125 et 175°C. 187

3.48 Scénario de vieillissement thermique par diffusion du plastifiant du PVC T3 dans le cas d'une répartition hétérogène du plastifiant dans la matrice PVC. La diffusion et l'évaporation du plastifiant dissout entraine la diminution de la taille des nodules de plastifiant non-dissout jusqu'à leur épuisement. La vitrification du matériau commence à la surface et atteint progressivement le cœur de l'échantillon. 188
3.49 Évolution de l'allongement à la rupture A_R du PVC T3 lors de son vieillissement thermique dans l'air à 175°C. Comparaison avec l'évolution de la concentration de phase de TiDTM non-dissout prédite par le modèle cinétique. 189
3.50 Évolution de l'allongement à la rupture A_R du PVC T3 lors de son vieillissement thermique dans l'air à 150°C. Comparaison avec l'évolution de la concentration de phase de TiDTM non-dissout prédite par le modèle cinétique. 189
3.51 Examen au MEB de la surface du PVC T3 après 3375h de vieillissement dans l'air à 125°C, c'est-à-dire juste avant la phase d'accélération des pertes de masse. La surface de l'échantillon est parfaitement lisse. 190
3.52 Examen au MEB de la surface du PVC T3 après 613h de vieillissement dans l'air à 150°C, au début de la phase d'autoaccélération des pertes de masse. (a) Vue d'une longue fissure et de la rugosité de surface; (b) d'une fissure profonde entourée de fissures superficielles; (c) d'une fissure superficielle. 191
3.53 Examen au MEB de la surface du PVC T3 après 2662h de vieillissement dans l'air à 135°C, en fin de la phase d'autoaccélération des pertes de masse. La surface de l'échantillon présente de nobreuses fissures (a) et (b) et porosités (c) et (d). 192
3.54 Cinétique de disparition du DnDP lors du vieillissement thermique des gaines en PVC T2 avec et sans âme métallique dans l'air entre 100 et 135°C. 193
3.55 Cinétique de deshydrochloruration lors du vieillissement thermique des gaines en PVC T2 avec et sans âme métallique dans l'air entre 100 et 135°C. 194
3.56 Évolution de la T_g lors du vieillissement thermique des gaines en PVC T2 avec et sans âme métallique dans l'air entre 100 et 135°C. 194
3.57 Cinétique de disparition du TiDTM lors du vieillissement thermique des gaines en PVC T3 avec et sans âme métallique dans l'air à 125 et 135°C. 195
3.58 Cinétique de deshydrochloruration lors du vieillissement thermique des gaines en PVC T3 avec et sans âme métallique dans l'air à 125 et 135°C. 195
3.59 Exemple de courbes de traction du PVC T2 obtenues à température ambiante à la vitesse de traverse de 5mm/min après 0h, 111h, 281h, 454h et 625h de vieillissement thermique dans l'air à 135°C. 196
3.60 Évolution de l'allongement à la rupture A_R et du module d'Young E des gaines en PVC T2 lors de leur vieillissement thermique dans l'air entre 100 et 150°C. 197
3.61 Diagramme d'Arrhenius du temps de fragilisation du PVC T2 dans l'air entre 100 et 150°C. 198

3.62 Évolution de l'allongement à la rupture A_R et du module d'Young E des gaines en PVC T3 lors de leur vieillissement thermique dans l'air entre 125 et 175°C. 199
3.63 Diagramme d'Arrhenius du temps de fragilisation du PVC T3 dans l'air entre 125 et 175°C. 200
3.64 Évolution de la partie réelle de la constante diélectrique ε' à la température ambiante et du facteur de pertes diélectriques $\tan\delta$ des gaines en PVC T2 au cours de leur vieillissement thermique dans l'air entre 100 et 150°C. Fréquence d'essai 1kHz. 201
3.65 Évolution de la partie réelle de la constante diélectrique ε' à la température ambiante et du facteur de pertes diélectriques $\tan\delta$ des gaines en PVC T3 au cours de leur vieillissement thermique dans l'air à 135 et 150°C. Fréquence d'essai 1kHz. 202
4.1 Thermogrammes DSC à 240°C sous oxygène pur du PELX T3 après 0h, 24h, 48h et 69h de vieillissement thermique dans l'air à 200°C (sens exo vers le haut). 212
4.2 Évolution du TIO au cours du vieillissement thermique du PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C. 213
4.3 (a) Disparition des fonctions phénoliques de l'antioxydant dans un EPDM stabilisé par 0,5% en masse d'Irganox 1010 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 140 et 160°C. Données issues de mesures de TIO [50]. (b) Disparition de l'antioxydant dans le PE stabilisé par 0,125% en masse d'Irganox 1010 lors de son vieillissement thermique dans l'air à 80°C. Comparaison des données issues des mesures de TIO et de spectrométrie UV [149]. 213
4.4 Évolution du TIO au cours du vieillissement thermique du PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C. Mise en évidence de deux étapes successives (I et II) de disparition des antioxydants. 214
4.5 Comparaison des évolutions du TIO des PELX T3 et T4 lors de leur vieillissement thermique dans l'aire entre 150 et 200°C. 215
4.6 Superposition des diagrammes d'Arrhenius du temps de consommation totale des antioxydants t_{AO} dans les PELX T3 et T4 dans l'air entre 125 et 200°C. 216
4.7 Évolution du spectre IR-TF du PELX T3 au cours de son vieillissement thermique dans l'air à 150°C. 217
4.8 Croissance de la bande d'absorption IR des carboxylates lors du vieillissement thermique du PELX T3 dans l'air à 150°C. 218
4.9 Évolution de la concentration en carboxylates au cours du vieillissement thermique du PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C. Détermination de leur vitesse maximale d'accumulation v_{ox}. 219
4.10 Superposition de l'évolution du TIO et de l'accumulation des carboxylates lors de vieillissement thermique du PELX T3 dans l'air à 150°C. 219
4.11 Diagramme d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation t_{ind} du PELX T3 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 125 et 150°C. . . 220

4.12 Diagramme d'Arrhenius de la vitesse maximale apparente d'oxydation v_{ox} du PELX T3 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 125 et 200°C. 220
4.13 Évolution de l'indice IR des anhydrides au cours du vieillissement thermique du PELX T3 dans l'air entre 150 et 200°C. 221
4.14 Évolution du spectre IR-TF du PELX T4 dans l'air 150°C. 222
4.15 Évolution de la concentration en carboxylates au cours du vieillissement thermique du PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C. Détermination de leur vitesse maximale d'accumulation v_{ox}. 222
4.16 Diagrammes d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation (a) et de la vitesse maximale apparente d'oxydation (b) du PELX T4 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 150 et 200°C. 223
4.17 Superposition des évolutions du TIO et de l'accumulation des carboxylates lors du vieillissement thermique des PELX T3 (à gauche) et T4 (à droite) dans l'air à 150°C. 223
4.18 Superposition des diagrammes d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation t_{ind} des PELX T3 et T4 dans l'air entre 125 et 200°C. 225
4.19 Superposition des diagrammes d'Arrhenius de la vitesse maximale apparente d'oxydation v_{ox} des PELX T3 et T4 dans l'air entre 125 et 200°C. 225
4.20 Évolution du TIO lors du vieillissement thermique de la gaine en PELX T3 avec et sans âme métallique dans l'air à 125°C. 226
4.21 Évolution du TIO lors du vieillissement thermique de la gaine en PELX T4 avec et sans âme métallique dans l'air à 150 et 160°C. 227
4.22 Évolution de l'indice IR des carboxylates (à gauche) et des anhydrides (à droite) lors du vieillissement thermique de la gaine en PELX T3 avec et sans âme métallique dans l'air à 175°C. Spectres réalisés sur la surface intérieure de la gaine d'isolation. 227
4.23 Évolution de l'indice IR des carboxylates (à gauche) et des anhydrides (à droite) lors du vieillissement thermique de la gaine en PELX T4 avec et sans âme métallique dans l'air à 200°C. Spectres réalisés sur la surface intérieure de la gaine d'isolation. 228
4.24 Évolution de l'allongement à la rupture A_R et du module d'Young E lors du vieillissement thermique des gaines en PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C. 229
4.25 Superposition de l'évolution de l'allongement à la rupture A_R et de l'accumulation des carboxylates lors du vieillissement thermique du PELX T3 dans l'air à 150°C. Mise en évidence de deux étapes d'évolution des propriétés à rupture. Définition de la durée de vie du matériau $t_{fr_{50}}$ en fonction du critère de fin de vie conventionnel : $A_R = 50\%$. 230
4.26 Superposition des diagrammes d'Arrhenius des temps de fragilisation t_{fr_i} et $t_{fr_{50}}$, du temps de consommation totale d'antioxydants t_{AO} et du temps d'induction à l'oxydation t_{ind} pour le PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C. 231

4.27 Évolution de l'allongement à la rupture A_R et du module d'Young E lors du vieillissement thermique des gaines en PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C. 232
4.28 Évolution de l'allongement à la rupture A_R lors de vieillissement thermique du PELX T4 dans l'air à 200°C. Définition de la durée de vie du matériau $t_{fr_{50}}$ en fonction du critère de fin de vie conventionnel : $A_R = 50\%$. 233
4.29 Superposition des diagrammes d'Arrhenius du temps de fragilisation $t_{fr_{50}}$, du temps de consommation totale de l'antioxydant t_{AO} et du temps d'induction à l'oxydation t_{ind} pour le PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C. 234
4.30 Évolution de la partie réelle de la constante diélectrique ε' à température ambiante lors de vieillissement thermique des gaines en PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C. Fréquence d'essai 1kHz. 235
4.31 Évolution du facteur de pertes diélectriques $\tan\delta$ à température ambiante lors de vieillissement thermique des gaines en PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C. Fréquence d'essai 1kHz. 235
4.32 Courbes cinétiques d'évolution de TIO lors de vieillissement thermique du PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C. Comparaison de la théorie (ligne continue) avec l'expérience (triangles). 238
4.33 Diagramme d'Arrhenius de la constante de vitesse apparente K_{AH} pour le PELX T3 entre 125 et 200°C. 239
4.34 Comparaison de l'évolution du TIO des PELX T3 et T4 lors de leur vieillissement thermique dans l'air à 200°C. 240
4.35 Temps de transition t_D entre les deux étapes de consommation des antioxydants lors du vieillissement thermique dans l'air entre 150 et 200°C du PELX T4. 241
4.36 Diagramme d'Arrhenius du temps de consommation totale de l'antioxydant soufré t_D dans le PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C. 242
4.37 Définition des temps de consommation totale des antioxydants soufré t_D et phénolique t_{AH} sur les courbes cinétiques d'évolution du TIO lors de vieillissement thermique du PELX T4 dans l'air à 200°C. 243
4.38 Superposition des diagrammes d'Arrhenius des temps de consommation des antioxydants t_{AO} et t_{AH} pour le PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C. 243
4.39 Superposition de l'évolution du TIO du PELX T3 avec la seconde étape d'évolution du TIO du PELX T4 dans l'air à 150 et 175°C. 244
4.40 Construction de la fonction $TIO(t)$ pour le PELX T4 stabilisé par un mélange d'antioxydants soufré et phénolique. 247
4.41 Courbes cinétiques d'évolution du TIO du PELX T4 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 150 et 200°C. Comparaison entre la théorie (ligne continue) et l'expérience (triangles). 250
4.42 Diagramme d'Arrhenius des constantes de vitesse K_D et K_{AH} du PELX T4 entre 150 et 175°C. 251

A.1 Environnement thermique d'un faisceau électrique en fonction de son emplacement dans un véhicule. T1-T8 sont les classes thermiques coerrespondantes [5]. 263
A.2 Modélisation de l'évaporation du plastifiant DnDP lors de vieillissement thermique à 100°C du PVC T2 (ligne continue). Comparaison avec les résultats expérimentaux (cercles). 273
A.3 Modélisation de l'évaporation du plastifiant DnDP lors de vieillissement thermique à 125°C du PVC T2 (ligne continue). Comparaison avec les résultats expérimentaux (cercles). 274
A.4 Modélisation de l'évaporation du plastifiant DnDP lors de vieillissement thermique à 135°C du PVC T2 (ligne continue). Comparaison avec les résultats expérimentaux (cercles). 275
A.5 Modélisation de la perte physique du plastifiant TiDTM lors du vieillissement thermique à 150°C du PVC T3 (ligne continue). Comparaison avec les résultats expérimentaux (cercles). 276
A.6 Modélisation des profils de plastifiant TiDTM lors du vieillissement thermique à 150°C du PVC T3. Profils des concentrations (a) non-dissoute $[Insol]$ et (b) dissoute $[Sol]$. 277
A.7 Modélisation de la perte physique du plastifiant TiDTM lors du vieillissement thermique à 135°C du PVC T3 (ligne continue). Comparaison avec les résultats expérimentaux (cercles). 278
A.8 Modélisation des profils de plastifiant TiDTM lors du vieillissement thermique à 135°C du PVC T3. Profils des concentrations (a) non-dissoute $[Insol]$ et (b) dissoute $[Sol]$. 279
A.9 Modélisation de la perte physique du plastifiant TiDTM lors du vieillissement thermique à 125°C du PVC T3 (ligne continue). Comparaison avec les résultats expérimentaux (cercles). 280
A.10 Modélisation des profils de plastifiant TiDTM lors du vieillissement thermique à 125°C du PVC T3. Profils des concentrations (a) non-dissoute $[Insol]$ et (b) dissoute $[Sol]$. 281

Liste des tableaux

1.1 Température des essais de vieillissement thermique de courte (240h) et longue (3000h) durée, et de surcharge thermique (6h). 14
1.2 Critère normatif de fin de vie des câbles automobile, basé sur leur allongement à la rupture. 15
1.3 Paramètres du test de tenue à l'enroulement, D_{ext} est le diamètre extérieur du fil. 16
1.4 Paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse du schéma mécanistique d'oxydation du PE [44]. 36
1.5 Propriétés physiques de quelques plastifiants de type phtalate : T_g température de transition vitreuse [61], M masse molaire [61], [62], [63], T_f température de fusion [64], [65]. 43
1.6 Propriétés physiques d'un trimellitate : le TOTM [61]. 44
1.7 Paramètres d'Arrhenius des coefficients de diffusion et d'évaporation de certains plastifiants du PVC. 50
1.8 Contribution des groupes fonctionnels à la polarité molaire [35] telle qu'elle est définie dans les équations (1.42) et (1.43). 82
2.1 Principales caractéristiques initiales des deux PELX étudiés. 90
2.2 Principales caractéristiques initiales des deux PVC plastifiés étudiés. . . 91
2.3 Nombre d'onde (en cm^{-1}) des bandes d'absorption des spectres IR-TF des PVC T2 et T3 et leur attribution d'après les références [138] et [139]. 99
2.4 Nombre d'onde (en cm^{-1}) des bandes d'absorption IR des charges des spectres IR-TF des PELX T3 et T4 et leur attribution d'après les références [141] et [142]. 99
2.5 Températures de vieillissement (en °C) des quatre matériaux étudiés. La température ne correspondant pas à la norme ISO 6722 [5] est indiquée en gras. 101
2.6 Nombre d'onde et attribution des bandes d'absorption IR du PE pur [143] retrouvés dans les PELX industriels T3 et T4. 104
2.7 Bandes d'absorption IR des produits d'oxydation et des doubles liaisons ainsi que leur coefficient d'extinction molaire [149]. 104
2.8 Nombre d'onde et attribution des bandes d'absorption IR du PVC pur [143], [152], [153] retrouvées dans les PVC industriels T2 et T3. 108
2.9 Nombre d'onde et attribution des bandes d'absorption IR du plastifiant des PVC T2 et T3 [143]. 108
2.10 Température de fusion et taux de cristallinité des PELX T3 et T4. 110
2.11 Température de transition vitreuse des PVC T2 et T3. 111
2.12 TIO à 240°C sous oxygène pur des PELX T3 et T4. 113

2.13 TIO à 200°C et 220°C sous oxygène pur des PVC T2 et T3. 113
2.14 Détermination des taux de cendres par ATG sous oxygène pur et sous azote pur pour l'ensemble des matériaux industriels. 114
2.15 Allongement à la rupture pour deux types de géométrie d'éprouvette de PVC T2 et PELX T3. 116
2.16 Module d'Young et allongement à la rupture des matériaux industriels. . 118
3.1 Propriétés physiques des deux plastifiants étudiés (DnDP et TiDTM) et de plastifiants relativement proches de la même famille (DiDP et TOTM) : températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_c, masse molaire M et masse volumique ρ [61]. 141
3.2 Facteurs pré-exponentiels (D_0 et β_0) et énergies d'activation (E_{a_D} et E_{a_β}) des coefficients de diffusion et d'évaporation des deux plastifiants étudiés (DnDP et TiDTM) et de plastifiants relativement proches de la même famille (DiDP et TOTM), * D_0 dépend de la température [71]. 142
3.3 Durée de disparition du DnDP du PVC T2 dans l'air entre 100 et 150°C. 152
3.4 Temps d'induction de la deshydrochloruration du PVC T2 dans l'air entre 100 et 150°C. 154
3.5 Température de transition vitreuse des deux PVC industriels. Comparaison avec les ordres de grandeur rapportés dans la littérature pour les PVC pur et plastifié par des phtalates [60]. 156
3.6 Coefficients d'évaporation du DnDP du PVC T2 déterminés avec les modèles homogène (β) et hétérogène (β_h). 164
3.7 Temps d'induction de la deshydrochloruration du PVC T3 dans l'air entre 125 et 175°C. 174
3.8 Valeurs des coefficients d'évaporation (β_h) et de diffusion (D_p) du TiDTM du PVC T3 déterminées avec le modèle hétérogène. 185
3.9 Temps de fragilisation du PVC T2 dans l'air entre 100 et 150°C. 198
3.10 Temps de fragilisation du PVC T3 dans l'air entre 125 et 175°C. 200
4.1 Rappel des valeurs de TIO des PELX industriels à 200 et 240°C. Comparaison avec les valeurs données dans la littérature pour un PE stabilisé. (* - valeurs déterminées dans cette étude). 211
4.2 Temps de consommation totale des antioxydants dans les PELX T3 et T4 dans l'air entre 125 et 200°C. 216
4.3 Comparaison du temps d'induction à l'oxydation t_{ind} et du temps de consommation totale des antioxydants t_{AO} pour le PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C. 218
4.4 Temps d'induction à l'oxydation t_{ind} et temps de consommation totale des antioxydants t_{AO} dans le PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C. . . 224
4.5 Temps de fragilisation t_{fr_i} et $t_{fr_{50}}$ du PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C. Comparaison avec le temps d'induction à l'oxydation t_{ind} et le temps de consommation totale des antioxydants t_{AO}. 231
4.6 Temps de fragilisation $t_{fr_{50}}$, temps d'induction à l'oxydation t_{ind} et temps de consommation totale des antioxydants t_{AO} du PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C. 234

4.7 Temps de consommation totale de l'antioxydant soufré t_D, phénolique t_{AH} et du mélange d'antioxydants soufré et phénolique t_{AO} dans le PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C. 241
A.1 Contribution à la polarisation des groupes fonctionnels constituant le PELX et le PVC [35]. 264
A.2 Contribution à la polarisation des groupes fonctionnels constituant le DnDP et le TiDTM [35]. 265
A.3 Valeurs de ε_{eff} calculées avec les lois $\varepsilon_{eff,s}$ et $\varepsilon_{eff,p}$, (PPVC pour PVC plastifié). 265
A.4 Valeurs de ε calculées et mesuréses expérimentalement comparaison avec les données bibliographiques ou l'indice de réfraction. 266

Introduction générale

Les câbles électriques sont les "veines" d'un véhicule... Cette métaphore montre l'importance du système de la distribution d'électricité pour les véhicules automobiles. La fonction des câbles est de répartir l'énergie entre les organes électriques et électroniques. En terme de masse, la part totale des faisceaux électriques varie entre 40 et 50% sur un véhicule, leur longueur atteint en moyenne 2km [1]. Ce dernier paramètre croît de manière exponentielle depuis 1920. Cette tendance s'explique par la forte augmentation de la quantité des organes électriques et électroniques. La principale raison est le progrès, l'apparition et le développement des nouvelles technologies (comme la voiture électrique, la voiture connectée, la conduite autonome, etc.), ce qui implique l'apparition des nouveaux organes ou options. Les actionneurs mécaniques sont également remplacés par leurs équivalents électroniques offrant ainsi une conception adaptative et une plus grande précision de commande. La concurrence du marché automobile pousse les constructeurs à améliorer leur offre pour rendre les produits plus attractifs au consommateurs (confort de la conduite et de l'utilisation du véhicule). Enfin, les restrictions normatives (écologiques ou de sécurité), qui peuvent être différentes suivant le pays de commercialisation du véhicule, peuvent demander l'apparition de nouveaux organes.

Cet analyse montre l'importance de l'architecture électrique automobile, de complexité croissante et par conséquent de son dimensionnement. Dans le domaine automobile, le centre de recherche et développement dimensionne les faisceaux électriques au plus juste en raison d'enjeux économiques. En effet, le dimensionnement résulte d'une réduction de la masse de matériaux nécessaires pour la fabrication des faisceaux électriques dans le but d'abaisser les coûts de production d'un véhicule. La réduction de la masse totale du véhicule améliore également l'empreinte carbone des produits

du fabricant, ce qui est l'un des axes stratégiques de développement de l'ingénierie automobile d'aujourd'hui. Cependant, le dimensionnement doit être effectué tout en respectant les restrictions de sécurité de fonctionnement d'un système électrique.

Cette étude a été proposée dans le cadre d'une collaboration scientifique entre l'entreprise PSA PEUGEOT CITROËN et l'École Nationale Supérieure des Arts et Métiers et plus précisément, le laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux du campus de Paris. Les outils numériques de dimensionnement sont développés au sein de PSA par l'entité Outils Systèmes Électricité Électronique de la Direction Scientifique d'Electricité et Électronique en amont de la conception d'un véhicule.

Dans le cadre de la conception des faisceaux électriques, une des phases de cette conception vise à prédire la section de chaque câble en fonction de l'environnement (température ambiante, courant dans le câble, etc.). Cette phase de dimensionnement a un fort impact technico-économique dans la mesure où le choix de la section des câbles induit directement la masse et le prix de revient des faisceaux électriques.

Face à cette problématique, PSA PEUGEOT CITROËN a développé un modèle électrothermique de câble électrique afin de dimensionner de manière optimale les nombreux faisceaux automobiles. Par ailleurs, ces algorithmes ont été implémentés dans une suite interne d'outils et sont actuellement exploités sur l'ensemble des projets « véhicule ».

Aujourd'hui, PSA ambitionne d'améliorer les algorithmes actuels en explorant de nouveaux axes, comme par exemple le vieillissement thermique des faisceaux électriques. Cette thèse permettra à l'entreprise de mieux prédire les effets du vieillissement thermique sur les câbles automobile afin de dimensionner encore plus finement qu'aujourd'hui les nombreux faisceaux électriques. Le premier objectif de la thèse sera de déterminer le schéma mécanistique de dégradation thermique des polymères concernés pour en dériver, à partir des lois classiques de la cinétique chimique, un modèle général de dégradation thermique. La validité de ce modèle devra être vérifiée à partir d'essais de vieillissement thermique réalisés dans des contions aussi proches que possible de celles habituellement rencontrées en service sur véhicule.

Le second objectif, visé par PSA PEUGEOT CITROËN, consiste à maitriser la dégradation des constituants des faisceaux électriques (câbles, contacts, fusibles) en fonc-

tion de sollicitations thermiques (pics de courant suite à un court-circuit par exemple). Ce modèle de dégradation thermique devra être interfacé avec le modèle électrothermique, afin de constituer un outil fiable de prédiction du comportement des faisceaux électriques en conditions de service. Cet outil permettra de s'affranchir de l'utilisation de facteurs de sécurité lors de la phase de conception et ainsi, d'éviter un surdimensionnement des architectures électriques. Il faut d'ailleurs noter que, en plus des câbles, le sujet de vieillissement de l'architecture électrique englobe aussi la connectique et les organes. Ces deux autres sujets sont traités séparément dans leurs domaines scientifiques respectifs.

En terme de durabilité, la partie la plus vulnérable d'un câble électrique est l'isolant. La quasi-totalité des matériaux d'isolation électrique utilisés dans l'automobile étant des polymères, l'étude du vieillissement des câbles se ramène à celle du vieillissement des polymères. Cette thèse s'est focalisée sur le vieillissement thermique des deux matériaux d'isolation les plus utilisés : le Polyéthylène (PE) et le Polychlorure de Vinyle (PVC, Poly(vinyl chloride) en anglais). Depuis sa découverte, le Polyéthylène est devenu le polymère dont le vieillissement thermique a été le plus étudié jusqu'à aujourd'hui. Il est réticulé (PELX) et protégé par des antioxydants pour pouvoir être utilisé à haute température. Malgré son coût de fabrication intéressant, l'utilisation du PVC a longtemps été freinée en raison de son état vitreux à température ambiante. Son utilisation massive dans l'industrie est devenue possible grâce à la découverte du phénomène de plastification. Le vieillissement thermique du PVC plastifié a également été beaucoup étudié, la plupart des auteurs s'accordant sur le fait que son principal mécanisme de dégradation est la perte physique du plastifiant. Le PVC est instable thermiquement et un éventail de questions restent sans réponse encore aujourd'hui notamment celles sur les mécanismes d'amorçage et la propagation de la réaction de deshydrochloruration.

Les extrapolations basées sur les lois de vieillissement établies empiriquement peuvent conduire à des inexactitudes graves concernant le comportement des matériaux à basse température. C'est pourquoi une approche à la fois multi-échelle et multi-technique accordant un rôle central à la cinétique chimique a été développée au laboratoire PIMM. Plusieurs thèses de doctorat réalisées au laboratoire ont démontré la

validité de cette approche pour de nombreux polymères exposés dans des environnements agressifs divers et variés. Cette approche consiste à analyser et modéliser les modifications structurales aux échelles caractéristiques pertinentes. Des relations structure-propriété sont utilisées pour établir un lien entre les différentes échelles. Le modèle cinétique est dérivé des mécanismes physico-chimiques identifiés à l'échelle moléculaire et est interfacé avec les relations structure-propriété.

Ce manuscrit de thèse est constitué de quatre chapitres. L'introduction générale est suivie d'un premier chapitre sur l'état de l'art. Les matériaux et le protocole expérimental sont décrits dans le deuxième chapitre avant d'exposer les résultats de la thèse. En raison de la nature très différente des mécanismes de dégradation physiques et chimiques du PVC et du PELX, la présentation et l'analyse des résultats expérimentaux sont divisées en deux chapitres quasiment indépendants, dédiés respectivement au vieillissement thermique des gaines d'isolation en PVC et en PELX. Les points en commun entre ces deux derniers chapitres sont l'application industrielle et la recherche d'un critère de fin de vie du matériau et la prédiction de la durée de vie du câble. En fin de chaque chapitre, des modèles cinétiques de prédiction du vieillissement thermique des isolants sont proposés. La conclusion générale fait le bilan des résultats de cette thèse et dresse les perspectives de recherche qui découlent de ces résultats.

Chapitre 1

Bibliographie

Sommaire

1.1 Présentation du chapitre 7
1.2 Faisceaux électriques 8
1.2.1 Dimensionnement 8
1.2.1.1 Courbes de dérating 10
1.2.1.2 Courbes d'overloading 12
1.2.2 Méthodes d'essais utilisées par PSA 13
1.2.2.1 Vieillissement thermique de courte durée 14
1.2.2.2 Vieillissement thermique de longue durée 14
1.2.2.3 Vieillissement de surcharge thermique 15
1.2.2.4 Résistance à la traction de l'isolant 15
1.2.2.5 Tenue à l'enroulement 15
1.2.2.6 Rigidité diélectrique 16
1.3 Méthodes de modélisation du vieillissement 17
1.3.1 Généralités 17
1.3.2 Modélisation par une approche empirique 18
1.3.3 Modélisation par une approche multi-échelle 20
1.4 Description de l'approche multi-échelle 22
1.4.1 Introduction 22
1.4.2 Vieillissement thermo-oxydatif des polyoléfines 23
1.4.2.1 Schéma mécanistique "standard" d'oxydation 23
1.4.2.1.1 Amorçage 23
1.4.2.1.2 Propagation 28
1.4.2.1.3 Terminaison 29
1.4.2.2 Contrôle par la diffusion d'oxygène 29
1.4.2.3 Cinétique de vieillissement 31
1.4.2.3.1 État stationnaire 34
1.4.2.3.2 Constantes de vitesse 35

1.4.2.4 Produits d'oxydation . . . 36
1.4.2.5 Stabilisation . . . 37
1.4.2.5.1 Transport des adjuvants . . . 39
1.4.3 Vieillissement thermique du PVC . . . 42
1.4.3.1 Effets dus à la présence du plastifiant . . . 43
1.4.3.1.1 Differents types de plastifiant . . . 43
1.4.3.1.2 Théories pour expliquer la plastification . . . 44
1.4.3.1.3 Température de transition vitreuse . . . 46
1.4.3.1.4 Perte du plastifiant . . . 48
1.4.3.2 Deshydrochloruration . . . 50
1.4.3.2.1 Instabilités du PVC . . . 51
1.4.3.2.2 Propagation . . . 52
1.4.3.2.3 Terminaison . . . 54
1.4.3.2.4 Effet de l'oxygène . . . 56
1.4.3.2.5 Effet catalytique d'HCl . . . 56
1.4.3.3 Oxydation . . . 59
1.4.3.4 Stabilisation . . . 59
1.4.3.5 Compétition entre vieillissement chimique et vieillissement physique . . . 61
1.4.4 Conséquences du vieillissement aux échelles supérieures . . . 63
1.4.4.1 Échelle macromoléculaire . . . 63
1.4.4.1.1 Conséquences des coupures de chaîne . . . 64
1.4.4.2 Échelle macroscopique . . . 67
1.4.4.2.1 PELX . . . 67
1.4.4.2.2 PVC . . . 68
1.5 Phénomènes de polarisation dans un polymère . . . 70
1.5.1 Différents types de polarisation . . . 72
1.5.1.1 Polarisation électronique . . . 73
1.5.1.2 Polarisation atomique . . . 73
1.5.1.3 Polarisation d'orientation (polarisation de Debye) . . . 73
1.5.1.4 Polarisation d'interface . . . 74
1.5.2 Polarisation d'un matériau diélectrique . . . 75
1.5.2.1 Polarisation molaire . . . 78
1.5.3 Constante diélectrique d'un mélange de plusieurs phases . . . 78
1.5.4 Relation avec la spectrométrie diélectrique . . . 80
1.5.4.1 Évolution lors du vieillissement . . . 82
1.5.4.2 Influence du plastifiant . . . 82
1.6 Conclusion . . . 84

1.1 Présentation du chapitre

Ce chapitre est une revue bibliographique des travaux portant sur le vieillissement thermique des deux matériaux d'étude, à savoir le polyéthylène (PE) et le poly(chlorure de vinyle) PVC.

Après avoir évoqué le contexte industriel de cette thèse, le chapitre présente les méthodes industrielles de dimensionnement des câbles électriques et d'étude du vieillissement thermique de leurs isolants en polymère. Les interactions entre ces deux domaines sont discutées. Ensuite, ce chapitre décrit brièvement les différentes approches de prédiction de la durée de vie de pièces en polymère en conditions de service : l'approche empirique et l'approche alternative multi-échelle. Cette dernière considère l'ensemble des modifications du matériau à toutes les échelles structurales. Elle prend en compte l'ensemble des mécanismes de vieillissement thermique et dérive, de ces mécanismes, les modèles cinétiques prédisant les effets du vieillissement. Les différents éléments de cette approche sont illustrés au travers des deux matériaux d'étude : le PE et le PVC. D'une part, le modèle cinétique de vieillissement du PE est dérivé du mécanisme standard d'oxydation. Ce modèle est ensuite complété par plusieurs phénomènes supplémentaires (par exemple, la stabilisation, le transport des adjuvants, etc.) qui se produisent au cours de la thermo-oxydation. Les concepts et hypothèses de base de la modélisation cinétique sont évoqués. D'autre part, les mécanismes de vieillissement physiques et chimiques du PVC, ainsi que leurs possibles interactions, sont présentés. Pour ces deux matériaux, une attention particulière est accordée aux conséquences du vieillissement thermique sur leurs propriétés macroscopiques, en particulier mécaniques et diélectriques. Un état de l'art est donné sur les propriétés diélectriques qui sont souvent négligées au détriment des propriétés mécaniques.

1.2 Faisceaux électriques

Dans le domaine automobile, les facteurs de vieillissement les plus importants des câbles électriques sont : la température, l'oxygène et l'humidité de l'air, mais aussi la présence d'éléments métalliques (conducteur en cuivre).

1.2.1 Dimensionnement

L'utilisation des polymères a subi de nombreux changements au cours de l'histoire de la production automobile [1]. Ils sont présents pratiquement partout dans un véhicule : intérieur de l'habitacle, carrosserie, pièces sous-capot et réservoir de carburant. Dans les câbles, les plastiques sont utilisés en tant qu'isolant en raison de leurs excellentes propriétés d'isolation électrique et thermique, leurs propriétés mécaniques (flexibilité), et leur faible coût de production. Les améliorations induites sur la construction des véhicules par des contraintes réglementaires plus exigeantes, mais aussi par les exigences des consommateurs, ont souvent conduit à un alourdissement des véhicules (Fig. 1.1). La lutte contre l'augmentation de la masse des véhicules favorise l'utilisation des plastiques par rapport aux autres matériaux plus traditionnels comme les métaux.

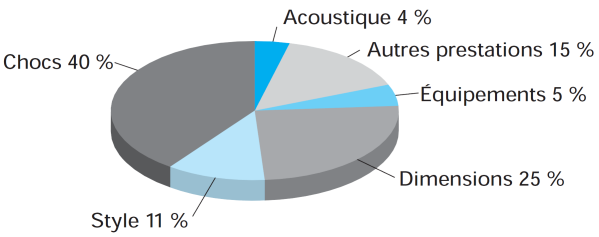


Figure 1.1 – Causes d'augmentation de la masse d'un véhicule. Exemple : données récoltées pour les passage de la Peugeot 206 à la Peugeot 207 [2].

Ce travail de thèse s'intéresse au dimensionnement d'un câble électrique. La plupart des câbles électriques automobile sont des fils cylindriques (Fig.1.2) avec une âme conductrice en cuivre recouverte par un isolant en plastique. Toutefois, il existe aussi des câbles de forme rectangulaire utilisant l'aluminium comme conducteur. Le prix des métaux varie selon leur cour au LME[1]. Sur le long terme, la tendance à la hausse

[1] London Metal Exchange

Figure 1.2 – Photographie d'un câble automobile.

du prix des métaux s'explique par de nombreux facteurs : coût réel de l'extraction, du transport et de la transformation de la matière première, inflation et hausse du coût de l'énergie, pénurie des matières premières, etc. Afin d'éviter un surcoût tout en maitrisant des pertes d'énergie par voie thermique, l'enjeu consiste à réduire la section du conducteur et à dimensionner le faisceau au plus juste. Bien entendu, ceci doit être fait en respectant les normes et les niveaux de sécurité. Cette réduction de section permettrait également un allégement du véhicule, une baisse de la consommation en carburant et une baisse de l'émission de CO_2.

Cependant, la diminution de section ne peut pas être infinie. Elle est limitée par les contraintes de sécurité : plus on diminue la section, plus le câble chauffe par effet Joule, ce qui va accélérer le vieillissement de l'isolant et, à terme, augmenter les risques de court-circuit (voir plus loin). En effet, la puissance P dégagée lors du passage d'un courant constant d'intensité I est inversement proportionnelle à la section S du conducteur :

$$P = \rho \frac{L}{S} I^2, \tag{1.1}$$

où L est la longueur du conducteur et ρ est sa résistance linéïque.

Le dimensionnement est un compromis entre deux facteurs : la sécurité et le coût, ce qui est illustré par le schéma de la Fig.1.3.

On pourrait alors croire qu'il suffit d'augmenter la tenue thermique de l'isolant en choisissant le matériau le plus endurant pour pallier la réduction de section du conducteur. Mais, les matériaux thermorésistants ont un coût d'autant plus élevé que

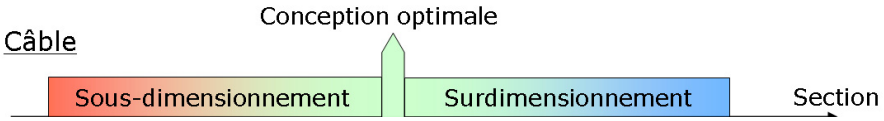


Figure 1.3 – Principe du dimensionnement d'un câble automobile.

l'indice thermique du fil (la définition est donnée plus loin) est grand. Ainsi, la prise en compte de tous ces facteurs rend la tache de dimensionnement très compliquée.

Le vieillissement de l'isolant en polymère est une des limitations principales de la durée de vie d'un câble, voici pourquoi le problème de vieillissement de l'isolant doit être considéré dès le dimensionnement du câble. D'une manière générale, l'isolant en polymère protège le conducteur de l'impact mécanique, physique et chimique de l'environnement ainsi que des interactions électriques. L'isolant vieillit au cours du temps, s'oxyde en présence à l'air et cette oxydation peut être catalysée par les métaux et accélérée par l'élévation de la température. L'oxydation génère des endommagements (fissures et craquelures) qui conduisent à la rupture de l'intégrité de l'isolant. Le fait d'avoir mis le cuivre à nu cause :

- des courts-circuits où une rupture du conducteur par oxydation;
- pour les tensions les plus élevées, un risque d'arc électrique entre le fil et les autres composants métalliques du véhicule (par exemple, la carcasse).

Au bout du compte, c'est le vieillissement du polymère qui définit la durée de vie d'un câble et qui impose le critère de fin de vie. Dès que ce critère est atteint, le fonctionnement sécurisé du système électrique ne peut plus être garanti. Il est donc crucial de connaître et de maitriser la cinétique de vieillissement de l'isolant. Il s'agit de l'objet de ce travail de thèse.

1.2.1.1 Courbes de dérating

Aujourd'hui, il existe plusieurs méthodes de dimensionnement d'un câble. La plus simple est la méthode de limitation de la densité du courant. Elle consiste à imposer une certaine valeur de densité de courant, par exemple $5 A/mm^2$, à conducteur de

classe thermique T2 (voir paragraphes suivants) de section de 1mm^2. L'intensité de courant admissible est calculée à partir de ces deux données.

Cette méthode s'avère insuffisante car elle ne prend pas en compte la température de l'environnement dans lequel le conducteur est plongé, ce qui ne permet pas de prévenir une éventuelle surchauffe. Les courbes de dérating sont une méthode de dimensionnement plus sophistiquée [3].

Chaque point de cette courbe (Fig.1.4) est un couple (température de l'environnement au voisinage du câble, courant dans le conducteur), qui permet de déterminer la température de service de l'isolant. La valeur du courant est une limite à ne jamais dépasser : au-dessus de la courbe se situe la zone interdite. Il est important de signaler que l'allure de la courbe est obtenue par des simulations numériques qui ne prennent pas en compte le vieillissement du polymère.

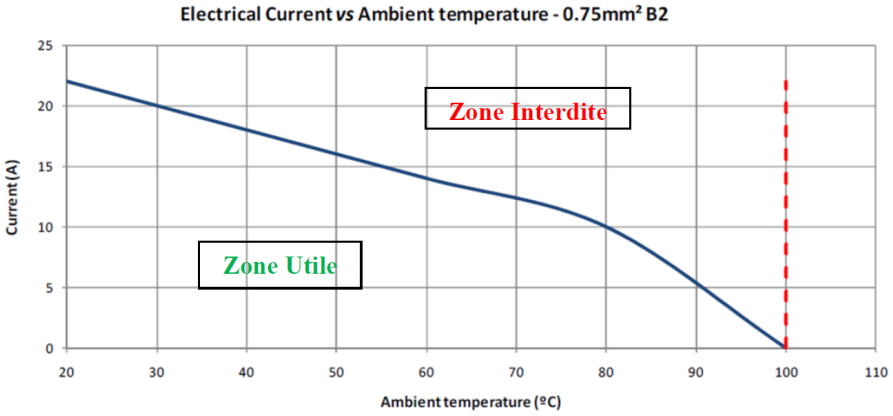


Figure 1.4 – Courbe de dérating [3].

La classe thermique du conducteur est définie selon les procédures décrites dans les normes [4]. La tenue d'un conducteur est vérifiée par les essais imposés par la norme ISO 6722 [5] qui sont décrits en détails au paragraphe 1.2.2. La manière dont les courbes de dérating ont été obtenues garantit que les fils respecteront les exigences des normes. Ces courbes décrivent les surcharges des fils lors de situations prévues par l'utilisation fonctionnelle.

Cependant, l'approche de dérating peut amener à un surdimensionnement. En effet, selon la norme ISO 6722, un fil de classe T2 doit être soumis à un vieillissement thermique à une température de 100°C pendant 3000h. Or, cette température extrême correspond à une situation de surcharge vue de manière occasionnelle par un câble au

cours de la vie d'un véhicule.

De plus, l'approche de dérating considère un courant constant, ce qui n'est pas réaliste. En effet, le profil de courant contient des pics de courant qui correspondent à des surcharges (utilisation nominale) ou à des courts-circuits (utilisation dysfonctionnelle). Pendant ces périodes de surcharge, le câble sera soumis à des conditions de vieillissement thermique extrêmes.

1.2.1.2 Courbes d'overloading

On vient de voir que les courbes de dérating décrivent le fonctionnement du câble en conditions nominales. Cependant, le dimensionnement d'un câble doit aussi assurer son bon fonctionnement en conditions dysfonctionnelles. Ainsi, les propriétés isolantes du câble doivent être également préservées. Avant que les éléments de sécurité se déclenchent (fusible, commutateur, etc.), les fils subissent des courants anormalement élevés. Pour simuler ces conditions extrêmes, les courbes d'overloading sont utilisées [6].

Ces courbes dépendent de l'inertie thermique d'un fil (Fig.1.5). La température de l'isolant, pendant l'échauffement du fil par effet Joule, n'augmente pas instantanément mais suit une loi exponentielle en fonction du temps [7]. En d'autres termes, avant que le fusible se déclenche, une certaine période de temps va s'écouler. L'ensemble

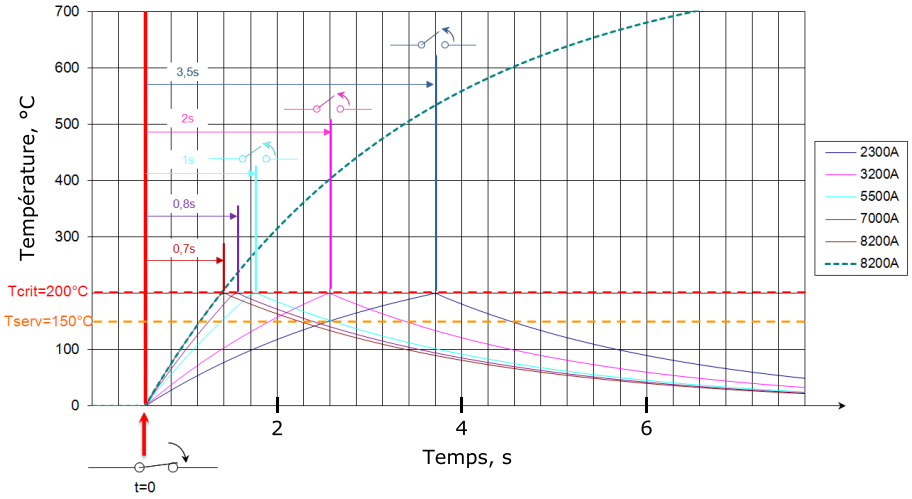


Figure 1.5 – Phénomène d'inertie thermique du câble. Plus le courant est important, plus la durée d'attente de claquage du fusible est courte.

de ces durées (qui dépendent du courant dans le conducteur et de la température de

l'environnement au voisinage du câble) permet de tracer les courbes d'overloading de la Fig.1.6.

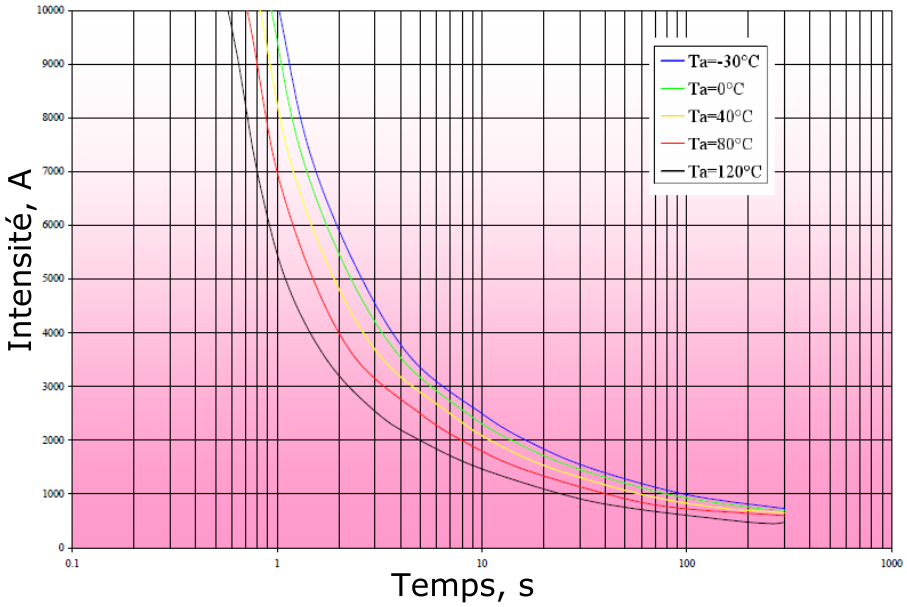


Figure 1.6 – Courbes d'overloading [3] pour des courants de surcharge différents.

Il faut souligner que, dans le cas d'une situation dysfonctionnelle, c'est seulement la sécurité du système qui est exigée. On ne sait pas comment le polymère se dégrade pendant ces périodes de surcharge, ni quelles sont les conséquences de cette dégradation sur la durée de vie du système. La deuxième question qui se pose, du point de vue du dimensionnement, est la suivante : est-il possible d'utiliser l'inertie thermique du fil pendant une courte durée pour autoriser des dépassements de température au-delà de la classe thermique de l'isolant? L'étude sur le vieillissement thermique de l'isolant en polymère permettra de répondre à ces deux questions qui restent encore en suspens.

1.2.2 Méthodes d'essais utilisées par PSA

Avant d'être utilisés dans un véhicule, les faisceaux électriques sont soumis aux tests de fiabilité. En France, ces tests sont imposés par les normes internationales et plus particulièrement, par la norme ISO 6722 [5]. D'après cette norme, des tests de vieillissement de courte et de longue durée doivent être effectués.

1.2.2.1 Vieillissement thermique de courte durée

Ce test consiste à exposer le câble à une température isotherme pendant 240h. Un échantillon de longueur au moins 350mm est préparé et introduit dans un four. Il est à signaler que les échantillons de compositions chimiques différentes ne doivent pas être vieillis dans un même four pour éviter tout risque de contamination. La température de vieillissement correspond à $T_{ind} + 25°C$, où T_{ind} est la température de la classe thermique déterminée au préalable par le câblier et indiquée dans le Tab.1.1. Après vieillissement, les éprouvettes sont conservées à la température ambiante de $(23 \pm 2)°C$ pendant au moins 16h. Puis, elles sont soumises à un enroulement à froid à $(-25 \pm 2)°C$ dans une chambre de congélation selon la procédure spécifiée au paragraphe 1.2.2.5. Les diamètres des mandrins sont indiqués dans le Tab.1.3. Ensuite, le câble est à nouveau exposé à température ambiante pour un contrôle visuel. S'il ne présente pas de fissures visibles à l'œil nu, le câble est soumis au test de rigidité diélectrique décrit au paragraphe 1.2.2.6. Ce test consiste à immerger le câble dans une solution saline pendant 10min et à lui appliquer une tension efficace de 1000V pendant 1min. Aucun claquage ne doit se produire pendant le test.

Classe de température		Température d'essai, °C		
PSA	ISO	essai (1.2.2.1)	essai (1.2.2.2)	essai (1.2.2.3)
T1	A	100 ± 2	85 ± 2	135 ± 3
T2	B	125 ± 3	100 ± 2	150 ± 3
T3	C	150 ± 3	125 ± 3	175 ± 3
T4	D	175 ± 3	150 ± 3	200 ± 3
T5	E	200 ± 3	175 ± 3	225 ± 4
T6	F	225 ± 4	200 ± 3	250 ± 4
T7	G	250 ± 4	225 ± 4	275 ± 4
T8	H	275 ± 4	250 ± 4	300 ± 4

Tableau 1.1 – Température des essais de vieillissement thermique de courte (240h) et longue (3000h) durée, et de surcharge thermique (6h).

1.2.2.2 Vieillissement thermique de longue durée

Pour l'essai de longue durée, les échantillons sont vieillis suivant le même protocole que pour l'essai précédent 1.2.2.1, à la différence que maintenant la température de vieillissement est T_{ind} et que la durée de vieillissement est de 3000h (Tab.1.1). Dans ce

cas, l'enroulement est effectué à température ambiante, c'est-à-dire à $(23 \pm 2)°C$. Les fils fissurés après enroulement (conducteur en cuivre mis à nu) sont soumis au test de rigidité diélectrique décrit au paragraphe 1.2.2.6. Les fils qui ne subissent pas un claquage sont considérés aptes à l'emploi.

1.2.2.3 Vieillissement de surcharge thermique

Pour l'essai de longue durée, les échantillons sont vieillis suivant le même protocole que l'essai précédent 1.2.2.2 à la différence que maintenant la température du four est $T_{ind} + 50°C$ et que la durée de vieillissement est de 6h (Tab.1.1). Après enroulement, le conducteur ne doit pas être visible. Aucun claquage ne doit avoir lieu lors du test de rigidité diélectrique.

1.2.2.4 Résistance à la traction de l'isolant

A la température de $(23 \pm 2)°C$ et dans une humidité relative comprise entre 25 et 75%, les éprouvettes tubulaires (âme retirée) doivent vérifier les conditions données au Tab.1.2 :

Résistance à la traction		Allongement à la rupture (A_R)	
produit neuf	après vieillissement	produit neuf	après vieillissement
$\geq$ 10MPa		$\geq$ 80%	

Tableau 1.2 – Critère normatif de fin de vie des câbles automobile, basé sur leur allongement à la rupture.

1.2.2.5 Tenue à l'enroulement

Le but de cet essai est de mesurer la tenue de l'isolant à l'enroulement à basse température. Deux échantillons de 600mm de longueur sont prélevés, fixés sur un mandrin rotatif et portent à chaque extrémité une masse P. Les échantillons sont placés verticalement et mis avec le mandrin dans une chambre climatique à $-40°C$ pendant 4h. A l'issue de ce conditionnement, le mandrin est actionné afin de décrire trois spires jointives. Le différentes paramètres de ce test sont résumés au Tab.1.3.

Section nominale de l'âme S en mm^2	$D_{mandrin}$ essai 1.2.2.1	$D_{mandrin}$ essai 1.2.2.2	$D_{mandrin}$ essai 1.2.2.3	Masse P en kg	Vitesse d'enroulement, $\frac{tours}{s}$
$S \leq 0,75$	$\times 5 D_{ext}$	$\times 1,5 D_{ext}$		0,5	1
$0,75 < S \leq 1,5$				2,5	1
$1,5 < S \leq 2,5$				5	1
$2,5 < S \leq 6$				5	1
$6 < S \leq 7$				8	0,5

Tableau 1.3 – Paramètres du test de tenue à l'enroulement, D_{ext} est le diamètre extérieur du fil.

1.2.2.6 Rigidité diélectrique

Un échantillon 1,2m de long est immergé pendant 4h dans une solution saline obtenue par dissolution de 3% massique de NaCl dans l'eau. La tension alternative d'amplitude 1000V et de fréquence 50Hz est appliquée entre le conducteur et la solution pendant 30min. Le dispositif de test est illustré sur la Fig.1.7.

Aucune décharge ou claquage et aucune perforation de l'isolant ne doivent se produire au cours de ce test.

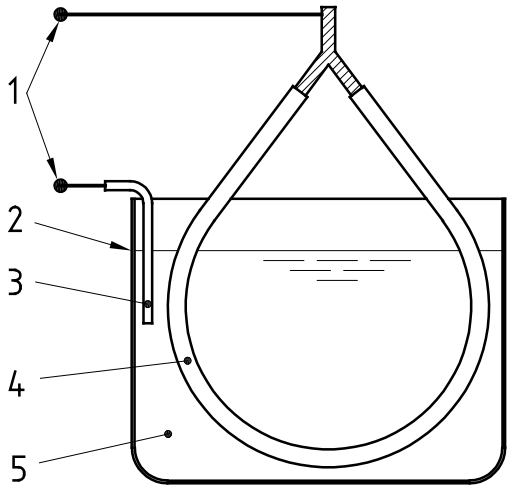


Figure 1.7 – Schéma de montage pour le test de rigidité diélectrique [5]. 1 - tension d'essai (1kV), 2 - récipient non-conducteur, 3 - électrode, 4 - échantillon, 5 - solution saline.

1.3 Méthodes de modélisation du vieillissement

1.3.1 Généralités

Le vieillissement est défini comme une évolution lente et irréversible d'une ou plusieurs propriétés du matériau résultant de la modification de sa structure, de sa morphologie ou de sa composition [8]. Le terme "lent" signifie que l'échelle de temps du vieillissement est supérieure aux durées d'échantillonnage des méthodes d'analyse. Pour des raisons économiques, il est nécessaire de recourir à des essais de vieillissement accéléré.

Étant un processus indésirable, le vieillissement a comme conséquence la perte des propriétés d'usage du polymère. Pour l'application d'isolation électrique, les propriétés mécaniques du matériau sont importantes car elles assurent l'intégrité de l'isolant lors du fonctionnement du fil, mais les propriétés diélectriques sont également importantes car l'âme du fil doit rester isolée de l'environnement extérieur. C'est pourquoi les critères de fin de vie industriels se basent sur ces deux propriétés.

Suivant la nature du mécanisme de dégradation, on distingue deux types de vieillissement : le vieillissement chimique et le vieillissement physique.

Vieillissement chimique Le vieillissement chimique implique le changement de la structure chimique du polymère. Tous les polymères sont sensibles à la dégradation chimique selon les conditions environnementales. Pour la grande majorité des vieillissements thermiques rencontrés en pratique, la température ne fait qu'accélérer les réactions de dégradation. C'est l'instabilité intrinsèque du polymère qui est à l'origine de l'amorçage de la dégradation : en raison de la présence d'irrégularités structurales (créées pendant la synthèse), de traces de produits d'oxydation (formés pendant la mise en œuvre), etc. La rupture de liaisons covalentes le long de la chaîne polymère conduit de la formation d'espèces radicalaires (extrêmement réactives) qui vont facilement s'additionner à l'oxygène et propager l'oxydation par arrachement des atomes d'hydrogène labiles le long de la chaîne polymère.

Dans les câbles automobile, les pertes par effet Joule (1.1) conduisent à une augmen-

tation de la température de l'isolant en polymère. Le vieillissement thermique conduit à des modifications chimiques de l'isolant qui se traduisent par une évolution de ses propriétés mécaniques (à la fois élastiques et à la rupture) et diélectriques. Néanmoins, le processus de dégradation reste assez lent pour permettre une utilisation des câbles pendant de longues durées.

Vieillissement physique Le vieillissement physique comprend tous les processus conduisant à un changement des propriétés d'utilisation du matériau sans modifier sa structure chimique. Il s'agit de processus de vieillissement sous contrainte mécanique, de phénomènes entrainant un transfert de masse, par exemple : pénétration de solvants, migration et perte d'adjuvants, relaxation structurale, relaxation de contraintes, cristallisation pendant un recuit ou un traitement thermique, etc.

1.3.2 Modélisation par une approche empirique

La méthode la plus couramment utilisée pour prédire la durée de vie d'un matériau est basée sur l'utilisation de la loi d'Arrhenius. Autrement dit, on suppose que la loi générale qui régit la cinétique de vieillissement obéit à la loi d'Arrhenius. D'une part, cette hypothèse sous-entend que le processus chimique ou physique responsable du vieillissement est comparable à une réaction élémentaire. Ainsi, l'évolution de la concentration du produit de dégradation formé par cette réaction donne directement accès à la cinétique du vieillissement. D'autre part, cette hypothèse sous-entend que cette concentration est liée à une propriété d'utilisation et donc, qu'un critère de fin de vie peut être défini sur cette base. En d'autres termes, si la concentration dépasse une valeur critique, le matériau n'est plus apte à l'emploi. Généralement, le critère de fin de vie est choisi en fonction de la propriété fonctionnelle du matériau. Souvent, la propriété mécanique est prise comme telle, notamment 50% de l'allongement à la rupture. Ainsi, la durée de vie du matériau obéit à une loi d'Arrhenius. Elle s'écrit :

$$t_{vie} = t_{vie_0} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \tag{1.2}$$

où t_{vie} est la durée de vie du matériau selon le critère choisi, t_{vie_0} est le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation d'un processus régissant le vieillissement, T la température en K et R la constante universelle des gaz parfaits.

Les durées de vie déterminées pour des conditions de vieillissement accéléré (à haute température) sont portées dans un graphe d'Arrhenius, c'est-à-dire que l'on trace $\log t_{vie}$ en fonction de $(1/T)$ (Fig.1.8). Après avoir vérifié que la durée de vie obéit effectivement à la loi d'Arrhenius dans le domaine de températures explorées, et avoir déterminé les paramètres arrhéniens E_a et t_{vie_0}, la loi d'Arrhenius est utilisée pour calculer la durée de vie t_{vie_u} à la température d'utilisation T_u. On parle alors d'extrapolation linéaire en coordonnées d'Arrhenius.

D'autres méthodes peuvent être également citées comme la méthode d'équivalence temps-température, donnant accès aux facteurs de translation des courbes d'évolution d'une propriété à différentes températures, en vue de constituer au final une courbe maitresse unique à une température de référence [10], [11]. On peut aussi citer la méthode des facteurs d'accélération [12].

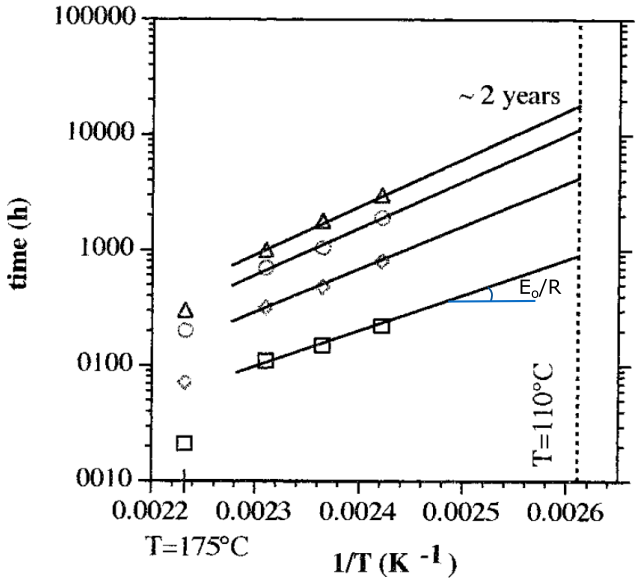


Figure 1.8 – Exemple d'application de la loi d'Arrhenius à l'allongement à la rupture du HNBR réticulé au cours de vieillissement dans un fluide pour prédire sa durée de vie à 110°C. Plusieurs critères de fin de vie ont été considérés : (□) 10%, (◇) 20% , (○) 30% et (△) 40% d'allongement à la rupture [9].

1.3.3 Modélisation par une approche multi-échelle

Malgré sa simplicité, la loi d'Arrhenius est encore à ce jour la méthode de prédiction de la durée de vie la plus utilisée dans l'industrie. Cependant, beaucoup d'auteurs ont observé des écarts importants entre cette loi et la réalité [13], [14], [15], [10]. Ces écarts peuvent être expliqués par plusieurs raisons, notamment par le fait que la cinétique de dégradation serait gouvernée par des mécanismes différents à haute et à basse température. Ainsi, le graphe d'Arrhenius de la durée de vie présenterait au moins une inflexion, ce qui rendrait l'extrapolation erronée. De manière générale, on sait qu'un vieillissement est un processus complexe composé de plusieurs actes chimiques élémentaires, chacun de ces actes obéit à la loi d'Arrhenius, mais la combinaison de l'ensemble de ces actes n'obéit pas forcement à la loi d'Arrhenius.

C'est par exemple le cas pour la thermo-oxydation du PE qui est une réaction radicalaire en chaîne composée de plusieurs actes chimiques élémentaires consécutifs. Dans ce cas, la loi d'Arrhenius n'est pas un modèle prédictif. Ainsi, les approches empiriques qui établissent la relation entre un taux de conversion de la réaction chimique et les propriétés d'utilisation ne sont pas assez réalistes et efficaces pour extrapoler la durée de vie en service. L'approche la plus précise consiste à analyser et modéliser les modifications du matériau à différentes échelles structurales et à les relier entre elles :

- **échelle moléculaire**. Lors de son vieillissement, le polymère subit des transformations chimiques de son unité constitutive élémentaire appelée monomère. Sa structure chimique change lors de l'interaction avec l'environnement (oxygène, eau, fluides de différente nature) ou sous l'action de facteurs de dégradation (rayonnement UV, irradiation ionisante).

- **échelle macromoléculaire**. Les réactions de réticulation et de coupures de chaîne modifient la structure du squelette macromoléculaire : masses molaires moyennes, densité de réticulation, concentration des extrémités de chaîne.

- **échelle morphologique**. Les coupures de chaîne libèrent des courts segments de chaîne du réseau d'enchevêtrements qui migrent jusqu'à la surface des cristaux pour grossir les lamelles cristallines. On parle de la chemicristallisation.

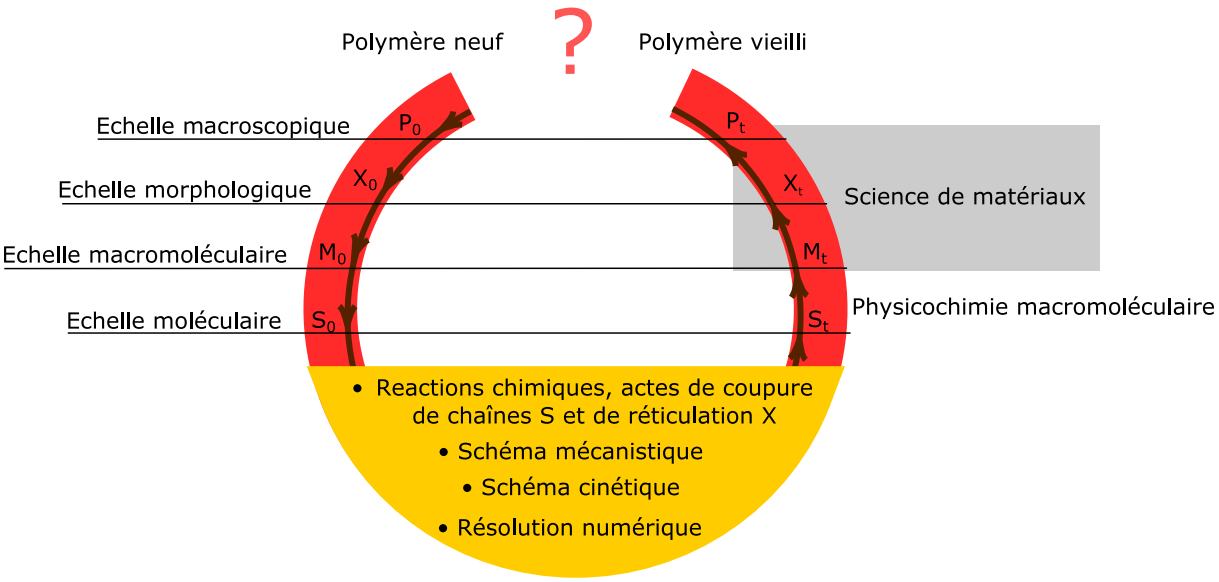


Figure 1.9 – Démarche de modélisation non-empirique du vieillissement. P_0 et P_t représentent les valeurs initiale et à l'instant t de la propriété importante pour l'application considérée; X_0 et X_t, M_0 et M_t, S_0 et S_t sont les structures aux échelles morphologique, macromoléculaire et moléculaire du polymère vierge et à l'instant t respectivement.

- **échelle macroscopique**. Il existe des relations entre l'évolution de la structure aux échelles morphologique et macromoléculaire et les propriétés d'utilisation des matériaux. Certaines ont déjà été établies, d'autres sont encore à élucider. Ces relations structure-propriété permettent de prédire l'évolution de la propriété en question lors du vieillissement, ce qui permet au final de répondre au problème tel qu'il a été posé par l'ingénierie.

- **phénomènes de diffusion**. De manière générale, la cinétique d'oxydation est contrôlée par la diffusion d'oxygène, ce qui complique le schéma cinétique (voir paragraphe 1.4.2.2) et sa résolution. Dans ce cas, le vieillissement est hétérogène. Les additifs moléculaires (antioxydants, plastifiants) peuvent également être distribués de manière hétérogène dans l'épaisseur du matériau en raison des limitations liées à la diffusion.

Ainsi, le principe de prédiction de la durée de vie d'un polymère est le suivant (Fig.1.9). L'évolution d'une propriété macroscopique à laquelle on s'intéresse est suivie lors du vieillissement. Elle n'est pas toujours liée directement au degré d'avancement de la réaction chimique qui est principalement responsable de la dégradation. L'ap-

proche multi-échelle établit une relation plus fine entre la chimie du vieillissement et l'évolution de la propriété recherchée. Les évolutions à l'échelle macroscopique peuvent être reliées aux évolutions aux échelles inférieures (morphologique, macromoléculaire et moléculaire) grâce aux relations structure-propriété [8], [16].

1.4 Description de l'approche multi-échelle

1.4.1 Introduction

L'approche multi-échelle se base sur un schéma mécanistique. Le modèle cinétique qui est dérivé de ce schéma donne des informations sur l'évolution des concentrations des espèces chimiques dans l'épaisseur du matériau en fonction du temps. Il faut ensuite identifier quelle étape du schéma est responsable des changements structuraux aux autres échelles. Les relations entre la structure et la propriété considérée, et l'intégration de toutes les données dans le modèle multi-échelle, permet de prédire le comportement du matériau aux échelles macromoléculaire, morphologique et macroscopique.

La description du vieillissement à l'échelle moléculaire est constituée de plusieurs étapes :

- Découpler et identifier les principaux mécanismes de vieillissement;
- Décomposer les mécanismes de vieillissement en étapes élémentaires. Par exemple, écrire un schéma mécanistique dans le cas d'une réaction radicalaire en chaîne;
- Construire un schéma cinétique sur la base de ces mécanismes;
- Déterminer expérimentalement les valeurs des paramètres des lois cinétiques régissant le vieillissement;
- Résoudre numériquement l'ensemble du schéma cinétique en utilisant les valeurs des paramètres déterminées expérimentalement.

Les conséquences du vieillissement aux échelles supérieures, notamment les phénomènes qui se produisent aux échelles macromoléculaire et macroscopique, seront décrites de manière détaillée dans les parties 1.4.4.1 et 1.4.4.2.

1.4.2 Vieillissement thermo-oxydatif des polyoléfines

1.4.2.1 Schéma mécanistique "standard" d'oxydation

Le premier schéma mécanistique décrivant l'oxydation d'une substance organique a été proposé par Bolland et Gee [17], [18] pour le linoléate d'éthyle. Il s'agissait d'une réaction radicalaire en chaîne, qui peut être résumée de la manière suivante : (A) l'étape d'amorçage génère les premiers radicaux qui seront ensuite transformés en hydroperoxydes par les deux étapes de propagation (II) et (III). La recombinaison de ces radicaux intervient dans l'étape de terminaison (T). Ce schéma présente un caractère auto-accéléré.

$$\text{Polymère} \longrightarrow P^{\cdot} \tag{A}$$

$$P^{\cdot} + O_2 \longrightarrow PO_2^{\cdot} \tag{II}$$

$$PO_2^{\cdot} + PH \longrightarrow POOH + P^{\cdot} \tag{III}$$

$$PO_2^{\cdot} + PO_2^{\cdot} \longrightarrow \text{produits inactifs} + O_2 \tag{T}$$

Il existe une grande variété de schémas mécanistiques qui ont été dérivés de ce schéma standard et qui ont conservé les réactions (II) et (III) comme point commun. Ces différents schémas ont été utilisés pour décrire des vieillissements dans des conditions environnementales diverses et variées et ont souvent fait l'objet d'hypothèses simplificatrices.

1.4.2.1.1 Amorçage

Amorçage extrinsèque. Plusieurs facteurs externes peuvent provoquer l'apparition des premiers radicaux dans un polymère. Par exemple, l'absorption des quanta d'énergie du rayonnement UV ou ionisant qui entraine la rupture d'une liaison covalente. Une réaction chimique avec un promoteur de radicaux (par exemple, un dés-

infectant chloré de l'eau potable, noté X) peut être également à l'origine des premiers radicaux :

$$\text{Polymère} \xrightarrow{\text{Irradiation ou X}} \text{P}^{\cdot}.$$

Dans ce cas, la réaction qui se produit est à vitesse constante. C'est notamment le cas en radio-oxydation [19], [20].

Amorçage par les hydroperoxydes. Les hydroperoxydes sont considérés comme les principaux amorçeurs de la thermo-oxydation. Même s'ils sont initialement présents en très petite concentration, ils sont régénérés par l'étape de propagation de la réaction en chaîne, ce qui conduit à la formation d'une boucle fermée (voir réactions (Iu)-(VI)). Ainsi, ils sont responsables du caractère auto-accéléré de la cinétique d'oxydation [21] au terme d'une période dite d'induction (ou d'incubation) [22].

La décomposition des hydroperoxydes peut être unimoléculaire. Dans ce cas, elle est composée des étapes suivantes :

$$\begin{aligned}
\text{POOH} &\longrightarrow \text{PO}^{\cdot} + {}^{\cdot}\text{OH} \\
\text{OH}^{\cdot} + \text{PH} &\longrightarrow \text{P}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O} \\
\text{PO}^{\cdot} + \text{PH} &\longrightarrow \text{P}{-}\text{OH} + \text{P}^{\cdot} \\
\text{PO}^{\cdot} &\longrightarrow \text{P}^{\cdot} + \text{P}{=}\text{O} + \text{s}
\end{aligned}$$

dont la réaction bilan est :

$$\text{POOH} \longrightarrow 2\text{P}^{\cdot} + \text{H}_2\text{O} + (1 - \gamma_1)\text{POH} + \gamma_1\text{P}{=}\text{O} + \gamma_1\text{s}, \qquad \text{(Iu)}$$

avec s une coupure β de la chaîne hydrocarbonée et γ_1 le rendement en coupures de chaîne dans la réaction de bilan.

La décomposition des hydroperoxydes peut aussi être bimoléculaire :

$$\begin{aligned}
\text{POOH} + \text{POOH} &\longrightarrow \text{PO}^{\cdot} + \text{PO}_2^{\cdot} + \text{H}_2\text{O} \\
\text{PO}^{\cdot} + \text{PH} &\longrightarrow \text{P}{-}\text{OH} + \text{P}^{\cdot} \\
\text{PO}^{\cdot} &\longrightarrow \text{P}^{\cdot} + \text{P}{=}\text{O} + \text{s}
\end{aligned}$$

dont la réaction bilan est :

$$POOH + POOH \longrightarrow P^{\cdot} + PO_2^{\cdot} + H_2O + (1 - \gamma_1)POH + \gamma_1 P{=}O + \gamma_1 s. \qquad (Ib)$$

Les radicaux $PO^{\bullet}$ et $HO^{\bullet}$ impliqués dans les étapes intermédiaires de décomposition ont une durée de vie très courte. Ils sont très réactifs. Il est donc licite d'écrire des réactions bilan [23], [24].

En général, la décomposition unimoléculaire prédomine à haute température, c'est-à-dire quand les hydroperoxydes sont intrinsèquement instables et quand ils sont en petite concentration. En revanche, la décomposition bimoléculaire prédomine à basse température quand ils sont en forte concentration.

Une expression analytique du temps d'induction a été établie dans la référence [23] pour les deux cas d'amorçage. Pour la décomposition unimoléculaire, le temps d'induction tend vers une valeur indépendante de la concentration initiale en hydroperoxydes $[POOH]_0$, ce qui a été observé dans l'article [21]. La décomposition unimoléculaire est proposée comme le mécanisme qui modélise le mieux les données cinétiques du PP. Pour le processus bimoléculaire, le temps d'induction croît avec la diminution de $[POOH]_0$. En outre, la valeur de la dérivée seconde de la courbe cinétique de consommation d'oxygène est plus importante pour la réaction bimoléculaire que pour la réaction unimoléculaire, au voisinage du temps d'induction t_i (Fig.1.10). La transition entre ces deux réactions d'amorçage est donc très abrupte.

Si les vitesses des réactions (Ib) et (Iu) sont égales :

$$r_{1u} = k_{1u}[POOH] = r_{1b} = k_{1b}[POOH]^2,$$

la relation suivante est vérifiée :

$$[POOH] = [POOH]_c = \frac{k_{1u}}{k_{1b}}.$$

Ainsi, au dessus de la concentration critique $[POOH]_C$, la réaction d'amorçage bimoléculaire prédomine sur l'amorçage unimoléculaire. Des modèles cinétiques issus exclusivement d'un amorçage bimoléculaire ont été proposés dans les références [25],

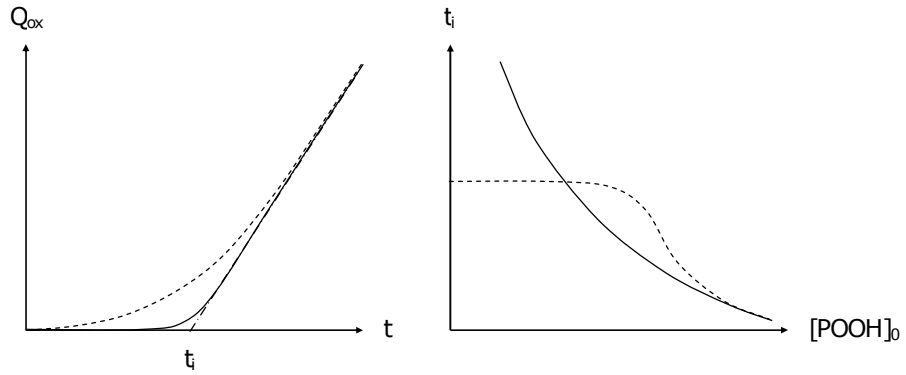


Figure 1.10 – A gauche : courbe cinétique de consommation d'oxygène pour l'amorçage bimoléculaire (ligne continue) et unimoléculaire (ligne en pointillés). A droite : dépendance du temps d'induction avec la concentration initiale en hydroperoxydes pour la décomposition unimoleculaire (ligne continue) et bimoleculaire (ligne en pointillés) [24].

[26] pour expliquer la perte de masse du PP [27]. Ceux considérant uniquement la décomposition unimoléculaire sont donnés par exemple dans la référence [21].

Dans l'article [22], les auteurs trouvent que le graphe d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation présente un changement de pente à 80°C pour le PP (Fig.1.11). Ceci peut être interprété comme un changement d'amorçage de unimoléculaire (qui prédomine au-dessus de 80°C) à bimoléculaire (qui prédomine en-dessous de 80°C). L'énergie d'activation de la décomposition des hydroperoxydes pour le mode uni- et bimoléculaire est de l'ordre de 150kJmol^{-1} et $80 - 120$kJmol^{-1} respectivement.

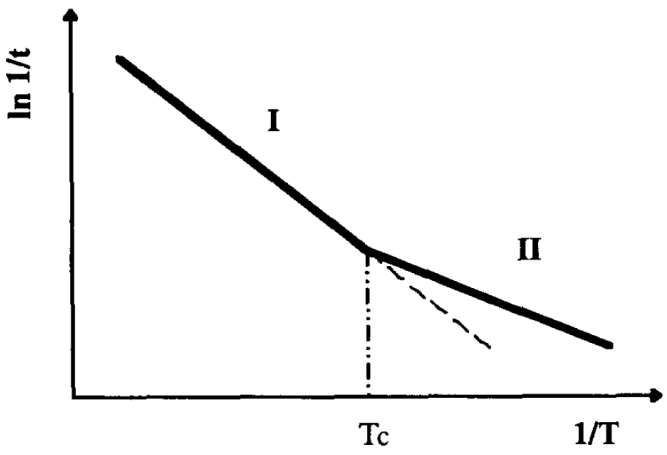


Figure 1.11 – Transition entre décompositions uni- et bimoléculaire des hydroperoxydes [22].

En principe, la thermolyse du polymère et l'attaque radicalaire directe du polymère par l'oxygène pourraient entrainer l'apparition des premiers radicaux. Cependant, les énergies d'activation des ces deux processus sont beaucoup trop fortes pour qu'ils puissent intervenir aux températures usuelles d'étude de vieillissement thermique des polymères [24].

Le phénomène observé dans l'article [26] est un autre argument en faveur d'un mécanisme en boucle fermée. Le comportement du polyéthylène vis-à-vis de l'oxydation est quasi-universel : les temps d'induction sont indépendants des caractéristiques initiales de ces polymères comme : la cristallinité, le taux de branchements, les irrégularités structurales, la présence de résidus catalytiques et les traces d'antioxydants. De plus, ils obéissent à une seule loi d'Arrhénius (Fig.1.12). La concentration initiale en amorçeurs équivalente à tous ces défauts/impuretés est de l'ordre de $[POOH]_0 = 10^{-1} - 10^{-5} molL^{-1}$.

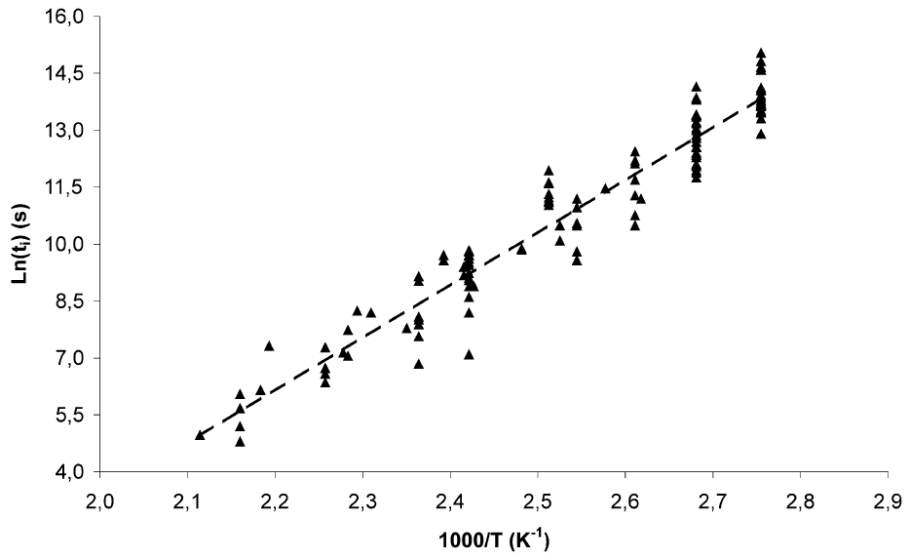


Figure 1.12 – Diagramme d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation t_i du PE pur. Compilation des données de la littérature dans l'air entre 90°C et 200°C [26].

Décomposition des hydroperoxydes catalysée par les métaux de transition Il existe également une autre possibilité de décomposition des hydroperoxydes. Il s'agit de la décomposition unimoléculaire catalysée par les métaux de transition [28]. Leur origine dans la matrice polymère peut être due à des résidus catalytiques ou à des

impuretés. La réaction redox d'un tel processus s'écrit :

$$\begin{aligned} POOH + M^{n+} &\longrightarrow PO^{\cdot} + OH^{-} + M^{(n+1)+} \\ POOH + M^{(n+1)+} &\longrightarrow POO^{\cdot} + H^{+} + M^{n+} \\ PO^{\cdot} + PH &\longrightarrow P{-}OH + P^{\cdot} \\ PO^{\cdot} &\longrightarrow P^{\cdot} + P{=}O + s \end{aligned}$$

dont la réaction bilan serait analogue en apparence à celle d'une décomposition bi-moléculaire :

$$2\,POOH \longrightarrow P^{\cdot} + PO_2^{\cdot} + H_2O + (1 - \gamma_1)POH + \gamma_1 P{=}O + \gamma_1 s, \qquad \text{(Im)}$$

Cependant, la constante du vitesse apparente de cette réaction est aussi fonction de la concentration en ions métalliques, ce qui pencherait plutôt en faveur d'une réaction unimoléculaire.

Au contact du cuivre, la réaction (Im) pourrait donc intervenir. C'est par exemple le cas pour les gaines d'isolation des câbles électriques. De plus, les ions de cuivre pourraient migrer dans une fine couche superficielle de la matrice polymère située à l'interface entre la gaine isolante et le conducteur métallique et ainsi, se répandre par diffusion sous l'action de la chaleur.

1.4.2.1.2 Propagation

La propagation se compose de deux étapes :

$$P^{\cdot} + O_2 \longrightarrow PO_2^{\cdot} \qquad \text{(II)}$$

$$PO_2^{\cdot} + PH \longrightarrow POOH + P^{\cdot}. \qquad \text{(III)}$$

1.4.2.1.3 Terminaison

La terminaison implique l'ensemble des réactions possibles entre les deux radicaux $P^{\bullet}$ et $PO_2^{\bullet}$. Elle se compose donc de trois réactions bimoléculaires :

$$P^{\cdot} + P^{\cdot} \longrightarrow P{-}P \tag{IV}$$

$$P^{\cdot} + PO_2^{\cdot} \longrightarrow P{-}O{-}O{-}P \tag{V}$$

$$PO_2^{\cdot} + PO_2^{\cdot} \longrightarrow P{-}O{-}O{-}O{-}O{-}P. \tag{VI}$$

Cependant, il a été montré que les radicaux peroxy peuvent conduire, par le biais d'un intermédiaire instable, à la formation d'une paire de radicaux alkoxy dans une cage. Dans les références [19] et [29], les auteurs citent plusieurs chemins réactionnels possibles conduisant à une terminaison : le couplage et la dismutation [30], mais aussi une combinaison non-terminante : la diffusion hors de la cage conduisant à l'amorçage d'une nouvelle chaîne d'oxydation. Au final, la réaction (VI) peut être détaillée comme suit :

$$PO_2^{\cdot} + PO_2^{\cdot} \longrightarrow [PO^{\cdot}{\cdot}OP]_{cage} + O_2 \tag{VI-0}$$

$$[PO^{\cdot}{\cdot}OP]_{cage} \longrightarrow P{-}O{-}O{-}P \tag{VI-1}$$

$$[PO^{\cdot}{\cdot}OP]_{cage} \longrightarrow P{=}O + P{-}OH \tag{VI-2}$$

$$[PO^{\cdot}{\cdot}OP]_{cage} \longrightarrow 2\,P^{\cdot} + 2(1 - \gamma_1)POH + 2\gamma_1 P{=}O + 2\gamma_1 s \tag{VI-3}$$

Ainsi, pour la terminaison, la mobilité moléculaire est un facteur limitant car, aux faibles concentrations de radicaux, la probabilité de rencontre des radicaux est faible.

1.4.2.2 Contrôle par la diffusion d'oxygène

Quand la diffusion est suffisamment rapide pour pouvoir être négligée, la concentration d'oxygène dans le polymère est uniforme et l'oxygène est consommé de manière homogène dans toute l'épaisseur du matériau. Dans le cas contraire, la vitesse de consommation locale de l'oxygène dépend de la concentration d'oxygène à l'instant t au point d'espace x dans le matériau. Dans ce cas la diffusion doit être prise en

compte lors de la modélisation.

Boss et Chien [31] ont observé pour le PP que le temps d'induction à l'oxydation dépend de l'épaisseur de l'échantillon et de la pression partielle d'oxygène dans l'environnement. Il existe une concentration critique C_c et une pression critique p_c d'oxygène pour lesquelles la vitesse d'oxydation devient indépendante de la concentration en oxygène [32] : par exemple $p_c \simeq 0,02$MPa pour le PE [33]. Les auteurs démontrent l'existence d'une telle transition en utilisant l'approche cinétique. Il existe donc deux régimes : aux faibles concentrations d'oxygène ($C < C_c$), la vitesse d'oxydation varie linéairement avec la concentration (cinétique du premier ordre). En revanche, aux fortes concentrations d'oxygène ($C > C_c$) la vitesse d'oxydation est constante (cinétique d'ordre zéro). Dans les deux cas, l'épaisseur maximale de la couche oxydée (TOL - thickness of oxydized layer) s'écrit sous la forme générale suivante :

$$TOL \sim \nu \left(\frac{k}{D}\right)^{1/2},$$

où D est le coefficient de diffusion, k est la constante de vitesse apparente, ν varie entre 1 (lorsque ($C < C_c$)) et $\sqrt{2}$ (lorsque ($C > C_c$)).

Si l'oxygène est en excès dans le polymère, le schéma standard d'oxydation peut être simplifié. En effet, les radicaux alkyles réagissent presque instantanément avec l'oxygène (Tab.1.4) pour se transformer en radicaux peroxy selon la réaction (II). Au-delà d'une certaine profondeur critique l_c du matériau, le profil d'oxydation n'est plus plat car l'oxygène n'est plus en excès dans les couches plus profondes [25]. Dans ce cas, les radicaux alkyles peuvent se recombiner entre eux (réaction (IV)) mais aussi avec les radicaux peroxy (réaction (V)). La vitesse d'oxydation n'est plus maximale.

Ainsi, la diffusion d'oxygène a comme conséquence la distribution spatiale non-uniforme des produits d'oxydation dans l'épaisseur du matériau lors vieillissement thermique. L'épaisseur de la couche oxydée est indépendante de l'épaisseur totale de l'échantillon. A titre d'exemple, $TOL = 100\mu$m pour le PP [34].

L'ordre de grandeur du coefficient de diffusion d'oxygène est de $10^{-7} - 10^{-5}$cm^{2}s^{-1} pour les élastomères et les polymères semi-cristallins à phase amorphe caoutchoutique à température ambiante. Ce coefficient dépend de la température selon une loi

d'Arrhenius. Cependant, il dépend aussi de l'état physique du polymère, c'est-à-dire si ce dernier est vitreux ($T < T_g$) ou caoutchoutique ($T > T_g$) [35]. Le taux de cristallinité et la morphologie des cristaux ont aussi une influence importante sur ce paramètre. Par contre, l'impact de l'état de contrainte mécanique est encore mal connu [36].

Dans le cas où l'oxydation est hétérogène, l'évolution de la concentration locale d'oxygène obéit à une équation bilan entre l'apport d'oxygène par diffusion (seconde loi de Fick) et la consommation d'oxygène par la réaction chimique :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta(\nabla C) - r(C),$$

où le terme-source r correspond à la vitesse d'oxydation et C est la concentration locale d'oxygène.

1.4.2.3 Cinétique de vieillissement

Dans le cas d'un vieillissement thermique, le schéma standard d'oxydation peut s'écrire ainsi:

$$\lambda \mathrm{POOH} \longrightarrow \alpha \mathrm{P}^{\cdot} + \beta \mathrm{PO_2}^{\cdot} \quad \text{(I)}$$

$$\mathrm{P}^{\cdot} + \mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{PO_2}^{\cdot} \quad \text{(II)}$$

$$\mathrm{PO_2}^{\cdot} + \mathrm{PH} \longrightarrow \mathrm{POOH} + \mathrm{P}^{\cdot} \quad \text{(III)}$$

$$\mathrm{P}^{\cdot} + \mathrm{P}^{\cdot} \longrightarrow \text{produits inactifs} \quad \text{(IV)}$$

$$\mathrm{P}^{\cdot} + \mathrm{PO_2}^{\cdot} \longrightarrow \text{produits inactifs} \quad \text{(V)}$$

$$\mathrm{PO_2}^{\cdot} + \mathrm{PO_2}^{\cdot} \longrightarrow \text{produits inactifs} + \mathrm{O_2}, \quad \text{(VI)}$$

avec $\lambda = 1$ et 2, $\alpha = 2$ et 1, et $\beta = 0$ et 1 pour la décomposition uni- et bimoléculaire respectivement.

Un modèle cinétique peut être dérivé de ce schéma (I)-(VI) selon les règles classiques de la cinétique chimique. On obtient ainsi un système non-linéaire de cinq équa-

tions différentielles, exprimant l'évolution de chaque espèce chimique comme suit :

$$\frac{d\,[O_2]}{dt} = -\,k_2\,[O_2]\,[P^\cdot] + k_6[PO_2^\cdot]^2 + D_{O_2}\frac{\partial^2\,[O_2]}{\partial x^2} \tag{1.3}$$

$$\begin{aligned}\frac{d\,[P^\cdot]}{dt} =& 2k_{1u}\,[POOH] + k_{1b}\,[POOH]^2 - k_2\,[O_2]\,[P^\cdot] + \\ &+ k_3\,[PO_2^\cdot]\,[PH] - 2k_4\,[P^\cdot]^2 - k_5\,[P^\cdot]\,[PO_2^\cdot]\end{aligned} \tag{1.4}$$

$$\begin{aligned}\frac{d\,[PO_2^\cdot]}{dt} =& k_{1b}\,[POOH]^2 + k_2\,[O_2]\,[P^\cdot] - k_3\,[PO_2^\cdot]\,[PH] - \\ &k_5\,[P^\cdot]\,[PO_2^\cdot] - 2k_6\,[PO_2^\cdot]^2\end{aligned} \tag{1.5}$$

$$\frac{d\,[POOH]}{dt} = -\,k_{1u}\,[POOH] - 2k_{1b}\,[POOH]^2 + k_3\,[PO_2^\cdot]\,[PH] \tag{1.6}$$

$$\frac{d\,[PH]}{dt} = -\,\xi_{1u}k_{1u}\,[POOH] - \xi_{1b}k_{1b}\,[POOH]^2 - k_3\,[PO_2^\cdot]\,[PH] \tag{1.7}$$

où ξ_{1u} et ξ_{1b} sont des coefficients stœchiométriques correspondent à des nombres d'atomes d'hydrogène impliqués dans les deux réactions d'amorçage (I) qui sont constituées de plusieurs étapes élémentaires [37]. Ce schéma cinétique n'a pas de solution analytique. Sa résolution numérique (incluant le phénomène de diffusion d'oxygène, mais sans considération de l'équation (1.7)) a été proposé dans la référence [34]. Dans certains cas, la solution analytique peut être trouvée, à condition de faire des hypothèses simplificatrices. Ceci a fait objet de nombreux travaux dont l'objectif était de résoudre les différents schémas proposés. Il est important de savoir si un schéma simplifié décrit correctement un cas concret de vieillissement. La validité des hypothèses posées garantit le succès du modèle. Les différentes hypothèses utilisées dans la littérature sont :

- Unicité du site réactif. Pour le PE, cette hypothèse est vérifiée car le polymère ne comporte qu'un seul type de liaison C−H.
- Homogénéité du milieu réactif. Elle permet d'introduire le concept de concentration des espèces réactives.
- Faible taux de conversion. Elle postule que [PH]=conste et permet d'éliminer du schéma cinétique, l'équation correspondant à l'évolution du substrat.
- Vitesse maximale d'oxydation. Cette hypothèse sous-entend que l'état stationnaire est atteint presque instantanément et donc, que les dérivées temporelles

s'annulent pour toutes les espèces chimiques. Des solutions analytiques avec cette hypothèse sont décrites dans les références [23], [38], [39], [40]. Cependant, même si ces résultats permettent d'expliquer de nombreux cas de vieillissement, la validité de cette hypothèse est souvent contestée notamment dans les cas des vieillissement thermique et vieillissement photochimique [25].

- Excès d'oxygène. Elle permet d'éliminer du schéma les réactions de terminaison (IV) et (IV) impliquant les radicaux alkyles. A partir d'une certaine concentration d'oxygène dans la matrice polymère, la vitesse d'oxydation ne dépend plus de cette concentration (Fig.1.13). En effet, quand l'oxygène est en excès, la réaction (II) étant très rapide : $k_2 \sim 10^8 - 10^9 \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$, tous les actes de terminaison sont assurés par les radicaux $PO_2^{\cdot}$ car les radicaux alkyles sont immédiatement transformés en radicaux peroxy. Les autres réactions de terminaison peuvent donc être négligées. En fonction de la réaction de terminaison, des solutions analytiques différentes ont été proposées dans la référence [40].

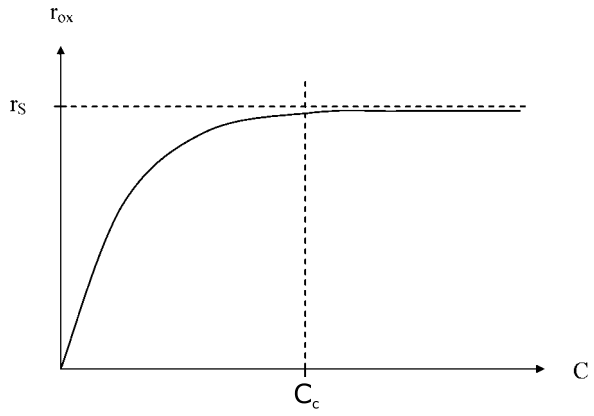


Figure 1.13 – Dépendance de la vitesse d'oxydation avec la concentration d'oxygène [41], [32]. L'excès d'oxygène correspond à $C > C_c$.

- Longue chaîne cinétique. Cette hypothèse suppose que chaque acte d'amorçage est suivi par plusieurs actes de propagation (i.e. d'incorporation d'oxygène). Son domaine de validité a été analysé dans la référence [38].

- Pas de diffusion d'oxygène. Cette hypothèse se traduit par la condition suivante : $[O_2] = constante$.

- Existence d'une relation entre les constantes de terminaison, par exemple, k_5 serait la moyenne géométrique de k_4 et k_6 : $k_5 = (4k_4k_6)^{1/2}$. Dans la référence [38], la validité de cette hypothèse est discutée et aboutit sur la suppression de cette hypothèse.

Les concentrations des actes de coupures S et de réticulation X des chaînes macromoléculaires peuvent être déterminées de la même manière que les concentrations des espèces chimiques [20]. Dans ce cas, les équations différentielles correspondantes sont ajoutées au schéma cinétique général et s'écrivent :

$$\frac{dX}{dt} = \gamma_4 k_4 [P^\cdot]^2 + \gamma_5 k_5 [P^\cdot][PO_2^\cdot] + \gamma_6 k_6 [PO_2^\cdot]^2 \quad (1.8)$$

$$\frac{dS}{dt} = \gamma_1 k_{1u} [POOH] + \gamma_1 k_{1b} [POOH]^2, \quad (1.9)$$

où γ_4, γ_5 et γ_6 sont les rendements de la réticulation dans les différentes réactions de terminaison. Il est également possible de calculer l'évolution de la concentration des différents produits d'oxydation : par exemple, des produits carbonyles et hydroxyles. Ces calculs sont détaillés dans les références [19],[20].

1.4.2.3.1 État stationnaire

Regardons maintenant plus en détail l'hypothèse d'état stationnaire (c'est-à-dire les concentrations des hydroperoxydes et des radicaux sont constantes). Elle implique que la consommation du substrat est négligeable, c'est-à-dire que $[PH] = constante$. Dans le cas d'un amorçage exclusivement bimoléculaire (Ib), si la terminaison entre radicaux alkyles (IV) est négligée, on est juste en-dessous de l'excès d'oxygène et les concentrations des radicaux $PO_2^\bullet$ et $P^\bullet$ s'écrivent [40] :

$$[P^\bullet] = \frac{k_3[PH]}{2k_5} \frac{1}{1 + (2/3)\beta C} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{k_2 k_6}{k_5 k_3 [PH]} \quad (1.10)$$

$$[PO_2^\bullet] = \frac{k_3[PH]}{k_6} \frac{\beta C}{1 + \beta C} \quad (1.11)$$

$$[POOH] = \frac{k_3[PH]}{2(k_{1b}k_6)^{1/2}}\left(\frac{\beta C}{1+\beta C}\right), \tag{1.12}$$

où C est la concentration en oxygène.

Par contre, si la terminaison (VI) est négligée, on est en défaut d'oxygène et ces expressions s'écrivent de la manière suivante :

$$[\mathrm{P}^{\bullet}] = \frac{k_2}{k_4}\frac{C}{1+\alpha C} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{2k_2k_5}{k_4k_3[PH]}$$

$$[\mathrm{PO_2}^{\bullet}] = \frac{2k_2^2}{k_4k_3[PH]}\frac{C^2}{1+2\alpha C}$$

$$[POOH] = \frac{k_2}{(k_{1b}k_4)^{1/2}}\frac{\beta C}{(1+\alpha C)^{1/2}}. \tag{1.13}$$

De la même manière, on peut trouver les concentrations stationnaires pour le cas de l'amorçage exclusivement unimoléculaire.

A partir des ces différentes expressions, on peut calculer la vitesse d'oxydation :

$$r_{ox} = k_2[O_2][\mathrm{P}^{\bullet}] - k_6[\mathrm{PO_2}^{\bullet}]^2. \tag{1.14}$$

En posant $C \to \infty$ dans les expressions (1.11) et (1.12), on obtient la valeur asymptotique r_s de r_{ox} en excès d'oxygène :

$$r_s = \frac{3}{4}\frac{k_3^2[PH]^2}{k_6} - \frac{k_3^2[PH]^2}{4k_6} = \frac{2}{\delta}\frac{k_3^2[PH]^2}{k_6}. \tag{1.15}$$

1.4.2.3.2 Constantes de vitesse

La résolution numérique du système d'équations différentielles (1.3)-(1.7) nécessite la connaissance de plusieurs paramètres : les conditions initiales et les conditions aux bords, les constantes de vitesse des réactions et le coefficient de diffusion oxygène. Dans le cas de la thermo-oxydation, les constantes de vitesse obéissent à la loi d'Arrhenius. Elles peuvent être déterminées directement par l'expérience [42] ou par le modèle cinétique utilisé en méthode inverse [43].

La constante de vitesse de décomposition des hydroperoxydes dépend essentielle-

ment de leur stabilité thermique. D'une manière générale, elle est largement inférieure à l'unité.

La constante de vitesse de la propagation k_2 est très rapide et presque indépendante de la structure chimique du polymère. Elle est de l'ordre de 10^8Lmols^{-1}. En revanche, la constante de propagation k_3 est intermédiaire à k_1 et k_2. Korcek et Chenier [42] ont trouvé que le logarithme de cette constante est une fonction linéaire de l'énergie de dissociation de la liaison C−H. Autrement dit, plus la liaison C−H est labile, plus k_3 est élevée.

Enfin, le constante de terminaison k_6 est inférieure ou égale à k_2. Sa valeur dépend essentiellement de la réactivité des radicaux $PO_2^{\bullet}$. Elle varie dans l'ordre suivant [38] :

radicaux primaires > radicaux secondaires > radicaux tertiaires.

A titre d'exemple, les paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse du PE sont rapportés dans le Tab.1.4.

Réaction	Constante	k_0, $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ou s^{-1}	E_a, kJmol^{-1}
Iu	k_{1_u}	8×10^{12}	140
Ib	k_{1_b}	$2,5 \times 10^9$	105
II	k_2	10^8	0
III	k_3	$1,5 \times 10^{10}$	65
IV	k_4	8×10^{11}	0
V	k_5	$2,3 \times 10^{11}$	0
VI-0	k_{6_0}	$6,4 \times 10^{19}$	80
VI-1	k_{6_1}	2×10^6	0
VI-2	k_{6_2}	$1,2 \times 10^8$	5
VI-3	k_{6_3}	8×10^{12}	50

Tableau 1.4 – Paramètres d'Arrhenius des constantes de vitesse du schéma mécanistique d'oxydation du PE [44].

1.4.2.4 Produits d'oxydation

Il existe une grande variété de produits carbonyles et hydroxyles formés au cours du vieillissement thermique des polymères. En présence de composés minéraux sous différentes formes (oxydes, hydroxyles ou carbonates) contenant des cations métalliques, les acides carboxyliques peuvent être transformés entièrement ou partiellement

en sels métalliques, ce qui se traduit par le déplacement de leur bande d'absorption IR de $\sim 1700 - 1730 cm^{-1}$ vers $\sim 1650 - 1610 cm^{-1}$. Ce processus peut être résumé par les trois réactions chimiques suivantes [45] :

$$2\,RCOOH + MO \longrightarrow (RCOO^{-})_2M^{2+} + H_2O \quad \text{(VII.a)}$$

$$2\,RCOOH + M(OH)_2 \longrightarrow (RCOO^{-})_2M^{2+} + 2\,H_2O \quad \text{(VII.b)}$$

$$2\,RCOOH + MCO_3 \longrightarrow (RCOO^{-})_2M^{2+} + H_2O + CO. \quad \text{(VII.c)}$$

1.4.2.5 Stabilisation

En raison de leur grande sensibilité à l'oxydation, les polymères hydrocarbonés comme le PE ou le PP ne peuvent pas être utilisés sans stabilisants. Les antioxydants sont incorporés au matériau en faible concentration, typiquement de l'ordre $0,01 - 0,05\%$ en masse [46], lors de la phase de mélangeage pour empêcher leur dégradation pendant la mise en œuvre et leur utilisation en service. Les antioxydants rallongent de manière significative le temps d'induction à l'oxydation [47]. L'oxydation du polymère démarre et s'auto-accélère quand l'antioxydant a été totalement consommé. La présence des antioxydants est prise en compte directement dans le schéma mécanistique en ajoutant les réactions de stabilisation correspondantes [48], [12], [49]. Le fait que chaque famille d'antioxydant possède son propre mécanisme d'action suffit à prédire les effets de synergie des mélanges d'antioxydants industriels [49], [50].

Les différentes familles d'antioxydant sont [51] :

- les piégeurs des radicaux alkyles : amines à encombrement stérique (les HALS);
- les piégeurs des radicaux péroxy : antioxydants phénoliques à encombrement stérique;
- les décomposeurs d'hydroperoxydes : phosphites, thioesters, sulfures;
- les désactivateurs de métaux : l'acide citrique, l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) et divers autres composés organiques, en particulier hétérocycliques,

sont capables de complexer les ions métalliques et donc de les empêcher de catalyser la décomposition des POOH.

Piégeurs de radicaux peroxy. Ces antioxydants (appelés aussi primaires) agissent en léguant leur atome d'hydrogène très labile au radical. On forme ainsi un POOH et on transforme l'antioxydant en radical qui est considéré stable (incapable d'amorcer une chaine d'oxydation) car il est stabilisé par résonance :

$$POO^{\bullet} + AH \longrightarrow POOH + A^{\bullet}$$

L'antioxydant est consommé lors de cette réaction. La fonction chimique ainsi que le mécanisme d'action d'un antioxydant phénolique sont présentés sur la Fig.1.14. L'action des amines aromatiques secondaires est semblable à celle des phénols en-

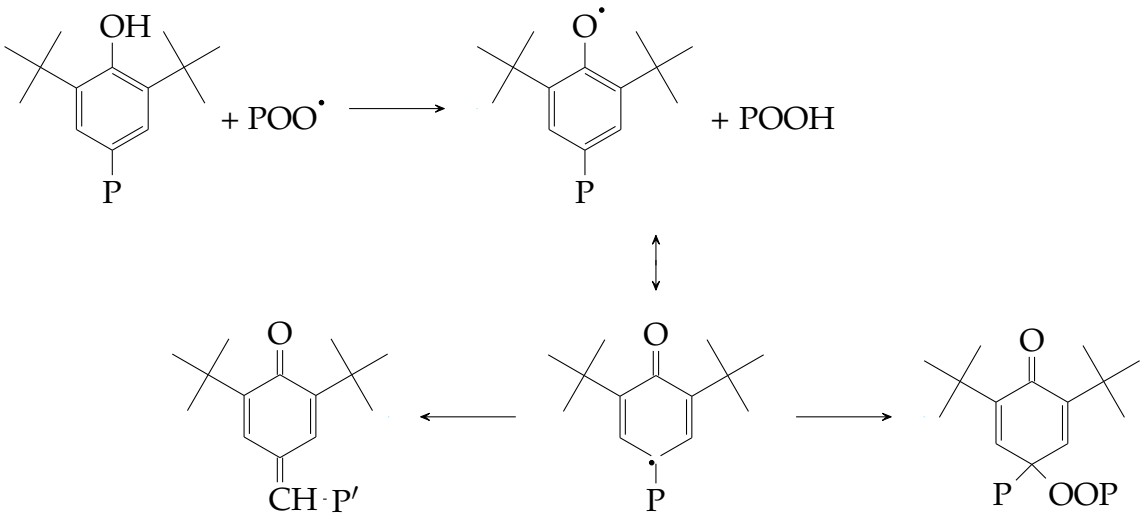


Figure 1.14 – Mécanisme simplifié de stabilisation par un antioxydant phénolique.

combrés. L'efficacité de ces antioxydants est fonction du type de substitution sur le noyau aromatique, mais aussi de leur solubilité et de leur capacité à quitter la matrice polymère (c'est à dire de leur diffusivité et de leur volatilité).

Il est à signaler que certains pigments comme les noirs de carbone [52] stabilisent aussi le matériau contre la thermo-oxydation en piégeant des radicaux au niveau de leur surface. En revanche, d'autres pigments comme le dioxyde de titane, catalysent l'oxydation.

Décomposeurs d'hydroperoxydes. Ces antioxydants (appelés aussi secondaires) transforment les POOH en une espèce inactive. A titre d'exemple, les phosphites transforment les hydroperoxydes en alcools thermiquement stables. Au cours de cette réaction, ils sont réduits en phosphates:

$$P(OR)_3 + POOH \longrightarrow O{=}P(OR)_3 + POH.$$

Leur efficacité est une fonction croissante de leur concentration, comme illustré sur la Fig.1.15. La période d'induction du PE à 80°C dans l'air augmente de manière significative avec la fraction massique d'Irgafos 168, un phosphite organique couramment utilisé dans l'industrie [53] :

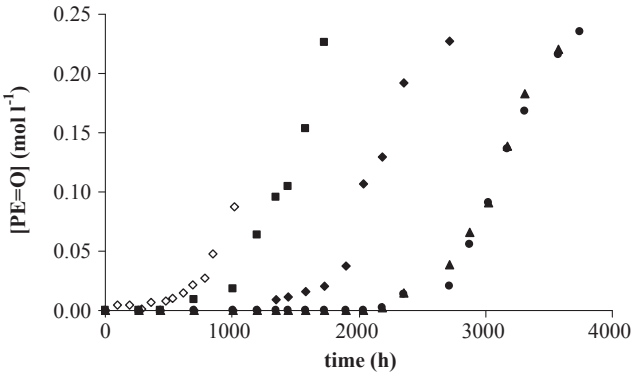


Figure 1.15 – Accumulation des carbonyles dans la matrice PE non-stabilisée (◇), stabilisée par 0,1 (■), 0,2 (♦), 0,3 (▲) et 0,4w/w% (●) de Irgafos 168 dans l'air à 80°C [53].

Synergie entre antioxydants. La combinaison d'antioxydants aux actions complémentaires (c'est-à-dire primaire et secondaire) s'avère être plus performante que l'utilisation de chaque antioxydant seul. Cette synergie est correctement décrite par un schéma mécanistique complété par les réactions de stabilisation correspondantes [54], [50].

1.4.2.5.1 Transport des adjuvants

Ainsi, l'efficacité d'un stabilisant dépend de sa capacité à freiner ou à interrompre la boucle d'oxydation. Signalons que certains antioxydants (HALS, noirs de carbone)

peuvent également stabiliser les polymères par des phénomènes physiques, par exemple : absorption des rayons UV ou quenching des états excités. En général, les antioxydants sont des molécules de petite taille (masse molaire $M \simeq 1000$gmol), relativement polaires, qui peuvent facilement s'échapper de la matrice polymère apolaire dans laquelle ils ont été incorporés. Le temps de disparition de l'antioxydant est de l'ordre de grandeur de la durée de vie du polymère [55]. En d'autres termes, la dégradation du polymère est très rapide dès que la totalité des antioxydants a été perdue physiquement et consommée par la réaction chimique, et le critère de fin de vie est rapidement atteint [56]. Il est donc primordial de connaître la cinétique de disparition des antioxydants.

La perte physique des stabilisants est le résultat de deux processus : la diffusion des molécules de l'intérieur vers le bord de la matrice, et la traversée de la surface extérieure de la pièce (évaporation, exsudation). Pour les faibles concentrations d'adjuvant, ce qui est le cas des antioxydants, la loi de Fick est vérifiée :

$$\frac{\partial [AO]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [AO]}{\partial x^2}, \tag{1.16}$$

où $[AO]$ est la concentration de l'antioxydant, D est le coefficient de diffusion de l'antioxydant dans la matrice et x est la coordonnée spatiale.

L'évaporation peut être décrite comme un processus du premier ordre, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial [AO]}{\partial t} = -\beta [AO] \tag{1.17}$$

avec β le coefficient d'évaporation. Quand la perte d'antioxydant est dominée par la diffusion (équation (1.16)), le terme diffusif engendre un profil de concentration de l'adjuvant dans l'épaisseur du matériau. En revanche, lorsque la perte d'antioxydant est contrôlée par l'évaporation (équation (1.17)), la concentration est uniforme dans toute l'épaisseur du matériau. La différence entre ces deux types de profils est illustrée par la Fig.1.16.

Pour le cas où ces deux phénomènes sont en compétition, l'équation régissant la

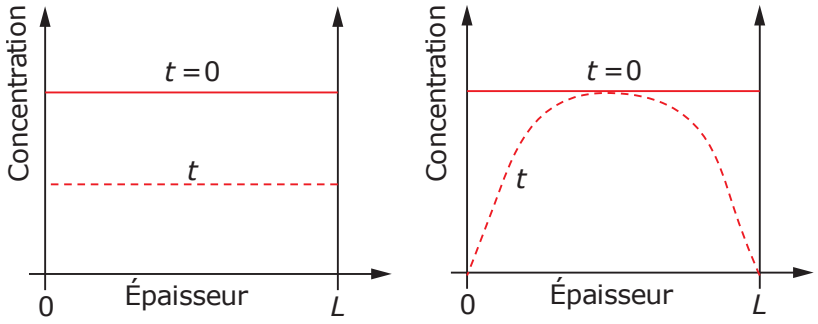


Figure 1.16 – Profils de concentration d'un adjuvant avant et après vieillissement pour une cinétique de perte gouvernée par l'évaporation (à gauche) et la diffusion (à droite) [47].

concentration locale de l'antioxydant s'écrit [57] :

$$\frac{\partial[AO]}{\partial t} = D\frac{\partial^2[AO]}{\partial x^2} - \beta[AO].$$

Le premier modèle appliqué aux adjuvants des polyoléfines à été proposé par Calvert et Billingham [56]. D'après ces auteurs, les paramètres régissant la disparition d'un adjuvant dans les polyoléfines sont : la solubilité de l'adjuvant, sa volatilité (coefficient d'évaporation par unité de surface) H, et coefficient le diffusion D dans le polymère. Pour une plaque semi-infinie d'épaisseur L, ils ont proposé un critère permettant de distinguer les régimes contrôlés par l'évaporation et la diffusion :

$$0,6 < \frac{HL^2}{D} < 10,$$

où L est l'épaisseur de l'échantillon. Le terme de gauche de cette inégalité détermine le régime dominé par l'évaporation, tandis que celui de droite donne le régime contrôlé par la diffusion. Entre les deux, se situe un régime plus complexe où les deux processus cohabitent. Pour un échantillon de symétrie cylindrique, on a :

$$0,3 < \frac{HL^2}{D} < 15. \tag{1.18}$$

Signalons que dans leur article, Calvert et Billingham envisagent la possibilité d'une évaporation accompagnée par une précipitation de l'antioxydant sur la surface du

matériau (après exsudation) [56].

La présence d'une phase minérale dans le matériau peut également modifier la migration des adjuvants dans la matrice polymère. Dans ce cas, la tortuosité augmente le chemin de diffusion, ce qui réduit le coefficient de diffusion [58].

Coefficient de diffusion. Les mobilités du polymère et de l'adjuvant sont directement liées à la température, la diffusion étant un processus activé thermiquement. D'une manière générale, la diffusion de petites molécules (gazeuses) obéit à une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right),$$

où E_d est l'énergie d'activation et D_0 est un coefficient pré-exponentiel. A titre d'exemple, les valeurs des paramètres d'Arrhenius pour un LDPE stabilisé par l'Irganox 1010 au voisinage de la température ambiante seraient [59] : $D_0 \simeq 9,2 \times 10^4 \mathrm{m^2 s^{-1}}$, $E_d \simeq 115,4 \mathrm{kJmol^{-1}}$.

Cependant, la dépendance en température du coefficient de diffusion peut avoir aussi un caractère non-arrhenien. Moisan a trouvé que, pour certains adjuvants, le diagramme d'Arrhenius peut contenir un point d'inflexion [59]. Ceci pourrait être interprété comme un changement de régime de diffusion.

La structure de la molécule de l'adjuvant influence également sa diffusivité. Cette structure se caractérise par sa masse molaire, la flexibilité de la molécule, son degré de ramification, etc.

1.4.3 Vieillissement thermique du PVC

Le polychlorure de vinyle (soit en anglais Poly(vinyl chloride)) est un polymère largement utilisé dans l'industrie des plastiques. Son volume de production est au deuxième rang derrière celui des polyoléfines. Pourtant, le PVC possède des stabilités thermique et oxidative assez modestes.

La dégradation du PVC inclut trois principaux mécanismes : la perte du plastifiant, la deshydrochloruration et l'oxydation.

1.4.3.1 Effets dus à la présence du plastifiant

La température de transition vitreuse du PVC pur est située entre 75 et 85°C [60]. Cette propriété thermique correspond à la transition de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La PVC est donc rigide à température ambiante dans l'environnement habituel de l'homme et fragile. Les plastifiants ont vocation à rendre le polymère souple à température ambiante.

1.4.3.1.1 Differents types de plastifiant

Il existe une large gamme de plastifiants pour répondre à de nombreuses applications finales du matériau suivant les propriétés recherchées, les contraintes économiques, etc. (Fig.1.17). Plusieurs familles de plastifiant existent, elles peuvent être classées par type de fonction chimique. Une des familles les plus utilisées pour le PVC est celle des phtalates (Fig.1.18).

Ces molécules contiennent deux fonctions ester obtenues par hydrolyse de l'acide

Phtalate	Symbole	$R = R'$	T_g, °C	M, $\frac{g}{mol}$	T_f, °C
ditridecyl	DTDP	$-(CH_2)_{12}-CH_3$	-75	530,8	-37
diisotridecyl	DIUP	$-(CH_2)_{11}-(CH_3)_2$	-	530,8	-
di-n-dodecyl	DDDP	$-(CH_2)_{11}-CH_3$	-84	502,7	-
diundecyl	DUP	$-(CH_2)_{10}-CH_3$	-	474,7	-9
diisoundecyl	DiUP	$-(CH_2)_9-(CH_3)_2$	-	474,7	-
di-n-decyl	DnDP	$-(CH_2)_9-CH_3$	-70	446,7	-
diisodecyl	DiDP	$-(CH_2)_8-(CH_3)_2$	-76	446,7	-46
di-n-octyl	DnOP	$-(CH_2)_7-CH_3$	-72, -86	390,5	-25
diisooctyl	DiOP	$-(CH_2)_6-(CH_3)_2$	-	390,5	-46
dietylxehyl	DEHP	$-(CH_2)_2(-C_2H_5)-(CH_2)_3-CH_3$	-	390,5	-40
di-n-hexyl	DHP	$-(CH_2)_5-CH_3$	-96	334,45	-27
diisohexyl	DIHxP	$-(CH_2)_4-(CH_3)_2$	-	334,45	-
di-n-butyl	DBP	$-(CH_2)_3-CH_3$	-90	278,34	-35
diisobutyl	DiBP	$-(CH_2)_2-(CH_3)_2$	-	278,34	-58
diethyl	DEP	$-CH_2-CH_3$	-90	222,24	-40
dimethyl	DMP	$-CH_3$	-77	194,18	5,5

Tableau 1.5 – Propriétés physiques de quelques plastifiants de type phtalate : T_g température de transition vitreuse [61], M masse molaire [61], [62], [63], T_f température de fusion [64], [65].

phtalique. La longueur et le degré de ramification peuvent varier en fonction des propriétés demandées au plastifiant. Certaines propriétés physiques de ces substances sont données au Tab.1.5. Nous voyons que pour les phtalates, la température de transition vitreuse T_g est très basse. Elle tend à augmenter légèrement lorsque la longueur des branches hydrocarbonées est supérieure à C8. Les molécules de type n-alkyl ou iso-alkyl ont presque la même T_g.

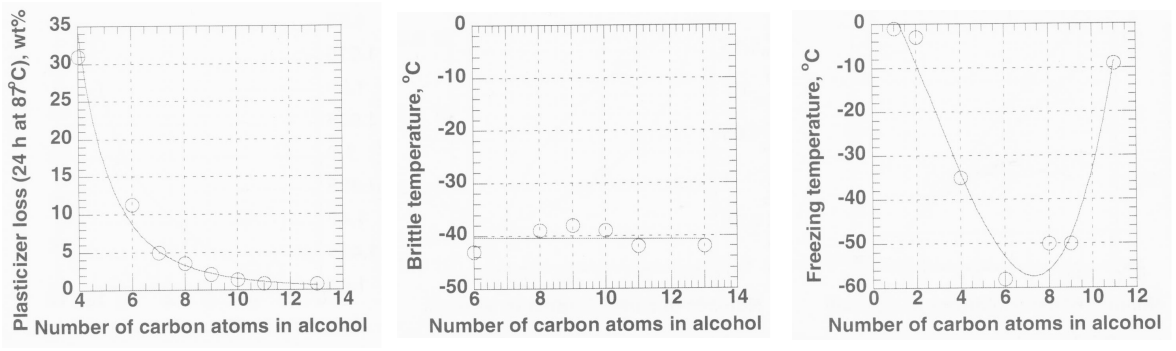
En fonction de l'application recherchée, des molécules plus ramifiées peuvent être utilisées pour diminuer la capacité du plastifiant à migrer. Ceci est notamment le cas lorsque l'on remplace les phtalates par des trimellitates (Fig.1.19). Ces dernières contiennent trois fonctions ester et donc une troisième branche hydrocarbonée. Le trimellitate le plus utilisé dans l'industrie et étudié dans la littérature est le trioctyl trimellitate (TOTM) (Tab.1.6).

Trimellitate	Symbole	$R = R' = R''$	T_g, °C	M, g/*mol*
trioctyl	TOTM	$-(CH_2)_2(-CH_2-CH_3)-(CH_2)_3-CH_3$	$-78,5$	546,78

Tableau 1.6 – Propriétés physiques d'un trimellitate : le TOTM [61].

1.4.3.1.2 Théories pour expliquer la plastification

Théorie de lubrification. D'après cette théorie, le polymère plastifié serait constitué de blocs de résine séparés par des fines couches élémentaires de plastifiant, ce qui



(a) (b) (c)

Figure 1.17 – Influence de longueur des branches (R) du phtalate sur certaines propriétés thermiques : Perte physique du phtalate après 24h de vieillissement du PVC à 87°C (a) , température de fragilisation du PVC plastifié par 50 phr de phtalate (b), point de solidification du phtalate (c), [61].

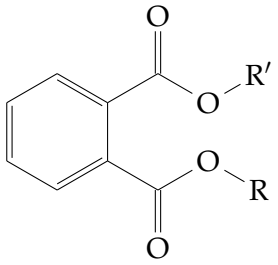


Figure 1.18 – Formule générale du phtalate. R et R' sont des chaînes hydrocarbonées.

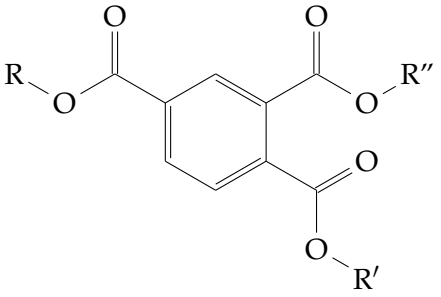


Figure 1.19 – Formule générale du trimellitate. R, R' et R'' sont des chaînes hydrocarbonées.

permettrait de réduire significativement le coefficient de friction entre ces blocs. Ainsi, les couches de plastifiant seraient des plans de glissement privilégiés.

Théorie de gel. Cette théorie suggère que la structure initiale du polymère est maintenue par le biais d'un réseau physique tridimensionnel formé par les enchevêtrements des chaînes macromoléculaires. Le PVC plastifié est constitué de deux phases : le plastifiant se trouve dans un état d'équilibre dynamique dit de solution-dissolution, tandis que la matrice polymère se trouve dans un état d'équilibre dynamique dit enchevêtré-désenchevêtré. Ainsi, le plastifiant dissout vient détruire des enchevêtrements.

La théorie des volumes libres. D'après cette théorie, les molécules de plastifiant s'intercalent dans le volume libre entre les chaînes macromoléculaires. Rappelons que le volume libre est le volume inoccupé par les chaînes macromoléculaires. A l'état vitreux, il n'y a pas de mobilité moléculaire limitée car la compacité des macromolécules est telle que le volume libre est négligeable. Par contre, à l'état caoutchoutique, le volume libre devient important et confère donc aux macromolécules une certaine mo-

bilité. Cette théorie explique bien la diminution de T_g avec l'ajout de plastifiant. En effet, les molécules de plastifiant augmentent le volume libre entre les macromolécules, ainsi le module élastique du polymère diminue, alors que son allongement à la rupture augmente. D'après cette théorie, les plastifiants de plus faible T_g augmenteraient la flexibilité du polymère.

1.4.3.1.3 Température de transition vitreuse

Dans la littérature, de nombreuses relations entre T_g et la quantité de plastifiant dissout dans la matrice polymère ont été proposées. Elles utilisent souvent des paramètres internes du système polymère-plastifiant qui nécessitent une caractérisation expérimentale.

Dans le cadre de la théorie du volume libre, plusieurs expressions de T_g ont été proposées [61].

- La règle de Simha-Boyer [66] :

$$(\beta_l - \beta_g)T_g \sim 0,11 \pm 0,02.$$

  Elle établit une relation entre T_g et le coefficient d'expansion cubique du polymère à l'état liquide β_l et à l'état vitreux β_g ;

- Une relation linéaire entre f et T_g et n'est valide qu'à l'état caoutchoutique :

$$f = f_{T_g} + (\alpha_l - \alpha_g)(T - T_g) \tag{1.19}$$

  avec f_{T_g} la fraction de volume libre du polymère à T_g qui est quasiment la même pour la plupart des polymères $f_{T_g} = 0,025$ [67], et α_l et α_g les coefficients d'expansion linéaire du polymère respectivement à l'état liquide et à l'état vitreux, qui vérifient la relation suivante : $\alpha_l - \alpha_g \sim 5 \times 10^{-4}\mathrm{K}^{-1}$;

- La loi de Fox :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}},$$

où w_1, w_2, T_{g1}, T_{g2} sont les fractions massiques et les températures de transition vitreuse du polymère et du plastifiant respectivement ;

- La formule de Kelly-Bueche [68] :

$$T_g = \frac{4,8 \times 10^{-4} \phi_1 T_{g1} + \alpha_l (1-\phi_1) T_{g2}}{4,8 \times 10^{-4} \phi_1 + \alpha_l (1-\phi_1)}$$

avec ϕ_1 la fraction volumique de polymère ;

- L'équation de Gordon-Couchman :

$$lnT_g = \frac{w_2 \Delta C_{p_2} lnT_{g2} + w_1 \Delta C_{p_1} lnT_{g1}}{w_2 \Delta C_{p_2} + w_1 \Delta C_{p_1}},$$

où ΔC_{p_1} et ΔC_{p_2} sont les sauts de capacité calorifique au passage de T_g pour le polymère et le plastifiant respectivement;

- L'équation basée sur la théorie des volumes libres (1.19) peut être réécrite ainsi :

$$T_g = \frac{\Delta\alpha_1 (1-\phi_2) T_{g1} + \Delta\alpha_2 \phi_2 T_{g2}}{\Delta\alpha_1 (1-\phi_2) + \Delta\alpha_2 \phi_2}$$

avec ϕ_2 la fraction volumique du plastifiant et $\Delta\alpha_1 = \alpha_{1,l} - \alpha_{1,g}$, $\Delta\alpha_2 = \alpha_{2,l} - \alpha_{2,g}$. En supposant que la règle de Simha-Boyer : $T_g \times \alpha = constante$ est vérifiée, cette équation se simplifie en :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_{g1}} + \left(\frac{1}{T_{g2}} - \frac{1}{T_{g1}} \right) \phi_2. \tag{1.20}$$

Cependant, la théorie du volume libre a certains défauts, notamment elle n'explique pas la diminution de la viscosité qui accompagne également la plastification, ainsi que le phénomène d'antiplastification quand de petites quantités de plastifiant sont introduites dans la matrice [69].

Le PVC plastifié peut constituer un matériau hétérogène, ceci est dû a un mélangeage insuffisant. A titre d'exemple, un tel comportement a été observé pour le système PVC - dioctyle phtalate et pour le système PVC - dioctyle adipate. Les thermogrammes DSC de ces deux mélanges contenaient au moins deux T_g [70]. Ce phénomène a été

observé pour toutes les fractions massiques de plastifiant étudiées, avec un effet plus prononcé aux plus fortes fractions massiques (Fig.1.20).

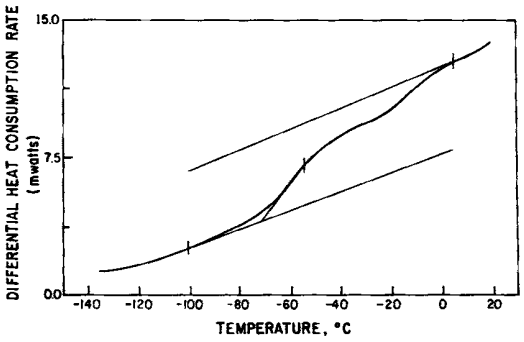


Figure 1.20 – Thermogramme DSC du PVC plastifié par 150 phr de dioctyl phtalate, pour une vitesse de chauffe 40°C/min sous azote (sens exo vers le bas) [70].

1.4.3.1.4 Perte du plastifiant

Comme pour le autres adjuvants (voir paragraphe sur les antioxydants), la migration du plastifiant dans la matrice polymère implique deux phénomènes avec des régimes cinétiques différents : la diffusion du plastifiant obéissant à la loi de Fick (1.16) et la traversée de l'interface matériau-environnement, quand le plastifiant quitte le polymère par évaporation (1.17) ou exsudation. La perte de plastifiant par évaporation a lieu à toute température, même en-dessous du point d'ébullition du plastifiant pur. Cependant, les deux phénomènes sont en compétition et ainsi, plusieurs possibilités ont été observées par les différents auteurs.

Ainsi, Audouin *et al.* [71] ont mis en évidence deux régimes cinétiques distincts, obéissant chacun à une loi d'Arrhenius, de part et d'autre d'une température critique $T = 87°C$. Ce résultat a été obtenu pour le système PVC-DnDP en supposant que la perte de masse du matériau correspond à la perte de plastifiant. Cette rupture de pente s'expliquerait par le fait que l'évaporation du plastifiant serait le processus prédominant à basse température, alors que la diffusion prédominerait à haute température.

Dans les références [72] et [73] s'intéressant à des plastifiants de masses molaires et donc de tailles différentes, les auteurs affirment qu'entre 120 et 150°C, la perte globale du plastifiant est contrôlée par l'évaporation car elle obéit à une cinétique du 1er ordre. Les plastifiants de plus grande taille et les plus ramifiés s'évaporent plus lentement. Ils

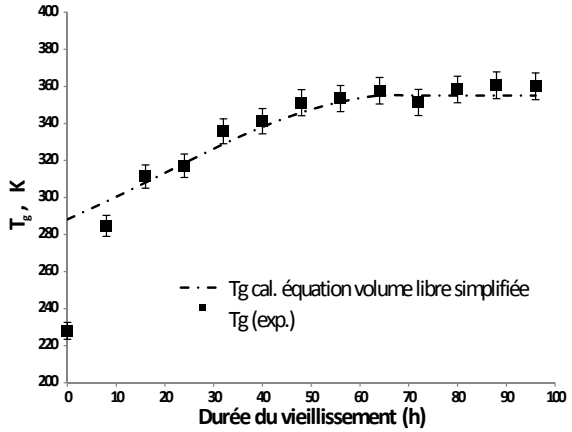


Figure 1.21 – Evolution de T_g au cours du vieillissement thermique d'un PVC industriel plastifié par le DiDP à 140°C dans l'air. Comparaison entre l'expérience et la modélisation par l'équation (1.20), [49].

sont donc caractérisés par une plus forte énergie d'activation d'évaporation. Cependant, ces interprétations ne se basent que sur des évolutions de faible amplitude du comportement des PVC étudiés.

Dans la référence [74], la diffusion du plastifiant DEHP prédomine au-dessus de 120°C. Ainsi, en-dessous de cette température, les conditions au bord (évaporation) contrôlent la perte de plastifiant. Comme la perte de plastifiant à la surface du matériau est égale à celle d'un film de plastifiant pur à l'état liquide, comme déjà observé pour d'autres plastifiants dans d'autres publications [73], ces auteurs concluent qu'il se forme une couche de plastifiant pur (par exsudation) à la surface de l'échantillon.

L'augmentation de la température de transition vitreuse due au départ de plastifiant DiDP a été observée expérimentalement et modélisée par l'équation (1.20) dans la référence [49]. Pour ce système, la perte de plastifiant est dominée par l'évaporation. Bien que la loi (1.20) n'arrive pas à décrire de manière satisfaisante la microstructure initiale de ce type de matériau, elle rend compte de manière satisfaisante de l'allure générale de l'augmentation de la température de transition vitreuse au cours du temps (Fig.1.21).

Demir *et al.* [75] ont essayé d'étudier l'influence de la masse molaire du plastifiant, c'est-à-dire de sa taille, sur sa diffusion. Rappelons que, en première approximation, la masse molaire représente la taille de la molécule. Ils ont trouvé que le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation du coefficient de diffusion sont inversement

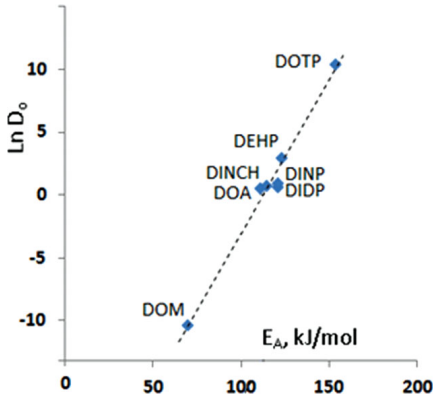


Figure 1.22 – Mise en évidence d'une relation de compensation pour la diffusion de certains plastifiants dans le PVC [75].

proportionnels à la masse molaire du plastifiant. Ils ont ainsi établi la relation de compensation présentée sur la Fig.1.22. Ainsi, plus les molécules sont grandes, plus elles se déplacent difficilement dans la matrice polymère.

A titre d'exemple, les paramètres d'Arrhenius des coefficients de diffusion D et d'évaporation β de plastifiants de grande taille sont donnés au Tab.1.7.

Plastifiant	D_0, m^2/s	E_{a_D}, $kJmol^{-1}$	β_0	E_{a_β}, $kJmol^{-1}$	Référence
DiDP	$8,29 \times 10^{-6}$	79	-	-	[75]
DiDP	-	-	$1,1 \times 10^{10}$	120	[49]
DnDP	-	-	$9,5 \times 10^{19}$	150	[71]
DnDP	$1,81 \times 10^{6}$	144	-	-	[76]
TOTM	-	114	-	-	[77]

Tableau 1.7 – Paramètres d'Arrhenius des coefficients de diffusion et d'évaporation de certains plastifiants du PVC.

1.4.3.2 Deshydrochloruration

La deshydrochloruration est la principale réaction chimique se produisant lors du vieillissement thermique en absence d'oxygène du PVC. Elle consiste en l'élimination d'atomes d'hydrogène et de chlore portés par des carbones voisins de la chaîne polymère. Cette réaction est résumée si-dessous :

$$-(CH_2CHCl)_n- \xrightarrow{\Delta} -(CH{=}CH)_n- + nHCl. \qquad \text{(VIII)}$$

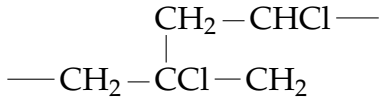
Une fois commencée, cette réaction se propage par élimination séquentielle de molécules de HCl (élimination en zip) [78], [79]. A basse température, il est généralement admis qu'il s'agit d'une réaction radicalaire. Ainsi, cette réaction peut être soit catalysée soit inhibée par l'oxydation suivant la valeur de la pression partielle d'oxygène. En effet, en défaut d'oxygène, les radicaux peroxy formés lors de l'oxydation attaquent le polymère pour former des hydroperoxydes et créer de nouveaux sites radicalaires susceptibles d'initier la deshydrochloruration. Cependant, quand l'oxygène est en excès, il va s'additionner rapidement sur ces sites radicalaires et ainsi, former de nouveaux radicaux peroxy qui vont empêcher la deshydrochloruration de se produire.

D'autres types de réaction de deshydrochloruration ont été proposés dans la littérature (de type ionique et moléculaire). Quel que soit le type de réaction considéré, la deshydrochloruration comporte trois étapes : un amorçage, une propagation avec formation des longues séquences de doubles liaisons conjuguées, et une terminaison.

1.4.3.2.1 Instabilités du PVC

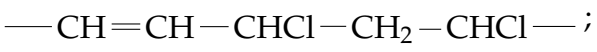
Beaucoup d'auteurs se sont interrogés sur les premiers actes d'amorçage de la deshydrochloruration sans parvenir à un consensus. En revanche, ils sont tombés d'accord sur le fait que ces actes impliqueraient des défauts structuraux (ou instabilités structurales) de la chaîne polymère. Ces défauts seraient majoritairement créés lors de la polymérisation du polymère [80]. Il s'agirait d'atomes de chlore labile [81]. D'après Geddes [82], l'unité monomère 'idéale' $-(CHCl-CH_2)_n-$ du PVC serait stable en-dessous de 200°C. La deshydrochloruration s'amorcerait donc au niveau de liaisons labiles qui déstabiliseraient les unités monomère voisines et ainsi, permettraient la propagation de la réaction radicalaire le long de la chaîne polymère. Les sites réactifs possibles sont :

- Le chlorure tertiaire [83], [84], [85], [78] :

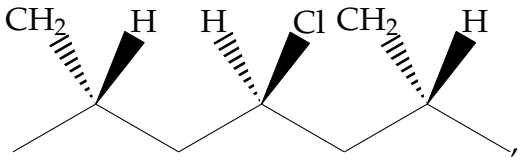


- Le chlorure allylique [86] (ainsi que 2-4-dichloro-n-butyl) qui peut apparaître dans le PVC lors de la polymérisation selon les mécanismes montrés dans la

référence [80] :



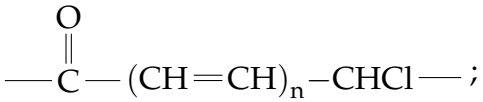
◦ Certaines conformations du PVC sont considérées comme plus vulnérables vis-à-vis de la deshydrochloruration comme la triade isotactique GTTG, [87] :



Même si leur réactivité est inférieure à celle du chlorure allylique [88] et du chlorure tertiaire, elles contribueraient de manière significative à la deshydrochloruration. D'une manière générale, les différentes conformations du PVC se rangent dans l'ordre de stabilité suivant :

isotactique < hétérotactique < syndiotactique ;

◦ La présence des produits d'oxydation [80], [89], par exemple le groupe carbonyle en α d'un chlorure allylique. Ce groupe résulte de l'oxydation rapide d'un méthylène allylique. Cependant, cette hypothèse a été rejetée par de nombreux auteurs.



◦ Des coupures de chaîne mécano-chimiques [80], par exemple sous l'action d'une contrainte de cisaillement pendant un procédé de mise en forme;

◦ La présence supposée de diverses impuretés souvent supposées mais jamais identifiées (car leur concentration est souvent inférieure au seuil de détection des méthodes d'analyse).

1.4.3.2.2 Propagation

La propagation englobe tous les mécanismes à l'origine de la formation de polyènes. Il existe plusieurs mécanismes de propagation proposés dans la littérature.

Mécanisme radicalaire. Les radicaux formés à partir des irrégularités structurales vues au paragraphe précédant vont arracher un atome d'hydrogène du PVC et ensuite créer une double liaison accompagnée d'un dégagement de HCl. Cependant, ce chemin réactionnel a été contesté par certains auteurs. Un schéma de propagation possible de cette réaction radicalaire est donné sur la Fig.1.23.

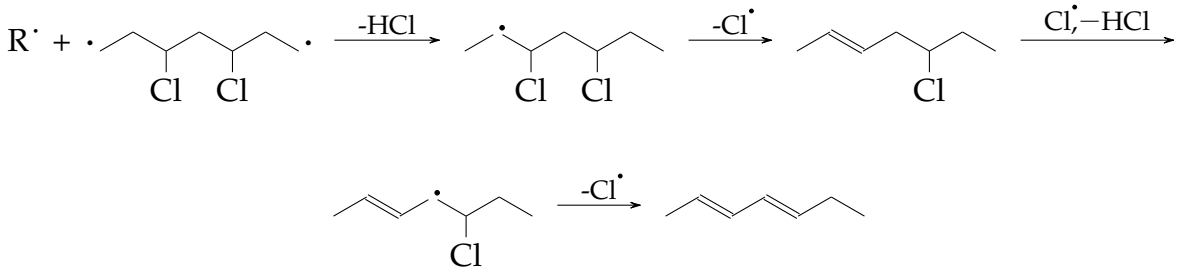


Figure 1.23 – Mécanisme radicalaire de deshydrochloruration [86].

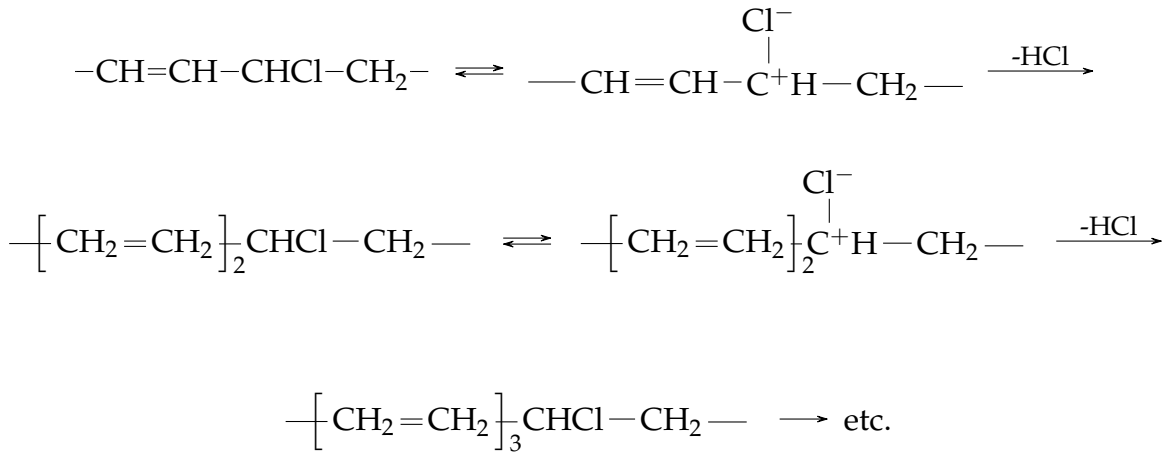
Le mécanisme radicalaire explique l'existence de coupures de chaîne et d'actes de réticulation dans le PVC, cette dégradation impliquant des résidus catalytiques qui conduisent à la formation de benzène.

Mécanisme ionique. Ce mécanisme propose que la séquence de doubles liaisons conjuguées se forme à partir d'une paire d'ions en position α des doubles liaisons qui pourrait également être vue comme un état quasi-ionique fortement polarisé à quatre centres (Fig.1.24(a)) [80].

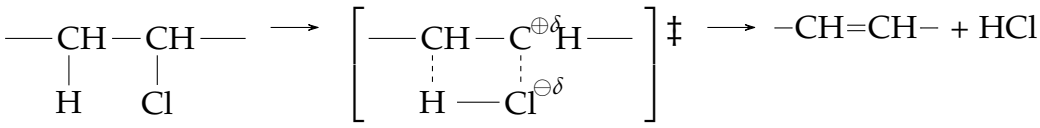
Ce mécanisme permet d'expliquer l'effet catalytique de HCl (Fig.1.24(b)).

Mécanisme d'Amer-Shapiro. Ce mécanisme se produit selon deux voies : (a) radicalaire ou (b) moléculaire (Fig.1.25).

Mécanisme moléculaire à six centres. Ce mécanisme s'amorce suivant l'une des réactions d'Amer-Shapiro (Fig.1.25) et se propage par élimination moléculaire d'HCl selon un mécanisme à six centres (Fig.1.26). La propagation s'arrête quand la conformation syndiotactique n'est plus rencontrée. D'après les références [78], [91] et [92], la réaction est possible uniquement quand un atome de chlore se trouve en position cis par rapport à un atome d'hydrogène. Si cette condition n'est pas remplie, la réaction de deshydrochloruration s'arrête.

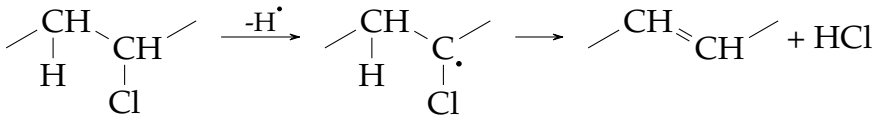


(a)

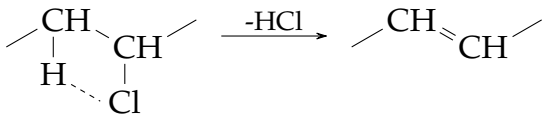


(b)

Figure 1.24 – Mécanisme ionique de deshydrochloruration.



(a)



(b)

Figure 1.25 – Mécanisme de deshydrochloration (a) radicalaire ou (b) moléculaire [90].

1.4.3.2.3 Terminaison

La réaction de terminaison est une réaction qui arrête la croissance des séquences polyène. Certains auteurs ignorent complètement l'existence de réactions de terminaison dans le schéma mécanistique de deshydrochloruration du PVC. En revanche, Wypych [69] cite plusieurs possibilités de terminaison par :

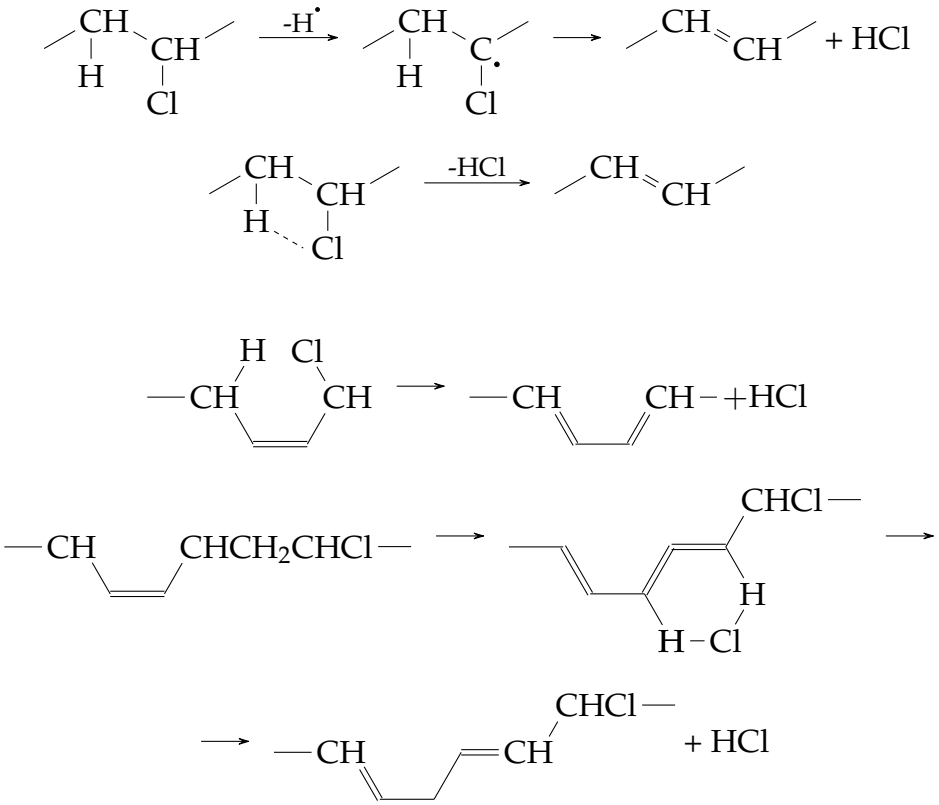


Figure 1.26 – Mécanisme de deshydrochloruration à six centres se produisant après un amorçage d'Amer-Shapiro (Fig.1.25).

- recombinaison des radicaux;
- réaction de Diels-Alder;
- cyclisation;
- réticulation;
- oxydation.

Sur la base de résultats de calcul de structures électroniques d'orbitales moléculaires, Wypych [69] conclut que la propagation de la deshydrochloruration devrait s'arrêter naturellement pour une certaine longueur de séquence polyène stable.

Geddes [82], [93] fait l'hypothèse que la croissance des polyènes le long de la chaîne polymère s'arrête quand la propagation rencontre une irrégularité structurale. Dans la référence [93], cet auteur essaie de vérifier cette hypothèse à partir de résultats de spectrométrie UV. En effet, les polyènes de longueurs différentes sont caractérisés par un

décalage de leur bande d'absorption UV entre 15000 et 36000cm^{-1}. Ainsi la distribution des longueurs de polyènes peut être mesurée. Il apparaît que la longueur de la plupart des polyènes n'excède pas $n = 10$. De plus, l'évolution de leur concentration se corrèle parfaitement avec la quantité d'HCl émis pendant le vieillissement thermique du PVC sous azote.

1.4.3.2.4 Effet de l'oxygène

La présence de l'oxygène modifie le déroulement de la deshydrochloruration du PVC, mais son rôle exact fait encore objet de nombreux débats entre les chercheurs.

Geddes [82] a observé un effet catalytique de l'oxygène sur la deshydrochloruration (Fig.1.27). L'accumulation de l'émission d'HCl pourrait s'expliquer par le fait que l'oxydation augmente le nombre des sites labiles et donc la vitesse d'amorçage de la deshydrochloruration.

Abbas et Sörvik [94] on trouvé que la vitesse de deshydrochloruration augmente linéairement avec le logarithme de la pression partielle d'oxygène (Fig.1.28). En même temps, ils n'observent pas de coupures de chaîne sous azote ni d'actes de réticulation sous oxygène. Ils en concluent que le site d'attaque le plus probable par l'oxygène est le méthylène allylique et que l'oxydation arrête la croissance des séquences polyène mais provoque la coupure β des chaînes macromoléculaires.

Dans la référence [95], les auteurs expliquent l'effet catalytique de l'oxygène par son interaction avec un état de transition à quatre centres conduisant à un transfert d'électrons.

1.4.3.2.5 Effet catalytique d'HCl

De nombreux auteurs ont observé que la deshydrochloruration est catalysée par l'HCl produit lors de cette réaction. D'après Winkler [86], cet effet n'existerait qu'en présence d'oxygène. Geddes [82] a montré, pour des films de PVC de différentes épaisseurs, que la quantité d'HCl libérée par unité de temps est inversement proportionnelle à l'épaisseur (Fig.1.29). L'auteur explique ce résultat par le fait que les molécules d'HCl seraient confinées dans les couches profondes de l'échantillon et donc, que la cinétique d'émission d'HCl serait contrôlée par la diffusion.

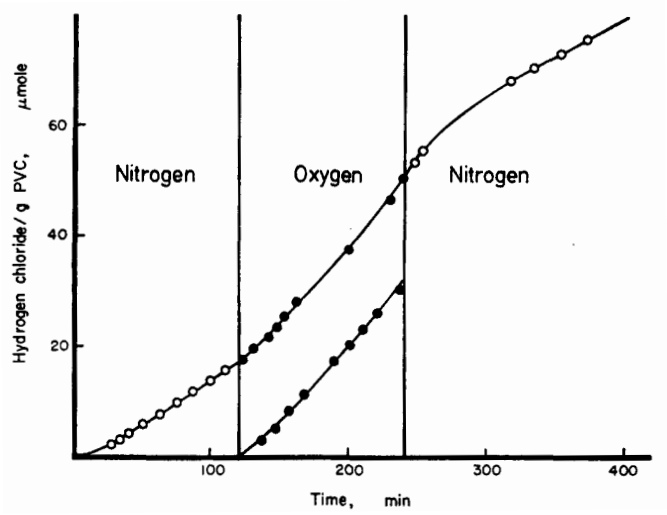


Figure 1.27 – Deshydrochloruration du PVC à 182, 5°C dans des atmosphères alternées d'azote et d'oxygène [93].

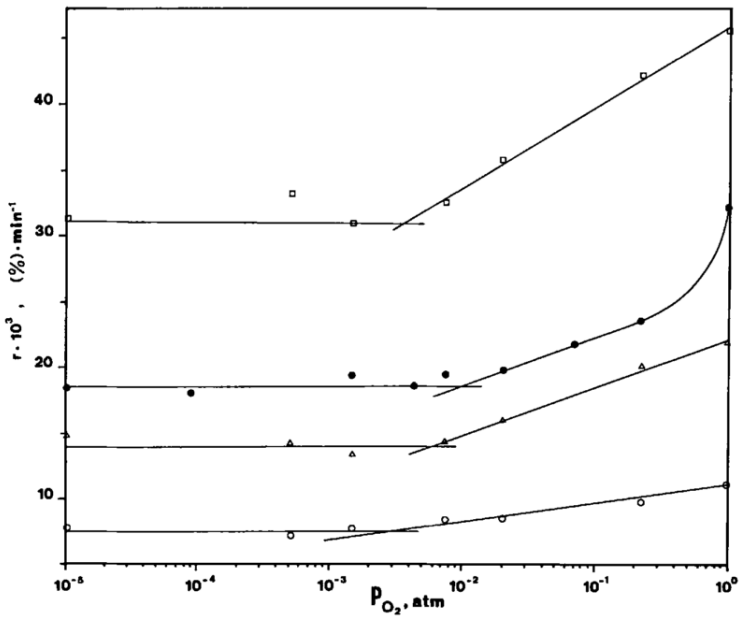


Figure 1.28 – Dependance de la vitesse de la deshydrochloruration avec la pression partielle d'oxygène entre 180 et 200°C [94].

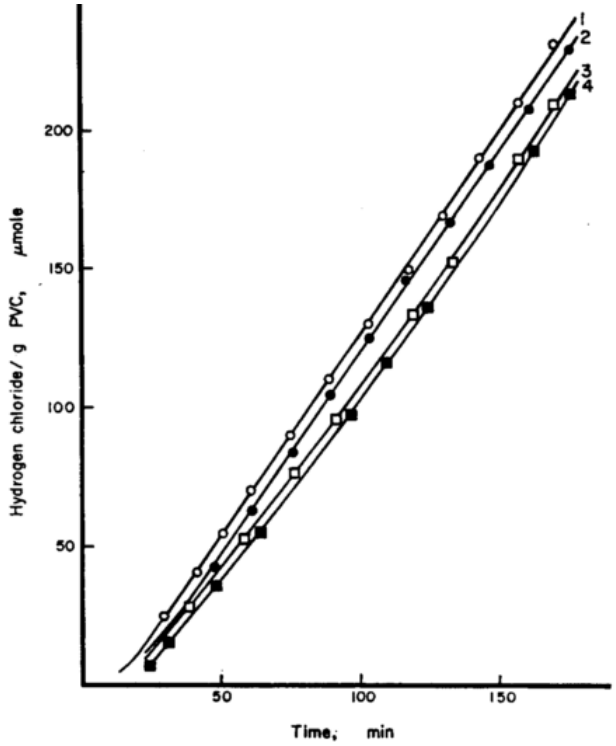


Figure 1.29 – Effet de l'épaisseur des films de PVC sur la vitesse de la deshydrochloruration : poudre (1), films d'épaisseur 0,20mm (2), 0,35mm (3) et 0,90mm (4) [82].

Aux fortes conversions, Bacaloglu *et al.* [96] observent une augmentation de la vitesse de deshydrochloruration avec le temps qu'ils attribuent à une catalyse de la réaction par la production d'HCl. Cependant, cette hypothèse est difficile à vérifier car il faudrait déjà connaître la vitesse de réaction en absence d'HCl. De plus, on préfère plutôt procéder à des vieillissements thermiques dans des atmosphères enrichies en HCl. Cependant, on ne peut pas accélérer infiniment le vieillissement, car il existe un seuil de solubilité d'HCl dans le PVC.

Palma et Carenza [79] ont trouvé un effet catalytique de HCl dès 80°C et l'ont expliqué à partir d'un mécanisme radicalaire. D'après Starnes [80], il s'agirait plutôt d'un mécanisme ionique (comme décrit sur la Fig.1.24(b)) : HCl interagirait avec la double liaison et provoquerait la rupture de la liaison C−Cl.

Endo et Emori [81] ont réalisé des essais de vieillissement thermique du PVC sous forte pression d'azote et en immersion dans l'eau. Ils ont trouvé une grande différence entre les vitesses de dégradation de ces deux types de vieillissement qu'ils ont attribuée à un effet catalytique de HCl. En effet, la dissolution de HCl dans l'eau conduirait à

une réduction de la vitesse de dégradation.

1.4.3.3 Oxydation

La présence d'oxygène n'a pas d'influence sur l'étape d'amorçage de la deshydrochloruration. Par contre, l'oxydation inhibe l'étape de propagation de la deshydrochloruration par addition d'oxygène sur les radicaux. Le schéma simplifié est proposé sur la Fig.1.30. Les polyènes résultant de l'élimination d'HCl peuvent s'oxyder pour former des radicaux peroxy et ensuite, des hydroperoxydes. Lors de son oxydation, le PVC subit également des coupures de chaîne et une réticulation. Tout ceci amène une perte des propriétés mécaniques du PVC.

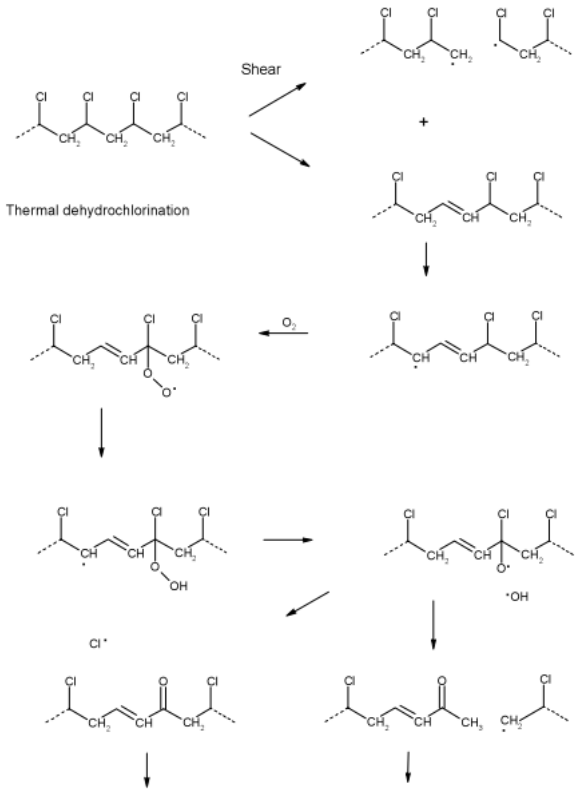


Figure 1.30 – Schéma simplifié de thermo-oxydation du PVC [96].

1.4.3.4 Stabilisation

Le PVC peut être stabilisé contre la deshydrochloruration. Les stabilisants interviennent dans les différents étapes de cette réaction par (Fig.1.31) :

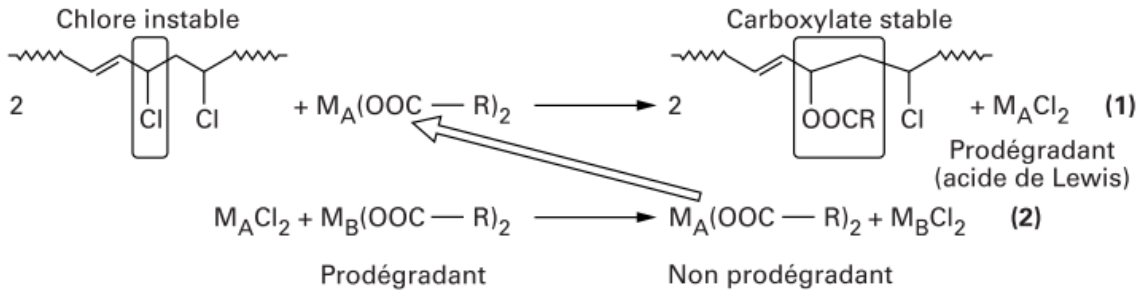


Figure 1.31 – Action des savons métalliques sur le PVC [97]

- Élimination des chlores labiles du PVC;
- Absorption de HCl dégagé afin d'éviter son effet catalytique;
- Blocage du développement des polyènes pour éviter la décoloration du matériau.

Pour garantir la durabilité du matériau, plusieurs choix de compound sont possibles. Ainsi, il existe trois grandes familles de stabilisants [97] :

- Stabilisants à base de plomb
- Organoétains
- Savons métalliques

Ces stabilisants peuvent également être utilisés en combinaison avec des co-stabilisants organiques ou non-organiques pour améliorer l'efficacité de la stabilisation.

Les savons métalliques stabilisent le PVC selon le mécanisme décrit par Frye et Horst [98]. Leur action dépend du type de métal associé. À titre d'exemple, les savons à base de Ca captent facilement les molécules HCl (Fig.1.32), alors que ceux à base de Zn, en plus, substituent les chlores labiles, en particulier les chlorures allyliques. Les

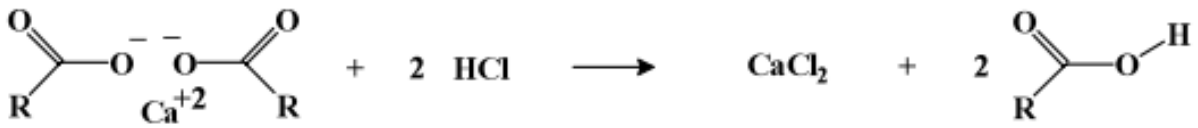


Figure 1.32 – Action du carboxylate de Ca.

savons métalliques à base de Zn ou Cd sont souvent utilisés en combinaison avec les carboxylates de Ba ou Ca pour minimiser l'effet catalytique des chlorures métalliques formés pendant les premières étapes de stabilisation (Fig.1.33). En effet, la deshydrochloruration s'accélère de manière violente en présence d'acides de Lewis comme $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$,$GeCl_4$, $SnCl_2$ et $GaCl_3$ [96].

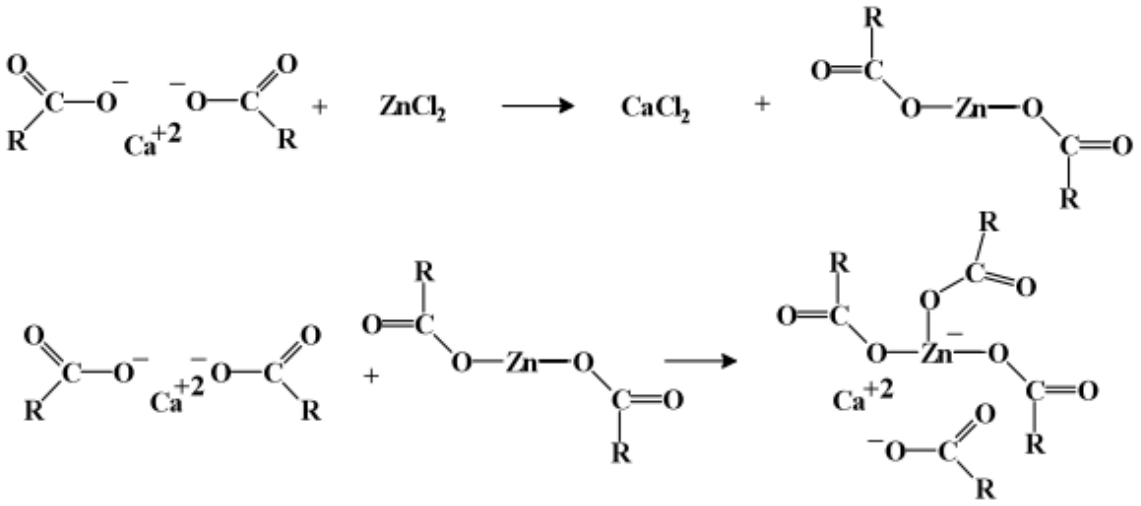


Figure 1.33 – Effet synergique entre les actions des carboxylates de Zn et de Ca.

1.4.3.5 Compétition entre vieillissement chimique et vieillissement physique

Plusieurs mécanismes chimiques et physiques peuvent intervenir au cours du vieillissement thermique du PVC. Il vont prédominer à tour de rôle en fonction des conditions de vieillissement.

Dans le cas du PVC plastifié par DEHP, Ekelund *et al.* [74] ont trouvé que la deshydrochloruration et la perte physique du plastifiant démarrent en même temps à $130 - 140°C$, alors qu'en-dessous de $50°C$ la deshydrochloruration est 100 fois plus lente que la perte de plastifiant. D'après Beltràn [99], l'évaporation du plastifiant se produit avant que soit détectée la deshydrochloruration.

Jimenez *et al.* [100] montrent que l'énergie d'activation de la perte physique du DOP est inférieure à l'énergie d'activation de la deshydrochloruration du PVC (111 contre $145 kJmol^{-1}$).

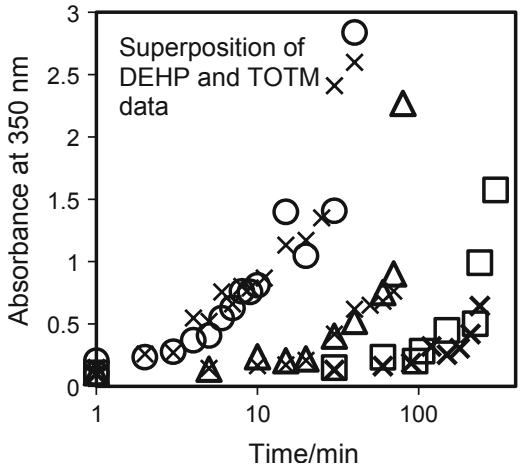


Figure 1.34 – Comparaison par spectrométrie UV à 350nm de l'accumulation des polyènes au cours du vieillissement thermique à 200°C - ◯, 180°C - △ et 160°C - □ dans l'air du PVC plastifié par DEHP et TOTM - × [77].

Dans la référence [77], les vitesses de dégradation chimique du PVC plastifié par le DEHP et le TOTM ont été comparées (Fig.1.34). Les auteurs ont trouvé les mêmes vitesses pour ces deux plastifiants et donc, les mêmes lois d'Arrhenius.

Les produits de dégradation du PVC pourraient affecter le plastifiant [61]. Les plastifiants contenant les groupements ester sont potentiellement vulnérables à l'action d'HCl. Ils peuvent subir une hydrolyse en présence de cet acide. Cependant, aucun mécanisme de dégradation n'a encore été proposé à notre connaissance.

L'analyse thermogravimétrique fournit des informations intéressantes sur l'évaporation du plastifiant et des produits de dégradation de faible masse molaire. Cependant, utilisée seule, cette technique ne différencie pas la perte de masse due au départ du plastifiant, de celle due à la deshydrochloruration. De plus, la stabilité de certains plastifiants est affectée par la dégradation de la matrice, et inversement, la stabilité de la matrice est affectée par les produits de dégradation de certains plastifiants. A titre d'exemple, il a été montré que certains plastifiants augmentent la stabilité du PVC [61], alors que d'autres la diminuent. Beltràn et Marcilla [99] ont observé que le DOP, le DBP et le DiDP repoussent vers des températures plus élevées le début de la dégradation du PVC plastifié, mais leur présence augmente la vitesse de deshydrochloruration. Wypych [69] explique ces résultats d'abord par un effet diluant du plastifiant, qui réduit la probabilité de la deshydrochloruration, et ensuite par une polarisation ionique

qui augmente cette probabilité.

En conclusion, à basse température, la perte physique du plastifiant est le mécanisme prédominant, alors qu'à haute température, perte physique de plastifiant et deshydrochloruration cohabitent, ce qui nécessite leur découplage et complique l'analyse et l'interprétation des résultats expérimentaux.

1.4.4 Conséquences du vieillissement aux échelles supérieures

1.4.4.1 Échelle macromoléculaire

Les phénomènes chimiques qui impactent la structure à l'échelle macromoléculaire sont les coupures S et les soudures (c'est-à-dire les actes de réticulation) X de chaîne (Fig.1.35). Les différents types de coupures de chaîne sont : la dépolymérisation, les coupures statistiques qui se produisent aléatoirement le long de la chaîne macromoléculaire, et les coupures sélectives qui se produisent sur un site préférentiel particulièrement vulnérable. Les deux principaux types de soudures de chaîne sont le couplage des radicaux et l'addition des radicaux sur les doubles liaisons.

Les coupures de chaîne statistiques se produisent pendant les étapes d'amorçage (Iu), (Ib) et (Im) de la réaction en chaîne d'oxydation. Les soudures de chaîne se produisent pendant les étapes de terminaison (IV)-(VI) de la réaction en chaîne d'oxydation. Dans le cas d'un polymère linéaire, les relations de Saïto [101], [102] établissent le lien entre les concentrations des coupures de chaîne S et des actes de réticulation X et les

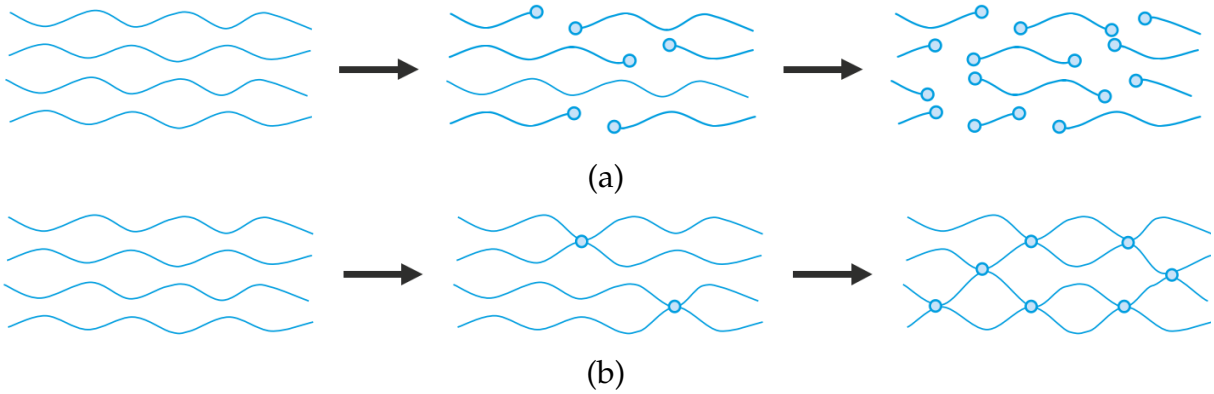


Figure 1.35 – Représentation schématique des actes de coupure (a) et de soudure (b) de chaîne [8].

masses moléculaires moyennes :

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n_0}} = S - X, \tag{1.21}$$

$$\frac{1}{M_W} - \frac{1}{M_{W_0}} = \frac{S}{2} - 2X, \tag{1.22}$$

M_n, M_{n_0}, M_W et M_{W_0} étant respectivement les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids avant et après vieillissement.

Dans le cas d'un polymère tridimensionnel, la relation ci-dessous établit le lien entre les concentrations de coupures de chaîne S et d'actes de réticulation X et la concentration en chaînes élastiquement actives (c'est-à-dire les segments de chaîne entre nœuds de réticulation) [103] :

$$\nu - \nu_0 = 2X - \psi S, \tag{1.23}$$

avec $\psi = 3$ pour un réseau composé de nœuds trifonctionnels et $\psi = 1$ pour un réseau composé de nœuds tetrafonctionnels.

1.4.4.1.1 Conséquences des coupures de chaîne

Les coupures de chaîne vont impacter les températures de changement d'état physique du polymère, à commencer par la température de transition vitreuse. Dans le cas du polymère linéaire, la relation de Fox-Flory [104] permet d'établir un lien entre la masse molaire moyenne et la T_g :

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{k_{FF}}{M_n}$$

avec T_g la température de transition vitreuse, $T_{g\infty}$ la température de transition vitreuse du même polymère mais de longueur infinie, et k_{FF} la constante de Fox-Flory. Cette équation peut être réécrite :

$$T_g - T_{g_0} = -k_{FF}\left(\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n_0}}\right). \tag{1.24}$$

En introduisant la relation de Saïto dans cette équation, il vient :

$$T_g - T_{g_0} = -k_{FF}\,(S - X)\,, \tag{1.25}$$

où T_{g_0} et T_g sont les valeurs de la température de transition vitreuse avant et après vieillissement.

Dans le cas d'un polymère tridimensionnel, la relation de Di Marzio [105] permet d'établir un lien entre la concentration en chaînes élastiquement actives ν et la T_g :

$$T_g = \frac{T_{g_l}}{1 - \frac{2}{f} K_{DM} F \nu}, \tag{1.26}$$

où f est la fonctionnalité des nœuds, F est le paramètre de flexibilité, K_{DM} est la constante de Di Marzio, ν est la concentration de chaînes élastiquement actives et T_{g_l} est la température de transition vitreuse d'un polymère linéaire contenant toutes les unités structurales sauf les nœuds de réticulation. Cette relation peut être réécrite [106] :

$$\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_{g_0}} = -\frac{2K_{DM}F}{f T_{g_l}}(\nu - \nu_0) \tag{1.27}$$

en introduisant la relation (1.23) dans cette équation, il vient :

$$\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_{g_0}} = -\frac{2K_{DM}F}{f T_{g_l}}(\psi S - 2X). \tag{1.28}$$

La température de fusion peut également être modifiée lors du vieillissement. Ainsi dans un polymère semi-cristallin à phase amorphe caoutchoutique, les coupures de chaîne ont comme conséquence la libération de courts segments de chaîne du réseau d'enchevêtrements qui vont migrer jusqu'à la surface des lamelles cristallines et s'organiser pour conduire à leur épaississement. Ce phénomène est appelé chimicristallisation. La relation de Gibbs-Thompson peut alors être utilisée pour calculer l'augmentation correspondante de la température de fusion. Elle s'écrit :

$$l_c = \frac{2\sigma_e}{\rho_c \Delta H_f^0} \frac{T_f^0}{T_f^0 - T_f}, \tag{1.29}$$

où l_c est l'épaisseur des lamelles cristallines, σ_e est l'énergie de surface du cristal, ρ_c est la densité de la phase cristalline, ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion du cristal (c'est-à-dire du polymère 100% cristallin), T_f^0 est la température de fusion du cristal parfait.

Gedde *et al.* [107] ont observé une augmentation de la taille des cristaux dans le polyéthylène réticulé (PELX) qui serait due à des coupures des chaîne. Dans la référence [108], l'épaississement des lamelles par chimicristallisation est proposé pour expliquer la fragilisation précoce des polyoléfines à des taux de conversion relativement faibles du processus d'oxydation. Une valeur critique de l'espace interlamellaire de $l_{a_F} = 6 - 7$nm a été trouvée pour le PE.

Dans la référence [109], la masse molaire critique M_F correspondante en-dessous de laquelle l'allongement à la rupture du PE chute de manière catastrophique est de l'ordre de 90kgmol^{-1} (Fig.1.36). L'amincissement de l'épaisseur de phase amorphe entre deux lamelles cristallines empêche le développement de la plasticité, et le matériau adopte un comportement fragile.

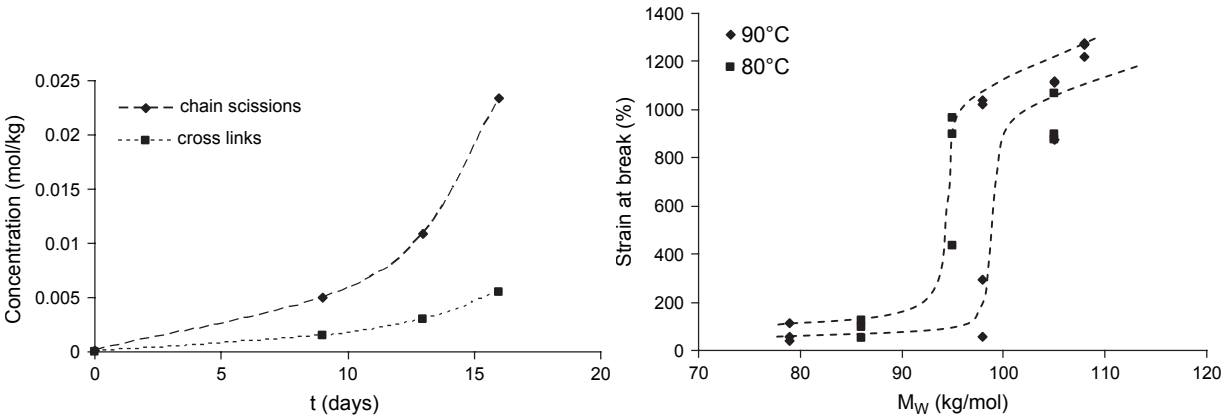


Figure 1.36 – (a) Évolution des concentrations d'actes de coupure de chaîne S et de réticulation X dans le PE au cours de son vieillissement thermique dans l'air à 80 et 90°C. (b) Allongement à la rupture du PE en fonction de sa masse molaire moyenne [109].

Pour le polypropylène (PP), une augmentation drastique de la concentration des produits d'oxydation (carbonyles) a été observée après que sa masse molaire ait atteint une valeur critique de l'ordre de 200kgmol^{-1} [110]. Les produits d'oxydation ne peuvent donc pas être choisis pour déterminer un critère de fin de vie pour ce matériau.

1.4.4.2 Échelle macroscopique

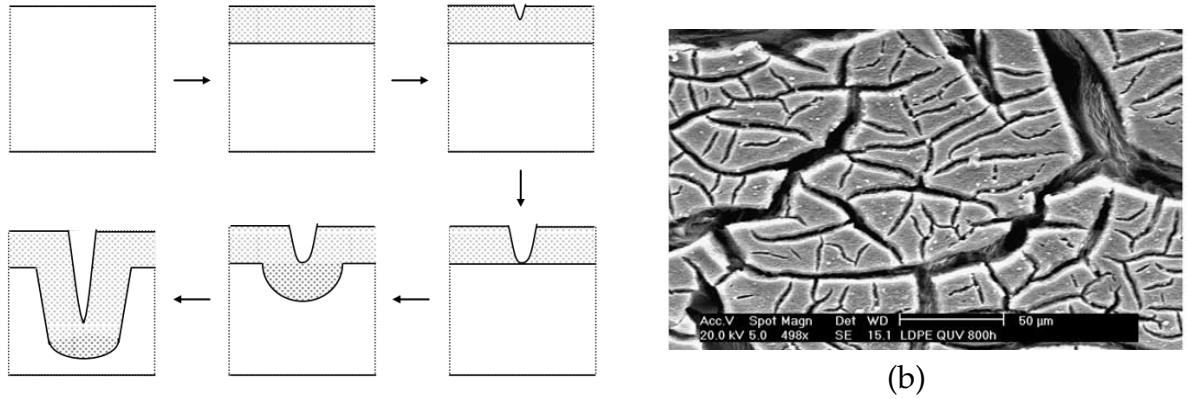
Des nombreuses données de vieillissement thermique ont été accumulées concernant l'évolution des propriétés d'utilisation du PVC et du PE. On constate que les propriétés mécaniques (aussi bien élastiques qu'à la rupture) de ces deux matériaux sont modifiées.

Beaucoup d'études ont été consacrées au vieillissement électrique sous haute tension d'isolants en polymère de différentes compositions, mais très peu à leur vieillissement thermique. Or, la température est le facteur-clé dans le cas du dimensionnement d'un câble électrique basse tension dans un véhicule. Force est de constater qu'il existe peu de données sur l'évolution des propriétés diélectriques des isolants en polymère, en particulier sur la constante diélectrique ou le facteur des pertes diélectriques, en environnement automobile.

1.4.4.2.1 PELX

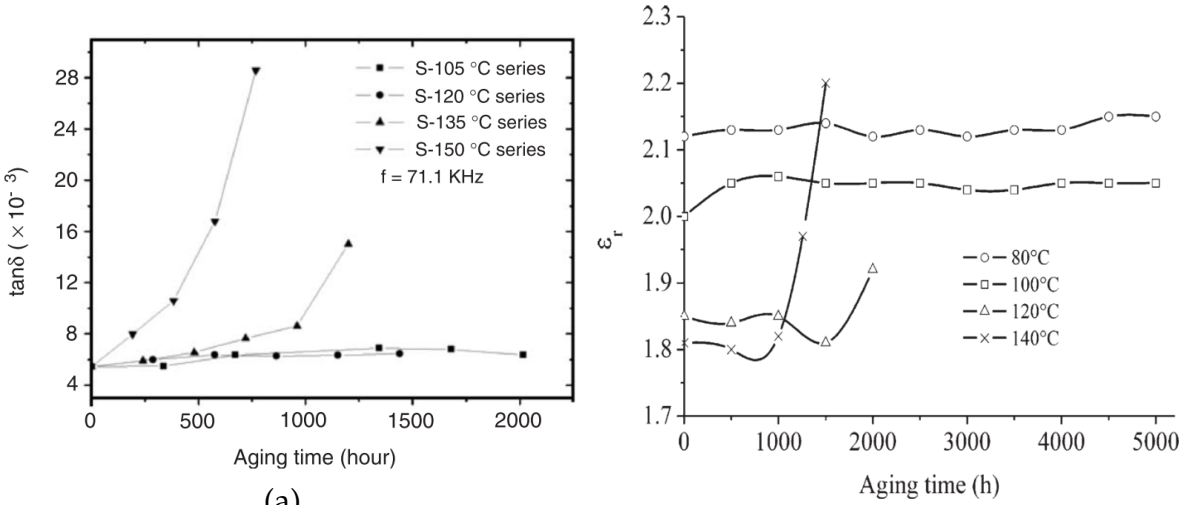
Anandakumaran et Stonkus [111] ont observé une forte diminution de l'allongement à la rupture du (PELX) après consommation complète de ses antioxydants (TIO $\sim$ 0min, formation de carbonyles) au cours de son vieillissement thermique dans l'air entre 115 et 145°C. Cette fragilisation est observée dans le cas d'une oxydation hétérogène qui s'accompagne d'un retrait "contrarié" de la couche oxydée [24]. Elle se traduit par la formation et la propagation de fissures dans la couche oxydée. Ce mécanisme est détaillé sur la Fig.1.37.

D'autres auteurs ont observé une augmentation du facteur de pertes diélectriques $\tan\delta$ quand la température de vieillissement devient supérieure à 135°C [114], [113]. En revanche, l'évolution de la permittivité relative ε_r est très faible comparée à celle de $\tan\delta$ (Fig.1.38). Le même type de comportement a été observé dans la référence [115]. Dans ce cas, il est accompagné d'une diminution de la tension seuil d'apparition des décharges partielles. Une diminution de la résistivité volumique a aussi été observée dans la référence [113] au cours d'un vieillissement thermique dans l'air entre 105 et 150°C.



(a) (b)

Figure 1.37 – (a) Mécanisme de propagation de fissures dans une couche oxydée [36]. (b) Observation au MEB de la surface du LDPE après 1200h de vieillissement dans une enceinte climatique QUV selon les conditions proposées par la norme ASTM G53-96 [112].



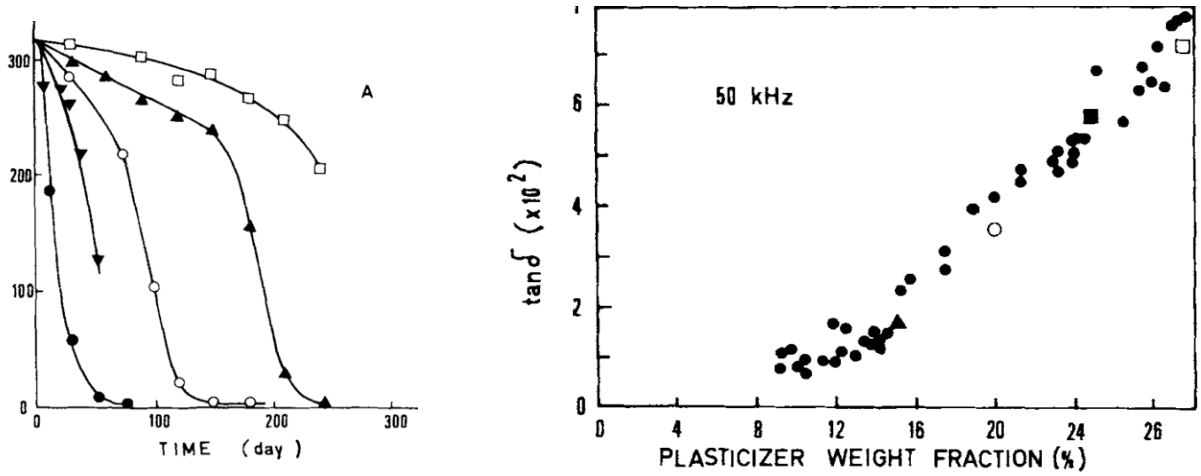
(a) (b)

Figure 1.38 – Évolution du facteur de pertes diélectriques (a) [113] et de la permittivité relative (b) pendant le vieillissement thermique du PELX dans l'air à différentes températures (sous tension de 2kV à une fréquence de 50Hz) [114].

1.4.4.2.2 PVC

D'une manière générale, l'ensemble des propriétés physiques et mécaniques des polymères sont modifiées au passage de la température de transition vitreuse. Or, comme vu au paragraphe 1.4.3.1.4, la perte de plastifiant va conduire à une augmentation progressive de la transition vitreuse et donc à une vitrification progressive du PVC. Ainsi, Audouin *et al.* [116] ont mis en évidence une chute de l'allongement à

la rupture (Fig.1.39 (a)) qui, d'après les auteurs, coïncide avec le moment où le PVC devient vitreux. En parallèle, ils ont trouvé que le facteur de pertes diélectriques tan δ diminue avec la fraction massique de plastifiant DnDP (Fig.1.39 (b)).



(a) (b)

Figure 1.39 – (a) Évolution de l'allongement à la rupture du PVC plastifié par le DnDP au cours du vieillissement thermique à 85°C, 95°C, 105°C, 110°C, 120°C dans des étuves ventilées. (b) Variation du facteur de pertes diélectriques avec la quantité résiduelle de plastifiant DnDP [116].

Djidjelli *et al.* [117] ont observé le même type de comportement de tan δ pour un PVC modèle plastifié par différentes fractions massiques de mélanges de DOP et DiDP.

Linde et Gedde [118] ont observé le même type de comportement de l'allongement à la rupture pour un PVC industriel plastifié par un mélange de DiDP et DEHP. Ils ont aussi trouvé que le module d'Young E du PVC augmente linéairement avec le logarithme du temps (Fig. 1.40) jusqu'à atteindre la valeur du module d'Young du PVC vitreux qui est de l'ordre de 2GPa [60]. Dans cette étude, les auteurs supposent que la perte du plastifiant par évaporation est le principal mécanisme responsable de ce comportement.

Cependant, Ekelund *et al.* [120] ont trouvé que l'évolution des propriétés mécaniques l'isolant et la gaine en PVC d'un câble électrique de centrale nucléaire n'est pas causée par le même mécanisme physico-chimique. Pour la gaine, ils ont trouvé le même type d'évolution de comportement mécanique décrit dans les paragraphes précédents et causé par la perte du plastifiant. En revanche, bien que le plastifiant ne quitte pas l'isolant, ils ont quand même observé une diminution de l'allongement

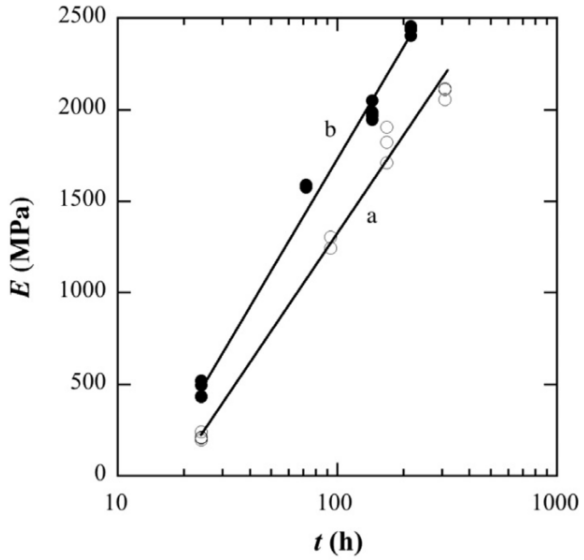


Figure 1.40 – Évolution module d'Young du PVC plastifié par un mélange de DiDP et DEHP au cours de son vieillissement thermique à 110°C (○) et 120°C (●) dans des étuves ventilées.

à la rupture et une augmentation du module d'Young de l'isolant, mais cette fois-ci causée par la deshydrochloruration du PVC. La variation en température de ces deux propriétés mécaniques obéirait, selon les auteurs, à une loi d'Arrhenius.

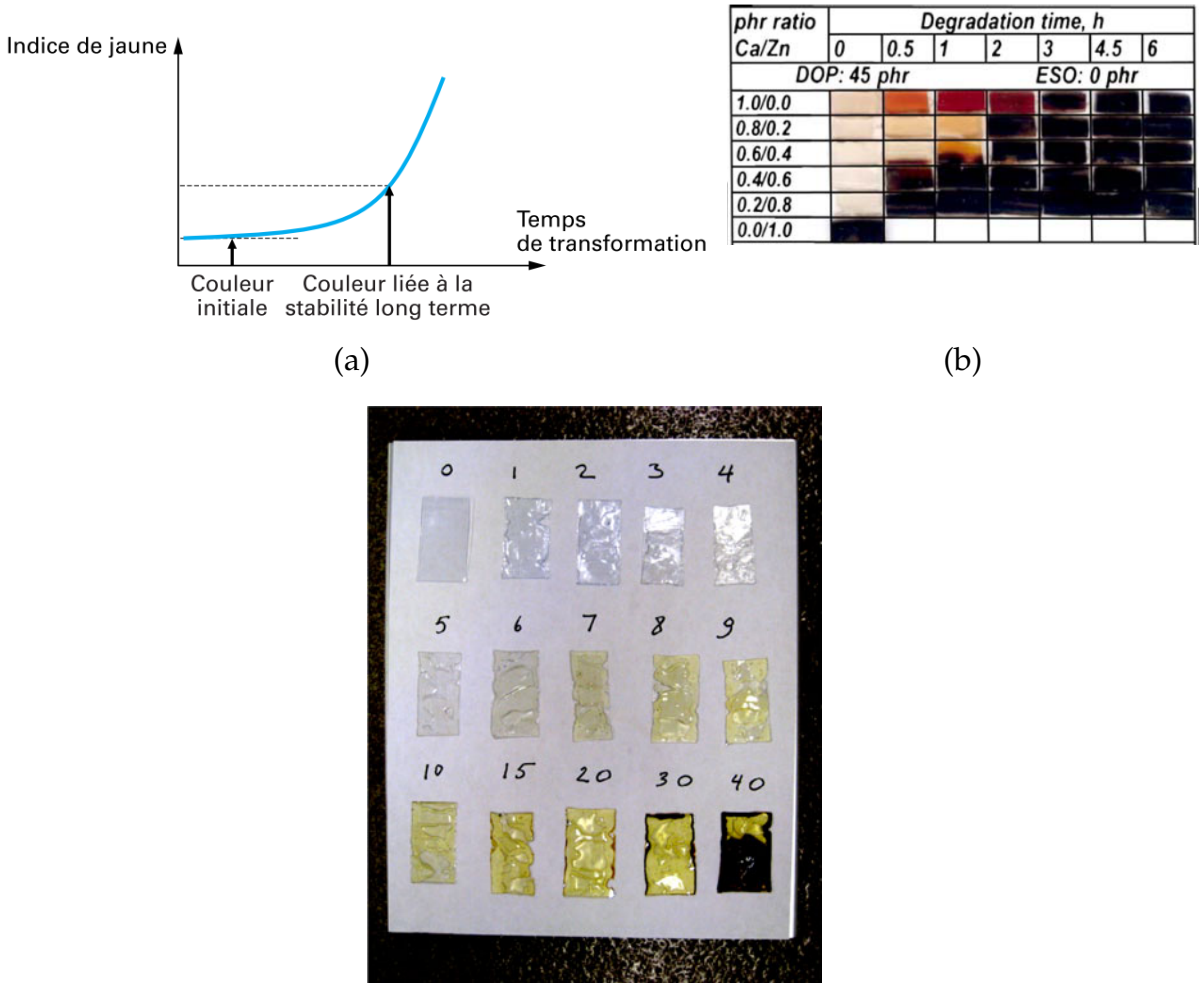
Enfin, la deshydrochloruration affecte les propriétés optiques du PVC. En fait, tout changement de polarité résultant d'une transformation chimique du polymère impacte ses propriétés optiques comme on va le voir en détail ou prochain paragraphe. Les doubles liaisons formées lors de la deshydrochloruration absorbent dans le proche UV et donc, provoquent le changement de couleur. Lorsque la longueur de conjugaison augmente, le PVC passe tour à tour par des colorations jaune, brun et noir [69], [93] (Fig.1.41). L'indice de jaunissement est souvent utilisé comme mesure de la décoloration du PVC. D'après Winkler [86], une décoloration apparaîtrait dès 7 liaisons conjuguées.

1.5 Phénomènes de polarisation dans un polymère

La compréhension et la maîtrise du comportement diélectrique du matériau nécessite l'analyse de pertes diélectriques dans son environnement d'utilisation, c'est-

à-dire en fonction de paramètre tels que le voltage, la fréquence et la température. L'instabilité thermique peut être la conséquence de pertes diélectriques significatives entraînant la déchéance du matériau. Le paragraphe suivant éclaire l'influence de la structure moléculaire sur les propriétés diélectriques de l'isolant.

Les changements aux différentes échelles structurales du polymère vont entrainer



(a) (b)

(c)

Figure 1.41 – (a) Schématisation de l'évolution de l'indice de jaunissement du PVC [97] au cours d'une transformation chimique; (b) Décoloration du PVC plastifié par le DOP et stabilisé par un mélange de stéarates de Zn/Ca [119] au cours de son vieillissement thermique dans l'air à 175°C. (c) Décoloration du PVC plastifié par le DEHP au cours de son vieillissement thermique dans l'air à 200°C (le temps de vieillissement est renseigné en minutes au-dessus de chaque échantillon).

l'évolution du comportement du matériau au niveau macroscopique. Ce changement peut être indésirable et altérer les propriétés d'utilisation. Nous avons vu que pour les gaines des câbles électriques, les propriétés mécaniques sont importantes pour assurer l'intégrité de l'isolation et les propriétés diélectriques sont autant importantes pour garantir la fonction d'isolation.

1.5.1 Différents types de polarisation

La polarisation diélectrique d'un matériau est la réponse de celui-ci à un champ électrique appliqué. Il provoque une redistribution de la densité électronique, créant ainsi de nouveaux dipôles induits et changeant le champ local. Elle est caractérisée par le moment dipolaire par unité de volume **P**. Dans un polymère, il existe plusieurs phénomènes qui se produisent à différentes échelles et qui contribuent à la polarisation totale (Fig.1.42).

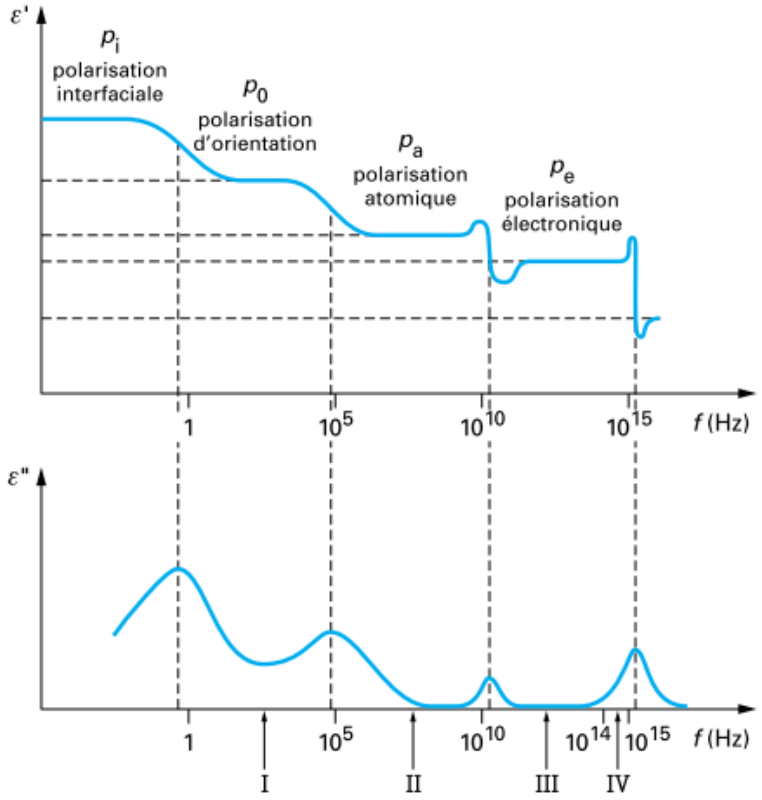


Figure 1.42 – Contribution des différents types de polarisation à la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique complexe en fonction de la fréquence du champ électromagnétique [121] (issu des références [122] et [123]).

1.5.1.1 Polarisation électronique

Elle résulte d'un déplacement du nuage électronique des atomes, ce qui engendre un dipôle induit. Cette polarisation apparaît à très haute fréquence puisque les électrons ne subissent quasiment pas de relaxation et répondent à la sollicitation électromagnétique quasi-instantanément (le temps caractéristique du phénomène est de l'ordre de 10^{-15}s) en raison de leur grande mobilité (Fig.1.42). La polarisation électronique $\mathbf{P}_e$ s'écrit de façon suivante :

$$\mathbf{P}_e = N\alpha_e\mathbf{E} \tag{1.30}$$

où N est le nombre des atomes par unité de volume (concentration), α_e est la polarisabilité électronique, $\mathbf{E}$ est le vecteur du champ électrique appliqué. Cette grandeur est souvent indépendante de la fréquence jusqu'au domaine infrarouge.

1.5.1.2 Polarisation atomique

En absence de dipôles permanents, sous l'action du champ électrique, les atomes changent de position les uns par rapport aux autres au sein du solide et ainsi, il apparaît des moments dipolaires supplémentaires. La polarisation atomique $\mathbf{P}_a$ s'exprime ainsi :

$$\mathbf{P}_a = N\alpha_a\mathbf{E} \tag{1.31}$$

où α_a est la polarisabilité atomique. Comme la fréquence de coupure pour cette polarisation est de l'ordre de 10^{10}Hz (Fig.1.42), elle se superpose donc à la polarisation électronique.

1.5.1.3 Polarisation d'orientation (polarisation de Debye)

Ce type de polarisation existe pour les matières qui contiennent des dipôles permanents. En absence d'un champ externe, le dipôle résultant est nul car leur orientation est distribuée de manière aléatoire dans le matériau. Soumis au champ, les dipôles s'alignent préférentiellement dans la direction du champ, ainsi il apparaît un moment dipolaire supplémentaire.

La facilité d'alignement des groupements polaires est très affectée par leur mobilité. La mobilité des dipôles permanents, à son tour, est affectée par la viscosité et donc par la température. C'est une des raisons pour laquelle ε varie avec la température, surtout pour les fréquences de sollicitation où la polarisation de Debye devient importante, c'est-à-dire en dessous de 10^3Hz (Fig.1.42). La polarisation d'orientation confère aux matériaux une valeur relativement élevée de la permittivité relative ε_r, des pertes diélectriques élevées et une forte dépendance de la constante diélectrique avec la température. Pour ce type de polarisation $\mathbf{P}_d$:

$$\mathbf{P}_d = N\alpha_d \mathbf{E}$$

la polarisabilité dipolaire α_d s'exprime par :

$$\alpha_d = \frac{\mu^2}{3k_B T},$$

où μ est le moment dipolaire permanent de la molécule ou du groupement, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température absolue. Notons que le PVC contient des dipôles permanents. En effet, la liaison C−Cl est polarisée car elle possède une distribution inégale des charges entre les deux atomes. Ce polymère est donc sensible à la polarisation d'orientation.

1.5.1.4 Polarisation d'interface

Ce mécanisme apparaît uniquement dans des milieux hétérogènes. A l'interface de deux milieux de permittivités diélectriques différentes, les charges libres s'accumulent. La forme des inclusions, ainsi que les constantes diélectriques de chaque phase, jouent un rôle important pour la polarisation d'interface.

A basse fréquence, ces quatre types de polarisation se produisent simultanément. Leur contribution disparaît tour à tour avec l'augmentation de la fréquence. En général, les mesures de spectroscopie diélectrique sont réalisées à basse fréquence (entre 10^2 et 10^9Hz), où tous ces types de polarisation décrits auparavant contribuent. En résumé,

la polarisation, au sens le plus général, s'écrit comme suit :

$$\mathbf{P} = N\left(\alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu^2}{3k_BT}\right)\mathbf{E} = N\langle\mathbf{p}\rangle. \tag{1.32}$$

1.5.2 Polarisation d'un matériau diélectrique

Quand le champ électrique est appliqué à un matériau diélectrique, la réponse de ce milieu consiste en réarrangement des électrons, des atomes et des molécules lui appartenant. Ainsi, un moment dipolaire par unité de volume apparaît. Cette grandeur est appelée la polarisation électrique **P**:

$$\mathbf{P} = \sum_i N_i\langle\mathbf{p}_i\rangle, \tag{1.33}$$

où $\mathbf{p}_i$ est le moment dipolaire de la i-ème espèce du milieu moyenné sur le volume élémentaire pris dans un point d'espace et N_i est le nombre de molécules de la i-ème espèce par unité de volume moyen.

Le champ de déplacement **D** est défini comme :

$$\mathbf{D} \equiv \varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P},$$

avec ε_0 étant la permittivité du vide. Toujours en supposant que la réponse du système au champ électrique est linéaire, ce qui est judicieux pour des champs appliqués faibles, et que le milieu est isotrope, la polarisation induite est colinéaire avec le champ électrique et la relation entre ces deux grandeurs est linéaire :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0\chi\mathbf{E}, \tag{1.34}$$

où χ est la susceptibilité diélectrique du milieu. Ainsi, **D** et **E** sont également colinéaires, et la constante de proportionnalité entre ce deux grandeurs est la permittivité diélectrique absolue ε :

$$\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}, \tag{1.35}$$

avec :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi) . \tag{1.36}$$

Dans un diélectrique avec un arrangement dense de molécules, l'interaction intermoléculaire devient considérable. Les molécules induisent leur propre champ, l'effet de l'interaction coulombienne est non-négligeable. Ainsi, le champ "vu" réellement par les molécules $\mathbf{E}_i$ est différent du champ macroscopique appliqué $\mathbf{E}$. Ceci est le cas des liquides et des solides.

Afin d'établir le lien entre la constante diélectrique macroscopique statique et les paramètres microscopiques du milieu, il faut prendre en compte ces interactions et comprendre comment agit le champ à l'intérieur d'un solide. Pour ce faire, l'approche premièrement employé par Clausius [124] et Mossotti [125] sera utilisée.

Le dipôle d'une molécule est imaginé comme placé au centre d'une sphère. Le champ à l'intérieur de celle-ci est noté $\mathbf{E}_i$. Si le rayon est suffisamment grand pour supposer que la sphère est entourée d'un continuum caractérisé par une constante diélectrique statique, le champ interne supplémentaire subi par une molécule est :

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_L - \mathbf{E}_P, \tag{1.37}$$

avec $\mathbf{E}_L$ la composante du champ local induit par les molécules voisines, et $\mathbf{E}_P$ la composante moyenne du champ induit par la polarisation de toutes les molécules dans leur ensemble et caractérisé par la polarisation $\mathbf{P}$ [126]. Le champ total $\mathbf{E}_{tot}$ "vu" par la molécule est la somme du champ extérieur appliqué et du champ interne supplémentaire $\mathbf{E}_i$:

$$\mathbf{E}_{tot} = \mathbf{E} + \mathbf{E}_i. \tag{1.38}$$

Pour calculer la contribution moléculaire $\mathbf{E}_p$, considérons une sphère microscopique de rayon R. Le moment dipolaire à l'intérieur de cette sphère est par définition (déduit à partir de l'équation (1.33)) :

$$\mathbf{p} = \frac{4\pi R^3}{3}\mathbf{P},$$

à condition qu'à l'intérieur de la sphère, la polarisation $\mathbf{P}$ soit constante, ce qui est vrai si elle est suffisamment petite. L'intégrale volumique du champ électrique à l'intérieur

de la sphère est :

$$\mathbf{E}_P = \frac{3}{4\pi R^3}\int_{r<R} \mathbf{E}\, d^3x = \frac{3}{4\pi R^3}\left(-\frac{\mathbf{p}}{3\varepsilon_0}\right) = -\frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0}$$

La relation suivante est utilisée :

$$\int_{r<R} \mathbf{E}(\mathbf{x})d\mathbf{x} = \frac{\mathbf{p}}{3\varepsilon_0}.$$

Elle est valable pour n'importe quelle distribution de densité de charges à l'intérieur de la sphère dont le dipôle résultant est $\mathbf{p}$. Sa démonstration à l'aide du développement multipolaire peut être trouvée, par exemple, dans la monographie [127]. Ainsi, le champ interne "vu" par la molécule est :

$$\mathbf{E}_i = \frac{1}{3\varepsilon_0}\mathbf{P} + \mathbf{E}_L. \tag{1.39}$$

Par symétrie on peut considérer que les effets individuels s'annulent au centre de la sphère. $\mathbf{E}_L$ est donc nul.

Définissons la polarisabilité moléculaire α comme le coefficient de proportionnalité entre le dipôle moyen de la i-ème espèce moléculaire $\langle \mathbf{p}_i \rangle$ (relation (1.33)) et le champ électrique appliqué $\mathbf{E}$. Définie ainsi, elle inclurait tout type de polarisation qui pourrait avoir lieu, c'est-à-dire toute polarisation électronique, atomique, ionique et interfaciale. Prenant en compte l'expression du champ total vu par la molécule (1.38), la relation suivante est valable, pour une molécule :

$$\langle \mathbf{p}_i \rangle = \varepsilon_0 \alpha \left(\mathbf{E} + \mathbf{E}_i\right). \tag{1.40}$$

Dans la limite de l'hypothèse du champ appliqué faible faite auparavant, nous pouvons considérer α indépendant du champ électrique $\mathbf{E}$. En substituant les équations (1.40) et (1.39) dans (1.33), nous obtenons :

$$\mathbf{P} = N\alpha\left(\varepsilon_0\mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3}\right).$$

Cette relation, en combinaison avec (1.34) et (1.36) nous amène à l'équation suivante :

$$\frac{\varepsilon/\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon/\varepsilon_0 + 2} = \frac{N_0\alpha}{3} \tag{1.41}$$

dite de Clausius [124] et Mossotti [125]. Dans cette relation la grandeur $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$ de la permittivité relative apparaît naturellement. ε_r est définie comme la permittivité absolue ε (relation (1.35)) normalisée sur la permittivité du vide $\varepsilon_0 \simeq 8,85 \times 10^{12}\mathrm{A}^2\mathrm{s}^4\mathrm{kg}^{-1}\mathrm{m}^{-3}$. La relation (1.41) est valable pour les substances raréfiées, en l'occurrence, les gaz. Pour les liquides et les solides, elle est vérifiée approximativement.

1.5.2.1 Polarisation molaire

La relation de Clausius-Mossotti (1.41) permet de déduire l'expression de la polarisation molaire comme suit :

$$\mathbf{P}_{LL} = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon + 2} V\mathbf{n} \tag{1.42}$$

$$\mathbf{P}_V = \varepsilon_r^{1/2} M\mathbf{n} \tag{1.43}$$

ou ε_r est la constante diélectrique relative du milieu, c'est-à-dire normalisée par la permittivité diélectrique du vide ε_0, M est la masse molaire, V est le volume molaire du groupement et $\mathbf{n}$ est le vecteur unitaire colinéaire au vecteur de polarisation correspondant.

Notons que pour un diélectrique la relation de Maxwell est vérifiée :

$$n^2 \equiv \varepsilon_r. \tag{1.44}$$

où n est l'indice de réfraction du matériau, ε_r est sa constante diélectrique relative.

1.5.3 Constante diélectrique d'un mélange de plusieurs phases

Pour les matériaux multiphasiques, la constante diélectrique va dépendre de la contribution de chaque phase. Le calcul de la constante diélectrique globale souvent appelée effective ε_{eff} nécessite donc de faire appel à des approches mises au point pour

les milieux hétérogènes. En effet, le plastifiant est partiellement dissout dans la matrice PVC, et la partie non dissoute est répartie de manière homogène dans la matrice pour constituer un mélange biphasique avec le PVC. De même, les charges minérales sont dispersées dans la matrice sous forme d'inclusions sphériques ou même parfois aciculéiformes (voir plus loin les images MEB des Fig.2.9(a) et Fig.2.9(b) respectivement). Ainsi, dans cette partie plusieurs lois seront proposées pour calculer ε_{eff} suivant le type de matériau [128], [129], [130], [131], [132].

Le système inclusion-matrice peut être considéré comme un mélange de deux phases continues distribuées de manière homogène. L'approche la plus simple est la loi des mélanges. Si le système est représenté par un circuit électrique de condensateurs plans branchés en parallèle, comme c'est montré sur la Fig.1.43(b), la constante diélectrique du milieu s'écrit comme [122] :

$$\varepsilon_{eff,p} = \varepsilon_m \phi_m + \varepsilon_{pl} \phi_{pl}, \tag{1.45}$$

où, ϕ_m et ϕ_{pl} sont les fractions volumiques occupées par la matrice et le plastifiant respectivement, ε_m et ε_{pl} sont les constantes diélectriques respectives de ces deux substances pures.

Dans le cas d'un circuit de condensateurs plans branchés en série (Fig.1.43(a)), nous avons :

$$\varepsilon_{eff,s} = \frac{\varepsilon_m \varepsilon_{pl}}{\varepsilon_{pl} \phi_m + \varepsilon_m \phi_{pl}}. \tag{1.46}$$

La valeur de ε pour une situation intermédiaire (c) se situe entre $\varepsilon_{eff,p}$, qui est la maximale possible, et $\varepsilon_{eff,s}$, qui est la valeur minimale possible.

Pour des charges sphériques distribuées de manière homogène dans la matrice, la

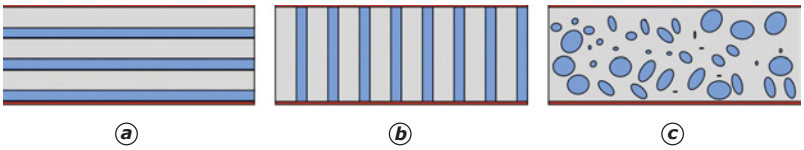


Figure 1.43 – Répartition des inclusions dans une matrice polymère dans le cas d'un circuit électrique de condensateurs plans branchés en série (a) ou en parallèle (b) ou de particules isolées (c) [122].

formule de Maxwell-Garnett se vérifie. Elle est valable en absence d'interactions entre la charge et la matrice :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \left(1 + \frac{3\phi_f(\varepsilon_f - \varepsilon_m)}{(1-\phi_f)(\varepsilon_f - \varepsilon_m) + \varepsilon_m} \right).$$

La formule de Jaysundère-Smith est valable pour les concentrations de charges élevées :

$$\varepsilon_{eff} = \frac{\varepsilon_m \phi_m + \varepsilon_f \phi_f \frac{3\varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_f} \left(1 + 3\phi_m \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_f} \right)}{\phi_m + \phi_f \frac{3\varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_f} \left(1 + 3\phi_m \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_f} \right)}.$$

L'approximation autocohérénte de milieu effectif de Bruggeman décrit également ce cas :

$$\phi_f \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_f}{\varepsilon_f + 2\varepsilon_c} + (1-\phi_f) \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_c} = 0.$$

Dans le cas d'une concentration très faible de charges, la permittivité effective obéit à l'équation :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \left(1 + \frac{3\phi_f(\varepsilon_f - \varepsilon_m)}{2\varepsilon_m + \varepsilon_f} \right).$$

L'équation de Lichtenecker généralisant les deux lois de mélanges précédentes aux répartitions des inclusions intermédiaires s'écrit [133] :

$$\varepsilon_{eff} = V_f \varepsilon_f^k + (1 - V_f \varepsilon_m^k). \tag{1.47}$$

Elle permet de retrouver avec $k = 1$ et $k = -1$ les modèles de branchement en série et en parallèle respectivement. Avec $k = 1/3$, elle permet de décrire le cas d'une distribution aléatoire des particules dans une matrice. Cependant, il a été montré que cette loi, n'est applicable qu'aux faibles fractions volumiques de charges [133].

1.5.4 Relation avec la spectrométrie diélectrique

Les composantes réelles ε' et imaginaires ε'' de la constante diélectrique dépendent de la température T et de la fréquence ω du champ électromagnétique périodique appliqué. Elle varient brutalement lorsque la mobilité des dipôles change ce qui change,

la réponse à la sollicitation du champ électromagnétique. Ces transitions se manifestent par des pics de pertes diélectriques tan δ (Fig.1.44).

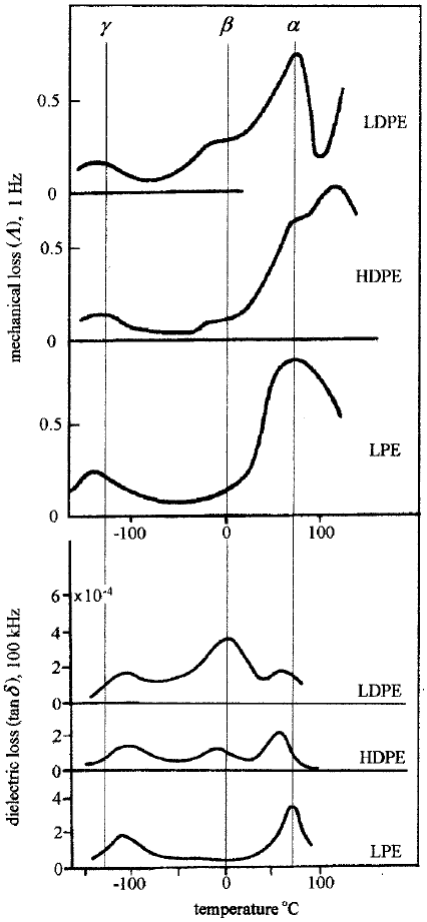


Figure 1.44 – Comparaison des spectres diélectrique (à 100kHz) et mécanique (à 1kHz) de différents types de PE [134]

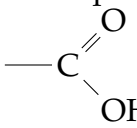
La plupart de polymères possèdent au moins deux transitions. Dans le cas du polymère amorphe, le pic α correspond au processus de relaxation qui peut être associé la transition vitreuse, alors que le pic sous-vitreux β est attribué à un processus de réorientation des dipôles élémentaires. Il existe d'autres pics sous-vitreux : par exemple le pic γ résulterait de mouvements de rotation d'autres groupements chimiques.

Dans les polymères semi-cristallins, chaque phase peut manifester ses propres transitions [135]. A titre d'exemple, les spectres de relaxation diélectrique (à 100kHz) et mécanique (à 1kHz) du PE sont rapportés sur la Fig.1.44. On observe que les trois pics majeurs de pertes α, β et γ sont positionnés à la même température, mais sont d'intensité différente. Le pic α provient de la phase cristalline et est plus prononcé

pour le HDPE que le LDPE en spectrométrie diélectrique. Le pic β est associé à la transition vitreuse caractéristique de la phase amorphe, alors que le pic γ est associé à des mouvements localisés dans la phase amorphe. L'intensité des pics est proportionnelle à la concentration des dipôles responsables de la transition considérée.

La position, la largeur et l'amplitude des pics dépendent de plusieurs paramètres. À titre d'exemple, pour $\tan\delta$, ces paramètres sont : l'indice de polydispersité (c'est-à-dire la longueur de la distribution des masses molaires), le taux de cristallinité, la taille des spherolites (qui affecte les courants de conduction), le degré de branchement, le taux de réticulation, [122], le champ appliqué, la pression [129].

1.5.4.1 Évolution lors du vieillissement

L'évolution de la permittivité relative ou du facteur de pertes diélectriques va être essentiellement liée aux modifications de structure moléculaire. Il peut s'agir de l'apparition de groupements polaires lors de l'oxydation comme les groupements >C=O, −OH, −O−OH et  , ou de groupements qui favorisent la mobilité électronique, en particulier les doubles liaisons −C=C− (Tab.1.8).

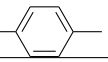
Groupement	P_{LL}, cm^3/mol	P_V, g/mol
$-CH_2-$	4,65	20,64
−CHCl−	13,7	90,00
$-CH_3$	5,64	17,66
>CH−	3,62	23,5
>C<	2,58	26,4
	25	128,6
>C=O	10	65
−OH (alcool)	6	30

Tableau 1.8 – Contribution des groupes fonctionnels à la polarité molaire [35] telle qu'elle est définie dans les équations (1.42) et (1.43).

1.5.4.2 Influence du plastifiant

Le présence de plastifiant dans la matrice PVC favorise les mouvements des segments de chaîne [135]. Ainsi, sa disparition va affecter la mobilité moléculaire et donc,

les processus de relaxation, provoquant ainsi le changement de la constante diélectrique ε' et du facteur de pertes diélectriques tan δ.

Le plastifiant peut aussi influencer la relaxation β. La fraction de plastifiant présente dans la matrice affecte la partie imaginaire de la constante diélectrique ε'' (et donc, la tangente des pertes tan δ), de la même façon qu'elle affecte la température de transition vitreuse T_g du mélange. En effet, T_g diminue quand le taux de plastifiant augmente (Fig.1.45).

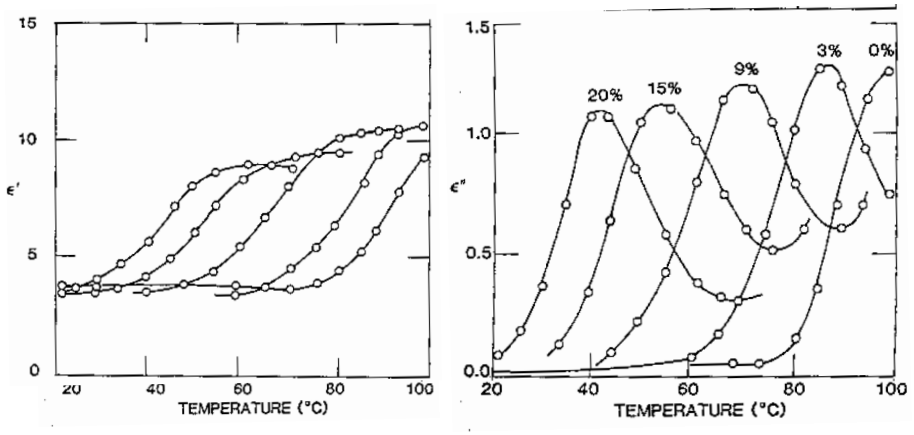


Figure 1.45 – Décalage en température du spectre diélectrique du PVC en fonction de taux de plastifiant [135].

1.6 Conclusion

Ce chapitre a montré que le vieillissement thermique du PE et du PVC a été largement étudié ces 50 dernières années et qu'il est très complexe. Leurs mécanismes de vieillissement sont de natures différentes. Pour le PE, les antioxydants jouent un rôle clé dans la durabilité de ce matériau. Une fois qu'ils ont totalement disparu, le PE s'oxyde très rapidement et atteint sa durée de vie. Dans le cas du PVC, la perte physique de plastifiant est le principal mécanisme de vieillissement. Elle conduit à une vitrification progressive du PVC. Cependant, pour certains cas de vieillissement, notamment en environnement nucléaire, il a été observé que la deshydrochloruration peut aussi jouer un rôle majeur.

L'optimisation de la formulation des polymères pour résister au vieillissement engendre de nouveaux défis comme la prise en compte de mécanismes supplémentaires (un pour chaque nouvel adjuvant) et la modélisation de leur cinétique. Les modèles cinétiques existant n'ont souvent pas de solution analytique. Le recours aux calculs numériques est nécessaire, ce qui alourdit énormément le temps de calcul. La prise en compte de tous les mécanismes physiques et réactionnels qui se produisent pendant le vieillissement du polymère rend le problème inexplicable. Le nombre assez grand des paramètres d'entrée, indispensables pour prédire le vieillissement au plus juste, compliquent l'utilisation des codes de calcul dans le contexte industriel. C'est pourquoi il est courant d'utiliser le principe du rasoir d'Ockham pour construire le modèle cinétique :

"Les hypothèses suffisantes les plus simples sont les plus vraisemblables".

Dans les chapitres suivants, après avoir décrit les matériaux d'étude et les techniques de caractérisation, nous allons nous intéresser à l'évolution des propriétés physico-chimiques, mécaniques et diélectriques du PELX et du PVC utilisés comme isolants de câble électrique. Tout d'abord, nous allons identifier les mécanismes impliqués dans le vieillissement thermique de ces deux matériaux. Ensuite, nous dériverons de ces mécanismes un modèle cinétique pour prédire les comportements à long terme du PELX et du PVC. Nous tenterons de valider ces modèles à partir des données expérimentales

récoltées à différentes échelles structurales. Ainsi, on tentera d'apporter des réponses aux questions récurrentes de critère de fin de vie et de potentiel de vie restant d'une pièce industrielle en polymère.

Chapitre 2

Matériaux et méthodes de caractérisation

Sommaire

2.1 Présentation du chapitre 89
2.2 Caractéristiques initiales des matériaux 90
2.3 Déformulation 91
2.3.1 Nature du plastifiant du PVC 91
2.3.2 Nature de l'antioxydant du PELX 94
2.3.3 Nature des charges minérales 94
2.3.3.1 Isolants en PVC 97
2.3.3.2 Isolants en PELX 98
2.4 Suivi du vieillissement 99
2.4.1 Conditions de vieillissement 99
2.4.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) . . . 101
2.4.2.1 Isolants en PELX 102
2.4.2.2 Isolants en PVC 105
2.4.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 109
2.4.3.1 En mode dynamique 109
2.4.3.1.1 Isolants en PELX 110
2.4.3.1.2 Isolants en PVC 111
2.4.3.2 En mode isotherme 112
2.4.3.2.1 Isolants en PELX 112
2.4.3.2.2 Isolants en PVC 113
2.4.4 Analyse thermogravimétrique (ATG) 113
2.4.4.1 En mode dynamique 113
2.4.4.2 En mode isotherme 114
2.4.5 Traction uniaxiale 115
2.4.5.1 Échantillons 116

2.4.5.2 Effet de vitesse 117
2.4.6 Spectroscopie diélectrique 119
2.4.6.1 Dispositif expérimental 119
2.4.6.2 Tenseur de permittivité diélectrique sous sa forme complexe 120
2.4.6.3 Pertes diélectriques d'un polymère 122
2.4.6.3.1 Composantes de la constante diélectrique . . 125
2.4.6.4 Choix des conditions opératoires 126
2.4.6.4.1 Effet de l'épaisseur 127
2.4.6.4.2 Qualité du contact échantillon-électrode . . . 127
2.4.6.4.3 Effet non souhaité de la laque d'argent 128
2.4.6.4.4 Effet du diamètre des échantillons 129
2.4.6.4.5 Mesures sur les matériaux industriels 132
2.5 Conclusion 134

2.1 Présentation du chapitre

Le but de ce chapitre est de présenter les matériaux industriels qui sont étudiés dans cette thèse. Tout d'abord, leur caractérisation initiale en vue de leur déformulation est décrite. Ensuite, les techniques d'analyse ainsi que leur protocole opératoire, mis en place pour suivre le vieillissement aux différentes échelles structurales (moléculaire, macromoléculaire, microscopique et macroscopique), sont présentés. Des relations structure-propriété qui seront appliquées par la suite pour établir un lien entre ces différentes échelles structurales sont également évoquées.

2.2 Caractéristiques initiales des matériaux

Les matériaux étudiés dans cette thèse sont issus de l'industrie des câbles. Il s'agit de polymères dont la fonction est l'isolation des fils électriques d'un véhicule. Le polymère est en contact direct avec l'âme conductrice en cuivre. La composition de ces matériaux est complexe pour à la fois respecter les exigences du cahier des charges et maintenir un prix du produit relativement bas. Effectivement, l'environnement thermique dans un véhicule est assez agressif pour le polymère. La température du câble est définie par l'échauffement (perte par effet Joule) de l'âme conductrice lors de son fonctionnement. Elle est régie par l'équation (1.1) et dépend de la température de l'environnement dans lequel le câble est placé. La température du polymère à l'intérieur du véhicule peut atteindre 275°C (Fig.A.1) selon son emplacement.

Des fils électriques de classe thermique T2, T3 et T4 (dont la définition a été introduite au paragraphe 1.2.2.1) ont été choisis pour cette étude afin de couvrir le plus large spectre possible d'applications. En effet, leurs résistances à la dégradation thermique sont différentes. Comparer l'endurance des différentes classes était un autre but de cette étude. Pour la même raison, deux différents types de polymère ont été choisis : le polyéthylène réticulé (PELX) par bombardement électronique et le polychlorure de vinyle (PVC) plastifié. Les caractéristiques initiales des quatre matériaux étudiés sont données dans les Tab.2.1 et Tab.2.2.

PELX	T3	T4
Stabilisé	oui	oui
Taux massique de charges minérales, %	34,7	39,9
Point de fusion T_{fusion} ,°C	123	122
Taux de cristallinité χ_c, %	8	9
Pigments	rose	vert et jaune
TIO à 220°C, min	68	152
TIO à 240°C, min	270	540

Tableau 2.1 – Principales caractéristiques initiales des deux PELX étudiés.

PVC	T2	T3
Plastifié	oui	oui
Taux massique de plastifiant, %	26	51
Taux massique total de charges, %	26	25
Taux massique de charges minérales, %	12	10
Taux massique de charges carbonées, %	14	15
Température de transition vitreuse T_g ,°C	47	43
Pigments	violet	noir
TIO à 200°C, min	100	193
TIO à 220°C, min	-	46

Tableau 2.2 – Principales caractéristiques initiales des deux PVC plastifiés étudiés.

Figure 2.1 – Fils électriques à isolation PELX de classe T3 (à gauche) et T4 (à droite).

2.3 Déformulation

Avant d'étudier le vieillissement, les quatre matériaux d'isolation ont été soumis à une série d'expériences physico-chimiques pour connaitre leur composition chimique exacte. Les différentes techniques expérimentales utilisées sont décrites dans les paragraphes qui suivent.

2.3.1 Nature du plastifiant du PVC

La chromatographie d'exclusion stérique (GPC, Gel Permeation Chromatography en anglais) à permis d'identifier les molécules organiques de petite taille présentes dans la matrice polymère en tant qu'additifs. L'appareil Waters 717 est composé de trois colonnes montées en série : Styragel HR 0,5 (0,5µm), Styragel HR 3 (3µm) et

Styragel HR 4 (4µm). Les trois colonnes de 7, 8mm de diamètre et 300mm de longueur étaient remplies de particules de gel de polystyrène de 5mm de diamètre. Le THF a été utilisé comme phase mobile. La température du jeu de colonnes était de 35°C. Le débit était de 3mL/min. Le volume d'injection était de 30µL. Deux détecteurs de signaux ont été utilisés en sortie de colonne : un détecteur refractométrique Waters 2414 et un détecteur UV Waters 2998.

Le PVC étant soluble dans le THF, les échantillons ont étés préparés comme suit. Un morceau de PVC a été dissout dans le THF pour atteindre la concentration de 40mg/mL nécessaire pour la détection du plastifiant par GPC, sachant que le taux massique de plastifiant dans les deux PVC étudiés varie entre 25 et 51%. Ensuite, un volume de 0, 2mL de solution (PVC+THF) a été prélevé, dilué dans 2mL de THF et filtré avant d'être injecté dans le circuit de la GPC. Les échantillons de plastifiant étalon étaient issus d'une solution composée de 3mg de phtalate dans 4mL de THF. Les résultats obtenus pour les deux PVC industriels ont été comparés avec ceux des étalons.

Les résultats sont présentés sur les Fig.2.2 et Fig.2.3. Les essais ont montré que le plastifiant utilisé pour le PVC T2 est un diester de l'acide phtalique dont les deux chaînes carbonées contiennent 9 atomes de carbone : le di-n-decyl phtalate (DnDP) (Fig.2.4). Sur le chromatogramme GPC, le premier pic obtenu autour de 17, 1min correspond au temps d'élution de la matrice PVC, il est commun aux deux polymères industriels PVC T2 et PVC T3. Le second pic situé autour de 26, 4min correspond au plastifant DnDP.

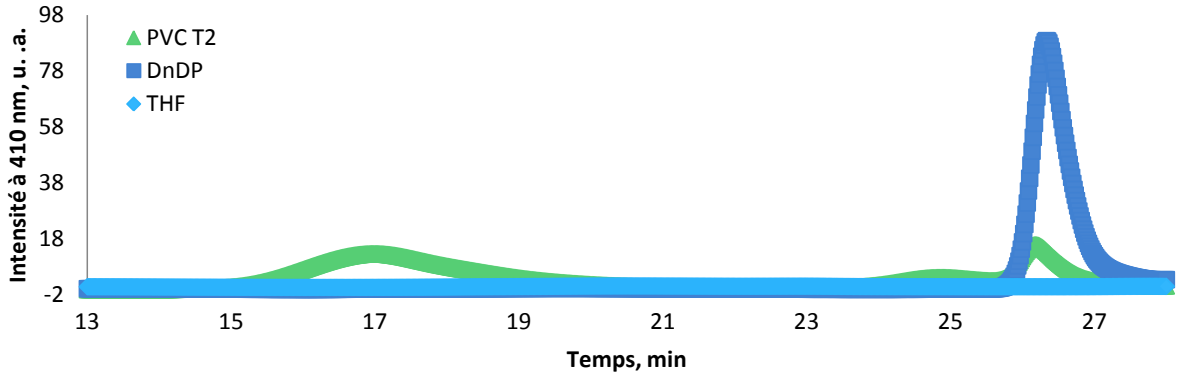


Figure 2.2 – Chromatogrammes GPC des produits d'extraction du DnDP modèle et du PVC T2.

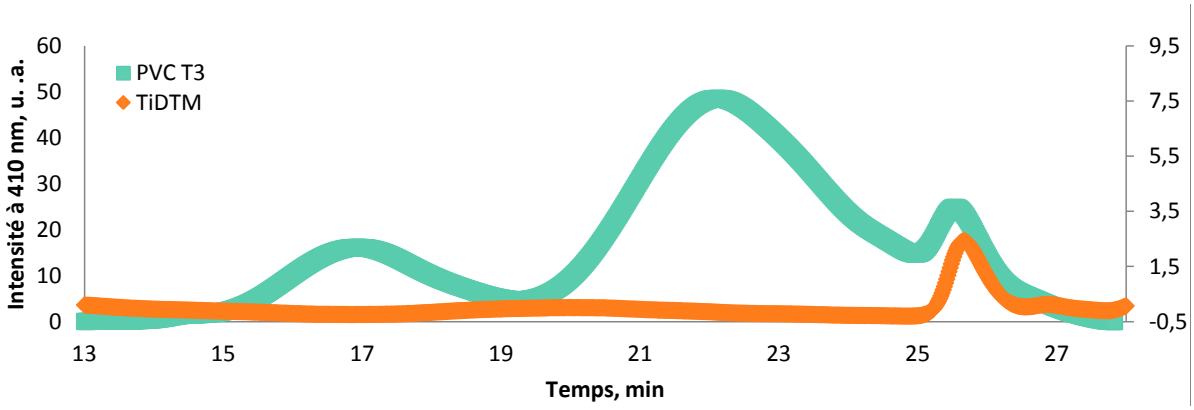


Figure 2.3 – Chromatogrammes GPC des produits d'extraction du TiDTM et du PVC T3 modèle.

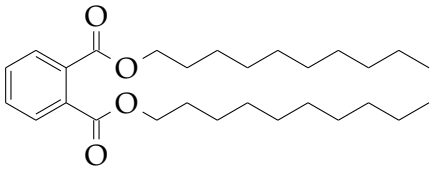


Figure 2.4 – Formule développée du DnDP

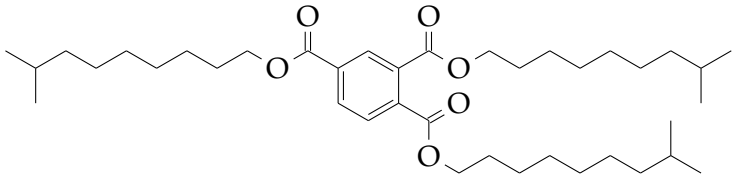


Figure 2.5 – Formule développée du TiDTM.

En revanche, le PVC T3 contient deux types de plastifiants. Le premier est un triester d'acide trimellitique dont les trois chaînes carbonées contiennent 10 atomes de carbone : le triisodécyl trimellitate (TiDTM) (Fig.2.5). Le temps d'élution de ce plastifiant est autour de 25, 5min. Cependant, il existe aussi un troisième pic sur le chromatogramme dont le maximum est autour de 22, 2min, mais qui reste encore non-identifié à ce jour (Fig.2.3).

Ainsi, la plastification des deux classes thermiques de PVC est réalisée de manières différentes pour des raisons bien précises. Comme évoqué précédemment dans la section 1.4.3, le mécanisme dominant la dégradation du PVC est la perte physique du plastifiant par diffusion et/ou évaporation. Ces deux processus sont thermiquement activés : ils suivent une loi d'Arrhenius. La température est donc un facteur d'accélération de la dégradation. Sachant que le fil électrique de classe thermique T3

va être utilisé à plus haute température que celui de classe thermique T2, son isolation doit contenir un plastifiant plus volumineux (en l'occurrence TiDTM) pour minimiser l'impact de ces deux processus et ainsi, améliorer sensiblement sa stabilité thermique.

2.3.2 Nature de l'antioxydant du PELX

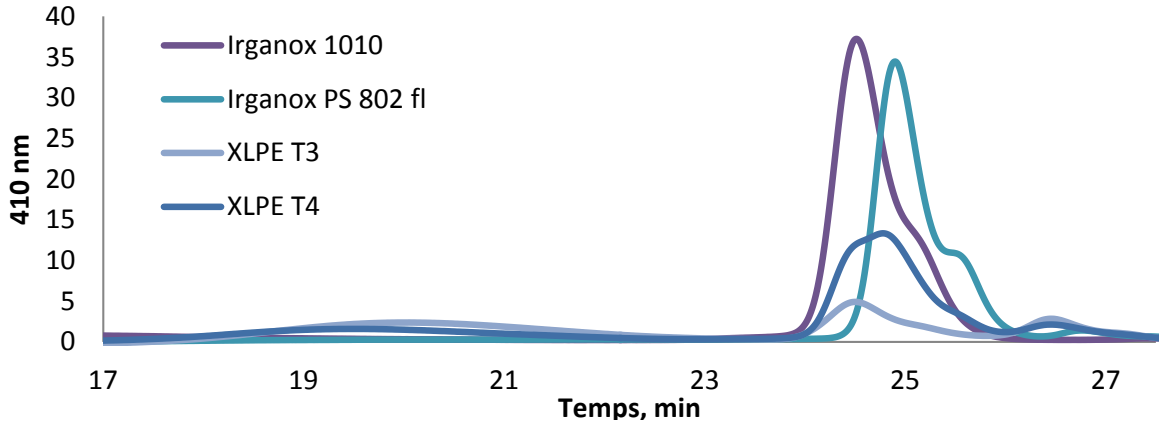
Le montage expérimental utilisé pour l'identification de l'antioxydant était le même que celui décrit dans le paragraphe précédent 2.3.1 pour le plastifiant du PVC. Par contre, la préparation des échantillons était différente. En effet, le PELX est réticulé donc il ne peut pas être totalement dissout dans un solvant adéquat. Les additifs moléculaires ont été extraits dans un volume de 0, 2mL de cyclohexane et l'ensemble de la solution a été dilué dans 4mL de THF. Ce mélange a ensuite été filtré et injecté dans le circuit de la GPC dans les mêmes conditions opératoires que pour le PVC. Les échantillons d'antioxydant phénolique étalon étaient une solution composée de 5mg d'antioxydant dans 3mL de THF. Les résultats obtenus pour les deux PELX industriels ont été comparés avec ceux des étalons.

Les résultats sont présentés sur la Fig.2.6. Les essais ont révélé la présence de l'Irganox 1010 (Fig.2.7) dans le PELX T3 et des Irganox 1010 et Irganox PS 802 fl (Fig.2.8) dans PELX T4. En outre, les deux matériaux contiennent aussi une autre molécule en plus faible quantité et de taille plus petite. Il pourrait s'agir d'un produit de dégradation de l'antioxydant formé pendant les étapes de mise en forme et de réticulation des matériaux.

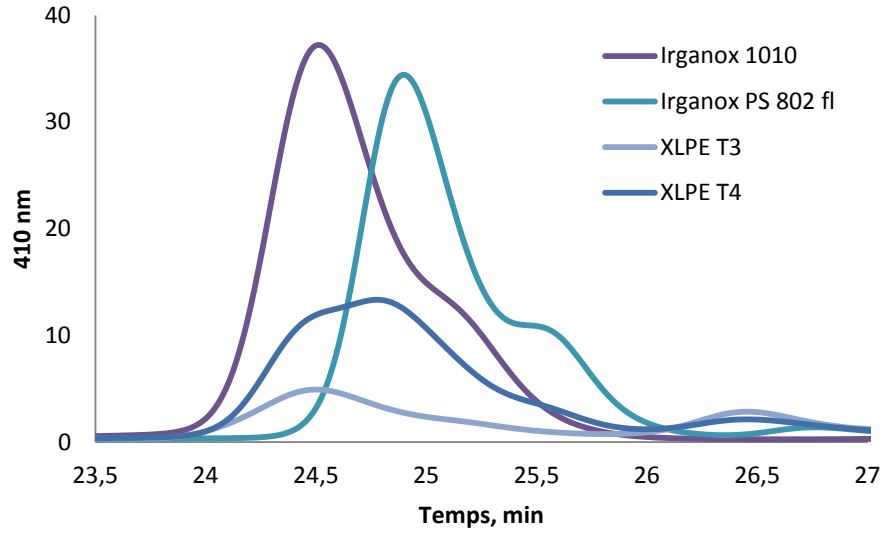
2.3.3 Nature des charges minérales

Les charges minérales sont incorporées à la matrice polymère pour améliorer ses propriétés mécaniques [136], mais aussi pour ajuster les propriétés rhéologiques ou encore réduire le coût de fabrication. La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) permet d'observer les charges minérales, mais aussi d'identifier leur composition chimique quand elle est couplée avec la microanalyse EDX. Cette technique donne des images de très haute résolution et nécessite une surface d'analyse parfaitement polie.

Les échantillons ont été préparés comme décrit ci-dessous. Les conducteurs en



(a)



(b)

Figure 2.6 – (a) Chromatogrammes GPC des produits d'extraction des PELX T3 et T4 et des antioxydants modèle; (b) Zoom autour des pics d'élution des antioxydants.

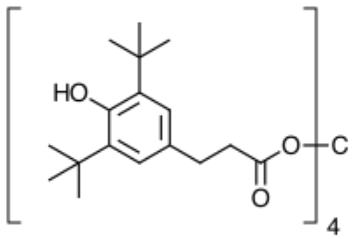


Figure 2.7 – Formule développée de l'Irganox 1010 (pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propianate).

cuivre ont été retirés des gaines d'isolation en polymère. Les isolants ont été enrobés à froid dans une résine KM-V avant d'être polis à l'aide d'une machine MECAPOL P 320 en utilisant des papiers diamantés de densité de grains croissante de 400 à 2400 grains

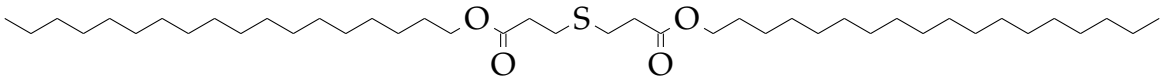


Figure 2.8 – Formule developpée de l'Irganox PS 802 fl (dioctadecyl 3,3'-thiodipropionate).

par inch^2. Avant observation, les échantillons ont été métallisés pour rendre leur surface conductrice, permettre l'évacuation des électrons et ainsi, éviter l'accumulation de charges électriques sur leur surface (effet néfaste pour l'image). La métallisation a été réalisée par dépôt d'une fine couche d'or à l'aide d'un plasma d'arc sous vide.

L'analyse elle-même a été effectuée sur un dispositif HITACHI 4800. Un faisceau d'électrons accélérés par la tension réglée en fonction de la nature chimique de la matrice polymère à analyser est envoyé sur la surface de l'échantillon. Les électrons interagissent avec la matière, ce qui produit un spectre de diffusion analysé par plusieurs capteurs. Le spectre des électrons secondaires donne la topologie de la surface de l'échantillon par imagerie (Fig.2.9 ou Fig.2.10(a)). Cette dernière image est remarquable : la résine d'enrobage a remplacé les brins de cuivre qui ont été retirés avant l'observation. L'interface entre la résine d'enrobage et l'isolant apparait comme une succession d'arcs de cercle de $0,2$mm de diamètre sur lesquels on peut clairement distinguer la rugosité de la surface de l'isolant. Ainsi, contrairement à ce que l'on aurait pu supposer, l'interface isolant-cuivre est loin d'être parfaitement lisse.

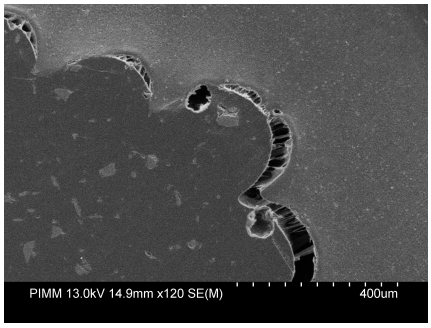
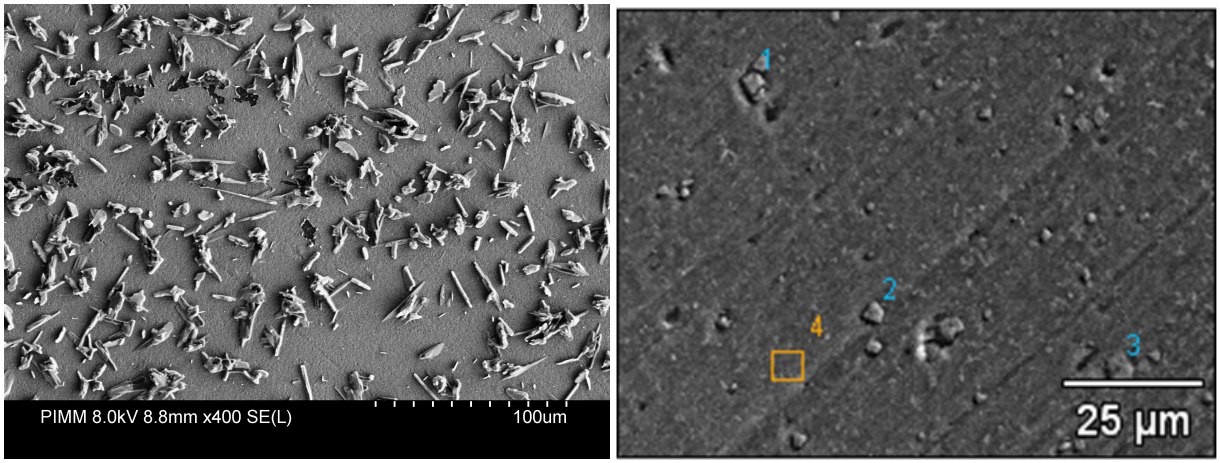


Figure 2.9 – Image MEB faite à partir du spectre des électrons secondaires. Observation de la surface intérieure d'un isolant PVC.

Les électrons retrodiffusés proviennent de couches plus profondes de la manière et forment un spectre d'une autre bande énergétique. Il permettent également d'observer la surface du matériau même si la qualité des images est inférieure (Fig.2.10). En revanche, l'analyse du spectre des photons X émis par désexcitation des atomes donne

accès à la composition chimique de l'échantillon. A titre d'exemple, l'analyse EDX d'un isolant PVC est donnée sur la Fig.2.10.



(a) (b)

Figure 2.10 – Exemple d'image MEB d'un isolant PELX obtenu à partir du spectre des électrons secondaires (a). Exemple d'image MEB d'un isolant PVC obtenu à partir du spectre des électrons retrodiffusés (b). Les agglomerats de charges sont parfaitement visibles dans les deux cas.

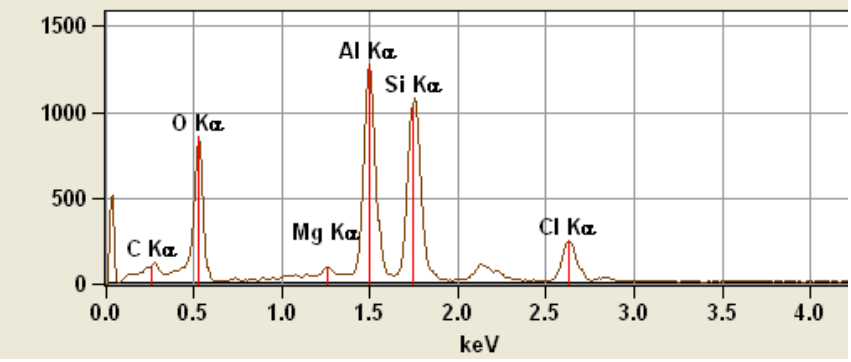


Figure 2.11 – Exemple de microanalyse EDX d'un isolant PVC.

Pour chaque type d'isolant (PELX et PVC), la nature des charges minérales est donnée dans les deux paragraphes qui suivent.

2.3.3.1 Isolants en PVC

D'après l'analyse EDX, le PVC T2 contient au moins deux types de charge :

- La première est composée des éléments Al, Mg et O. Il s'agit probablement de rétardateurs de flamme de type $Al(OH)_3$ et $Mg(OH)_2$. Elle est surtout concentrée

sur la surface externe de l'isolant où elle est relativement bien dispersée dans la matrice polymère;

- La deuxième est constituée de Ca et O. Il s'agit probablement de calcite ou de craie. Elle présente un diamètre de l'ordre de $0,5 - 3\mu m$.

Sur la Fig.2.12, le spectre IR-TF de l'ensemble des charges minérales récupérées après dissolution du PVC T2 dans le THF a été comparé au spectre IR-TF de la calcite provenant d'une base de données disponible en ligne sur internet [137]. On constate que la calcite est la charge majoritaire pour le PVC T2.

Le même type de résultat a été obtenu pour le PVC T3 indiquant que ces deux matériaux se distinguent exclusivement par la nature de leur plastifiant. Pour information, les bandes d'absorption IR de la calcite et leur attribution sont rappelées au Tab.2.3.

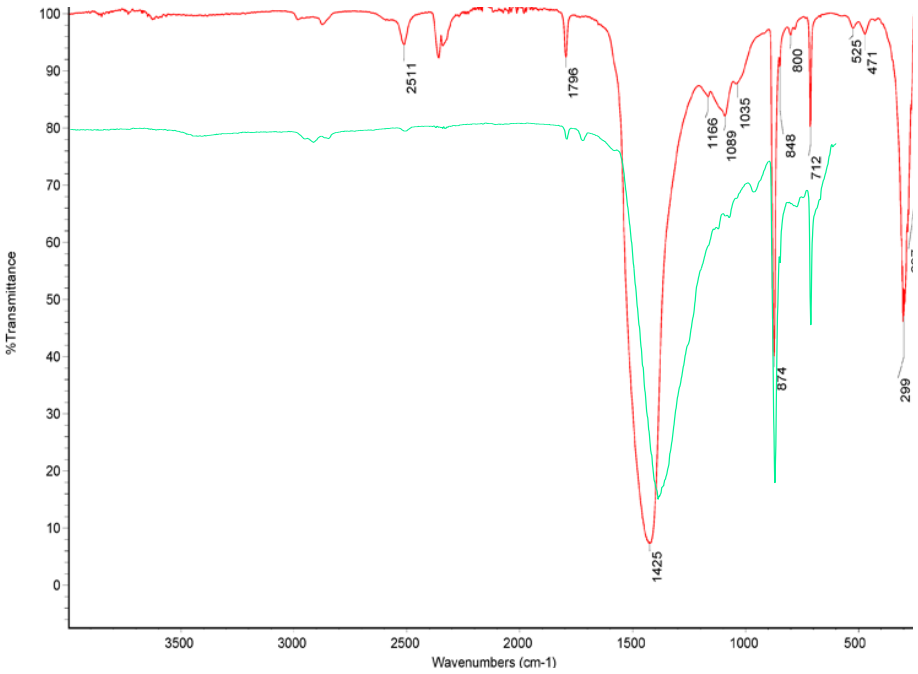


Figure 2.12 – Spectres IR-TF des charges du PVC T2 (en vert) et de la calcite [137] (en rouge).

2.3.3.2 Isolants en PELX

D'après l'analyse EDX, le PELX T4 contient au moins deux types de charge :

PVC	Calcite, [138]	Calcite, [139]	Attribution
2512	-	2700-3600	Élongation O−H
1794	-	1805	Élongation symétrique de C−O
1388	1421	1409	Élongation asymétrique de C−O
870	876	874	Déformation hors du plan C−O−C
711	713	725	Déformation dans le plan C−O−C

Tableau 2.3 – Nombre d'onde (en cm^{-1}) des bandes d'absorption des spectres IR-TF des PVC T2 et T3 et leur attribution d'après les références [138] et [139].

- La première est composée de Mg, O, Si. Il s'agit probablement du talc;
- La deuxième est constituée de Zn et S, mais n'a pas été identifiée.

En revanche le PELX T3 ne contiendrait que du talc.

Sur la Fig.2.13, le spectre IR-TF du PELX T3 a été comparé à celui du talc qui a été récupéré d'une base de données disponible en ligne sur internet [140]. On confirme aussi que le talc est la charge majoritaire pour le PELX T3. Le même type de résultat a été obtenu pour le PELX T4, indiquant que ces deux matériaux se distinguent exclusivement par la nature de leur système de stabilisation. Pour information, les bandes d'absorption IR du talc et leur attribution sont rappelées au Tab.2.4.

Talc, [141]	Talc, [142]	PELX	Attribution
3678	3677	3691	Élongation de Mg−OH
1018	1052 et 1020	1018	Élongation Si−O
669	669	669	Déformation de Mg−OH

Tableau 2.4 – Nombre d'onde (en cm^{-1}) des bandes d'absorption IR des charges des spectres IR-TF des PELX T3 et T4 et leur attribution d'après les références [141] et [142].

2.4 Suivi du vieillissement

2.4.1 Conditions de vieillissement

Les températures de vieillissement correspondent aux températures des essais de qualification des câbles électriques mentionnées dans la norme ISO 6722 [5] et déjà

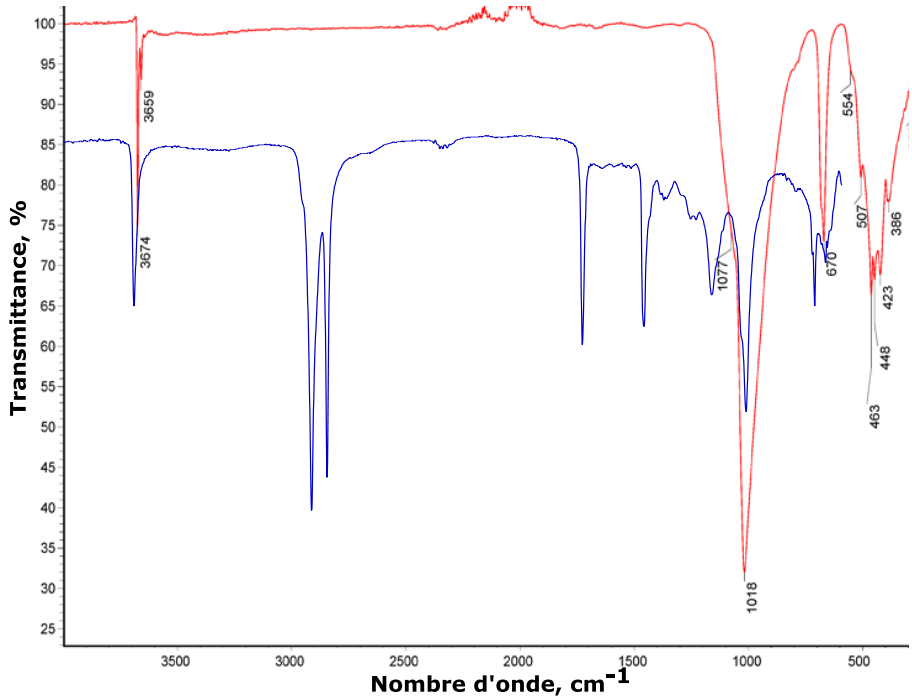


Figure 2.13 – Spectres IR-TF du PELX T3 (en bleu) et du talc [140] (en rouge).

présentées dans le paragraphe 1.2.2 du chapitre bibliographique. Il s'agit de températures d'exposition réelles dans un véhicule auxquelles il convient de vérifier le bon fonctionnement des câbles électriques pendant des durées d'exposition relativement courtes. Dans cette thèse, les durées d'exposition ont été prolongées pour pouvoir déterminer la durée de vie de câbles et ainsi, en déduire un critère de fin de vie structural.

Ces températures de vieillissement sont :

- 100°C, 125°C et 150°C pour un câble de classe thermique T2;
- 125°C, 150°C et 175°C pour un câble T3;
- 150°C 175°C et 200°C pour un câble T4.

Pour chaque polymère étudié, une quatrième température a été choisie pour augmenter le nombre de points de comparaison entre des classes thermiques différentes, mais aussi pour déterminer avec une plus grande précision la dépendance en température de son comportement à long terme. Cette quatrième température est indiquée en gras au Tab.2.5.

Des portions de câble électrique (avec et sans âme conductrice) d'environ 20cm de long ont été vieillies dans l'air dans des étuves ventilées régulées en température avec une précision de $\pm 2°C$.

Polymère				
PVC T2	100	125	**135**	150
PVC T3	125	**135**	150	175
PELX T3	125	150	175	**200**
PELX T4	150	**160**	175	200

Tableau 2.5 – Températures de vieillissement (en °C) des quatre matériaux étudiés. La température ne correspondant pas à la norme ISO 6722 [5] est indiquée en gras.

2.4.2 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La spectrométrie IR-TF se base sur le phénomène de résonance entre les états vibrationnels des molécules et le rayonnement infrarouge incident, permettant ainsi d'identifier la nature de leurs différents groupements chimiques.

Les mesures ont été réalisées avec un spectromètre IR-TF PerkinElmer Frontier ayant une résolution spectrale de $4cm^{-1}$. Chaque spectre a été obtenu après une acquisition de 32 scans pour minimiser autant que possible le bruit de fond. Dans cette étude, les échantillons industriels ont une épaisseur importante ($\sim 0,3$mm pour les isolants PVC et $\sim 0,6$mm pour les isolants PELX). De plus, ils sont opaques et chargés. Pour cette raison, ils ont été analysés en mode réflexion totale atténuée (ATR, Attenuated Total Reflectance en anglais). Dans ce cas, l'échantillon est mis en contact avec un cristal à fort indice de réfraction en Séléniure de Zinc (ZnSe). La lumière IR reste confiné dans la lamelle de cristal où il subit des multiples réflexions et ne pénètre que dans une très fine couche superficielle de l'échantillon. Chaque pénétration du rayon dans l'échantillon conduit à une diminution de l'intensité du rayon incident pour les longueurs d'onde dites de résonance. L'image d'interférence résolue en temps provenant de l'échantillon est obtenue à l'aide d'un interféromètre intégré et est traduite en une distribution spectrale des intensités par une transformée de Fourier. Ainsi, le spectre IR-TF à la sortie peut être enregistré.

La loi de Beer-Lambert, qui décrit l'atténuation du faisceau monochromatique dans

le milieu absorbant, permet de déduire la concentration des groupements fonctionnels. Dans un milieu homogène et isotrope, cette loi s'écrit sous la forme :

$$A_{\lambda,gr} = \epsilon_{gr} l [gr] \tag{2.48}$$

avec A_λ - l'absorbance du milieu optique, ϵ_{gr} - le coefficient d'extinction molaire du groupement analysé en L mol^{-1}cm^{-1}, $[gr]$ - la concentration du groupement en mol L^{-1} et l - la longueur du chemin optique en cm. En mode ATR, l'équation (2.48) n'est pas applicable car la profondeur l parcourue par le rayon du laser dans l'échantillon dépend de la longueur d'onde λ. Pour s'en affranchir, on détermine le rapport des absorbances de l'espèce connue suivie $A_{\lambda,gr}$ et d'une espèce dont la concentration n'évolue pas (ou peu) pendant le vieillissement $A_{\lambda,Ch}$. Dans cette étude, la bande d'absorption IR d'une charge minérale (calcite pour le PVC et talc pour PELX voir paragraphes 2.3.3.1 et 2.3.3.2 respectivement) a été choisie comme bande de référence. Ainsi :

$$[gr] = K \frac{A_{\lambda,gr}}{\epsilon_{gr} A_{\lambda,Ch}}, \tag{2.49}$$

où K est une constante définie expérimentalement pour le matériau non-vieilli et considérée inchangée pour le matériau vieilli.

2.4.2.1 Isolants en PELX

Les spectres IR-TF des PELX T3 et T4 sont comparés à celui du PE pur sur la Fig.2.14(a)-(c). Pour les deux matériaux industriels, les spectres en provenance de la surface intérieure sont différents de ceux réalisés sur la surface extérieure. Cette différence peut être expliquée par la présence de colorants ou encore de retardateurs de flamme. En effet, la surface du câble dénudé est blanche côté intérieur, mais rose (PELX T3) ou verte (PELX T4) côté extérieur (Fig.2.1).

Les bandes d'absorption IR de la matrice PE peuvent être identifiées sur les spectres IR-TF des deux matériaux. Leur attribution est donnée dans le Tab.2.6.

L'oxydation thermique du PE se manifeste par l'apparition d'une grande variété des produits d'oxydation, notamment des produits carbonyles dans la région $1850 - 1690\text{cm}^{-1}$ (Tab.2.7).

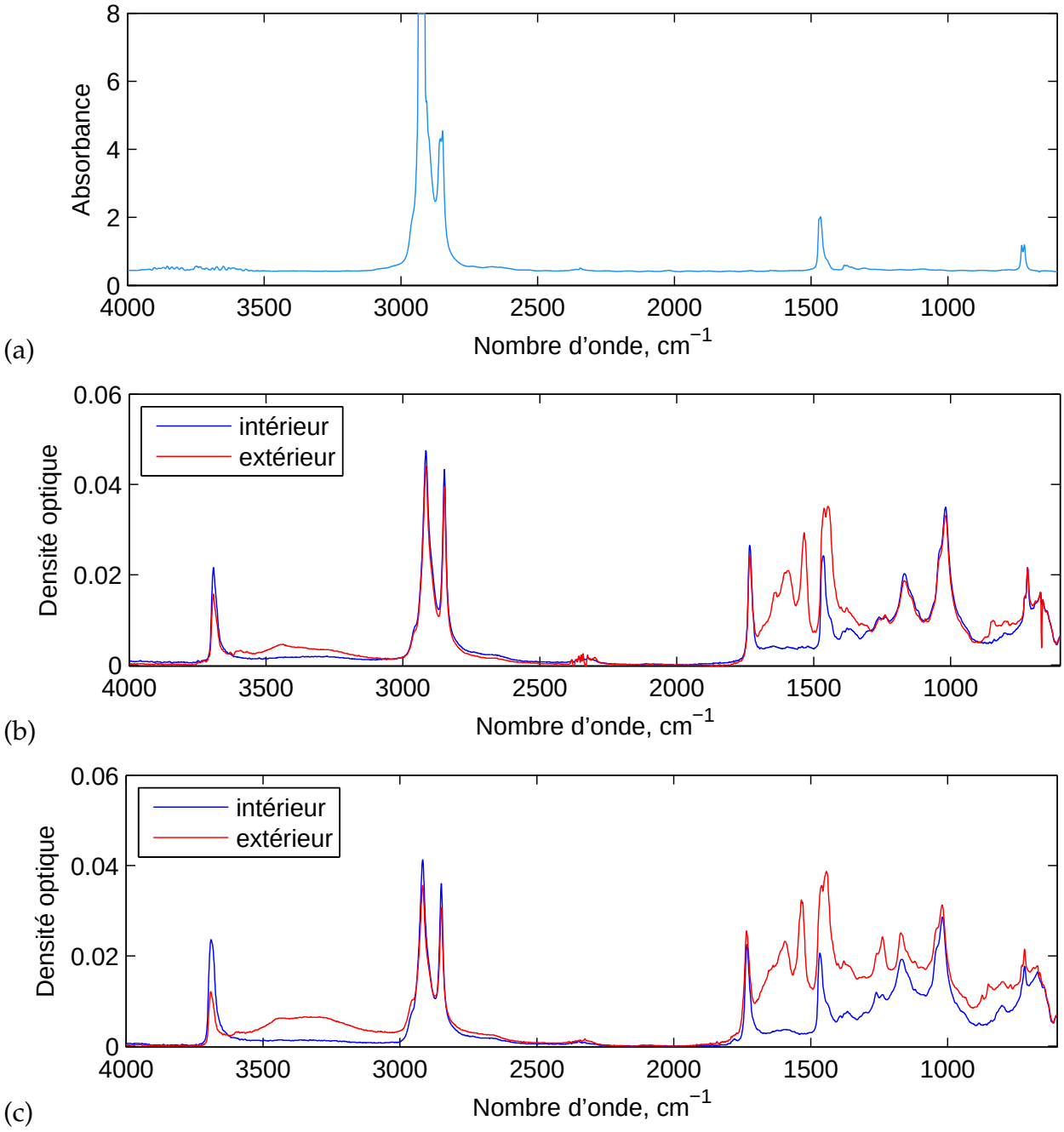


Figure 2.14 – (a) Spectre IR-TF en mode transmission du PE pur. Spectres IR-TF en mode ATR des surfaces intérieure et extérieure des gaines d'isolation en : (b) PELX T3, (c) PELX T4.

Pour les deux PELX étudiés, l'apparition de ces produits d'oxydation est masquée par la présence initiale d'une bande d'absorption IR intense à 1731cm^{-1} qui est attribuée aux pigments (Fig.2.14(b) et (c)). En effet, on ne détecte que les croissances des bandes à 1773cm^{-1} et 1714cm^{-1} sur le spectre IR-TF (Fig.2.15). D'autre part, les

Nombre d'onde, cm^{-1},	Vibration moléculaire
2966	Élongation asymétrique de $-CH_3$
2917	Élongation asymétrique de $-CH_2-$
2848	Élongation symétrique de $-CH_2-$
1466	Déformation dans le plan de $-CH_2-$ et de $-CH_3$
1377	Déformation symétrique de CH_3
719	Balancement de $-CH_2-$

Tableau 2.6 – Nombre d'onde et attribution des bandes d'absorption IR du PE pur [143] retrouvés dans les PELX industriels T3 et T4.

Produit d'oxydation	Nombre d'onde, cm^{-1}	ϵ, $Lmol^{-1}cm^{-1}$	Référence
γ-lactones	1773	720	[144]
esters	1746	450	[145]
aldéhydes	1736	557	[145]
cétones	1718-1725	300	[145]
acides carboxyliques	1712	680	[145]
hydroxyles	3430	70	[146]
hydroperoxydes	3410	90	[147]
double liaison	1650	37	[148]
trans-vinylènes	965	100	[148]
vinyles	908	122	[148]
vinylidènes	889	158	[148]

Tableau 2.7 – Bandes d'absorption IR des produits d'oxydation et des doubles liaisons ainsi que leur coefficient d'extinction molaire [149].

pigments transforment les acides carboxyliques (qui sont une variété de produits carbonyles) en carboxylates dont la bande d'absorption est flagrante à $1578cm^{-1}$. Ce processus a été évoqué dans le chapitre bibliographique. Il s'agit des réactions (VII.a)-(VII.c). Pour calculer la concentration des carboxylates à partir de la relation (2.49), la bande d'absorption à $1018cm^{-1}$ a été choisie comme bande de référence. Elle est assignée à la vibration d'élongation de la liaison O−Si−O du talc (Tab.2.4). La constante K définie expérimentalement vaut :

$$K \approx 510cm^{-1} \quad \text{pour le PELX T3}$$
$$\text{et } K \approx 250cm^{-1} \quad \text{pour le PELX T4.}$$

La valeur du coefficient d'extinction molaire des carboxylates a été trouvée dans les références [150] et [151] :

$$\epsilon_{1578\text{cm}^{-1}} \approx 330 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}.$$

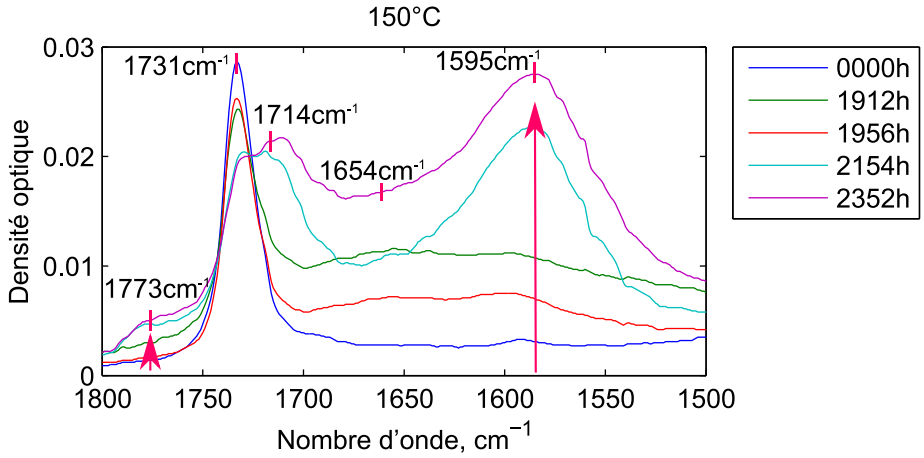


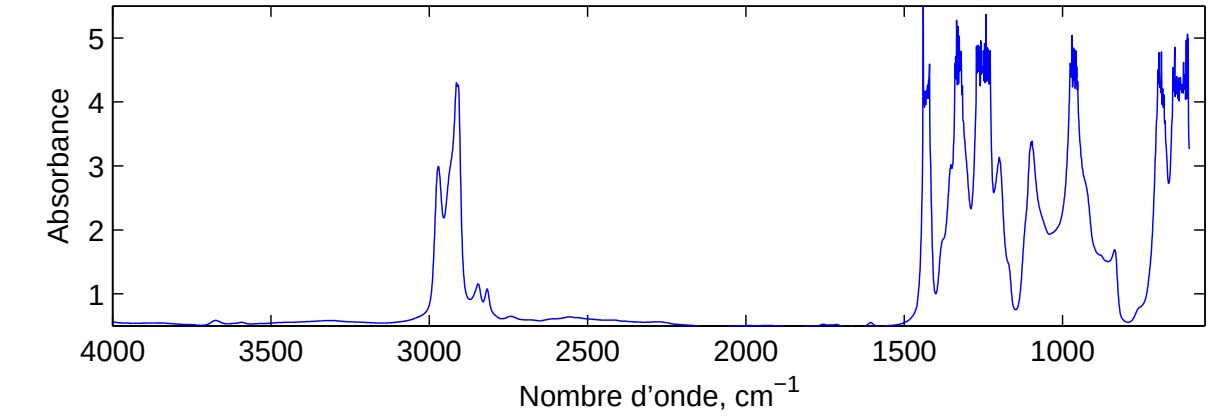
Figure 2.15 – Région IR-TF des carbonyles du PELX T3 vieilli à 200°C dans l'air.

2.4.2.2 Isolants en PVC

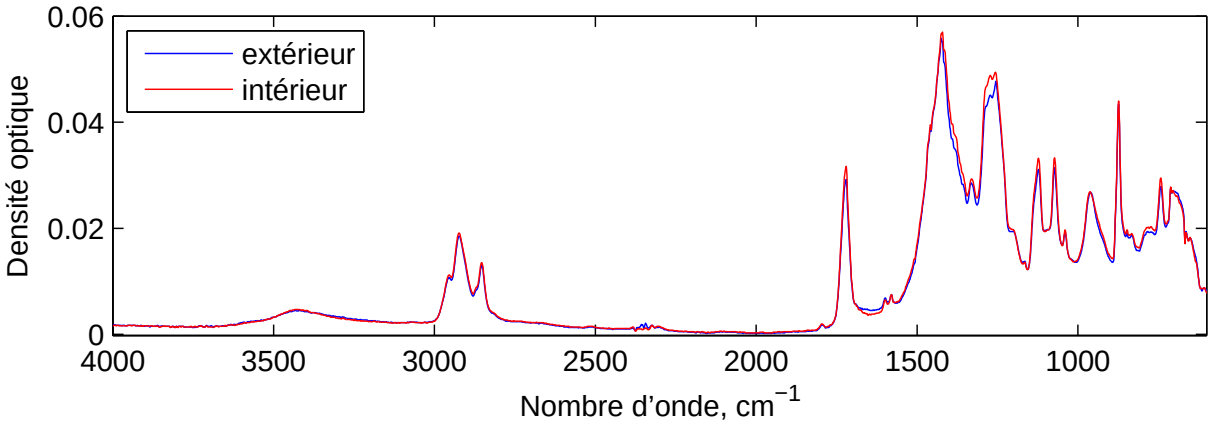
Les spectres IR-TF des PVC T2 et T3 sont donnés sur les Fig.2.16(b) et (c). Ils contiennent les bandes d'absorption IR de plusieurs phases présentes dans le polymère: la matrice, le plastifiant et les charges minérales. Tout d'abord, nous retrouvons les bandes d'absorption du PVC pur, ce qui confirme la nature de la matrice (Tab.2.8). Certains pics du PVC pur ne sont pas visibles sur les spectres IR-TF des PVC industriels, car ils se chevauchent avec les pics des autres phases. Contrairement aux PELX, les deux PVC ont exactement les mêmes spectres IR-TF sur les surfaces intérieure et extérieure. C'est pourquoi, seule leur surface extérieure sera analysée par la suite dans cette étude.

La nature du plastifiant des deux PVC est également confirmée par spectrométrie IR-TF (Fig.2.17). Les bandes du plastifiant apparaissant sur les spectres IR-TF ont été identifiées au Tab.2.9.

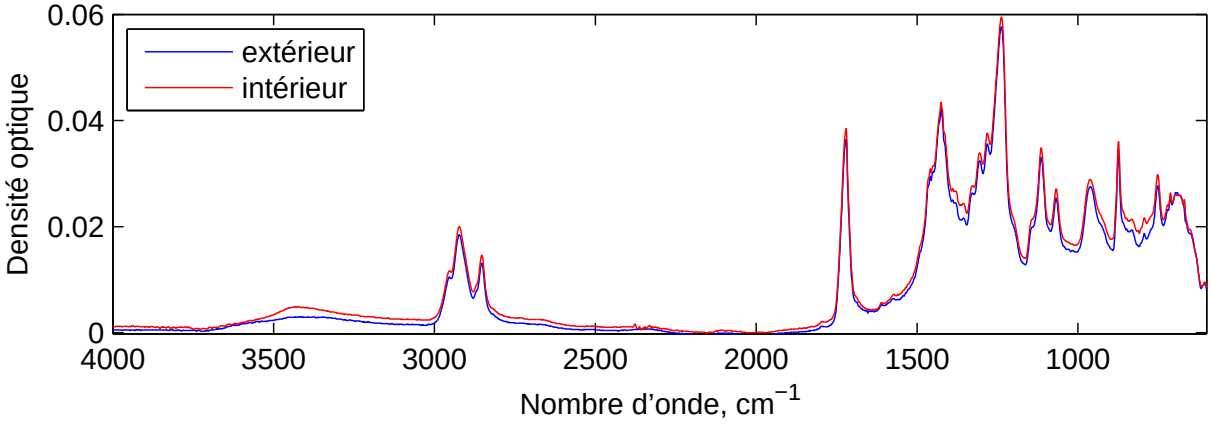
L'évolution typique du spectre IR-TF d'un PVC plastifié au cours de son vieillissement thermique est donnée sur la Fig.2.18. Le plastifiant disparaît progressive-



(a)

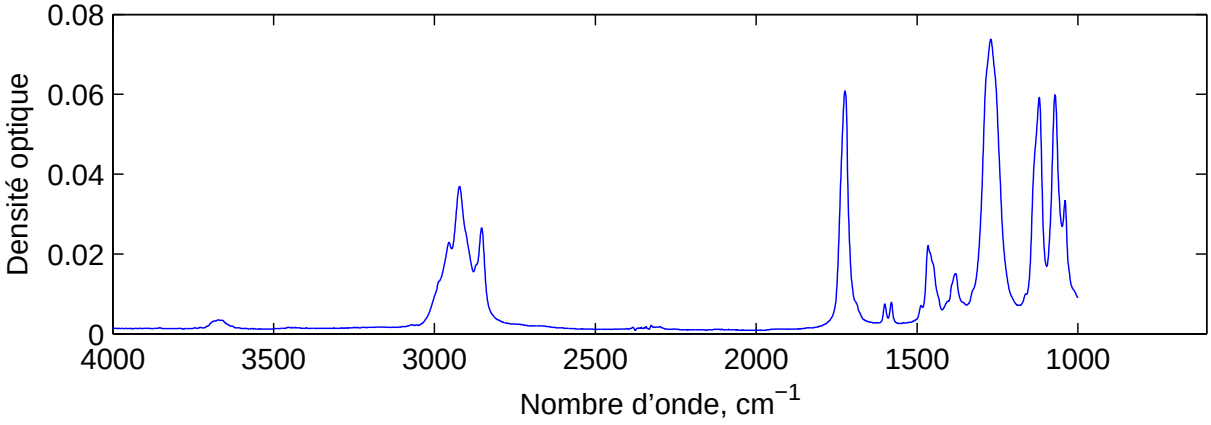


(b)

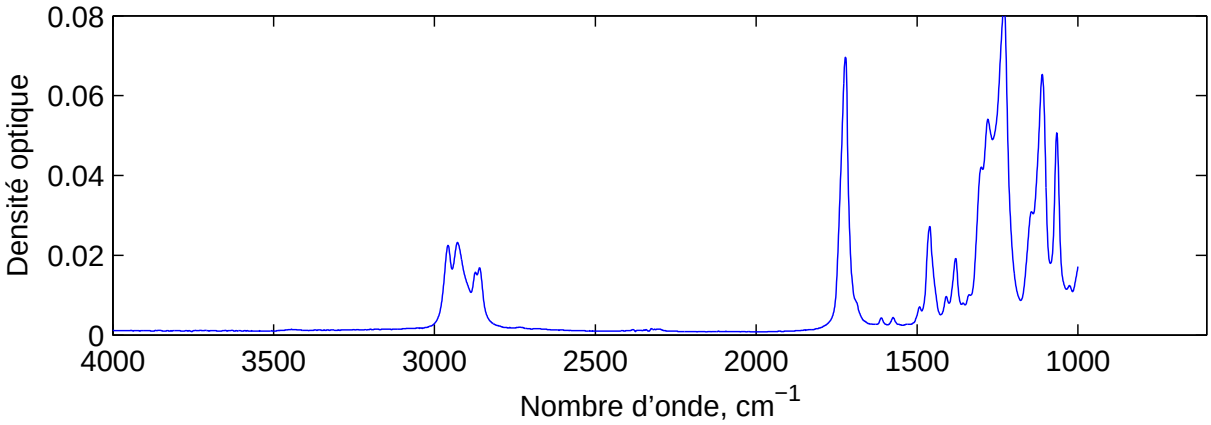


(c)

Figure 2.16 – Spectres IR-TF du PVC pur en mode transmission (a) et des PVC T2 (b) et T3 (c) en mode ATR.



(a)



(b)

Figure 2.17 – Spectres IR-TF du plastifiant du PVC T2 - DnDP (a) et du PVC T3 - TiDTM (b).

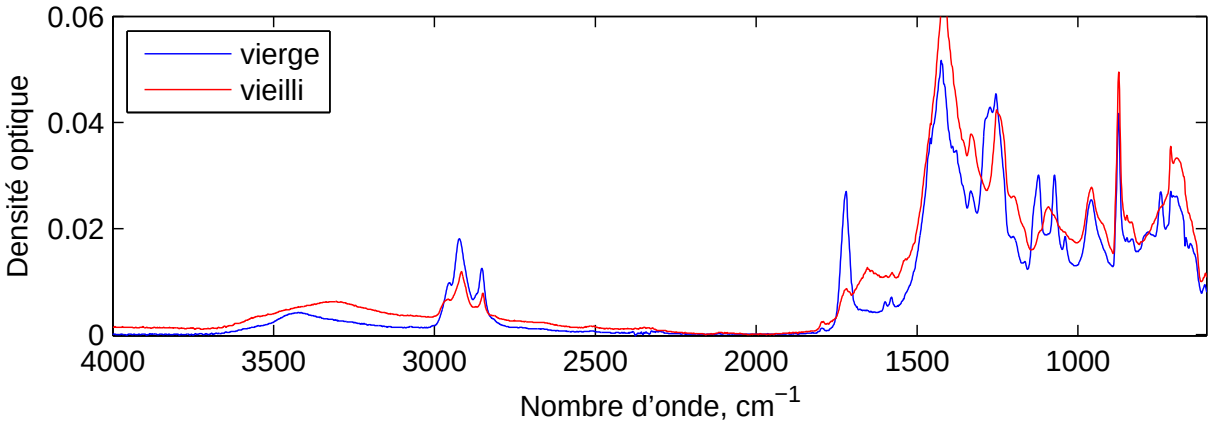


Figure 2.18 – Spectres IR-TF du PVC T2 avant et après 120h de vieillissement dans l'air à 150°C.

Nombre d'onde, cm^{-1}	Vibration moléculaire
2953	Élongation asymétrique de $-CH_3$
2922	Élongation asymétrique de $-CH_2-$
2852	Élongation symétrique de $-CH_3$
1458	Déformation hors plan de $-CH_3$
1425	Déformation dans le plan de $-CH_2-$ et de $-CH_3$
1329	Déformation C-H de CH-Cl
1251(1236 pour T3)	Déformation C-H de CH-Cl
959	Balancement-torsion de $-CH_2-$
830	Balancement du $-CH_3$ terminal

Tableau 2.8 – Nombre d'onde et attribution des bandes d'absorption IR du PVC pur [143], [152], [153] retrouvées dans les PVC industriels T2 et T3.

Nombre d'onde, cm^{-1}	Vibration moléculaire
2953, 2919, 2857	ν $-CH_3$, $-CH_2-$ aliphatiques
1726	ν $-C{=}O$ ester
1601, 1579	ν $-C{=}C-$ aromatiques
1463	δ $-CH_2-$ aliphatiques
1379	δ $>CHCH_3$ aliphatiques
1273, 1123, 1070	ν $-C{=}O$ ester
740	γ $>CH-$ aliphatiques
703	γ $>CH-$ aromatiques

Tableau 2.9 – Nombre d'onde et attribution des bandes d'absorption IR du plastifiant des PVC T2 et T3 [143].

ment. La diminution de la concentration du plastifiant a été suivie à l'aide des bandes d'absorption centrées à 1270cm^{-1}, 1120cm^{-1} et 1071cm^{-1}, car celles-ci ne se superposent pas avec les bandes de la matrice PVC initiale, des charges et des produits de dégradation.

La deshydrochloruration du PVC a lieu également dans les deux matériaux industriels étudiés. Elle se manifeste par l'apparition d'une large bande d'absorption IR entre 1600 et 1650cm^{-1} et ainsi, peut être suivie par spectrométrie IR-TF (Fig.2.18). D'après la littérature, des doubles liaisons sont généralement observées vers 1650cm^{-1} [154], mais leur bande se décale progressivement vers 1600cm^{-1} quand leur longueur de conjugaison augmente [155].

La concentration du plastifiant à été calculée à partir de la relation (2.49), la bande

d'absorption à 874cm^{-1} été choisie comme bande de référence. Elle est assignée à la vibration de déformation hors plan de la liaison C−O−C de la calcite. Pour le coefficient d'extinction molaire du groupe ester les valeurs suivantes ont été utilisées [156] :

$$\begin{aligned}
\epsilon_{1270\text{cm}^{-1}} &\simeq 300\ \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} \\
\epsilon_{1120\text{cm}^{-1}} &\simeq 144\ \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} \\
\epsilon_{1071\text{cm}^{-1}} &\simeq 81\ \text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}.
\end{aligned}$$

De même, pour les doubles liaisons −C=C−, on a choisi [148] :

$$\epsilon_{1650\ \text{cm}^{-1}} \approx 37\text{mol L}^{-1}\text{cm}^{-1}.$$

La constante K définie expérimentalement vaut :

$$\begin{aligned}
K &\simeq 465\text{cm}^{-1} \quad \text{pour le PVC T2} \\
K &\simeq 1190\text{cm}^{-1} \quad \text{pour le PVC T3.}
\end{aligned}$$

2.4.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC a été utilisée pour détecter et identifier les transitions thermodynamiques du premier (processus endo- et exothermiques) et du second ordre (variation de capacité calorifique) dans les matériaux étudiés.

2.4.3.1 En mode dynamique

Les essais ont été effectués pour tous les matériaux sur le calorimètre Q10 de la société TA Instruments. Le principe de cette méthode d'analyse est le suivant. Une capsule hermétique sertie contenant un échantillon de polymère de masse comprise entre 5 et 10 mg et une capsule vide de référence sont posées sur des thermocouples. Le four contenant les deux capsules et les thermocouples est balayé avec un débit d'azote de 50mL/min et est chauffé progressivement de $-80°\text{C}$ à $250°\text{C}$ avec une vitesse de $10°\text{C/min}$. Le choix d'une atmosphère inerte permet d'éviter l'oxydation de l'échantillon pendant le test. La différence des flux de chaleur nécessaire pour main-

tenir les deux échantillons à la même température est mesurée.

2.4.3.1.1 Isolants en PELX

Le PELX ayant été réticulé à l'état fondu, il présente un bas taux de cristallinité et une large distribution de taille des lamelles cristallines (Fig.2.19). L'aire sous le pic de fusion correspond à l'enthalpie de fusion ΔH_f, c'est-à-dire à la quantité de chaleur par gramme de matière nécessaire pour faire fondre le polymère. Divisée par l'enthalpie de fusion du cristal, $\Delta H_f^0 = 289 \mathrm{J/g}$ [111], elle donne accès au taux de cristallinité :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}. \tag{2.50}$$

La position du sommet du pic de fusion correspond à la température de fusion T_f du polymère. Ces deux grandeurs ont été rapportées au Tab.2.10 pour les deux isolants en PELX étudiés.

Polymère	T_f	χ_c
PELX T3	123	23
PELX T4	122	13

Tableau 2.10 – Température de fusion et taux de cristallinité des PELX T3 et T4.

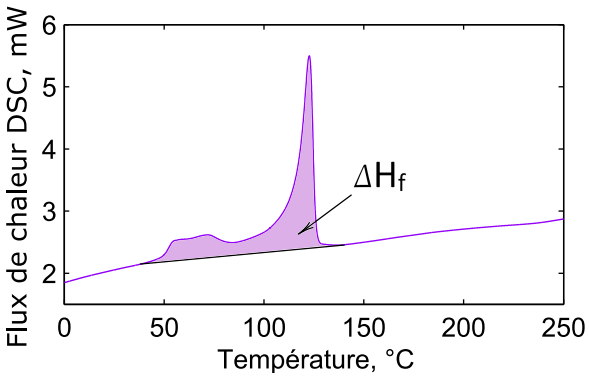


Figure 2.19 – Thermogramme DSC du PELX industriel T3 (sens endo vers le haut).

2.4.3.1.2 Isolants en PVC

La DSC permet également de mesurer la température de transition vitreuse T_g des polymères. Cette température caractérise la structure macromoléculaire du matériau, mais peut également servir d'indicateur de l'efficacité de la plastification (concentration et dispersion du plastifiant dans la matrice PVC). La transition vitreuse correspond à une variation de capacité calorifique du matériau et se manifeste par un saut de la ligne de base sur les thermogrammes DSC. La T_g est prise au point d'inflexion de ce saut, c'est-à-dire à l'endroit où la dérivée seconde de la courbe s'annule (Fig.2.20). Les valeurs de T_g ainsi mesurées pour les deux isolants en PVC étudiés sont données au Tab.2.11.

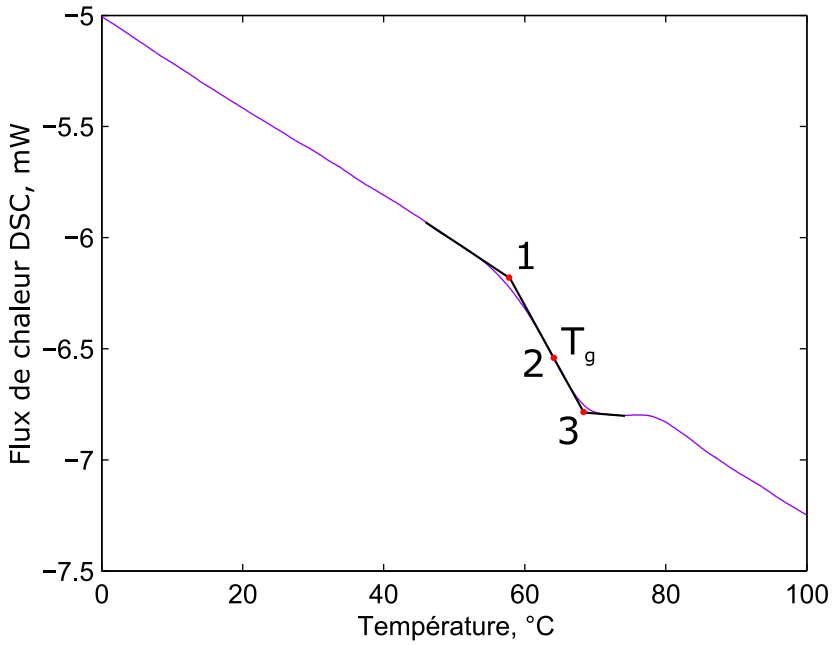


Figure 2.20 – Exemple de détermination de la température de transition vitreuse pour le PVC T2. 1 - onset-point, 2 - mid-point, 3 - end-point (sens exo vers le haut).

Polymère	Classe thermique	T_g, °C
PVC	T2	47
	T3	43

Tableau 2.11 – Température de transition vitreuse des PVC T2 et T3.

2.4.3.2 En mode isotherme

Le principe de ce mode est le même que pour le mode précédent : la différence des flux de chaleur entre la capsule de référence et celle contenant le matériau est mesurée à l'aide de thermocouples. Cependant, dans ce cas, le gaz utilisé pour les essais est l'oxygène pur. Il permet de mesurer de temps d'induction à l'oxydation (noté TIO), c'est-à-dire la durée d'attente pour pouvoir visualiser la phase d'auto-accélération de l'oxydation. Dans ce cas, la coupelle en aluminium n'est pas sertie afin de laisser libre accès à l'oxygène jusqu'à l'échantillon. Le préchauffage de cavité de la DSC jusqu'à la température d'analyse est réalisé sous azote pour éviter une oxydation intempestive de l'échantillon. Une fois l'équilibre thermique atteint, l'oxygène est introduit dans le four et la différence des flux de chaleur est enregistrée au cours du temps. Le TIO est pris au 'onset' du pic de dégradation du matériau.

2.4.3.2.1 Isolants en PELX

La température d'essai à été choisie à 240°C (au lieu de 200°C ou 220°C conseillés dans les normes) pour les deux PELX pour raccourcir la durée des essais et ainsi, permettre une répétition des essais au laboratoire. Le TIO est de $4,5$h pour le PELX T3 et 9h pour le PELX T4 (Tab.2.12). Comme le TIO est un indicateur de l'efficacité du système de stabilisation, on peut en déduire que les deux PELX étudiés sont convenablement protégés contre l'oxydation.

La relation entre la concentration en antioxydants et le TIO est linéaire [157], [158] si le système de stabilisation ne contient qu'un seul type d'antioxydant, par exemple un (ou plusieurs) phénol(s) encombré(s). Dans ce cas, le TIO peut être une mesure de la concentration résiduelle en antioxydants :

$$TIO_T = k_T \left[AO\right],$$

où k_T est une constante qui dépend du système de stabilisation utilisé et suit une loi d'Arrhénius.

Dans cette étude, la mesure du TIO a été retenue pour suivre la disparition de l'antioxydant au cours du vieillissement thermique des deux PELX industriels car les

techniques spectrochimiques usuelles se sont avérées inefficaces. En effet, les bandes d'absorption IR de l'Irganox 1010 à 1741cm^{-1} (attribuée au groupement ester), 3650cm^{-1} et 1290cm^{-1} (attribuée à la fonction phénol) ne sont pas détectables sur les spectres IR-TF, car elles se superposent avec les bandes d'absorption IR des autres composés.

Polymère	TIO_{240}, min
PELX T3	272
PELX T4	540

Tableau 2.12 – TIO à 240°C sous oxygène pur des PELX T3 et T4.

2.4.3.2.2 Isolants en PVC

Les deux PVC industriels possèdent aussi à l'état vierge une période d'induction à l'oxydation qui est probablement la conséquence de leur stabilisation (Tab.2.13).

Polymère	TIO_{200}, min	TIO_{220}, min
PVC T2	100	-
PVC T3	193	46

Tableau 2.13 – TIO à 200°C et 220°C sous oxygène pur des PVC T2 et T3.

2.4.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

2.4.4.1 En mode dynamique

L'ATG a permis de suivre la perte de masse de l'ensemble des matériaux étudiés au cours d'une rampe en température entre 23°C et une température finale comprise entre 700°C et 900°C, typiquement 800°C afin de pyrolyser complètement la matrice polymère. Un appareil de type TGA Q500 de la société TA Instruments a été utilisé. La vitesse de chauffe était de 10°C/min, la masse initiale de l'échantillon variait entre 5mg et 10mg et la précision de mesure de la balance était de 10^{-5}mg.

Pour chaque matériau, des essais ont été réalisés sous oxygène pur et sous azote pur. La différence entre les deux masses finales a permis d'accéder au pourcentage

de charges carbonées dans la matrice polymère puisque, le pourcentage de charges minérales (non carbonées) est directement donné par la masse finale obtenue sous oxygène. Les résultats des essais d'ATG sont regroupés au Tab.2.14.

Polymère	Sous O_2, %	Sous N_2, %
PELX T3	35	35
PELX T4	40	40
PVC T2	16	26
PVC T3	9	26

Tableau 2.14 – Détermination des taux de cendres par ATG sous oxygène pur et sous azote pur pour l'ensemble des matériaux industriels.

2.4.4.2 En mode isotherme

Le taux massique de plastifiant a également été déterminé par ATG en mode isotherme à 150°C sous atmosphère inerte. En effet, sous azote, la matrice PVC ne s'oxyde pas. De plus, à 150°C la deshydrochloruration est négligeable devant la perte physique du plastifiant. La perte de masse est donc principalement due au départ du plastifiant et donne ainsi accès au taux massique de plastifiant dans l'échantillon (Fig.2.21). Cette méthode a révélé un taux massique de plastifiant compris entre 22 et 28% pour le PVC T2. Une valeur comparable de 16% a été obtenue par la société Rescoll avec une autre méthode : l'extraction Soxhlet du plastifiant du PVC en utilisant l'éthanol comme solvant.

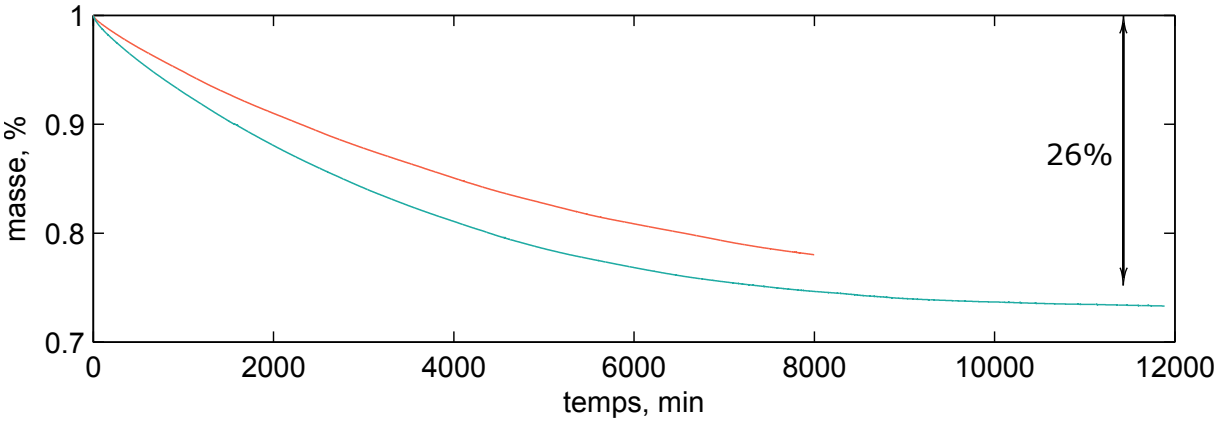


Figure 2.21 – Courbe cinétique de perte de masse du PVC T2 sous azote à 150°C.

La gravimétrie a également été utilisée pour suivre la perte physique du plastifiant lors du vieillissement thermique du PVC. Aux températures de vieillissement inférieures à 150°C, la cinétique de perte physique est trop lente pour pouvoir réaliser cet essai avec l'appareil TGA Q500. Dans ce cas, les échantillons de PVC ont été exposés dans des étuves ventilées aux températures indiquées au paragraphe 2.4.1. Ces échantillons ont été sortis périodiquement des étuves pour être pesés à l'aide d'une microbalance courante de laboratoire. Quelques vieillissements ont été réalisés dans une cloche à vide, notamment à 135°C. Ces essais ont permis de vérifier que le taux massique de plastifiant dans le PVC T2 est située autour de 26%.

2.4.5 Traction uniaxiale

Comme mentionné dans le paragraphe 1.2.2.4, les propriétés mécaniques sont essentielles pour la qualification des câbles électriques aussi bien avant qu'après le vieillissement. Le test d'enroulement à froid de la norme ISO 6722 [5] est difficile à réaliser en laboratoire. Comme remplacement, la technique de la traction uniaxiale a été choisie. Cette technique possède plusieurs avantages par rapport à l'enroulement à froid qui ne donne qu'une réponse binaire sur l'emploi d'un matériau : apte ou non apte à l'emploi. En effet, la traction uniaxiale permet aussi de mesurer l'évolution des propriétés mécaniques pendant le vieillissement, en particulier du module d'Young E et de l'allongement à la rupture A_R. Dans cette thèse, ces deux grandeurs ont été déterminées expérimentalement de la manière suivante :

$$E = \frac{\sigma(\epsilon_2) - \sigma(\epsilon_1)}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \tag{2.51}$$

où les valeurs de déformation $\epsilon = (L - L_0)/L_0$ correspondent à des valeurs de déplacement de $\Delta L_1 \simeq 0,015$mm et de $\Delta L_2 \simeq 0,769$mm le pour PELX et de $\Delta L_1 \simeq 0,100$mm et de $\Delta L_2 \simeq 0,300$mm pour le PVC.

$$A_R = \frac{L_R - L_0}{L_0}, \tag{2.52}$$

avec L_0 est la longueur initiale de l'échantillon et L_R est la longueur maximale de l'échantillon à rupture.

La traction uniaxiale à été réalisée sur une machine Instron 6799 équipée d'une cellule de 10kN et de mors pneumatiques. Pour chaque matériau et pour chaque condition d'essais, 7 éprouvettes ont été testées.

2.4.5.1 Échantillons

Les essais mécaniques ont porté sur des échantillons en forme d'haltère qui ont été découpés directement sur la gaine d'isolation après son ouverture et déroulement à l'aide d'un importe-pièce. Leurs dimensions sont données sur la Fig.2.22. Pour rappel, l'épaisseur des isolants PVC et PELX est de $300 \pm 30\mu m$ et $560 \pm 30\mu m$ respectivement. Des essais ont été également réalisés sur des échantillons tubulaires sans âme conductrice. Une comparaison des résultats obtenus pour ces deux types d'éprouvette est donnée dans le Tab.2.15. Nous voyons que l'allongement à rupture de l'échantillon tubulaire est supérieur, de plus de 100% pour la vitesse d'essai la plus élevée et de plus de 20% pour la vitesse d'essai la plus faible par rapport à celui de l'échantillon en forme haltère. Par conséquent, la forme haltère a été retenue pour la suite de cette étude car elle représente le mieux les propriétés mécaniques locales du matériau et offre l'essai de traction le plus précis et le plus facile a réaliser.

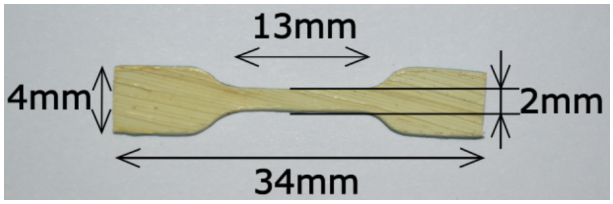


Figure 2.22 – Dimensions des échantillons en forme d'haltère.

Polymère	Vitesse, mm/min	A_R, % (haltère)	A_R, % (tubulaire)
PVC T2	25	220	280
PVC T2	500	145	250
PELX T3	500	200	440

Tableau 2.15 – Allongement à la rupture pour deux types de géométrie d'éprouvette de PVC T2 et PELX T3.

Un exemple de courbes de traction obtenues pour les PVC T2 et PELX T4 est donné sur la Fig.2.23. Nous pouvons constater que le domaine de déformation plastique de ces deux isolants est limité.

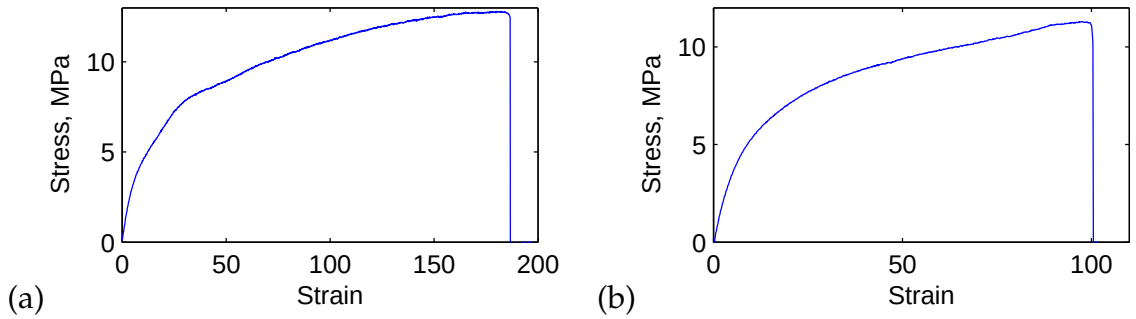


Figure 2.23 – Courbes de traction à la vitesse de traverse de $v = 2$mm/min pour les éprouvettes de forme haltère de (a) PVC T2 et de (b) PELX T4.

2.4.5.2 Effet de vitesse

Des notes internes PSA préconisent de faire les essais de traction sur les polymères avec une vitesse de 500mm/min. Cependant, cette dernière est élevée par rapport aux vitesses usuelles utilisées pour mesurer les propriétés en traction des polymères en laboratoire et recommandées par les normes nationales (NF) et internationales (ISO). De plus, pendant le vieillissement, les propriétés mécaniques des échantillons peuvent chuter brutalement, il est donc préférable de choisir des conditions d'essai beaucoup moins sévères pour pouvoir suivre cette évolution.

Afin de trouver la vitesse d'essai optimale, sept vitesses de traverse variant entre 5 et 500mm/min ont été testées pour l'échantillon en forme d'haltère. L'allongement à la rupture et le module d'Young ont été calculés à partir de la courbe de traction et des équations (2.51) et (2.52). L'ensemble des valeurs est récapitulé sur la Fig.2.24 pour le PVC T2 et sur la Fig.2.25 pour le PELX T3. D'après ces mesures, la vitesse optimale de l'essai de traction est comprise entre 5 et 20mm/min. Dans ces conditions d'essai, les propriétés en traction des quatre matériaux étudiés sont données au Tab.2.16.

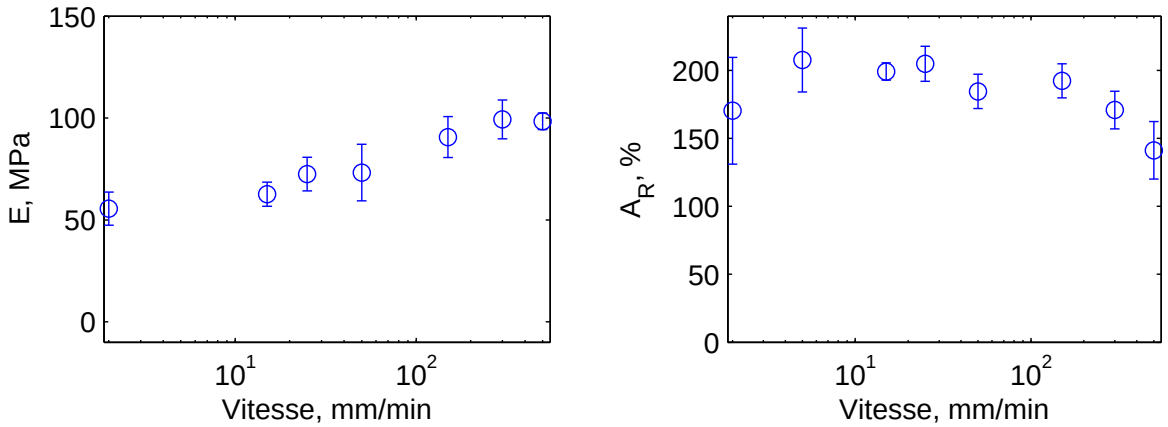


Figure 2.24 – Module d'Young et allongement à la rupture des éprouvettes en forme d'haltère de PVC T2 en fonction de la vitesse de traction.

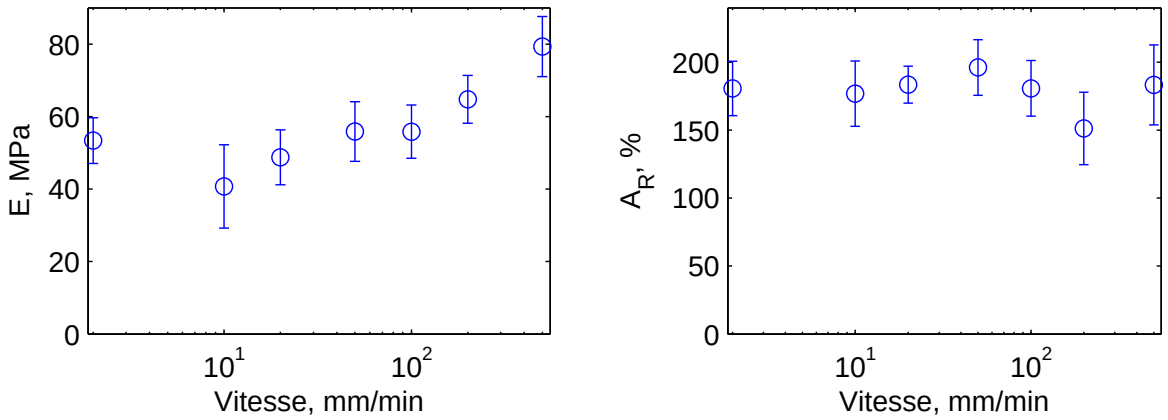


Figure 2.25 – Module d'Young et allongement à la rupture des éprouvettes en forme d'haltère de PELX T3 en fonction de la vitesse de traction.

Polymère	A_R, %	E, MPa
PVC T2	196 ± 8	60 ± 22
PVC T3	195 ± 22	60 ± 27
PELX T3	180 ± 20	53 ± 6
PELX T4	81 ± 18	51 ± 4

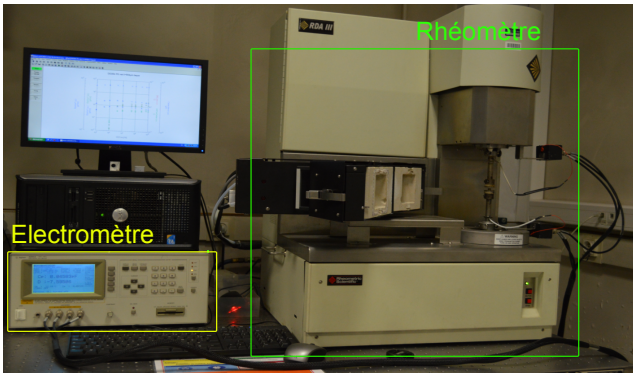
Tableau 2.16 – Module d'Young et allongement à la rupture des matériaux industriels.

2.4.6 Spectroscopie diélectrique

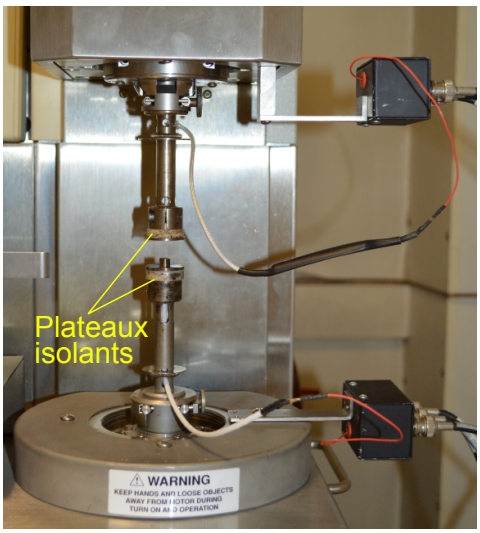
La spectroscopie diélectrique a été choisie afin de suivre l'évolution des propriétés diélectriques causée par tout type de modification de la polarité de la matrice polymère.

2.4.6.1 Dispositif expérimental

Pour mesurer la constante diélectrique complexe, le rhéomètre rotatif RDAIII couplé avec un électromètre Agilent 4284 ont été utilisés. Le RDAIII permet de réaliser des mesures diélectriques en même temps que des mesures rhéologiques aussi bien à l'état solide qu'à l'état fondu. Les électrodes provenant de l'électromètre sont connectées par des fils électriques aux plateaux du rhéomètre (Fig.2.26) qui sont eux-mêmes isolés du reste de l'appareil par des plateaux en céramique (Fig.2.26(b)). L'électromètre est capable d'envoyer une tension sinusoïdale d'amplitude comprise entre 1 et 20V. La fréquence peut être choisie entre 10^2Hz et 10^6Hz. Il est possible de faire un balayage en fréquence (choix jusqu'à 10 fréquences différentes) durant le même essai. Deux diamètres de plateaux sont disponibles : 25mm et 7mm. L'option diélectrique du rhéomètre RDAIII permet de mesurer les parties réelle ε' et imaginaire ε'' de la



(a)



(b)

Figure 2.26 – (a) Électrodes de l'électromètre Agilent 4284 connectées par des câbles éléctriques aux plateaux du rhéometre. (b) Plateaux en céramique pour l'isolation électrique.

constante diélectrique, la tangente des pertes diélectriques $\tan\delta$, la capacitance de l'échantillon C et la fréquence du signal envoyé. Le circuit électrique équivalent du système échantillon-plateaux est un circuit branché en parallèle (Fig.2.27).

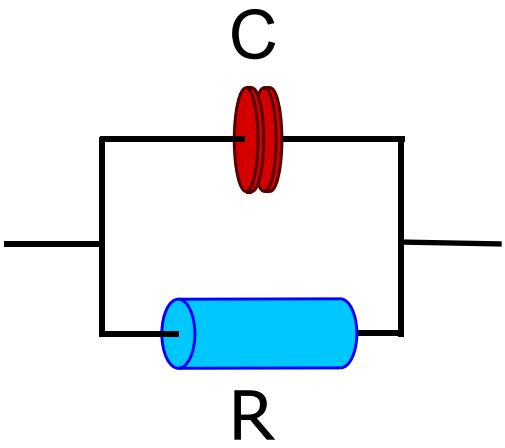


Figure 2.27 – Circuit électrique équivalent du système échantillon-électrodes.

2.4.6.2 Tenseur de permittivité diélectrique sous sa forme complexe

Le tenseur de permittivité diélectrique relie le vecteur d'induction électrique $\mathbf{D}^*$ au vecteur du champ électrique $\mathbf{E}^*$ (1.35). La notation $*$ dénote une grandeur complexe. Pour des raisons de simplicité, considérons l'espace de coordonnées $(\mathbf{r}, \omega)$ où la coordonnée temporelle t a été soumise à une transformée de Fourier. Dans cet espace, la relation (1.35) entre les vecteurs $\mathbf{D}^*$ et $\mathbf{E}^*$ s'écrit :

$$\mathbf{D}^*(\mathbf{r}, \omega) = \bar{\bar{\varepsilon}}_a^*(\mathbf{r}, \omega)\mathbf{E}^*(\mathbf{r}, \omega). \tag{2.53}$$

Dans cette équation, $\bar{\bar{\varepsilon}}_a^*$ est le tenseur de la permittivité absolue du milieu.

Il est possible de démontrer que, si la composante imaginaire du tenseur de permittivité diélectrique absolue $\bar{\bar{\varepsilon}}_a^*$ existe, elle est proportionnelle à la conductivité σ du milieu. Pour ce faire, il faut appliquer au milieu diélectrique l'approche valable pour un milieu conducteur. Dans le cas le plus général, le champ électromagnétique $\mathbf{E}^*$ peut être décomposé en une superposition d'ondes planes. Donc, le raisonnement peut être réduit au cas particulier d'une onde plane (champ électrique oscillant avec une

fréquence ω) puisque le principe de superposition le permet:

$$\mathbf{E}^* = \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t),$$

donc la dérivée temporelle du champ $\mathbf{E}^*$ s'écrit :

$$\frac{\partial \mathbf{E}^*}{\partial t} = i\omega \mathbf{E}^*. \tag{2.54}$$

Si $\bar{\bar{\varepsilon}}_a$ est constante dans le temps, l'équation de Maxwell-Ampère pour le milieu diélectrique s'écrit :

$$\nabla \times \mathbf{H}^* = \frac{\partial \mathbf{D}^*}{\partial t} = \bar{\bar{\varepsilon}}_a \frac{\partial \mathbf{E}^*}{\partial t}.$$

L'équation de Maxwell-Ampère pour le milieu conducteur contient un membre supplémentaire qui correspond au courant des électrons libres $\mathbf{j}^*$:

$$\nabla \times \mathbf{H}^* = \mathbf{j}^* + \frac{\partial \mathbf{D}^*}{\partial t} = \sigma \mathbf{E}^* + \bar{\bar{\varepsilon}}_a \frac{\partial \mathbf{E}^*}{\partial t} = \bar{\bar{\sigma}} \frac{1}{i\omega} \frac{\partial \mathbf{E}^*}{\partial t} + \bar{\bar{\varepsilon}}_a \frac{\partial \mathbf{E}^*}{\partial t}, \tag{2.55}$$

dans laquelle l'équation (2.54) et la loi d'Ohm $\mathbf{j}^* = \bar{\bar{\sigma}} \mathbf{E}^*$ ont été utilisées. Ainsi, pour un milieu diélectrique, l'équation de Maxwell-Ampère devient :

$$\nabla \times \mathbf{H}^* = \left(\bar{\bar{\varepsilon}}_a - \bar{\bar{\sigma}} \frac{i}{\omega} \right) \frac{\partial \mathbf{E}^*}{\partial t} = \bar{\bar{\varepsilon}}_{gen} \frac{\partial \mathbf{E}^*}{\partial t}. \tag{2.56}$$

$\bar{\bar{\varepsilon}}_{gen} = \bar{\bar{\varepsilon}}_a - \bar{\bar{\sigma}} \frac{i}{\omega}$ est le tenseur généralisé de permittivité diélectrique complexe avec sa partie imaginaire engendrée par le comportement conductif du milieu. Cette approche peut être utilisée aussi bien pour les milieux conducteurs possédant des propriétés diélectriques (comme les plasmas) que pour les milieux diélectriques ayant une faible conductivité (comme les polymères d'isolation) et pour les diélectriques réels en général.

Dans les milieux homogènes et isotropes, les notations tensorielles peuvent être abandonnées, la permittivité diélectrique est considérée comme un scalaire. Le tenseur de la permittivité relative serait par défaut $\varepsilon^* = \frac{\varepsilon_{gen}}{\varepsilon_0}$, où $\varepsilon_0 = 8,85\text{pF/m}$ est la permittivité du vide. Ainsi:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'',$$

avec $\varepsilon' = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_0}$, $\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}$. Le fait que la permittivité diélectrique soit complexe $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ avec une partie imaginaire négative, indique que le vecteur $\mathbf{D}^*$ oscille avec un certain retard de phase $-\delta$ par rapport à $\mathbf{E}^*$. De plus, $-\delta$ serait aussi l'angle de phase de ε^* complexe. Ce retard est dû à l'inertie du phénomène de polarisation sous l'action d'un champ électromagnétique.

Dans les références [159] et [160], il est démontré que la différence de phase entre les vecteurs $\mathbf{E}^*$ et $\mathbf{D}^*$ cause une perte d'énergie sous forme de chaleur, proportionnelle à la tangente de l'angle de déphasage $\tan(-\delta) = -\tan\delta$. Ce paramètre caractérise les pertes diélectriques. Par définition, la tangente des pertes diélectriques s'écrit :

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \tag{2.57}$$

La grandeur $\tan\delta$ est une caractérisation du comportement dissipatif d'un diélectrique. Pour la permittivité ε_{gen} apparaissant dans l'équation (2.56), la tangente des pertes s'exprime comme suit :

$$\tan\delta = \frac{\sigma/\omega}{\varepsilon_a}. \tag{2.58}$$

2.4.6.3 Pertes diélectriques d'un polymère

Le schéma du dispositif expérimental est donné sur la Fig.2.28. La tension appliquée entre les armatures 1 et 2 du condensateur est exprimé par $U = \varphi_1 - \varphi_2$, avec φ_1 et φ_2 les potentiels des armatures 1 et 2 respectivement. La tension sinusoïdale envoyée par l'appareil peut être exprimée en notations complexes comme :

$$U^* = |U|e^{i\omega t}.$$

Posons la phase de la tension comme égale à 0. Dans cette approche, les autres grandeurs complexes variant dans le temps sont l'intensité de courant I^*, le champ élec-

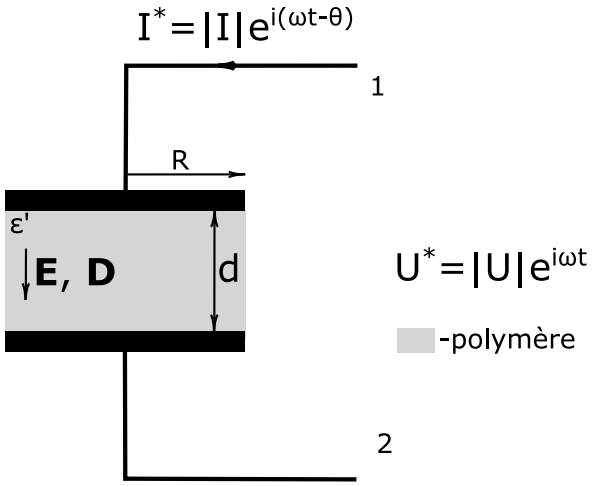


Figure 2.28 – Schéma du principe de la spectroscopie diélectique. R est le rayon de l'électrode circulaire et d est la distance entre les deux électrodes.

trique E^* et le champ de déplacement D^*. Elles s'expriment de la manière suivante :

$$\begin{aligned} I^* &= |I|e^{i(\omega t-\psi(I,U))} \\ E^* &= |E|e^{i(\omega t-\psi(E,U))} \\ D^* &= |D|e^{i(\omega t-\psi(D,U))}, \end{aligned}$$

avec $\psi(I,U)$, $\psi(E,U)$ et $\psi(D,U)$ les déphasages respectifs des vecteurs I^*, E^*, D^* en avance par rapport au vecteur U^*. Dans le cas d'un milieu homogène et isotrope, en absence de champ magnétique, on peut écrire :

$$E = -\frac{d}{dx}\varphi$$

$$E = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{d} = \frac{U}{d}. \tag{2.59}$$

Ainsi, d'après l'équation (2.59), et puisque $d = constante$, le vecteur du champ électrique E^* est en phase avec le vecteur de tension U^*, donc $\psi(E,U) = 0$. Par conséquent, comme la phase est additive :

$$\psi(D,U) = \psi(D,E) = -\delta, \tag{2.60}$$

car dans un diélectrique, le E^* est en avance de phase δ par rapport à D^* (voir équation (2.57) du paragraphe précédent). En absence de champ magnétique, l'équation de Maxwell-Ampère (2.55) devient :

$$j^* = -\frac{\partial D^*}{\partial t}. \tag{2.61}$$

Par définition, quand elle est uniforme, la densité de courant s'écrit :

$$j^* = \frac{I^*}{S},$$

ce qui, en combinaison avec l'équation (2.61), donne :

$$\frac{I^*}{S} = -\frac{\partial D^*}{\partial t},$$

soit, en terme d'amplitudes complexes :

$$\frac{|I|}{S} e^{i(\omega t - \psi(I,U))} = -i\omega |D| e^{i(\omega t - \psi(D,U))} = \omega |D| e^{i(\omega t - \psi(D,U) - \frac{\pi}{2})}.$$

L'équation suivante pour la phase se vérifie :

$$-\theta = -\psi(I,U) = -\psi(D,U) - \frac{\pi}{2} = \delta - \frac{\pi}{2}$$

car l'avance de phase du courant I^* par rapport à la tension U^* a été notée $\psi(I,U) = \theta$ (Fig.2.28) et car $\psi(D,U) = -\delta$ (voir équation (2.60)). Donc :

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \delta.$$

Le facteur des pertes diélectriques $\tan\delta$ défini plus haut dans l'équation (2.57) est inversement proportionnel à la tangente de l'angle de déphasage θ entre I^* et U^* :

$$\tan\delta = \frac{1}{\tan\theta}.$$

Dans le circuit électrique de la Fig.2.27, l'impédance Z^* est donné par :

$$U^* = I^* Z^*. \tag{2.62}$$

L'impédance d'une résistance est notée $Z_R = R$ et celle d'une capacitance vaut $Z_c = \frac{i}{\omega C}$. Dans le cas d'un branchement en parallèle on a :

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + i\omega C,$$

$$Z^* = \frac{R}{1 + i\omega CR} = \frac{R - i\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2}.$$

Posons $Z^* = e^{i\phi}$. L'équation (2.62) s'écrit alors :

$$|U|e^{i\omega t} = |I|e^{i(\omega t + \theta)}|Z|e^{i\phi}.$$

Il vient $\phi = \theta$, ce qui permet d'exprimer le facteur des pertes diélectriques à partir des grandeurs caractéristiques du circuit électrique équivalent :

$$\tan\theta = \frac{Im(Z^*)}{Re(Z^*)} = \omega CR$$

$$\boxed{\tan\delta = \frac{1}{\omega CR}}.$$

2.4.6.3.1 Composantes de la constante diélectrique

En utilisant les conditions au bord pour l'armature 1, on peut écrire :

$$D = \rho_S \tag{2.63}$$

avec ρ_S la densité de charges surfacique telle que $\rho_s = \frac{Q}{S}$ et $S = \pi R^2$ la surface de l'armature. Ainsi, l'équation (2.53) peut être réécrite :

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon E. \tag{2.64}$$

Par définition, la capacitance s'écrit :

$$C = \frac{Q}{U} \Rightarrow U = \frac{Q}{C} \tag{2.65}$$

En égalisant les équation (2.63) et (2.64) et en introduisant les équations (2.65) et (2.59) dans cette égalité, il vient :

$$\varepsilon_0 \varepsilon \frac{Q}{dC} = \frac{Q}{S}$$

Si on revient à la définition de la constante diélectrique d'un condensateur, on obtient :

$$\boxed{\varepsilon' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}}. \tag{2.66}$$

En utilisant la relation (2.57), il vient alors :

$$\boxed{\varepsilon'' = \varepsilon' \tan\delta = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S} \tan\delta}. \tag{2.67}$$

Ainsi, les deux composantes de la constante diélectrique complexe sont exprimées en fonction de paramètres mesurables par le dispositif expérimental : il s'agit de C, $\tan\delta$, d, S, ω. Le lien entre la permittivité relative et la conductivité est donné par la relation (2.58).

2.4.6.4 Choix des conditions opératoires

Pour déterminer les conditions opératoires optimales de l'instrument, des essais de spectroscopie diélectrique sur des films en PEHD pur ont été réalisés avec une géométrie de plateaux parallèles de forme circulaire. Tous les essais ont été réalisés à température ambiante avec une tension sinusoïdale d'amplitude $U_0 = 12$V et une fréquence variant entre $f = 10^2$Hz et 10^6Hz. Les paramètres à optimiser étaient : l'épaisseur des échantillons, la qualité et la force de contact échantillon-électrode et le diamètre des plateaux ($D = 7$mm ou $D = 25$mm). Les films ont été élaborés par moulage à la presse de compression Gibrite du laboratoire, sous une pression de 200bar à 190°C pendant 30s. Rappelons que, d'après la littérature [35], la constante diélectrique de ce polymère est $\varepsilon'_{PE} = 2,3$.

2.4.6.4.1 Effet de l'épaisseur

Un exemple de variation de la constante diélectrique ε' mesurée à 1kHz en fonction de l'épaisseur des films de PEHD pur est rapporté sur la Fig.2.29. Il apparaît

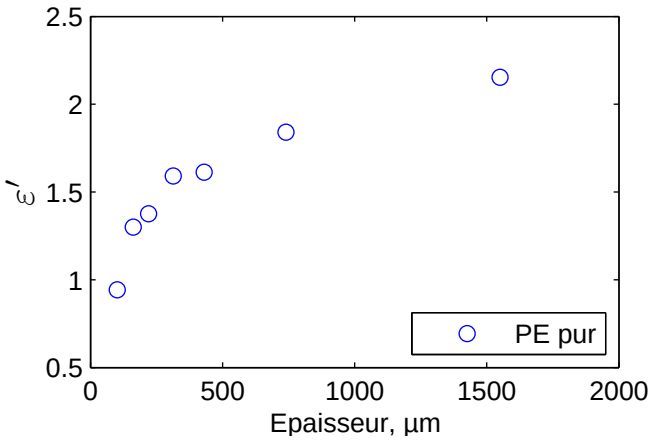


Figure 2.29 – Variation de ε' en fonction de l'épaisseur des films de PEHD pur. Mesures effectuées à température ambiante à une fréquence de 1kHz avec des plateaux de 25mm de diamètre.

que la mesure de ε' dépend de l'épaisseur de l'échantillon entre les plateaux. ε' croît avec l'épaisseur de l'échantillon jusqu'à une valeur asymptotique proche de la valeur rapportée dans la littérature pour le PE. L'écart par rapport à cette asymptote est de l'ordre de 30% quand l'épaisseur du film vaut 500µm. On peut donc considérer que l'appareil peut être utilisé pour mesurer une valeur acceptable de ε' pour des épaisseurs d'échantillon $\geq$ 500µm.

2.4.6.4.2 Qualité du contact échantillon-électrode

La qualité du contact entre l'échantillon et les plateaux a une influence directe sur les mesures diélectriques. En effet, entre l'échantillon et l'électrode, de l'air peut rester piégé, ce qui introduit une capacitance supplémentaire dans le circuit électrique équivalent (Fig.2.27). Or, celle-ci n'est pas prise en compte dans les équations mathématiques utilisées dans le logiciel de l'appareil, elle est donc à éviter. A ce propos, rappelons que l'état de la surface intérieure des échantillons industriels est très accidentée, comme vu sur la Fig.2.9, et favorise donc l'emprisonnement d'air entre l'échantillon et l'électrode. De plus, rappelons que les échantillons sont prélevés directement sur des

fils électriques. Ils possèdent donc une courbure naturelle due à la forme cylindrique du câble qui doit aussi être supprimée pour assurer le meilleur contact possible entre l'échantillon et l'électrode.

Cette difficulté peut être contournée de deux manières. D'un côté, l'application d'une force minimale de compression permet d'écraser la surface de l'échantillon et de réduire sa rugosité, de supprimer sa courbure, mais aussi de chasser l'air entre l'échantillon et l'électrode. D'un autre côté, le dépôt d'une substance contenant des éléments métalliques sur la surface de l'échantillon, permet de colmater toutes les aspérités, mais aussi de rendre la surface conductrice. L'efficacité de ces deux solutions a été explorée dans les paragraphes qui suivent. Dans le cas présent (Fig.2.30), trois niveaux de force de compression ont été testés ($F \simeq$ 100g, 750g et 1100g) sur des films de PEHD non recouverts et recouverts par une laque d'argent Agar Silver Paint G3691. L'ensemble des résultats est regroupé sur la Fig.2.30.

2.4.6.4.3 Effet non souhaité de la laque d'argent

Bien qu'elle améliore le contact, la laque d'argent peut avoir des inconvénients. En effet, le dispositif de mesure diélectrique est très sensible à la distance entre électrodes (ce qui a déjà été constaté sur la Fig.2.29). Cette distance est notée d dans les expressions (2.66) et (2.67) de ε' et de ε'' respectivement. Or, l'électromètre Agilent 4284 utilise ce type de formules pour estimer les ordres de grandeur de ε' et ε''. Par conséquent, toute imprécision sur la valeur de d va conduire à des inexactitudes graves sur les valeurs de ε' et ε''.

En bouchant les aspérités de surface des échantillons industriels, la laque d'argent réduit aussi la distance d entre les électrodes, et cette réduction d'épaisseur est irrégulière sur tout le diamètre de l'échantillon. De plus, comme la laque n'est pas un matériau incompressible la réduction de d va également dépendre de la force de compression appliquée (voir Fig.2.31 et Fig.2.32).

De plus, l'ensemble des mesures diélectriques réalisées ne montre aucun écart entre les films de PEHD non recouverts et recouverts de laque aux incertitudes de mesure près (voir Fig.2.33). Son utilisation ne paraît donc pas indispensable. C'est pourquoi, dorénavant toutes les mesures diélectriques seront réalisées sur des échantillons non

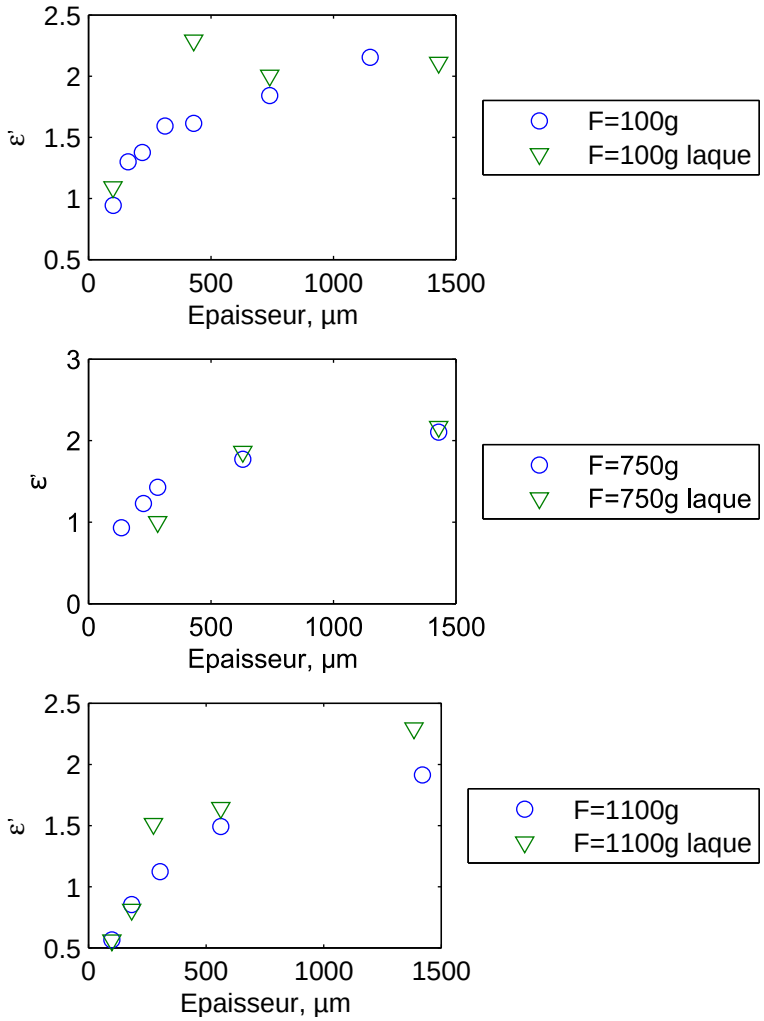


Figure 2.30 – Variation de ε' avec l'épaisseur des films de PEHD pur non recouverts et recouverts de laque d'argent en fonction de la force de compression appliquée. Valeurs moyennes determinées pour un large domaine de fréquence (typiquement entre 10^2 et 10^6Hz) à température ambiante avec des plateaux de 25mm de diamètre.

recouverts de laque d'argent.

2.4.6.4.4 Effet du diamètre des échantillons

La section du conducteur en cuivre des fils électriques à isolation en PELX et PVC est respectivement de 7mm^2 (ce qui correspond au diamètre extérieur de $D_{ext} \simeq 4,4$mm) et de $1,5$mm^2 ($D_{ext} \simeq 2,3$mm). Cela implique que la circonférence de la gaine isolante n'excède pas $13,8$mm dans le cas du PELX et $7,1$mm dans le cas du PVC. C'est la raison pour laquelle, dans le cas des matériaux industriels, il a été nécessaire de choisir le diamètre des électrodes qui n'excède pas cette circonférence donc 7mm au lieu des

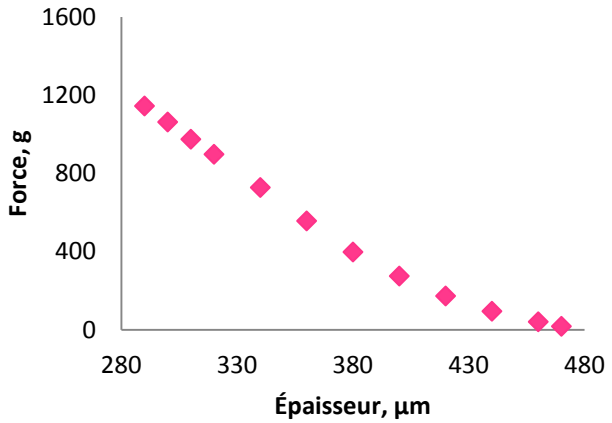


Figure 2.31 – Déformation d'un film de PEHD pur en fonction de la force de compression appliquée entre les plateaux de 25mm de diamètre.

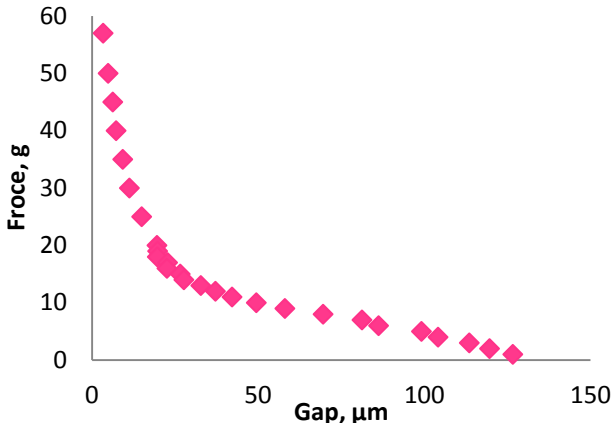


Figure 2.32 – Déformation d'un film de laque d'argent en fonction de la force de compression appliquée entre les plateaux de 25mm de diamètre.

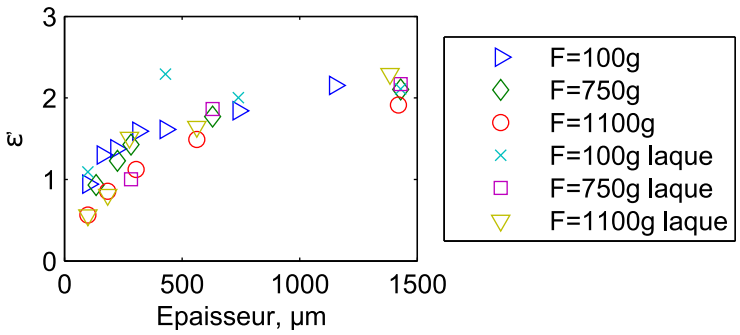


Figure 2.33 – Récapitulatif de toutes les mesures de ε' faites sur des films de PEHD pur entre 10^2 et 10^6Hz à température ambiante avec des plateaux de 25mm de diamètre.

25mm utilisés dans les paragraphes précédents. Bien entendu, il a été vérifié que cette nouvelle taille de plateaux donne des résultats conformes avec les mesures réalisées précédemment (Fig.2.34).

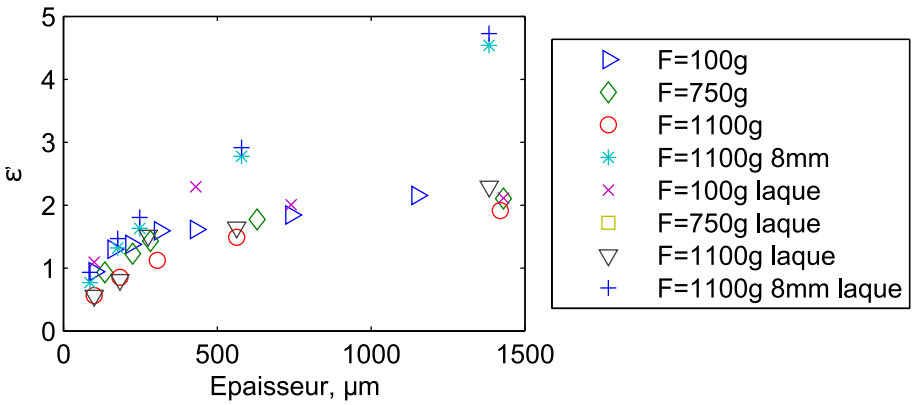


Figure 2.34 – Comparaison des résultats des mesures diélectriques réalisées sur les films de PEHD pur entre 10^2 et 10^6Hz à température ambiante avec des plateaux de 7mm et 25mm de diamètre.

On constate que les valeurs de ε' obtenues avec des plateaux de 7mm de diamètre sont très proches de celles rapportées dans la littérature ($\varepsilon' = 2,3$) pour le PE pur [35] pour des épaisseurs d'échantillon comprises entre 400 et 600µm. Ce résultat valide le choix de ces électrodes.

Le même type d'essai a été réalisé sur des films de PVC pur (non plastifié) de différentes épaisseurs (Fig.2.35) avec des plateaux de 7mm de diamètre. On constate que le domaine d'épaisseur compris entre 400 et 700µm donne accès à une valeur de ε' proche de celle rapportée dans la littérature ($\varepsilon' = 3,3$) pour le PVC pur [35]. On confirme ainsi la pertinence du choix de ces électrodes.

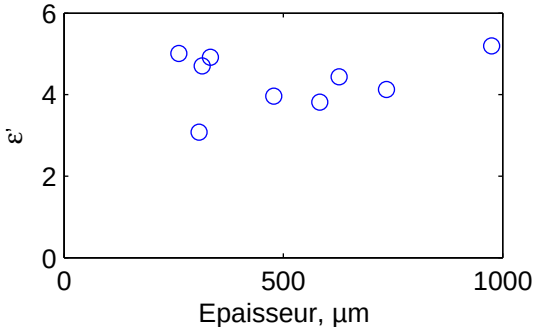


Figure 2.35 – Résultats des mesures diélectriques réalisées sur des films de PVC pur entre 10^2 et 10^6Hz à température ambiante avec des plateaux de 7mm de diamètre.

2.4.6.4.5 Mesures sur les matériaux industriels

Le protocole de mesures diélectrique mis au point et validé sur les matériaux purs a ensuite été appliqué aux formulations industrielles. On rappelle que la tension sinusoïdale présente une amplitude de $U_0 = 12$V et une fréquence variant entre 10^2 et 10^6Hz. Le diamètre des électrodes à été choisi à $D = 7$mm en raison de la faible section des câble électriques. Les caractéristiques diélectriques des isolants industriels en PVC T2 et T3 et en PELX T3 et T4 ont été mesurées. Elles sont rapportées sur les Fig.2.36, Fig.2.37, Fig2.38 et Fig.2.39 respectivement. Les intervalles de variation de ces propriétés pour des fréquences comprises entre 10^2 et 10^6Hz sont donnés juste derrière chaque figure.

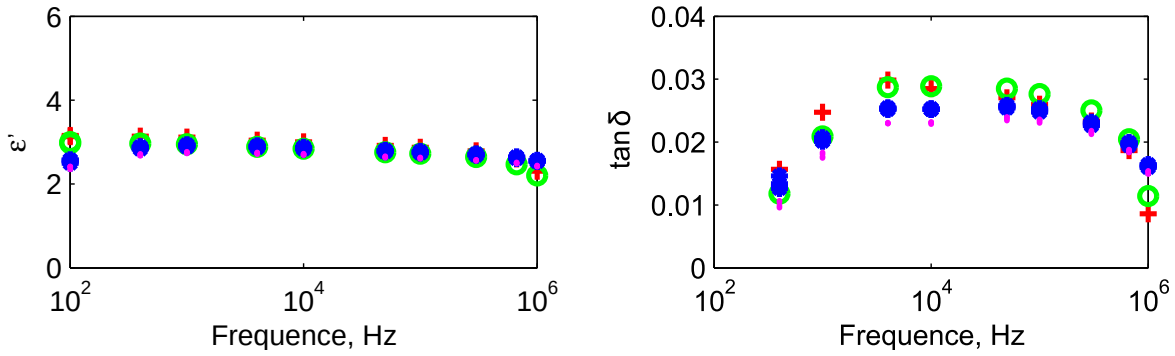


Figure 2.36 – Propriétés diélectriques du PVC T2.

$$\varepsilon'_{PVC_{T2}} \simeq 2,8 - 3,3$$
$$\tan\delta_{PVC_{T2}} \simeq 0,025 - 0,060$$

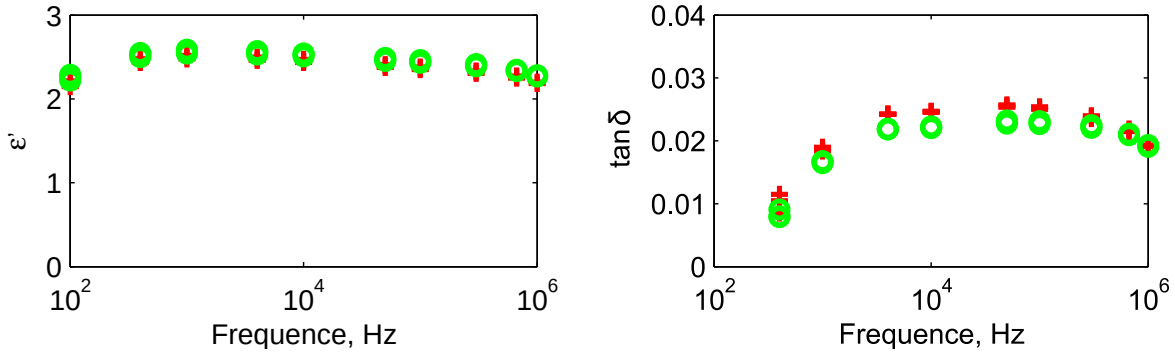


Figure 2.37 – Propriétés diélectriques du PVC T3.

$$\varepsilon'_{PVC_{T3}} \simeq 2,3 - 2,8$$
$$\tan\delta_{PVC_{T3}} \simeq 0,02 - 0,03$$

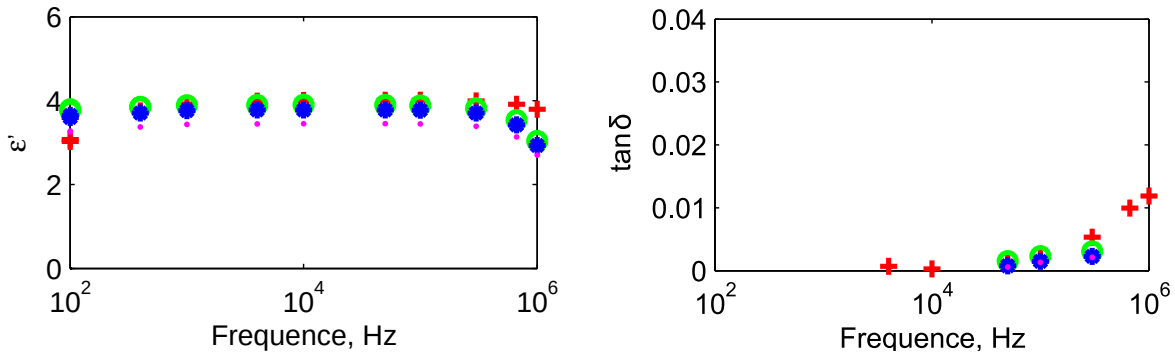


Figure 2.38 – Propriétés diélectriques du PELX T3.

$$\varepsilon'_{PELX_{T3}} \simeq 3,8 - 5,8$$
$$\tan\delta_{PELX_{T3}} \simeq 0,01$$

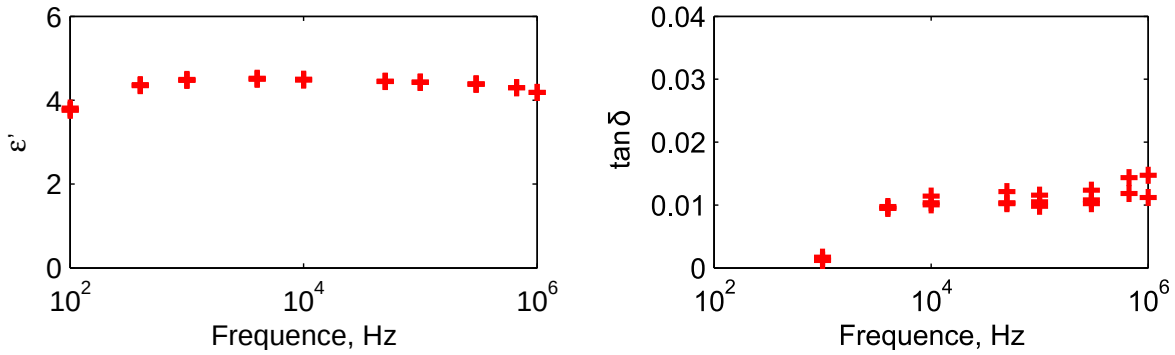


Figure 2.39 – Propriétés diélectriques du PELX T4.

$$\varepsilon'_{PELX_{T4}} \simeq 3,8 - 4,5$$
$$\tan\delta_{PELX_{T4}} \simeq 0,01$$

Les valeurs de ε' déterminées pour tous les matériaux industriels sont supérieures à celles vues précédemment pour les matrices polymère pures. Cette perte d'isolation est due à la présence de nombreux adjuvants : charges minérales, plastifiants, etc., comme montré dans l'annexe A.2 de ce manuscrit. Concernant les valeurs de $\tan\delta$, la littérature rapporte des ordres de grandeur de $0,0001$ pour le PE pur [161], [162] et [163] et de $0,08 - 0,12$ pour le PVC pur [116], [117], [164]. Des valeurs aussi faibles s'expliquent par l'absence de relaxation diélectrique dans le domaine de fréquences exploré.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les quatre matériaux industriels (deux gaines d'isolation en PELX et deux autres en PVC) qui seront étudiés dans ce manuscrit. Nous avons détaillé leur formulation. Une attention particulière a été accordée aux essais mécaniques et diélectriques destinés à suivre les conséquences du vieillissement thermique sur les propriétés fonctionnelles. Des relations structure-propriété ont été proposées pour pouvoir, par la suite, établir un lien entre l'évolution de la structure du matériau et l'évolution de ses propriétés diélectriques. Nous avons également présenté les différentes méthodes d'analyse de la microstructure des matériaux. Ainsi, dans le chapitre suivant, cette approche multi-échelle sera déployée pour analyser la durabilité des isolants en PVC par :

- spectrométrie IR-TF (perte de plastifiant, deshydrochloruration, oxydation) ;
- DSC (augmentation de la T_g) ;
- Pertes de masse ;
- Traction uniaxiale (fragilisation) ;
- Spectroscopie diélectrique ;
- Imagerie MEB (évolutions microstructurales) .

De même, cette approche sera déployée pour analyser la durabilité des isolants en PELX par :

- spectrométrie IR-TF (apparition des produits d'oxydation) ;
- DSC (mesures de TIO);
- Traction uniaxiale (fragilisation) ;
- Spectroscopie diélectrique.

Rappelons ici que, bien qu'élevées, les températures de vieillissement choisies ne correspondent pas à un vieillissement accéléré, mais à l'environnement thermique d'une pièce industrielle en service.

L'ensemble de ces résultats expérimentaux serviront aussi à valider les modèles cinétiques qui seront développées pour prédire l'impact thermique de conducteurs en cuivre (perte par effet Joule) sur les gaines d'isolation en PVC et en PELX en environnement automobile.

Chapitre 3

Vieillissement du PVC

Sommaire

3.1 Présentation du chapitre 139
3.2 Rappel des caractéristiques des isolants industriels 141
3.3 Analyse gravimétrique 143
3.3.1 Échantillons sans âme 143
3.3.2 Échantillons avec âme 146
3.4 Perte du plastifiant contrôlée par l'évaporation - Cas du PVC T2 . . . 148
3.4.1 Spectrométrie IR-TF 149
3.4.1.1 Perte du plastifiant 150
3.4.1.2 Deshydrochloruration du PVC 153
3.4.2 DSC 155
3.4.3 Modélisation cinétique 158
3.4.3.1 Simulation des modifications structurales aux échelles moléculaire et macromoléculaire 158
3.4.3.2 Prédiction des conséquences à l'échelle macroscopique 166
3.5 Perte du plastifiant contrôlée par la diffusion - Cas du PVC T3 170
3.5.1 Spectrométrie IR-TF 170
3.5.1.1 Perte du plastifiant 171
3.5.1.2 Deshydrochloruration du PVC 173
3.5.2 DSC 176
3.5.3 Modélisation cinétique 179
3.5.3.1 Équations différentielles 181
3.5.3.2 Résultats de modélisation 182
3.5.3.3 Critique des paramètres du modèle 185
3.5.3.4 Conséquences à l'échelle macroscopique 188
3.5.3.5 Imagerie de surface 189
3.6 Effet du cuivre 193
3.7 Traction uni-axiale 196
3.7.1 Isolant en PVC T2 196

3.7.2 Isolant en PVC T3 198
3.8 Spectroscopie diélectrique 200
3.8.1 Isolant en PVC T2 200
3.8.2 Isolant en PVC T3 202
3.9 Conclusion 203

3.1 Présentation du chapitre

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté les quatre matériaux industriels à étudier et nous avons déterminé leur composition et leurs propriétés initiales à l'aide de différentes méthodes d'analyse. Les deux chapitres suivant décrivent le vieillissement thermique de ces matériaux au travers de l'évolution de leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et diélectriques et proposent des outils de modélisation cinétique de leur durabilité.

Ce premier chapitre est dédié au PVC. Tout d'abord, nous allons suivre l'évolution du comportement des deux isolants en PVC T2 et T3 à l'aide de six techniques d'analyse complémentaires : par gravimétrie et spectrométrie IR-TF à l'échelle moléculaire; par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) à l'échelle macromoléculaire; par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'échelle microscopique et par traction uniaxiale et spectroscopie diélectrique à l'échelle macroscopique. Pour des raisons pratiques évidentes, l'ensemble de ces vieillissements et de ces caractérisations sera réalisé sur des gaines d'isolation après avoir retiré l'âme conductrice en cuivre. Cependant, quelques essais seront réalisés sur des gaines d'isolation avec âme pour vérifier que l'on retrouve bien le même type de comportement, c'est-à-dire que le cuivre n'influence pas (ou peu) la durabilité des matériaux d'isolation.

Ensuite, nous chercherons à construire un modèle cinétique permettant de décrire l'ensemble des données expérimentales collectées. Dans le chapitre bibliographique, nous avons vu que le vieillissement thermique du PVC peut impliquer plusieurs mécanismes : perte physique du plastifiant, mais aussi deshydrochloruration et oxydation de la matrice PVC (voir paragraphes 1.4.3.1, 1.4.3.2, 1.4.3.3 respectivement). Pour pouvoir établir les bases du modèle cinétique, nous devons d'abord déterminer les mécanismes prédominant dans les conditions d'utilisation des câbles électriques en environnement automobile, c'est-à-dire les mécanismes responsables de l'évolution des propriétés d'usage des matériaux. Après avoir dérivé le modèle cinétique de ces mécanismes, nous vérifierons qu'il est capable de prédire de manière satisfaisante l'évolution de la composition chimique des matériaux industriels, mais aussi les conséquences de ces changements aux échelles supérieures, à savoir macromoléculaire et

macroscopique.

En raison de la grande différence de taille (masse molaire) et de géométrie (nombre des branches hydrocarbonées) des deux principaux types de plastifiant utilisés dans les matériaux industriels, deux régimes cinétiques distincts de perte physique sont à considérer : la perte contrôlée par l'évaporation et la perte contrôlée par la diffusion. Les paramètres caractérisant cette perte physique dans le modèle cinétique (coefficients d'évaporation et de diffusion) seront déterminés en utilisant le modèle comme une méthode inverse pour simuler eu mieux l'ensemble des données expérimentales. Le sens physique de ces paramètres sera ensuite discuté. En particulier, nous vérifierons qu'ils suivent bien une loi d'Arrhenius dans le domaine de températures d'utilisation des PVC T2 et T3.

3.2 Rappel des caractéristiques des isolants industriels

Au paragraphe 1.6, nous avons identifié par GPC les principaux plastifiants présents dans les PVC T2 et T3. Il s'agit du didécyl phtalate (DnDP) pour le PVC T2 et du triisodécyl trimellitate (TiDTM) pour le PVC T3. Leurs formules développées sont rappelées sur les Fig.3.1 et Fig.3.2.

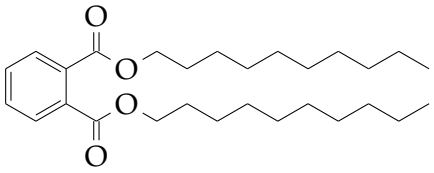


Figure 3.1 – Formule developpée du didécyl phtalate.

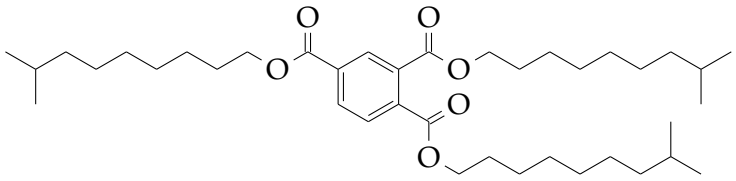


Figure 3.2 – Formule developpée du triisodécyl trimellitate.

La littérature sur les plastifiants de type phtalate est abondante. On trouve de nombreux renseignements sur leur formule chimique, leur masse molaire (c'est-à-dire leur taille), leur densité, leur géométrie (nombre des branches hydrocarbonées), leurs températures de changement d'état physique (transition vitreuse, cristallisation, fusion, évaporation, etc.), mais aussi sur leurs coefficients de perte physique. Les principales caractéristiques du DnDP sont rapportées dans les Tab.3.1 et Tab.3.2. Y sont également données les caractéristiques d'un phtalate de formule chimique très proche, sauf en

Molécule	T_g, °C,	T_c, °C (min/max)	M, g/mol^{-1}	ρ, g/L
DiDP	-76	-46	446,7	966
DnDP	-70	-50, $(-58/0)$	446,7	966
TOTM	-78.5	-38, $(-56/-30)$	546,8	990
TiDTM	-	-	630,9	982

Tableau 3.1 – Propriétés physiques des deux plastifiants étudiés (DnDP et TiDTM) et de plastifiants relativement proches de la même famille (DiDP et TOTM) : températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_c, masse molaire M et masse volumique ρ [61].

Plastifiant	D_0, m^2/s	E_{a_D}, $kJmol^{-1}$	β_0, s^{-1}	E_{a_β}, $kJmol^{-1}$	Réf.
DiDP	2,05	150	-	-	[75]
DiDP	-	-	$1,1 \times 10^{10}$	120	[49]
DnDP	$2,7 \times 10^9 - 1,2 \times 10^{10*}$	100	$1,0 \times 10^{15}$	150	[71]
DnDP	$3,65 \times 10^{11}$	144	-	-	[76]
TOTM	-	114	-	-	[77]
TiDTM	-	-	-	-	-

Tableau 3.2 – Facteurs pré-exponentiels (D_0 et β_0) et énergies d'activation (E_{a_D} et E_{a_β}) des coefficients de diffusion et d'évaporation des deux plastifiants étudiés (DnDP et TiDTM) et de plastifiants relativement proches de la même famille (DiDP et TOTM), * D_0 dépend de la température [71].

ce qui concerne la configuration des extrémités des chaines hydrocarbonées : le di-iso-decyl phtalate (DiDP). En revanche, la littérature est presque muette sur les plastifiants de type trimellitate, notamment il n'existe aucune donnée sur les coefficients de perte physique du TiDTM. C'est pourquoi les propriétés d'un autre trimellitate : le tri-octyl trimellitate (TOTM), ont été spécifiées dans les Tab.3.1 et Tab.3.2.

Tous ces plastifiants possèdent une T_g et une T_f (point de fusion) largement inférieures à la température ambiante. Ainsi, seule l'évaporation de ces molécules pourra avoir lieu au-dessus de la température ambiante. A titre d'exemple, le thermogramme DSC du DnDP est présenté sur la Fig.3.3. Le point de fusion de ce plastifiant se situe vers $7,8°C$.

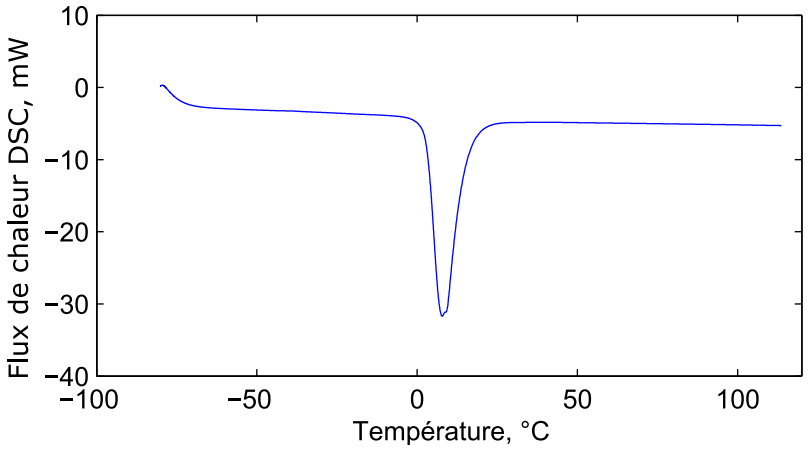


Figure 3.3 – Thermogramme DSC du DnDP (sens exo vers le haut).

3.3 Analyse gravimétrique

3.3.1 Échantillons sans âme

Plusieurs masses initiales de gaines d'isolation ont été considérées pour explorer l'effet de la taille de l'échantillon (c'est-à-dire de la longueur de la portion de câble) sur la cinétique de perte physique du plastifiant. Les résultats de ces essais pour le matériau PVC T2 sont regroupés sur la Fig.3.4. Comme attendu, on observe une perte de masse très rapide quasi-linéaire au tout début du vieillissement qui est suivie d'un auto-ralentissement progressif jusqu'à l'obtention d'une perte de masse maximale de l'ordre de 51%. On suppose que la perte de masse cesse lorsque tout le plastifiant DnDP a quitté le PVC.

Comme attendu, la taille de l'échantillon n'a pas d'impact sur la cinétique de la perte de masse du PVC T2. En effet, comme la longueur des gaines d'isolation (typiquement entre 5mm et 3cm) est largement supérieure à leur épaisseur ($l \sim 300\mu m$), la perte physique du plastifiant s'effectue principalement suivant la direction radiale.

Les résultats des essais pour le PVC T3 sont regroupés sur la Fig.3.5. On remarque que ce matériau présente un comportement particulier : la courbe de perte de masse peut être décomposée en deux étapes successives avec des vitesses maximales de perte différentes et se terminant par des paliers bien distincts. La première étape conduit à environ 10% de perte de masse du matériau alors que la seconde conduit à environ 39% de perte de masse supplémentaire. A l'issue de ces deux étapes, on suppose que la totalité du plastifiant TiDTM a quitté le PVC.

Généralement, l'interprétation des essais de perte de masse du PVC plastifié dans l'air est une tache compliquée car plusieurs mécanismes de dégradation peuvent avoir lieu simultanément, et contribuer ainsi à la perte de masse. En effet, en plus de la perte de plastifiant, la deshydrochloruration et l'oxydation de la matrice PVC peuvent se produire (voir paragraphes 1.4.3.1, 1.4.3.2, 1.4.3.3 respectivement). Pour évaluer l'ampleur de ces deux réactions chimiques, des essais gravimétriques ont aussi été réalisés sous azote pour les deux PVC industriels (Fig.3.6 et Fig.3.7). Dans le cas du PVC T3, on retrouve sous azote exactement la même allure de perte de masse et

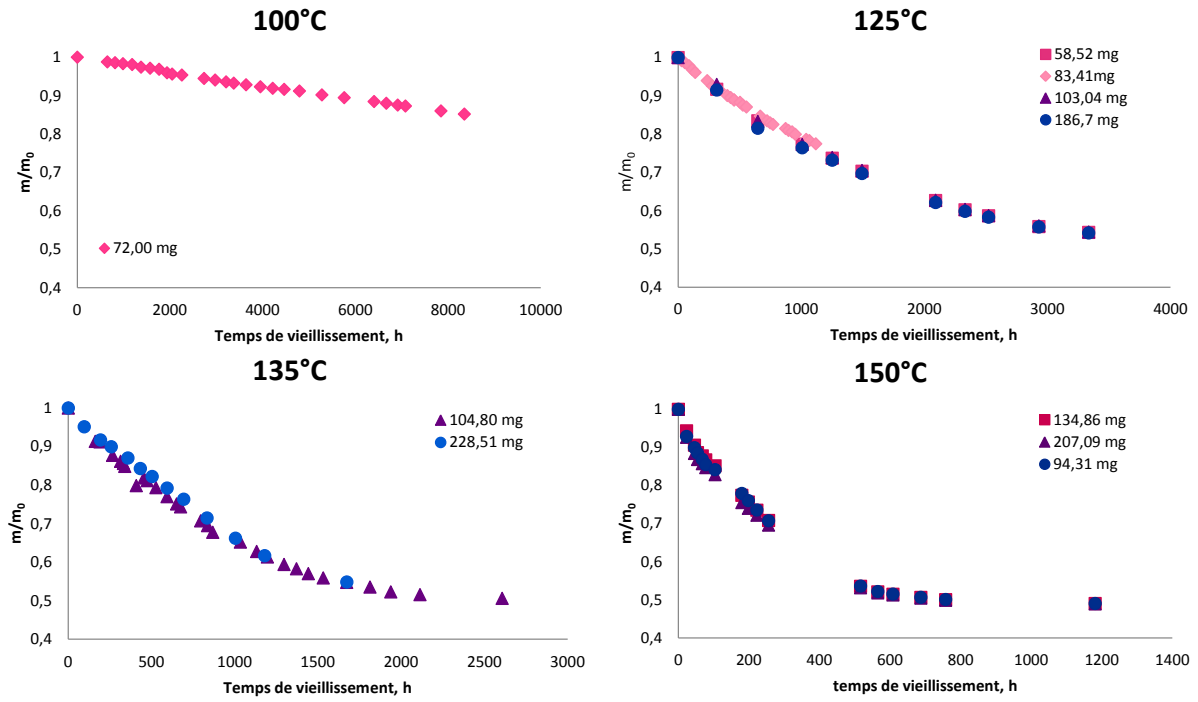


Figure 3.4 – Perte de masse des gaines de différentes longueurs en PVC T2 sans âme métallique dans l'air entre 100 et 150°C.

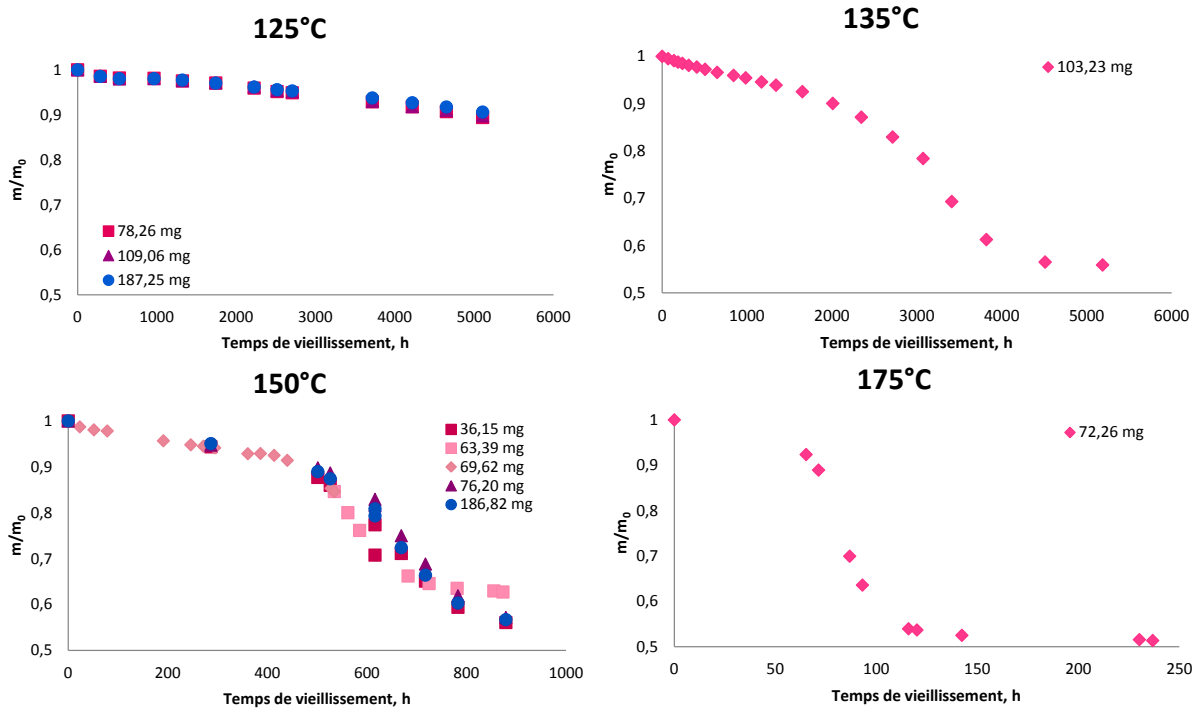


Figure 3.5 – Perte de masse des gaines de différentes longueurs en PVC T3 sans âme métallique dans l'air entre 125 et 175°C.

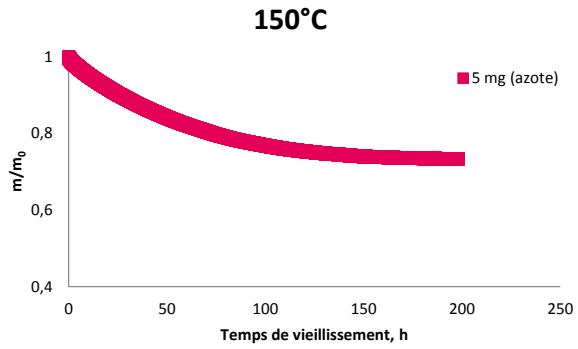


Figure 3.6 – Perte de masse du PVC T2 sous azote à 150°C.

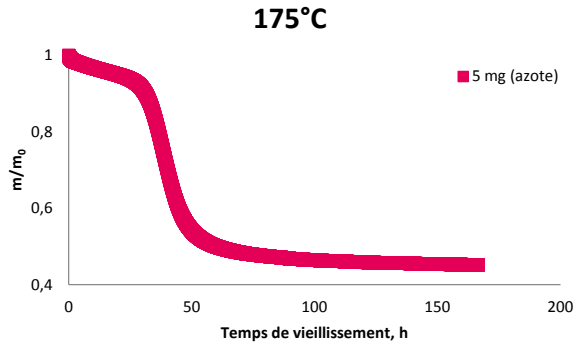


Figure 3.7 – Perte de masse du PVC T3 sous azote à 175°C.

pratiquement la même perte de masse maximale sous azote et dans l'air (55% et 51% respectivement). Dans les deux cas, on retrouve bien l'ordre de grandeur du taux massique initial du plastifiant TiDTM dans le PVC T3 (49%). On en déduit donc que pour ce matériau, la deshydrochloruration et l'oxydation sont négligeables et ne contribuent pas (ou peu) à la perte de masse.

En revanche, dans le cas du PVC T2, bien que l'on retrouve sous azote la même allure de perte de masse que dans l'air, la perte de masse maximale sous azote est environ deux fois plus faible que dans l'air (26% contre 51%). Rappelons que le taux massique initial de plastifiant DnDP dans le PVC T2 est de l'ordre de 26%. On en déduit donc qu'une ou plusieurs réactions chimiques se produisent en parallèle de la perte physique du plastifiant. Comme le plateau final est conservé sur la courbe de perte de masse, on opterait plutôt pour la réaction de deshydrochloruration qui s'arrête lorsque toutes les liaisons C−Cl labiles ont été décomposées et lorsque toutes les séquences

polyène stables ont été formées. Si on prend en compte le taux de charges (26%) dans la matrice PVC T2, un rapide calcul montre que les 25% de perte de masse supplémentaires dans l'air pourrait correspondre au départ de $0,89$mol d'HCl par mole d'unité monomère de PVC, c'est-à-dire que la concentration maximale des doubles liaisons formées dans la matrice PVC devrait être de 20molL^{-1}. En revanche, dans le cas d'une oxydation prédominante, il est difficile d'imaginer que la perte de masse s'arrête aussi brutalement en raison du caractère fortement auto-accéléré (en boucle fermée) de cette réaction [22]. Par contre, il est important de noter que la deshydrochloruration du PVC T2 se produit exclusivement dans l'air et non sous azote. Cela signifie, qu'il est nécessaire d'oxyder légèrement la matrice PVC pour amorcer sa deshydrochloruration. Ainsi, comme déjà proposé par Starnes [80] et Minsker et *al.* [89], l'oxydation conduirait à la formation d'espèces oxydées jouant probablement le rôle d'irrégularités structurales. A ce stade des investigations on suppose que l'absence de dégradation chimique dans le PVC T3 serait due à une stabilisation plus efficace contre l'oxydation (et probablement aussi contre la deshydrochloruration). En effet, rappelons que le TIO à 200°C du PVC T3 est pratiquement le double de celui du PVC T2 (193min contre 100min). Bien entendu, l'existence de réactions d'oxydation et de deshydrochloruration dans le PVC T2 devra être confirmée par analyse IR-TF au paragraphe 3.4.1.

3.3.2 Échantillons avec âme

Le même type d'essais gravimétriques a été effectué sur des échantillons de câble avec âme métallique pour voir si la présence du cuivre pouvait modifier la cinétique de dégradation de l'isolant PVC.

Pour le PVC T2, on observe une très légère différence de perte de masse des échantillons vieillis avec et sans âme (Fig.3.8). La perte de masse maximale des échantillons sans âme est au maximum 5% plus grande que celle des échantillons avec âme. Cependant, cet écart maximal reste dans la barre d'erreur observée précédemment pour déterminer le taux de plastifiant dans les différents échantillons de PVC T3. Il est donc difficile d'en tirer une conclusion sur une éventuelle gêne de l'évaporation du plastifiant ou un éventuel blocage des réactions de dégradation chimique au niveau de la surface interne de la gaine PVC. Nous pouvons en conclure que la présence du

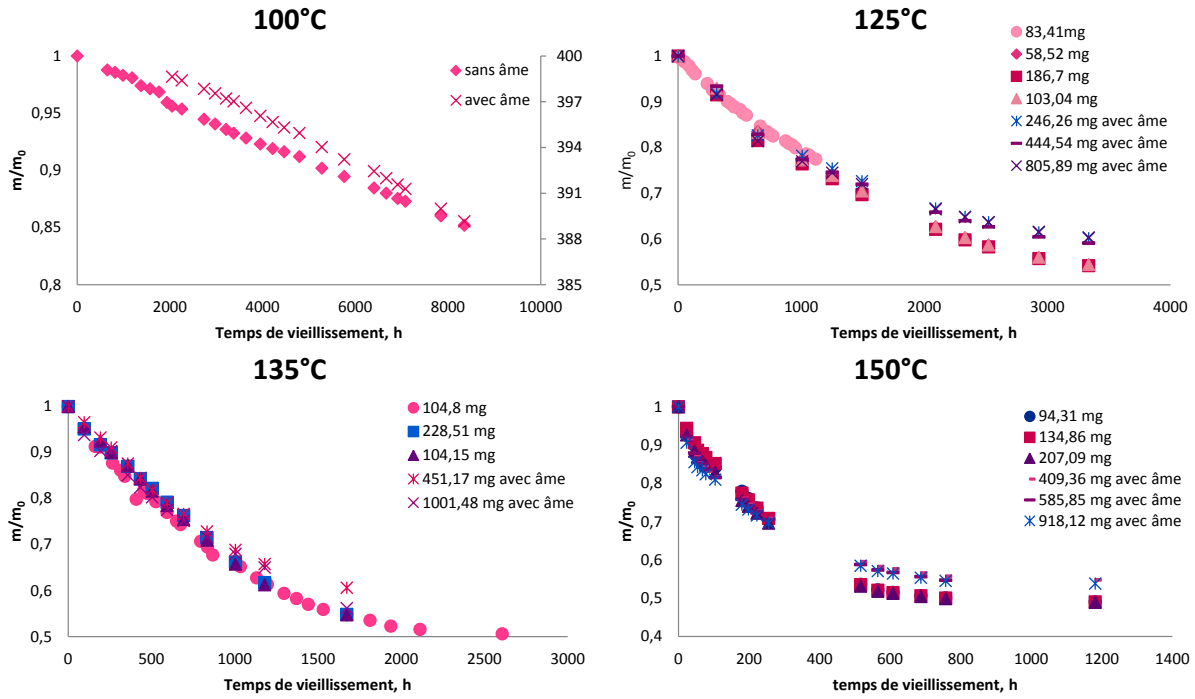


Figure 3.8 – Perte de masse des gaines de différentes longueurs en PVC T2 avec et sans âme métallique dans l'air entre 100 et 150°C.

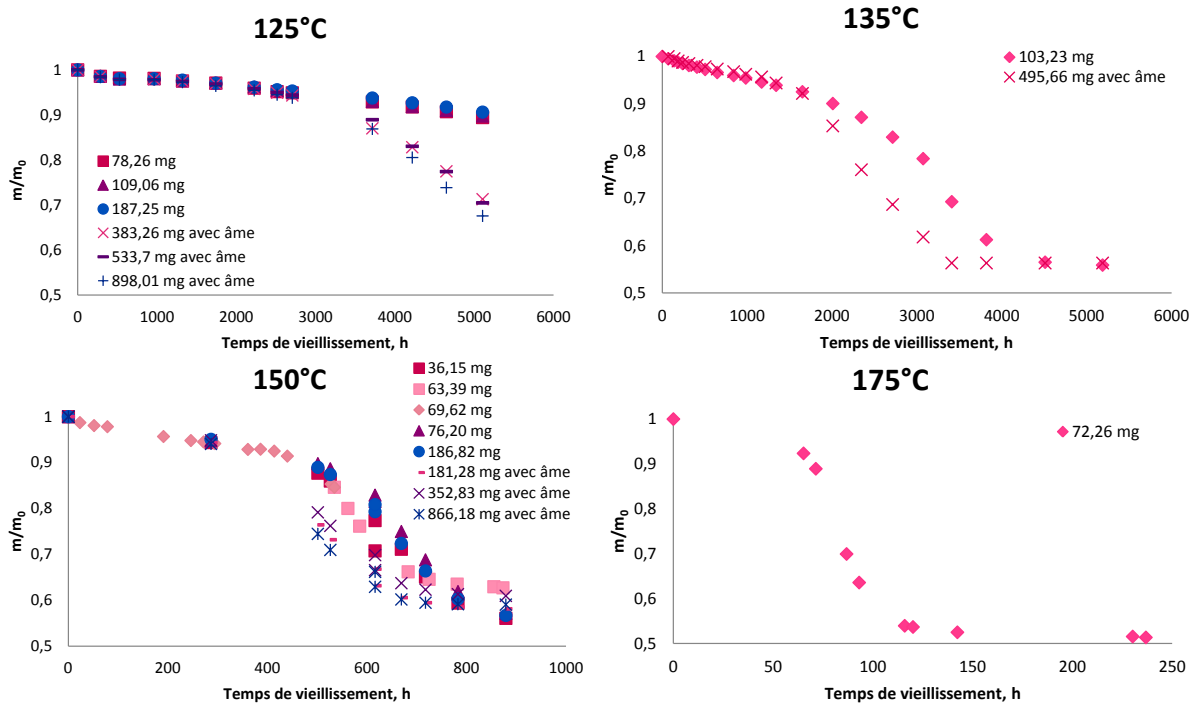


Figure 3.9 – Perte de masse des gaines de différentes longueurs en PVC T3 avec et sans âme métallique dans l'air entre 125 et 175°C.

conducteur en cuivre ne modifie pas (ou peu) les mécanismes physico-chimiques de dégradation du PVC T2.

Par contre pour PVC T3, la différence de perte de masse des échantillons vieillis avec et sans âme est plus visible (Fig.3.9). On n'observe pas de différence entre les pertes de masse maximales à l'issu de la première étape, en revanche, la seconde étape de perte de masse démarre plus tôt et s'auto-accélère plus brutalement dans les échantillons avec âme que dans les échantillons sans âme. Cet effet est d'autant plus prononcé aux basses températures de vieillissement (125 et 135°C). Cet impact de la température pourrait être dû à la présence de contraintes thermiques résiduelles dans les câbles électriques. En effet, les coefficients de dilatation thermique linéaire du cuivre et du PVC sont très différents ($16,6 \times 10^{-6}K^{-1}$ contre $78,0 \times 10^{-6}K^{-1}$). Il en résulte que lors de refroidissement du câble, après dépôt à haute température de l'isolant en PVC sur le conducteur en cuivre, des contraintes d'origine thermique vont apparaître dans l'isolant en PVC suivant la direction longitudinale du câble. Ces contraintes sont plus importantes à basse qu'à haute température et peuvent alors conduire à l'apparition des fissures radiales. Bien entendu, l'apparition de fissures radiales au début de la seconde étape de perte de masse devra être confirmée par des observations microscopiques (MEB) au paragraphe 3.5.3.5.

Comte tenu de ces explications, nous pouvons donc conclure que la présence du conducteur en cuivre ne modifie pas (ou peu) les mécanismes physico-chimiques de dégradation des PVC T2 et T3.

3.4 Perte du plastifiant contrôlée par l'évaporation - Cas du PVC T2

La déformulation des deux matériaux industriels a révélé des différences importantes dans leur composition chimique qui peuvent se repercuter de manière significative sur leur cinétique de la dégradation thermique. Nous venons déjà de voir des différences de comportement gravimétrique. Dans les paragraphes 3.4 et 3.5, nous allons maintenant nous intéresser aux différences d'évolution de composition chimique, de structure macromoléculaire et microscopique, et de propriétés d'utilisation. Ce pre-

mier paragraphe est uniquement dédié aux résultats obtenus pour le PVC T2.

3.4.1 Spectrométrie IR-TF

Pour les deux PVC étudiés, nous constatons la diminution rapide au cours du temps d'exposition de l'intensité des bandes d'absorption IR correspondant aux groupes caractéristiques du plastifiant de type phtalate pour le PVC T2 (Fig.3.11 (a) et (b)) et trimellitate pour le PVC T3. Toutes ces bandes ont déjà été attribuées dans le paragraphe 2.4.2 (Tab.2.8). Ces résultats confirment que la perte physique du plastifiant a bien lieu.

Les spectres IR-TF mettent également en évidence une faible deshydrochloruration de la matrice PVC en raison de l'apparition d'une large bande d'absorption IR mais peu intense attribuée aux doubles liaisons $-C{=}C-$ dans la région comprise entre 1600 et 1650cm^{-1}. Ce résultat n'est pas surprenant compte tenu des hautes températures de vieillissement choisies. En effet, Fish et Bacaloglu [92] ont trouvé que la deshydrochloruration du PVC devenait significative à partir de 150°C sous azote. Le même résultat avait été observé par Inès Mkacher dans sa thèse de doctorat [49].

La formation de polyènes conjuguées de longueur croissante a pour conséquence un changement progressif de la couleur de la surface des câbles (Fig.3.10).

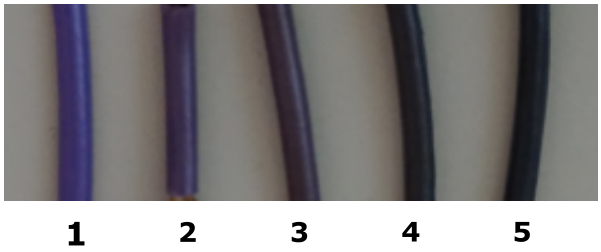


Figure 3.10 – Décoloration du PVC T2 lors de son vieillissement thermique à 135°C dans l'air. Les échantillons de 1 à 5 ont subi 0h, 191h, 314h, 418h et 836h de vieillissement respectivement.

Lorsque la presque totalité du plastifiant a quitté le PVC, on observe aussi la formation de produits d'oxydation de type carbonyle à 1697cm^{-1} sur les spectres IR-TF (voir annexe A.4.1). Pendant presque toute la durée d'exposition, cette bande n'est pas visible car elle se superpose avec la bande très intense de la fonction phtalate du

plastifiant DnDP centrée vers 1720cm^{-1}. Cependant, la faible intensité de cette bande carbonyle nous permet de conclure que la concentration en produits d'oxydation est très faible, puisque les coefficients d'extinction molaire correspondants sont eux très forts (Tab.2.7). Par conséquent, l'oxydation du PVC T2 sera négligée dans la suite de cette étude.

En résumé, les deux principaux mécanismes de dégradation qui se produisent dans la même échelle de temps que la perte de masse pour le PVC T2 sont : la perte physique du plastifiant et la deshydrochloruration du PVC. Nous allons maintenant déterminer, à l'aide de la loi de Beer-Lambert, les concentrations des différentes espèces chimiques impliquées dans les mécanismes de dégradation mentionnés pour déterminer leur prédominance relative.

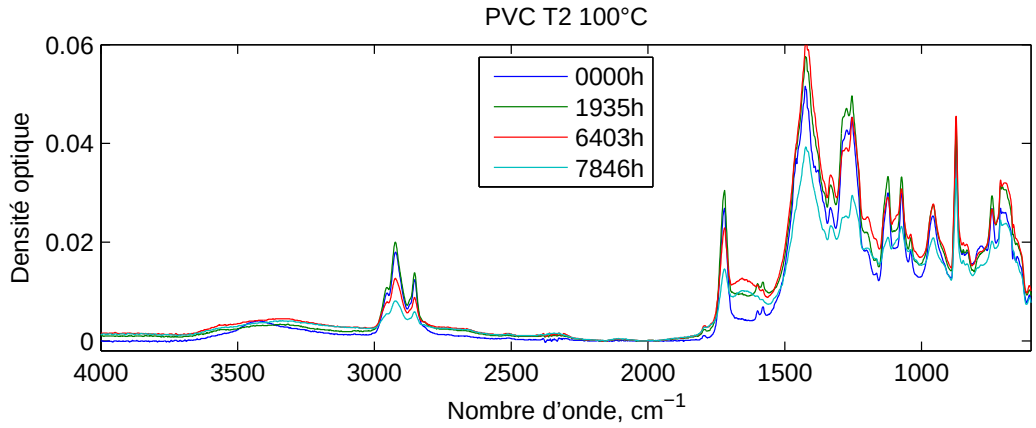
3.4.1.1 Perte du plastifiant

Plusieurs bandes d'absorption IR ont été suivies pour déterminer la diminution de concentration en plastifiant dans la matrice PVC selon la procédure décrite au paragraphe 2.4.2. Ces bandes correspondent aux différents modes de vibration de la fonction ester du phtalate (Tab.2.8). Les concentrations calculées pour toutes ces bandes sont comparées sur la Fig.3.12 dans le cas du vieillissement thermique dans l'air à 100°C. Pour un temps de vieillissement donné, les valeurs de ces concentrations se situent dans un intervalle de confiance de $\pm$10%. Ceci montre que les valeurs des coefficients d'extinction molaire prises dans la base de données du laboratoire PIMM pour faire ce calcul sont pertinentes. Après cette vérification, nous avons choisi de ne suivre par la suite que l'évolution des bandes IR du phtalate les plus intenses situées à 1123, 1072 et 742cm^{-1} qui ont l'avantage d'être isolées des bandes IR du PVC. L'évolution de la concentration en phtalate déterminée à partir de ces trois bandes dans l'air à 125, 135 et 150°C est également donnée sur la Fig.3.12.

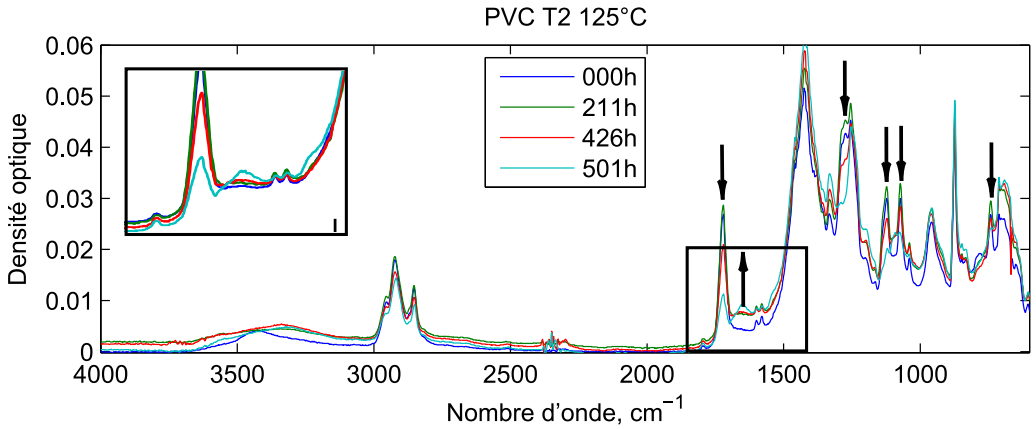
Nous constatons que le plastifiant disparait progressivement et que la vitesse de disparition est une fonction croissante de la température. Si on fait l'hypothèse que la perte physique du plastifiant du PVC T2 est essentiellement contrôlée par son évaporation, la valeur du coefficient d'évaporation β_{DnDP} peut être calculée à partir de la pente maximale (c'est-à-dire la pente initiale) de la courbe de la Fig.3.12. Les valeurs

de ce coefficient ont été portées sur le graphe d'Arrhenius de la Fig.3.13.

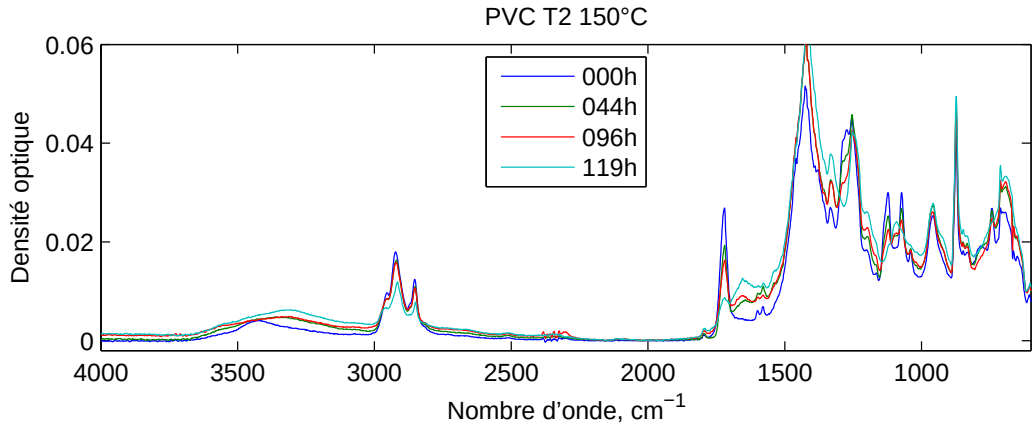
On vérifie bien que β_{DnDP} obéit à une loi d'Arrhenius entre 100 et 150°C. Dans ce



(a)



(b)



(c)

Figure 3.11 – Spectres IR-TF du PVC T2 vieilli dans l'air à 100°C (a), 125°C (b) et 150°C (c) aux différents temps d'exposition indiqués.

domaine de températures, ses paramètres d'Arrhenius sont :

$$\beta_0 \simeq 1,6 \times 10^8 \text{molL}^{-1}\text{s}^{-1} \tag{3.68}$$

$$E_a \simeq 114\text{kJmol}^{-1}. \tag{3.69}$$

Nous constatons aussi que la durée nécessaire pour que la totalité du plastifiant quitte le PVC est une fonction décroissante de température. Les valeurs de cette durée, déterminées entre 100 et 150°C, sont données au Tab.3.3.

Température, °C	t_{ev}, h
100	11330 (extrapolé)
125	800
135	420
150	150

Tableau 3.3 – Durée de disparition du DnDP du PVC T2 dans l'air entre 100 et 150°C.

Ces valeurs ont été portées sur le graphe d'Arrhenius de la Fig.3.14. On vérifie bien

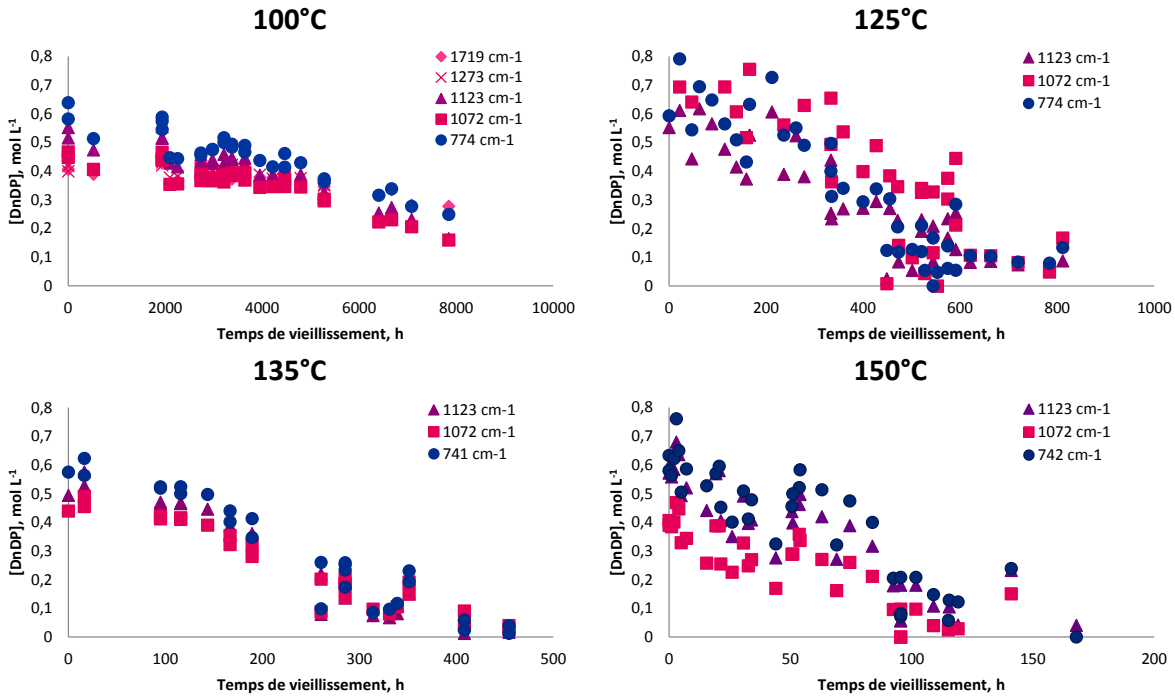


Figure 3.12 – Cinétique de disparition du DnDP lors du vieillissement thermique du PVC T2 dans l'air entre 100 et 150°C.

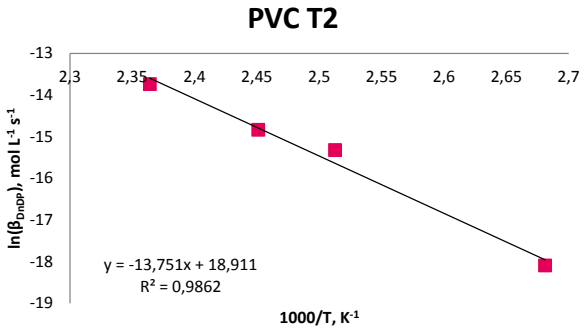


Figure 3.13 – Diagramme d'Arrhenius du coefficient d'évaporation du DnDP du PVC T2 dans l'air entre 100 et 150°C.

que t_{ev} obéit à une loi d'Arrhenius entre 100 et 150°C. Dans ce domaine de températures, ses paramètres d'Arrhenius sont :

$$t_{0,ev} \simeq 1,0 \times 10^{-12}\text{h} \tag{3.70}$$

$$E_{a,ev} \simeq -114\text{kJmol}^{-1}. \tag{3.71}$$

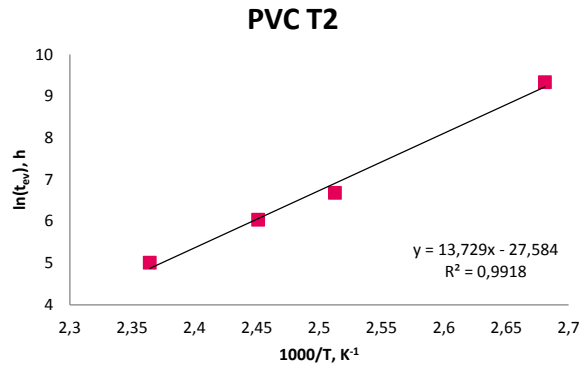


Figure 3.14 – Diagramme d'Arrhenius de la durée de disparition du DnDP du PVC T2 dans l'air entre 100 et 150°C.

3.4.1.2 Deshydrochloruration du PVC

La bande d'absorption IR entre 1600 et 1650cm^{-1} a été choisie pour suivre l'accumulation des doubles liaisons dans la matrice PVC selon la procédure décrite dans le

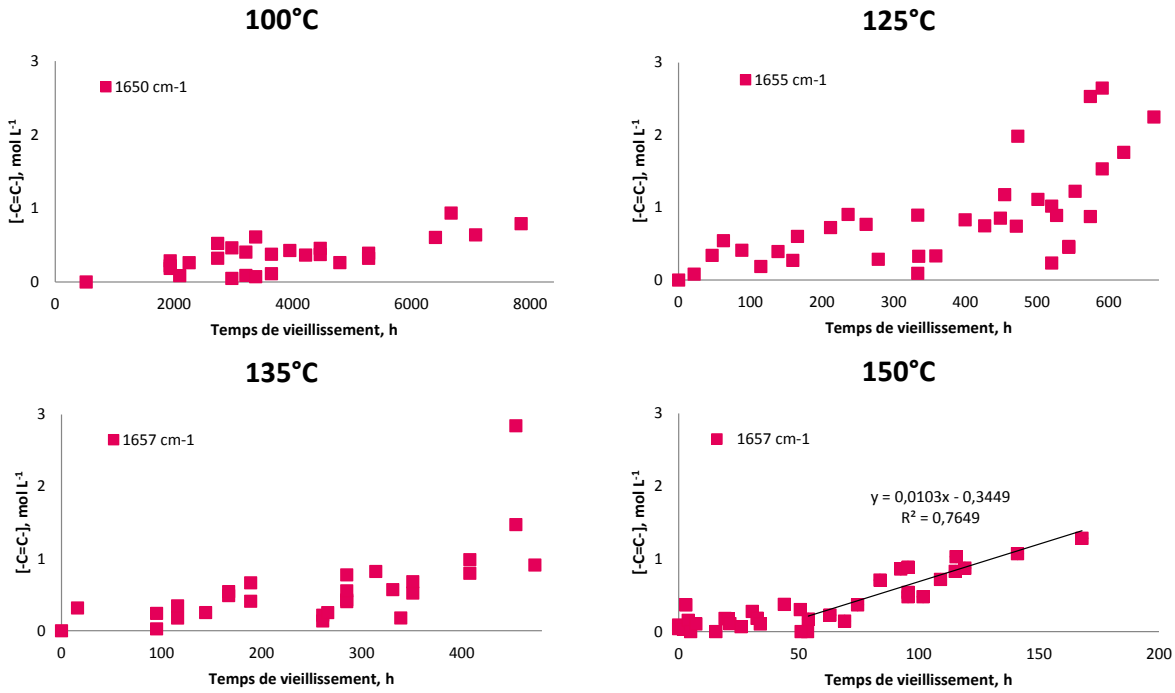


Figure 3.15 – Cinétique de deshydrochloruration du PVC T2 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 100 et 150°C.

Température, °C	t_{ind}, h
100	3600
125	520
135	270
150	54

Tableau 3.4 – Temps d'induction de la deshydrochloruration du PVC T2 dans l'air entre 100 et 150°C.

paragraphe 2.4.2 (Fig.3.15). La deshydrochloruration du PVC T2 dans l'air entre 100 et 150°C est observée après une période d'induction dont la durée est donnée au Tab.3.4. Au terme de cette période d'induction, la deshydrochloruration s'auto-accélère brutalement pour atteindre une vitesse maximale.

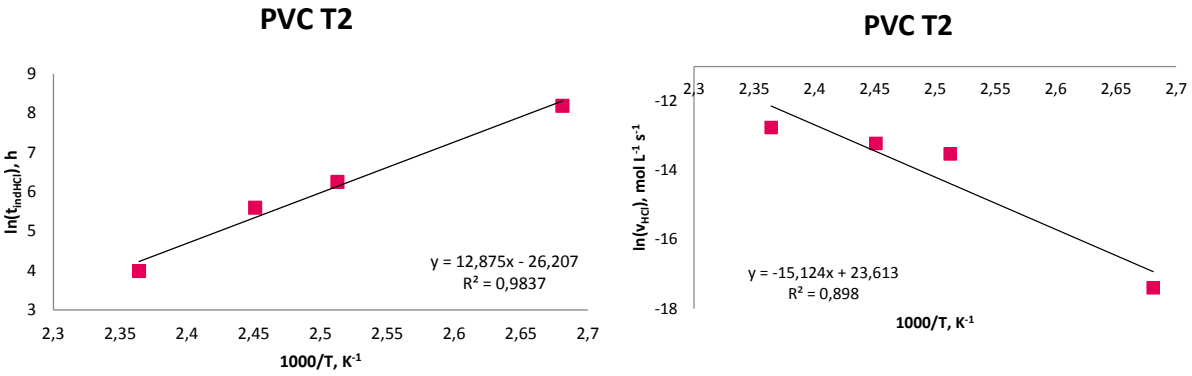
Cette auto-accélération intervient après une perte de masse comprise typiquement entre 12 et 16% quelle que soit la température de vieillissement (voir Fig.3.4). Dans ces conditions, il n'est pas étonnant que la deshydrochloruration contribue elle aussi de manière significative à la perte de masse globale. Rappelons que, cette contribution n'apparait qu'en présence d'oxygène (dans l'air). Comme vu au paragraphe précédent, elle pourra être négligée en absence d'oxygène (sous azote). En effet, dans ce cas, la

perte de masse est exclusivement due à la perte physique du plastifiant DnDP (Fig.3.6).

Le temps d'induction et la vitesse maximale de deshydrochloruration obéissent à une loi d'Arrhenius (Fig.3.16(a)) dont les paramètres sont :

$$\begin{aligned} t_{0,ind} &\simeq 4,2 \times 10^{-12}\text{h} \\ E_{a,ind} &\simeq -107\text{kJmol}^{-1} \\ v_{0,HCl} &\simeq 1,8 \times 10^{10}\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1} \\ E_{a,HCl} &\simeq 126\text{kJmol}^{-1}. \end{aligned}$$

La valeur de l'énergie d'activation de la deshydrochloruration est cohérente avec les valeurs déjà rapportées dans la littérature, qui sont généralement comprises entre 126 et 191kJmol^{-1} [165], [166].



(a) (b)

Figure 3.16 – Diagramme d'Arrhenius du temps d'induction de la deshydrochloruration (a) et de la vitesse maximale de deshydrochloruration (déterminée à partir de la concentration des doubles liaisons) (b) du PVC T2 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 100 et 150°C.

3.4.2 DSC

Les valeurs initiales de la température de transition vitreuse des PVC T2 et T3 ont été mesurées par DSC sous azote avec une vitesse de chauffe de 20°C/min. Un exemple de thermogrammes DSC du PVC T2 vieilli est donné sur la Fig.3.17. Les valeurs de T_g obtenues sont rappelées dans le Tab.3.5 où elles sont comparées aux ordres de grandeur rapportés dans la littérature pour les PVC pur et plastifié par les phtalates.

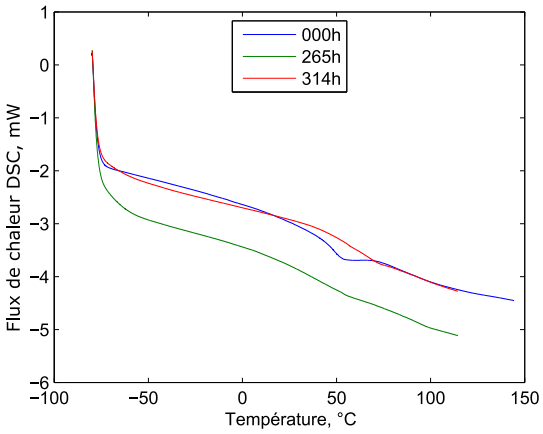


Figure 3.17 – Exemple de thermogrammes DSC du PVC T2 après 0h, 265h et 314h de vieillissement thermique dans l'air à 135°C (sens exo vers le haut).

Polymère	Type	T_g, °C
PVC	T2	47
	T3	43
	pur	75/85
	plastifié	$-50/-10$

Tableau 3.5 – Température de transition vitreuse des deux PVC industriels. Comparaison avec les ordres de grandeur rapportés dans la littérature pour les PVC pur et plastifié par des phtalates [60].

Les courbes cinétiques d'évolution de la température de transition vitreuse dans l'air entre 100 et 150°C sont rapportées sur la Fig.3.18. On observe une absence d'évolution (ou une très faible diminution) de T_g suivie d'une brutale augmentation jusqu'à une valeur maximale comprise entre 70 et 85°C. Il est important de noter que cette marche intervient après une période d'induction qui est de même ordre de grandeur que celle précédemment observée pour la deshydrochloruration (t_{ind}). On peut donc en déduire que l'évolution de T_g est exclusivement liée à la perte physique de plastifiant. Cette hypothèse est vérifiée par le fait que la valeur finale de T_g correspond à l'ordre de grandeur du PVC pur (c'est-à-dire du PVC non plastifié). En effet, si des séquences polyènes (doubles liaisons conjuguées) avaient contribué à la valeur finale de T_g, d'après les lois d'additivité molaire de Van Krevelen [35], on aurait trouvé une valeur supérieure à la T_g du PVC pur.

De manière générale, les thermogrammes DSC du PVC T2 contiennent une seule

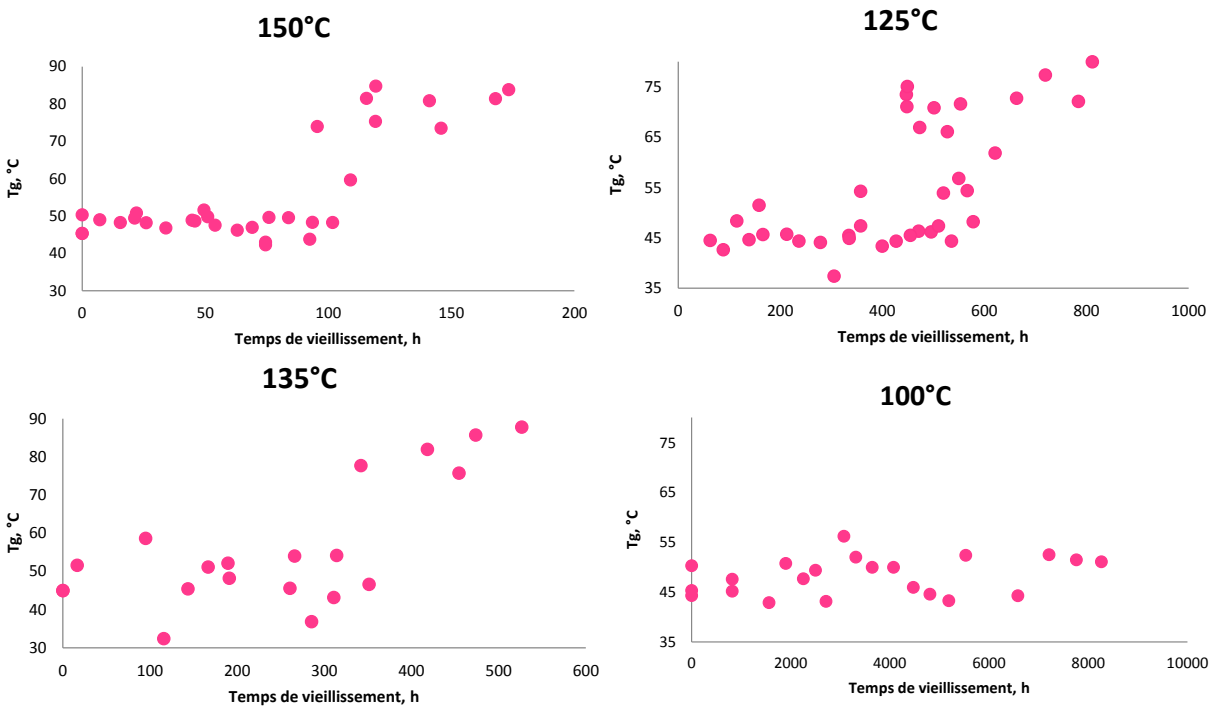
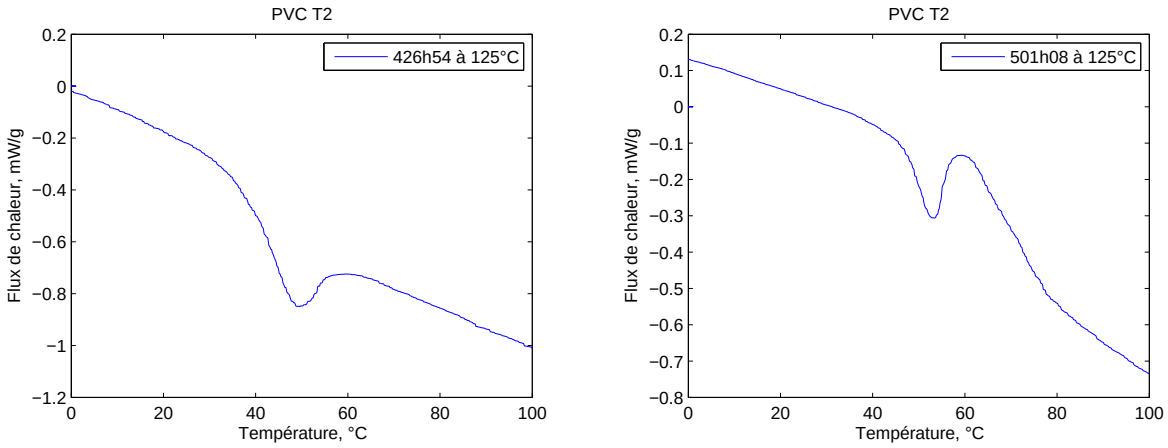


Figure 3.18 – Évolution de la T_g au cours du vieillissement thermique du PVC T2 dans l'air entre 100 et 150°C.

transition vitreuse, ce qui indique l'absence d'hétérogénéité cœur/peau pendant le vieillissement. Ainsi, on peut en déduire que, pour le PVC T2, la perte physique du plastifiant est principalement contrôlée par son évaporation, c'est-à-dire que la concentration de plastifiant diminue avec la même vitesse dans toute l'épaisseur de l'échantillon. En d'autre termes, il n'y a pas de profils de plastifiant pendant le vieillissement thermique du PVC T2.

A long terme, un pic endothermique de relaxation structurale apparaît sur les thermogrammes DSC du PVC T2 vieilli. Sur la Fig.3.19, on notera que ce pic endothermique se superpose exactement avec la zone de transition vitreuse jusqu'au terme de la période d'induction, puis peut se situer juste au-dessous de cette zone dès que la T_g commence à augmenter brutalement. A ce stade de l'étude, ce type de comportement reste inexpliqué.

Il est important de noter que les courbes cinétiques d'évolution de T_g (Fig.3.18) présentent une allure totalement différence des courbes de pertes de masse (Fig.3.6 et Fig.3.4) et d'évolution de la concentration en plastifiant (Fig.3.12). De plus, la théorie



(a) (b)

Figure 3.19 – Thermogrammes DSC du PVC T2 après 426h (a) et 501h (b) de vieillissement thermique dans l'air à 125°C. Mise en évidence d'un pic endothermique de relaxation structurale (sens exo vers le haut).

du volume libre ne permet pas de retrouver la T_g initiale du PVC T2 à partir de la fraction volumique du plastifiant DnDP (36%) et des valeurs de T_g du PVC pur (83°C) et du plastifiant (−70°C). Cet écart entre le théorie et l'expérience fera l'objet d'une analyse détaillée et conduira au développement d'un nouvel outil de modélisation cinétique dans le paragraphe suivant.

3.4.3 Modélisation cinétique

3.4.3.1 Simulation des modifications structurales aux échelles moléculaire et macromoléculaire

En se basant sur l'analyse des données gravimétriques et de spectrométrie IR-TF, nous avons conclu que la perte physique du plastifiant est le principal mécanisme responsable de l'évolution de la température de transition vitreuse. Nous avons aussi conclu que cette perte est principalement contrôlée par l'évaporation, c'est-à-dire que la concentration du plastifiant diminue avec la même vitesse dans toute l'épaisseur de l'échantillon. Un tel scénario est schématisé sur la Fig.3.20.

Dans le cas d'une répartition homogène du plastifiant dans la matrice PVC, la so-

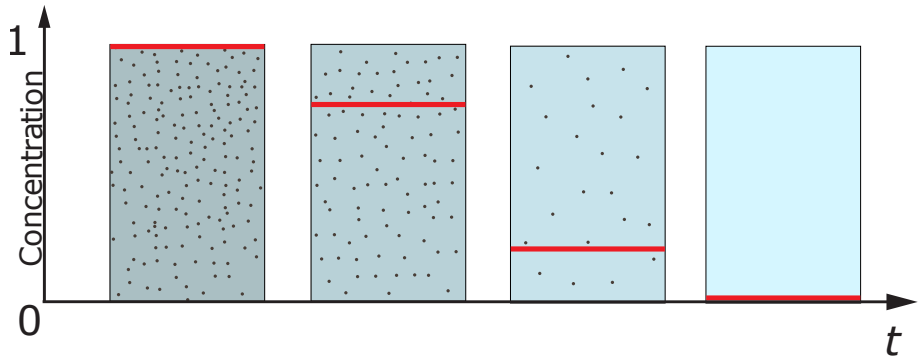


Figure 3.20 – Perte physique du plastifiant contrôlée par l'évaporation.

lution de l'équation différentielle du premier ordre (1.17) correspondante s'écrit :

$$[Plast] = [Plast]_0 \exp(-\beta t), \tag{3.72}$$

où $[Plast]_0$ et $[Plast]$ sont les concentrations initiales et à l'instant t du plastifiant et β est son coefficient d'évaporation. Si la perte de masse $\frac{\Delta m}{m_0}$ est uniquement due à l'évaporation du plastifiant, elle s'écrit :

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{M_{Plast}}{\rho_0} [Plast]_0 \exp(-\beta t),$$

où m_0 et ρ_0 sont respectivement la masse initiale et la densité initiale du matériau et M_{Plast} est la masse molaire du plastifiant. Rappelons que $M_{Plast} = 446,7 \text{gmol}^{-1}$ dans le cas du DnDP.

Ce modèle décrit de manière adéquate la cinétique d'évaporation du DnDP du matériau PVC T2. En effet, l'évolution de la concentration $[Plast]$ en fonction du temps suit bien une loi exponentielle (Fig.3.21).

En revanche, ce modèle n'est pas capable de prédire l'évolution brutale de la température de transition vitreuse T_g observée expérimentalement (Fig.3.73). Pour s'en convaincre, rappelons les valeurs initiales de T_g des deux matériaux industriels :

$$T_{g_{PVC\ T2}} \simeq 47°\text{C} \tag{3.73}$$

$$T_{g_{PVC\ T3}} \simeq 43°\text{C}. \tag{3.74}$$

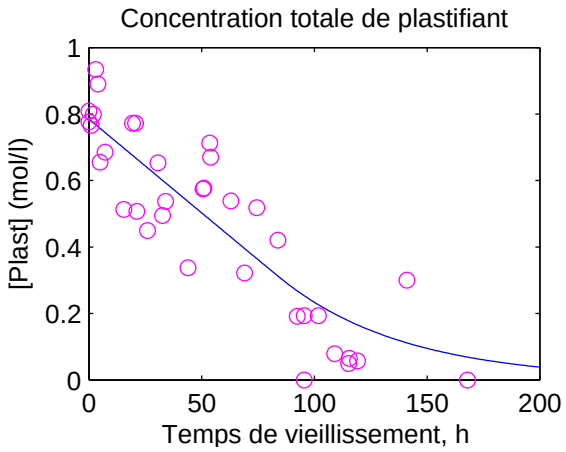


Figure 3.21 – Concentration du DnDP dans le PVC T2 au cours de son vieillissement thermique dans l'air à 150°C. Expérience (cercles) vs modélisation par l'équation (3.72) (ligne continue).

Rappelons aussi la fraction massique initiale du plastifiant déterminée expérimentalement par ATG en mode isotherme sous azote :

$$\begin{aligned} w_{DnDP} &\simeq 26\% \\ w_{TiDTM} &\simeq 51\%. \end{aligned}$$

ce qui correspond à la fraction volumique suivante :

$$\begin{aligned} \phi_{DnDP} &\simeq 36\% \\ \phi_{TiDTM} &\simeq 66\%. \end{aligned}$$

La théorie simplifiée des volumes libres est couramment choisie pour déterminer la température de transition vitreuse initiale T_g d'un PVC plastifié. Cette loi est rappelée ci-dessous :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_{g_{PVCpur}}} + \left(\frac{1}{T_{g_{Plast}}} - \frac{1}{T_{g_{PVCpur}}} \right) \phi_{plast}, \tag{3.75}$$

où $T_{g_{Plast}}$ et $T_{g_{PVCpur}}$ sont les températures de transition vitreuse respectives du plastifiant et du PVC pur. La valeur de $T_{g_{Plast}} = -70°C$ a été choisie pour le DnDP et le TiDTM en accord avec la littérature [61]. La valeur de $T_{g_{PVCpur}} = 83°C$ a été retenue pour le

PVC pur [35]. Dans ce cas, l'application numérique de la relation précédente donne :

$$T_{g_{PVC\ T2}} \simeq 7°C \tag{3.76}$$

$$T_{g_{PVC\ T3}} \simeq 3°C. \tag{3.77}$$

Ces valeurs sont bien trop basses par rapport aux valeurs expérimentales (3.73) et (3.74). Pourtant, ces valeurs théoriques (3.76) et (3.77) sont confirmées par les valeurs expérimentales rapportées dans la référence [167] et regroupées sur la Fig.3.22. Nous voyons clairement que la T_g initiale mesurée pour notre matériau industriel diverge fortement de la droite expérimentale déterminée par Mauritz *et al.* [167].

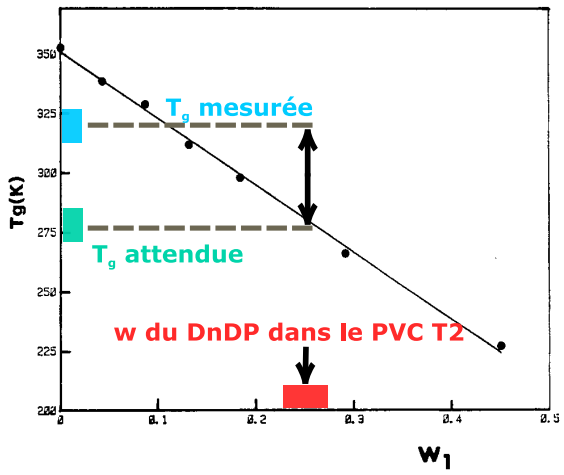


Figure 3.22 – Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la fraction massique de DnDP dans une matrice PVC [167].

De plus, l'application de l'équation (3.75) conduit à des évolutions de T_g totalement différentes de celle observée expérimentalement (Fig.3.23). Ce résultat n'est pas étonnant car nous avons vu au paragraphe précédent qu'il n'existe pas de corrélation simple entre les courbes cinétiques d'évolution de T_g et de perte de masse ou de disparition du plastifiant.

Comme décrit dans la section 3.4.2, la température de transition vitreuse ne change pas (ou diminue très lentement) au tout début du vieillissement thermique pour le PVC T2 (Fig.3.18). Nous verrons plus tard que c'est aussi le cas pour le PVC T3. Au terme d'une période d'induction, la T_g augmente brusquement pour atteindre la valeur

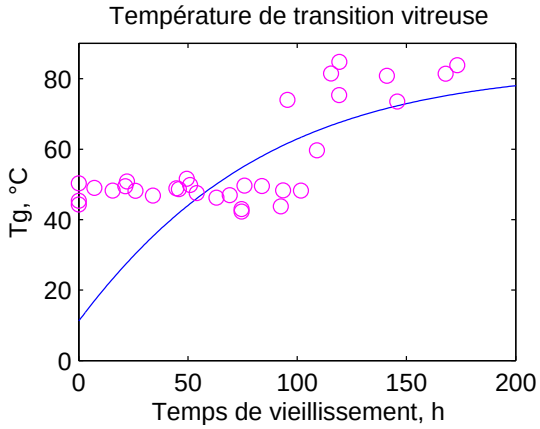


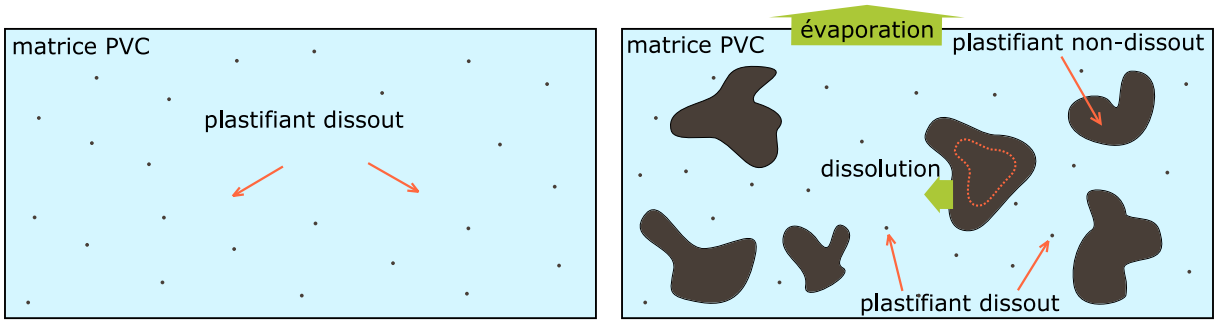
Figure 3.23 – Prédiction de l'évolution de la température de transition vitreuse du PVC T2 dans l'air à 150°C d'après les équations (3.72) et (3.75).

maximale $T_{g_{PVCpur}}$. Pour expliquer cet apparent désaccord entre les analyses réalisées à l'échelle moléculaire et celles réalisées à l'échelle macromoléculaire, nous avons fait l'hypothèse d'une distribution hétérogène du plastifiant dans la matrice PVC. En effet, tout adjuvant introduit dans une matrice polymère présente un seuil de solubilité. Or, rappelons que les plastifiants sont introduits en très fortes concentrations dans la matrice PVC pour diminuer autant que possible sa T_g, il est donc licite d'imaginer qu'au-dessus d'une certaine concentration critique (correspondant au seuil de solubilité), une partie du plastifiant se trouve sous une forme non-dissoute (probablement nodules de plastifiant pur dans une matrice PVC plastifiée). Le seuil de solubilité dépend de l'affinité du plastifiant vis-à-vis du PVC (en particulier de leurs paramètres de solubilité respectifs), mais aussi probablement des conditions de mise en œuvre (température, vitesse de cisaillement, etc.).

Dans ce cas, le matériau est composé de deux phases : une phase PVC contenant le plastifiant bien dissout avec une concentration $[Sol]$ et une phase de plastifiant non-dissout de concentration $[Insol]$ dispersée sous une forme de nodules dans la première phase (Fig.3.24(b)). Ainsi, c'est la somme de ces deux concentrations qui est observée par spectrométrie IR-TF et constitue la concentration totale en plastifiant $[Plast]$:

$$[Plast] = [Sol] + [Insol]\,. \tag{3.78}$$

De plus, c'est exclusivement la concentration en plastifiant dissout $[Sol]$ qui est respon-



(a) (b)

Figure 3.24 – Représentation schématique d'une répartition homogène (a) et hétérogène (b) de plastifiant dans une matrice PVC.

sable de la valeur de T_g. Comme la concentration en plastifiant dissout est plus petite que souhaité (c'est-à-dire que $[Sol] < [Plast]$), il est normal d'observer une valeur de T_g supérieure à celle estimée par la théorie des volumes libres. Il en résulte que l'écart entre ces deux T_g donne une estimation sur la qualité de la dissolution du plastifiant dans la matrice PVC. Dans notre cas, les valeurs de T_g observées ((3.73) et (3.74)) étant très hautes, on en déduit que la matrice PVC n'est pas correctement plastifiée.

Comme schématisé sur la Fig.3.24(b), c'est le plastifiant dissout dans la matrice PVC qui s'évapore pendant l'exposition. Cependant, la phase de plastifiant dissout est quasi-instantanément réalimentée par la phase de plastifiant non-dissout. Ainsi, tant qu'il reste du plastifiant sous forme non-dissoute, la concentration de la phase dissoute $[Sol]$ ne varie pas, ce qui permet d'expliquer que la T_g reste constante pendant une période d'induction. En revanche, la taille des nodules de plastifiant pur diminue avec le temps jusqu'à ce que la concentration de la phase non-dissoute $[Insol]$ s'épuise complètement. Dès que $[Insol]$ s'annule, la phase dissoute ne peut plus être réalimentée et s'épuise à son tour conduisant ainsi à l'augmentation de T_g. C'est parce que la concentration $[Sol]$ est très faible que sa disparition est très rapide et que par suite, T_g augmente brutalement sur un intervalle de temps extrêmement court.

Les processus décrits ci-dessus s'expriment par les équations différentielles suiv-

antes impliquant les concentrations $[Plast]$, $[Insol]$ et $[Sol]$:

$$\frac{d\,[Plast]}{dt} = -\beta_h\,[Sol] \tag{3.79}$$

$$\frac{d\,[Sol]}{dt} = -\beta_h\,[Sol] - \frac{d\,[Insol]}{dt} \tag{3.80}$$

$$\frac{d\,[Insol]}{dt} = -\frac{[Insol]}{[Insol]+\epsilon}\beta_h\,[Sol]\,, \tag{3.81}$$

où β_h est le coefficient d'évaporation du plastifiant pour ce modèle hétérogène et ϵ est un coefficient largement inférieur à l'unité. Typiquement $\epsilon = 10^{-3}$. Ce paramètre est introduit pour éviter que le résultat du calcul numérique donne des valeurs négatives de la concentration. En effet, le paramètre $\frac{[Insol]}{[Insol]+\epsilon} \simeq 1$ sauf quand $[Insol] \longrightarrow 0$. A cette valeur de concentration $[Insol]$ la fin de vie du matériaux est de loin atteinte (voir plus loin paragraphe 3.4.3.2). L'ordre du paramètre ϵ correspond a celui proposé dans la référence [168].

Il s'agit d'un système d'équations différentielles non-linéaires (3.78)-(3.81) qui nécessite une résolution numérique. A titre d'exemple, les solutions $[Plast] = f_1(t)$, $[Insol] = f_2(t)$ et $[Sol] = f_3(t)$ obtenues à 150°C dans l'air sont présentées sur la Fig.3.25.

Comme attendu, nous constatons que la concentration dissoute $[Sol]$ est maintenue constante au début du vieillissement et diminue lorsque la concentration non-dissoute $[Insol]$ s'annule. Dès lors, la T_g augmente brutalement jusqu'à une valeur maximale correspondant au PVC pur.

Les valeurs du coefficient d'évaporation β_h déterminées avec ce modèle hétérogène sont regroupées au Tab.3.6. Elles sont comparées aux valeurs de ce même coefficient

Température, °C	β homogène, s^{-1}	β_h hétérogène, s^{-1}
150	$5,0 \times 10^{-6}$	$8,0 \times 10^{-6}$
150	$4,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$
135	$1,1 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-6}$
125	$5,8 \times 10^{-7}$	$9,6 \times 10^{-7}$
100	$1,0 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-8}$

Tableau 3.6 – Coefficients d'évaporation du DnDP du PVC T2 déterminés avec les modèles homogène (β) et hétérogène (β_h).

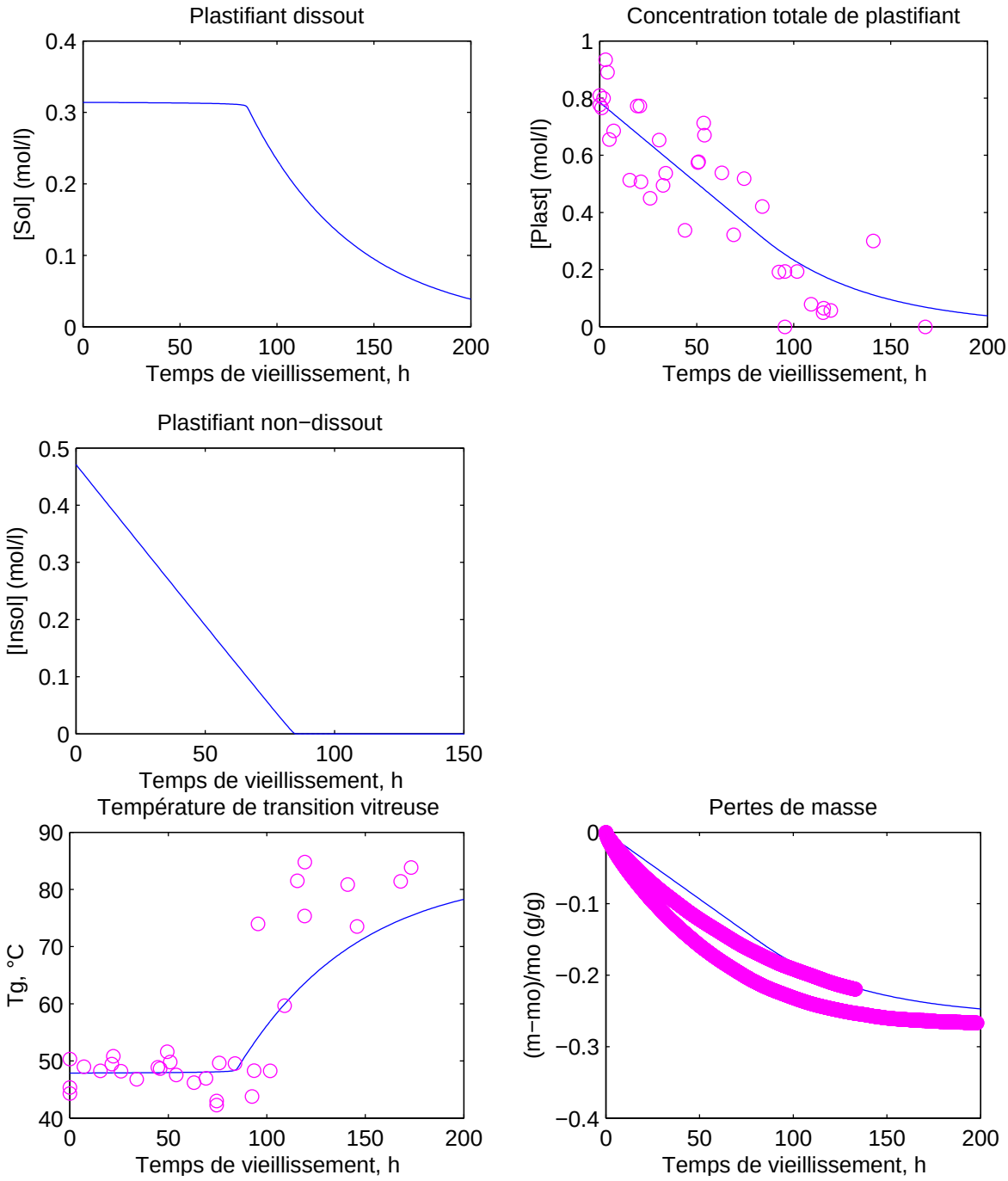


Figure 3.25 – Modélisation de l'évaporation du plastifiant DnDP lors du vieillissement thermique à 150°C du PVC T2 (ligne continue). Comparaison avec les résultats expérimentaux (cercles).

mais déterminées avec le modèle homogène, qui est uniquement constitué des deux équations (3.72) et (3.75). On remarque que l'écart entre ces deux jeux de valeurs est très faible.

Ces deux coefficients d'évaporation obéissent à une loi d'Arrhénius (Fig.3.26). Les

paramètres d'Arrhenius du coefficient β_h sont donnés ci-dessous :

$$\beta_0 = 1,7 \times 10^7 \mathrm{s}^{-1} \tag{3.82}$$

$$E_a = 96 \mathrm{kJmol}^{-1}. \tag{3.83}$$

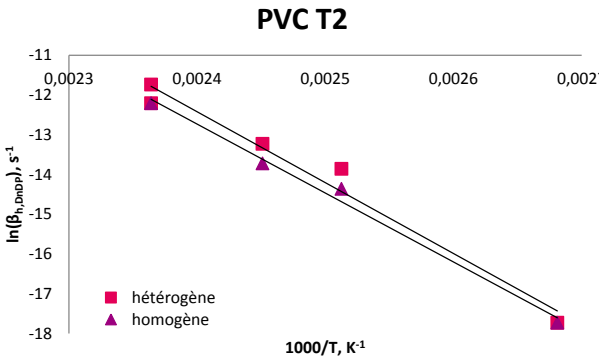


Figure 3.26 – Diagramme d'Arrhenius des coefficients d'évaporation β et β_h du DnDP du PVC T2 entre 100 et 150°C.

Le modèle cinétique donne accès à la valeur initiale de la fraction molaire (ou massique) de plastifiant non-dissout. Elle est de :

$$f_{insol_0} = \frac{[Insol]_0}{[Insol]_0 + [Sol]_0} \times 100\% \simeq 60\%.$$

La représentation schématique de la perte de plastifiant par évaporation dans le cas d'une répartition hétérogène du plastifiant dans la matrice PVC est donnée sur la Fig.3.27.

3.4.3.2 Prédiction des conséquences à l'échelle macroscopique

Le but final de cette étude était de relier les modifications structurales (aux échelles moléculaire et macromoléculaire) aux propriétés macroscopiques du matériau afin de prédire leur évolution à l'aide du modèle cinétique.

La comparaison entre les évolutions physico-chimiques et l'évolution des propriétés mécaniques, en particulier à la rupture, a permis de mettre en évidence une corrélation. Sur la Fig.3.28, il apparait clairement que l'allongement à la rupture A_R chute en

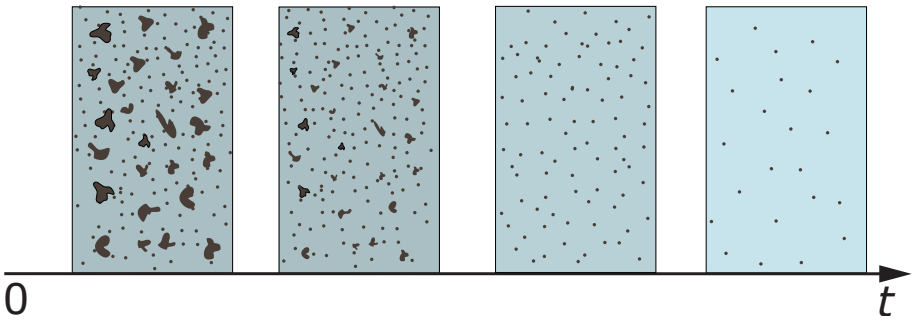


Figure 3.27 – Scénario de vieillissement thermique par évaporation du plastifiant du PVC T2 dans le cas d'une répartition hétérogène du plastifiant dans la matrice PVC. L'évaporation du plastifiant dissout entraine la diminution de la taille des nodules de plastifiant non-dissout jusqu'à leur épuisement. L'évaporation totale de la phase dissoute entrainera la vitrification de la matrice PVC.

même temps que la concentration de la phase non-dissoute $[Insol]$, ces deux grandeurs s'annulant simultanément, aux incertitudes de mesure près. Ainsi, contrairement aux études précédentes de la littérature, c'est bien la concentration de plastifiant non-dissout qu'il faut choisir pour établir le critère de fin de vie du PVC T2, et non pas la concentration du plastifiant dissout. Ici encore, ce résultat s'explique probablement par le fait que la matrice PVC n'est pas suffisamment plastifiée pour adopter un comportement ductile. En effet, la valeur initiale de son allongement à la rupture A_R est de l'ordre de 170% pour un taux massique de plastifiant réellement dissout de 11,2%, contre 200 à

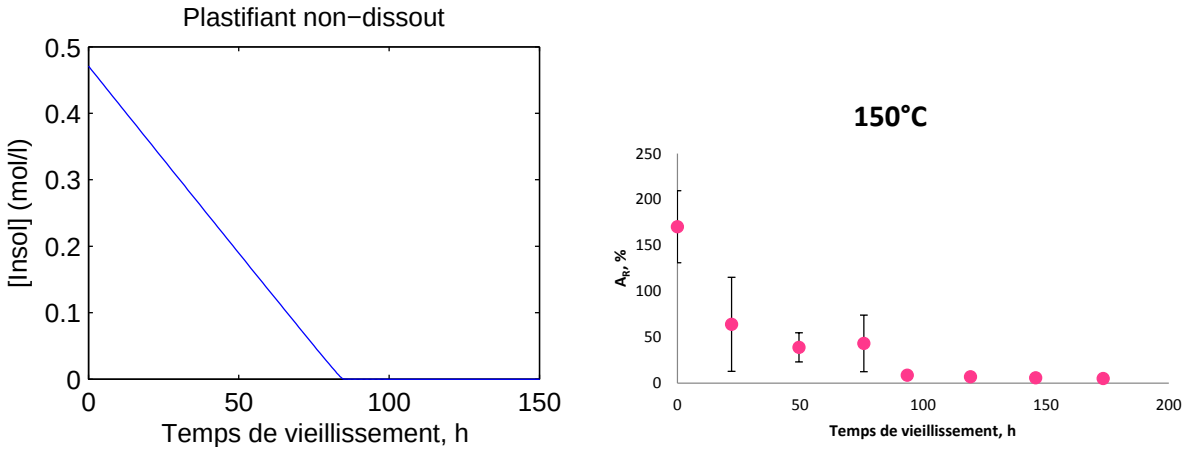


Figure 3.28 – Évolution de l'allongement à la rupture du PVC T2 lors de son vieillissement thermique dans l'air à 150°C. Comparaison avec l'évolution de la concentration de la phase de DnDP non-dissout prédite par le modèle cinétique.

500% lorsque la matrice PVC a été correctement plastifiée par environ 25% massique de plastifiant. Dans ce dernier cas, elle est très justement qualifiée de souple dans la littérature [60]. Ici, ce sont les nodules de plastifiant non-dissout qui confèrent un comportement semi-ductile à la matrice PVC, on peut donc parler d'effet composite.

Ce type de comportement est connu depuis longtemps dans la littérature. Il est notamment utilisé pour améliorer la résistance à l'impact des matrices polymères initialement fragiles. A titre d'exemple, pour améliorer les propriétés à l'impact du polystyrène ou des epoxy, il est d'usage d'incorporer dans ces matrices des nodules d'élastomère. La Fig.3.29 montre le gain d'énergie de fracture qui est apporté au matériau en utilisant un tel procédé.

L'introduction d'une phase caoutchoutique finement dispersée améliore donc la résistance à l'impact d'une matrice initialement fragile. La résistance au choc est influencée par la taille et la morphologie de la phase dispersée, mais aussi par la qualité de l'interface nodule/matrice.

A titre d'exemple, la microstructure d'un polystyrène de haute résistance au choc (HIPS) est présentée sur la Fig.3.30. On peut clairement distinguer les deux phases : la

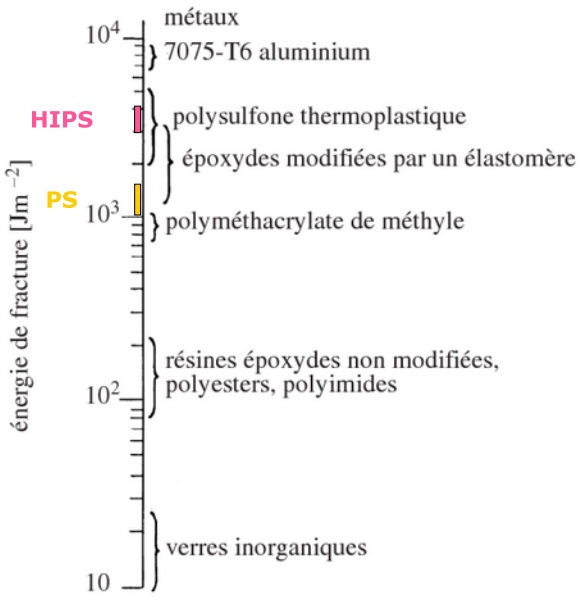


Figure 3.29 – Énergie de fracture de différents matériaux [169]. Effet de l'introduction de nodules d'élastomère dans une matrice époxy initialement fragile. Un effet identique a été rapporté dans la littérature pour le polystyrène (PS) [170].

matrice polystyrène et les nodules en polybutadiène réticulé. Dans ce cas, le polybutadiène a été introduit dans la matrice en greffant au préalable des branches polybutadiène sur les chaînes de polystyrène, c'est-à-dire en synthétisant au préalable un copolymère butadiène-co-styrène. La liaison chimique entre les deux monomères permet de créer une interface parfaite entre les nodules et la matrice pendant la mise en œuvre.

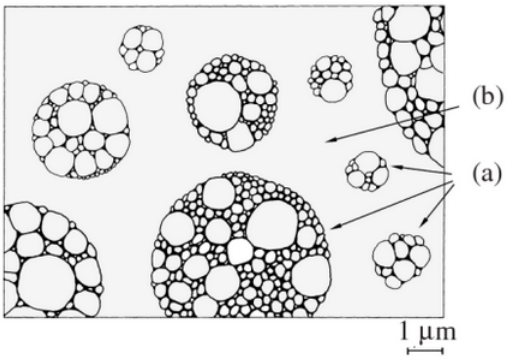


Figure 3.30 – Représentation de la microstructure d'un polystyrène résistant au choc (HIPS) : nodules polybutadiène (a) dispersés dans la matrice polystyrène (b) [169].

La dépendance en température du module élastique de ce type de microstructure est donnée sur la Fig.3.31. Les propriétés viscoélastiques particulières de cette mi-

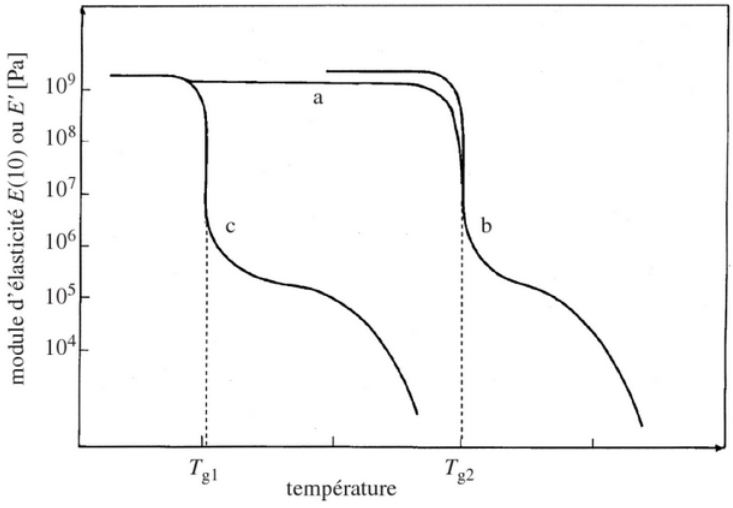


Figure 3.31 – Variation en température du module élastique du polystyrène renforcé par une phase caoutchoutique dispersée (a) du polystyrène non modifié (b) et de la phase caoutchoutique (c) [169].

crostructure lui permettent d'absorber les chocs sans s'endommager dans un domaine

de températures d'utilisation compris entre les T_g de la phase caoutchoutique (T_{g_1}) et de la matrice thermoplastique (T_{g_2}). Dans ce domaine de températures, la résistance au choc du polystyrène peut être évidemment modulée par la fraction d'élastomère introduite.

Ici, l'amélioration de l'allongement à la rupture du PVC T2 par la présence des nodules de plastifiant non-dissout disparait au cours du vieillissement thermique car la taille des nodules (qui est proportionnelle à la concentration du plastifiant non-dissout $[Insol]$) diminue. Quand les nodules ont totalement disparus, le PVC retrouve son comportement fragile de matrice non (ou peu) plastifiée. A partir de la Fig.3.28, on peut définir un critère de fin de vie structural correspondant à la transition ductile/fragile. Pour les câbles électriques, il est d'usage de considérer comme un critère de fin de vie mécanique un allongement à la rupture A_R de 50%. La valeur correspondante de la concentration critique en plastifiant non-dissout est de l'ordre de $[Insol] = 0,2 \text{molL}^{-1}$. Ce critère pourra être utilisé par la suite pour déterminer la durée de vie des câbles électriques en environnement automobile à partir du modèle cinétique.

3.5 Perte du plastifiant contrôlée par la diffusion - Cas du PVC T3

Comme expliqué précédemment, ce second paragraphe va être dédié aux résultats obtenus pour le PVC T3. Après avoir analysé les données expérimentales, nous présenterons l'outil de modélisation cinétique.

3.5.1 Spectrométrie IR-TF

Comme pour le PVC T2, nous observons, pour le PVC T3, une diminution de l'intensité des bandes d'absorption IR correspondant au trimellitate (Fig.3.32). Toutes ces bandes ont déjà été attribuées dans le paragraphe 2.4.2 (Tab.2.8). Ces résultats confirment la perte physique du plastifiant.

Comme pour le PVC T2, on observe une deshydrochloruration du PVC T3. En effet, les spectres IR-TF montrent l'apparition d'une large et intense bande d'absorption IR

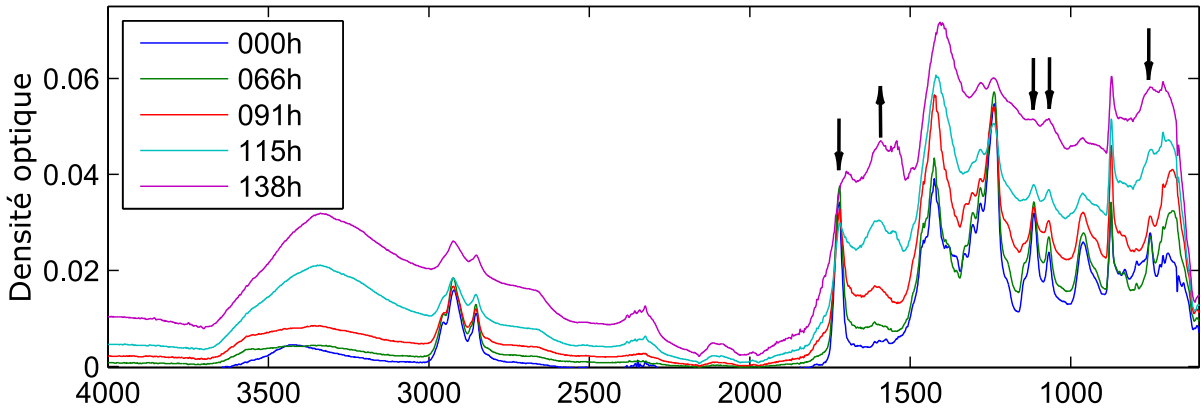


Figure 3.32 – Spectres IR-TF du PVC T3 vieilli dans l'air à 175°C aux différents temps d'exposition indiqués.

attribuée aux doubles liaisons $-C{=}C-$ dans la région comprise entre 1600 et 1650cm^{-1}. Le produit de dégradation principal se situe à 1657cm^{-1}, ce qui indique que les faibles longueurs de conjugaison sont majoritaires.

Comme pour le PVC T2, on détecte aussi la formation d'un produit d'oxydation à 1697cm^{-1} lorsque presque la totalité du plastifiant TiDTM a quitté la matrice PVC. Ce produit apparait après 138h de vieillissement dans l'air à 175°C sur la Fig.3.32. Il s'agit d'un produit carbonyle.

Enfin, aux forts taux de conversion de l'oxydation, on observe l'apparition d'une bande d'absorption IR supplémentaire à 1550cm^{-1} pour le PVC T3, qui n'a pas été observée pour le PVC T2. Cette bande apparait clairement après 138h de vieillissement dans l'air à 175°C sur la Fig.3.32. Elle pourrait être attribuée à des sels métalliques (carboxylates) issus de la transformation totale ou partielle des acides carboxyliques par des charges minérales sous différentes formes (oxydes, hydroxydes ou carbonates) ou par des stabilisants contre la deshydrochloruration initialement présents dans la formulation de la matrice PVC.

3.5.1.1 Perte du plastifiant

Comme pour le PVC T3, nous avons suivi l'évolution de plusieurs bandes d'absorption IR pour déterminer la diminution de concentration du plastifiant dans la matrice

PVC. Rappelons que la procédure est décrite dans le paragraphe 2.4.2. Ces bandes correspondent aux différents modes de vibration de la fonction ester du trimellitate (Tab.2.8). Les concentrations calculées pour toutes ces bandes sont comparées sur la Fig.3.33 dans le cas du vieillissement thermique dans l'air à 125°C. Pour un temps de vieillissement donné, les valeurs des concentrations se situent toutes dans un intervalle de confiance de ±20% (c'est-à-dire dans un intervalle deux fois plus large que pour le PVC T2). Cette augmentation peut être expliquée par la mauvaise connaissance les coefficients d'extinction molaire utilisés pour déterminer la concentration en plastifiant, puisque ces coefficients ont été déterminés pour les phtalates et non pour les trimellitates. Comme pour le PVC T2, après cette vérification, nous avons choisi de ne suivre que l'évolution des bandes IR les plus intenses situées à 1123, 1072 et 774cm^{-1} car elles ne superposent pas avec les bandes IR du PVC. L'évolution de la concentration en trimellitate déterminée à partir de ces trois bandes IR dans l'air à 135, 150 et 175°C est également montrée sur la Fig.3.33.

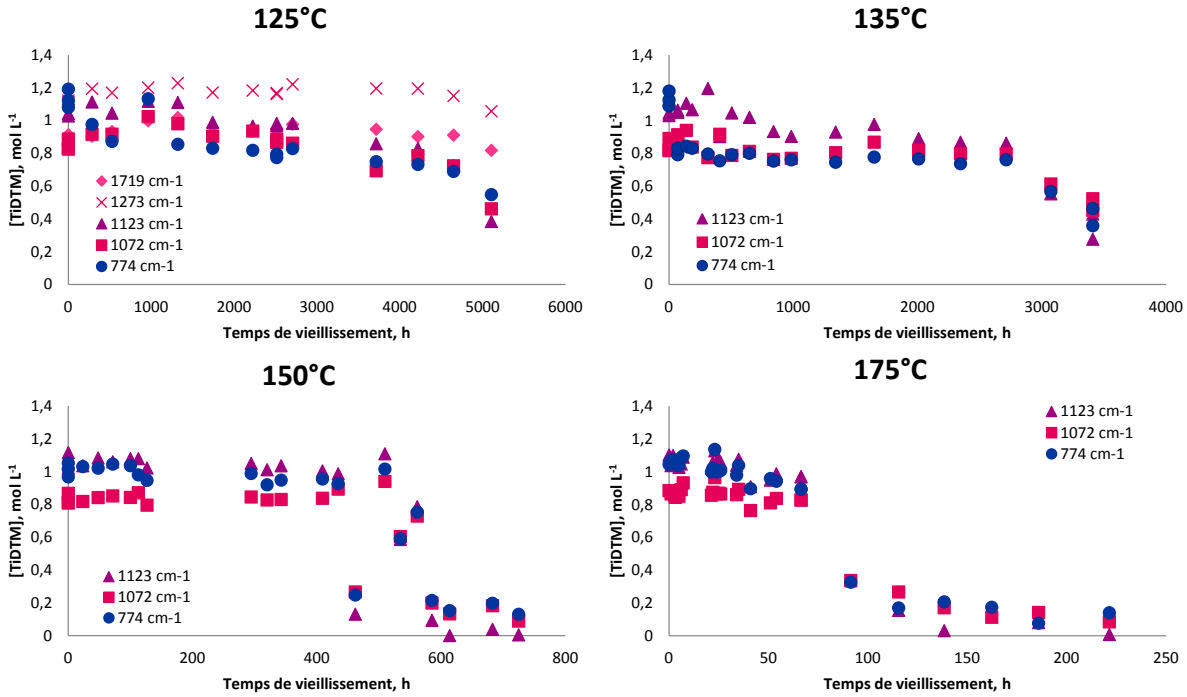


Figure 3.33 – Cinétique de disparition du TiDTM lors du vieillissement thermique du PVC T3 dans l'air entre 125 et 175°C.

On remarque que la cinétique de disparition du TiDTM de la matrice PVC est différente de celle du DnDP (Fig.3.33 et Fig.3.12). En effet, comme déjà vu pour la perte

de masse (Fig.3.5), la perte de trimellitate se déroule en deux étapes successives. On observe d'abord une première perte très lente et très faible, de l'ordre de $0,1 \text{molL}^{-1}$, suivie d'une seconde perte brutale et très rapide jusqu'à disparition totale du plastifiant. La vitesse de disparition du plastifiant dans ces deux étapes est une fonction croissante de la température. Il en résulte que le temps de transition entre ces deux étapes est une fonction décroissante de la température.

3.5.1.2 Deshydrochloruration du PVC

Comme pour le PVC T2, la bande d'absorption IR à 1657cm^{-1} a été choisie pour suivre l'accumulation des doubles liaisons dans la matrice PVC selon la procédure décrite dans le paragraphe 2.4.2 (Fig.3.34). La deshydrochloruration du PVC T3 dans l'air entre 125 et 175°C est observée après une période d'induction dont la durée est donnée au Tab.3.7. Au terme de cette période d'induction, la deshydrochloruration s'auto-accélère brutalement pour atteindre une vitesse maximale.

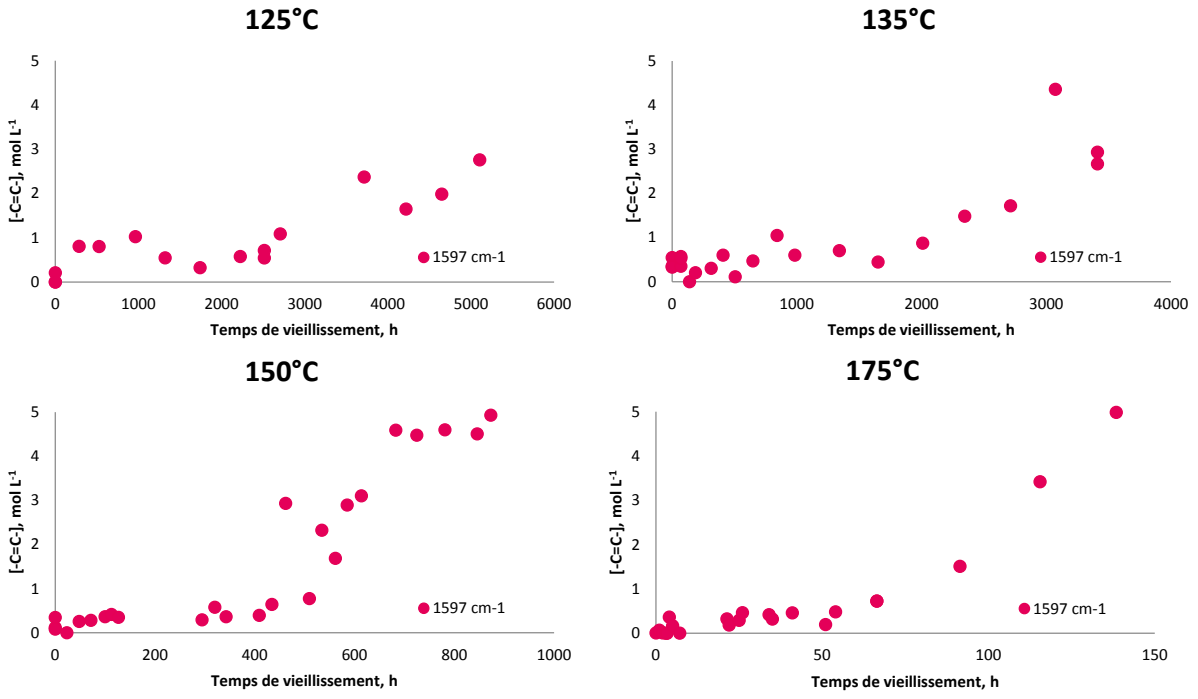


Figure 3.34 – Cinétique de deshydrochloruration du PVC T3 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 125 et 175°C.

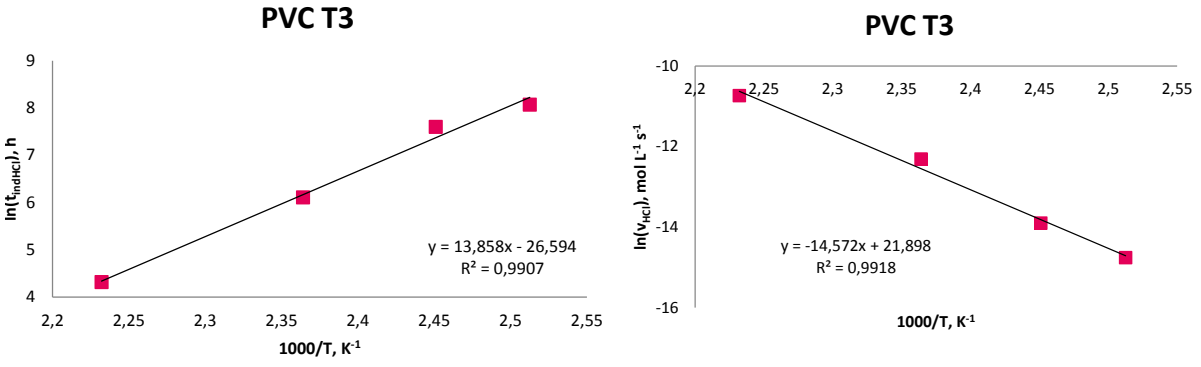
Cette auto-accélération intervient quasiment au même moment que la transition entre les deux étapes de perte de masse, c'est-à-dire pour une perte de masse de l'ordre

Température, °C	t_{ind}, h
125	3200
135	2000
150	450
175	75

Tableau 3.7 – Temps d'induction de la deshydrochloruration du PVC T3 dans l'air entre 125 et 175°C.

de 10%, et ceci quelque soit la température de vieillissement (voir Fig.3.5). Cependant, comme la seconde étape est brutale est très rapide, elle arrivera à son terme alors que la deshydrochloruration n'est encore qu'à un faible taux de conversion. C'est probablement la raison pour laquelle on n'observe pas la formation de longues séquences polyènes (grandes longueurs de conjugaison) par spectrométrie IR-TF. Dans ces conditions, il n'est pas étonnant que la deshydrochloruration ne contribue pas (ou peu) à la perte de masse globale. Rappelons que, pour le PVC T3, on obtient les mêmes courbes de perte de masse dans l'air et sous azote, ce qui confirme que les effets de la deshydrochloruration sont limités. Dans la suite de cette étude, la deshydrochloruration du PVC T3 sera négligée. On considèrera que la perte de masse de PVC T3 est exclusivement due à la perte physique du plastifiant TiDTM.

De la même manière que pour le PVC T2, le temps d'induction et la vitesse maximale de deshydrochloruration obéissent à une loi d'Arrhenius (Fig.3.35) dont les para-



(a) (b)

Figure 3.35 – Diagramme d'Arrhenius du temps d'induction (a) et de la vitesse maximale de deshydrochloruration (déterminée à partir de la concentration des doubles liaisons) (b) du PVC T3 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 125 et 175°C.

mètres sont donnés ci-dessous :

$$\begin{aligned} t_{0,ind} &\simeq 2,8 \times 10^{-12}\text{h} \\ E_{a,ind} &\simeq -115\text{kJmol}^{-1} \\ v_{0,HCl} &\simeq 3,2 \times 10^{9}\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1} \\ E_{a,HCl} &\simeq 121\text{kJmol}^{-1}. \end{aligned}$$

Comme pour le PVC T2, la valeur de l'énergie d'activation de la deshydrochloruration du PVC T3 est cohérente avec les valeurs rapportées dans la littérature, qui sont généralement comprises entre 126 et 191kJmol^{-1} [165] [166].

Sur les Fig.3.36 et Fig.3.37 sont comparées les valeurs de la vitesse maximale et du temps d'induction de la deshydrochloruration des PVC T2 et T3. On constate que les PVC T2 et T3 présentent la même vitesse maximale de deshydrochloruration. En revanche, la stabilisation contre la deshydrochloruration est plus efficace dans le PVC T3, qui présente une période d'induction environ 8 fois plus longue que celle du PVC T2. La valeur de ce coefficient multiplicateur a été probablement choisie par le fabricant de câbles de manière à décaler de 25°C la droite d'Arrhenius du PVC T2 vers les plus hautes températures (c'est-à-dire vers la gauche) (Fig.3.37). On suppose que cette amélioration a été obtenue soit en augmentant la concentration en stabilisant, soit en introduisant un stabilisant plus efficace dans la matrice PVC, ce qui lui a permis de passer à une classe thermique supérieure (de T2 à T3).

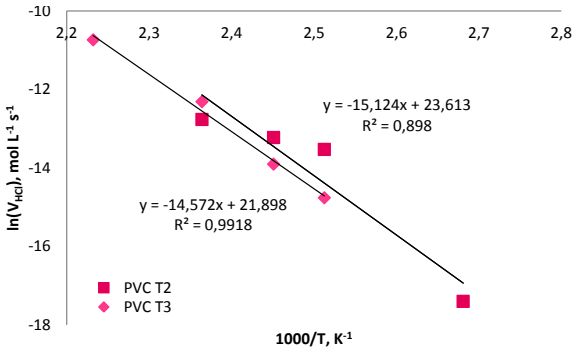


Figure 3.36 – Superposition des diagrammes d'Arrhenius de la vitesse maximale de deshydrochloruration v_{HCl} des PVC T2 et T3.

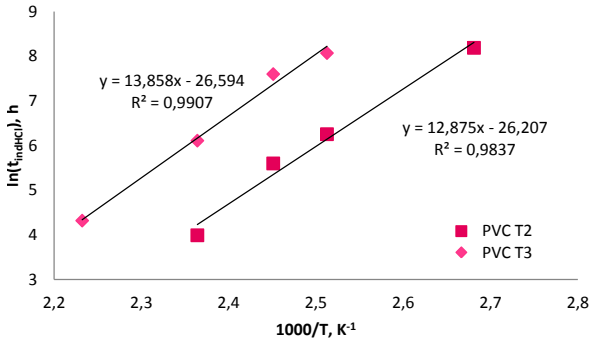


Figure 3.37 – Superposition des diagrammes d'Arrhenius du temps d'induction de la deshydrochloruration t_{ind} des PVC T2 et T3.

3.5.2 DSC

Comme le PVC T2, le PVC T3 possède une température de transition vitreuse initiale plus haute que celle prédite par la théorie des volumes libres (Tab.3.5). Un exemple de thermogrammes DSC mesurés après vieillissement thermique du PVC T3 dans l'air à 175°C est donné sur la Fig.3.38.

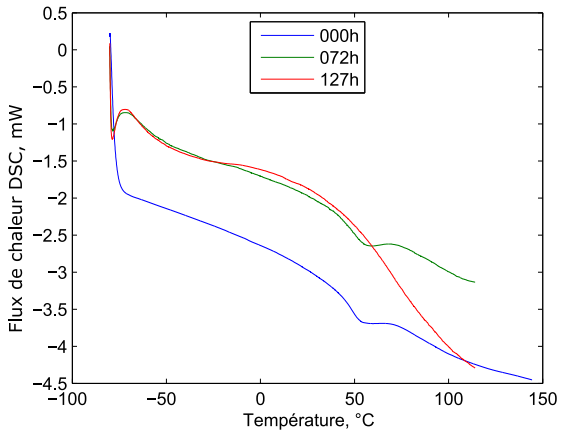


Figure 3.38 – Exemple de thermogrammes DSC du PVC T3 après 0h, 72h et 127h de vieillissement thermique dans l'air à 175°C (sens exo vers le haut).

L'évolution de la température de transition vitreuse du PVC T3 présente une allure similaire à celle du PVC T2 (Fig.3.18). Les courbes cinétiques d'évolution de la température de transition vitreuse dans l'air entre 125 et 175°C sont rapportées sur la Fig.3.39. On observe bien une absence d'évolution (ou une très faible diminution)

de T_g suivie d'une brutale augmentation jusqu'à une valeur maximale comprise entre 70 et 85°C. Comme pour le PVC T2, cette marche intervient après une période d'induction qui est du même ordre de grandeur que celle de la deshydrochloruration (t_{ind}). Ici aussi, on peut en déduire que l'évolution de T_g est presque exclusivement liée à la perte physique du plastifiant. Cette hypothèse est encore une fois vérifiée par le fait que la valeur finale de T_g est du même ordre de grandeur que la T_g du PVC pur (c'est-à-dire du PVC non plastifié).

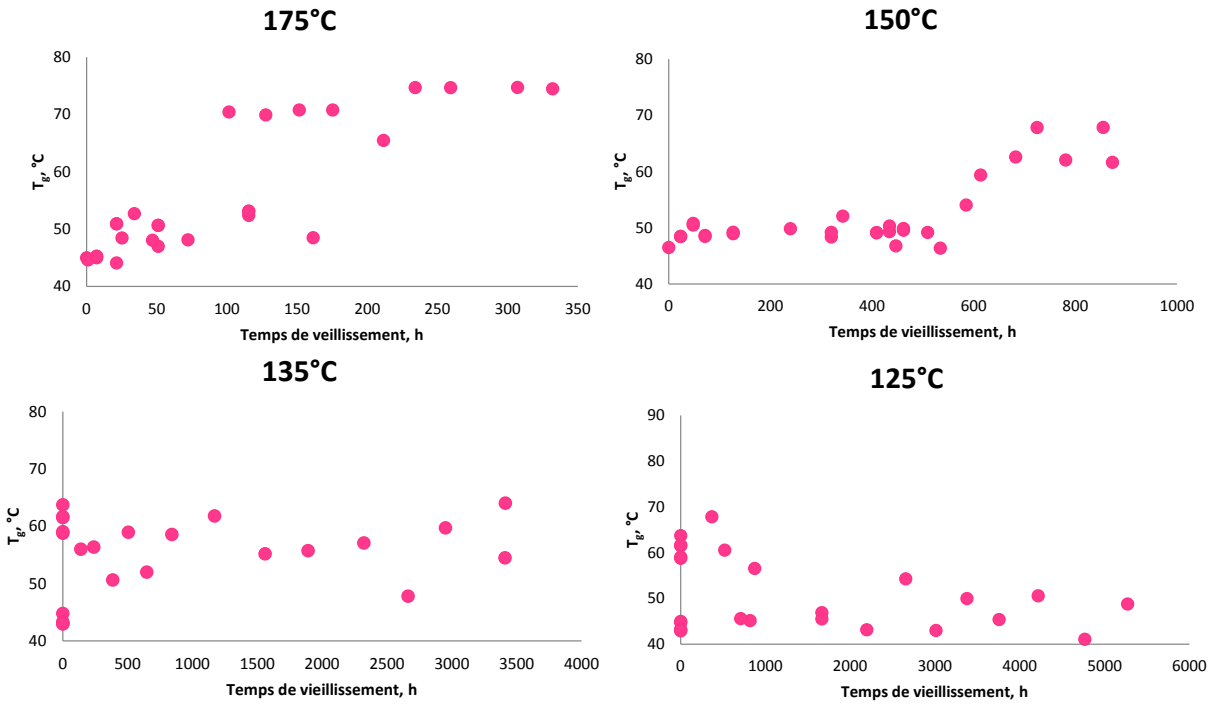
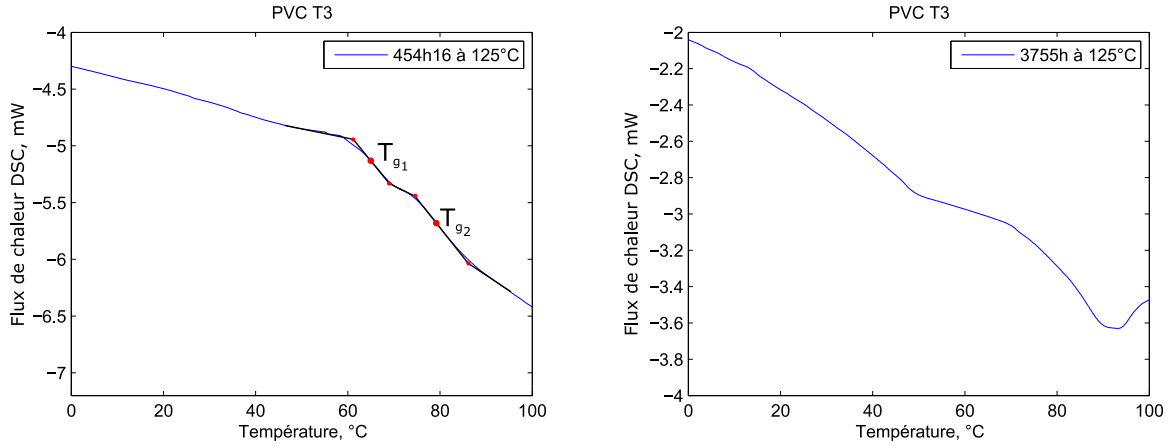


Figure 3.39 – Évolution de T_g au cours du vieillissement thermique du PVC T3 dans l'air entre 125 et 175°C.

Contrairement au PVC T2, les thermogrammes DSC obtenus après le vieillissement du PVC T3 ne présentent pas tous une seule température de transition vitreuse (Fig.3.40). On est probablement en présence d'un vieillissement hétérogène conduisant à une structure cœur/peau des échantillons, c'est-à-dire qu'on est probablement dans le cas d'une perte physique du plastifiant contrôlée par sa diffusion. Cette hypothèse peut être appuyée en considérant la structure (nombre de branches hydrocarbonées) et la taille (c'est-à-dire la masse molaire) des deux types de plastifiant impliqués. En effet, le TiDTM étant plus ramifié et environ 1,5 fois plus lourd que le DnDP (631gmol^{-1}

contre 446gmol^{-1}), il devrait présenter des coefficients d'évaporation et de diffusion nettement plus faibles que le DnDP. On s'attend donc à ce que le TiDTM quitte plus lentement le cœur (par diffusion) et les couches superficielles (par évaporation) du PVC T3, entrainant donc la formation d'un profil de plastifiant dans l'épaisseur de la gaine d'isolation. De plus, ce profil devrait devenir de plus en plus marqué au cours du temps de vieillissement en raison de la vitrification progressive des couches superficielles, ce qui va ralentir la diffusion du TiDTM du cœur vers la surface extérieure et à terme, piéger une partie du TiDTM dans le cœur de la gaine. Au final, il n'est pas étonnant d'observer une zone de transition vitreuse du PVC T3 beaucoup plus large que celle du PVC T2 et de détecter, dans cette zone, plusieurs (au moins deux) températures de transition vitreuse. Pour les thermogrammes à deux transitions vitreuses, c'est la température la plus haute (T_{g_2}) qui a été choisie pour suivre l'évolution de T_g causée par la perte de plastifiant et ainsi, caractériser l'état du vieillissement du matériau (Fig.3.40).



(a) (b)

Figure 3.40 – Thermogrammes DSC du PVC T3 après (a) 454h et (b) 3755h de vieillissement thermique dans l'air à 125°C (sens exo vers le haut). Mise en évidence de deux transitions vitreuses successives.

Comme pour le PVC T2, on observe l'apparition d'un pic endothermique caractéristique d'une relaxation structurale sur les thermogrammes DSC du PVC T3 vieilli à long terme. Cependant, contrairement au PVC T2, ce pic reste toujours situé dans la zone de transition vitreuse (Fig.3.41).

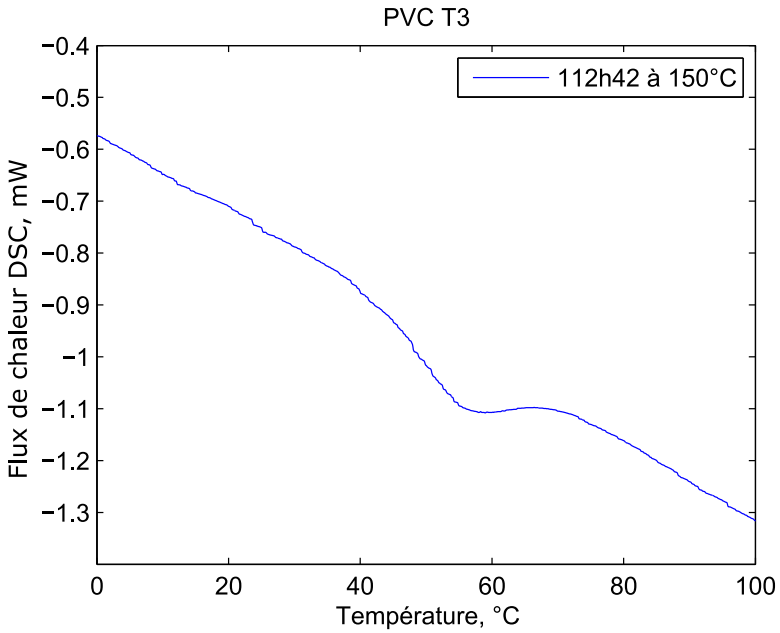


Figure 3.41 – Thermogramme DSC du PVC T3 après 112h de vieillissement thermique dans l'air à 150°C (sens exo vers le haut). Mise en évidence d'un pic de relaxation structurale.

3.5.3 Modélisation cinétique

Le modèle cinétique de vieillissement thermique du PVC T3 se base sur celui du PVC T2. Il reprend le formalisme vu précédemment, mais considère en plus le contrôle de la perte de plastifiant par la diffusion.

En plus de simuler l'ensemble des données expérimentales du PVC T3, ce modèle devra expliquer pourquoi la perte de plastifiant se produit en deux étapes dans le PVC T3, mais seulement en une seule étape dans le PVC T2. Rappelons ici que l'existence de ces différentes étapes a été mise en évidence à la fois par gravimétrie et par spectrométrie IR-TF.

La structure et la taille des molécules de plastifiant sont différentes. Le DnDP (Fig.3.1) et le TiDTM (Fig.3.2) possèdent des groupement chimiques identiques, mais leur configuration est différente : le TiDTM a une branche ester supplémentaire par rapport au DnDP et présente une masse molaire plus élevée. Dans les paragraphes précédents, nous avons conclu que la perte physique du plastifiant du PVC T2 est contrôlée par son évaporation. Ceci n'est apparemment pas le cas pour le PVC T3. Il

faut donc prendre en compte sa diffusion à travers l'épaisseur du PVC T3 pour qu'il puisse migrer jusqu'à la surface extérieure et ensuite s'évaporer. Les coefficients de diffusion D_p et d'évaporation β_h correspondants doivent être plus faibles que ceux du DnDP. L'influence de la ramification et de la taille du plastifiant a été étudiée dans la référence [75]. Rappelons que les trimellitates ont été jusqu'à présent très peu étudiés. A notre connaissance, les données expérimentales ou théoriques concernant leur diffusion ou leur évaporation ne sont pas accessibles. C'est donc le modèle cinétique que nous allons développer qui permettra d'accéder à ces paramètres en décrivant le plus fidèlement possible l'ensemble des données expérimentales déterminées dans cette étude. Le seul critère de validité de ces paramètres sera qu'ils doivent être inférieurs de quelques ordres de grandeur à ceux déterminés précédemment pour le PVC T2.

Ainsi, dans le cas du PVC T3, comme la perte physique du plastifiant est contrôlée par la diffusion, la concentration de plastifiant ne va pas diminuer avec la même vitesse dans toute l'épaisseur de l'échantillon. Un tel scénario est schématisé sur la Fig.3.42.

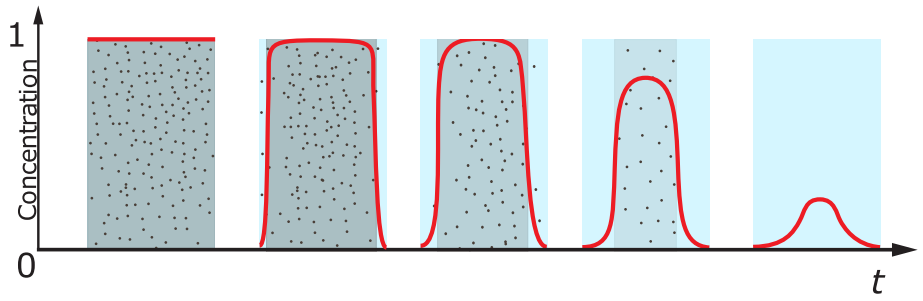


Figure 3.42 – Perte physique du plastifiant contrôlée par sa diffusion. Schématisation de la vitrification progressive du matériau demarrant en surface et atteignant le cœur (zone bleu).

Dès que la concentration locale en plastifiant devient inférieure à une valeur critique (à déterminer avec le modèle cinétique), le matériau devient vitreux. Sur la Fig.3.42, la vitrification progressive des couches superficielles de l'échantillon a été représentée par des zones bleues.

3.5.3.1 Équations différentielles

Rappelons que, dans le cas d'une répartition hétérogène du plastifiant dans la matrice PVC, le matériau et composé de deux phases : une phase de plastifiant non-dissout de concentration $[Insol]$ dispersée sous forme de nodules dans une phase PVC contenant le plastifiant bien dissout avec une concentration $[Sol]$ (Fig.3.24(b)). Ainsi, la concentration totale en plastifiant $[Plast]$ mesurée par spectrométrie IR-TF s'écrit :

$$[Plast] = [Sol] + [Insol]\,. \tag{3.84}$$

C'est uniquement la concentration en plastifiant dissout $[Sol]$ qui est responsable de la valeur de T_g.

De plus, rappelons que c'est le plastifiant dissout dans la matrice PVC qui diffuse et s'évapore pendant l'exposition. Cependant, la phase dissoute est quasi-instantanément réalimentée par la phase non-dissoute. Ainsi, tant qu'il reste du plastifiant sous forme non-dissoute, la concentration de la phase dissoute $[Sol]$ ne varie pas, ce qui permet d'expliquer que la T_g reste constante pendant une période d'induction. En revanche, la taille des nodules de plastifiant pur diminue avec le temps jusqu'à ce que la concentration de la phase non-dissoute $[Insol]$ s'épuise complètement. Dès que $[Insol]$ s'annule, la phase dissoute ne peut plus être réalimentée et s'épuise à son tour conduisant ainsi à l'augmentation de T_g. C'est parce que la concentration $[Sol]$ est très faible que sa disparition est très rapide et donc que la T_g augmente brutalement (sur un intervalle de temps extrêmement court) jusqu'à une valeur maximale caractéristique du PVC pur (c'est-à-dire non-plastifié).

Dans le cœur de l'échantillon (pour $x \in (0, L)$, L étant l'épaisseur de l'échantillon), les processus décrits ci-dessus s'expriment par les équations différentielles suivantes impliquant les concentrations $[Plast]$, $[Insol]$ et $[Sol]$, où la diffusion du plastifiant dis-

sout dans la matrice PVC est décrite par la seconde loi de Fick :

$$
\begin{aligned}
x \in (0, L) : \\
\frac{d\,[Plast]}{dt} &= -D_p \frac{d^2}{dx^2}\,[Sol] && (3.85)\\
\frac{d\,[Sol]}{dt} &= -D_p \frac{d^2}{dx^2}\,[Sol] - \frac{[Insol]}{[Insol]+\epsilon} D_p \frac{d^2}{dx^2}\,[Sol] && (3.86)\\
\frac{d\,[Insol]}{dt} &= -\frac{[Insol]}{[Insol]+\epsilon} D_p \frac{d^2}{dx^2}\,[Sol]\,, && (3.87)
\end{aligned}
$$

où D_p est le coefficient de diffusion du plastifiant pour ce modèle hétérogène.

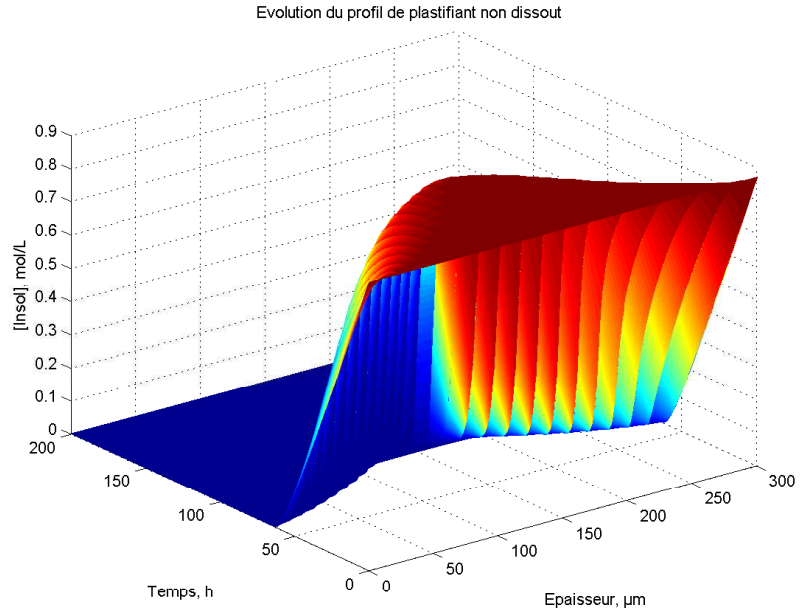
En surface de l'échantillon (pour $x = 0, L$), où la perte par évaporation se produit, ces équations doivent être réécrites :

$$
\begin{aligned}
\left.\frac{d\,[Sol]}{dt}\right|_{x=0,L} &= -\beta_h\,[Sol] - \frac{d\,[Insol]_{insol}}{dt} && (3.88)\\
\left.\frac{d\,[Insol]}{dt}\right|_{x=0,L} &= -\beta_h\,[Sol]\,\frac{[Insol]}{[Insol]+\epsilon}. && (3.89)
\end{aligned}
$$

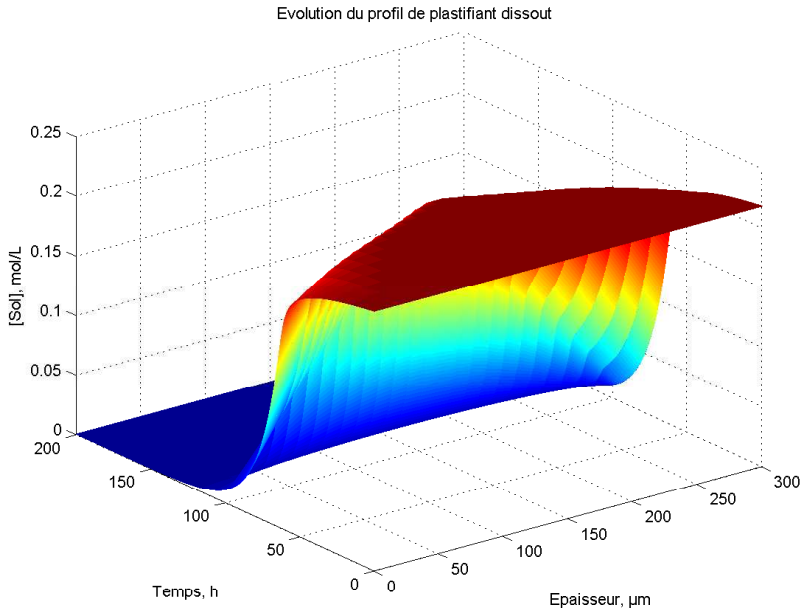
Ces équations ont été discrétisées en espace afin d'être résolues simultanément en espace et en temps par le module ODE23s du logiciel Matlab et ainsi, accéder aux solutions locales $[Plast] = f_1(x,t)$, $[Insol] = f_2(x,t)$ et $[Sol] = f_3(x,t)$. Les concentrations moyennes ont été calculées en intégrant et en normalisant ces concentrations locales sur toute l'épaisseur de l'échantillon.

3.5.3.2 Résultats de modélisation

A titre d'exemple, les solutions obtenues à 175°C dans l'air sont présentées sur les Fig.3.43 et Fig.3.44. Rappelons que l'évolution de T_g à été calculée à partir de l'équation (3.75). Comme pour le PVC T2, sur la Fig.3.43, nous constatons que la concentration locale dissoute $[Sol]$ est maintenue constante au début du vieillissement et diminue lorsque la concentration locale non-dissoute $[Insol]$ s'annule. Ce scénario est plus visible en surface des échantillons (pour $x = 0, L$). Dès lors localement, la T_g augmente brutalement pour atteindre la valeur de T_g du PVC pur. Sur la Fig.3.44, ce scénario est en partie masqué par le fait que l'on s'intéresse maintenant aux valeurs moyennées sur toute l'épaisseur de l'échantillon et non plus aux valeurs locales. Le contrôle



(a)



(b)

Figure 3.43 – Modélisation des profils de plastifiant TiDTM lors du vieiillissement thermique à 175°C du PVC T3. Profils des concentration (a) non-dissoute $[Insol]$ et (b) dissoute $[Sol]$.

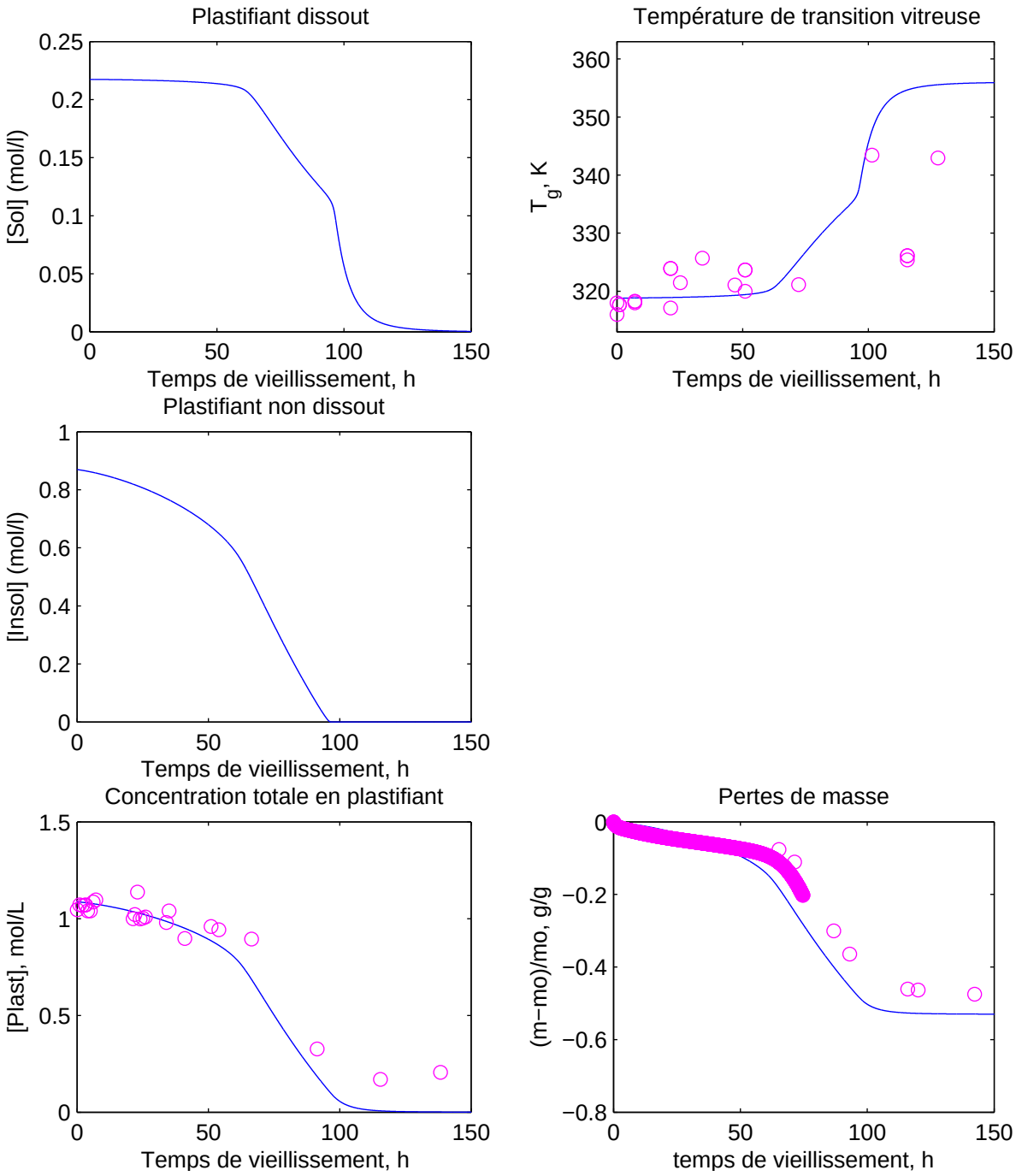


Figure 3.44 – Modélisation de la perte physique du plastifiant TiDTM lors du vieillissement thermique à 175°C du PVC T3 (ligne continue). Comparaison avec les données expérimentales (cercles).

par la diffusion ralentit fortement l'élimination du plastifiant au cœur des échantillons générant ainsi, après la rapide évaporation du plastifiant des couches superficielles, une seconde étape plus lente de perte physique. Ces deux étapes sont clairement visibles sur toutes les courbes cinétiques d'évolution des propriétés physico-chimiques

calculées et en particulier, sur la courbe cinétique d'évolution de la concentration globale de plastifiant et les pertes de masse. Le modèle ainsi élaboré permet de simuler de manière satisfaisante l'ensemble des données expérimentales récoltées pour le PVC T3, mais aussi d'expliquer les différences de comportement avec le PVC T2.

Malgré cet apparent succès, on constate un petit écart entre la théorie et l'expérience. En effet, le modèle cinétique prédit la perte totale du plastifiant (concentration nulle, perte de masse correspondant à la fraction initiale de plastifiant, température de transition vitreuse égale à celle du PVC pur), alors que l'expérience indique qu'il reste probablement une faible quantité du plastifiant piégé au cœur de l'échantillon. Cet écart est la conséquence de la vitrification progressive des couches superficielles entraînant une diminution brutale du coefficient de diffusion du plastifiant dans ces couches. Pour améliorer le pouvoir prédictif du modèle, il faudrait établir une relation entre le coefficient de diffusion et la concentration locale en plastifiant, ce qui pour l'instant n'a pas été fait. L'établissement et la validation de cette relation nécessiterait la détermination expérimentale de gradients de concentration de plastifiant dans l'épaisseur des échantillons et leur modélisation.

3.5.3.3 Critique des paramètres du modèle

Les valeurs des coefficients d'évaporation β_h et de diffusion D_p déterminées avec ce modèle hétérogène sont regroupées au Tab.3.8. Ces valeurs peuvent être comparées

Température, °C	β_h, s^{-1}	D_p , m^2s^{-1}
175	$1,0 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-13}$
175	$2,0 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-13}$
150	$2,0 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-14}$
135	$5,5 \times 10^{-7}$	$8,0 \times 10^{-15}$
135	$4,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-14}$
125	$3,0 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-15}$
125	$3,0 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-15}$

Tableau 3.8 – Valeurs des coefficients d'évaporation (β_h) et de diffusion (D_p) du TiDTM du PVC T3 déterminées avec le modèle hétérogène.

aux données disponibles dans la littérature pour des plastifiants de type phtalate de masses molaires différentes. Cette comparaison (Fig.3.46 et Fig.3.45) montre que les

valeurs de D_p du TiDTM et de β_h du DnDP et TiDTM s'inscrivent dans la tendance générale. En effet, ces coefficients sont inversement proportionnels à la masse molaire du plastifiant (qui peut être considérée, en première approximation, comme la taille de la molécule).

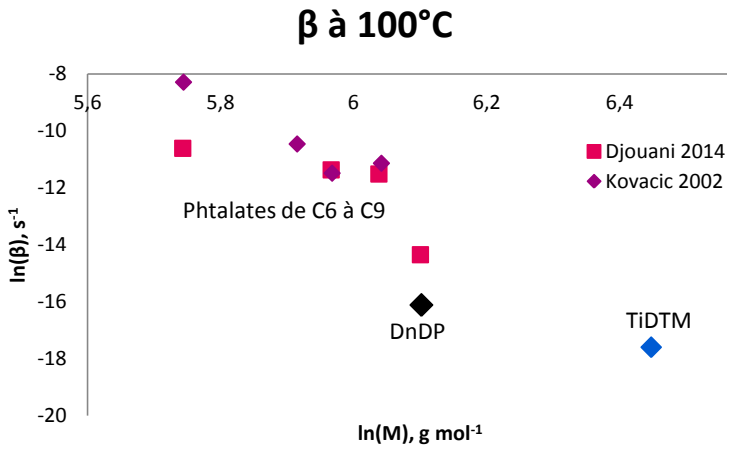


Figure 3.45 – Coefficients d'évaporation à 100°C des plastifiants de type phtalate en fonction de leur masse molaire [73], [171]. Comparaison avec les valeurs de β_h du DnDP et du TiDTM trouvées dans cette étude.

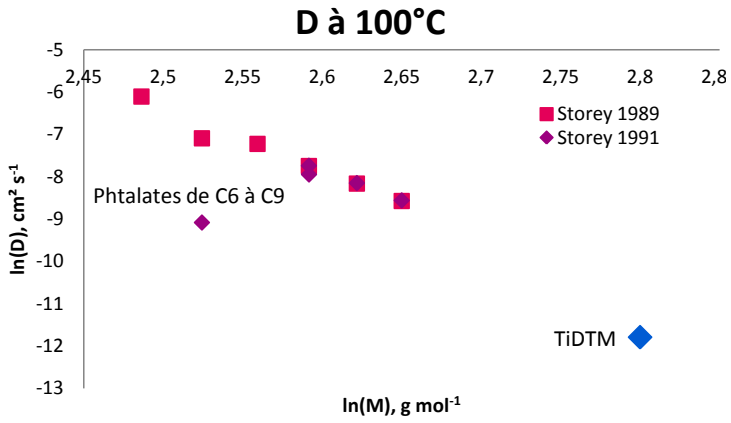


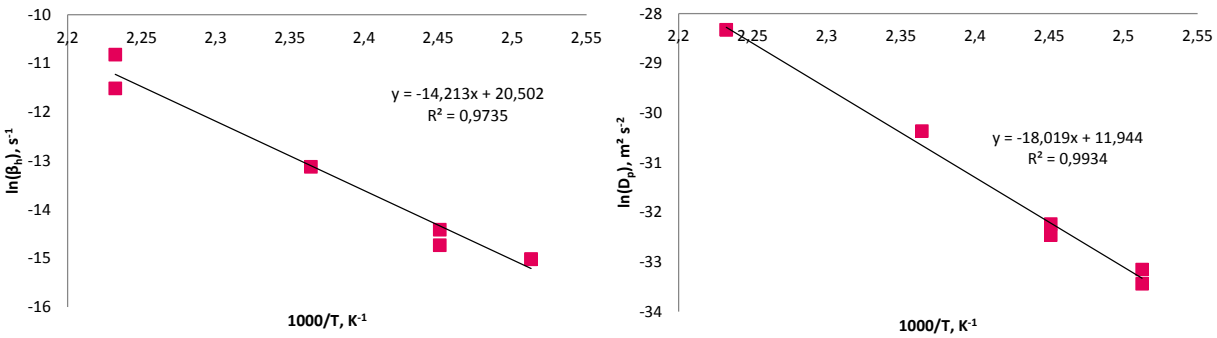
Figure 3.46 – Coefficients de diffusion à 100°C des plastifiants de type phtalate en fonction de leur masse molaire [172], [76]. Comparaison avec la valeur de D_p du TiDTM trouvée dans cette étude.

Les valeurs des β_h et D_p déterminées pour le TiDTM entre 125 et 175°C (Tab.3.8) ont été portées dans un diagramme d'Arrhénius (Fig.3.47). Ces deux coefficients obéissent

à une loi d'Arrhénius dont les paramètres sont :

$$\begin{aligned} \beta_0 &\simeq 8,01 \times 10^8 \mathrm{s}^{-1} \\ E_{a,\beta} &\simeq 118 \mathrm{kJmol}^{-1} \\ D_0 &\simeq 1,53 \times 10^5 \mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1} \\ E_{a,D} &\simeq 149 \mathrm{kJmol}^{-1}. \end{aligned}$$

Comme attendu, la valeur de l'énergie d'activation de l'évaporation du TiDTM est bien supérieure à celle du DnDP (équations (3.82) et (3.83)) (118kJmol^{-1} contre 96kJmol^{-1}). De plus, l'énergie d'activation du coefficient de diffusion s'inscrit bien dans la loi de compensation mise en évidence dans la référence [75] : les plastifiants de masse molaire M plus grande présentes une énergie d'activation du coefficient de diffusion E_{a_D} plus forte.



(a) (b)

Figure 3.47 – Diagramme d'Arrhenius des coefficients d'évaporation β_h (a) et de diffusion D_p (b) du TiDTM du PVC T3 entre 125 et 175°C.

Le modèle cinétique donne accès à la valeur initiale de la fraction molaire (ou massique) de plastifiant non-dissout. Elle est de :

$$f_{insol_0} = \frac{[Insol]_0}{[Insol]_0 + [Sol]_0} \times 100\% \simeq 80\%.$$

Ainsi, la représentation schématique de la perte de plastifiant contrôlée par sa diffusion dans le cas d'une répartition hétérogène du plastifiant dans la matrice PVC est donnée sur la Fig.3.48.

Le modèle cinétique permet non seulement d'expliquer la seconde étape de perte de masse et de disparition du TiDTM du PVC T3, mais aussi l'augmentation brutale de sa T_g. Ces évolutions se produisent dès que le front de diffusion atteint le cœur de l'échantillon. Les résultats de modélisation sont confrontés aux résultats expérimentaux dans l'annexe A.6.

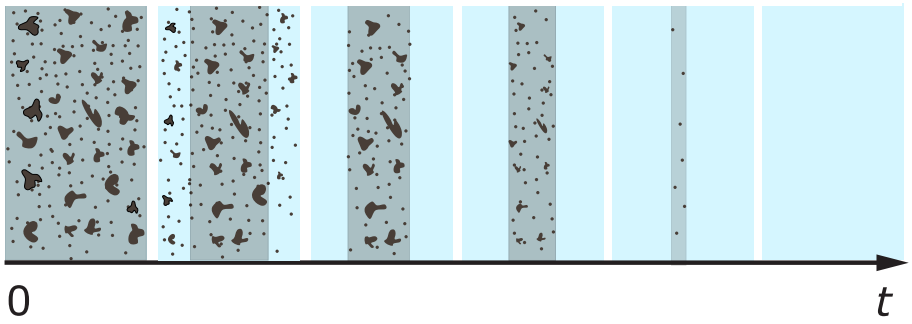


Figure 3.48 – Scénario de vieillissement thermique par diffusion du plastifiant du PVC T3 dans le cas d'une répartition hétérogène du plastifiant dans la matrice PVC. La diffusion et l'évaporation du plastifiant dissout entraine la diminution de la taille des nodules de plastifiant non-dissout jusqu'à leur épuisement. La vitrification du matériau commence à la surface et atteint progressivement le cœur de l'échantillon.

3.5.3.4 Conséquences à l'échelle macroscopique

Dans le cas de la perte physique du plastifiant contrôlée par son évaporation, il a été montré que les nodules de plastifiant non-dissout servent à maintenir les propriétés mécaniques (allongement à la rupture A_R) à un niveau acceptable pour l'utilisation envisagée. Dans le cas d'une perte physique contrôlée par la diffusion, il semblerait que cette corrélation soit conservée.

Les Fig.3.49 et 3.50 comparent l'évolution de la concentration de plastifiant non-dissout $[Insol]$ et de l'allongement à la rupture A_R du PVC T3 au cours de son vieillissement thermique dans l'air à 175 et 150°C respectivement. Nous voyons que les évolutions de ces deux grandeurs présentent la même allure. Ceci est d'autant plus visible à 175°C. Toutefois, la chute de A_R semble être légèrement en avance par rapport à celle de $[Insol]$. On en déduit donc que la vitrification des couches superficielles fragilise prématurément le PVC T3.

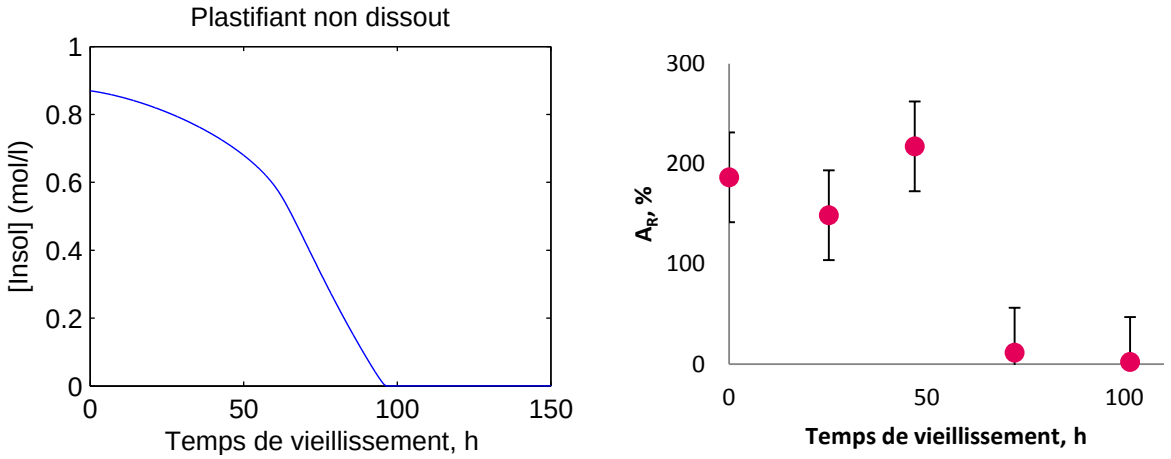


Figure 3.49 – Évolution de l'allongement à la rupture A_R du PVC T3 lors de son vieillissement thermique dans l'air à 175°C. Comparaison avec l'évolution de la concentration de phase de TiDTM non-dissout prédite par le modèle cinétique.

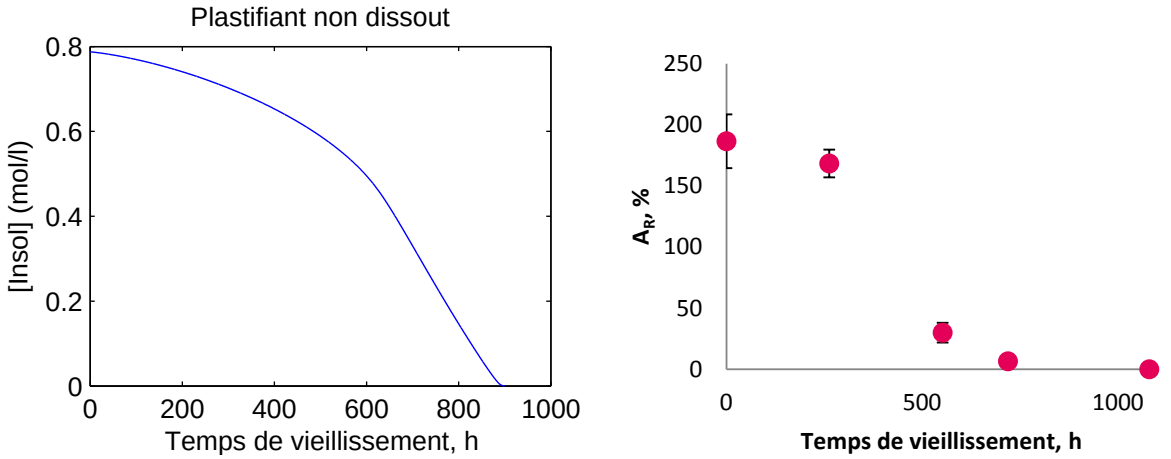


Figure 3.50 – Évolution de l'allongement à la rupture A_R du PVC T3 lors de son vieillissement thermique dans l'air à 150°C. Comparaison avec l'évolution de la concentration de phase de TiDTM non-dissout prédite par le modèle cinétique.

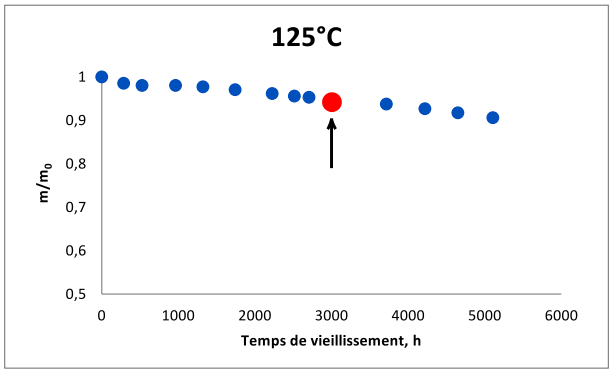
3.5.3.5 Imagerie de surface

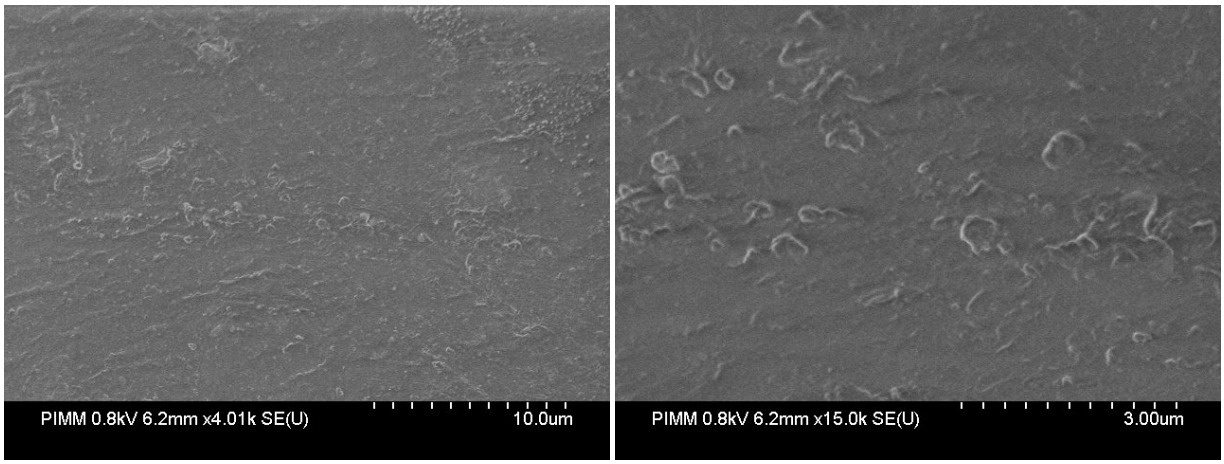
Le concept théorique de matériau biphasé conduisant à une fragilisation prématurée nécessite d'être validé expérimentalement. Pour ce faire, nous avons examiné la surface des gaines d'isolation en PVC T3 avant et après la fragilisation. Les temps d'exposition ont été choisis de manière à pouvoir à la fois observer les hétérogénéités de structure et d'éventuels endommagements du PVC T3. Ces temps ont été définis à partir des courbes de pertes de masse expérimentales, comme indiqué sur les Fig.3.51 à 3.53.

Malheureusement, les nodules de plastifiant n'ont pas pu être détectés. Il est probable que ceux-ci se trouvent à l'état liquide à la température ambiante, c'est-à-dire sous forme de "gouttelettes". Une congélation des échantillons et l'observation à froid aurait peut être permis de les révéler.

Sur la première série d'images MEB (Fig.3.51), réalisées tout juste avant la phase d'autoaccélération des pertes de masse, nous n'observons aucun endommagement ou défaut de surface (à part la présence des charges minérales).

En revanche, au début de la phase d'autoaccélération, la matrice PVC est déjà fragile. En effet, on observe une longue fissure traversant toute l'épaisseur de la gaine d'isolation (voir Fig.3.52(a)). La surface de cet échantillon est devenue rugueuse. D'autres fissures ou cavités peuvent être observées (voir Fig.3.52(b) et Fig.3.52(c)), mais elles sont plutôt rares.





(a) (b)

Figure 3.51 – Examen au MEB de la surface du PVC T3 après 3375h de vieillissement dans l'air à 125°C, c'est-à-dire juste avant la phase d'accélération des pertes de masse. La surface de l'échantillon est parfaitement lisse.

En fin de phase d'autoaccélération, le nombre d'endommagements a considérablement augmenté (Fig.3.53). La surface de l'échantillon est devenue complètement poreuse (Fig.3.53 (c) et (d)).

Ainsi, la surface du PVC T3 est le siège du développement de nombreux endommagements : fissures, cavités et porosités. Ceux-ci apparaissent probablement à la place des nodules de plastifiant une fois qu'ils se sont vidés. Tous ces défauts de structure conduisent à une diminution précoce des propriétés à rupture (en particulier de l'allongement à la rupture A_R) du PVC T3 au cours de sont vieillissement thermique.

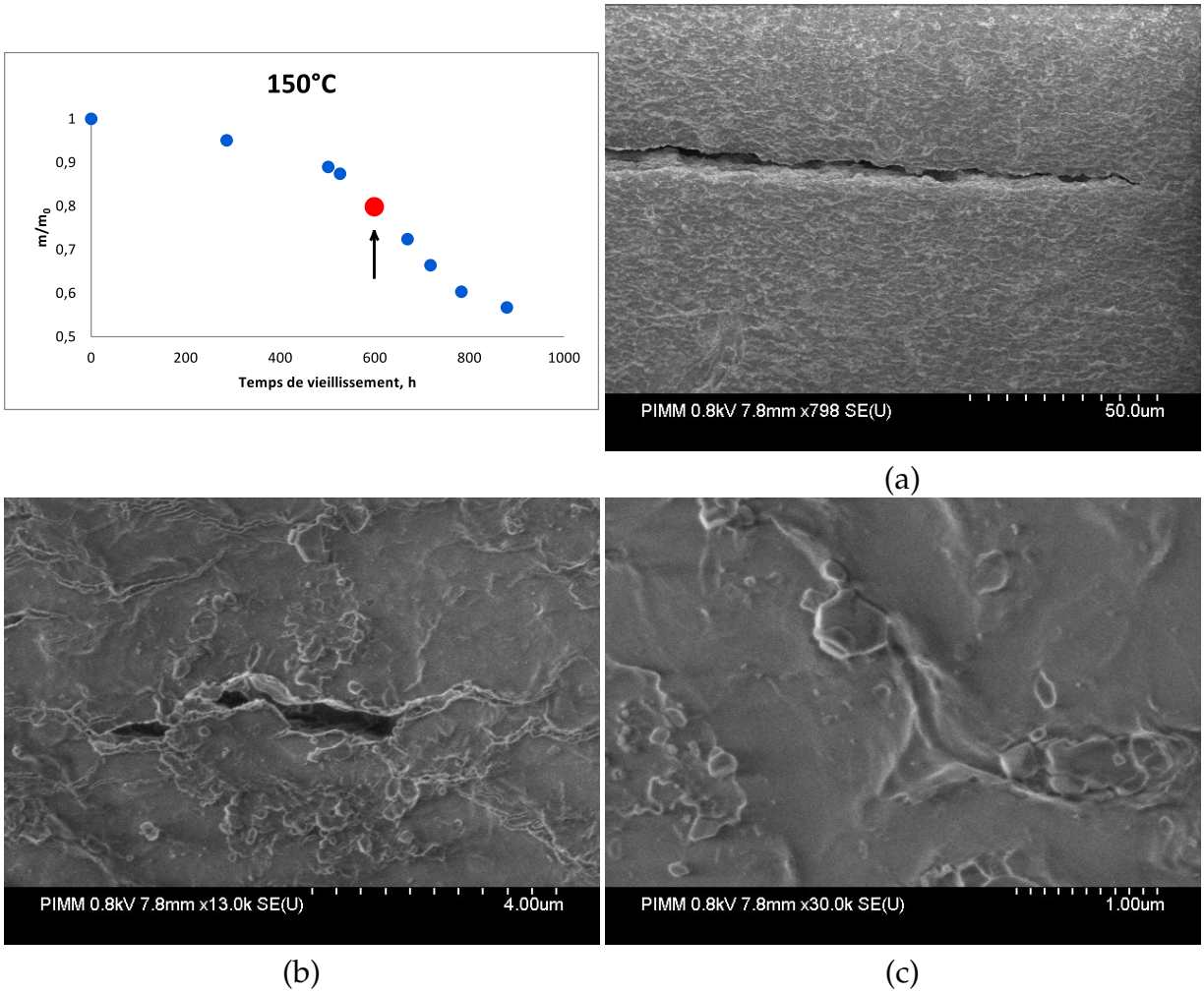
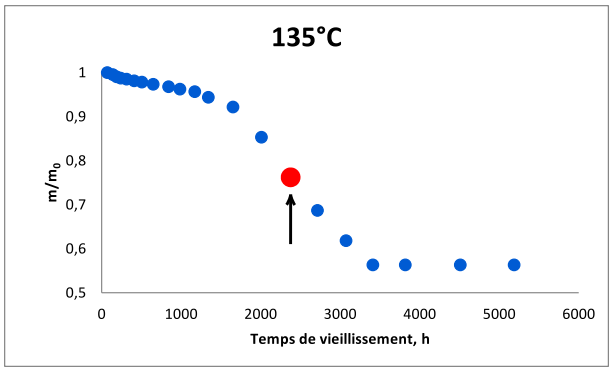
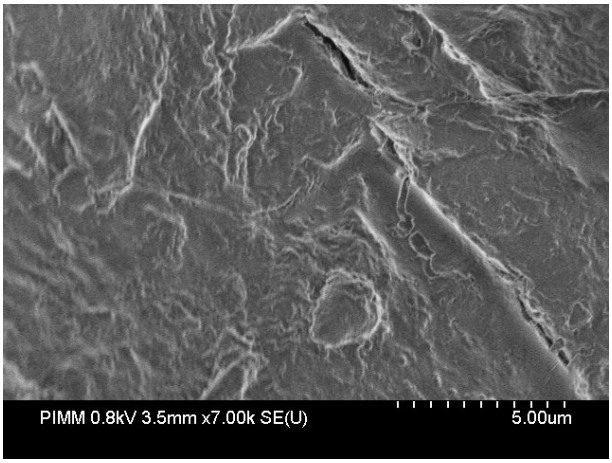
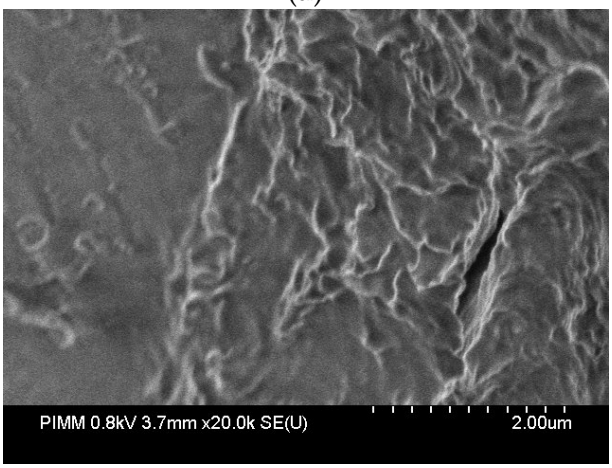


Figure 3.52 – Examen au MEB de la surface du PVC T3 après 613h de vieillissement dans l'air à 150°C, au début de la phase d'autoaccélération des pertes de masse. (a) Vue d'une longue fissure et de la rugosité de surface; (b) d'une fissure profonde entourée de fissures superficielles; (c) d'une fissure superficielle.

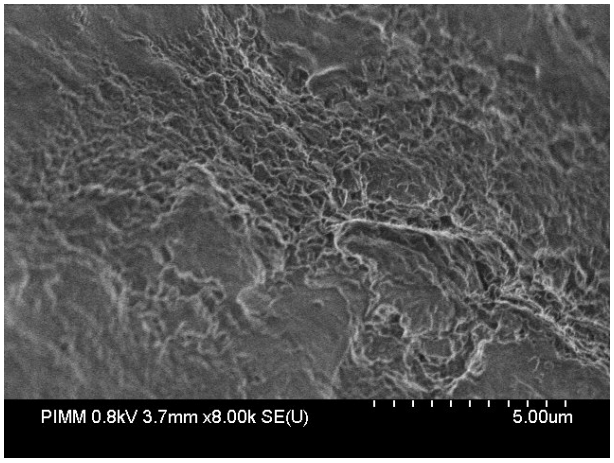




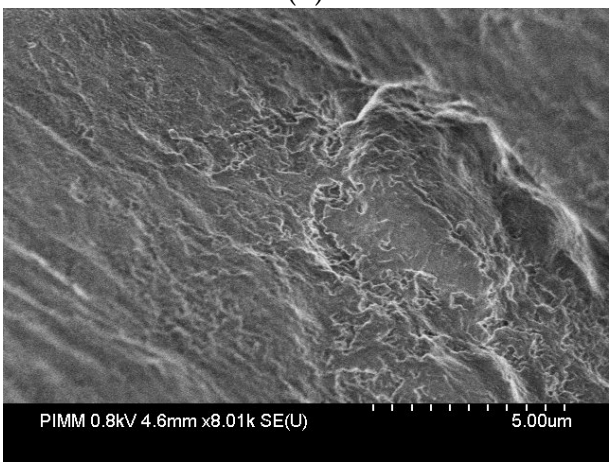
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3.53 – Examen au MEB de la surface du PVC T3 après 2662h de vieillissement dans l'air à 135°C, en fin de la phase d'autoaccélération des pertes de masse. La surface de l'échantillon présente de nobreuses fissures (a) et (b) et porosités (c) et (d).

3.6 Effet du cuivre

Dans les paragraphes précédents, nous avons suivi le vieillissement thermique dans l'air des gaines d'isolation en PVC après avoir retiré le conducteur métallique. Cependant, d'après la littérature le cuivre pourrait catalyser la dégradation chimique (en particulier, l'oxydation) au niveau de la surface intérieure des gaines et ainsi, réduire significativement leur durée de vie.

Des vieillissements complémentaires ont donc été réalisés sur des gaines avec âme métallique pour mettre en évidence l'effet éventuel du cuivre. Les résultats obtenus sont présentés sur les Fig.3.56-3.58. Ces figures comparent les évolutions structurales en présence et en absence de cuivre dans l'air entre 100 et 135°C des PVC T2 et T3.

Pour le PVC T2, la perte de plastifiant semble être légèrement plus rapide en présence qu'en absence de l'âme métallique (Fig.3.54). En revanche, la cinétique de deshydrochloruration ne change pas (Fig.3.55). De même, on n'observe pas de différence d'évolution de T_g (Fig.3.56). Cela signifie que l'âme métallique n'a pas (ou peu) d'im-

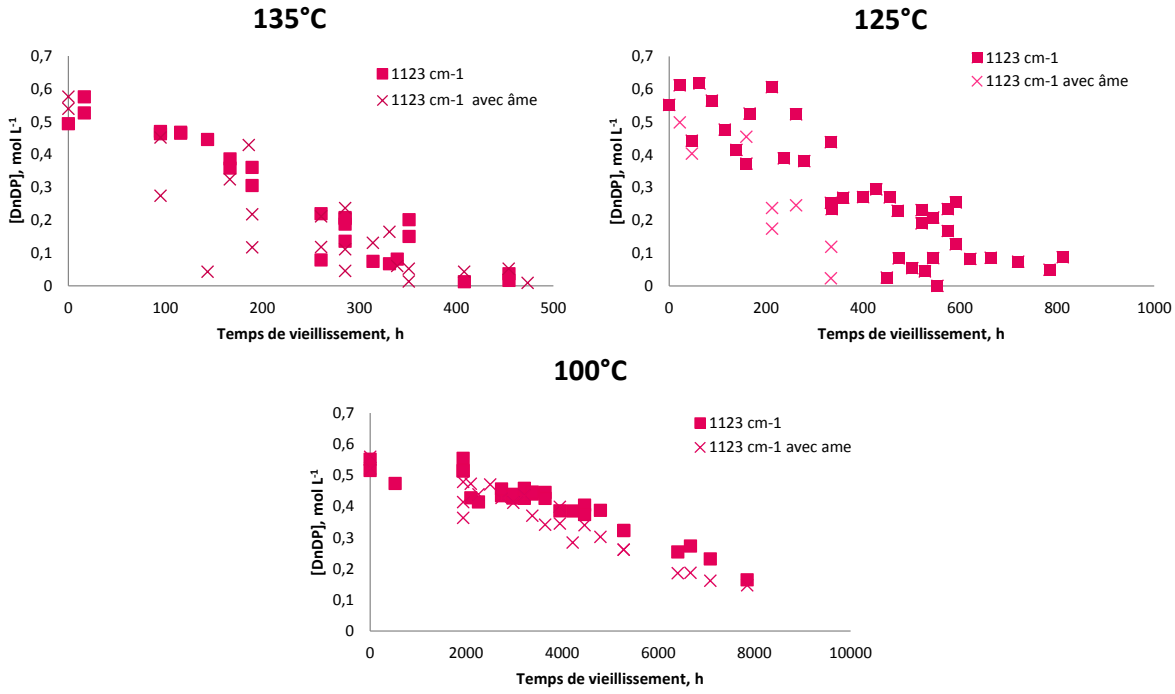


Figure 3.54 – Cinétique de disparition du DnDP lors du vieillissement thermique des gaines en PVC T2 avec et sans âme métallique dans l'air entre 100 et 135°C.

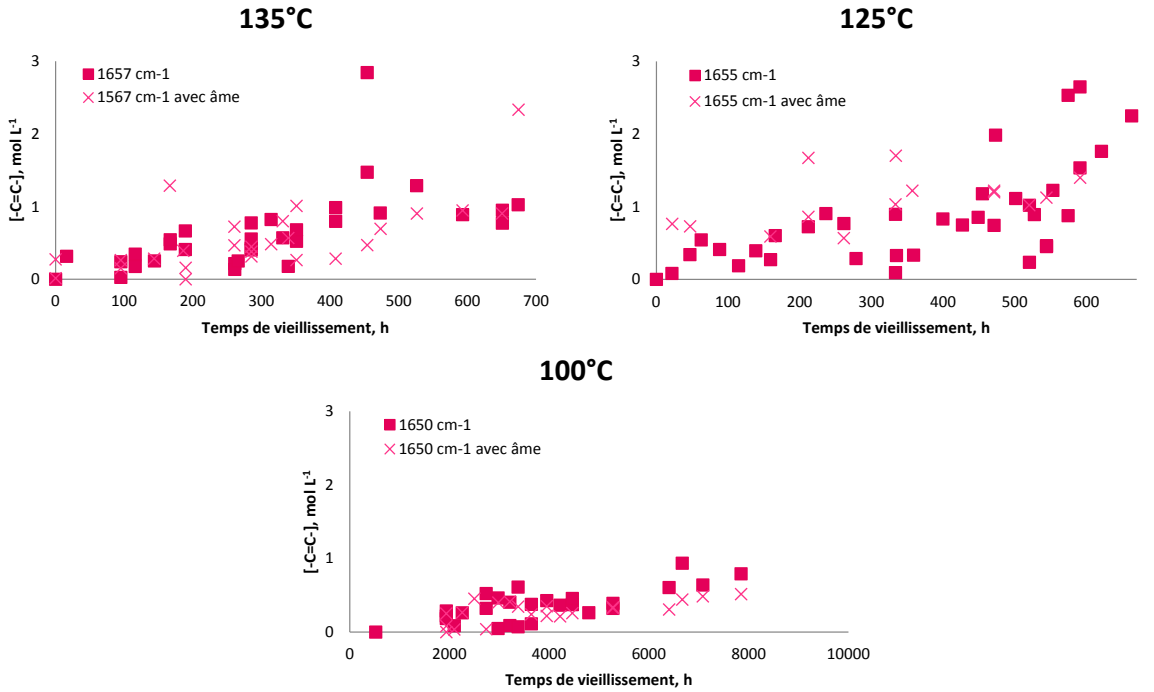


Figure 3.55 – Cinétique de deshydrochloruration lors du vieillissement thermique des gaines en PVC T2 avec et sans âme métallique dans l'air entre 100 et 135°C.

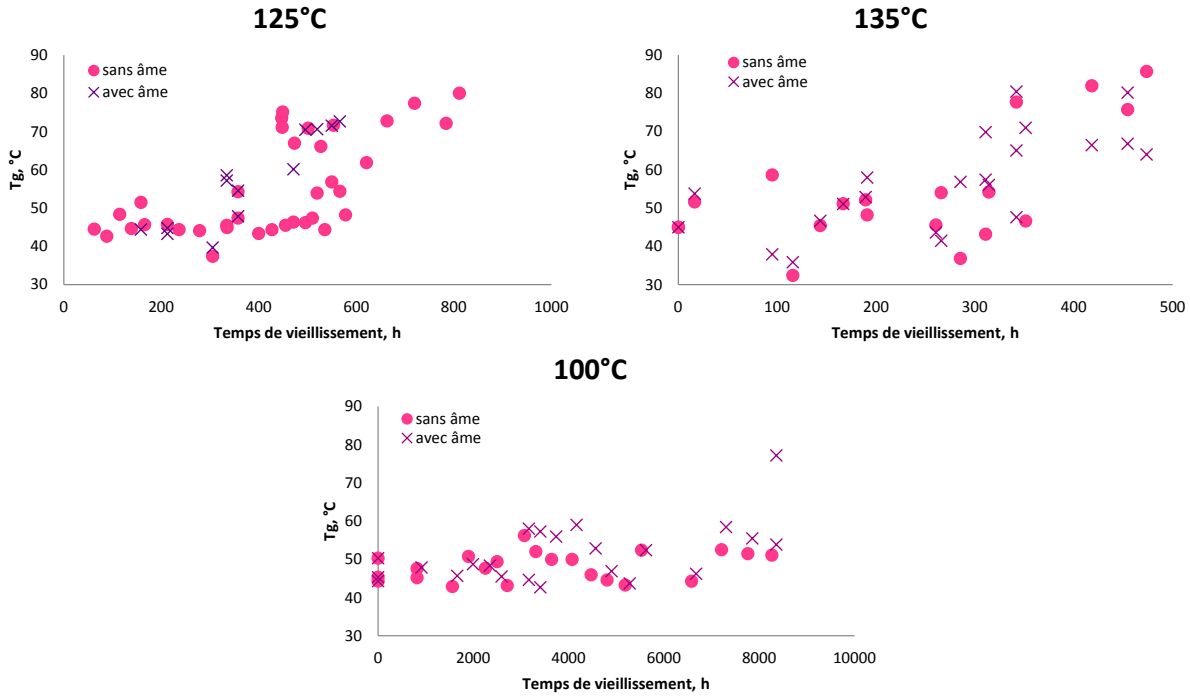


Figure 3.56 – Évolution de la T_g lors du vieillissement thermique des gaines en PVC T2 avec et sans âme métallique dans l'air entre 100 et 135°C.

pact sur le vieillissement thermique du PVC.

Nous retrouvons exactement le même type de comportement pour le PVC T3, à savoir que la perte de plastifiant semble être un peu plus rapide en présence de l'âme métallique (Fig.3.57) alors que la cinétique de deshydrochloruration reste inchangée (Fig.3.58).

Tous ces résultats montrent que l'âme métallique n'a pas (ou peu) d'impact sur le vieillissement thermique de la matrice PVC. Ainsi, les analyses et modélisations cinétiques réalisées dans les paragraphes précédents sur les gaines sans âme métallique peuvent être généralisées sans aucune crainte aux câbles électriques complets.

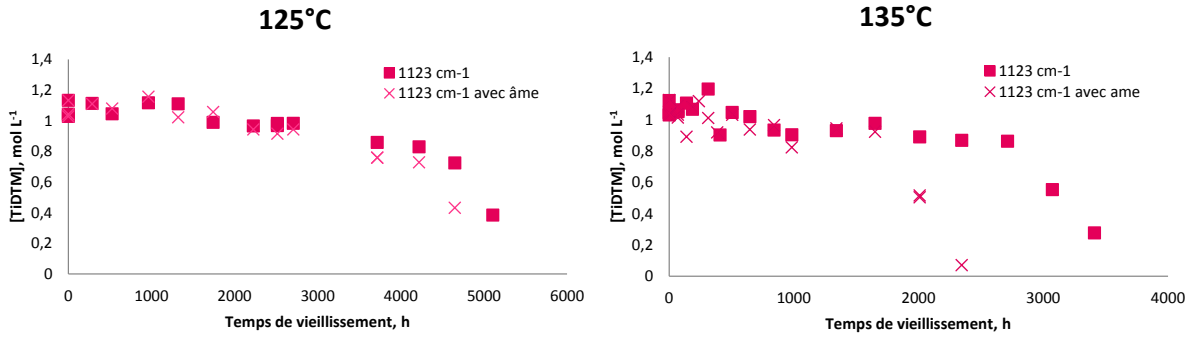


Figure 3.57 – Cinétique de disparition du TiDTM lors du vieillissement thermique des gaines en PVC T3 avec et sans âme métallique dans l'air à 125 et 135°C.

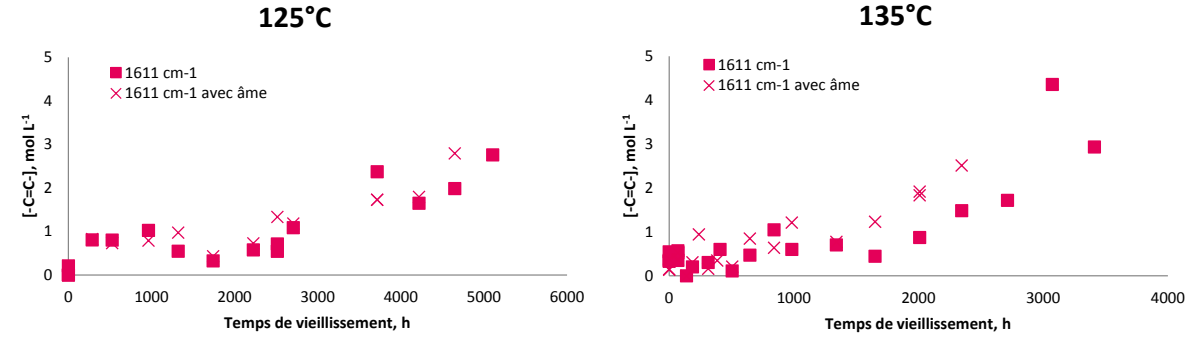


Figure 3.58 – Cinétique de deshydrochloruration lors du vieillissement thermique des gaines en PVC T3 avec et sans âme métallique dans l'air à 125 et 135°C.

3.7 Traction uni-axiale

3.7.1 Isolant en PVC T2

L'allongement à la rupture A_R du PVC T2 diminue progressivement lors du vieillissement thermique dans l'air (Fig.3.59) jusqu'à une valeur proche de zéro (Fig.3.60). En revanche, le module d'Young E reste quasiment constant au début de l'exposition avant d'augmenter brutalement de deux ordres de grandeur en raison de la vitrification de la matrice PVC. Son évolution suit exactement celle de la T_g. La valeur finale du module d'Young (autour de 1000MPa) est du même ordre de grandeur que celui du PVC pur, c'est-à-dire du PVC non-plastifié. A partir des courbes de diminution de A_R en fonction du temps, il est possible de déterminer le temps de fragilisation du PVC T2 à partir du critère de fin de vie conventionnel $A_R = 50\%$ (Tab.3.9). Ce temps obéit à une loi d'Arrhenius entre 100 et 150°C (Fig.3.61). Dans ce domaine de températures, ses paramètres d'Arrhenius sont :

$$\begin{aligned} t_{0,fr} &\simeq 5,13 \times 10^{-14}\text{h} \\ E_{a,ind} &\simeq -122\text{kJmol}^{-1}. \end{aligned}$$

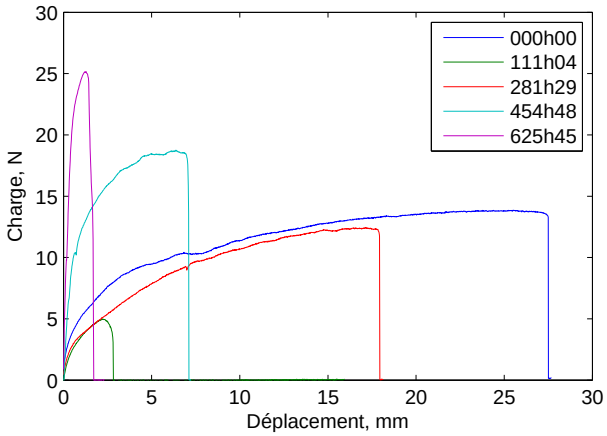


Figure 3.59 – Exemple de courbes de traction du PVC T2 obtenues à température ambiante à la vitesse de traverse de 5mm/min après 0h, 111h, 281h, 454h et 625h de vieillissement thermique dans l'air à 135°C.

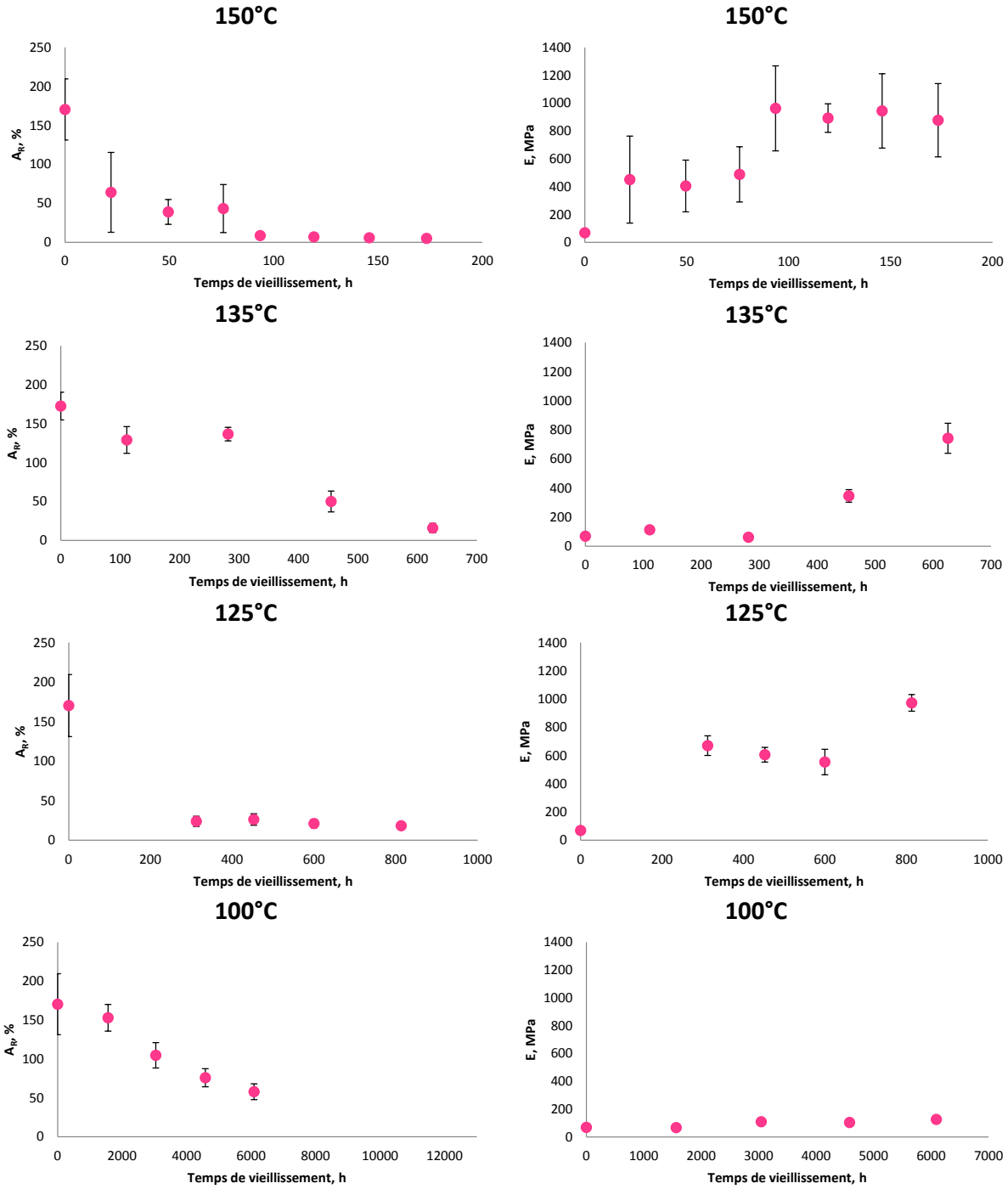


Figure 3.60 – Évolution de l'allongement à la rupture A_R et du module d'Young E des gaines en PVC T2 lors de leur vieillissement thermique dans l'air entre 100 et 150°C.

Température, °C	t_{fr}, h
100	6500 (extrapolé)
125	200
135	455
150	45

Tableau 3.9 – Temps de fragilisation du PVC T2 dans l'air entre 100 et 150°C.

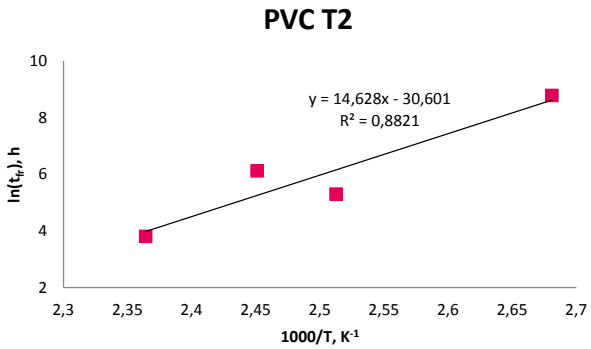


Figure 3.61 – Diagramme d'Arrhenius du temps de fragilisation du PVC T2 dans l'air entre 100 et 150°C.

3.7.2 Isolant en PVC T3

Les propriétés mécaniques du PVC T3 évoluent comme celles du PVC T2 au cours du vieillissement thermique dans l'air (Fig.3.62). L'allongement à la rupture A_R diminue progressivement jusqu'à presque s'annuler. Le module d'Young augmente brutalement après la même période d'induction que T_g. Cependant, la valeur finale du module d'Young du PVC T3 reste assez basse comparée à celle du PVC T2 (autour de 600MPa contre 1000MPa). Cette différence peut être expliquée par l'apparition de vides (porosités, fissures, etc.)en surface du PVC T3 au cours de son vieillissement thermique (voir paragraphe 3.5.3.5). Le temps de fragilisation de ce matériau déterminé avec le critère de fin de vie conventionnel $A_R = 50\%$, obéit aussi à une loi d'Arrhenius entre 125 et 175°C (Fig.3.63). Dans ce domaine de températures, ses paramètres d'Arrhenius sont :

$$\begin{aligned} t_{0,fr} &\simeq 8,74 \times 10^{-16}\text{h} \\ E_{a,ind} &\simeq -144\text{kJmol}^{-1}. \end{aligned}$$

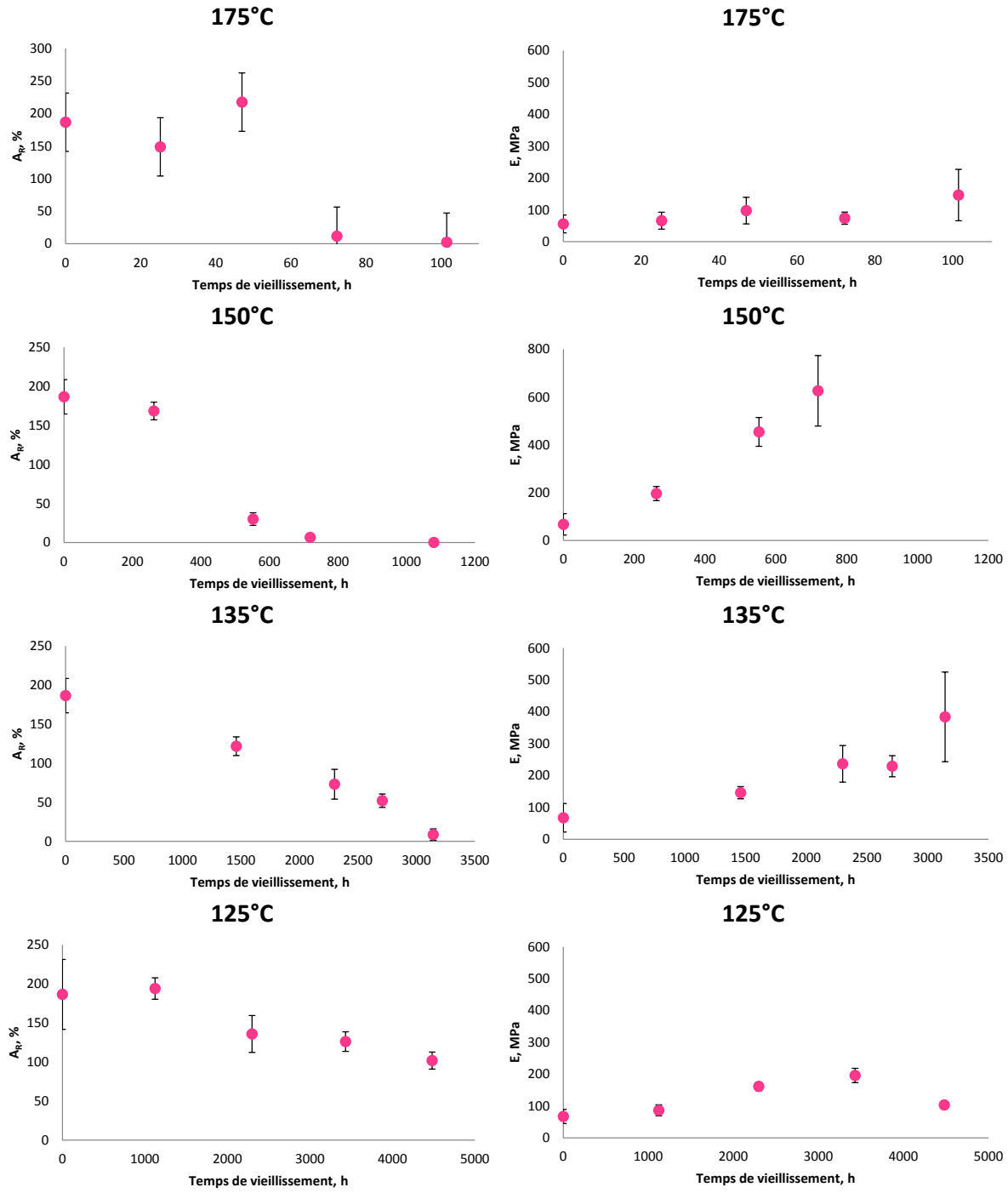


Figure 3.62 – Évolution de l'allongement à la rupture A_R et du module d'Young E des gaines en PVC T3 lors de leur vieillissement thermique dans l'air entre 125 et 175°C.

Rappelons que l'origine de la fragilisation de la matrice PVC est la disparition des nodules de plastifiant non-dissout. Il est donc possible de définir un critère de fin de vie structural pour calculer la durée de vie à l'aide du modèle cinétique. D'après les Fig.3.28 et Fig.3.49, pour les deux PVC industriels étudiés, il pourrait être défini comme

Température, °C	t_{fr}, h
125	7500 (extrapolé)
135	2700
150	510
175	60

Tableau 3.10 – Temps de fragilisation du PVC T3 dans l'air entre 125 et 175°C.

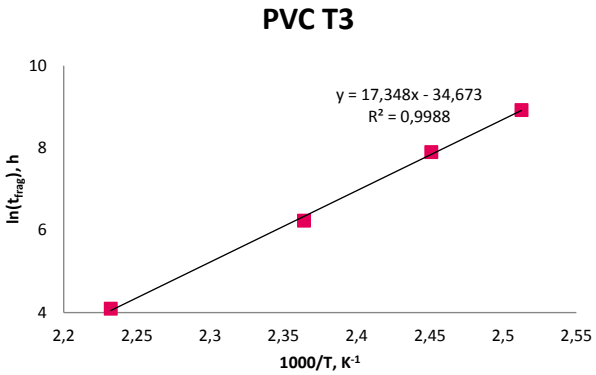


Figure 3.63 – Diagramme d'Arrhenius du temps de fragilisation du PVC T3 dans l'air entre 125 et 175°C.

suit :

$$A_r = 50\% \quad \Leftrightarrow \quad [Insol]_{fr} = \frac{[Insol]}{2} \quad \Rightarrow \quad t = t_{fr}. \tag{3.90}$$

3.8 Spectroscopie diélectrique

3.8.1 Isolant en PVC T2

La partie réelle de la constante diélectrique ε' ne change quasiment pas au cours du vieillissement thermique des PVC T2 et T3 (Fig.3.64 et Fig.3.65) alors que, sur la même échelle de temps, leur allongement à la rupture A_R diminue jusqu'à presque s'annuler, signifiant que les deux matériaux ne sont plus utilisables. Par contre, nous constatons que le facteur de pertes diélectriques $\tan\delta$ diminue lentement au cours de l'exposition. Ce résultat pourrait s'expliquer par la perte physique du plastifiant : le DnDP pour le PVC T2 et TiDTM pour le PVC T3. En effet, d'après la littérature, la constante diélectrique de ces deux plastifiants serait supérieure à celle du PVC pur (Annexe A.2). De plus, les résultats de spectroscopie IR-TF nous ont montré que des

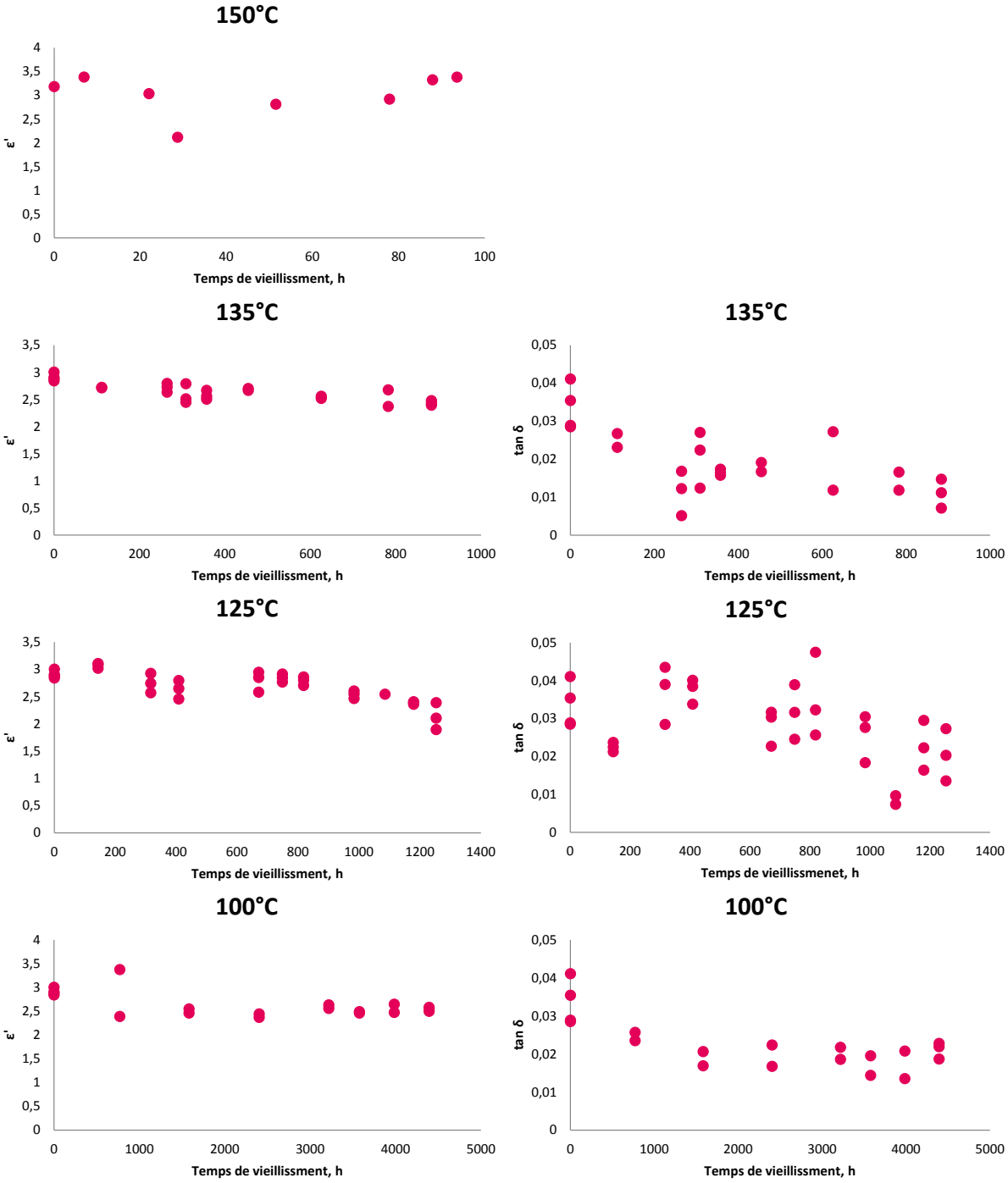


Figure 3.64 – Évolution de la partie réelle de la constante diélectrique ε' à la température ambiante et du facteur de pertes diélectriques tan δ des gaines en PVC T2 au cours de leur vieillissement thermique dans l'air entre 100 et 150°C. Fréquence d'essai 1kHz.

doubles liaisons s'accumulent pendant le vieillissement thermique de la matrice PVC (Fig.3.15 et Fig.3.34). Or, comme ces doubles liaisons confèrent une grande mobilité aux électrons, elles facilitent donc la polarisation. Elles devraient donc contribuer à la

hausse de la constante diélectrique ε' et du facteur de pertes diélectriques $\tan\delta$. Or, nous avons vu que la deshydrochloruration n'était pas le mode de dégradation prédominant de la matrice PVC. Manifestement, la concentration en doubles liaisons n'est pas assez forte pour faire évoluer ε', puisque cette augmentation n'est pas observée.

3.8.2 Isolant en PVC T3

Nous avons obtenu le même type de résultats pour le PVC T3. La constante diélectrique ε' évolue peu alors que la tangente de pertes diélectriques $\tan\delta$ diminue considérablement au cours de l'exposition (Fig3.65). La seule différence serait une légère augmentation du facteur de pertes diélectriques $\tan\delta$ au tout début de l'exposition thermique.

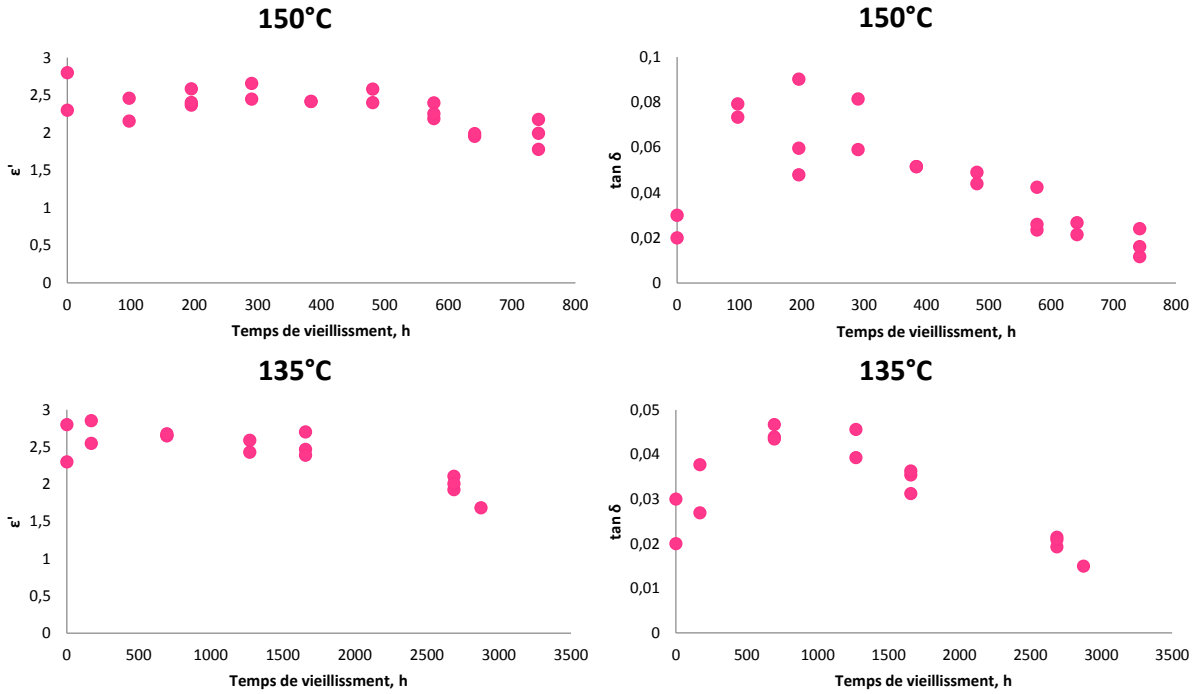


Figure 3.65 – Évolution de la partie réelle de la constante diélectrique ε' à la température ambiante et du facteur de pertes diélectriques $\tan\delta$ des gaines en PVC T3 au cours de leur vieillissement thermique dans l'air à 135 et 150°C. Fréquence d'essai 1kHz.

3.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats des essais de vieillissement thermique de deux gaines d'isolation en PVC. Ces matériaux sont issus de l'industrie et possèdent une formulation complexe. Leur différence majeure est la nature du plastifiant. A haute température, plusieurs mécanismes de vieillissement peuvent avoir lieu simultanément. Ainsi, plusieurs techniques de diagnostic ont été déployées pour découpler ces différents mécanismes et définir le mécanisme prédominant. Il s'agit de la gravimétrie, de la spectroscopie IR-TF et de la DSC.

L'analyse des résultats expérimentaux a indiqué que la perte physique du plastifiant est le principal mécanisme de dégradation de ces deux matériaux. Pour le PVC T2, dont la formulation est plus répandue dans l'industrie (PVC + DnDP), les essais ont révélé une apparente contradiction entre les données de vieillissement à l'échelle moléculaire (perte de masse, concentration en plastifiant $[Plast]$) et macromoléculaire (température de transition vitreuse T_g). Alors que la concentration du plastifiant diminue progressivement comme dans le cas d'une évaporation 'classique', la T_g reste à peu près constante avant d'augmenter brutalement pour finalement atteindre la valeur du PVC pur.

Comme la théorie des volumes libres ne permettait pas de prédire une valeur initiale aussi élevée de T_g, nous avons fait l'hypothèse d'une distribution hétérogène du plastifiant dans la matrice PVC. Nous avons supposé que le PVC T2 est composé de deux phases : une phase PVC contenant le plastifiant bien dissout en une phase de plastifiant non-dissout dispersée sous forme de nodules dans la première.

Le même type de comportement a été observé pour le PVC T3 (PVC + TiDTM). Cependant, l'évolution à l'échelle moléculaire (perte de masse, diminution de la concentration en plastifiant $[Plast]$) se déroule non plus en une seule, mais en deux étapes successives. L'existence de cette seconde étape ne peut pas être expliquée par la deshydrochloruration. Cette dernière a été écartée car son taux d'avancement reste faible à l'issue de la perte de masse. De même, la deshydrochloruration ne peut pas expliquer des pertes de masse aussi importantes (de l'ordre de 40 à 45%).

Le vieillissement thermique conduisant à l'apparition d'une seconde T_g, nous avons

fait l'hypothèse d'un contrôle de la perte physique du plastifiant TiDTM par sa diffusion. Cette hypothèse peut être appuyée en considérant la taille (environ 1,3 fois plus lourd) et la structure (une branche hydrocarbonée supplémentaire) du TiDTM par rapport à celles du DnDP.

Ainsi, nous avons proposé un modèle cinétique basé sur ces hypothèses pour concilier l'ensemble des résultats expérimentaux. Ce modèle confirme que la dissolution du plastifiant dans la matrice PVC est insuffisante au regard des fractions massiques de plastifiant employées, ce qui conduit à la formation de nodules de plastifiant non-dissout. Ces nodules servent de réservoir et compensent quasi-instantanément la perte physique du plastifiant dissout dans la matrice PVC au cours de son vieillissement thermique. Les différences de comportement observées entre les PVC T2 et T3 s'expliquent simplement par le fait que la perte physique du DnDP est contrôlée par son évaporation, alors que celle du TiDTM est contrôlée par sa diffusion. Ainsi, la perte de plastifiant a conduit au développement de profils de plastifiant dans l'épaisseur des gaines en PVC T3. La vitrification des couches superficielles ralentit la diffusion du TiDTM dans ces couches mais aussi piège une faible quantité de plastifiant au cœur de l'échantillon.

Le modèle cinétique a permis de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion D_p et d'évaporation β_h des deux plastifiants. Ces valeurs respectent les relations structure/propriété de la littérature, i.e. que l'évaporation et la diffusion sont inversement proportionnelles à la masse molaire du plastifiant (c'est-à-dire à sa taille). Pour résumer, nous pouvons dire que le point fort du modèle proposé est sa capacité à expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans cette étude. Nous avons donc établi un modèle cinétique général de perte physique des plastifiants.

Après avoir compris les mécanismes de dégradation et construit un modèle cinétique fiable, nous avons vérifié l'évolution des propriétés macroscopiques. Cela était nécessaire pour prédire la durée de vie de l'isolant polymère. En ce qui concerne les essais de traction uniaxiale, nous avons découvert que l'évolution de l'allongement à la rupture A_R se corrèle parfaitement avec la concentration de la phase non-dissoute $[Insol]$. L'on conclut que les nodules de plastifiant non-dissout jouent ur rôle mécanique important (effet "composite"). Le renforcement du polymère par des nodules

caoutchoutiques est connu depuis longtemps dans la littérature, notamment pour le HIPS.

Malheureusement, nous n'avons pas réussi à observer ces nodules par imagerie MEB. La raison probable de cet échec est que le plastifiant se trouve à l'état liquide à la température d'essai (c'est à dire à température ambiante). Pour pouvoir les détecter l'imagerie aurait due être faite à une température inférieure à la T_g du plastifiant, typiquement de $\sim -80°C$. Toutefois, le MEB a permis d'observer la surface du PVC T3 et de mettre en évidence le développement de porosités et de fissures au cours de son vieillissement thermique. Ces endommagements apparaissent probablement à la place des nodules une fois qu'ils se sont vidés et ainsi, conduisent à une fragilisation prématurée de la surface du PVC T3.

Les essais de spectroscopie diélectrique ont montré que les propriétés diélectriques ne changent presque pas au cours de l'exposition. Seule la tangente des pertes diélectriques $\tan\delta$ diminue. Ceci peut être interprété comme une amélioration de la capacité d'isolation du matériau. Cette évolution est probablement due au départ du plastifiant qui, d'après la littérature, présente une constante diélectrique plus haute que le PVC pur. En revanche, la deshydrochloruration n'impacte pas les évolutions de ε' et de $\tan\delta$ au cours de l'exposition.

Chapitre 4

Vieillissement du PELX

Sommaire

4.1 Présentation du chapitre 208
4.2 Analyse DSC : mesure de TIO 210
4.2.1 Évolution lors du vieillissement 212
4.3 Spectrométrie infrarouge 217
4.3.1 Isolant en PELX T3 217
4.3.2 Isolant en PELX T4 221
4.3.3 Comparaison des deux classes thermiques 224
4.4 Effet du cuivre 225
4.4.1 Analyse DSC : mesure de TIO 226
4.4.2 Spectrométrie infrarouge 226
4.5 Traction uniaxiale 228
4.5.1 Isolant en PELX T3 228
4.5.2 Isolant en PELX T4 232
4.6 Spectroscopie diélectrique 234
4.7 Modélisation cinétique 236
4.7.1 Stabilisation par l'antioxydant phénolique 236
4.7.2 Stabilisation par le mélange d'antioxydants phénolique et soufré 239
4.7.2.1 Analyse des résultats 240
4.7.2.2 Proposition de modèle cinétique 244
4.7.2.3 Validation du modèle 249
4.8 Conclusion 253

4.1 Présentation du chapitre

Dans ce dernier chapitre nous allons analyser et modéliser le vieillissement thermique des gaines d'isolation en PELX. Tout d'abord, nous détaillons les résultats des essais expérimentaux. Le matériau vieilli sera caractérisé par la spectrométrie IR-TF, essais de TIO, traction uniaxiale et spectroscopie diélectrique. Il faut noter que ces techniques expérimentales ont été choisies pour cette étude car ce sont les seules qui fournissent un résultat exploitable sur des échantillons industriels en PELX prélevés sur des câbles automobile. Ces essais nous permettront de définir les principaux paramètres régissant les cinétiques de perte des antioxydants et d'oxydation.

Ensuite, un modèle de vieillissement thermique sera proposé pour être appliqué aux résultats expérimentaux. Dans la partie bibliographique, nous avons vu que la disparition des antioxydants (à la fois leur perte physique et leur consommation chimique) définit en grande partie la durée de vie du PE. En effet, dès que la concentration en antioxydants devient très faible, l'oxydation s'autoaccélère brutalement et le critère de fin de vie (correspondant souvent à un nombre critique de coupures de chaîne) de la matrice PE est rapidement atteint. Aussi, pour ce polymère, il est courant de considérer que sa durée de vie est égale à la durée de disparition des antioxydants. C'est pourquoi le modèle prédictif de vieillissement thermique se basera principalement sur la cinétique de disparition des antioxydants.

Deux types d'antioxydant sont utilisés dans les PELX industriels étudiés dans cette thèse : des réducteurs d'hydroperoxydes (c'est-à-dire des espèces responsables de l'amorçage de l'oxydation) et des inhibiteurs de radicaux (c'est-à-dire des espèces qui propagent l'oxydation). Les premiers sont des sulfures ou des phosphites organiques. Les seconds sont souvent des phénols encombrés : car ce sont les antioxydants les plus utilisés dans l'industrie des câbles. Puisque un phénol encombré est présent dans les deux PELX industriels étudiés, on lui accordera une grande attention. Tout d'abord, le modèle cinétique sera dérivé du mécanisme de stabilisation de cet inhibiteur de radicaux et sera directement appliqué au PELX industriel exclusivement stabilisé par cet antioxydant : le PELX T3. Ce modèle sera ensuite complété par l'effet stabilisant du réducteur d'hydroperoxydes pour être appliqué à son tour au PELX industriel stabilisé

par le mélange des deux antioxydants : le PELX T4.

Finalement, nous aborderons les questions de critère de fin de vie et de consommation du "potentiel de vie" des matériaux d'isolation en fin du chapitre. L'objectif est de fournir tous les outils théoriques pour pouvoir prédire la durée de vie des câbles électriques en environnement automobile.

4.2 Analyse DSC : mesure de TIO

Rappelons que l'essai de TIO permet de mesurer la quantité résiduelle d'antioxydants. Cette grandeur a été déterminée selon la procédure décrite dans le paragraphe 2.4.3.2. La valeur initiale du TIO des deux PELX industriels à 240°C sous oxygène pur est de :

$$TIO_0 \simeq 68 \pm 2\text{min} \quad \text{pour le XLPE T3,} \tag{4.91}$$

$$TIO_0 \simeq 145 \pm 2\text{min} \quad \text{pour le XLPE T4.} \tag{4.92}$$

L'antioxydant identifié lors de l'étape de déformulation de PELX T3 (paragraphe 2.3.2, Fig.2.6) est l'Irganox 1010, qui est l'un des antioxydants phénoliques les plus répandus dans l'industrie. En revanche, le PELX T4 contient en plus de l'Irganox 1010, de l'Irganox PS 802 fl dont l'effet stabilisant résulte de la présence d'atomes de soufre dans la molécule (Fig.2.8).

Les valeurs de TIO des deux PELX industriels sont beaucoup plus fortes que celles habituellement rapportées pour un PE stabilisé par l'Irganox 1010 dans le littérature (Tab.4.1). De plus, on constate que le TIO du PELX T4 initial est approximativement deux fois plus grand que le TIO du PELX T3 initial. Si les deux PELX industriels contiennent la même concentration initiale en Irganox 1010, alors la différence entre ces deux temps d'induction permet d'accéder à l'efficacité de la stabilisation par l'antioxydant soufré ou a un éventuel effet de synergie.

Habituellement, les mesures de TIO permettent de remonter à la concentration en antioxydant $[AO]$ à l'aide de la relation linéaire suivante :

$$TIO = TIO_{pur} + k_T[AO], \tag{4.93}$$

où TIO_{pur} est la valeur de TIO du polymère pur (sans antioxydant) qui est presque nulle quand $T > 200$°C, et k_T est une constante de proportionnalité qui dépend à la fois de la nature de l'antioxydant et de la température d'essai T. Nous aurions pu estimer à l'aide de cette formule la concentration initiale en Irganox 1010 dans le PELX T3. En

Matériau	Température d'essai, °C	TIO, min
PE+0,125% de Irganox 1010 en masse, [173]	180	190
PE+0,290% de Irganox 1010 en masse, [173]	180	400, 600
PE+0,504% de Irganox 1010 en masse, [173]	180	1020
PE+0,031% de Irganox 1010 en masse, [149]	190	40
PE+0,063% de Irganox 1010 en masse, [149]	190	85
PE+0,094% de Irganox 1010 en masse, [149]	190	135
PE+0,125% de Irganox 1010 en masse, [149]	190	165
PE+0,13% de Irganox 1010 en masse, [49]	200	75
PE+0,23% de Irganox 1010 en masse, [49]	200	125
PE+0,33% de Irganox 1010 en masse, [49]	200	166
PE+0,05% de Irganox 1010 en masse*	240	0,3
PELX T3	220	272
PELX T4	220	540
PELX T3	240	68
PELX T4	240	145

Tableau 4.1 – Rappel des valeurs de TIO des PELX industriels à 200 et 240°C. Comparaison avec les valeurs données dans la littérature pour un PE stabilisé.
(* - valeurs déterminées dans cette étude).

effet, à partir des données compilées de la littérature du Tab.4.1, la loi d'Arrhenius de la constante k_T aurait pu être déterminée entre 190 et 240°C et introduite dans la relation (4.93) pour calculer une valeur de $[AO]$ pour le PELX T3. Cependant, la valeur déterminée pour k_T à 240°C et à 220°C n'est pas suffisamment forte pour prédire la valeur de TIO du PELX T3 en prenant une concentration en Irganox 1010 réaliste (typiquement inférieure à 1%). A titre d'exemple, pour une concentration industrielle courante de 0,125% d'Irganox 1010 en masse, la valeur de k_T déterminée à 240°C donne accès à une valeur de TIO de seulement $6-7$min. Or, la valeur beaucoup plus haute (68min) observée expérimentalement pour le PELX T3 ne peut pas être expliquée par une très forte concentration en Irganox 1010 car on sait que, au-delà d'une certaine limite (seuil de solubilité), celui-ci n'est plus soluble dans la matrice PE. Ce comportement restera donc inexpliqué dans cette étude. On peut toutefois soupçonner un effet stabilisant de certains additifs autres que les antioxydants (par exemple, des charges minérales) qui ne sera pas considéré dans cette étude.

On peut aussi supposer la présence éventuelle d'un autre type d'antioxydant. En effet, rappelons que les mesures de GPC ont révélé l'existence d'une molécule de plus

petite masse molaire que l'Irganox 1010 (mais en moindre quantité). Il pourrait s'agir d'un autre antioxydant encore non-identifié à ce jour (par exemple, un phosphite organique).

Dans le cas où le matériau contiendrait plusieurs types d'antioxydants, la formule (4.93) ne serait plus valable, car le mélange d'antioxydants pourrait manifester des effets synergiques ou antagonistes. En général, les valeurs de TIO ne sont pas additives. Un terme de couplage entre les mécanismes d'action des différents types d'antioxydant doit être considéré, en plus des effets stabilisants respectifs de chaque molécule prise séparément.

4.2.1 Évolution lors du vieillissement

Au cours du vieillissement thermique des deux PELX industriels, le TIO diminue progressivement. A titre d'exemple, quelques thermogrammes DSC obtenus à 240°C sous oxygène pur après différentes durées d'exposition dans l'air à 200°C du PELX T3 sont donnés sur la Fig.4.1.

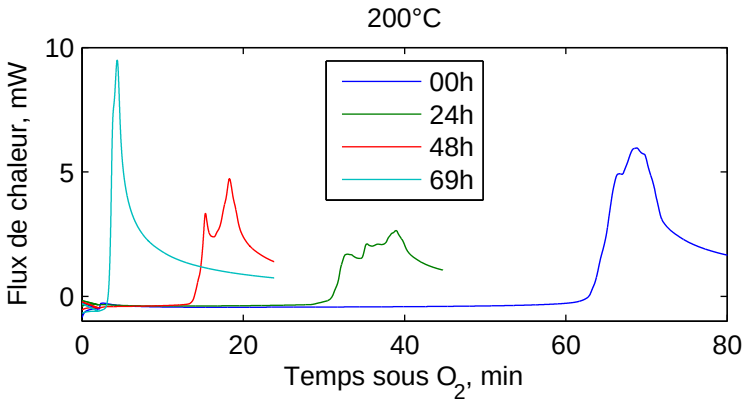


Figure 4.1 – Thermogrammes DSC à 240°C sous oxygène pur du PELX T3 après 0h, 24h, 48h et 69h de vieillissement thermique dans l'air à 200°C (sens exo vers le haut).

La Fig.4.2 présente l'évolution du TIO au cours du vieillissement thermique du PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C. La cinétique de disparition des antioxydants diffère fortement de celle observée pour les polyoléfines (PE, EPDM) stabilisés uniquement par l'Irganox 1010 (Fig.4.3). Pour ces derniers, le TIO diminue de manière assez lente au début de l'exposition, puis la consommation de l'antioxydant s'accélère bru-

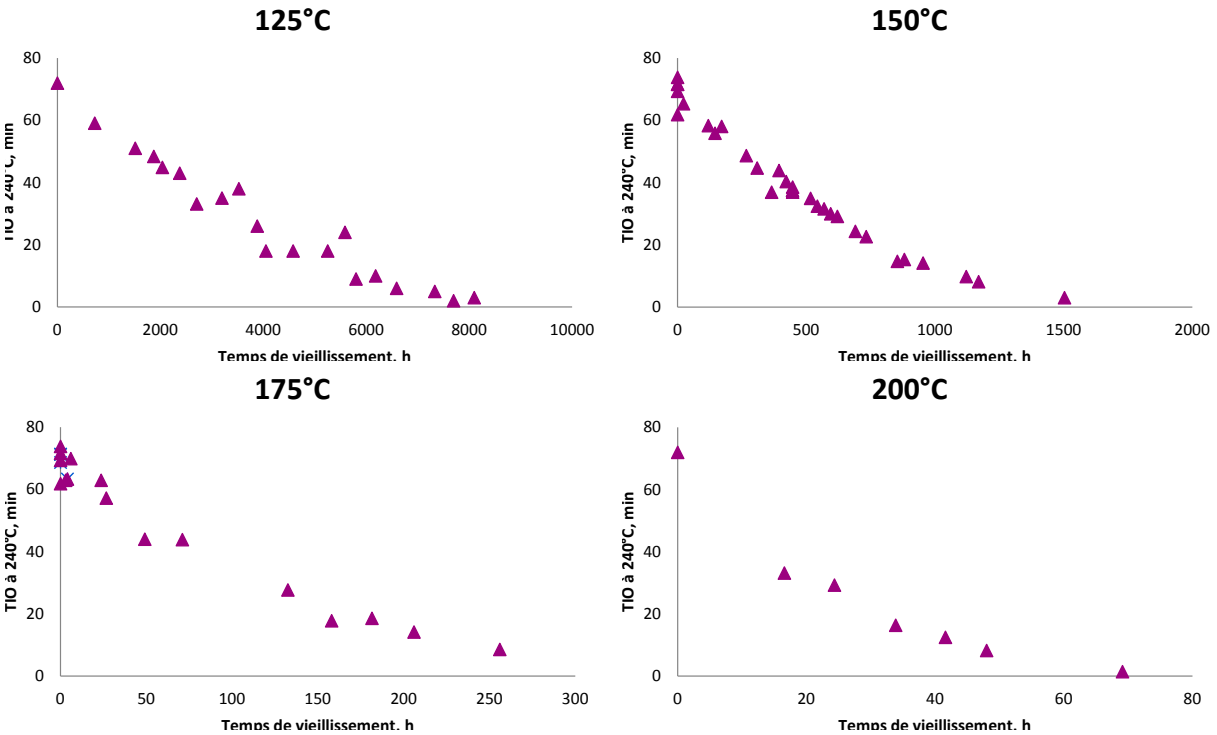
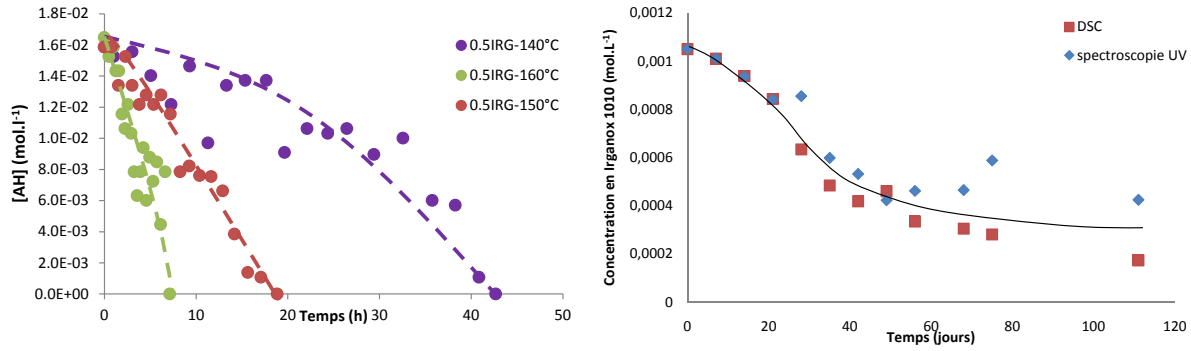


Figure 4.2 – Évolution du TIO au cours du vieillissement thermique du PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C.



(a) (b)

Figure 4.3 – (a) Disparition des fonctions phénoliques de l'antioxydant dans un EPDM stabilisé par 0,5% en masse d'Irganox 1010 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 140 et 160°C. Données issues de mesures de TIO [50]. (b) Disparition de l'antioxydant dans le PE stabilisé par 0,125% en masse d'Irganox 1010 lors de son vieillissement thermique dans l'air à 80°C. Comparaison des données issues des mesures de TIO et de spectrométrie UV [149].

talement pour finalement ralentir à très long terme. Cette allure de courbe s'explique par le fait que la concentration en hydroperoxydes (et donc en radicaux) est maintenue à un niveau très faible tant que l'efficacité de la stabilisation est maximale, en particulier tant que la concentration en antioxydant reste supérieure à une valeur cri-

tique $[AO]_c$. Cependant, l'antioxydant est consommé lentement par les réactions de stabilisation pour empêcher l'oxydation. Dès que sa concentration devient inférieure à la valeur critique $[AO]_c$, l'efficacité de la stabilisation n'est plus maximale, la concentration en hydroperoxydes augmente lentement et provoque à son tour une auto-accélération brutale de la consommation de l'antioxydant.

Pour le PELX T3, en revanche, nous observons une brusque diminution du TIO dès la mise en température de l'échantillon, ce qui indique que la consommation chimique de l'antioxydant démarre quasi-instantanément. Les fortes températures d'exposition pourraient être la cause de ce comportement. En effet, la cinétique de consommation chimique de l'antioxydant étant thermo-activée, on peut imaginer que la concentration en antioxydant va rapidement devenir inférieure à la valeur critique $[AO]_c$, supprimant ainsi le plateau initial apparent des courbes de TIO.

Pour le PELX T4, on observe une rapide diminution du TIO dès le début de l'exposition (Fig.4.4), cependant la consommation des antioxydants se produit en deux étapes successives. Comme la seconde étape est similaire à celle du PELX T3 (Fig.4.5),

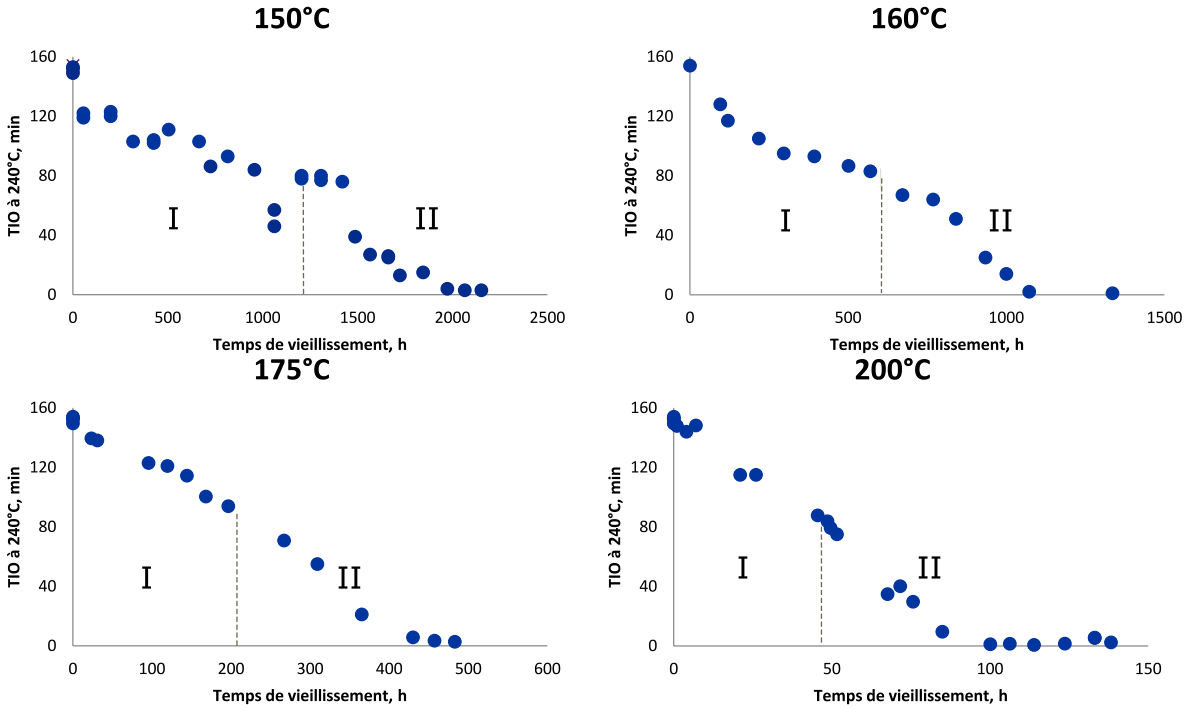


Figure 4.4 – Évolution du TIO au cours du vieillissement thermique du PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C. Mise en évidence de deux étapes successives (I et II) de disparition des antioxydants.

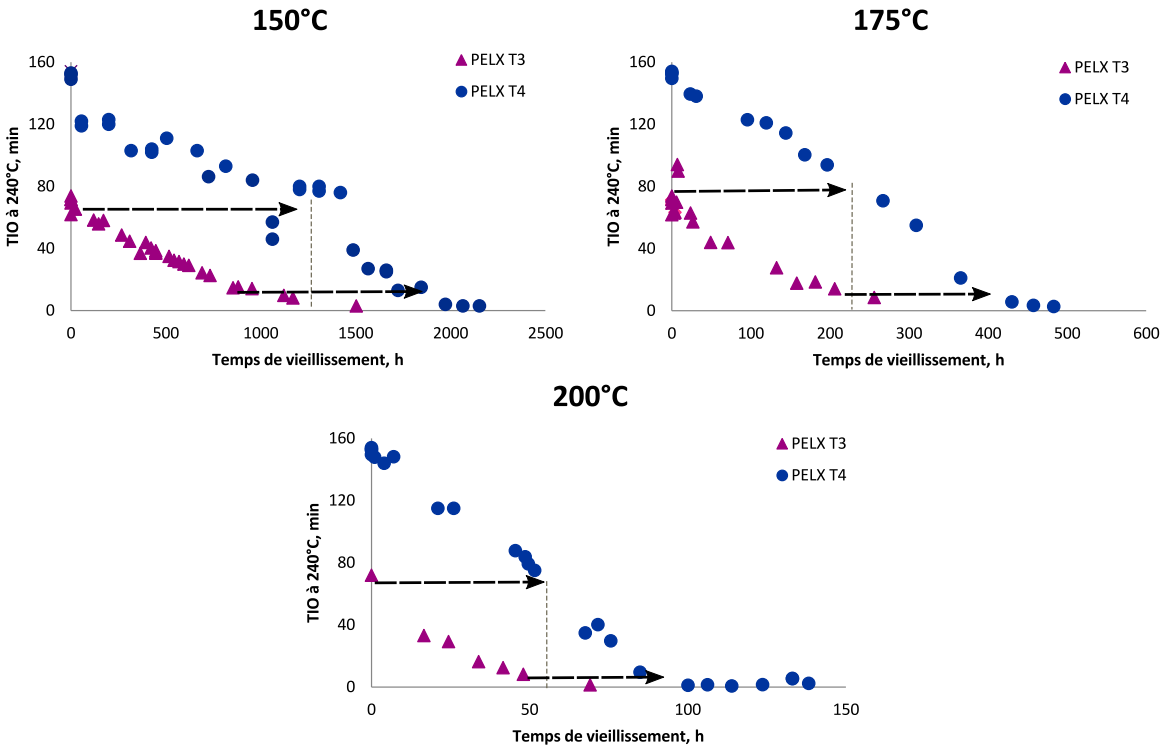


Figure 4.5 – Comparaison des évolutions du TIO des PELX T3 et T4 lors de leur vieillissement thermique dans l'aire entre 150 et 200°C.

on peut soupçonner qu'elle implique aussi la disparition de l'Irganox 1010, ce qui sera vérifié ultérieurement. On peut donc se poser la question suivante : est-ce que la première étape correspond à la consommation totale du second antioxydant, l'Irganox PS 802 fl, dont le rôle est effectivement de bloquer l'amorçage du processus d'oxydation? Cela amène à une seconde question : en jouant le rôle de "fusible", l'antioxydant soufré protège-t-il complètement l'antioxydant phénolique pendant la première étape? On peut enfin se poser une dernière question : existe-il un effet synergique ou antagoniste entre les mécanismes d'action de ces deux antioxydants? Nous allons tenter de répondre à ces différentes questions par la suite. La vitesse de disparition des antioxydants dans ces deux étapes est une fonction croissante de la température. Il en résulte que le temps de transition entre ces deux étapes est une fonction décroissante de la température.

Les valeurs du temps t_{AO} nécessaire pour consommer totalement le (ou les) antioxydant(s) dans les PELX T3 et T4 dans l'air entre 125 et 200°C sont données dans le Tab.4.2. Ce temps obéit à une loi d'Arrhenius (Fig.4.6) dont les valeurs du facteur

Température, °C	$t_{AO_{PELX\ T3}}$, h	$t_{AO_{PELX\ T4}}$, h
125	8100	-
150	1500	1900
160	-	1080
175	300	420
200	60	90

Tableau 4.2 – Temps de consommation totale des antioxydants dans les PELX T3 et T4 dans l'air entre 125 et 200°C.

pré-exponentiel et de l'énergie d'activation sont données ci-dessous :

$$\begin{aligned} t_{0_{AO_{PELX\ T3}}} &\simeq 2,7 \times 10^{-10}\text{min} \\ E_{a_{AO_{PELX\ T3}}} &\simeq -102\text{kJmol}^{-1} \\ t_{0_{AO_{PELX\ T4}}} &\simeq 5,1 \times 10^{-10}\text{min} \\ E_{a_{AO_{PELX\ T4}}} &\simeq -102\text{kJmol}^{-1}. \end{aligned}$$

On trouve des paramètres d'Arrhenius comparables pour les deux PELX industriels : les énergies d'activations sont identiques, seuls les facteurs pré-exponentiels différent d'un facteur 1,9. Ainsi, il semblerait que l'ajout d'un antioxydant soufré dans le PELX T4 ne modifie pratiquement pas la cinétique globale de consommation des antioxydants (par rapport au PELX T3), mais ne fait que décaler la droite d'Arrhenius de t_{AO} (et par conséquent de la durée de vie) vers les plus hautes températures (c'est-à-dire vers la gauche). Contrairement au PVC, ce décalage n'est que de 3°C, c'est-à-dire large-

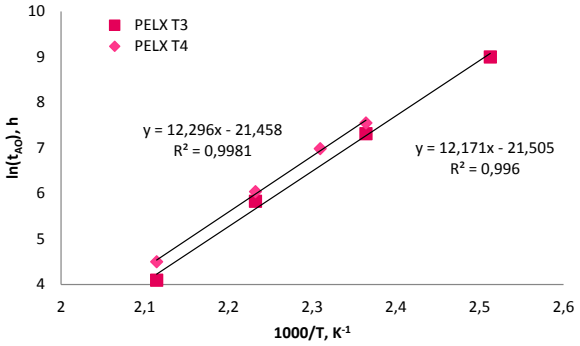


Figure 4.6 – Superposition des diagrammes d'Arrhenius du temps de consommation totale des antioxydants t_{AO} dans les PELX T3 et T4 dans l'air entre 125 et 200°C.

ment inférieur à 25°C. En conclusion, les comportements des gaines d'isolation en PELX T3 et T4 ne sont pas suffisamment différentes pour justifier leur appartenance à deux classes thermiques distinctes.

4.3 Spectrométrie infrarouge

4.3.1 Isolant en PELX T3

A titre d'exemple, le spectre IR-TF initial du PELX T3 et son évolution dans l'air à 150°C sont donnés sur la Fig.4.7. Plusieurs produits d'oxydation sont détectés. La bande d'absorption IR associée à la vibration d'élongation asymétrique des carboxylates se situe à 1595cm^{-1}. L'intensité de cette bande augmente progressivement. Nous remarquons également une croissance de la bande d'absorption IR à 1412cm^{-1} qui pourrait aussi être associée aux carboxylates, notamment à leur vibration d'élongation symétrique d'après les références [174], [175].

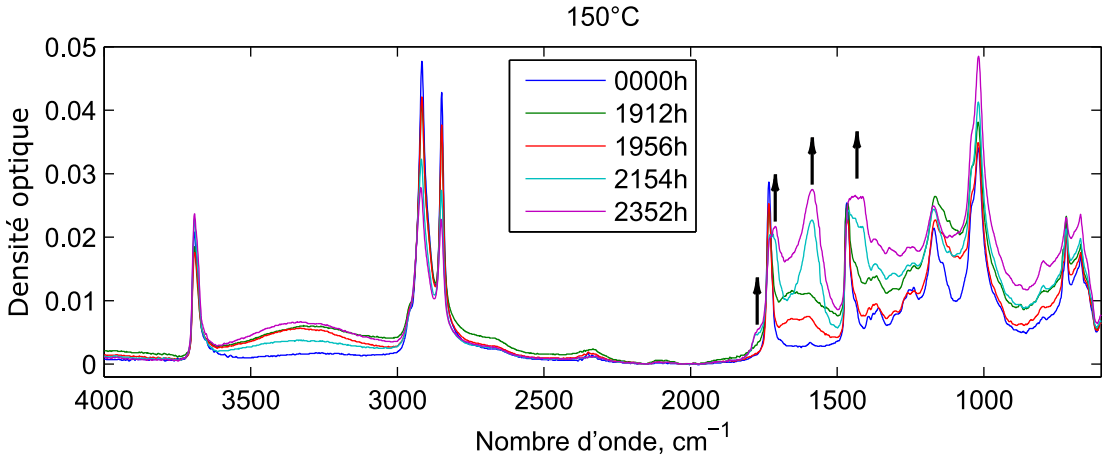


Figure 4.7 – Évolution du spectre IR-TF du PELX T3 au cours de son vieillissement thermique dans l'air à 150°C.

Ces groupements sont formés par réaction des acides carboxyliques avec des ions métalliques dans la matrice PELX selon le mécanisme (VII.a)-(VII.c) décrit au paragraphe 1.4.2.4. Signalons qu'un autre produit de type carbonyle apparaît à 1711cm^{-1}. Il pourrait aussi bien s'agir d'acides carboxyliques résiduels (1710cm^{-1}) que de cétones saturées (1718cm^{-1}). Enfin, l'épaulement à 1777cm^{-1} est attribué à des anhydrides non cycliques [174].

Les groupes esters de l'Irganox 1010, qui sont souvent utilisés pour suivre sa cinétique de disparition par perte physique, ne sont malheureusement pas visibles sur les spectres IR-TF des deux PELX industriels car leur bande d'absorption est masquée par une bande à 1733cm^{-1} de forte intensité appartenant à un additif, probablement un pigment.

Ainsi, pour suivre l'oxydation de la matrice PELX, nous allons choisir les carboxylates (Fig.4.8). Leur cinétique d'accumulation dans l'air entre 125 et 200°C est présentée sur la Fig.4.9. Comme attendu, ces courbes ont une période d'induction notée t_{ind}. Au terme de cette période, l'oxydation s'auto-accélère brutalement pour atteindre sa vitesse maximale. Les valeurs de t_{ind} ont été déterminées dans l'air entre 125 et 150°C. Elles sont comparées au valeurs de t_{AO} au Tab.4.3.

On constate que les valeurs de t_{ind} et t_{AO} sont presque égales quelle que soit la température de vieillissement. Ainsi, la phase d'autoaccélération se produit immédi-

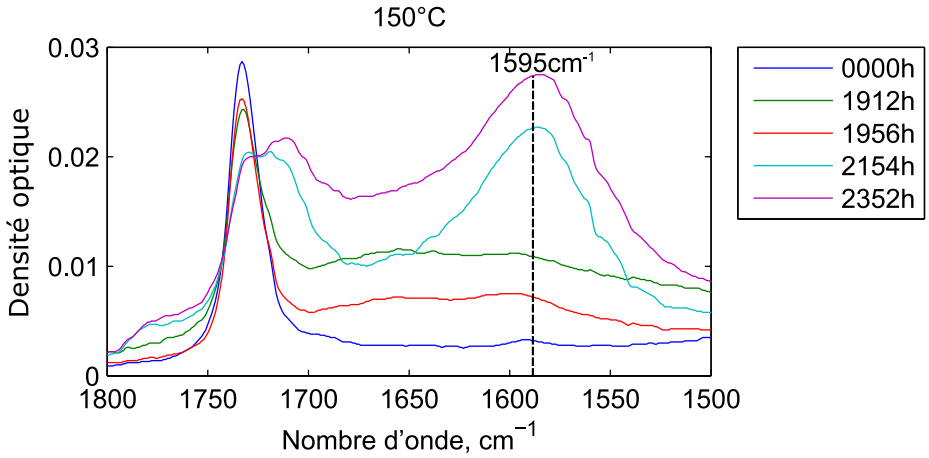


Figure 4.8 – Croissance de la bande d'absorption IR des carboxylates lors du vieillissement thermique du PELX T3 dans l'air à 150°C.

Température, °C	t_{AO}, h	t_{ind}, h
125	8100	8000
150	1500	1600
175	330	360
200	60	60

Tableau 4.3 – Comparaison du temps d'induction à l'oxydation t_{ind} et du temps de consommation totale des antioxydants t_{AO} pour le PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C.

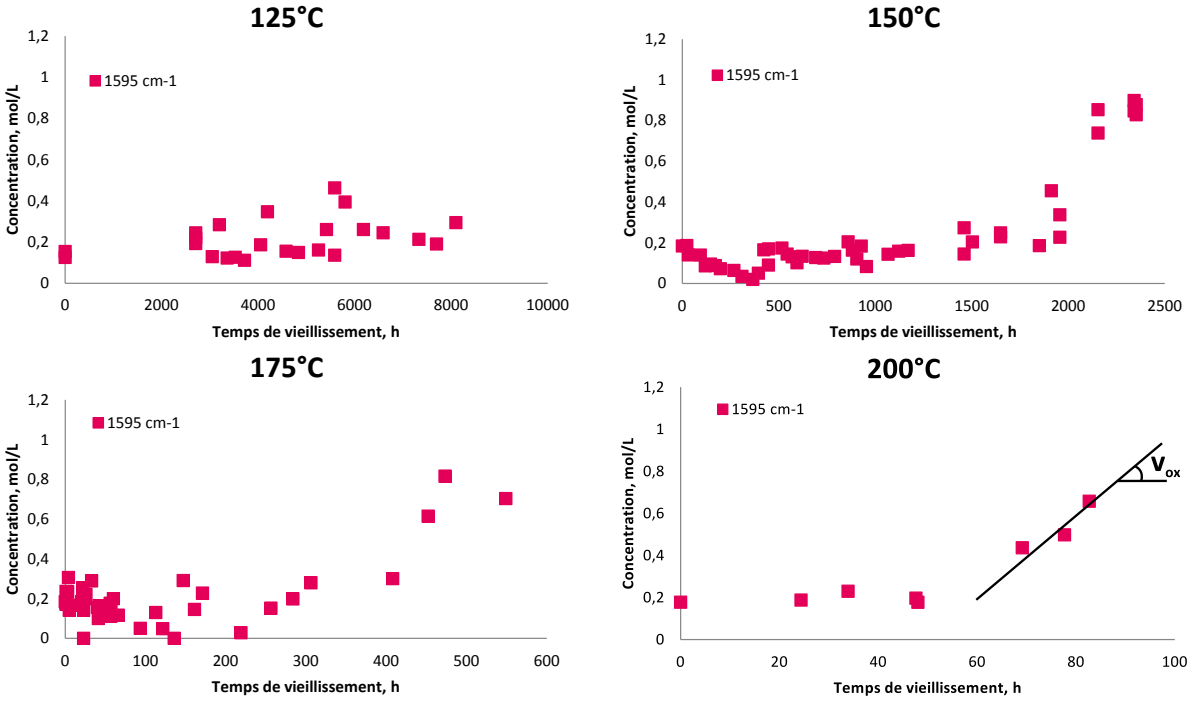


Figure 4.9 – Évolution de la concentration en carboxylates au cours du vieillissement thermique du PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C. Détermination de leur vitesse maximale d'accumulation v_{ox}.

atement après l'épuisement des antioxydants (Fig.4.10).

Le temps t_{ind} suit donc presque la même loi d'Arrhenius que t_{AO} (Fig.4.11). Les paramètres de cette loi sont données ci-dessous :

$$t_{0,ind} \simeq 6,9 \times 10^{-11}\text{h} \tag{4.94}$$

$$E_{a,ind} \simeq -108\text{kJmol}^{-1}. \tag{4.95}$$

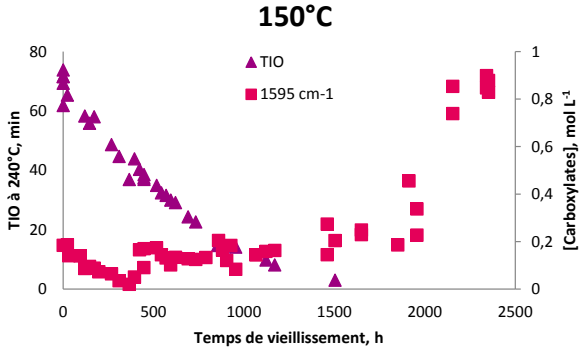


Figure 4.10 – Superposition de l'évolution du TIO et de l'accumulation des carboxylates lors de vieillissement thermique du PELX T3 dans l'air à 150°C.

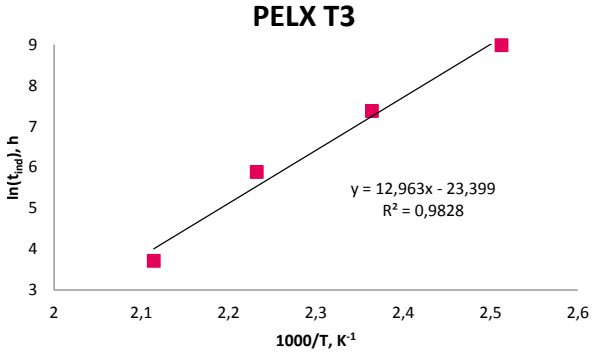


Figure 4.11 – Diagramme d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation t_{ind} du PELX T3 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 125 et 150°C.

Rappelons que les carboxylates proviennent de la transformation des acides carboxyliques par les ions métalliques. Si on considère que cette réaction est quasi-instantanée, alors la vitesse d'accumulation des carboxylates est directement liée à la vitesse d'oxydation de la matrice PELX (c'est-à-dire à la vitesse d'incorporation de l'oxygène dans cette matrice). Sur la base de cette hypothèse, nous avons déterminé une vitesse maximale apparente d'oxydation v_{ox} à partir des courbes cinétiques de la Fig.4.9. Entre 125 et 200°C, cette vitesse obéit à une loi d'Arrhenius (Fig.4.12) dont les paramètres sont :

$$v_{0,ox} \simeq 2,3 \times 10^5 \text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1} \tag{4.96}$$

$$E_{a,ox} \simeq 97\text{kJmol}^{-1}. \tag{4.97}$$

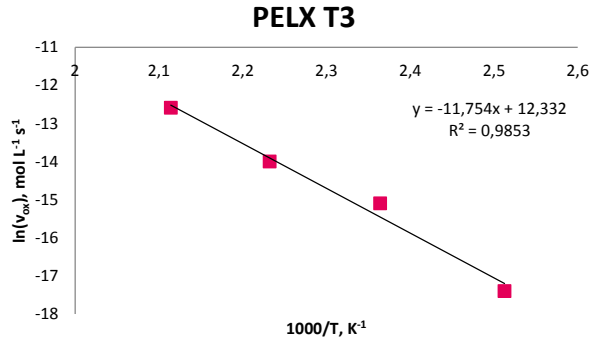


Figure 4.12 – Diagramme d'Arrhenius de la vitesse maximale apparente d'oxydation v_{ox} du PELX T3 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 125 et 200°C.

Signalons que la cinétique d'oxydation aurait aussi pu être identifiée à partir de la bande d'absorption IR des anhydrides à 1773cm^{-1} (Fig.4.13). Cependant, l'application de la Loi de Beer-Lambert sur cet épaulement de faible intensité conduirait à une estimation erronée de leur concentration. C'est pourquoi, on s'est seulement contenté de rapporter ici l'évolution de leur indice IR dans l'air entre 150 et 200°C sur la Fig.4.13. On remarque qu'il existe une corrélation linéaire entre cet indice et la concentration en anhydrides.

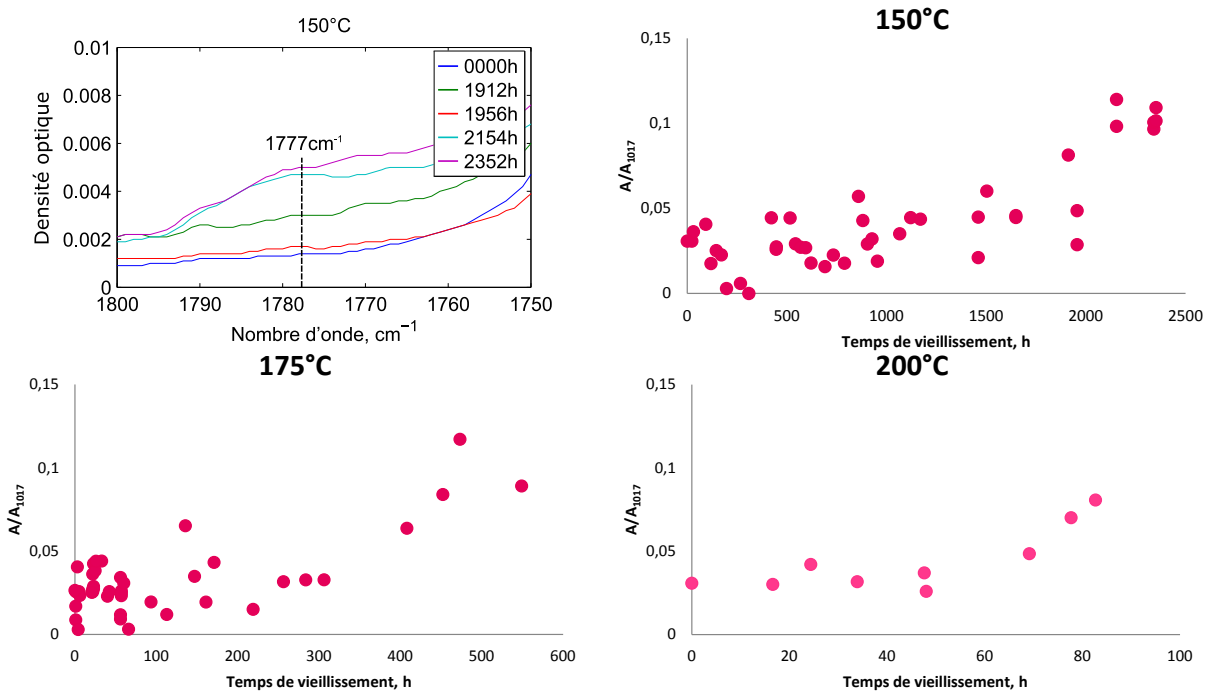


Figure 4.13 – Évolution de l'indice IR des anhydrides au cours du vieillissement thermique du PELX T3 dans l'air entre 150 et 200°C.

4.3.2 Isolant en PELX T4

A titre d'exemple, le spectre IR-TF initial du PELX T4 et son évolution dans l'air à 150°C sont présentés sur la Fig.4.14. Cette figure est à comparer avec la Fig.4.7 du PELX T3 vieilli dans les mêmes conditions d'exposition. Nous constatons l'apparition de carboxylates dont la bande d'absorption correspondante est située à 1595cm^{-1}.

La Fig.4.15 contient toutes les courbes cinétiques décrivant l'apparition des carboxylates dans l'air entre 150 et 200°C. Comme pour le PELX T3, il est possible de définir un temps d'induction t_{ind} et une vitesse maximale apparente d'oxydation v_{ox}

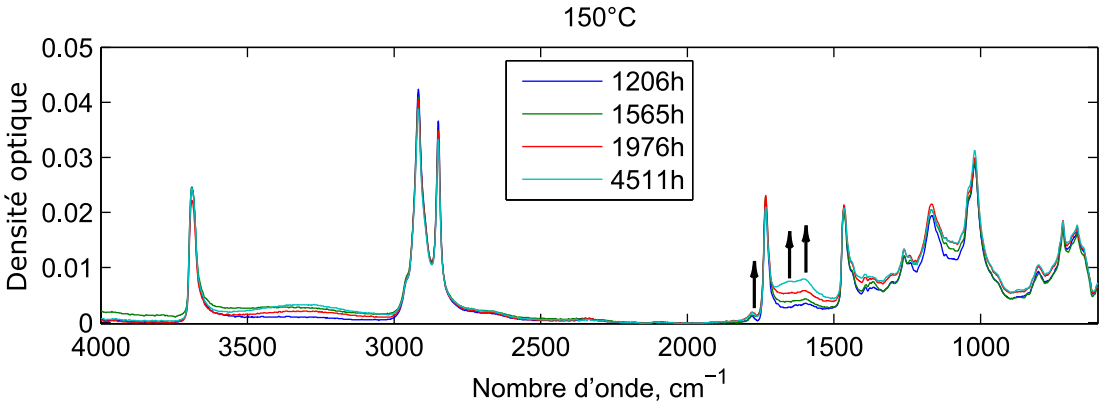


Figure 4.14 – Évolution du spectre IR-TF du PELX T4 dans l'air 150°C.

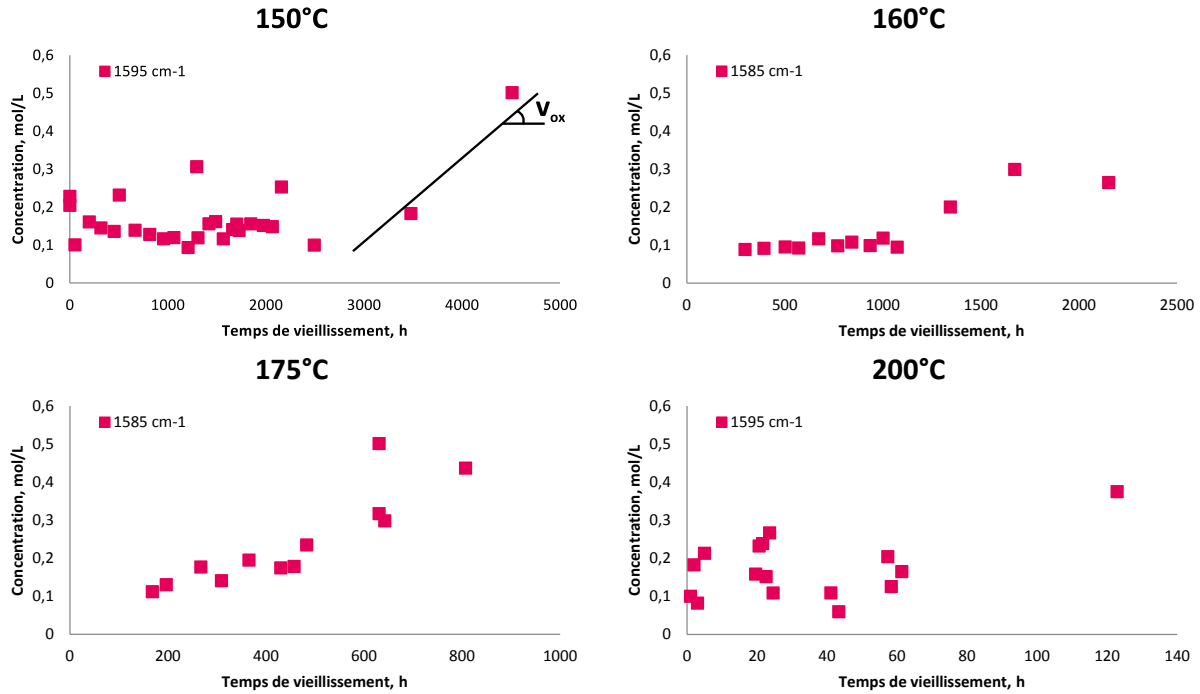
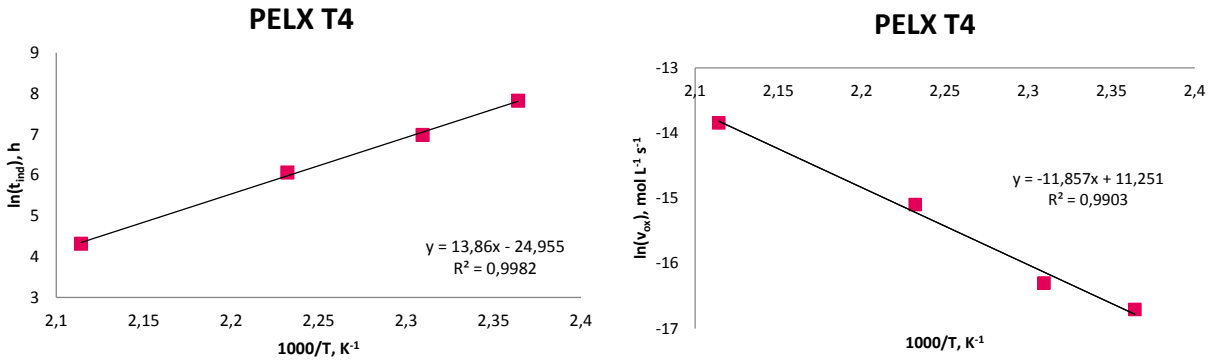


Figure 4.15 – Évolution de la concentration en carboxylates au cours du vieillissement thermique du PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C. Détermination de leur vitesse maximale d'accumulation v_{ox}.

à partir des courbes cinétiques de cette figure. Ces deux grandeurs obéissent à une loi d'Arrhenius entre 100 et 200°C comme le montre la Fig.4.16. Leurs paramètres



(a) (b)

Figure 4.16 – Diagrammes d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation (a) et de la vitesse maximale apparente d'oxydation (b) du PELX T4 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 150 et 200°C.

d'Arrhenius sont donnés ci-dessous :

$$t_{0,ind} \simeq 1,4 \times 10^{-11}\text{h} \tag{4.98}$$

$$E_{a,ind} \simeq -115\text{kJmol}^{-1} \tag{4.99}$$

$$v_{0,ox} \simeq 7,7 \times 10^{4}\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1} \tag{4.100}$$

$$E_{a,ox} \simeq 98\text{kJmol}^{-1} \tag{4.101}$$

On confirme que, en terme de stabilisation, le PELX T4 a le même comportement que le PELX T3 (Fig.4.17). En effet, on retrouve pratiquement les mêmes paramètres d'Arrhenius pour le temps d'induction t_{ind} (voir équations (4.98)-(4.99) et (4.94)-(4.95)).

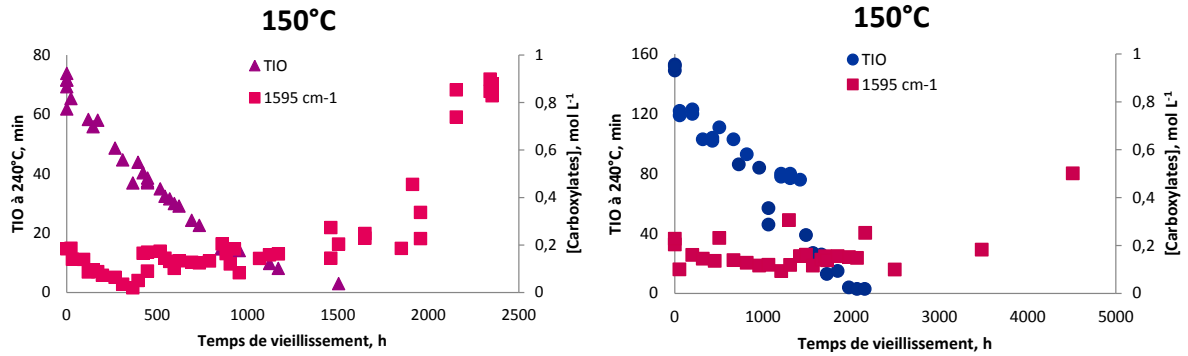


Figure 4.17 – Superposition des évolutions du TIO et de l'accumulation des carboxylates lors du vieillissement thermique des PELX T3 (à gauche) et T4 (à droite) dans l'air à 150°C.

Comme pour le PELX T3, l'oxydation s'auto-accélère brutalement une fois que la totalité des antioxydants a été consommée. En effet, le temps t_{AO} est du même ordre de grandeur que le temps d'induction t_{ind} (voir Tab.4.4 et Fig.4.17). De plus, en terme d'oxydation, le PELX T4 a le même comportement que le PELX T3 : les paramètres d'Arrhenius de la vitesse maximale apparente d'oxydation v_{ox} sont aussi pratiquement identiques pour ces deux matériaux. Cependant, il semblerait que la matrice PELX T3 soit légèrement plus oxydable que la matrice PELX T4 puisque son facteur pré-exponentiel $v_{0,ox}$ est supérieur (d'un facteur 3) de celui du PELX T4 (voir équations (4.96)-(4.97) et (4.100)-(4.101)).

Enfin, comme pour le PELX T3, le temps d'induction t_{ind} du PELX T4 est du même ordre de grandeur que le temps de consommation totale des antioxydants t_{AO} quelle que soit la température d'exposition (Tab.4.4 et Fig.4.17).

Température, °C	t_{AO}, h	t_{ind}, h
150	1900	2500
160	1080	1080
175	420	430
200	90	75

Tableau 4.4 – Temps d'induction à l'oxydation t_{ind} et temps de consommation totale des antioxydants t_{AO} dans le PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C.

4.3.3 Comparaison des deux classes thermiques

Pour conclure cette première campagne de caractérisations expérimentales, la résistance à l'oxydation des deux classes thermiques T3 et T4 a été comparée.

Les droites d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation des deux matrices PELX étudiées sont très proches, presque confondues (Fig.4.18). Ainsi, les énergies d'activation $E_{a,ind_{PELX\ T3}}$ et $E_{a,ind_{PELX\ T4}}$ et les facteurs pré-exponentiels $t_{0,ind_{PELX\ T3}}$ et $t_{0,ind_{PELX\ T4}}$ sont du même ordre de grandeur.

De plus, les droites d'Arrhenius de la vitesse maximale apparente d'oxydation de ces deux matrices sont parallèles, mais espacées de seulement environ 5°C. Ainsi, les énergies d'activation $E_{a,ox_{PELX\ T3}}$ et $E_{a,ox_{PELX\ T4}}$ sont identiques. Seul le facteur pré-exponentiel $v_{0,ox_{PELX\ T3}}$ du PELX T3 est supérieur d'un facteur 3 de celui du PELX T4.

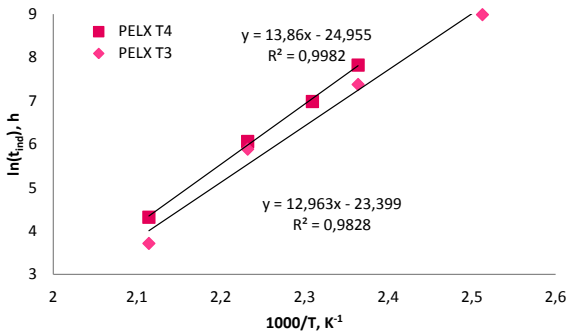


Figure 4.18 – Superposition des diagrammes d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation t_{ind} des PELX T3 et T4 dans l'air entre 125 et 200°C.

Nous pouvons en conclure que les deux matrices PELX (T3 et T4) ne différent qu'au niveau de leur système de stabilisation.

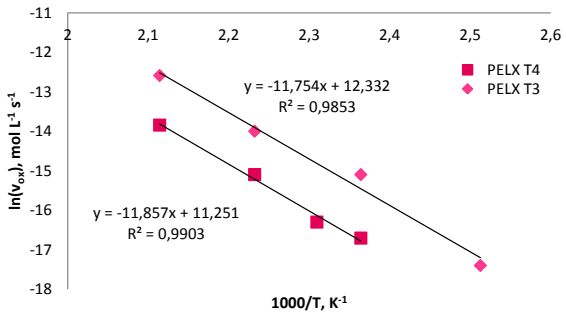


Figure 4.19 – Superposition des diagrammes d'Arrhenius de la vitesse maximale apparente d'oxydation v_{ox} des PELX T3 et T4 dans l'air entre 125 et 200°C.

4.4 Effet du cuivre

Comme pour les isolants en PVC, nous avons réalisé des essais de caractérisation physico-chimique dont le but était d'évaluer l'influence du cuivre sur la cinétique de vieillissement thermique des isolants en PELX, mais aussi de valider l'utilisation du modèle cinétique, développé en absence d'âme métallique, dans les conditions réelles d'utilisation des câbles électriques. Pour ce faire, les mêmes essais de caractérisation physico-chimique ont été réalisés sur des échantillons vieillis avec et sans âme métallique. Les résultats de ces deux types d'essai sont comparés dans les paragraphes

qui suivent.

4.4.1 Analyse DSC : mesure de TIO

Pour le PELX T3, qui n'est stabilisé que par un seul type d'antioxydant : l'Irganox 1010, on observe clairement une accélération de la consommation chimique de l'antioxydant en présence de cuivre (Fig.4.20). En effet, le temps nécessaire pour consommer la totalité de l'antioxydant se réduit de moitié en présence de cuivre : il passe de $\sim$ 8000h à $\sim$ 4000h.

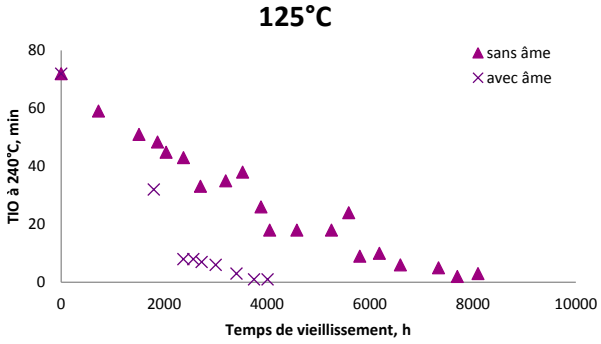


Figure 4.20 – Évolution du TIO lors du vieillissement thermique de la gaine en PELX T3 avec et sans âme métallique dans l'air à 125°C.

En revanche, pour le PELX T4, qui est stabilisé par un mélange de deux antioxydants : l'Irganox 1010 et l'Irganox PS 802 fl, le TIO suit la même évolution en présence et en absence de cuivre (Fig.4.21). Pour ce second matériau, l'action des ions métalliques de cuivre peut être négligée. Ainsi, en service le vieillissement thermique du PELX T4 peut être décrit à l'aide du modèle cinétique qui a été établi pour la gaine d'isolation sans âme métallique.

4.4.2 Spectrométrie infrarouge

Les données de spectrométrie IR-TF confirment les résultats des essais de TIO pour le PELX T3. En effet, en présence de cuivre, l'oxydation de la matrice PELX démarre beaucoup plus tôt puisqu'il n'y a plus de période d'induction, les produits apparaissent dès le début de l'exposition (Fig.4.22).

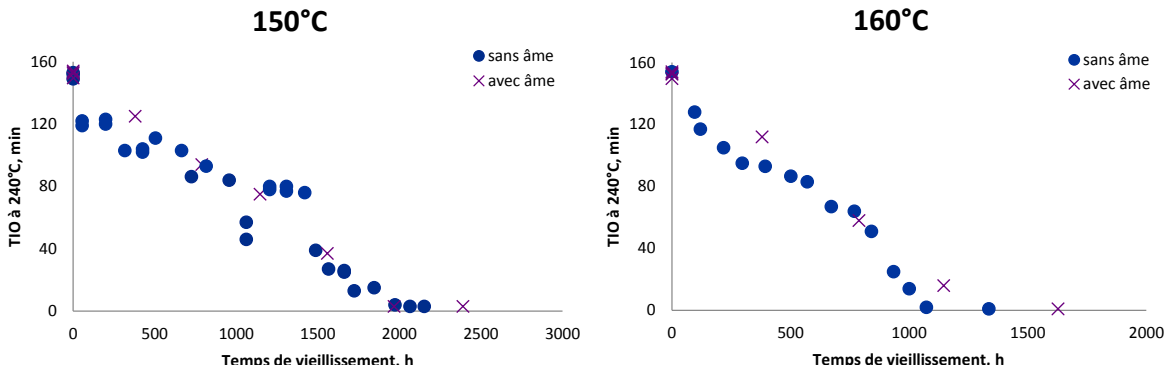


Figure 4.21 – Évolution du TIO lors du vieillissement thermique de la gaine en PELX T4 avec et sans âme métallique dans l'air à 150 et 160°C.

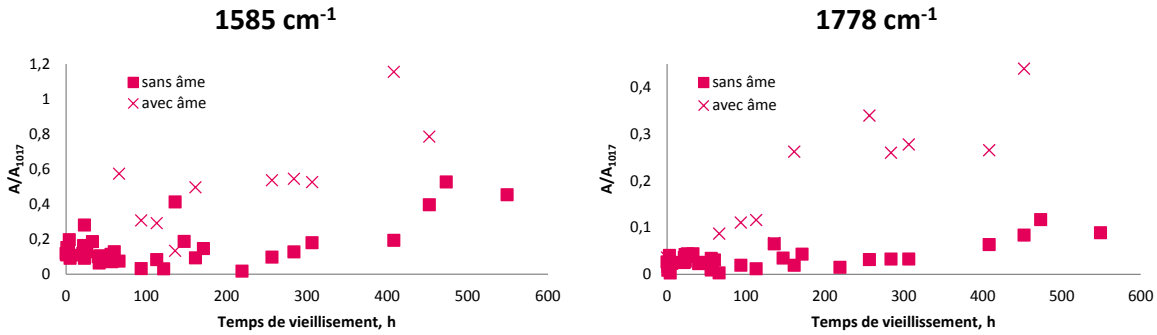


Figure 4.22 – Évolution de l'indice IR des carboxylates (à gauche) et des anhydrides (à droite) lors du vieillissement thermique de la gaine en PELX T3 avec et sans âme métallique dans l'air à 175°C. Spectres réalisés sur la surface intérieure de la gaine d'isolation.

Pour le PELX T4, nous nous attendons à ce que l'action de cuivre soit négligeable conformément aux mesures de TIO. Mais les spectres IR-TF, recueillis au niveau de la surface intérieure de la gaine vieillie au contact du cuivre, indiquent que certains produits d'oxydation, comme le carboxylates à 1595cm^{-1} et les anhydrides à 1778cm^{-1}, s'accumulent en plus grande quantité dans la matrice PELX T4 (Fig.4.23). Cette différence pourrait provenir du fait que l'essai de TIO analyse tout le volume alors que la spectrométrie IR-TF en mode ATR ne sonde que la surface. Or, l'oxydation se produit essentiellement en surface, ses effets sont donc exacerbés en spectrométrie IR-TF. Malgré ces différences de comportement, l'effet du cuivre sera ignoré dans la suite de cette étude.

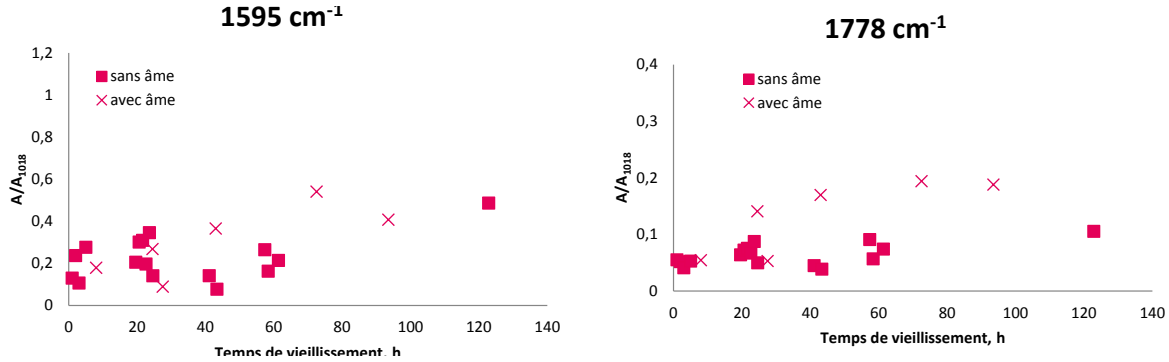


Figure 4.23 – Évolution de l'indice IR des carboxylates (à gauche) et des anhydrides (à droite) lors du vieillissement thermique de la gaine en PELX T4 avec et sans âme métallique dans l'air à 200°C. Spectres réalisés sur la surface intérieure de la gaine d'isolation.

4.5 Traction uniaxiale

Les deux PELX industriels ont étés caractérisés par traction uniaxiale après vieillissement thermique dans l'air afin de déterminer leur durée de vie et en déduire un critère de fin de vie.

Les résultats obtenus montrent une différence considérable entre les PELX T3 et T4 en terme d'évolution de l'allongement à la rupture A_R au cours du vieillissement thermique (Fig.4.24 et Fig.4.27). Cette différence est analysée en détail dans les deux paragraphes qui suivent.

4.5.1 Isolant en PELX T3

Dans le cas du PELX T3, l'allongement à la rupture A_R évolue en deux étapes successive quelle que soit la température : il diminue très lentement au début de l'exposition avant de chuter de manière catastrophique (Fig.4.24). En revanche, le module élastique augmente à 200°C pendant toute la durée d'exposition. Il augmente dès le début de l'exposition pour ensuite diminuer à plus basse température. Comme pour PVC, le critère macroscopique de fin de vie que nous emploierons dans cette étude est le critère conventionnel utilisé dans l'industrie et rappelé dans la norme [5], c'est-à-dire :

$$A_{R_{50}} = 50\%. \tag{4.102}$$

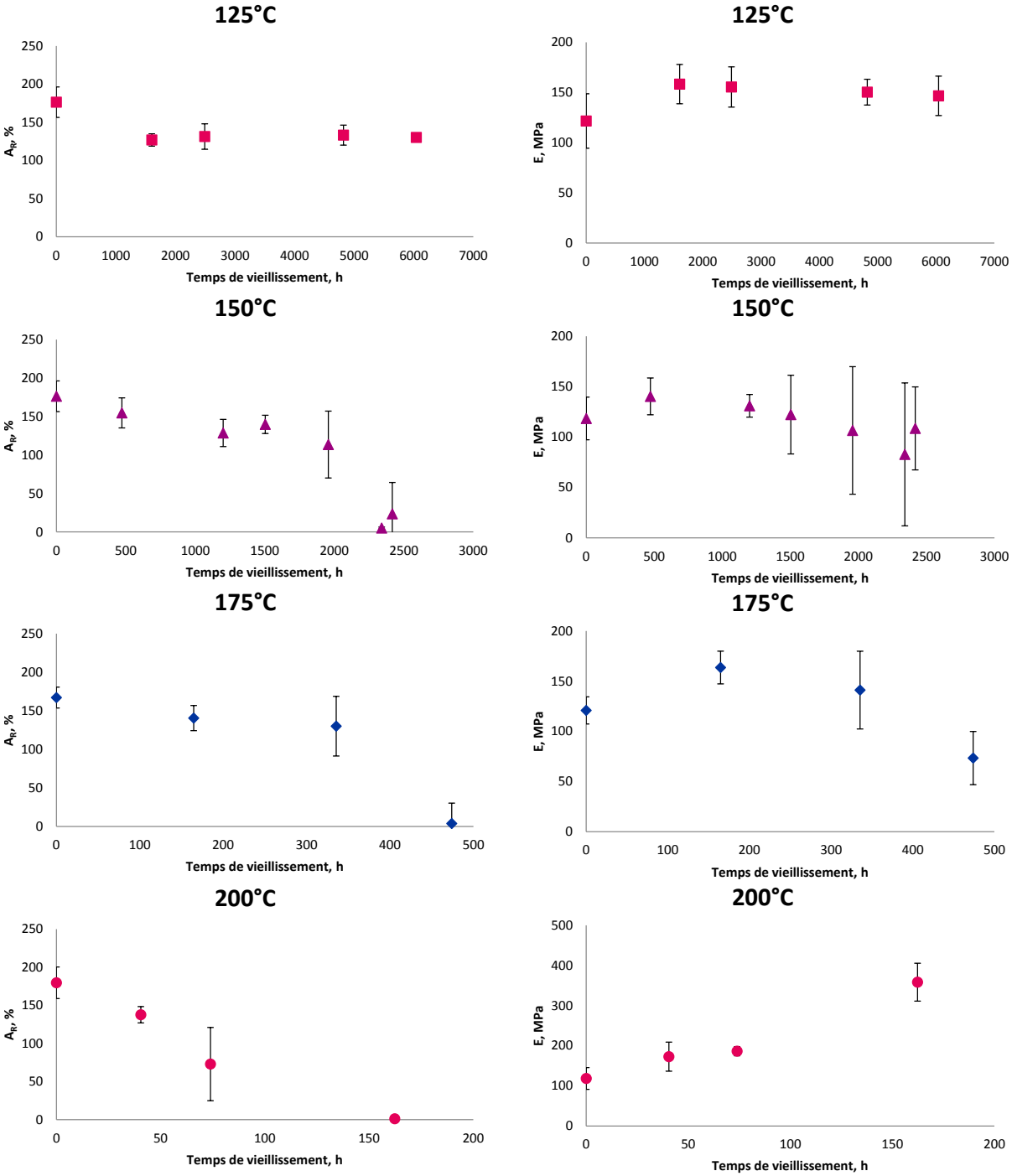


Figure 4.24 – Évolution de l'allongement à la rupture A_R et du module d'Young E lors du vieillissement thermique des gaines en PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C.

Ce critère donne accès aux valeurs du temps de fragilisation $t_{fr_{50}}$ dans l'air entre 125 et 200°C du PELX T3 récapitulées au Tab.4.5. On remarque aussi que le temps de transition entre ces deux étapes t_{fr_i} correspond à la durée de la période d'induction du vieillissement thermique. Ce résultat n'est pas très surprenant car on sait que l'oxydation

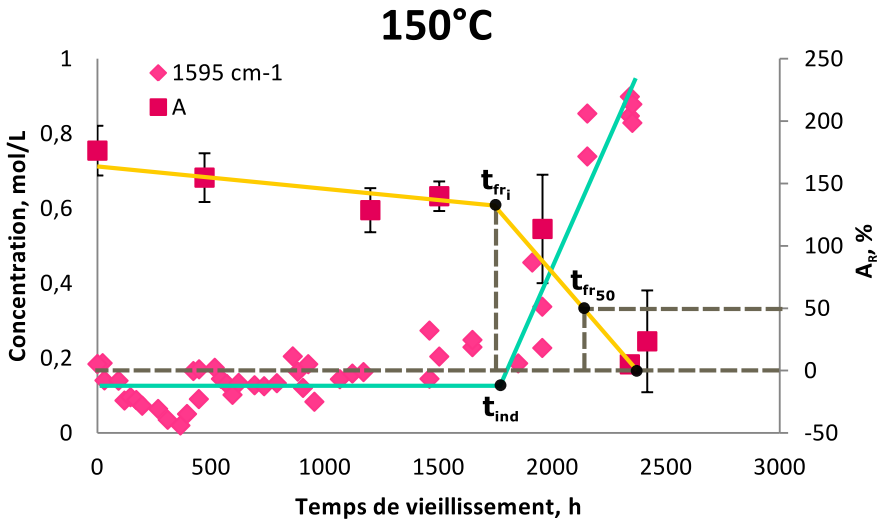


Figure 4.25 – Superposition de l'évolution de l'allongement à la rupture A_R et de l'accumulation des carboxylates lors du vieillissement thermique du PELX T3 dans l'air à 150°C. Mise en évidence de deux étapes d'évolution des propriétés à rupture. Définition de la durée de vie du matériau $t_{fr_{50}}$ en fonction du critère de fin de vie conventionnel : $A_R = 50\%$.

s'accélère brutalement au terme de la période d'induction, c'est-à-dire immédiatement après l'épuisement des antioxydants Fig.4.17. Dès lors, de nombreuses coupures de chaîne vont se produire dans la matrice PELX et conduire très rapidement à sa fragilisation. Sur cette base, un second critère de fragilisation plus "pessimiste" peut être défini tel que (Fig.4.25) :

$$t_{fr_i} \simeq t_{ind} \simeq t_{AO}. \tag{4.103}$$

Les valeurs de t_{fr_i} déterminées dans l'air entre 125 et 200°C pour le PELX T3 sont récapitulées au Tab.4.5 où elles sont comparées à celles de t_{AO} et t_{ind}. Les temps t_{fr_i} et $t_{fr_{50}}$ suivent une loi d'Arrhenius dont les paramètres sont donnés dans les équations suivantes :

$$t_{0_{fr_{50}}} \simeq 4,7 \times 10^{-11}\text{h} \tag{4.104}$$

$$E_{a_{fr_{50}}} \simeq -110\text{kJmol}^{-1} \tag{4.105}$$

$$t_{0_{fr_i}} \simeq 1,1 \times 10^{-11}\text{h} \tag{4.106}$$

$$E_{a_{fr_i}} \simeq -113\text{kJmol}^{-1}. \tag{4.107}$$

T, °C	t_{AO}, h	t_{ind}, h	t_{fr_i}, h	$t_{fr_{50}}$, h
125	8100	8000	-	-
150	1500	1600	1600	2100
175	330	360	340	420
200	60	60	50	75

Tableau 4.5 – Temps de fragilisation t_{fr_i} et $t_{fr_{50}}$ du PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C. Comparaison avec le temps d'induction à l'oxydation t_{ind} et le temps de consommation totale des antioxydants t_{AO}.

Comme attendu, les paramètres d'Arrhenius de t_{fr_i} sont quasiment identiques à ceux de t_{AO} et t_{ind} (Fig.4.26). La comparaison des valeurs de $t_{fr_{50}}$ et t_{AO} (ou t_{ind}) donne accès à la relation suivante :

$$t_{fr_{50}} \simeq 1,35 \times t_{AO}. \tag{4.108}$$

Par la suite, cette relation sera utilisée pour prédire la durée de vie du matériau à partir de la valeur de t_{AO}. Le paragraphe 4.7.1 détaille le modèle cinétique permettant de calculer t_{AO}.

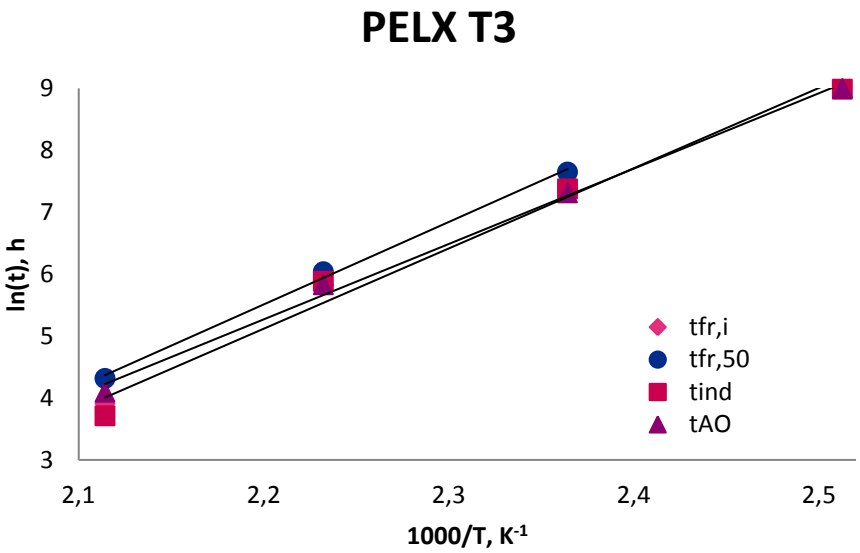


Figure 4.26 – Superposition des diagrammes d'Arrhenius des temps de fragilisation t_{fr_i} et $t_{fr_{50}}$, du temps de consommation totale d'antioxydants t_{AO} et du temps d'induction à l'oxydation t_{ind} pour le PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C.

4.5.2 Isolant en PELX T4

Dans le cas du PELX T4, la première étape est presque totalement absente : l'allongement à la rupture A_R diminue progressivement dès le début de l'exposition thermique (Fig.4.27

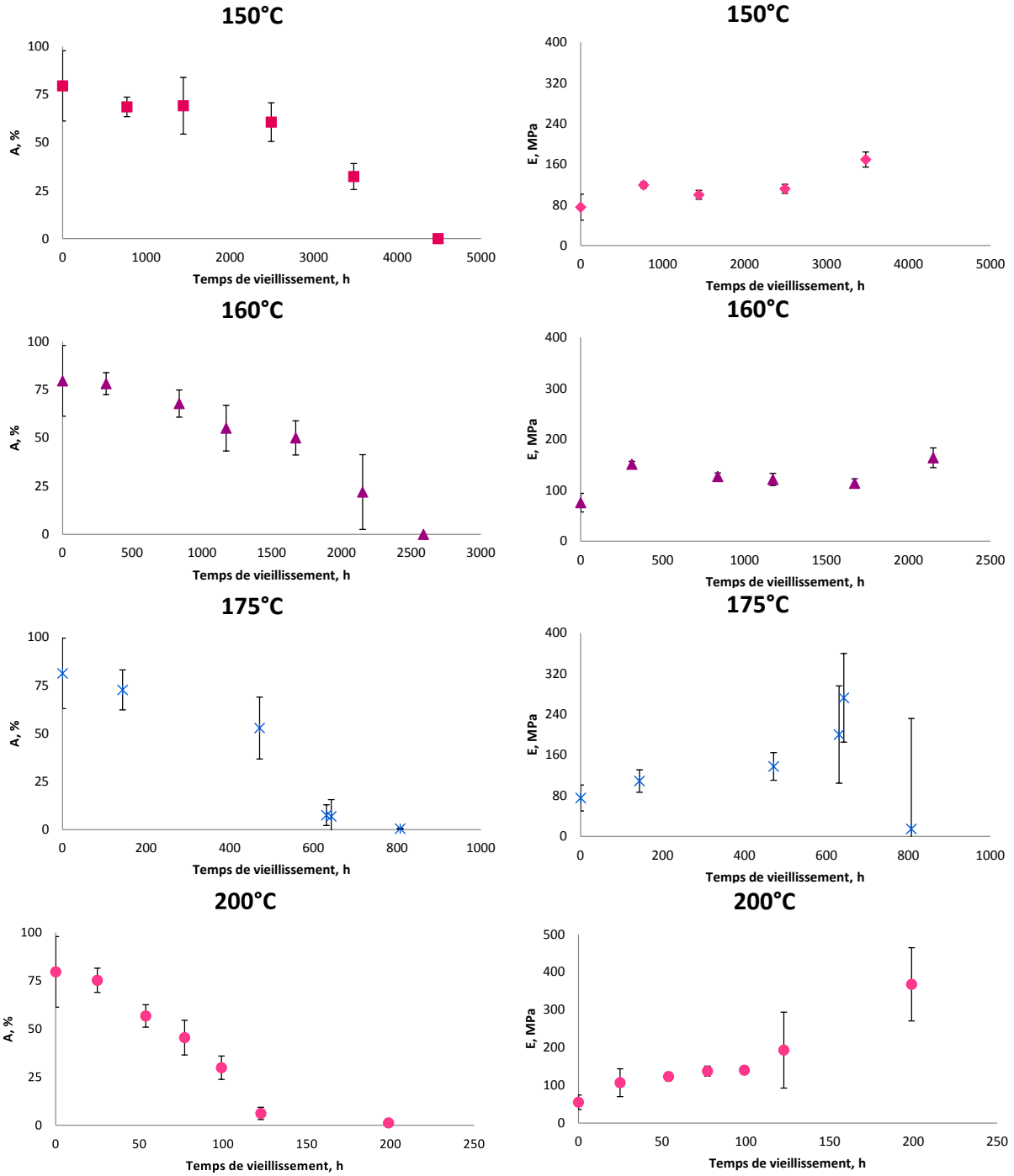


Figure 4.27 – Évolution de l'allongement à la rupture A_R et du module d'Young E lors du vieillissement thermique des gaines en PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C.

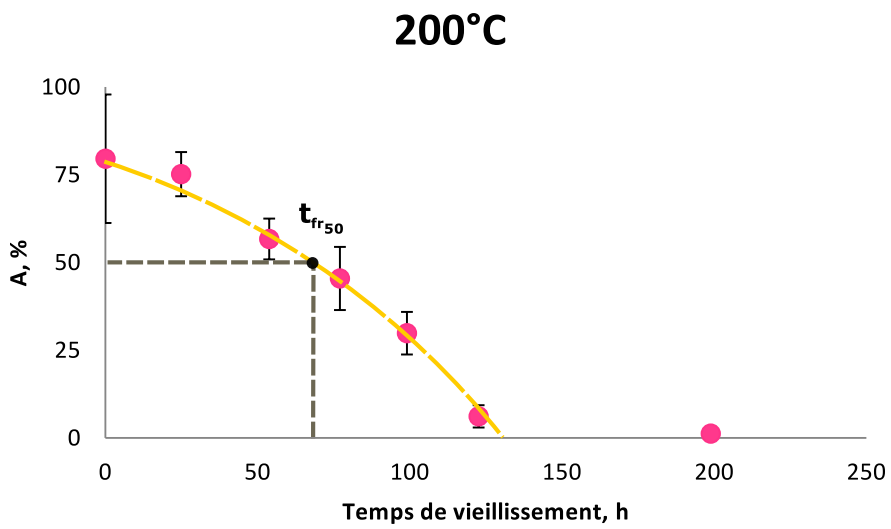


Figure 4.28 – Évolution de l'allongement à la rupture A_R lors de vieillissement thermique du PELX T4 dans l'air à 200°C. Définition de la durée de vie du matériau $t_{fr_{50}}$ en fonction du critère de fin de vie conventionnel : $A_R = 50\%$.

et Fig.4.28). Comme pour PELX T3, le module élastique augmente dans l'air à 200°C pendant toute la durée d'exposition. En revanche, à plus basse température cette évolution est beaucoup plus modérée (Fig.4.27).

Ici, seul le critère de fin de vie conventionnel $t_{fr_{50}}$ peut être défini. Les valeurs de $t_{fr_{50}}$ déterminées dans l'air entre 150 et 200°C pour le PELX T4 sont regroupées au Tab.4.6. Ce temps $t_{fr_{50}}$ suit une loi d'Arrhenius (Fig.4.29) avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} t_{0,fr_{50}} &\simeq 6,4 \times 10^{-13}\text{h} \\ E_{a,fr_{50}} &\simeq -127\text{kJmol}^{-1}. \end{aligned}$$

Dans le cas du PELX T4, nous allons essayer d'appliquer la même approche de prédiction de la durée de vie que pour le PELX T3 (paragraphe 4.5.1).

Le Tab.4.6 récapitule les valeurs de $t_{fr_{50}}$, t_{AO} et t_{ind} mesurées pour le PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C. La comparaison de ces données montre que les relations (4.103) et (4.108) sont toujours vérifiées. En effet, nous avons :

$$t_{fr_{50}} \simeq 1,37 \times t_{AO} \tag{4.109}$$

Température, °C	t_{AO}, h	t_{ind}, h	$t_{fr_{50}}$, h
150	1900	2500	3000
160	1080	1080	1670
175	420	430	470
200	90	75	70

Tableau 4.6 – Temps de fragilisation $t_{fr_{50}}$, temps d'induction à l'oxydation t_{ind} et temps de consommation totale des antioxydants t_{AO} du PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C.

avec $t_{AO} \simeq t_{ind}$. Comme pour le PELX T3, cette relation sera utilisée pour prédire la durée de vie du matériau à partir de la valeur de t_{AO}. Le paragraphe 4.7.2 décrit le modèle cinétique permettant de calculer t_{AO}.

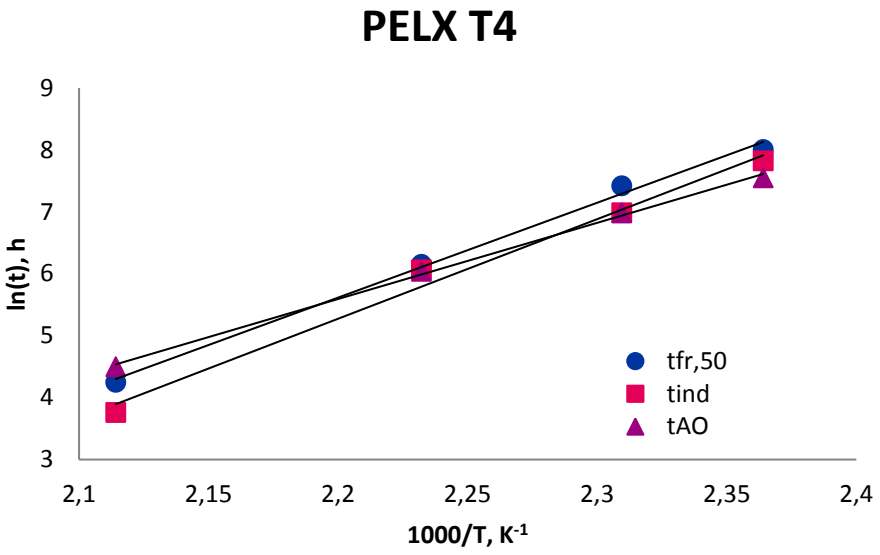


Figure 4.29 – Superposition des diagrammes d'Arrhenius du temps de fragilisation $t_{fr_{50}}$, du temps de consommation totale de l'antioxydant t_{AO} et du temps d'induction à l'oxydation t_{ind} pour le PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C.

4.6 Spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique n'a pas montré de changements considérables de ε' au cours du vieillissement thermique des deux gaines d'isolation en PELX (voir par exemple Fig.4.30). A titre d'exemple, dans le cas du PELX T3, on observe une légère diminution de ε' dans les premiers instants d'exposition suivie d'une stabilisation de cette grandeur quelle que soit la température de vieillissement. Par contre, rappelons que

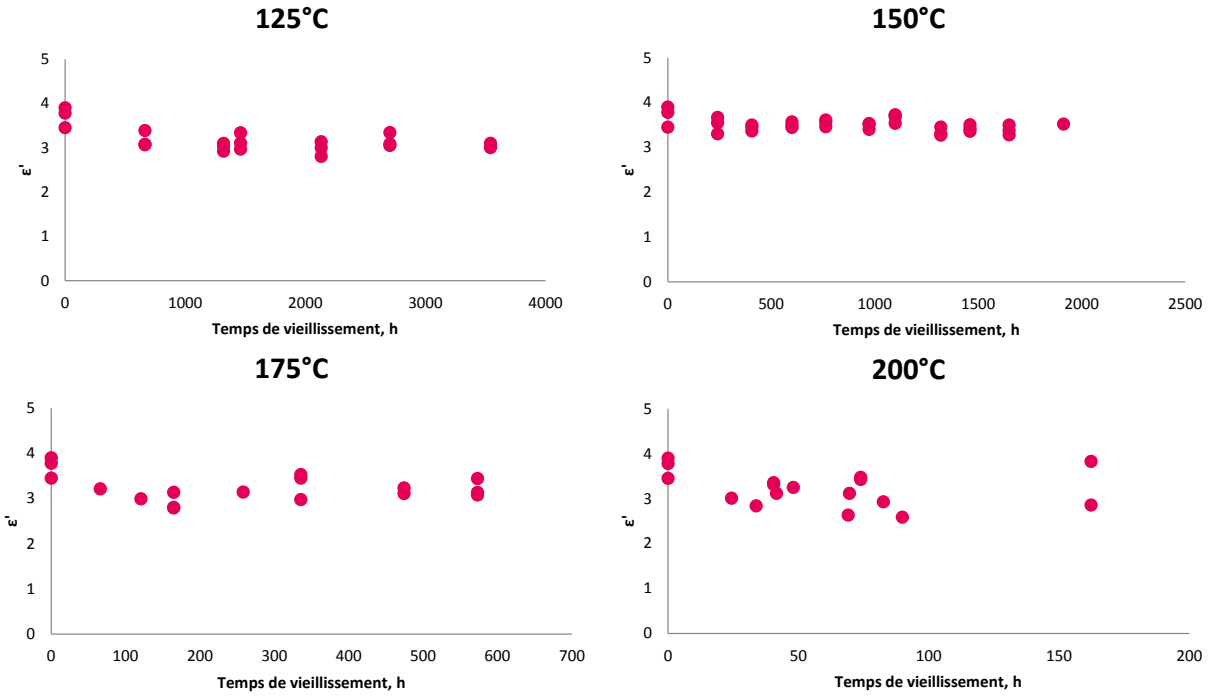


Figure 4.30 – Évolution de la partie réelle de la constante diélectrique ε' à température ambiante lors de vieillissement thermique des gaines en PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C. Fréquence d'essai 1kHz.

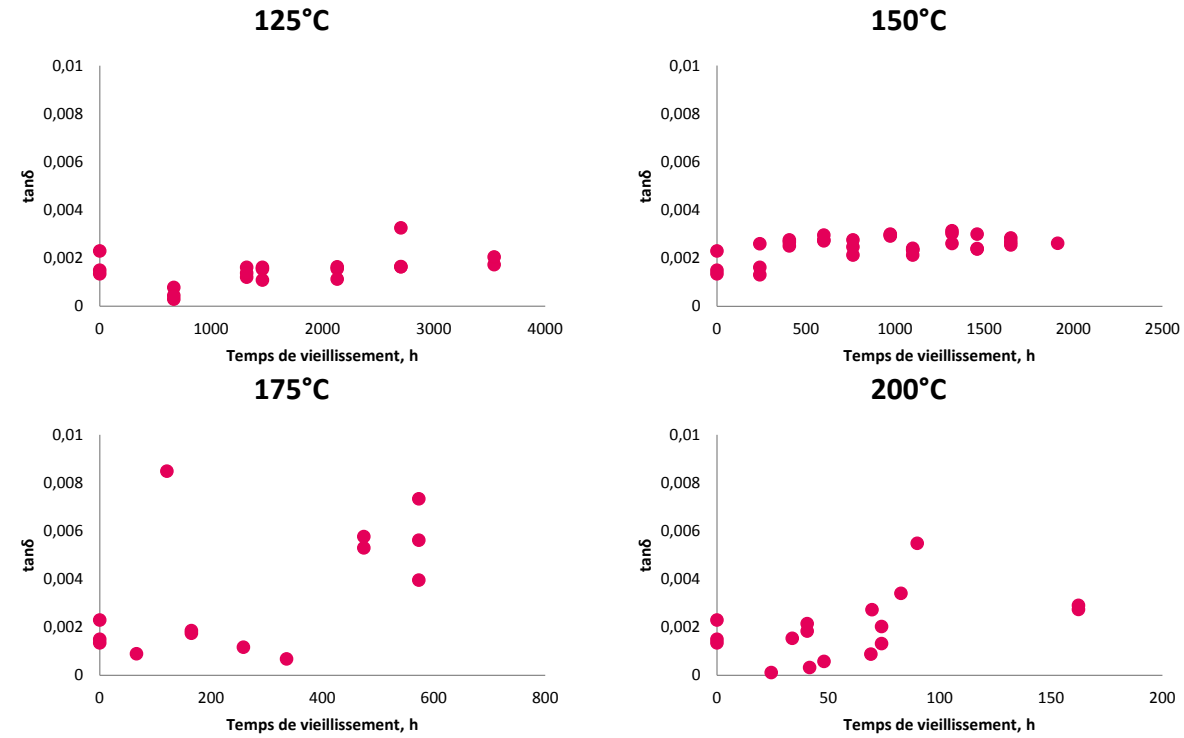


Figure 4.31 – Évolution du facteur de pertes diélectriques tan δ à température ambiante lors de vieillissement thermique des gaines en PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C. Fréquence d'essai 1kHz.

pendant cette même période d'exposition, l'allongement à la rupture diminue fortement (Fig.4.24). On peut en déduire que le critère de fin de vie doit se fonder sur les propriétés mécaniques et non sur les propriétés diélectriques du matériau. Toutefois, le facteur des pertes diélectriques $\tan\delta$ semble montrer une évolution au terme de la période d'induction de l'oxydation t_{ind} (Tab.4.5). En effet, après 2000h à 125°C, 400h à 175°C et 80h à 200°C, le $\tan\delta$ augmente de 2, 4 et 3 fois à 125, 175 et 200°C respectivement (Fig.4.31). Cette augmentation est suivie d'un diminution de $\tan\delta$ à 125 et 200°C. Cependant, cette évolution est tellement bruitée qu'il apparait très difficile de la considérer pour déterminer une durée de vie.

4.7 Modélisation cinétique

Dans la partie expérimentale, nous avons opté pour une approche de prédiction de la durée de vie des PELX T3 et T4 nécessitant la connaissance préalable du temps de consommation totale des antioxydants t_{AO}. Il nous faut donc maintenant établir un modèle cinétique permettant de calculer t_{AO}. Ce modèle prédira l'évolution du TIO au cours du temps d'exposition, ce qui nous permettra aussi de mesurer le potentiel de vie du câble en service sur un véhicule (c'est-à-dire au cours de cycles thermiques répétés). Pour répondre aux exigences de durabilité des classes thermiques T3 (3000h à 125°C) et T4 (3000h à 150°C), ces deux matériaux ont été stabilisés différemment. Ainsi, ce sont deux modèles cinétiques différents que nous allons devoir élaborer dans les paragraphes qui suivent.

4.7.1 Stabilisation par l'antioxydant phénolique

Le PELX T3 ne contiendrait que l'Irganox 1010 (Fig.2.7). Il s'agit d'un inhibiteur de radicaux qui transforme les radicaux libres en hydroperoxydes.

Pour décrire l'évolution de la concentration en antioxydant dans la matrice PELX T3, nous allons partir de l'approche théorique de Buchachenko *et al.* [176] et qui a été critiquée par Khelidj dans sa thèse de doctorat [177]. Cette approche consiste à supposer que tous les radicaux peroxyles sont captés par l'antioxydant :

$$POO^{\cdot} + AH \longrightarrow \text{produits inactifs} \qquad k_{AH}$$

où AH représente une fonction phénolique de l'antioxydant. Dans ce cas, l'étape de terminaison par recombinaison bimoléculaire des radicaux $POO^{\bullet}$ est négligée en raison de leur faible concentration. L'avantage de ce modèle est qu'il est relativement simple d'utilisation et permet de ne pas recourir à d'autres hypothèses simplificatrices que l'état stationnaire.

En effet, nous postulons que l'état stationnaire est établi. Par définition, la concentration en radicaux est considérée constante et donc les conditions suivantes sont vérifiées :

$$[\mathrm{POO}^{\bullet}] = cste \tag{4.110}$$

La vitesse de consommation de l'antioxydant s'écrit :

$$-\frac{d[AH]}{dt} = k_{AH}[AH][\mathrm{POO}^{\bullet}]. \tag{4.111}$$

La solution de cette équation différentielle est une loi exponentielle :

$$[AH] = [AH]_0 \exp(-K_{AH}t), \tag{4.112}$$

où $K_{AH} = k_{AH}[\mathrm{POO}^{\bullet}] = cste$ est une constante de vitesse apparente du premier ordre (exprimée en s^{-1}) avec $[\mathrm{POO}^{\bullet}]$ la concentration des radicaux peroxyles à l'état stationnaire, et $[AH]_0$ est la concentration de l'antioxydant aux tous premiers instants de vieillissement et t est le temps de vieillissement.

Il est donc possible de trouver une expression mathématique décrivant l'évolution de $[AH]$ sans faire, comme hypothèse supplémentaire (de Buchachenko *et al.*), la consommation à vitesse constante de l'antioxydant.

La mesure du TIO reflète la concentration en antioxydants phénoliques dans le matériau. On peut donc écrire :

$$\frac{TIO}{TIO_0} = \frac{[AH]}{[AH]_0}.$$

On voit que le TIO obéit à la même loi exponentielle que la solution (4.112) de l'équation différentielle (4.111) :

$$TIO = TIO_0 \exp(-K_{AH}t), \tag{4.113}$$

où TIO_0 est la valeur initiale du TIO du PELX T3. Il est clair que $\lim_{t\to+\infty} TIO = 0$. Pour le PE sans antioxydant, la valeur initiale de TIO à 240°C est égale à 0, 5min. L'on définit donc le temps de disparition de l'antioxydant t_{AO} comme la durée nécessaire pour que le TIO atteigne la valeur limite du PE sans antioxydant, soit :

$$0,5\text{min} = TIO_0 \exp\left(-K_{AH} t_{AO}\right).$$

Il vient donc :

$$t_{AO} = -\frac{1}{K_{AH}} \ln\left(\frac{0,5\text{min}}{TIO_0}\right) \tag{4.114}$$

Ainsi, le modèle proposé permet non seulement de prédire l'évolution du TIO au cours du vieillissement thermique du PELX T3, mais aussi de calculer le temps de consommation totale de l'antioxydant (4.114) et la durée de vie du PELX T3 (4.108). La modélisation des courbes cinétiques d'évolution du TIO du PELX T3 pour toutes les températures étudiées est donnée sur la Fig.4.32. On trouve un très bon accord entre

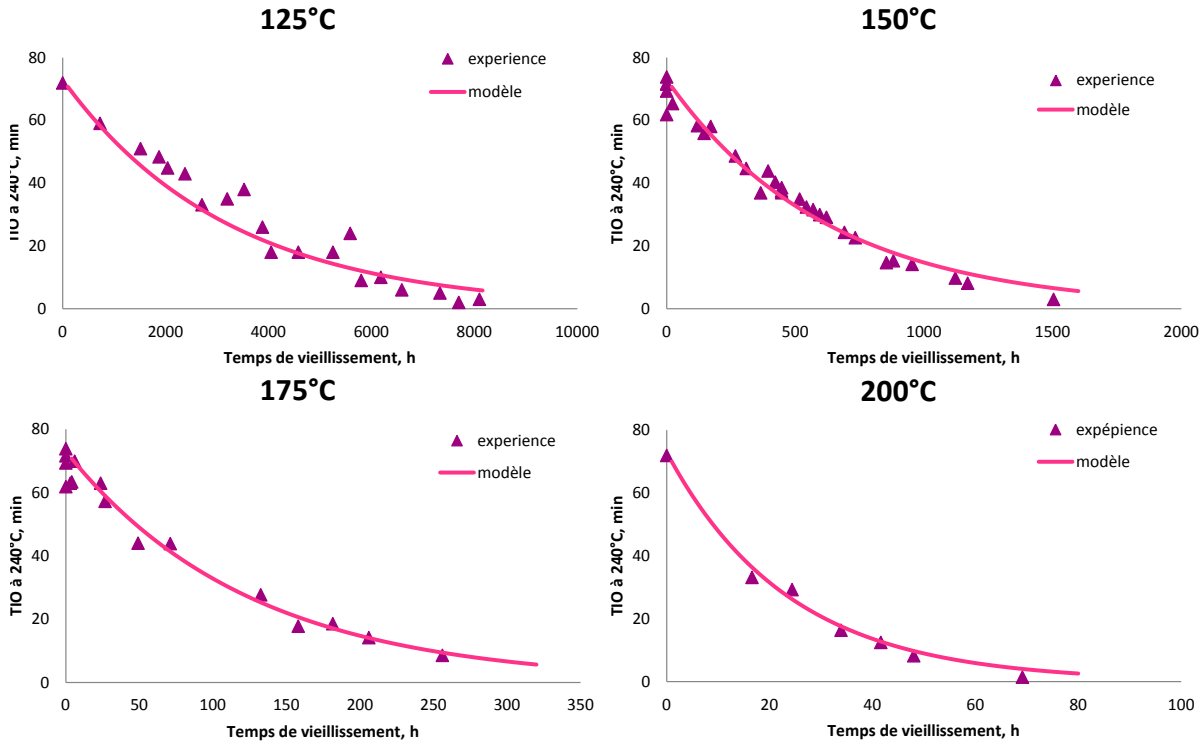


Figure 4.32 – Courbes cinétiques d'évolution de TIO lors de vieillissement thermique du PELX T3 dans l'air entre 125 et 200°C. Comparaison de la théorie (ligne continue) avec l'expérience (triangles).

la théorie et l'expérience. La modélisation donne accès aux valeurs de K_{AH} dans le domaine de températures étudiées. Cette grandeur suit une loi d'Arrhenius (Fig.4.33) avec les paramètres suivants :

$$K_{AH_0} \simeq 7,04 \times 10^9 \mathrm{h}^{-1} \tag{4.115}$$

$$E_{a_{K_{AH}}} \simeq 102 \mathrm{kJmol}^{-1}. \tag{4.116}$$

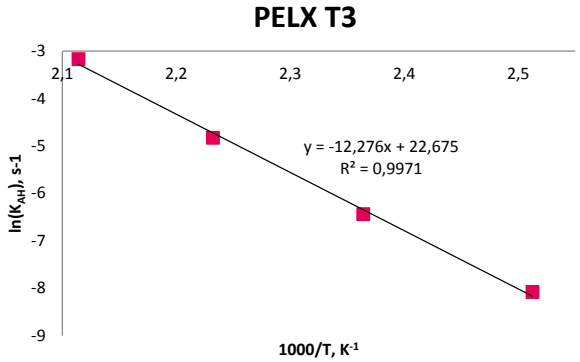


Figure 4.33 – Diagramme d'Arrhenius de la constante de vitesse apparente K_{AH} pour le PELX T3 entre 125 et 200°C.

4.7.2 Stabilisation par le mélange d'antioxydants phénolique et soufré

Le modèle cinétique développé pour le PELX T3, présenté dans le paragraphe précédent, ne peut pas être appliqué au PELX T4 pour deux raisons essentielles. La première est la différente composition de ces deux matériaux. Comme déjà indiqué dans le paragraphe 2.3.2, le PELX T4 contient, en plus de l'Irganox 1010, l'Irganox PS 802 fl qui est un réducteur d'hydropéroxydes (Fig.2.8). La seconde raison est la grande différence de comportement des PELX T3 et T4. En effet, les courbes cinétiques d'évolution du TIO du PELX T4 se décomposent en deux étapes successives (contre seulement une seule étape pour le PELX T3). Cette différence sera d'abord décrite en détails dans les paragraphes qui suivent.

4.7.2.1 Analyse des résultats

Nous avons vu que le TIO du PELX T3 diminue en une seule étape au cours de son vieillissement thermique dans l'air (Fig.4.2). Nous avons vu qu'une loi simplifiée de forme exponentielle (4.113) permet de simuler cette évolution de manière satisfaisante. On retrouve cette même évolution pour le PELX T4, mais en seconde et dernière étape (Fig.4.34). Cette seconde étape est précédée par une première étape dont la vitesse de décroissance du TIO est beaucoup plus lente. Comme déjà annoncé dans la partie expérimentale, il semblerait que la consommation des deux antioxydants dans la matrice PELX T4 se déroule en deux étapes successives :

- D'abord la décomposition (par voie non-radicalaire) des hydropéroxydes par l'antioxydant soufré. Il semblerait que cette décomposition cesse lorsque tout l'antioxydant a été consommé par la réaction chimique. Au cours de cette première étape, l'antioxydant soufré protège l'antioxydant phénolique.

- Ensuite, le piégeage des radicaux peroxyles par l'antioxydant phénolique. Cette réaction de terminaison cesse à son tour lorsque tout l'antioxydant a été consommé par la réaction chimique.

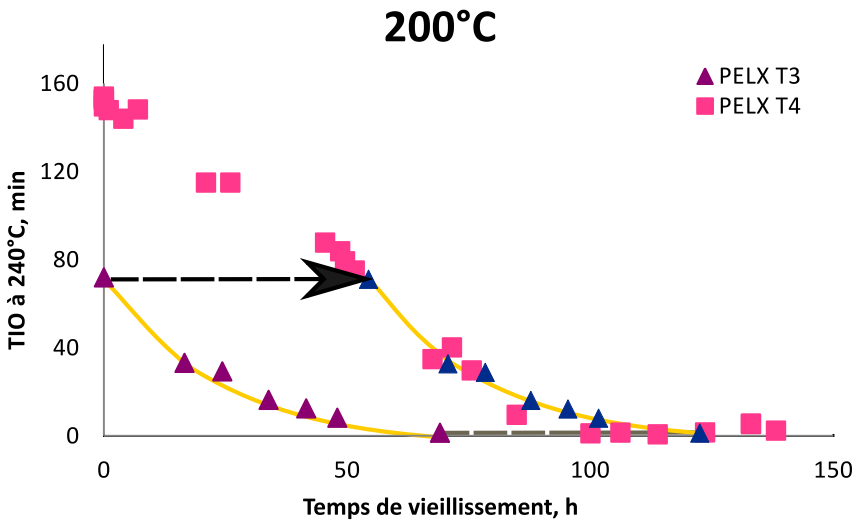


Figure 4.34 – Comparaison de l'évolution du TIO des PELX T3 et T4 lors de leur vieillissement thermique dans l'air à 200°C.

Si cette hypothèse de scénario est vraie, le temps de transition entre ces deux étapes t_D (Fig.4.35) correspondrait au temps de consommation totale de l'antioxydant soufré. Les valeurs de t_D déterminées dans l'air entre 150 et 200°C pour le PELX T4 sont récapitulées dans le Tab.4.7.

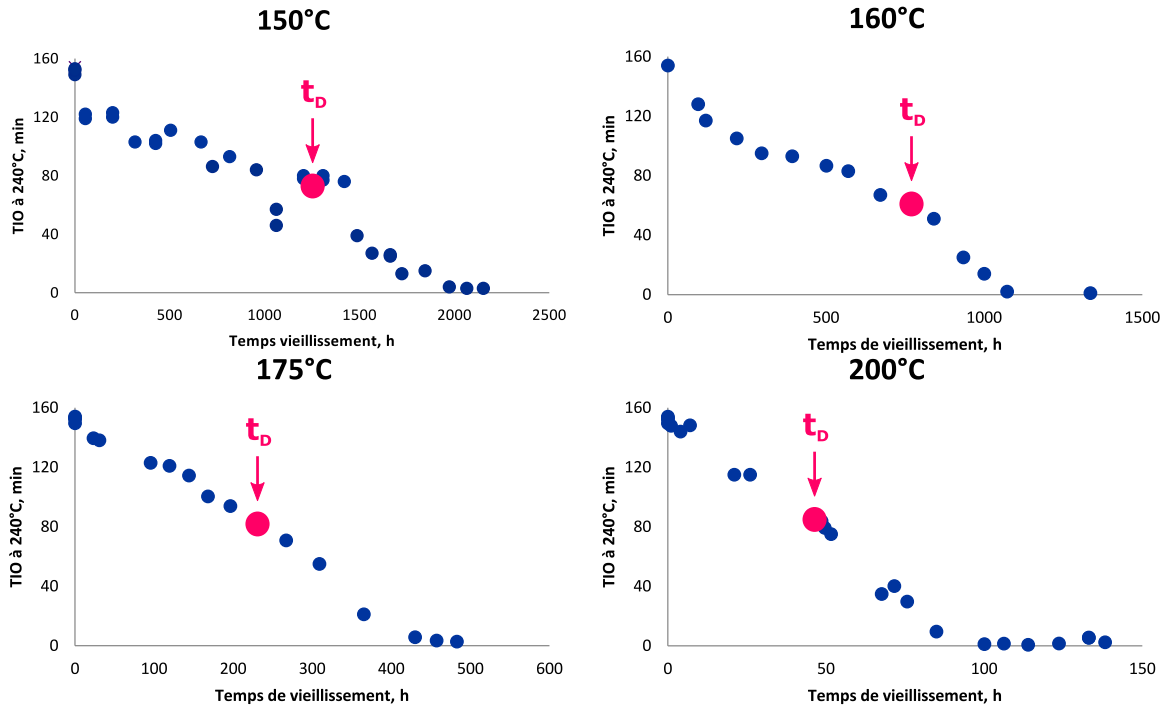


Figure 4.35 – Temps de transition t_D entre les deux étapes de consommation des antioxydants lors du vieillissement thermique dans l'air entre 150 et 200°C du PELX T4.

Température, °C	t_D, h	t_{AH}, h	t_{AO}, h
150	1300	600	1900
160	770	310	1080
175	240	180	420
200	48	42	90

Tableau 4.7 – Temps de consommation totale de l'antioxydant soufré t_D, phénolique t_{AH} et du mélange d'antioxydants soufré et phénolique t_{AO} dans le PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C.

Comme attendu, dans le domaine de températures étudiées, ce temps obéit à une loi d'Arrhenius (Fig.4.36) dont les paramètres sont donnés ci-dessous :

$$t_{0_D} \simeq 2,6 \times 10^{-11}\text{h} \tag{4.117}$$

$$E_{a_D} \simeq -112\text{kJmol}^{-1}. \tag{4.118}$$

Nous remarquons également que la valeur de TIO à ce temps t_D est à peu près identique pour toutes les températures d'exposition étudiées et est égale à environ 70min, ce qui confirme l'hypothèse de la consommation d'une quantité fixe d'antioxydant (soufré) par une réaction chimique.

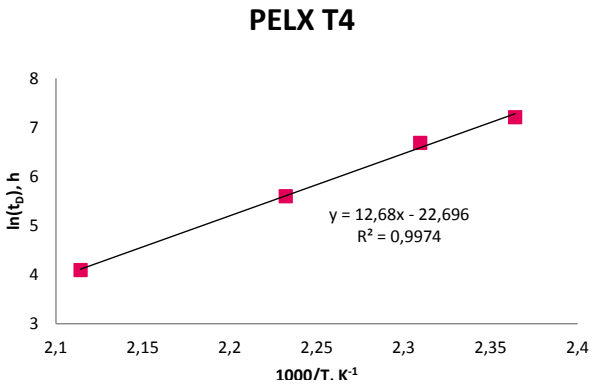


Figure 4.36 – Diagramme d'Arrhenius du temps de consommation totale de l'antioxydant soufré t_D dans le PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C.

Il en résulte que la durée de consommation totale du système de stabilisation s'écrit :

$$t_{AO} = t_D + t_{AH} \tag{4.119}$$

c'est-à-dire que :

$$t_{AH} = t_{AO} - t_D, \tag{4.120}$$

ce qui permet de déterminer graphiquement le temps de consommation de l'antioxydant phénolique des courbes cinétiques d'évolution du TIO au cours du vieillissement thermique (voir Fig.4.37). Les valeurs de t_{AO} et t_{AH} déterminées dans l'air entre 150 et 200°C pour le PELX T4 sont également rapportées au Tab.4.7. Comme attendu, t_{AO} et t_{AH} obéissent à une loi d'Arrhenius (Fig.4.38) dont les paramètres sont donnés ci-

dessous :

$$\begin{aligned} t_{0_{AO}} &\simeq 4,6 \times 10^{-10}\mathrm{h}^{-1} \\ E_{a_{AO}} &\simeq -102\mathrm{kJmol}^{-1} \\ t_{0_{AH}} &\simeq 1,3 \times 10^{-8}\mathrm{h}^{-1} \\ E_{a_{AH}} &\simeq -86\mathrm{kJmol}^{-1}. \end{aligned}$$

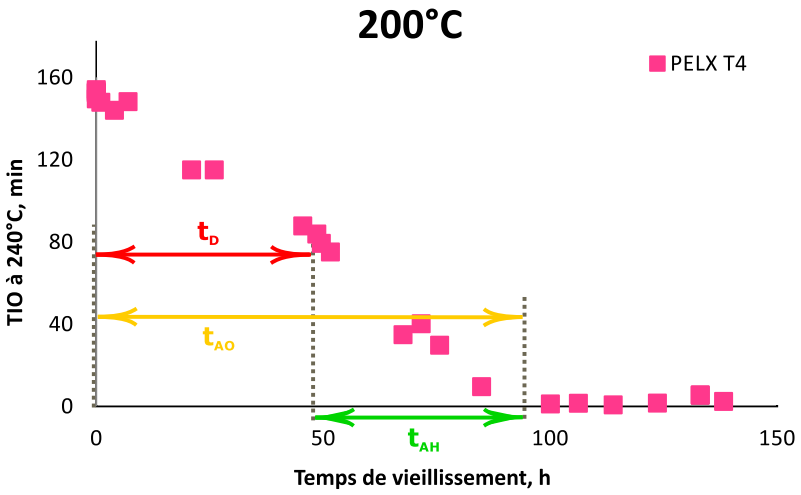


Figure 4.37 – Définition des temps de consommation totale des antioxydants soufré t_D et phénolique t_{AH} sur les courbes cinétiques d'évolution du TIO lors de vieillissement thermique du PELX T4 dans l'air à 200°C.

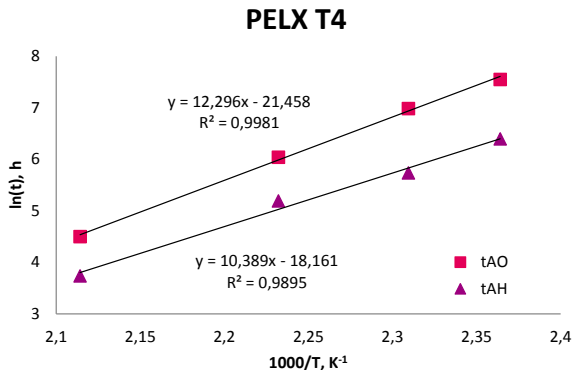


Figure 4.38 – Superposition des diagrammes d'Arrhenius des temps de consommation des antioxydants t_{AO} et t_{AH} pour le PELX T4 dans l'air entre 150 et 200°C.

Il est remarquable que la seconde étape d'évolution du TIO du PELX T4 coïncide presque parfaitement avec l'évolution du TIO du PELX T3, et ceci quelle que soit la température d'exposition (Fig.4.39). Il n'est donc pas étonnant de trouver quasiment la même loi d'Arrhenius pour t_{AH} dans les deux matrices PELX T3 et T4. Ce résultat milite en faveur de la validité de la relation proposée (4.119).

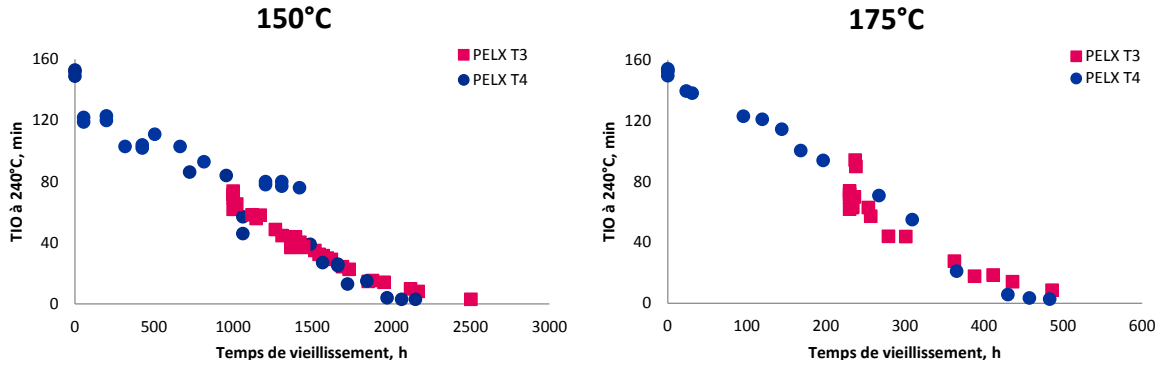


Figure 4.39 – Superposition de l'évolution du TIO du PELX T3 avec la seconde étape d'évolution du TIO du PELX T4 dans l'air à 150 et 175°C.

4.7.2.2 Proposition de modèle cinétique

D'après la relation (4.119), la consommation du système de stabilisation se déroulerait en deux étapes successives et indépendantes. Autrement dit, qu'il n'y aurait pas (ou pratiquement pas) d'interactions entre les actions des deux antioxydants puisque l'antioxydant phénolique rentrerait en réaction une fois que l'antioxydant soufré a été complètement consommé. Cet hypothèse devra être vérifiée *a posteriori*.

Ainsi, la valeur de TIO serait la somme des contributions élémentaires de chaque type d'antioxydant, c'est-à-dire :

$$TIO(t) = TIO_1(t)\theta(t_D - t) + TIO_2(t)\theta(t - t_D), \tag{4.121}$$

où t est le temps de vieillissement, $\theta(t)$ est la fonction de Heaviside qui permet de définir la fonction $TIO(t)$ sur deux segments $t \in [0, t_D]$ et $t \in [t_D, +\infty]$ de manière indépendante, $TIO_1(t)$ est l'évolution temporelle du TIO lors de la première période t_D durant laquelle le premier antioxydant (soufré) est consommé, et $TIO_2(t)$ est

l'évolution temporelle du TIO lors de la seconde période t_{AH} durant laquelle le deuxième antioxydant (phénolique) est consommé.

La construction du modèle cinétique se réduit donc à trouver des expressions mathématiques des fonctions $TIO_1(t)$ et $TIO_2(t)$. Nous avons vu que la seconde étape d'évolution du TIO du PELX T4 est exactement la même que l'évolution du TIO du PELX T3 (Fig.4.39). Cette seconde étape commence à l'instant $t = t_D$ et la valeur de TIO correspondante est :

$$TIO(t_D) \equiv 70\text{min}. \tag{4.122}$$

Il est important de rappeler que cette valeur est quasiment identique à la valeur initiale du TIO du PELX T3, qui est de 68min (équation (4.92)) :

$$TIO_{0_{AH}} \equiv 68\text{min}.$$

Une première condition à satisfaire pour définir la fonction $TIO(t)$ sera donc :

$$TIO(t_D) \equiv TIO_{0_{AH}}. \tag{4.123}$$

Rappelons que L'Irganox PS 802 fl (Fig.2.8) est un antioxydant soufré qui réduit les hydroperoxydes POOH :

$$\text{P}_2\text{S} + \text{POOH} \longrightarrow \text{P}_2\text{S=O} + \text{POH}.$$

Cette réaction bimoléculaire peut être schématisée comme suit :

$$\text{POOH} + \text{D} \longrightarrow \text{produits inactifs}. \qquad k_D$$

Ainsi, l'action stabilisante de cet antioxydant peut être résumée de la manière suivante. Le schéma standard d'oxydation est amorcé par une concentration initiale en hydroperoxydes $[POOH]_0$. Cependant cette concentration en hydroperoxydes est fortement diminuée par l'action de l'antioxydant soufré. Les concentrations résultantes en radicaux $\text{ROO}^{\bullet}$ et $\text{R}^{\bullet}$ sont maintenues à un niveau très bas. Cela prévient et retarde l'auto-accélération brutale de la réaction d'oxydation, mais aussi limite considérablement l'action stabilisante de l'antioxydant phénolique qui est maintenu à une concentration quasiment constante $[\text{AH}]_0$. Ainsi, l'antioxydant soufré D, protège l'antioxydant

phénolique AH au début de l'exposition thermique. Cette façon de décrire les réactions de stabilisation lors de la première étape de vieillissement, permet d'expliquer également pourquoi les deux antioxydants agissent de manière indépendante.

Pour retrouver l'équation cinétique de ce premier régime, supposons que le milieu réactionnel se trouve dans un état stationnaire. Par définition, la concentration en radicaux est constante. Dans ce cas la concentration en hydroperoxydes est également constante :

$$[POOH] \;=\; cste \tag{4.124}$$

La vitesse de consommation de l'antioxydant s'écrit :

$$-\frac{d\,[D]}{dt} = k_D\,[D]\,[POOH]\,. \tag{4.125}$$

La solution de cette équation différentielle s'écrit :

$$[D] = [D]_0 \exp\left(-K_D t\right),$$

où $K_D = k_D\,[POOH] = cste$ est une constante de vitesse apparente du premier ordre avec $[POOH]$ la concentration des hydropéroxydes à l'état stationnaire, et $[D]_0$ est la concentration de l'antioxydant aux tous premiers instants de vieillissement.

La mesure de TIO reflète la concentration en antioxydants, on peut donc écrire :

$$\frac{TIO}{TIO_0} = \frac{[D]}{[D]_0}.$$

Il en résulte que l'évolution de TIO au cours de la première étape suit aussi une loi exponentielle :

$$TIO_D(t) = TIO_{0_D} \exp\left(-K_D t\right). \tag{4.126}$$

Or, la contribution à la valeur de TIO de la première phase $TIO_1(t)$ provient non seulement de la présence de l'antioxydant D donnant la contribution $TIO_D(t)$, mais également de la présence de AH qui, n'est pas consommé lors de cette première étape

et apporte donc une contribution élémentaire constante $TIO_{0_{AH}}$. Il vient donc :

$$TIO_1(t) = TIO_{0_D} \exp(-K_D t) + TIO_{0_{AH}}. \tag{4.127}$$

Cependant, il apparait clairement, sur les courbes cinétiques de TIO du PELX T4, que la fin de la première étape n'est pas correctement décrite par l'équation (4.127), qui prédit un ralentissement plus important de la vitesse de diminution de TIO (c'est-à-dire de la vitesse de consommation de l'antioxydant D) que l'expérience (Fig.4.40). Autrement dit, la consommation finale de l'antioxydant D est plus rapide que prévue par l'équation (4.127).

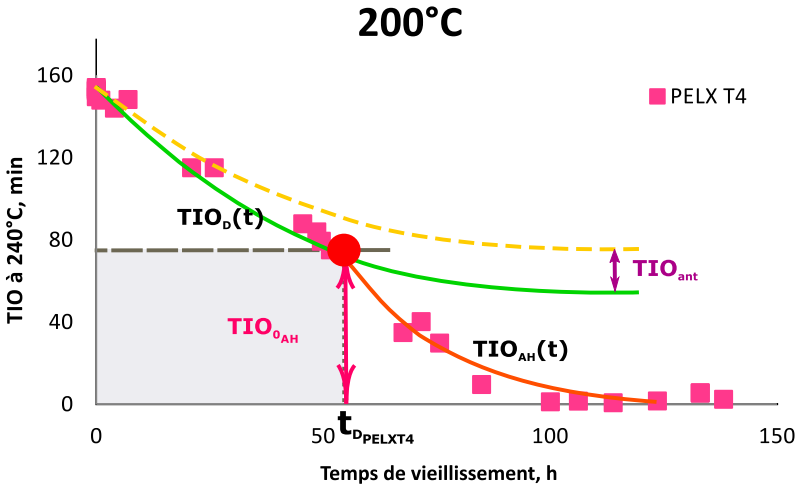


Figure 4.40 – Construction de la fonction $TIO(t)$ pour le PELX T4 stabilisé par un mélange d'antioxydants soufré et phénolique.

Il apparait donc que non seulement l'antioxydant AH ne protègerait pas l'antioxydant D en fin de première étape, mais il pourrait également contribuer à l'accélération de sa consommation.

Une manière simple de décrire ce phénomène serait :

$$TIO_1(t) = TIO_{0_D} \exp(-K_D t) - TIO_{ant} + TIO_{0_{AH}}. \tag{4.128}$$

avec $TIO_{ant} \simeq 17$min quelle que soit la température d'exposition.

La fonction décrite ci-dessus est valable jusqu'au temps $t = t_D$ de transition entre les deux étapes de consommation du système d'antioxydants. Au-delà, comme c'est

l'antioxydant phénolique AH qui est consommé à son tour, le modèle cinétique est le même que celui du PELX T3 (voir les équations (4.110) et (4.113)). Ce modèle s'écrit :

$$TIO_2(t) = TIO_{0_{AH}} \exp\left(-K_{AH}t\right). \tag{4.129}$$

Il reste à déterminer les valeurs de $TIO_{0_{AH}}$ et de K_{AH} pour le PELX T4. Rappelons que la valeur à partir de laquelle démarre la seconde étape a déjà été rapportée dans l'équation (4.122).

Le terme TIO_{ant} peut être interprété comme un effet antagoniste entre les deux types d'antioxydant. En effet, à $t = 0$, on peut écrire :

$$TIO(0) = TIO_1(0) = TIO_{0_D} - TIO_{ant} + TIO_{0_{AH}}, \tag{4.130}$$

c'est-à-dire que la valeur initiale de TIO du PELX T4 est inférieure à la somme des contributions élémentaires des deux antioxydants considérés séparément :

$$TIO_{exp}(0) < TIO_{0_D} + TIO_{0_{AH}}.$$

On serait donc en présence d'un effet antagoniste. Cet effet pourrait être expliqué par le mécanisme d'action de l'antioxydant phénolique. En effet, il est probable qu'une faible concentration en antioxydant phénolique soit tout de même consommée au cours de la première étape créant ainsi une concentration supplémentaire en hydropéroxydes, qui va donc accélérer la consommation de l'antioxydant soufré :

$$\mathrm{POO^{\cdot}} + \mathrm{AH} \longrightarrow \mathrm{POOH} + \text{produit inactif.}$$

Cette petite quantité d'antioxydant soufré est probablement consommée très vite par les hydroperoxydes qui peuvent être produits lors de la réaction de stabilisation par AH.

Au final, l'expression du TIO du PELX T4 s'écrit :

$$\begin{aligned} TIO(t) &= \theta(t_D - t)TIO_1(t) + \theta(t - t_D)TIO_2(t) \\ &= \theta(t_D - t)(TIO_{0_D}e^{-K_D t} - TIO_{ant} + TIO_{0_{AH}}) + \\ &\quad \theta(t - t_D)TIO_{0_{AH}}e^{-K_{AH}(t-t_D)}. \end{aligned} \tag{4.131}$$

Cette équation sera utilisée pour prédire l'évolution de TIO au cours du vieillissement thermique du PELX T4.

4.7.2.3 Validation du modèle

Les résultats des simulations par l'équation (4.131) des courbes cinétiques d'évolution du TIO au cours du vieillissement thermique du PELX T4 sont présentés sur la Fig.4.41. On constate une bonne adéquation entre la théorie et l'expérience.

Les deux paramètres du modèle qui ont été ajustés à l'aide des données expérimentales, aux quatre températures de vieillissement étudiées sont : K_D et K_{AH}. Ces deux constantes de vitesse apparentes obéissent à une loi d'Arrhenius (Fig.4.42) dont les paramètres d'Arrhenius sont :

$$\begin{aligned} K_{D_0} &\simeq 5,5 \times 10^9 \mathrm{h}^{-1} \\ E_{a_{K_D}} &\simeq 103 \mathrm{kJmol}^{-1} \\ K_{AH_0} &\simeq 2,6 \times 10^9 \mathrm{h}^{-1} \\ E_{a_{K_{AH}}} &\simeq 95 \mathrm{kJmol}^{-1}. \end{aligned}$$

Comme attendu, les paramètres d'Arrhenius de K_{AH} sont du même ordre de grandeur pour les matrices PELX T3 et T4 (équations (4.115) et (4.116)).

Le modèle cinétique décrit parfaitement les 2 étapes de consommation du mélange d'antioxydants dans l'ordre suivant : d'abord l'antioxydant soufré puis l'antioxydant phénolique. Tous les antioxydants phénoliques sont consommés quand la valeur du TIO est égale à celle de la matrice PELX pure. Comme mentionné précédemment à 240°C, $TIO_{PEpur} = 0,5\mathrm{min}$. Autrement dit, la valeur de t_{AO} est définie par le critère suivant :

$$TIO(t_{AO}) \equiv 0,5\mathrm{min}. \tag{4.132}$$

L'expression de $TIO(t)$, telle que définie par (4.131) n'est pas inversible en raison de la présence de la fonction de Heaviside $\theta(t)$. En revanche, il est possible d'inverser la relation de $TIO_2(t)$ (4.129) pour accéder à la valeur de t_{AH} :

$$0,5\,\mathrm{min} = TIO_{0_{AH}} \exp\left(-K_{AH} t_{AH}\right), \tag{4.133}$$

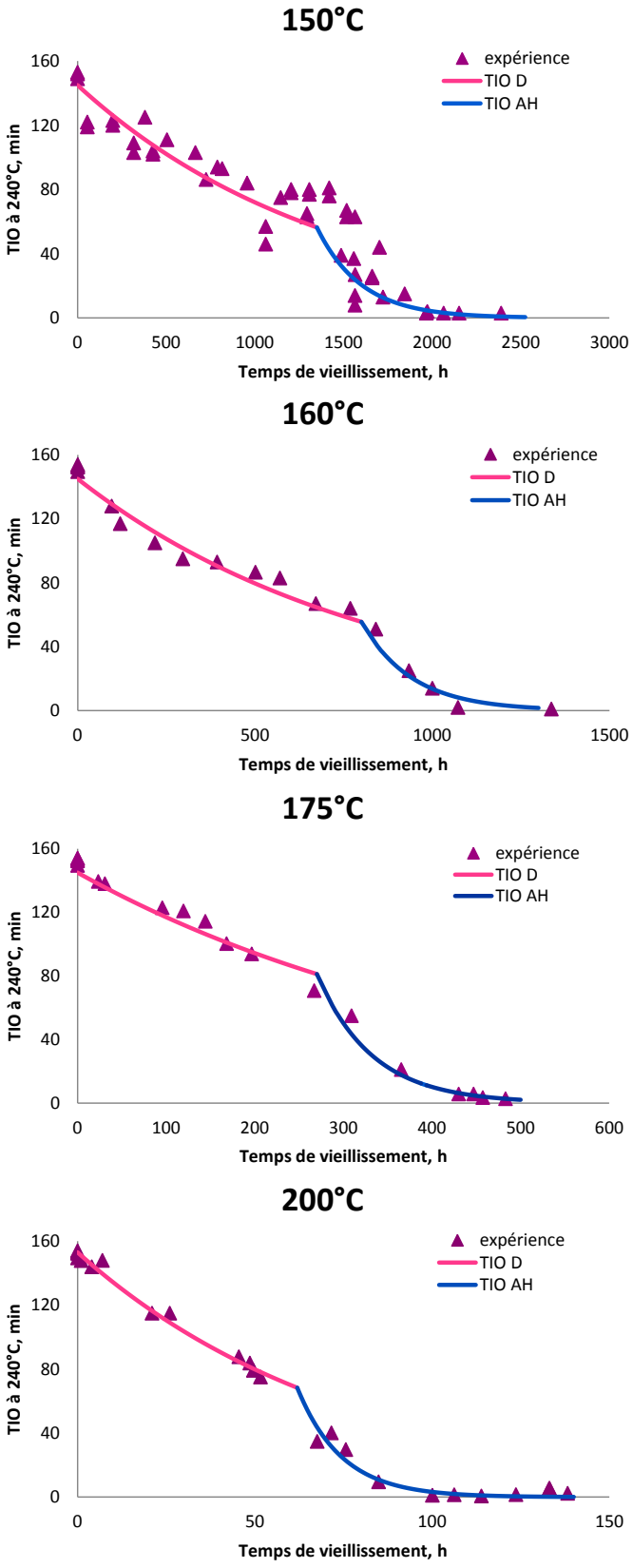
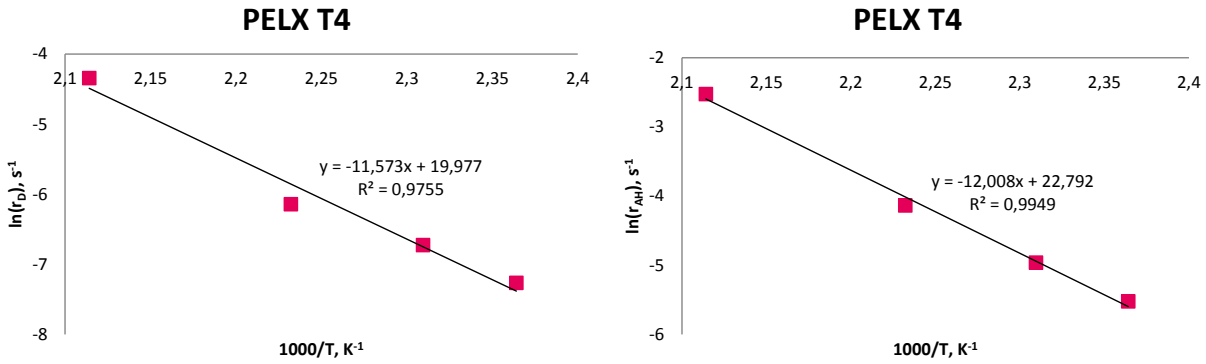


Figure 4.41 – Courbes cinétiques d'évolution du TIO du PELX T4 lors de son vieillissement thermique dans l'air entre 150 et 200°C. Comparaison entre la théorie (ligne continue) et l'expérience (triangles).



(a) (b)

Figure 4.42 – Diagramme d'Arrhenius des constantes de vitesse K_D et K_{AH} du PELX T4 entre 150 et 175°C.

d'où :

$$t_{AH} = -\frac{1}{K_{AH}} \ln\left(\frac{0,5\text{min}}{TIO_{0_{AH}}}\right). \tag{4.134}$$

De même, et est possible d'inverser la relation de $TIO_1(t)$ pour accélérer à la valeur de t_D :

$$0,5\text{min} + TIO_{0_{AH}} = TIO_{0_D} exp\left(-K_D t_D\right) - TIO_{ant} + TIO_{0_{AH}},$$

d'où :

$$t_D = -\frac{1}{K_D} \ln\left(\frac{0,5\text{min} + TIO_{ant}}{TIO_{0_D}}\right).$$

Au final, la valeur de t_{AO} est la somme de t_{AH} et t_D, soit :

$$t_{AO} = -\frac{1}{K_{AH}} \ln\left(\frac{0,5\text{min}}{TIO_{0_{AH}}}\right) - \frac{1}{K_D} \ln\left(\frac{0,5\text{min} + TIO_{ant}}{TIO_{0_D}}\right). \tag{4.135}$$

Ainsi, le modèle cinétique permet non seulement de prédire l'évolution de TIO du PELX T4, mais aussi de calculer le temps de consommation totale du mélange d'antioxydants (équation (4.135)) et d'en déduire la durée de vie du PELX T4 (équation (4.108)).

Dans cette étude, t_{AO} est la grandeur à utiliser pour définir le potentiel de vie restant du câble électrique dans ses conditions réelles d'utilisation sur véhicule. Pour conclure, il faut remarquer que le modèle cinétique proposé pour les PELX T3 et T4 est relativement simple et, contrairement aux approches habituellement adaptées au

laboratoire, contourne le problème de la prise en compte de tous les chemins réactionnels possibles lors de la dégradation chimique du matériau et du calcul de la concentration de toutes les espèces intermédiaires, ce qui peut, en effet, paraître très lourd. Cette simplicité est considérée comme un point fort de l'approche thermique décrite au paragraphe 4.7. Elle est d'ailleurs très appréciée des industriels car elle peut être facilement implémentée dans leurs codes de calcul pour prendre en compte la durabilité des matériaux constitutifs dès la conception des câbles électriques.

4.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons suivi le vieillissement thermique dans l'air de deux matrices PELX avec des compositions en antioxydants différentes à l'aide de quatre techniques analytiques complémentaires : la spectrométrie IR-TF, la mesure du TIO, la traction uniaxiale et la spectroscopie diélectrique. Les résultats des échantillons vieillis avec et sans conducteur de cuivre ont été comparés. Nous avons conclu que la présence de l'âme métallique ne modifie pas la cinétique de consommation des antioxydants pour la matrice PELX protégée contre l'oxydation par un mélange de phénol encombré et de sulfure organique. Cette conclusion est en cohérence avec l'état de l'art. En revanche, les ions de cuivre influencent la cinétique de thermo-oxydation. En effet, la décomposition des hydroperoxydes est catalysée par la présence de cuivre. En revanche, pour la matrice PELX protégée par le phénol seul, il semblerait que le cuivre ait un effet sur la cinétique de consommation de l'antioxydant. Cette hypothèse devrait être confirmée par une campagne d'analyses complémentaires.

Nous avons proposé un modèle cinétique simple pour décrire la consommation des antioxydants. Ce modèle ne prend pas en compte la perte physique (par diffusion et/ou évaporation) des antioxydants. Les simulations ont été confrontées aux données expérimentales, ce qui a permis de vérifier la validité du modèle. Les différents paramètres du modèle ont aussi pu être identifiés. Le modèle a mis en évidence un léger effet antagoniste entre les mécanismes d'action des deux antioxydants. En effet, la valeur initiale du TIO du PELX T4 est inférieure à la somme des contributions élémentaires des deux antioxydants considérés séparément.

Les résultats des essais macroscopiques ont été discutés compte tenu des acquis du modèle. Comme attendu, le PE perd ses propriétés mécaniques probablement en raison d'un processus prédominant de coupures de chaîne qui survient au terme de la période d'induction, c'est-à-dire après consommation totale des antioxydants. La cinétique de coupures de chaîne étant thermo-activée, la durée de vie des gaines d'isolation en PELX est significativement réduite par une élévation de la température.

En revanche, la spectroscopie diélectrique n'a pas révélé de changements importants de la constante diélectrique ε' alors que, dans la même échelle de temps, l'al-

longement à la rupture A_R atteint une valeur quasi nulle. L'évolution faible de ε' est due à une accumulation lente des groupements polaires au cours du vieillissement thermique. En revanche, la tangente des pertes diélectriques $\tan\delta$ semble être plus sensible aux changements de polarité. Elle augmente légèrement au terme de la période d'induction à l'oxydation t_{ind}. A notre connaissance, il n'existe pas de relation structure-propriété non-empirique pour $\tan\delta$, c'est-à-dire de lien quantitatif entre l'évolution entre structure à l'échelle moléculaire et l'évolution de $\tan\delta$. L'établissement de ce lien théorique pourrait faire l'objet de recherches ultérieures. Les techniques expérimentales utilisant la haute tension pourrait se révéler plus sensibles aux changements de polarité. Cependant, une tension de l'ordre de 1kV (utilisée pour les tests diélectriques dans la norme [5]) n'est pas rencontrée en pratique sur un véhicule, sauf en situation de court-circuit.

Nous nous sommes également focalisés sur potentiel de vie restant des câbles électriques en conditions réelles d'utilisation sur un véhicule, c'est-à-dire soumis à des cycles thermiques répétés . Nous avons montré qu'il existe une corrélation simple entre le temps de consommation totale des antioxydants et la durée de vie des gaines d'isolation en PELX. Cette loi a été introduite dans le modèle cinétique. Ainsi, le modèle peut maintenant être utilisé pour prédire l'état de dégradation et la durée de vie des gaines d'isolation en PELX en service.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était multiple. D'une part, il s'agissait de mieux comprendre les mécanismes de vieillissement thermique des gaines d'isolation des câbles électriques automobile en PVC et PELX en conditions réelles d'utilisation. D'autre part, il s'agissait de dériver de ces mécanismes un modèle cinétique de vieillissement thermique pouvant être utilisé par l'industrie automobile, notamment lors de la conception et du dimensionnement des faisceaux électriques. Dans la première partie, nous avons étudié le vieillissement thermique de deux gaines d'isolation en PVC de compositions différentes. Trois mécanismes de vieillissement ont été considérés : la perte physique du plastifiant, la deshydrochloruration et l'oxydation. Les analyses physicochimiques ont permis de conclure que la perte physique du plastifiant était de loin le mécanisme de dégradation prédominant. Le modèle hétérogène que nous avons proposé permet de restituer l'évolution des grandeurs physiques pertinentes à différentes échelles structurales du matériau : la concentration en plastifiant et la perte de masse du matériau à l'échelle microscopique, la température de transition vitreuse T_g à l'échelle macromoléculaire, et l'allongement à la rupture A_R et à l'échelle macroscopique. Dans ce modèle, le matériau est constitué de deux phases :

- une phase de matrice PVC faiblement plastifiée qui est donc caractérisée par une température de transition vitreuse T_g plus haute que souhaité;
- une phase du plastifiant pur dispersée dans la matrice PVC sous forme de nodules, qui assure les propriétés mécaniques demandées au matériau (A_R).

Ce modèle donne accès à la concentration critique de la phase non-dissoute $[Insol]_c$, qui est de l'ordre de $0,2\text{mol}\text{L}^{-1}$ pour les deux matériaux, définie comme la concentration de plastifiant en-dessous de laquelle le matériau devient extrêmement fragile

et n'est donc plus apte à subir déformations en traction supérieures à typiquement 50%. Le modèle a aussi donné accès aux valeurs du coefficient d'évaporation β_h du DnDP et du TiDTM et du coefficient de diffusion D_p du TiDTM. Notons que, à notre connaissance, ces valeurs ne sont pas disponibles dans la littérature pour les trimellitates et en particulier, pour le TiDTM. Elles s'inscrivent dans la tendance générale observée pour tous les plastifiants du PVC : les coefficients d'évaporation et de diffusion sont inversement proportionnels à la masse molaire (c'est-à-dire à la taille) du plastifiant. D'une manière plus générale, le modèle cinétique permet de mieux comprendre le phénomène de plastification du PVC. En effet, nous voyons qu'au-delà d'une certaine concentration cinétique, l'ajout de plastifiant ne diminue plus la température de transition vitreuse T_g du matériau en raison de sa relative insolubilité. Nous notons également que le modèle proposé est pertinent pour les deux systèmes PVC/plastifiant étudiés. En effet, il rend compte du changement de régime cinétique de perte physique dû à la grande différence de morphologie (nombre de branches hydrocarbonées) et de taille (masse molaire) des deux plastifiants. Rappelons que la perte physique du DnDP est contrôlée par son évaporation, alors que celle du TiDTM est contrôlée par sa diffusion.

Nous avons également étudié l'influence possible de l'âme métallique lors du vieillissement thermique des gaines d'isolation en PVC. Les données expérimentales ont révélé que le cuivre ne modifie pas (ou peu) la cinétique de vieillissement thermique. Par spectroscopie diélectrique, nous avons observé que la constante diélectrique ε' et la tangente des pertes diélectriques $\tan\delta$ diminuent au cours du vieillissement thermique du PVC. Il s'agit d'une conséquence directe de la perte physique du plastifiant car cette molécule facilite la mobilité électronique et par conséquent, les phénomènes de polarisation. L'accumulation des polyènes est beaucoup trop lente pour pouvoir compenser la diminution de ces deux grandeurs diélectriques.

La comparaison de l'évolution des propriétés diélectriques et mécaniques lors du vieillissement thermique a permis de conclure que la fragilisation de la gaine d'isolation (pour $A_R = 50\%$) est le critère de fin de vie le plus pertinent [178], car il est atteint bien avant une évolution significative des propriétés diélectriques.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes focalisés sur le vieillissement thermique de deux gaines d'isolation en PELX de compositions différentes. Les principaux mécanismes de dégradation pour ces deux matériaux sont la consommation de l'antioxydant suivie de la réaction d'oxydation de la matrice PELX. Nous avons montré que la fragilisation de la matrice PELX (pour $A_R = 50\%$) intervient au terme de la période d'induction, c'est-à-dire quand la totalité des antioxydants a été consommée. Ainsi, la modélisation cinétique du vieillissement thermique revient à la modélisation cinétique de la consommation des antioxydants. Dans le cas de la matrice PELX stabilisée par l'antioxydant phénolique seul, nous avons développé un modèle cinétique basé sur l'approche théorique de Buchachenko *et al.* [176]. Ce modèle part de l'hypothèse que tous les radicaux peroxyles formés lors de l'étape de propagation se terminent en réagissant avec l'antioxydant phénolique. Dans le cas de la matrice PELX stabilisée par un mélange d'antioxydants soufré et phénolique, nous avons ajouté dans ce modèle le rôle de "fusible" joué par l'antioxydant soufré, c'est-à-dire que ce dernier empêche l'amorçage de l'oxydation en réduisant les hydroperoxydes et protège aussi l'antioxydant phénolique au début du vieillissement thermique. Une fois que ce dernier est entièrement consommé, l'antioxydant phénolique commence alors à réagir avec les radicaux peroxyles créés lors de l'étape de propagation de l'oxydation de la même manière que dans le modèle établi pour l'antioxydant phénolique seul. Ce modèle prédit fidèlement la cinétique de consommation des antioxydants dans les deux matrices PELX étudiées. Un léger effet antagoniste entre les actions des deux antioxydants a été constaté. A l'aide des données expérimentales mesurées aux différentes échelles structurales (par spectrométrie IR-TF, DSC et traction uniaxiale), nous avons déterminé trois temps équivalents caractérisant la durée de la période d'induction : le temps de consommation totale des antioxydants (t_{AO}), le temps d'induction à l'oxydation (t_{ind}) et le temps de début de fragilisation (t_{fr_i}). Nous avons également montré qu'il existe une corrélation simple entre la durée de la période d'induction et le temps de fragilisation ($t_{fr_{50}}$) des gaines d'isolation en PELX. Ainsi, le modèle cinétique permet non seulement de calculer la durée de consommation totale des antioxydants, mais aussi la durée de vie des gaines d'isolation en PELX.

Finalement, l'évolution des propriétés mécaniques (A_R) et diélectriques (ε' et $\tan\delta$) lors du vieillissement thermique ont été comparées. Comme pour le PVC, il s'est avéré que le critère de fin de vie le plus pertinent est d'ordre mécanique. Une fois que les antioxydants sont consommés, l'allongement à la rupture A_R chute brutalement, tandis que la constante diélectrique ε' reste inchangée et que l'augmentation de $\tan\delta$ n'a pas encore commencée. La concentration des produits d'oxydation n'est donc pas suffisamment élevée pour faire évoluer sensiblement les propriétés diélectriques du matériau.

Comme pour le PVC, nous avons exploré l'effet possible de l'âme métallique lors du vieillissement thermique des gaines d'isolation en PELX. Nous avons trouvé que le cuivre ne modifie probablement pas (ou peu) la cinétique de vieillissement thermique.

Pour les deux types de matériaux (PVC et PELX), nous avons recherché un indicateur de vieillissement pertinent pour caractériser le potentiel de vie restant du matériau. Il s'agit de la concentration de la phase non-dissoute du plastifiant $[Insol]$ pour le PVC, et de la concentration des antioxydants (exprimée au travers du TIO) pour le PELX.

Malgré ces résultats prometteurs, obtenus grâce aux outils de prédiction du vieillissement thermique développés lors de cette thèse, certaines questions sont restées en suspens, ouvrant ainsi la voie à des perspectives de recherche. Tout d'abord, le modèle de perte physique du plastifiant prédit la présence de nodules de plastifiant pur dans une matrice PVC faiblement plastifiée. Or, leur détection à température ambiante par imagerie MEB s'est révélée impossible. En réalisant l'imagerie à froid en particulier, en dessous de la température de transition vitreuse du plastifiant, nous aurions probablement pu les observer. L'imagerie AFM pourrait également être utile à cet effet.

La deuxième amélioration à apporter concerne les données fournies par la spectrométrie IR-TF qui ont servi à déduire la concentration globale en plastifiant. Cette technique employée en mode ATR donne en effet accès à la concentration des espèces recherchées à une profondeur optique limitée en-dessous de la surface du matériau, alors que le modèle calcule les concentrations globales en plastifiant moyennées sur toute l'épaisseur de la gaine d'isolation. Ainsi, dans le cas du modèle de perte de plastifiant contrôlée par la diffusion, pour affiner les prédictions et améliorer la pré-

cision d'identification des paramètres β_h et D_p, nous aurions pu réaliser les profils de concentration du plastifiant dans l'épaisseur sur les sections radiales des isolants par la cartographie IR-TF en mode ATR. Ces profils pourrait également nous permettre d'étudier l'effet de la vitrification sur les valeurs de ces coefficients dans les couches superficielles des gaines en PVC.

La force prédictive de notre approche peut être améliorée en développant un modèle mécanique calculant l'influence des nodules de plastifiant pur sur les propriétés mécaniques des gaines en PVC, en particulier sur leur allongement à la rupture. Il existe certainement, en mécanique des composites, des lois de comportement qui pourraient être utilisées pour atteindre cet objectif. Le modèle mécanique pourrait être interfacé avec le modèle cinétique pour prédire sans aucun empirisme la durée de vie deux gaines d'isolation en PVC.

Nous avons vu que le cuivre peut potentiellement être un facteur d'accélération du vieillissement thermique du PELX. Une étude détaillée de la décomposition des hydroperoxydes (c'est-à-dire de la réaction d'amorçage) catalysée par les ions métalliques, et la prise en compte de cette réaction dans la modélisation cinétique, est un sujet d'actualité dans l'industrie des câbles électriques.

Deux questions relatives à la perte de masse des gaines en PVC restent en suspens, car elles dépassent le cadre de cette thèse. Par quel mécanisme la deshydrochloruration contribue-t-elle de façon aussi significative à la perte de masse du PVC T3? Comment l'oxygène accélère-t-il la deshydrochloruration?

Le dernier axe de perspectives qui s'ouvre est sur les propriétés diélectriques et leur évolution lors du vieillissement thermique. Nous avons vu que pour deux types de matériaux (PVC et PELX), le vieillissement thermique influence de manière plus significative les propriétés mécaniques que les propriétés diélectriques. Néanmoins, il est possible de trouver une relation structure-propriété pour les paramètres diélectriques qui prédit l'évolution de ε' causée par l'apparition des espèces oxydées polaires (A.140). La validité de cette relation pourrait être d'abord testée sur la matrice PELX car les différents produits d'oxydation formés pendant son vieillissement thermique (hydroxyles et carbonyles) sont relativement bien identifiés maintenant. Avec la connaissance de l'évolution de la concentration de ces produits d'oxydation, la prédiction

de l'évolution de ε' devient possible en utilisant notamment la relation (A.140).

La spectroscopie diélectrique n'est peut-être pas l'outil le plus sensible pour caractériser la dégradation thermique du PELX et du PVC. Ce diagnostic pourrait être complété de manière avantageuse par des essais sous haute tension, ou encore par des mesures de la conductivité ou de résistivité électrique.

Communications et publications

T.Saivon, J.Grandvuillemin, X.Colin. Physico-chemical modeling of insulating materials used in automotive harness: Taking into account of ageing while sizing. *Advances Automotive Cabling 2014*, 24-26 juin 2014, Sindelfingen, Allemagne.

T.Salivon, X.Colin, J.Grandvuillemin. Thermo-oxidative degradation of PVC and XLPE used in electrical insulation. *Modification, Degradation and Stabilization of Polymers (MoDeSt) 2014*, 31 août – 4 septembre 2014, Portoroz, Slovenia.

T.Slivon, R.Comte, X.Colin. Ageing of PVC cable insulators used in automotive industry. Heterogeneos modeling of the physical loss of plasticizer. *Polymer Degradation and Discussion Group (PDDG) 2015*, 30 août – 3 septembre 2015, Stockholm, Suède.

T.Salivon, R.Comte, X.Colin. Degradation of XLPE and PVC cable insulators. *2015 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, 2015, p.656-659, DOI: 10.1109/CEIDP.2015.7352022.

Annexes

A.1 Classes thermiques des câbles électriques dans un véhicule

Classe	T_S : Température de service (°C)	Environnement	Application type (*)	T_E : Température d'essai (°C)
T_1	- 40 à + 85	Exposé à des sources de chaleur modérée	• Planche de bord/combiné • Compartiment électronique sous capot moteur	100
T_2	- 40 à + 100	Exposé à des sources de chaleur importante mais non fixe sur elle	• A moins de 20 cm d'une vitre sans protection intermédiaire • Sous capot moteur fixé à la caisse et à plus de 30 cm du moteur	125
T_3	- 40 à + 125	Très exposé à des sources de chaleur importante mais non fixe sur elle	• Sous capot moteur	150
T_4	- 40 à + 150	Circuit d'huile moteur	-	175
T_5	- 40 à + 175	Source très importante de chaleur en liaison directe avec le faisceau	Sous capot moteur ou fonction type équipement freinage ou à moins de 10 cm de l'échappement	200
T_6	- 40 à + 200			225
T_7	- 40 à + 225	Sources de chaleur identifiées comme haute température	Sous capot moteur ou fonction spécifique type sonde de température ou pot catalytique. L'utilisation de ces conducteurs se fera à l'issue d'essais en profil de mission réalisés par les services expérimentation de PSA avec validation de l'R.D.T (Responsable de Domaine Transversal).	250
T_8	- 40 à + 250			275

(*) Les applications citées sont données à titre indicatif, mais la liste n'est pas exhaustive.

Figure A.1 – Environnement thermique d'un faisceau électrique en fonction de son emplacement dans un véhicule. T1-T8 sont les classes thermiques coerrespondantes [5].

A.2 Vieillissement et impact sur les propriétés diélectriques

A.2.1 PE et PVC

En utilisant les valeurs du Tab.A.1 et en appliquant les formules (1.42) et (1.43), on obtient les valeurs suivantes de la constante diélectrique ε du PE et du PVC :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{PE_{P_{LL}}} &\simeq 2,20 \\ \varepsilon_{PE_{P_V}} &\simeq 2,16 \\ \varepsilon_{PVC_{P_{LL}}} &\simeq 3,28 \\ \varepsilon_{PVC_{P_V}} &\simeq 3,10. \end{aligned}$$

Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs expérimentales $\varepsilon_{PE} \simeq 2,25 - 2,35$ et $\varepsilon_{PVC} \simeq 2,8 - 3,3$ rapportées dans la littérature [35], [179], [126], [159].

N	Groupe	P_{LL} cm^3/mol	P_V
1	$-CH_2-$	4,65	20,64
1	$-CHCl-$	13,7	90,00

Tableau A.1 – Contribution à la polarisation des groupes fonctionnels constituant le PELX et le PVC [35].

A.2.2 Plastifiants

La même approche peut être adoptée pour les plastifiants DnDP et TiDTM des PVC T2 et T3 respectivement. Pour ces deux molécules organiques, l'utilisation des valeurs du Tab.A.2 et l'application des formules (1.42) et (1.43) donne :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{DnDP_{P_{LL}}} &\simeq 2,52 \\ \varepsilon_{DnDP_{P_V}} &\simeq 2,64 \\ \varepsilon_{TiDTM_{P_{LL}}} &\simeq 2,47 \\ \varepsilon_{TiDTM_{P_V}} &\simeq 2,64. \end{aligned}$$

Pour les diélectriques pratiquement apolaires, la relation de Maxwell se vérifie:

$$\varepsilon = n^2$$

où n est l'indice de réfraction. La valeur de l'indice de réfraction du DnDP et TiDTM donnée par le fournisseur de plastifiant (Sigma Aldrich) est $n_{D_{DnDP}} \approx n_{D_{TiDTM}} \simeq 1,4805$. Soit :

$$n^2_{D_{DnDP}} \approx n^2_{D_{TiDTM}} \simeq 2,21. \tag{A.136}$$

Cette valeur est proche des deux valeurs de ε_{DnDP} et ε_{TiDTM} calculées précédemment.

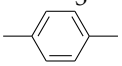
DnDP	TiDTM	Groupement	P_{LL}, cm^3/mol	P_V,
18	27	$-CH_2-$	4,65	17,66
2	3	$-CH_3$	5,64	20,64
1	1		25,0	128,6
2	3	>C=O	10,0	65
2	3	$-O-$	5,2	30

Tableau A.2 – Contribution à la polarisation des groupes fonctionnels constituant le DnDP et le TiDTM [35].

A.2.3 Constante diélectrique du mélange de plusieurs phases

Nous avons vu qu'il existe un grand nombre de lois pour prédire la constante diélectrique d'un milieu effectif ε_{eff} constitué de plusieurs phases connaissant leur pro-

Matériau	Phases	$\varepsilon_{eff,s}$ (1.46)	$\varepsilon_{eff,p}$ (1.45)
XLPE T3	PE+talc	2,20	3,67
XLPE T4	PE+talc	2,21	3,94
PVC T2	PVC+DnDP	1,46	3,65
PVC T3	PVC+TiDTM	1,44	4,05
PVC T2	PPVC+CaCO3	1,49	3,67
PVC T3	PPVC+CaCO3	1,29	4,20

Tableau A.3 – Valeurs de ε_{eff} calculées avec les lois $\varepsilon_{eff,s}$ et $\varepsilon_{eff,p}$, (PPVC pour PVC plastifié).

priétés respectives. Nous avons choisi d'utiliser, parmi les relations (1.45)-(1.47) proposées dans la partie bibliographique, les deux lois les plus simples (1.46) et (1.45) car les autres nécessitent la connaissance de paramètres supplémentaires dont les valeurs ne sont pas à notre disposition. Les deux matrices PELX sont composées de deux phases : la matrice polymère et les charges minérales (talc). En revanche, les deux matrices PVC contiennent trois phases : la matrice, le plastifiant et les charges. Pour calculer le ε_{eff} pour ces dernières, il faut d'abord calculer ε_{eff} du PVC plastifié avant d'ajouter la contribution des charges minérales. La comparaison des valeurs théoriques

Substance	$\varepsilon_{P_{LL}}$	ε_{P_v}	ε_{exp}	Réf.	n_D	n_D^2	ρ, g/cm^3
PE	2,20	2,16		2,3 [35]	1,51	2,28	0,915-0,935
PVC	3,28	3,10		3,4 [35]	1,53	2,34	1,38-1,4
DnDP	2,52	2,64	-	4,45 [180]	1,48	2,19	0,95
TiDTM	2,47	2,64	-	4,22 [180]	1,48	2,21	0,972-0,978
$CaCO_3$ solide	-	-	-	9,1 [181]	6,1-9,1	37,2-82,8	2,83
$CaCO_3$ broyé	-	-	-	2,4 [181]	-	-	2,83
$CaCO_3$ poudre	-	-	-	6,36 [181]	-	-	2,83
$Mg(OH)_2$	-	-	-	-	1,5	2,430	2,33
$Al(OH)_3$	-	-	-	5,4	2,2	4,84	2,42
talc broyé	-	-	-	9,41 [181]	1,58-1,6	2,52-2,56	2,58-2,83
PVC T2	-	-	2,8-3,5	cette étude	-	-	1,349
PVC T3	-	-	2,8-3,5	cette étude	-	-	1,294
XLPE T3	-	-	3,8-4,5	cette étude	-	-	1,278
XLPE T4	-	-	3,8-4,8	cette étude	-	-	1,344

Tableau A.4 – Valeurs de ε calculées et mesuréses expérimentalement comparaison avec les données bibliographiques ou l'indice de réfraction.

et mesurées (Tab.A.4) permet de conclure qu'un branchement en parallèle ($\varepsilon_{eff,p}$) décrit mieux les propriétés diélectriques des gaines d'isolation étudiées. Le tableau A.4 recueille toutes les données concernant la constante diélectrique des polymères purs et formulés, ainsi que leurs adjuvants.

A.3 Cas de plusieurs espèces polaires dans un polymère

Considérons le cas où plusieurs sortes d'espèces i contribuent à la polarisation d'une matrice polymère. La relation d'additivité molaire s'écrit :

$$P = \sum_i N_i \alpha_i E_{l_i}, \tag{A.137}$$

avec α_i la polarisabilité moléculaire de l'espèce i, N_i est la concentration de l'espèce i dans le mélange, E_{l_i} le champ local vu par chaque espèce i. Supposons que $E_{l_i} = E$ c'est-à-dire toutes les espèces 'voient' le même champ local qui est identique au champ appliqué. Ainsi, on peut écrire :

$$P = \varepsilon_0 E(\varepsilon - 1). \tag{A.138}$$

Pour exprimer la polarisabilité α_i, nous pouvons écrire la relation de Clausius-Mossotti (1.41) pour chaque espèce i, dans une substance pure:

$$\frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + 2} = \frac{N_{i_0} \alpha_i}{3\varepsilon_0}, \tag{A.139}$$

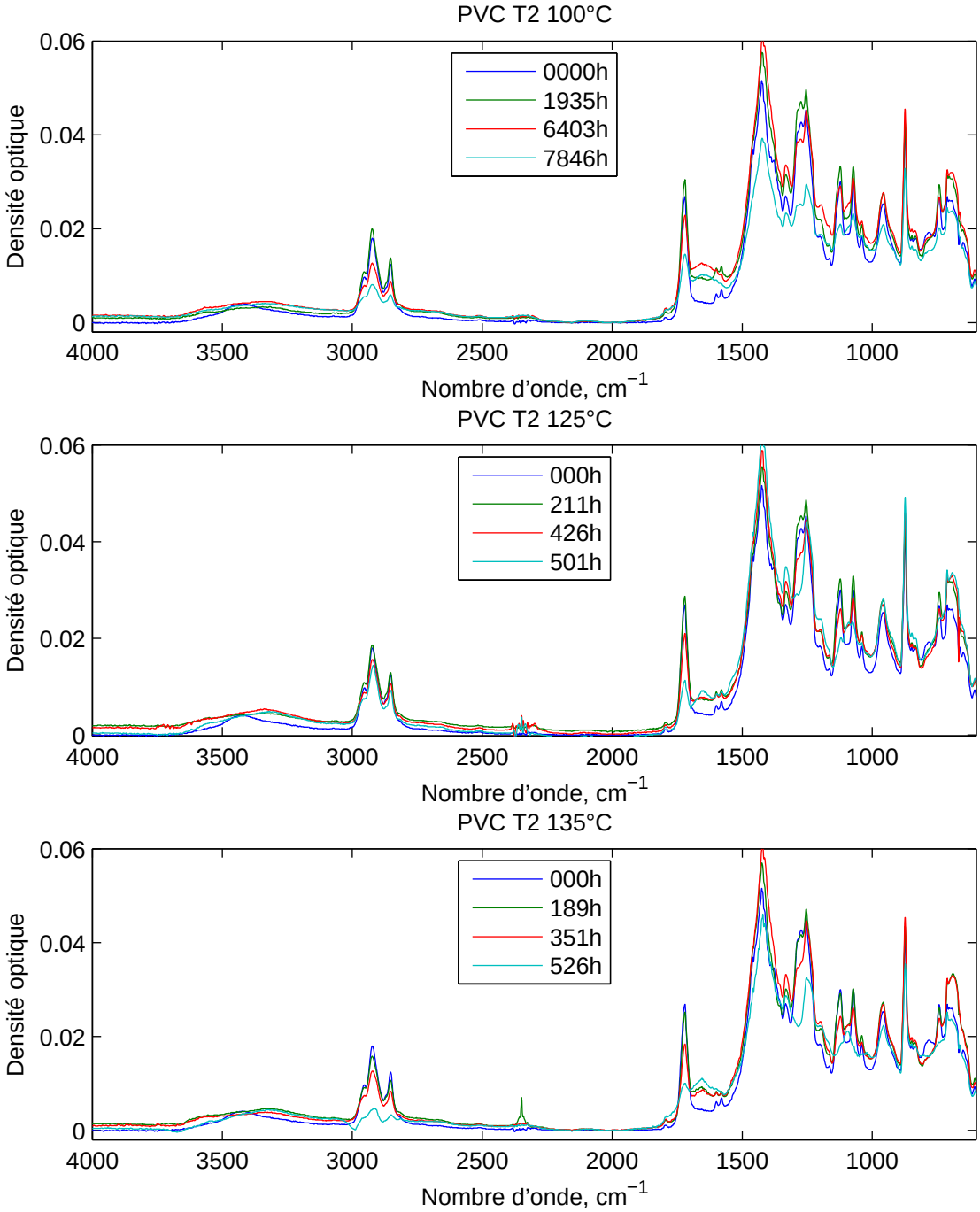
où ε_i, α_i et N_{i_0} sont la constante diélectrique, la polarisabilité et le nombre par unité de volume de la substance constitué uniquement de l'espèce i. En introduisant les relations (A.138) et (A.139) dans (A.137), nous obtenons:

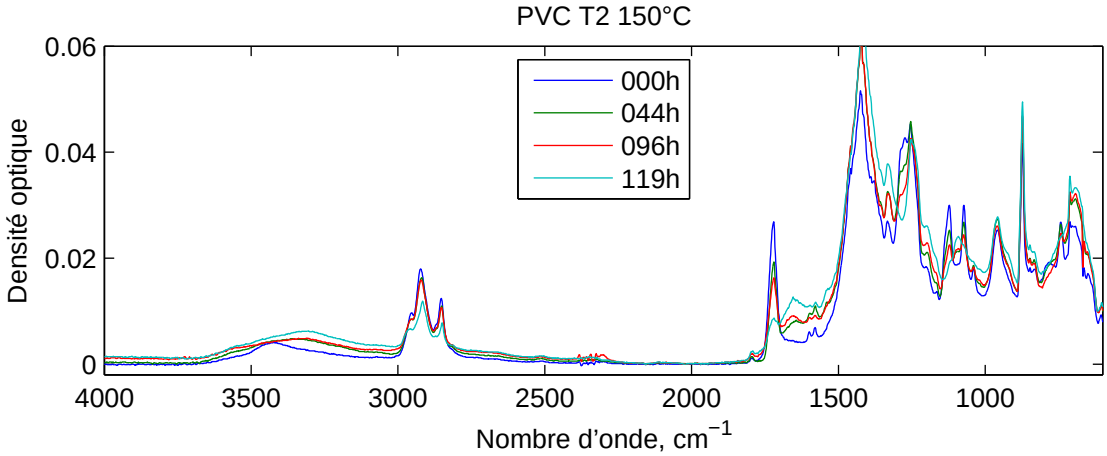
$$\varepsilon_s = 1 + 3\Sigma_i \frac{N_i}{N_{i_0}} \frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + 2}. \tag{A.140}$$

Cette formule est valable pour un mélange homogène composé de plusieurs espèces i à condition que toutes les espèces 'voient' le même champ local $\mathbf{E}_{l_i}$ (équation (1.37)), ε_s est la constante diélectrique résultante. Le terme $\dfrac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + 2}$ peut également être exprimé à l'aide de l'équation (1.42).

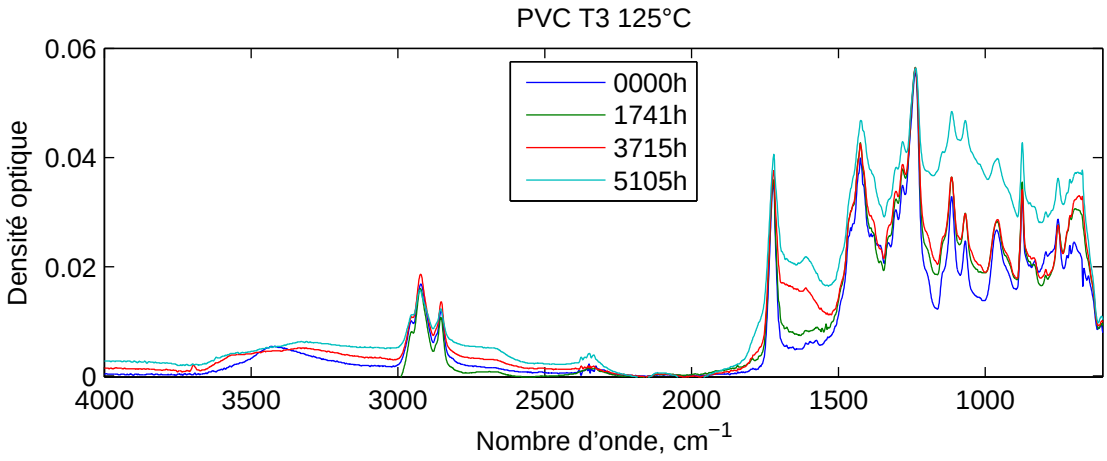
A.4 Évolution des spectres IR-TF au cours du vieillissement thermique

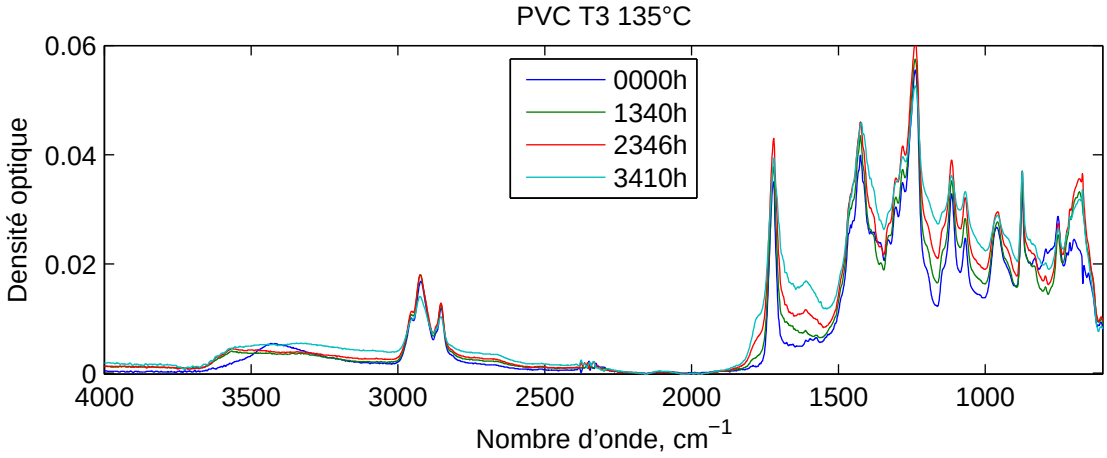
A.4.1 PVC T2 sans âme métallique

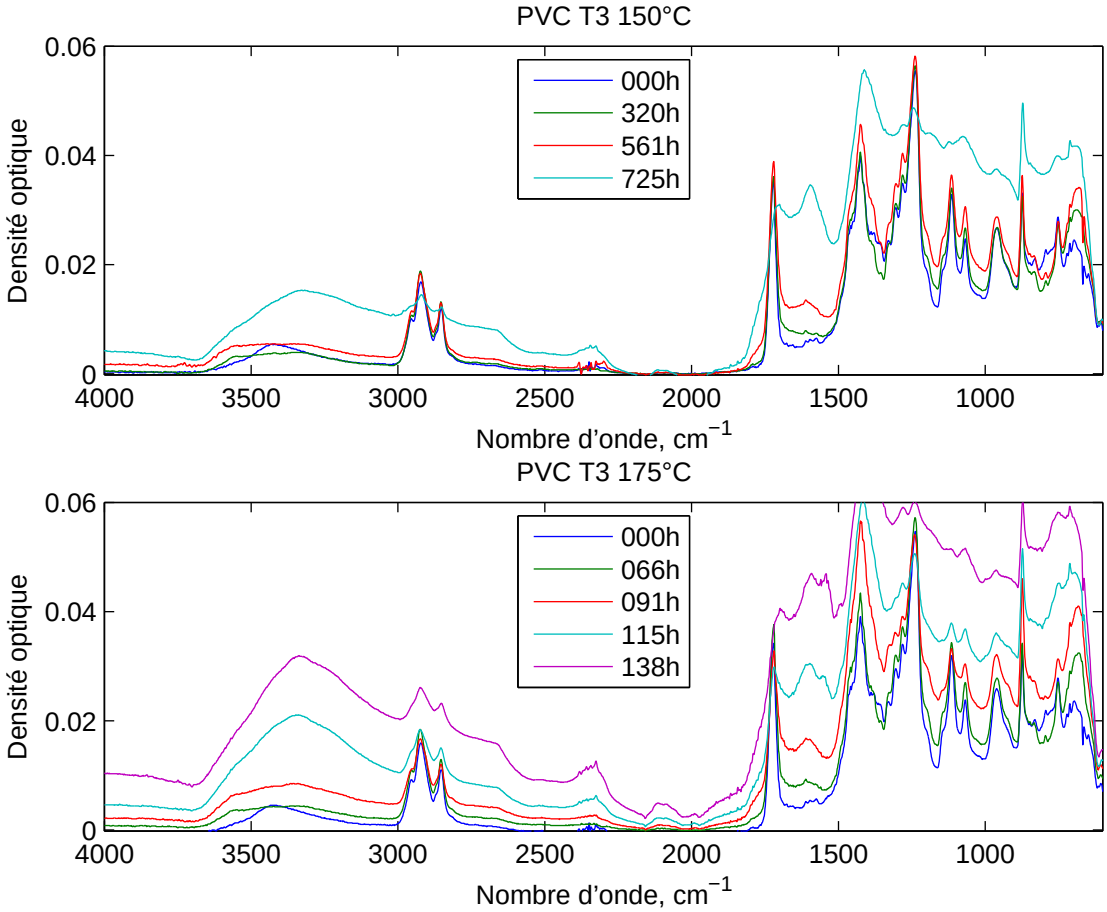




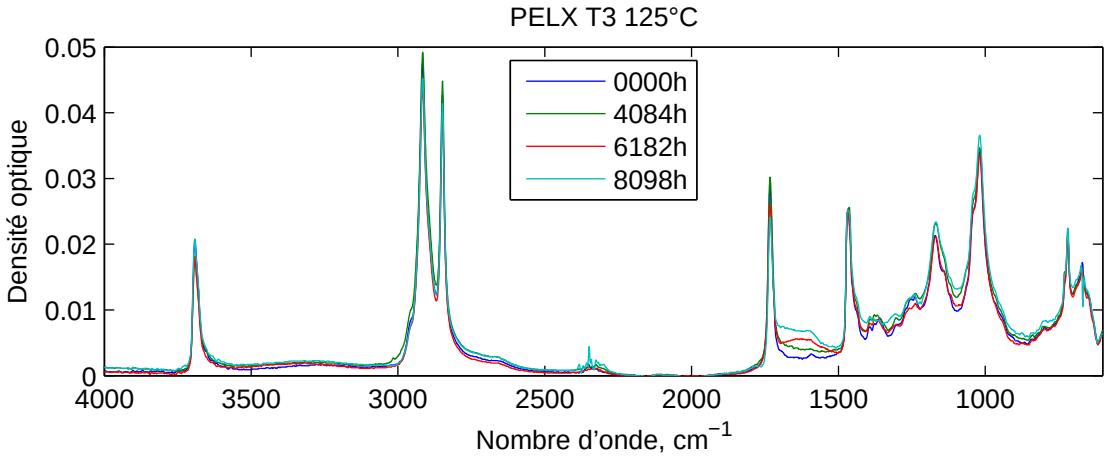
A.4.2 PVC T3 sans âme métallique

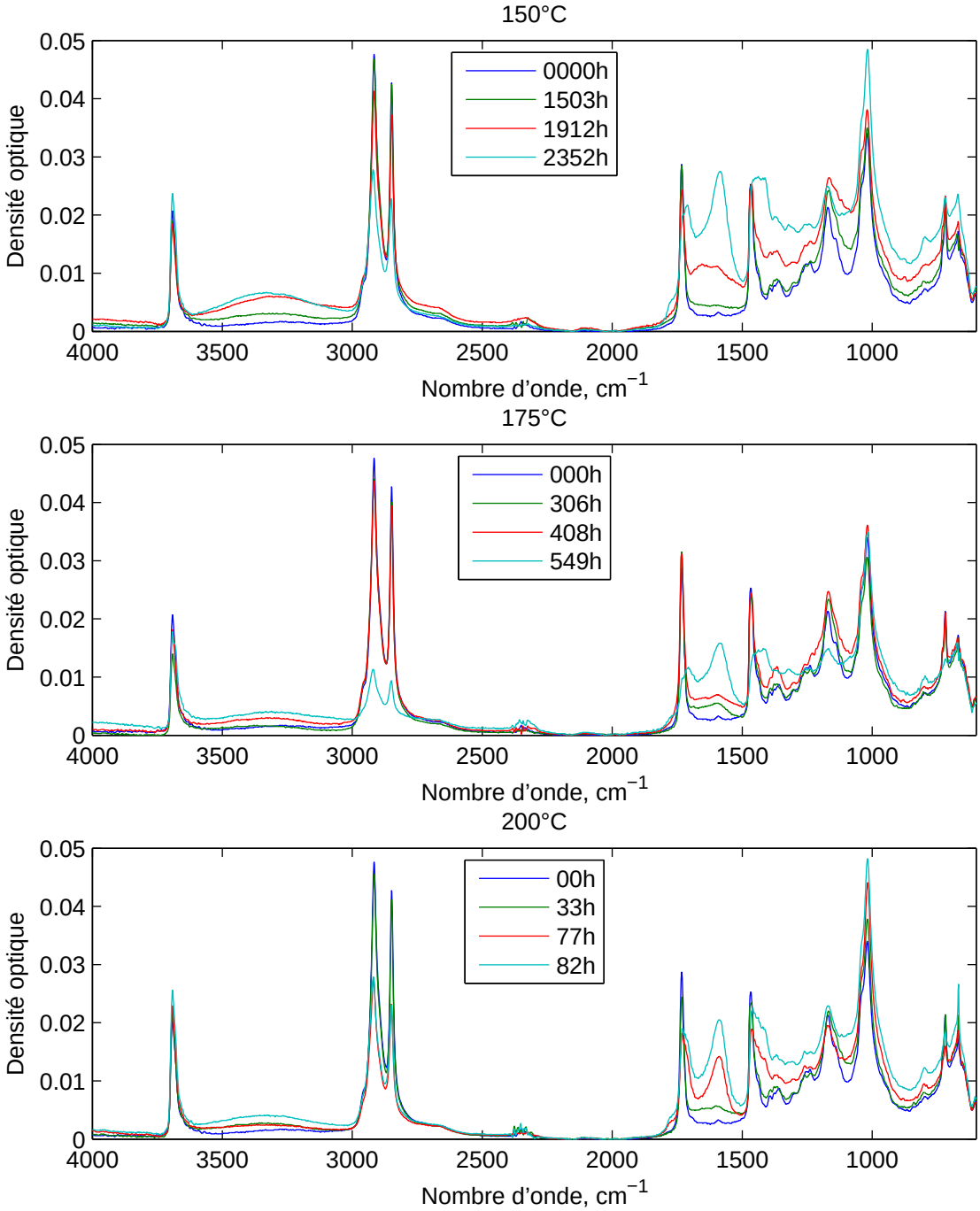




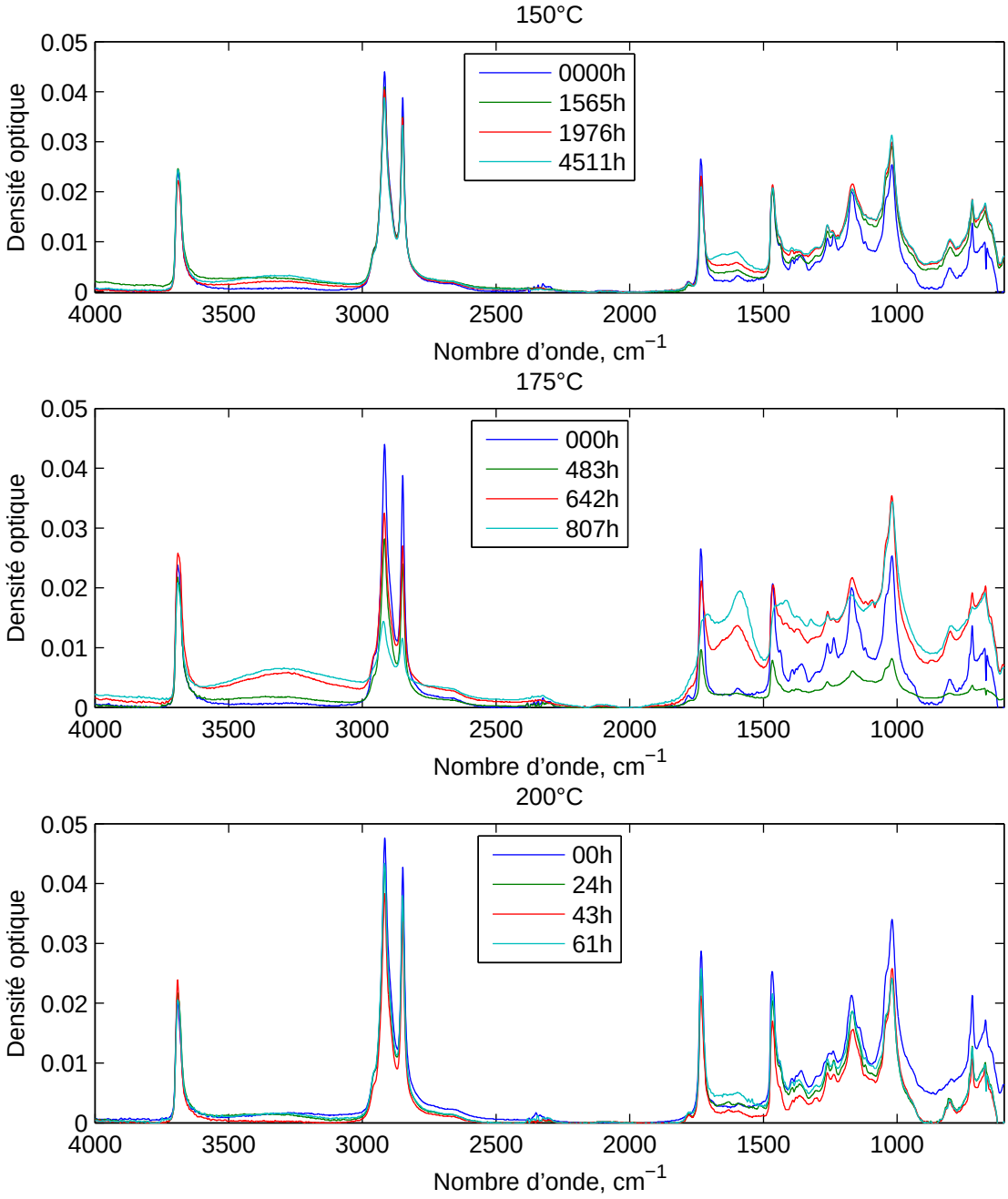


A.4.3 PELX T3 sans âme métallique




150°C
0000h
1503h
1912h
2352h
Densité optique
Nombre d'onde, cm^{-1}
175°C
000h
306h
408h
549h
Densité optique
Nombre d'onde, cm^{-1}
200°C
00h
33h
77h
82h
Densité optique
Nombre d'onde, cm^{-1}

A.4.4 PELX T4 sans âme métallique



A.5 Modélisation du vieillissement thermique du PVC T2

Modèle hétérogène d'évaporation du plastifiant

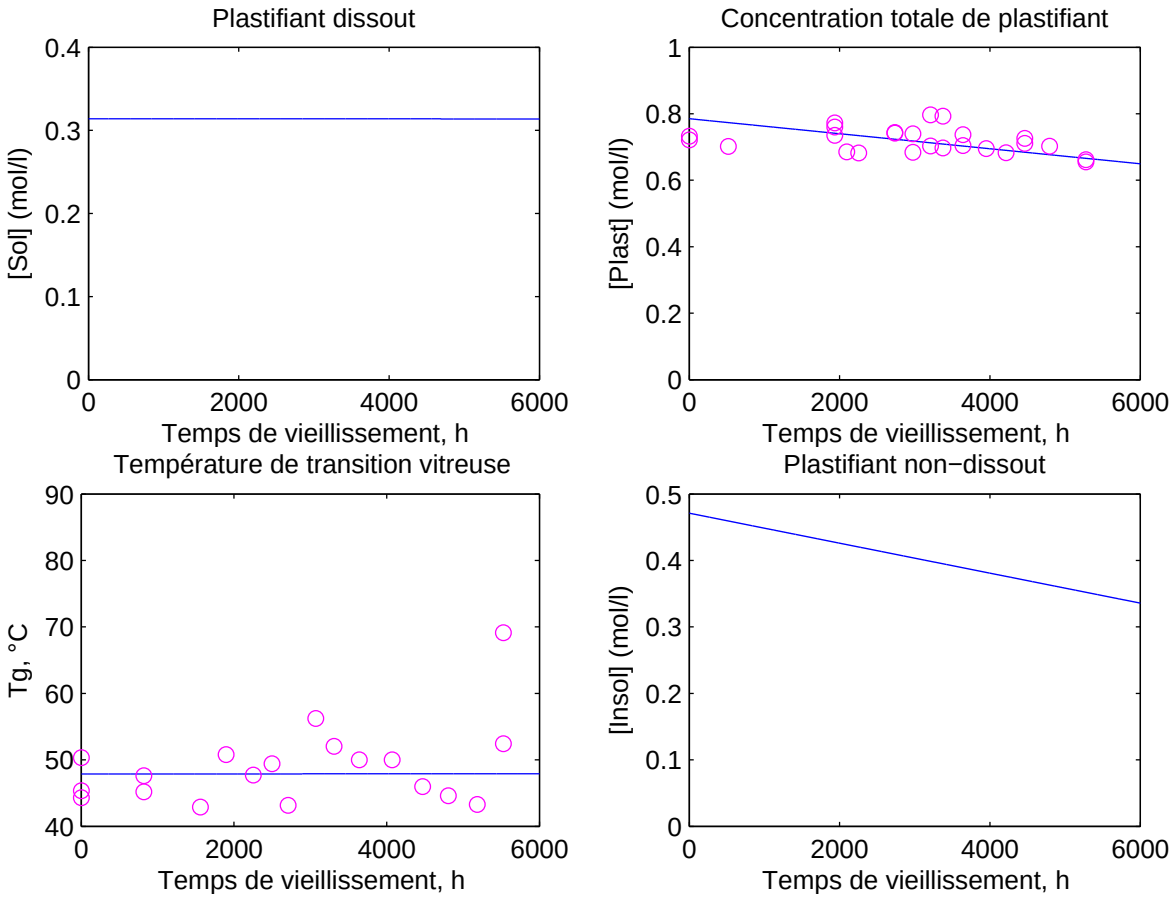


Figure A.2 – Modélisation de l'évaporation du plastifiant DnDP lors de vieillissement thermique à 100°C du PVC T2 (ligne continue). Comparaison avec les résultats expérimentaux (cercles).

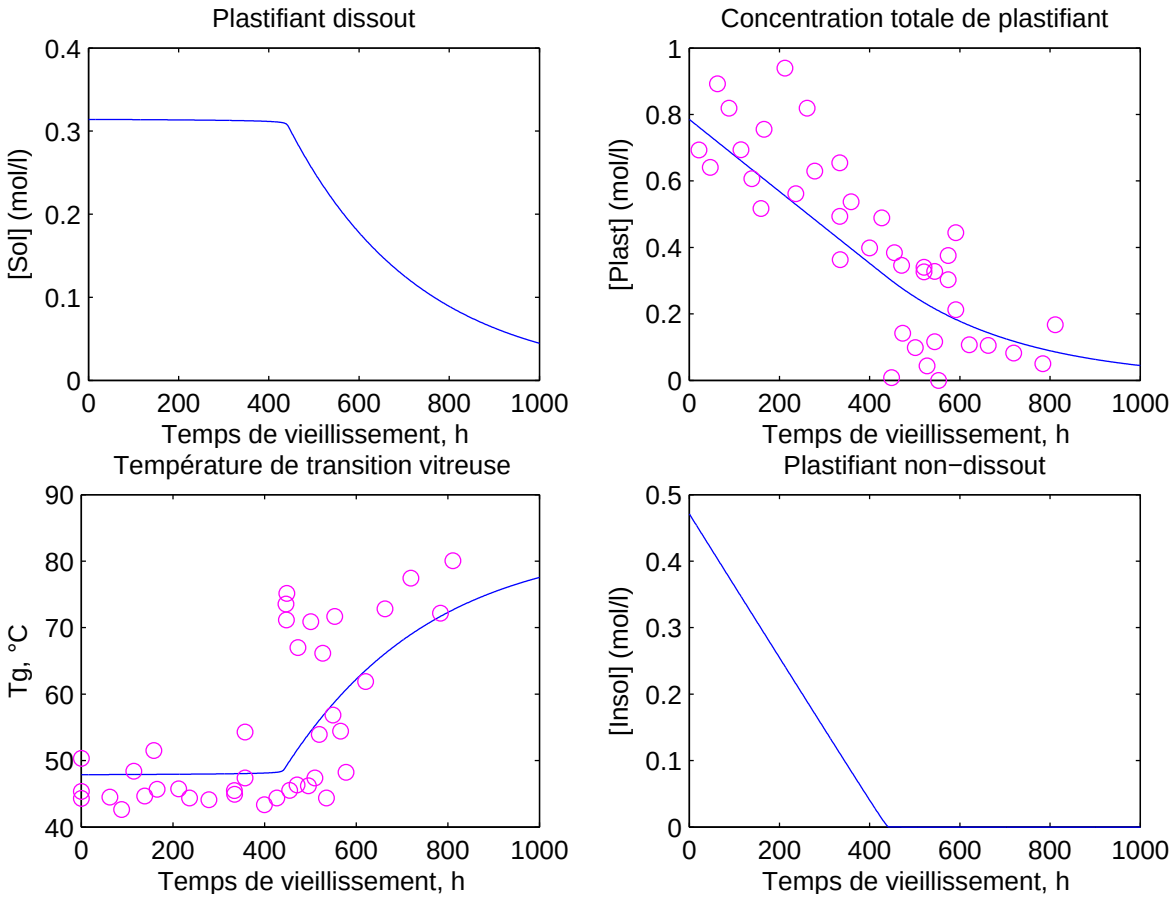


Figure A.3 – Modélisation de l'évaporation du plastifiant DnDP lors de vieillissement thermique à 125°C du PVC T2 (ligne continue). Comparaison avec les résultats expérimentaux (cercles).

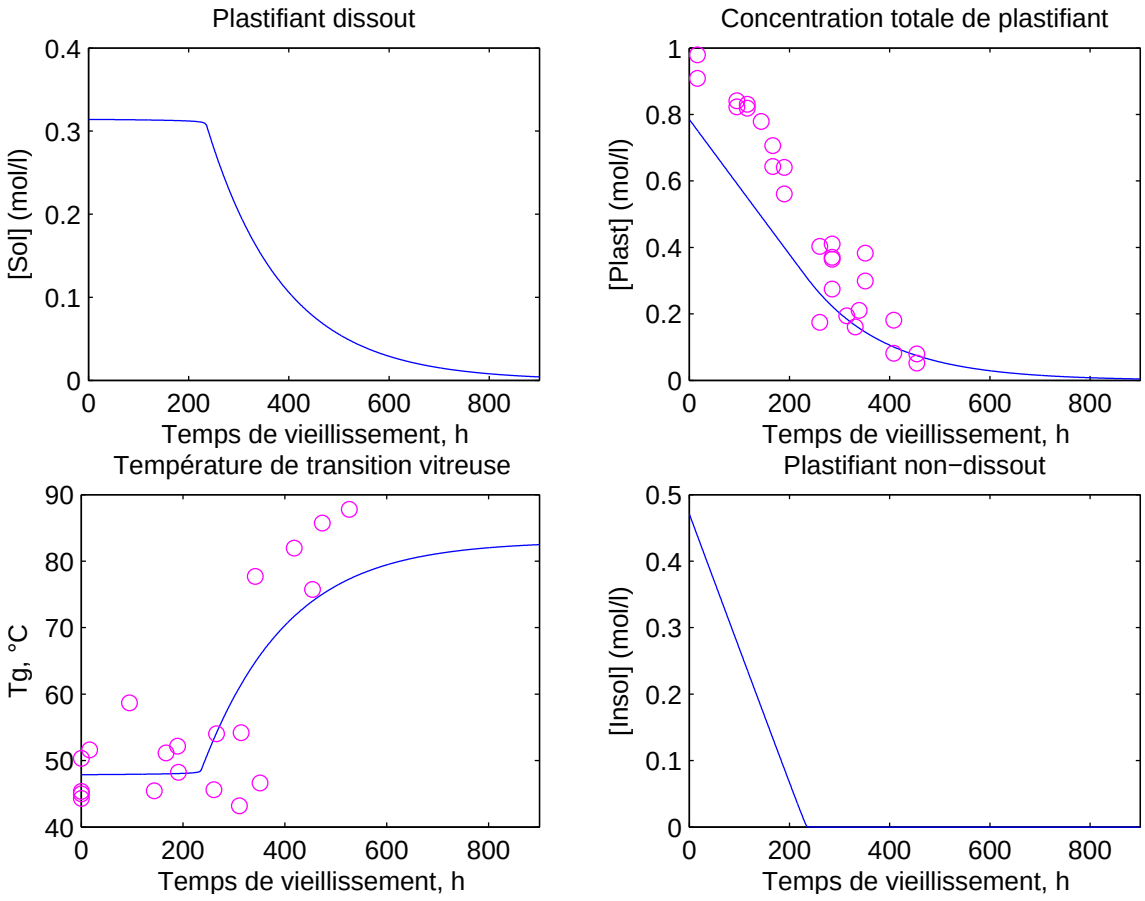


Figure A.4 – Modélisation de l'évaporation du plastifiant DnDP lors de vieillissement thermique à 135°C du PVC T2 (ligne continue). Comparaison avec les résultats expérimentaux (cercles).

A.6 Modélisation du vieillissement thermique du PVC T3

Modèle hétérogène du perte physique du plastifiant par la diffusion

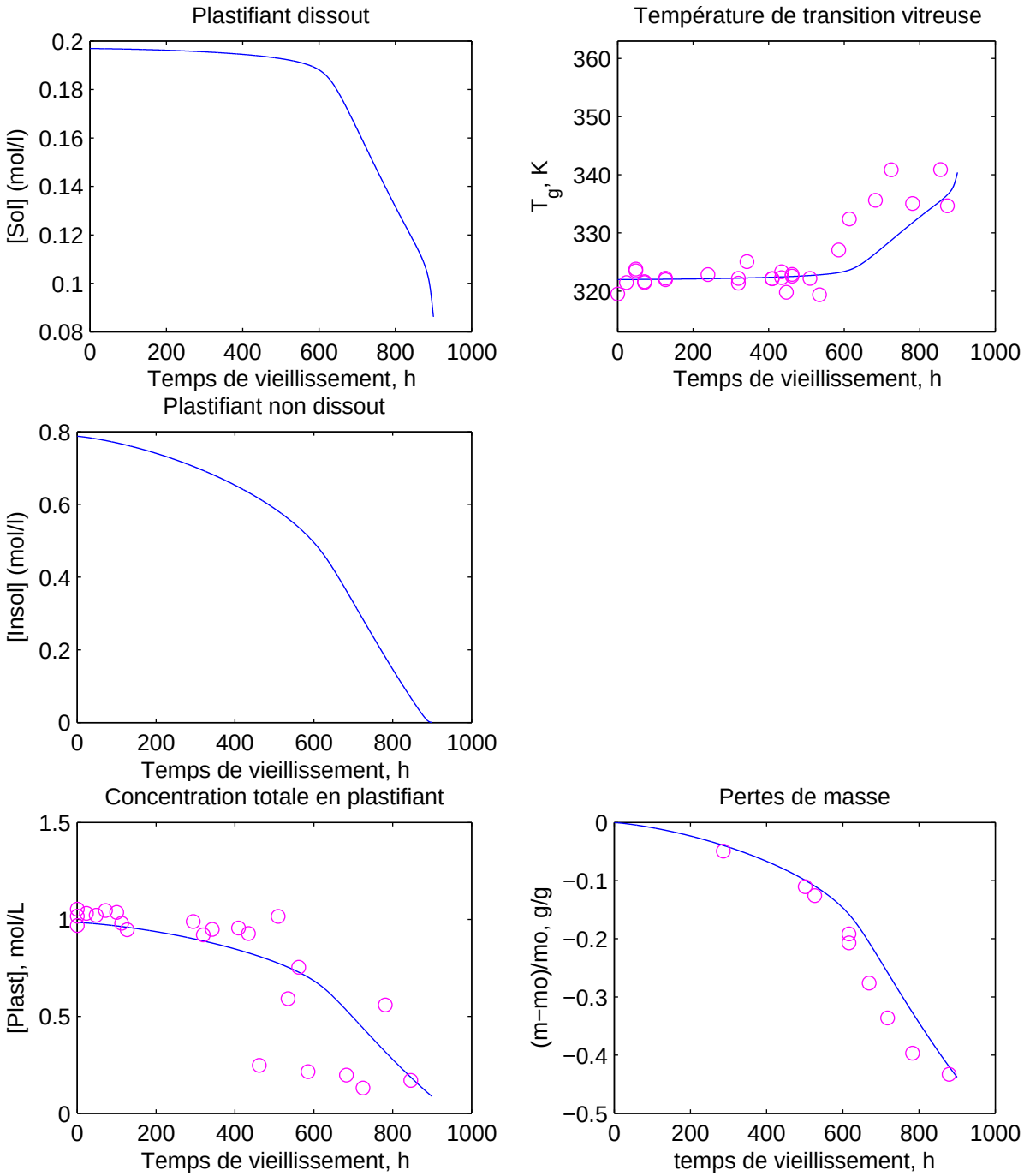
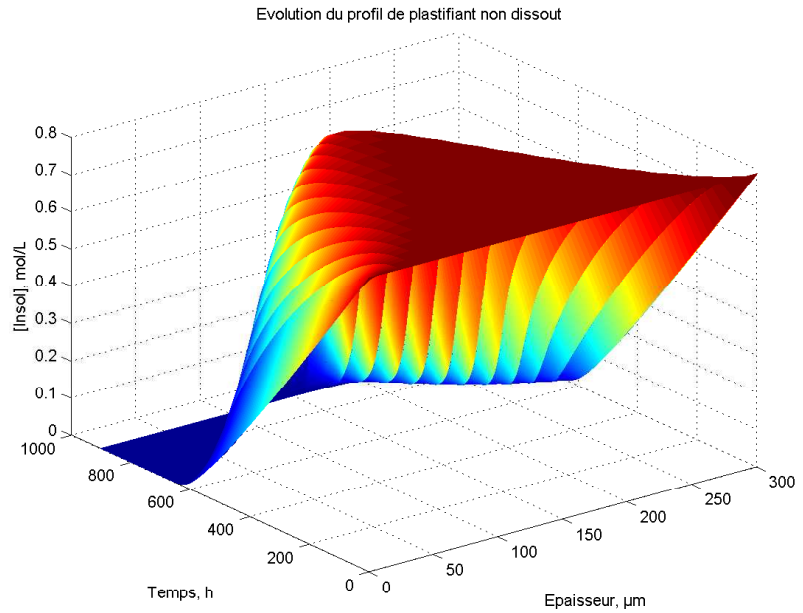
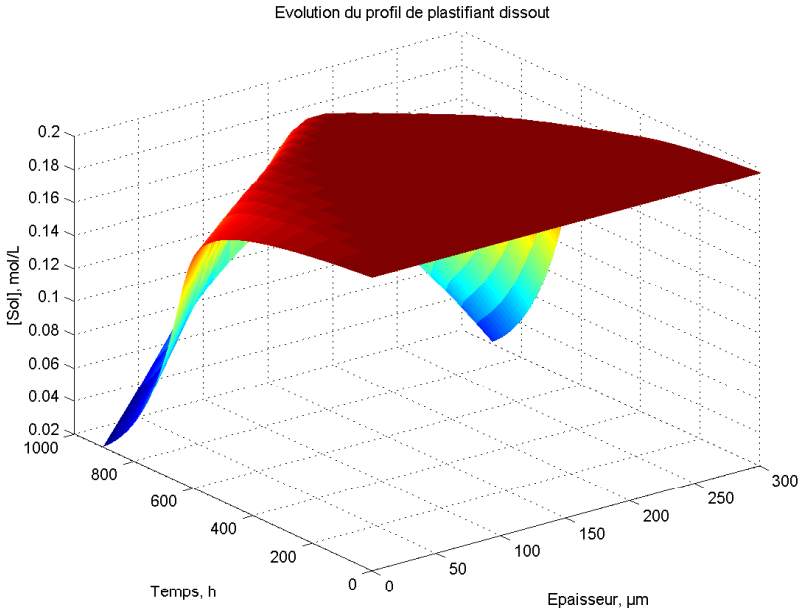


Figure A.5 – Modélisation de la perte physique du plastifiant TiDTM lors du vieillissement thermique à 150°C du PVC T3 (ligne continue). Comparaison avec les résultats expérimentaux (cercles).



(a)



(b)

Figure A.6 – Modélisation des profils de plastifiant TiDTM lors du vieillissement thermique à 150°C du PVC T3. Profils des concentrations (a) non-dissoute $[Insol]$ et (b) dissoute $[Sol]$.

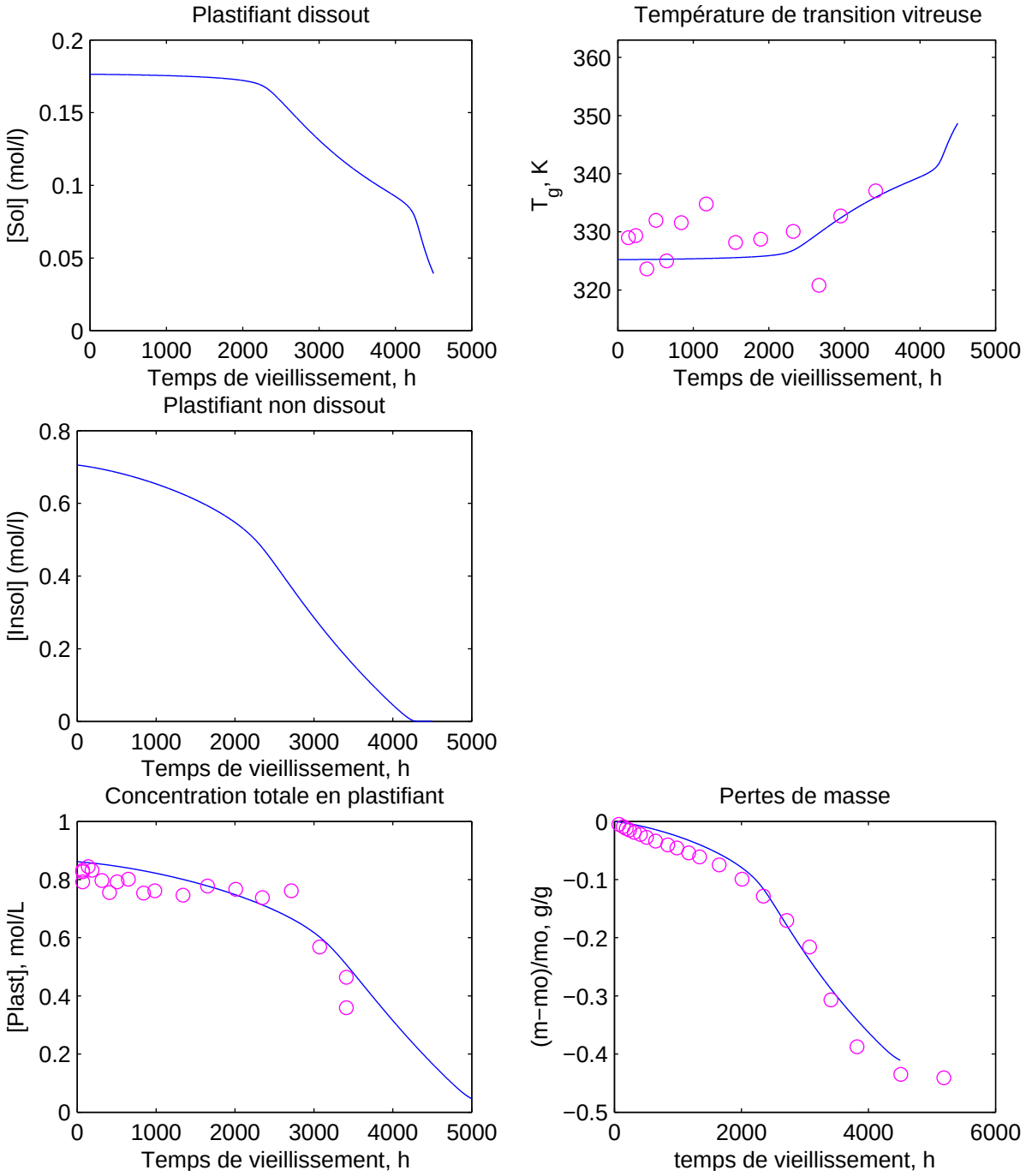
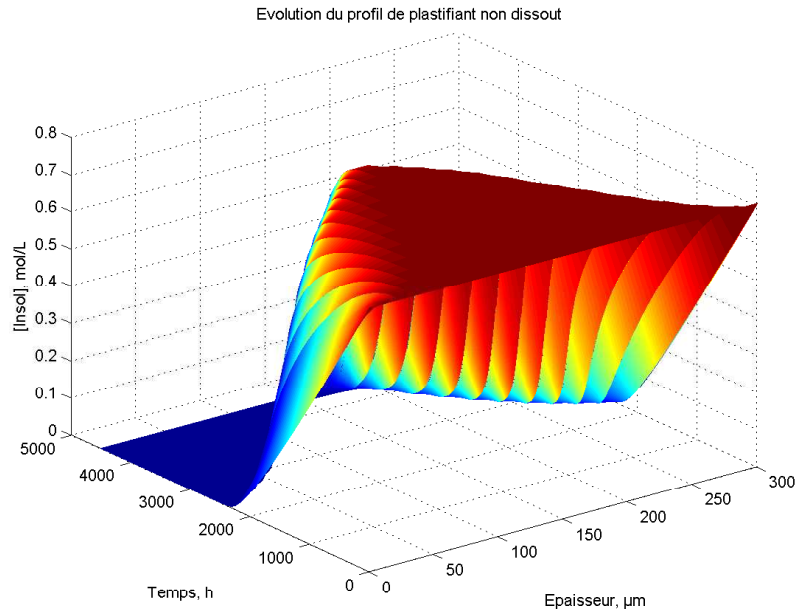
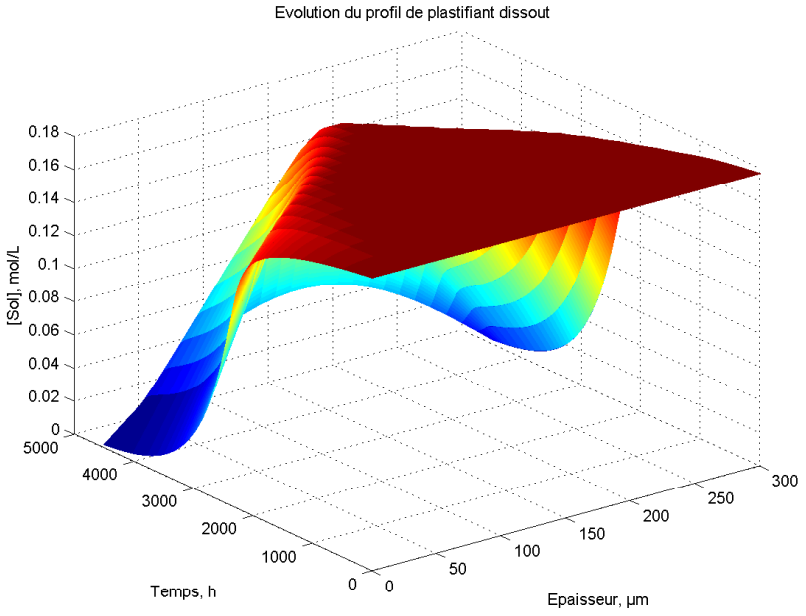


Figure A.7 – Modélisation de la perte physique du plastifiant TiDTM lors du vieillissement thermique à 135°C du PVC T3 (ligne continue). Comparaison avec les résultats expérimentaux (cercles).



(a)



(b)

Figure A.8 – Modélisation des profils de plastifiant TiDTM lors du vieillissement thermique à 135°C du PVC T3. Profils des concentrations (a) non-dissoute $[Insol]$ et (b) dissoute $[Sol]$.

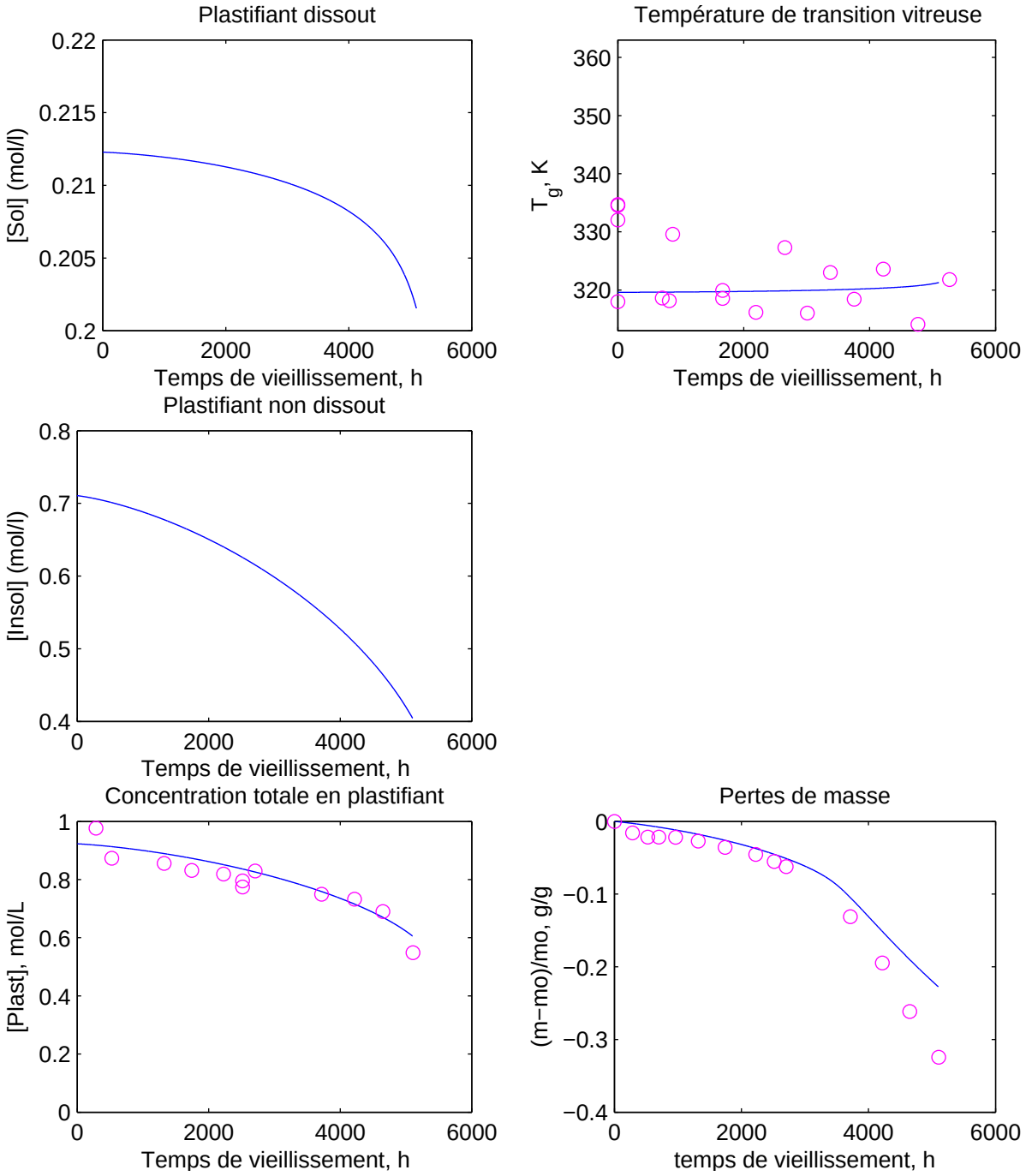
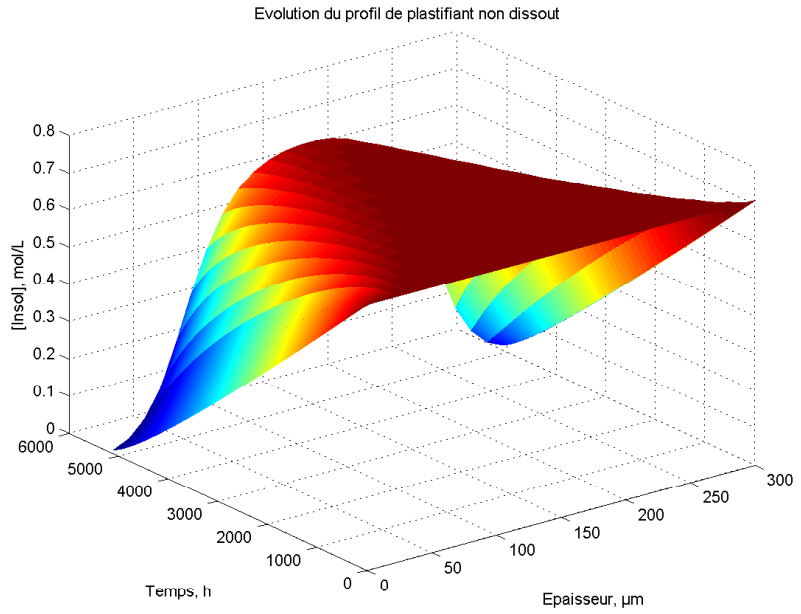
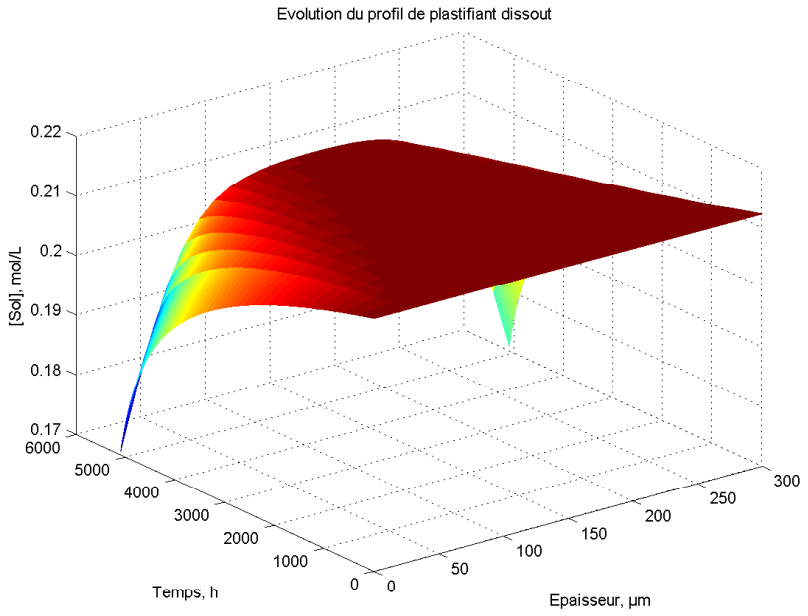


Figure A.9 – Modélisation de la perte physique du plastifiant TiDTM lors du vieillissement thermique à 125°C du PVC T3 (ligne continue). Comparaison avec les résultats expérimentaux (cercles).



(a)



(b)

Figure A.10 – Modélisation des profils de plastifiant TiDTM lors du vieillissement thermique à 125°C du PVC T3. Profils des concentrations (a) non-dissoute $[Insol]$ et (b) dissoute $[Sol]$.

Références bibliographiques

[1] Duval, C., Techniques de l'Ingénieur (2013).

[2] Duval, C., Techniques de l'Ingénieur (2013).

[3] Faure, M., Dimensionnement électrique des fils conducteurs - Les courbes de dératings, Technical report, 2012.

[4] CEI 60216-1-Méthodes de vieillissement et évaluation des résultats d'essais, 2002.

[5] ISO 6722 Véhicules routiers — Câbles monoconducteurs de 60 V et 600 V — Dimensions, méthodes d'essai et exigences, 2002.

[6] Faure, M., Dimensionnement électrique des fils conducteurs – Les overloadings, Technical report, 2013.

[7] Grandvuillemin, J., *Etude des phenomènes électrothermiques régissant les lignes d'alimentation d'un réseau électrique automobile - application au dimensionnement des faisceaux électriques et leurs protections*, PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2009.

[8] Richaud, E. and Verdu, J., Techniques de l'Ingénieur (2011).

[9] Le Huy, M. and Evrard, G., Die Angewandte Makromolekulare Chemie **261-262** (1998) 135.

[10] Celina, M., Gillen, K., and Assink, R., Polymer Degradation and Stability **90** (2005) 395.

[11] Gillen, K., Bernstein, R., Clough, R., and Celina, M., Polymer Degradation and Stability **91** (2006) 2146.

[12] Richaud, E., *Durabilité des Géotextiles en Polypropylène*, PhD thesis, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2006.

[13] Wise, J., Gillen, K. T., and Clough, R. L., Polymer Degradation and Stability **3910** (1995).

[14] Gillen, K. T., Bernstein, R., and Celina, M., Polymer Degradation and Stability **87** (2005) 335.

[15] Gillen, K. T., Bernstein, R., and Derzon, D. K., Polymer Degradation and Stability **87** (2005) 57.

[16] Verdu, J., Techniques de l'Ingénieur (2002).

[17] Bolland, J. L. and Gee, G., Transactions of Faraday Society **42** (1946) 236.

[18] Bolland, J. L. and Gee, G., Transactions of Faraday Society **42** (1946) 244.

[19] Khelidj, N. et al., Polymer Degradation and Stability **91** (2006) 1593.

[20] Khelidj, N. et al., Polymer Degradation and Stability **91** (2006) 1598.

[21] Audouin, L., Tcharkhtchi, A., Gueguen, V., and Jacques, V., Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **33** (1995) 921.

[22] Achimsky, L., Audouin, L., Verdu, J., Rychly, J., and Matisova-Rychla, L., Polymer Degradation and Stability **58** (1997) 283.

[23] Audouin, L., Achimsky, L., and Verdu, J., Kinetic modelling of low-temperature oxidation of hydrocarbon polymers, in *Handbook of polymer degradation*, edited by Hamid, S. H., chapter 20, pages 727–763, Marcel Dekker, Inc., New York, 2nd edition, 2000.

[24] Colin, X. and Verdu, J., Mechanisms and kinetics of organic matrix thermal oxidation, in *Long-term durability of polymeric matrix composites*, edited by Pochiraju, K., Tandon, G., and Schoeppner, G., chapter 8, pages 311–344, Springer US, Boston, MA, springer edition, 2012.

[25] Colin, X., Fayolle, B., Audouin, L., and Verdu, J., International Journal of Chemical Kinetics **38** (2006) 666.

[26] Colin, X., Fayolle, B., Audouin, L., and Verdu, J., Polymer Degradation and Stability **80** (2003) 67.

[27] Rychly, J. et al., Polymer Degradation and Stability **58** (1997) 269.

[28] Del Teso Sánchez, K., Allen, N. S., Liauw, C. M., and Johnson, B., Journal of Vinyl and Additive Technology **17** (2011) 28.

[29] Niki, E., Decker, C., and Mayo, F. R., Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **11** (1973) 2816.

[30] Russell, G. A., Journal of the American Chemical Society **78** (1956) 1047.

[31] Boss, C. R. and Chien, J. C. W., Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry **4** (1966) 1543.

[32] Kiryushkin, G. S. and Shlyapnikov, Y., Polymer Degradation and Stability **23** (1989) 185.

[33] Audouin, L., Langlois, V., and Verdu, J., Journal of Materials Science **29** (1994) 569.

[34] Rincon-Rubio, L., Fayolle, B., Audouin, L., and Verdu, J., Polymer Degradation and Stability **74** (2001) 177.

[35] Van Krevelen, D. W. and Te Nijenhuis, K., *Properties of polymers: Their correlation with chemical structure; Their numerical rstimation and prediction from additive group contributions*, Elsevier, 2009.

[36] Colin, X., Richaud, E., Monchy-Leroy, C., and Verdu, J., Matériaux & Techniques **97** (2009) 325.

[37] Colin, X. and Verdu, J., Composites Science and Technology **65** (2005) 411.

[38] Gillen, K., Wise, J., and Clough, R. L., Polymer Degradation and Stability **47** (1995) 149.

[39] Tobolsky, A. V., Metz, D. J., and Mesrobian, R. B., Journal of the American Chemical Society **72** (1950) 1942.

[40] Audouin, L., Colin, X., Fayolle, B., and Verdu, J., Techniques de l'Ingénieur **33** (2005) 1.

[41] Billingham, N. C., Prentice, P., and Walker, T. J., Journal of Polymer Science: Polymer Symposia **57** (2007) 287.

[42] Korcek, S., Chenier, J. H. B., Howard, J. A., and Ingold, K. U., Canadian Journal of Chemistry **50** (1972) 2285.

[43] Colin, X., Audouin, L., and Verdu, J., Polymer Degradation and Stability **86** (2004) 309.

[44] Richaud, E. and Verdu, J., Techniques de l'Ingénieur (2013).

[45] Bossert, R. G., Journal of Chemical Education **27** (1950) 10.

[46] Pritchard, G., *Plastics Additives*, volume 1 of *Polymer Science and Technology Series*, Chapman & Hall, London, 1st edition, 1998.

[47] Richaud, E. and Verdu, J., Techniques de l'Ingénieur (2013).

[48] Richaud, E., Fayolle, B., and Verdu, J., Polymer Degradation and Stability **96** (2011) 1 .

[49] Mkacher, I., *Vieillissement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques*, PhD thesis, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2012.

[50] Bannouf, W., *Analyse et modélisation cinétique de la perte physique et de la consommation chimique d'un mélange phénol/HALS au cours du vieillissement radio-thermique d'une matrice EPDM*, PhD thesis, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2014.

[51] Girois, S., Techniques de l'Ingénieur (2004).

[52] Phease, T., Billingham, N., and Bigger, S., Polymer **41** (2000) 9123.

[53] Djouani, F., Richaud, E., Fayolle, B., and Verdu, J., Polymer Degradation and Stability **96** (2011) 1349.

[54] Verdu, J., Rychly, J., and Audouin, L., Polymer Degradation and Stability **79** (2003) 503.

[55] Hawkins, W. L. and Worthington, M. A., Journal of Applied Polymer Science **111** (1960) 277.

[56] Calvert, P. D. and Billingham, N. C., Journal of Applied Polymer Science **24** (1979) 357.

[57] Colin, X., Verdu, J., and Rabaud, B., Polymer Engineering & Science **51** (2011) 1541.

[58] François-Heude, A., *Modélisation cinétique de la photo-thermo-oxydation du polypropylène*, PhD thesis, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2014.

[59] Moisan, J. Y., European Polymer Journal **16** (1980) 979.

[60] Trotignon, J.-P., Verdu, J., Dobraczynski, A., and Piperaud, M., *Précis matières plastiques*, AFNOR-Nathan, 2006.

[61] Wypych, G., *Handbook of Plasticizers*, ChemTec Publishing, 2012.

[62] Guoquan, W. and Yiaoting, C., Polymer Testing **10** (1991) 315.

[63] González, N. and Fernández-Berridi, M., Journal of Applied Polymer Science **101** (2006) 1731.

[64] Gao, D. W. and Wen, Z. D., Science of the Total Environment **541** (2016) 986.

[65] Staples, C. A., Peterson, D. R., Parkerton, T. F., and Adams, W. J., Chemosphere **35** (1997) 667.

[66] Simha, R. and Boyer, R. F., The Journal of Chemical Physics **37** (1962) 1003.

[67] Gnanou, Y. and Fontanille, M., *Organic and Physical Chemistry of Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2008.

[68] Kelley, F. N. and Bueche, F., Journal of Polymer Science **50** (1961) 549.

[69] Wypych, G., *PVC Degradation & stabilization*, ChemTec Publishing, 2008.

[70] Beirnes, K. J. and Burns, C. M., Journal of applied polymer science **31** (1986) 2561.

[71] Audouin, L., Dalle, B., Metzger, G., and Verdu, J., Journal of Applied Polymer Science **45** (1992) 2091.

[72] Mrklic, Z. and Kovacic, T., Thermochimica Acta **322** (1998) 129.

[73] Kovacic, T. and Mrklic, Z., Thermochimica Acta **381** (2002) 49.

[74] Ekelund, M., Azhdar, B., Hedenqvist, M. S., and Gedde, U. W., Polymer Degradation and Stability **93** (2008) 1704.

[75] Tüzüm Demir, A. P. and Ulutan, S., Journal of Applied Polymer Science **128** (2013) 1948.

[76] Storey, R. F., Mauritz, K. A., and Carter, M. L., Macromolecules **24** (1991) 6784.

[77] Krongauz, V. V., Lee, Y.-P., and Bourassa, A., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **106** (2011) 139.

[78] Bacaloglu, R. and Fisch, M., Polymer Degradation and Stability **45** (1994) 325.

[79] Palma, G. and Carenza, M., Journal of Applied Polymer Science **14** (1970) 1737.

[80] Starnes, W. H., Progress in Polymer Science **27** (2002) 2133.

[81] Endo, K. and Emori, N., Polymer Degradation and Stability **74** (2001) 113.

[82] Geddes, W. C., European Polymer Journal **3** (1967) 267.

[83] Troitskii, B., Dozorov, V., Minchuk, F., and Troitskaya, L., European Polymer Journal **11** (1975) 277.

[84] Bacaloglu, R. and Fisch, M., Polymer Degradation and Stability **45** (1994) 301.

[85] Bacaloglu, R. and Fisch, M., Polymer Degradation and Stability **45** (1994) 315.

[86] Winkler, D. E., Journal of Polymer Science **35** (1959) 3.

[87] Martínez, G., Gómez-Elvira, J., and Millán, J., Polymer Degradation and Stability **40** (1993) 1.

[88] Ivan, B. et al., Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **21** (1983) 2177.

[89] Minsker, K. S., Kolesov, S. V., and Zaikov, G., *Degradation and stabilization of vinylchloridebased polymers*, Pergamon Press, New York, 1988.

[90] Amer, A. R. and Shapiro, J. S., Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry **14** (1980) 185.

[91] Bacaloglu, R. and Fisch, M. H., Journal of Vinyl & Additive Technology **1** (1995) 241.

[92] Fisch, M. H. and Bacaloglu, F., Journal of Vinyl & Additive Technology **1** (1995) 233.

[93] Geddes, W. C., European Polymer Journal **3** (1967) 747.

[94] Abbas, K. B. and Sörvik, E. M., Journal of Applied Polymer Science **17** (1973) 3577.

[95] Valko, L., Klein, E., Kovařík, P., Bleha, T., and Šimon, P., European Polymer Journal **37** (2001) 1123.

[96] Bacalogulu, R., Fisch, M. H., Kaufhold, J., and Sander, H., PVC stabilizers, in *Plastics additives handbook*, edited by Zweifel, H., chapter 3, pages 427–483, Hanser Publishers, Munich, 5th edition, 2001.

[97] Girois, S., Techniques de l'Ingénieur (2004).

[98] Frye, A. H. and Horst, R. W., Journal of Polymer Science **45** (1960) 1.

[99] Beltran, M. and Marcilla, A., European Polymer Journal **33** (1997) 1271.

[100] Jiménez, A., Iannoni, A., Torre, L., and Kenny, J. M., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **61** (2000) 483.

[101] Saito, O., Journal of the Physical Society of Japan **13** (1958) 198.

[102] Saito, O., Journal of the Physical Society of Japan **13** (1958) 1451.

[103] Colin, X. and Verdu, J., Aging of organic matrix composite materials, in *Wiley encyclopedia of composites*, edited by Nicolais, L., Borzacchiello, A., and Lee, S., chapter 4, pages 35–49, John Wiley & Sons Ltd, Editors, New York, 2nd edition, 2012.

[104] Fox, T. G. and Flory, P. J., Journal of Applied Physics **21** (1950) 581.

[105] DiMarzio, E., Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry **68A** (1964) 611.

[106] Terekhina, S., Mille, M., Fayolle, B., and Colin, X., Polymer Science Series A **55** (2013) 614.

[107] Gedde, U. W. and Ifwarson, M., Polymer Engineering and Science **30** (1990) 202.

[108] Fayolle, B., Richaud, E., Colin, X., and Verdu, J., Journal of Materials Science **43** (2008) 6999.

[109] Fayolle, B., Colin, X., Audouin, L., and Verdu, J., Polymer Degradation and Stability **92** (2007) 231.

[110] Fayolle, B., Audouin, L., and Verdu, J., Polymer Degradation and Stability **70** (2000) 333.

[111] Anandakumaran, K. and Stonkus, D. J., Polymer Engineering & Science **32** (1992) 1386.

[112] Gulmine, J. and Akcelrud, L., European Polymer Journal **42** (2006) 553.

[113] Kim, C., Jin, Z., Jiang, P., Zhu, Z., and Wang, G., Polymer Testing **25** (2006) 553.

[114] Nedjar, M. Y., Journal of Applied Polymer Science **111** (2009) 1985.

[115] Boubaker, A., Mecheri, Y., and Boumerzou, M., Annales de Chimie Sciences des Matériaux **25** (2000) 457.

[116] Audouin, L., Dalle, B., Metzger, G., and Verdu, J., Journal of Applied Polymer Science **45** (1992) 2097.

[117] Djidjelli, H., Sadoun, T., and Benachour, D., Journal of Applied Polymer Science **78** (2000) 685.

[118] Linde, E. and Gedde, U. W., Polymer Degradation and Stability **101** (2014) 24.

[119] Gonzalez-Ortiz, L. J., Arrelano, M., Jasso, C. F., Mendizabal, E., and Sanchez-Pena, M. J., Polymer Degradation and Stability **90** (2005) 154.

[120] Ekelund, M., Edin, H., and Gedde, U. W., Polymer Degradation and Stability **92** (2007) 617.

[121] Coelho, R., *Physics of dielectrics for the engineer*, Elsevier Press, 1978.

[122] Dubois, J.-C., Techniques de l'Ingénieur (2001).

[123] Maglione, M. and Decourt, R., Techniques de l'Ingénieur (2010).

[124] Clausius, R., *Die Mechanische Behandlung der Electricität*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, zweite edition, 1879.

[125] Mossotti, O., *Discussione analitica sull'influenza che l'azione di un mezzo dielettrico ha sulla distribuzione dell'elettricità alla superficie di più corpi elettrici disseminati in esso*, Dai tipi della R. D. Camera, 1846.

[126] Baird, E., *Electrical Properties of Polymeric Materials*, Plastics Institute, 1973.

[127] Jackson, J. D., *Classical electrodynamics*, Wiley, p.170, 1975.

[128] Poley, J., Physica **19** (1953) 298.

[129] Do Amaral de Andrade Sophia, G., Techniques de l'Ingénieur (2013).

[130] Sheen, J., Hong, Z.-W., Liu, W., and Mao, W.-L., Microwave and optical technology letters **53** (2011) 2481.

[131] Sheen, J., Hong, Z.-W., Liu, W., Mao, W.-L., and Chen, C.-A., European Polymer Journal **45** (2009) 1316.

[132] Wu, Y., Zhao, X., Li, F., and Fan, Z., Journal of Electroceramics **11** (2003) 227.

[133] Sheen, J., Hong, Z.-W., Su, C.-W., and Chen, H.-C., Progress in Electromagnetics Research **100** (2010) 13.

[134] Bower, D., *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge University Press, 2002.

[135] Ku, C. and Liepins, R., *Electrical properties of polymers: chemical principles*, Hanser Publishers, 1987.

[136] Boonstra, B. B., Polymer **20** (1979) 691.

[137] http://webbook.nist.gouv/chemistry.

[138] Li, G., Li, Z., and Ma, H., Applied Clay Science **86** (2013) 145.

[139] Rodriguez-Blanco, J. D., Shaw, S., and Benning, L. G., Nanoscale **3** (2011) 265.

[140] Vahur, S., University of Tartu, Estonia. Database of ATR-IR spectra of materials related to paints and coatings.

[141] Ptáček, P. et al., Ceramics International **39** (2013) 9055.

[142] Wiewióra, A. et al., Applied Clay Science **12** (1997) 233.

[143] Lin-Vien, D., Colthup, N., Fateley, W., and Grasselli, J., *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*, Academic Press, Boston, Massach, 1991.

[144] Gulmine, J. and Akcelrud, L., Polymer Testing **25** (2006) 932.

[145] Carlsson, D. J. and Wiles, D. M., Macromolecules **2** (1969) 587.

[146] Coquillat, M., *Vieillissement des propergols à matrice polybutadiène : modélisation cinétique de l'oxydation*, PhD thesis, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2007.

[147] Gugumus, F., Polymer Degradation and Stability **68** (2000) 21.

[148] McMurry, H. L. and Thornton, V., Analytical Chemistry **24** (1952) 318.

[149] Tireau, J., *Propriétés à long terme des gaines de polyéthylène haute densité utilisées pour les ponts à haubans*, PhD thesis, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2011.

[150] Da Cruz, M., *Approche multi-echelle du vieillissement thermo-oxydatif du polyethylene utilisé dans les applications de genie civil et BTP*, PhD thesis, Université Paris-Est, 2015.

[151] Da Cruz, M., Van Schoors, L., Benzarti, K., and Colin, X., Journal of Applied Polymer Science **133** (2016) 1.

[152] Beltran, M. and Marcilla, A., European Polymer Journal **33** (1997) 1135.

[153] Colombani, J., *Étude de la radiolyse gamma du poly(chlorure de vinyle) application à l'étude de la degradation par irradiation et par lixivation du PVC industriel*, PhD thesis, Comissariat á l'énergie atomique, 2007.

[154] Gardette, J.-L. and Lemaire, J., Polymer Degradation and Stability **34** (1991) 135.

[155] Celina, M., Ottesen, D., Gillen, K., and Clough, R., Polymer Degradation and Stability **58** (1997) 15.

[156] Base de données du laboratoire PIMM - unpublié.

[157] Richaud, E., Colin, X., Monchy-Leroy, C., Audouin, L., and Verdu, J., Polymer Degradation and Stability **94** (2009) 410.

[158] Richaud, E., Monchy-Leroy, C., Colin, X., Audouin, L., and Verdu, J., Polymer Degradation and Stability **94** (2009) 2004.

[159] Roussy, G., Rochas, J.-F., and Oberlin, C., Techniques de l'Ingénieur (2003).

[160] Landau, L. D., Lifshitz, E. M., and Pitaevskii, U. I., *Electrodynamics of continuous media*, Butterworth-Heinemann, 2nd edition, 1984.

[161] Connor, T. M., Read, B. E., and Williams, G., Journal of Applied Chemistry **14** (1964) 74.

[162] Yacubowicz, J., Narkis, M., and Benguigui, L., Polymer Engineering and Science **30** (1990) 459.

[163] Hoffman, J. D., Williams, G., and Passaglia, E., Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia **14** (1966) 173.

[164] Marzinotto, M. et al., Investigation on thermal endurance of PVC compounds for low voltage cable insulation, in *2007 Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pages 49–52, IEEE, 2007.

[165] Polozkov, K. A., Chalykh, A. E., Gerasimov, V. K., Matveev, V. V., and Aliev, A. D., Protection of Metals **44** (2008) 502.

[166] A. L. Petre, P. B. and Segal., E., Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **56** (1999) 1065.

[167] Mauritz, K. A., Storey, R. F., and George, S. E., Macromolecules **23** (1990) 441.

[168] Coquillat, M., *Vieillissement des propergols à matrice polybutadiène : modélisation cinétique de l'oxydation*, PhD thesis, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2007.

[169] Manson, J. A., Bourban, P.-E., Carlssonn, L., and Mercier, J.-P., *Traité des matériaux : Matériaux composites à matrices organiques*, volume 15, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1ère edition, 2004.

[170] Akbari, B. and Bagheri, R., Polymer-Plastics Technology and Engineering **53** (2014) 156.

[171] Djouani, F., Mkacher, I., Colin, X., Brument, Y., and Cristiano-Tassi, A., Evaporation kinetics of DIDP plasticizer from PVC, in *AIP Conference Proceedings*, pages 218–221, 2014.

[172] Storey, R. F., Mauritz, K. A., and Cox, B. D., Macromolecules **22** (1989) 289.

[173] Djouani, F., Patel, B., Richaud, E., Fayolle, B., and Verdu, J., Fuel **93** (2012) 502.

[174] Silverstein, R. M., Bassler, G. C., and Morril, T., *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley & Sons, Inc., 4th edition, 1981.

[175] Mayo, D. W., Miller, F. A., and Hannah, R. W., *Course notes on the inerpetation of infrared and Raman spectra*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2004.

[176] Emanuel, A. L. and Buchachenko, N. M., *Khimicheskaya fizika molekuliarnogo razrusheniia i stabilizacii polimerov*, Nauka, Moskva, 1988.

[177] Khelidj, N., *Ageing of cable insulators made of polyethylene in nuclear environment*, PhD thesis, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2006.

[178] Salivon, T. G., Colin, X., and Comte, R., Degradation of XLPE and PVC cable insulators, in *2015 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, pages 656–659, IEEE, 2015.

[179] Eichhorn, R. M., *Engineering dielectrics volume IIA electrical properties of solid insulating materials: Molecular structure and electrical behavior*, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 1983.

[180] Darby, J. R., Touchette, N. W., and Sears, K., Polym. Eng. Sci. **7** (1967) 295.

[181] Kirak, A., Yilmaz, H., Güler, S., and Çetin Güler, The American Mineralogist **21** (1936).

Vieillissement thermique d'isolants en PVC et PELX de câbles électriques en environnement automobile

RESUME : Dans l'industrie automobile, la tâche de dimensionnement des faisceaux électriques consiste à définir au plus juste la section du conducteur métallique, ce qui augmente l'échauffement du câble par effet Joule. Or, les polymères sont les matériaux d'isolation les plus utilisés malgré leur grande sensibilité au vieillissement thermique. C'est pourquoi leur durabilité en environnement automobile doit être déterminée pour ensuite être prise en compte lors du dimensionnement des faisceaux électriques. Dans ce but, nous avons analysé le vieillissement thermique de deux gaines d'isolation en PVC et PELX dans l'air aux températures des essais de qualification (typiquement entre 100°C et 200°C). Dans le cas du PVC, le principal mécanisme de vieillissement est la perte physique du plastifiant. La fragilisation du matériau intervient lorsque la concentration de la phase de plastifiant non-dissoute, qui est dispersée sous forme de nodules dans la matrice PVC faiblement plastifiée, atteint une valeur critique de l'ordre de 0,2 mol.L^{-1}. En revanche, dans le cas du PELX, l'oxydation conduit à la fragilisation du matériau dès que la totalité des antioxydants a été consommée. Pour chaque gaine d'isolation, un modèle cinétique a été dérivé des mécanismes de vieillissement et un critère de fin de vie structural a été établi. Ce modèle donne accès au potentiel de vie restant et à la durée de vie des câbles électriques en conditions de service.

Mots clés : PVC, PE réticulé, perte physique de plastifiant, consommation des antioxydants, oxydation, modélisation cinétique, prédiction de la durée de vie

Thermal ageing of PVC and XLPE insulators of electric wires used in automotive environment

ABSTRACT : In automotive industry, the issue of electrical harness dimensioning consists in an optimal definition of the cross-section of metallic conductors, which increases the wire heating due to Joule effect. However, polymers are the most used materials for insulation despite their high sensitivity to thermal ageing. That is the reason why their durability must be determined in automotive environment to be then taken into account during the dimensioning of electrical harness. For this purpose, we analyzed the thermal aging of two insulation sheaths made of PVC and XLPE in air at temperatures of qualification tests (typically between 100°C and 200°C). For PVC, the main ageing mechanism is the physical loss of plasticizer. The material embrittlement occurs when the concentration of the non-dissolved plasticizer phase, which is dispersed as nodules in the weakly plasticized PVC matrix, reaches a critical value of about 0,2 mol.L^{-1}. In contrast, for XLPE, oxidation leads to material embrittlement when the totality of antioxidants has been consumed. For each insulation sheath, a kinetic model was derived from the ageing mechanisms and a structural end-of-life criterion was established. This model gives access to the remaining life potential and lifetime of electrical cables in service conditions.

Keywords : PVC, crosslinked PE, physical loss of plasticizer, consumption of antioxidants, oxidation, kinetic modeling, lifetime prediction

ARTS ET MÉTIERS ParisTech

ParisTech INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY